



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

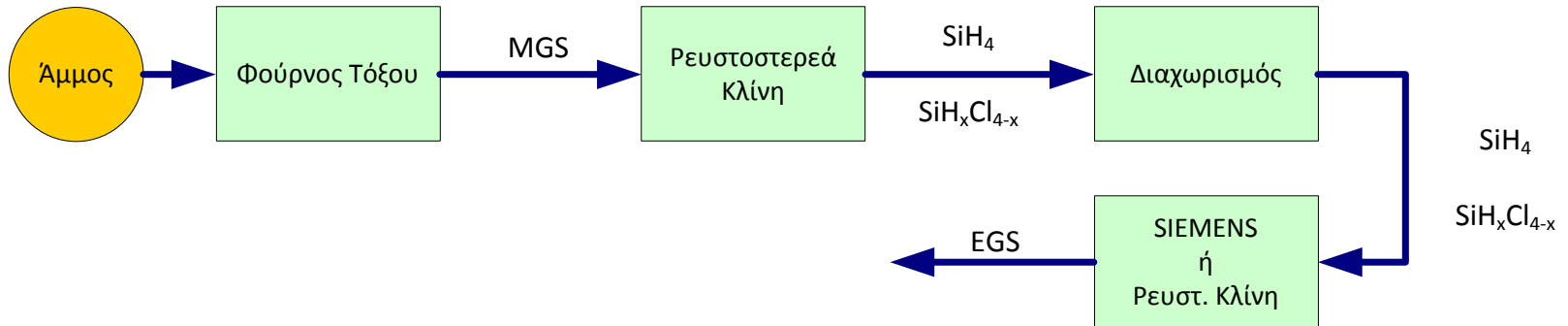
Διεργασίες Παραγωγής Ηλεκτρονικών Υλικών

Ενότητα 2: Παραγωγή Πυριτίου

Δημήτριος Ματαράς
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

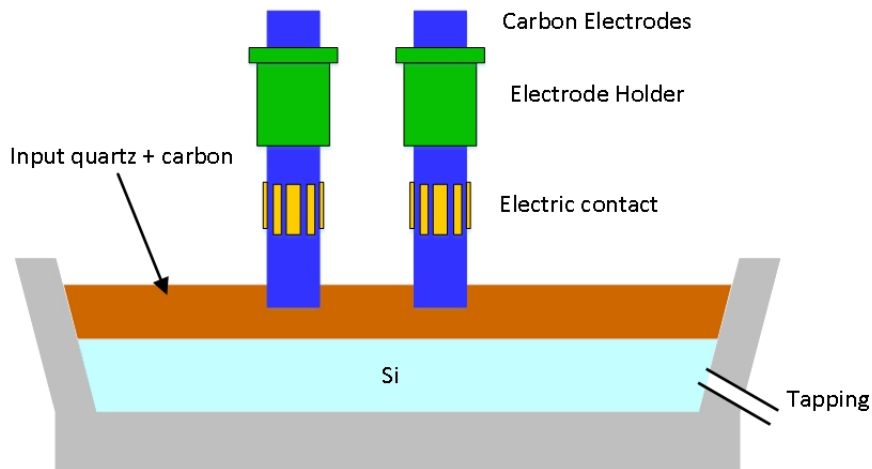
ΓΕΝΙΚΗ ΑΠΟΨΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ από το MGS στο EGS

- **MGS**: Metallurgical Grade Silicon
- **EGS**: Electronic Grade Silicon
- **MGS** → **EGS** σε 4 Βήματα:
 1. Φούρνος Αναγωγής: $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{MGS}$
 2. **MGS**+HCl → Σιλάνιο + Χλωροσιλάνια
 3. Διαχωρισμός (Απόσταξη κ.λ)
 4. CVD (SIEMENS) ή Ρευστοστερεά κλίνη → **EGS**



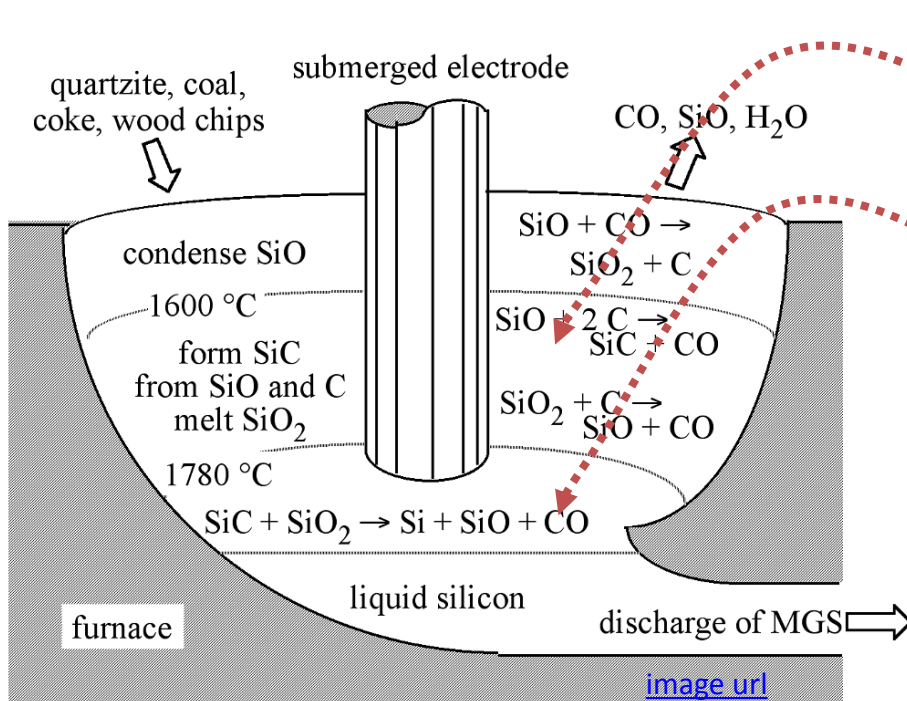
ΦΟΥΡΝΟΣ ΤΟΞΟΥ:

ΑΝΑΓΩΓΗ SiO_2 ΜΕ ΑΝΘΡΑΚΑ

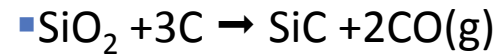


- Από το ~1900 για την μεταλλουργία σιδήρου και αλουμινίου
- Διάμετρος Ηλεκτροδίων ~1μ
- Ισχύς 10-30 MW
- ~20000 t/yr
- Πρώτες ύλες:
 - Quartzite:
 - Κρύσταλλοι, άμμος, πέτρωμα
 - 0.03-1% κ.β. ακαθαρσίες
 - Ξύλα ή Κάρβουνο

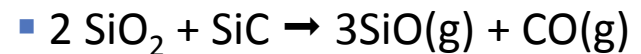
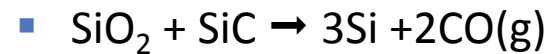
ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ



□ II: 1800 °C



□ III:



□ Το SiO ψύχεται ανερχόμενο

□ Η πλειονότητα του SiO δεσμεύεται μέσω της αντίδρασης:

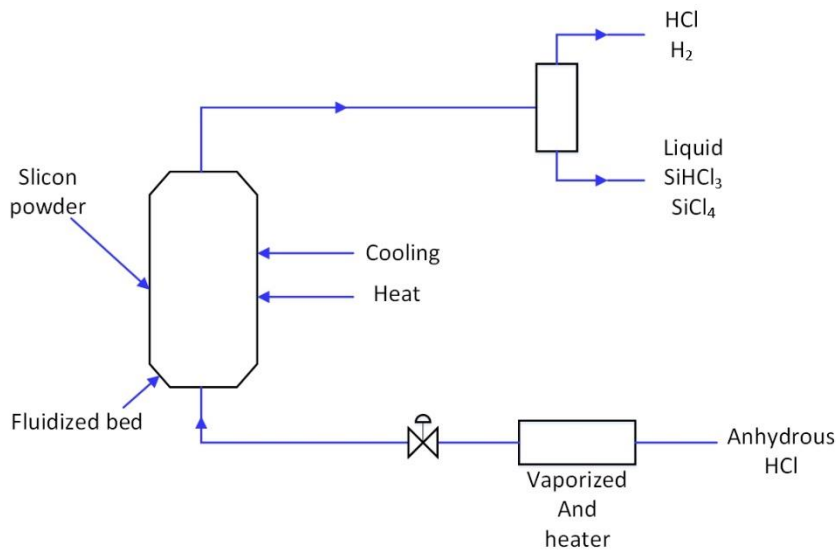


MGS

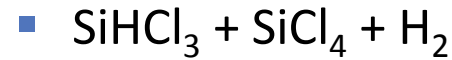
Η αναγωγή εισάγει ακαθαρσίες (κυρίως Fe, Al, Ti) έως 2%

Concentration in MGS, ppm wt			
Impurity	A	B	C
Mn	260	500	50
Cr	25	20	50
Cu	25	50	20
Ni	110	30	10
Fe	3800	3500	5000
Al	1600	2400	2500
Ca	2700	2200	500
Mg	60	50	70
Ti	150	250	150
B	10	20	15
P	40	30	20

ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΩΣΗ σε Ρευστοστερεά Κλίνη



□ Λεπτή σκόνη MGS + HCl →



■ 200-400 °C

□ Τα Χλωροσιλάνια είναι υγρά στην θερμοκρασία δωματίου

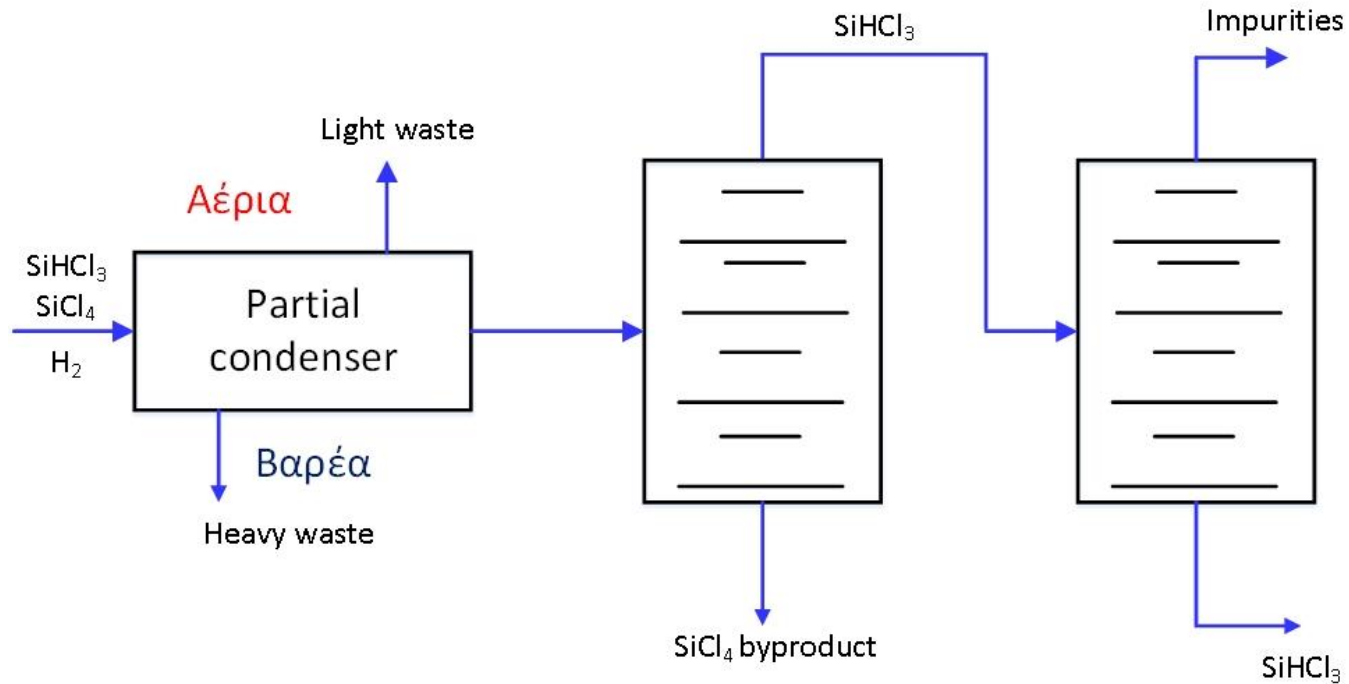
□ Ανάγονται εύκολα με υδρογόνο



Απόσταξη Χλωροσιλανίων

Compound	Normal boiling point, °C	
SiCl_4	56.8	
SiHCl_3	31.8	
SiH_3Cl	-30.4	Αέρια
SiH_4	-111.5	
BCl_3	12.7	
PCl_3	74.2	Βαρέα
PCl_5	162.0	
Al_2Cl_6	180.2	

Απόσταξη Χλωροσιλανίων



□ Καταλυτική Ανακατανομή των Χλωροσιλανίων:

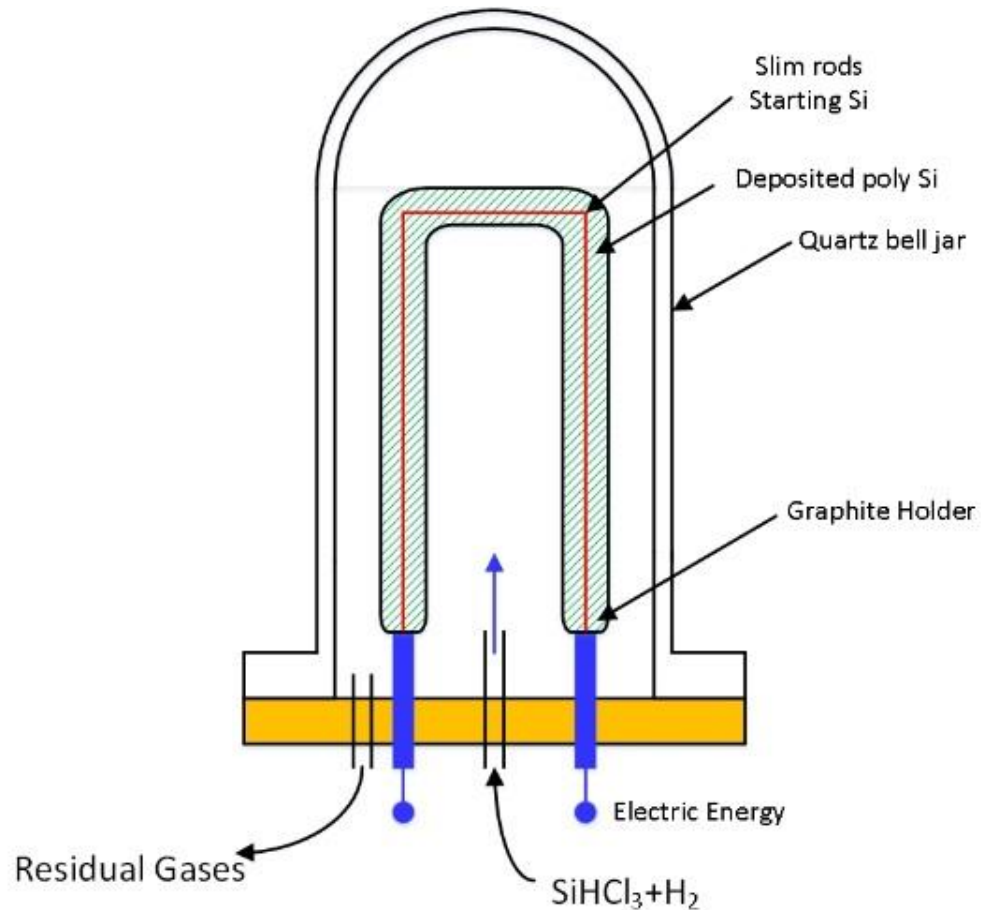
- $2 \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4$
- $3 \text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + 2 \text{SiHCl}_3$

ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ EGS

- Αναγωγή Χλωροσιλανίων με Υδρογόνο
 - $\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + \dots$ (1000 °C)
 - $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + \dots$ (900 °C)
- Ή Πυρόλυση του Σιλανίου
 - $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ (600 °C)
- Εναπόθεση σε:
 - Αντιδραστήρα SIEMENS
 - Ή Ρευστοστερεά Κλίνη

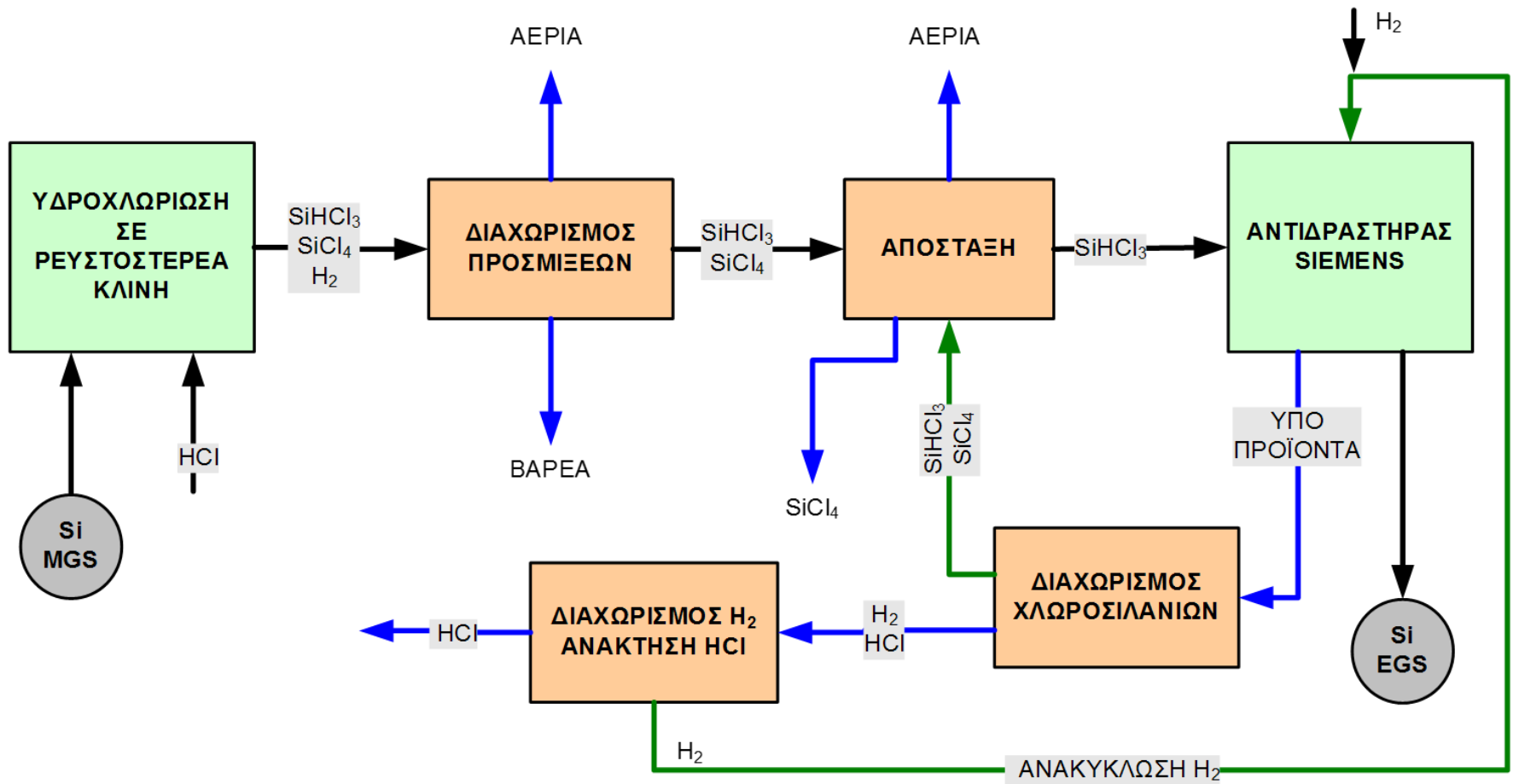


ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ EGS (SIEMENS)

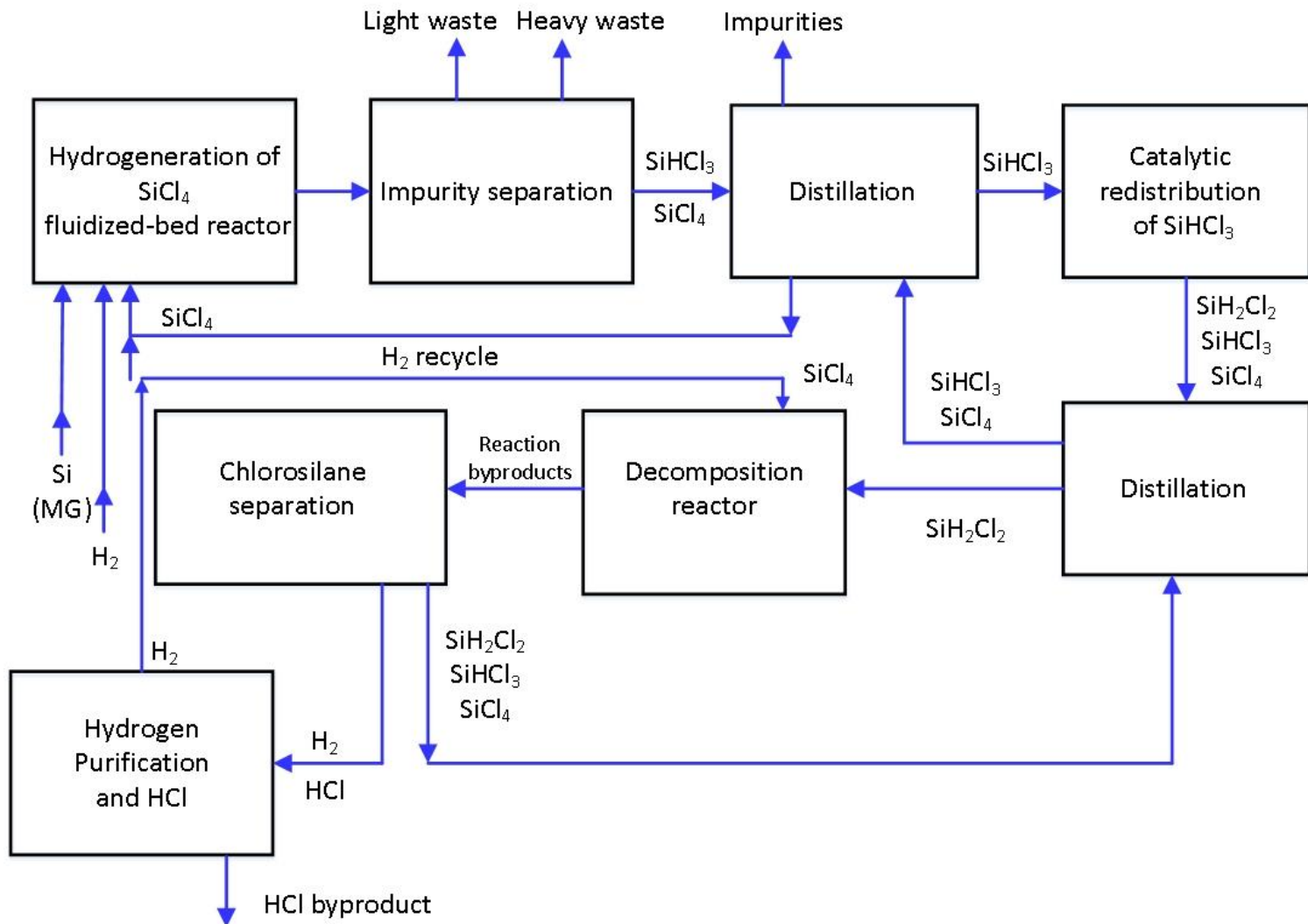


□ 1000-1100 °C

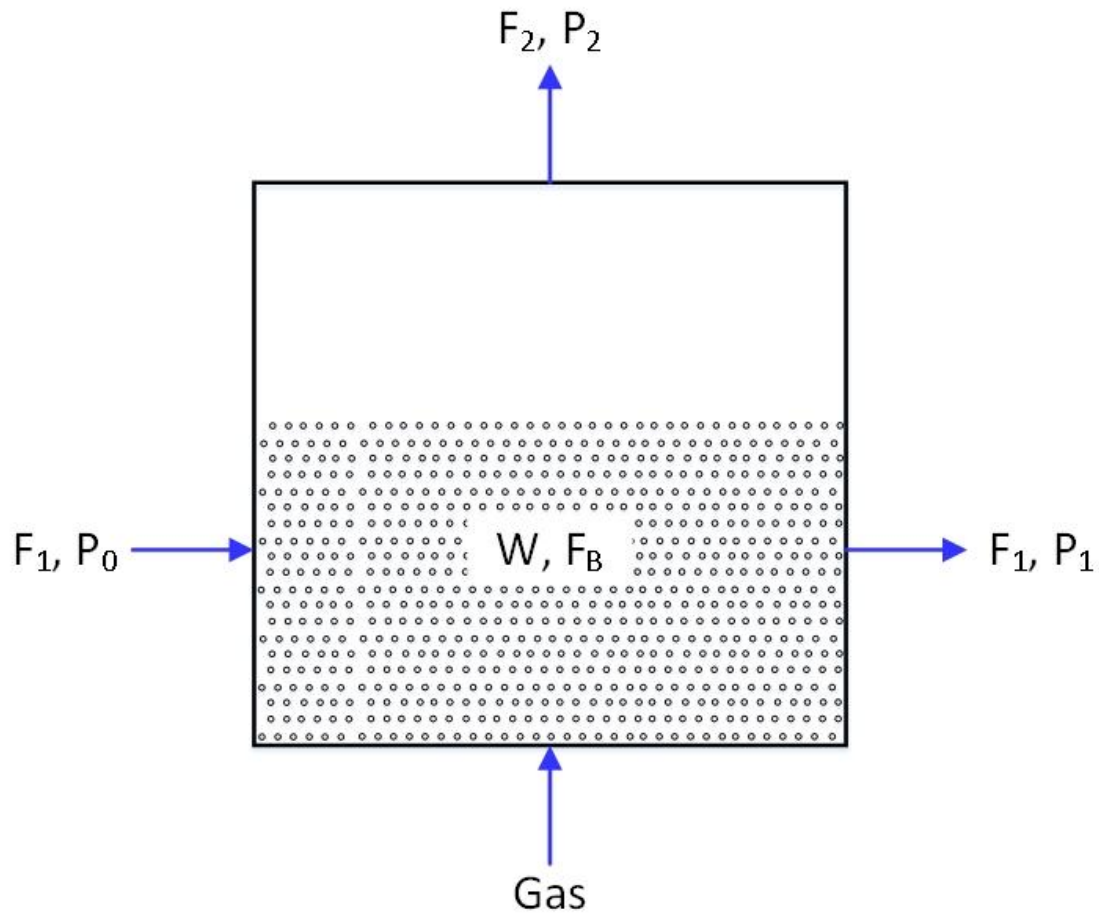
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ SIEMENS



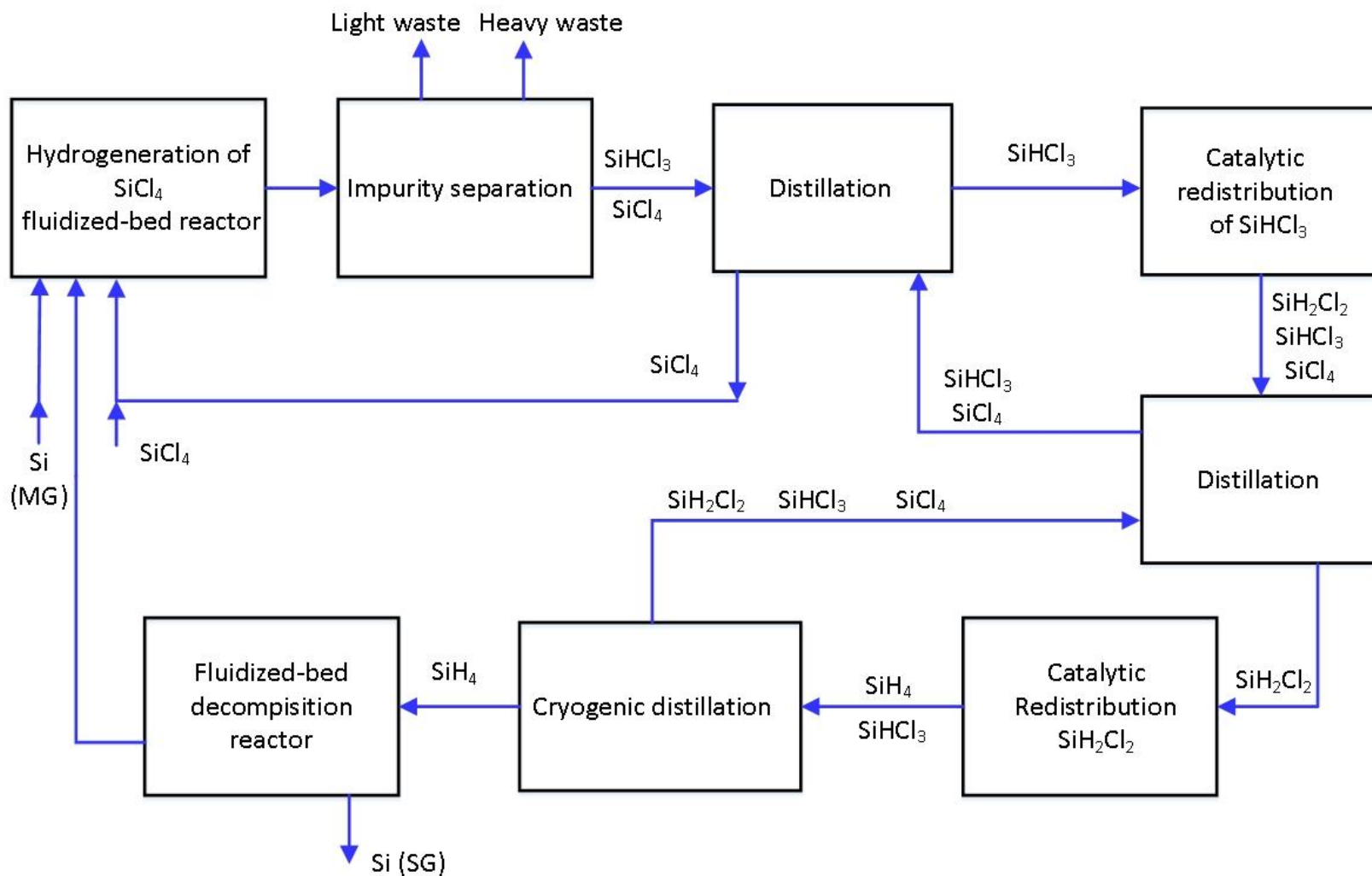
ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ



Ρευστοστερεά Κλίνη

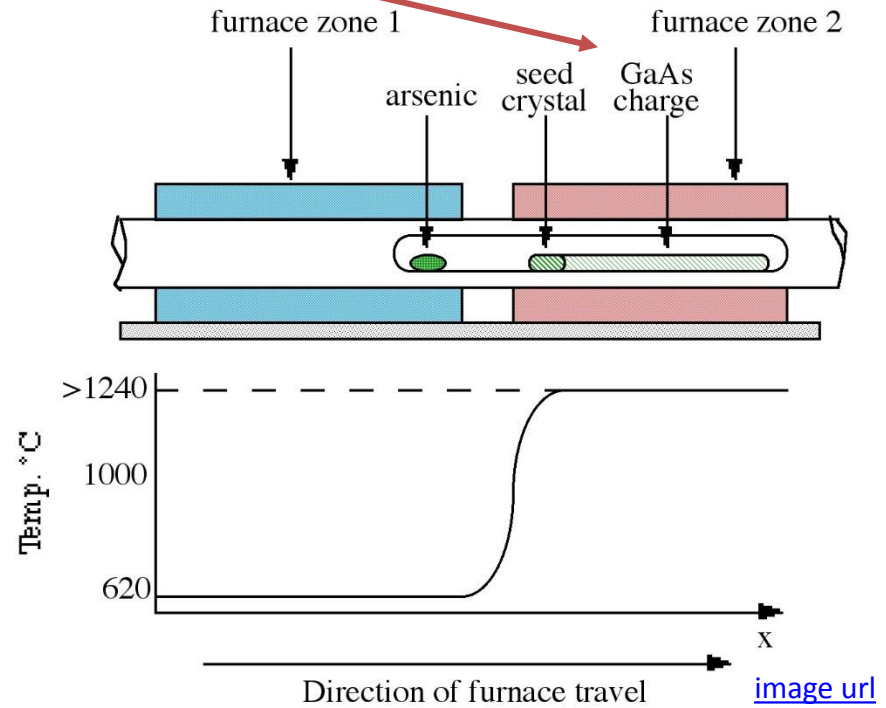


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΕΥΣΤΟΣΤΕΡΕΑΣ ΚΛΙΝΗΣ

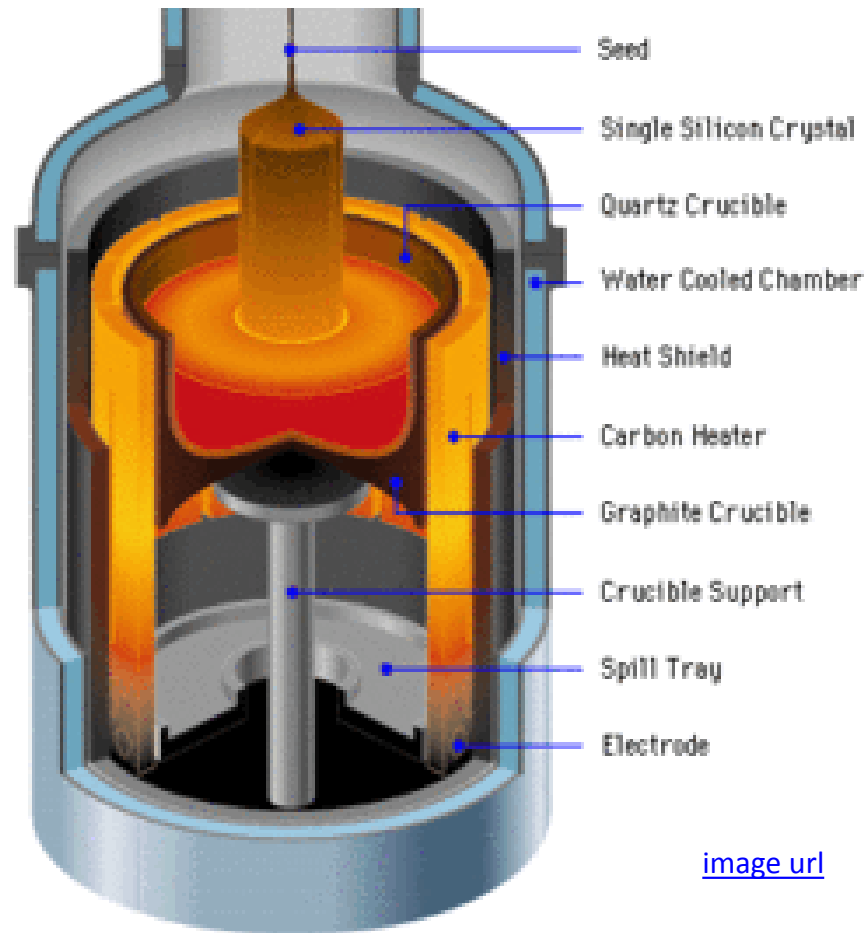


ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

- Μέθοδος Bridgeman
- Μέθοδος Czochralski
- Θέρμανση Ζώνης



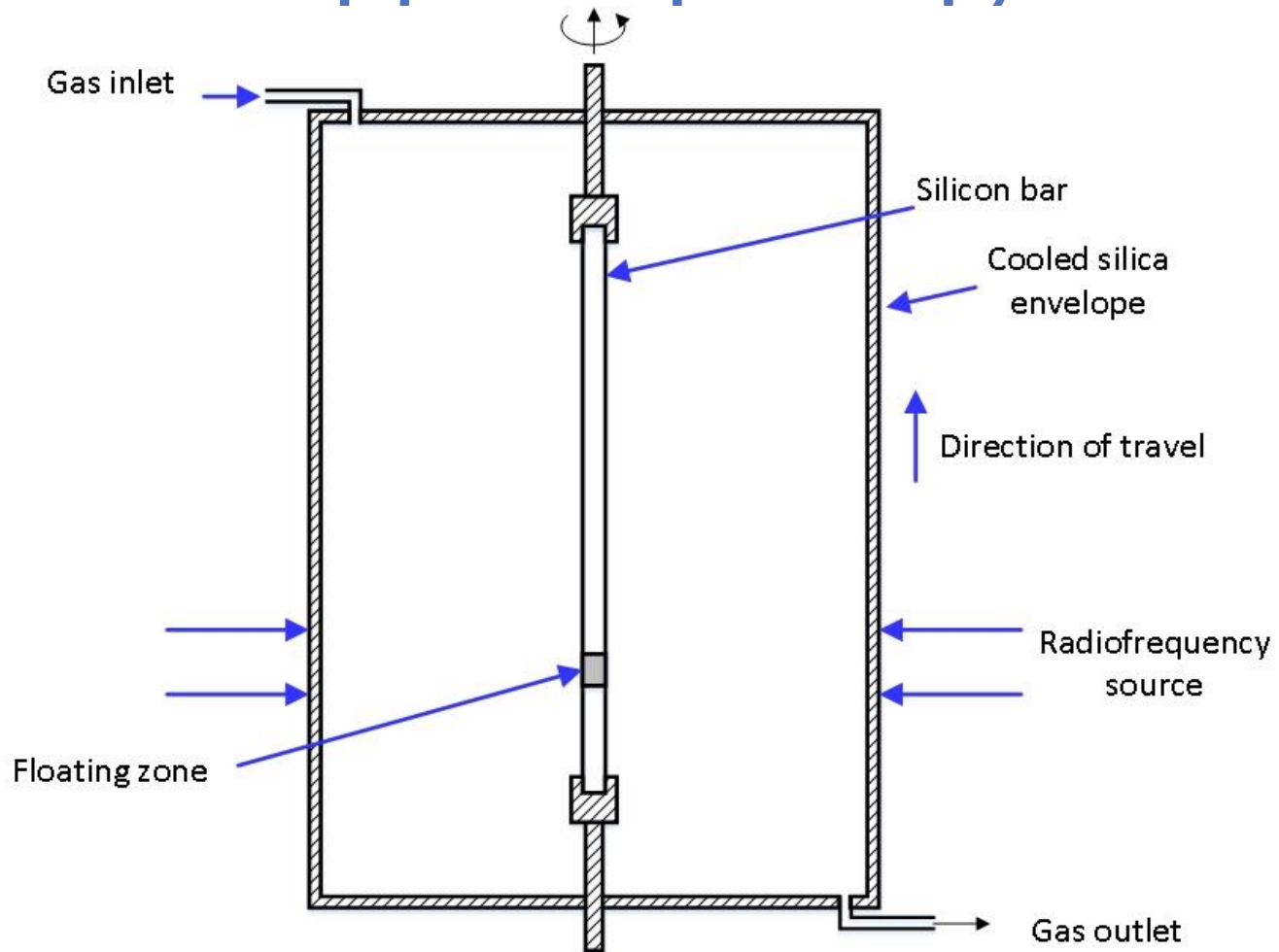
Czochralski



[image url](#)



Θέρμανση Ζώνης



Czochralski

- 1950
- Διεργασία υπό κενό
- Ροή αδρανούς αερίου σε πίεση >5 mbar (5-1000 mbar) για:
 - Απομάκρυνση SiO, CO
 - Ρύθμιση του ρυθμού εξαγωγής του SiO
- Εισάγεται υλικό εμπλουτισμού



Czochralski

Μέσα στη μηχανή CZ

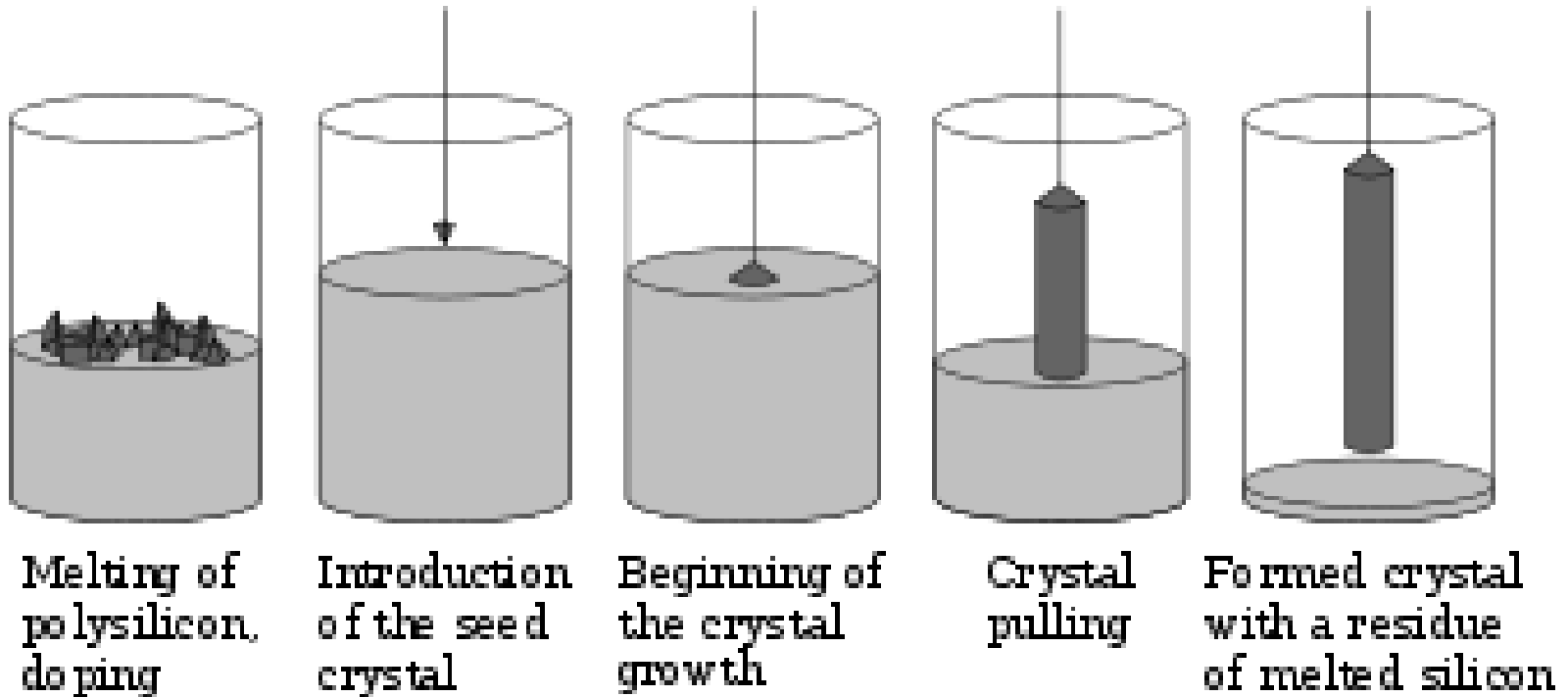


[image url](#)



Czochralski

Φάσεις έλξης του κρυστάλλου



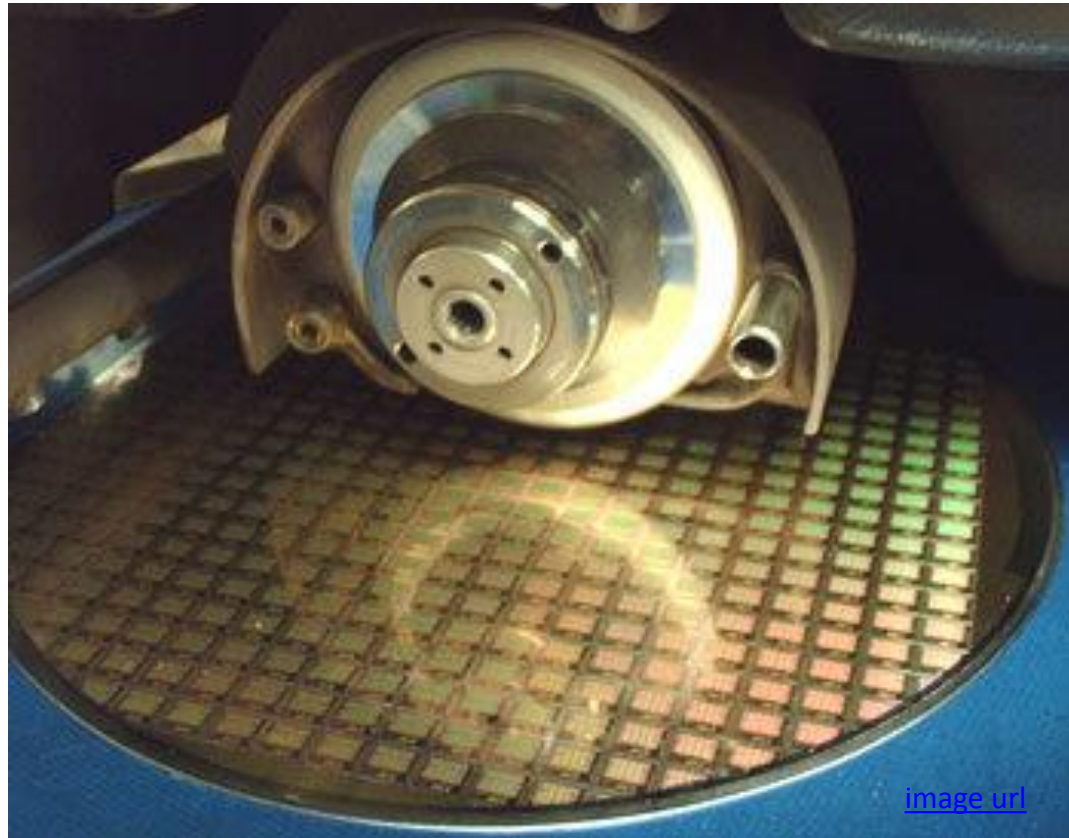
[image url](#)

Czochralski

Ράβδοι κρυσταλλικού πυριτίου



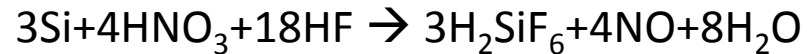
Τομή των ράβδων σε δίσκους



Τομή των ράβδων σε δίσκους



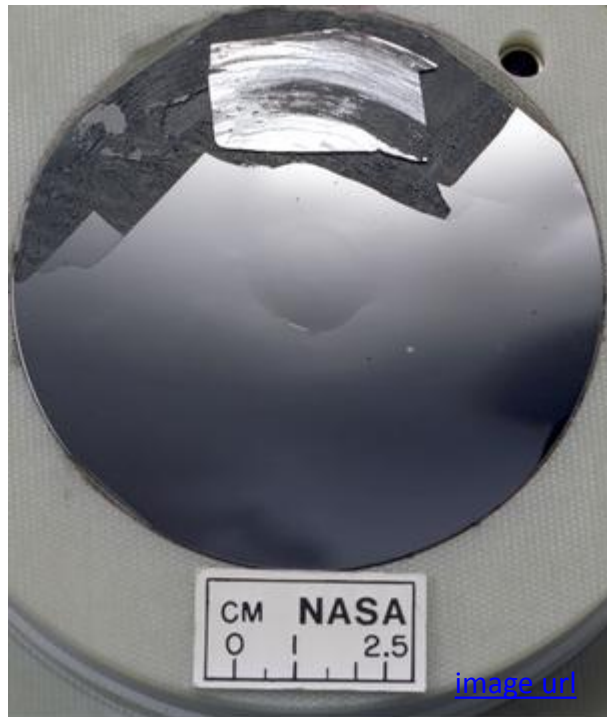
- Κοπή και από τις δύο πλευρές ταυτόχρονα για ομοιόμορφο πάχος
- Κοπή με χορδή πιάνου ή με laser
- Η επιφάνειες βλάπτονται δομικά και μολύνονται
 - Απομακρύνονται ~20μm από κάθε πλευρά με υγρή χημική εγχάραξη:



- Γυάλισμα με κolloειδές SiO₂ (σωματίδια ~10nm) και διάλυμα NaOH



Δίσκοι κρυσταλλικού πυριτίου



- Γυαλίζεται μόνο η μια πλευρά ενώ η άλλη βλάπτεται



Ανάπτυξη Κρυστάλλων και Κατανομή Προσμίξεων

$$k_e = \frac{C_s}{C_b}$$

k_e – πραγματικός συντελεστής κατανομής

C_s – συγκέντρωση πρόσμιξης στον κρύσταλλο

C_b – συγκέντρωση πρόσμιξης στο τήγμα

$$k = \frac{C_s}{C_l}$$

ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ:

k – τοπικός συντελεστής κατανομής

C_s – συγκέντρωση πρόσμιξης στον κρύσταλλο

C_l – συγκέντρωση πρόσμιξης στο υγρό



Ανάπτυξη Κρυστάλλων και Κατανομή Προσμίξεων

$$k = \frac{C_s}{C_l}$$

ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

k – τοπικός συντελεστής κατανομής

C_s – συγκέντρωση πρόσμιξης στον κρύσταλλο

C_l – συγκέντρωση πρόσμιξης στο υγρό

πρόσμιξη	Al	As	B	C	Cu	O	P	Sb
k	0.002	0.3	0.8	0.07	4×10^{-4}	1.25	0.35	0.023

- Κατά την έλξη η πρόσμιξη ενσωματώνεται κατά προτίμηση:
 - $k > 1$ – στο στερεό (μειώνεται η συγκέντρωση στο τήγμα)
 - $k < 1$ – στο τήγμα (μειώνεται η συγκέντρωση στο στερεό)



Κατανομή Προσμίξεων

Μονοδιάστατο Ισοζύγιο Μάζας
Για μία πρόσμιξη
Στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού



$$-D \frac{d^2 C}{dx^2} + V \frac{dC}{dx} = 0$$

D – διαχυτότητα της πρόσμιξης
 C – συγκέντρωση της πρόσμιξης
 V – ταχύτητα της διεπιφάνειας

Το Καθαρό ρεύμα της πρόσμιξης

στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού = πρόσμιξη που απορρίπτεται – πρόσμιξη που ενσωματώνεται

$$-D \frac{dC}{dx} = GC - GC_s \text{ στο } x = 0$$

G – ρυθμός έλξης της ράβδου

Κατανομή Προσμίξεων

*επειδη στο $x=0$ $C = C_l$ και $V = -G$
απο το ισοζυγιο μαζας \Rightarrow*

$$C = C_l(1-k)e^{-Gx/D} + k C_l$$

σε αποσταση λ απο την διεπιφανεια :

$$C = C_b \text{ στο } x = \lambda$$

$$C_b = C_l(1-k)e^{-G\lambda/D} + k C_l$$



Κατανομή Προσμίξεων

$$C_b = C_l(1-k)e^{-G\lambda/D} + k C_l$$

απο τον ορισμο των $k_e = \frac{C_s}{C_b}$ και $k = \frac{C_s}{C_l} \Rightarrow$

$$k_e = \frac{k}{k + (1-k)e^{-G\lambda/D}}$$

$$\lambda = 1.8 D^{1/3} G^{1/6} \omega^{-1/2}$$



Κατανομή Προσμίξεων

παράδειγμα 1:

Ράβδος 3" αναπτύσσεται με ρυθμό 2 mm/min. Υποθέτουμε διαχυτότητα των προσμίξεων $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $\lambda = 0.02 \text{ cm}$. Να υπολογιστεί ο λόγος C_l/C_b για τον Φώσφορο και το Οξυγόνο

$$\frac{C_l}{C_b} = \frac{k_e}{k} = \frac{C_s / C_b}{C_s / C_l}$$

$$k_e = \frac{k}{k + (1 - k)e^{-G\lambda/D}}$$

$$e^{-G\lambda/D} = e^{-\frac{(0.2/60)0.02}{5 \times 10^{-5}}} = 0.264 \Rightarrow$$

$$k_e = \frac{k}{k + 0.264(1 - k)}$$



Κατανομή Προσμίξεων παράδειγμα 1:

Ράβδος 3" αναπτύσσεται με ρυθμό 2 mm/s. Υποθέτουμε διαχυτότητα των προσμίξεων $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $\lambda = 0.02 \text{ cm}$. Να υπολογιστεί ο λόγος C_l/C_b για τον Φώσφορο και το Οξυγόνο

$$k_e(\text{P}) = \frac{0.35}{0.35 + 0.264(0.65)} = 0.67$$

$$k_e(\text{O}) = \frac{1.25}{1.25 + 0.264(-0.25)} = 1.056$$

$$\frac{C_l}{C_b} = 1.91 \text{ για τον P}$$

$$\frac{C_l}{C_b} = 0.84 \text{ για το O}$$



Κατανομή Προσμίξεων παράδειγμα 2:

Ο ρυθμός έλξης μιας ράβδου εμπλουτισμένης με As είναι 2 mm/min. Να υπολογίσετε τον ρυθμό έλξης μιας ράβδου εμπλουτισμένης με P που θα έχει την ίδια αξονική κατανομή της πρόσμιξης. ($k_P=0.35$, $k_{As}=0.3$, υποθέτουμε ίδια D και λ)

$$\frac{(k_e)_P}{(k_e)_{As}} = 1, \quad k_e = \frac{k}{k + (1-k)e^{-G\lambda/D}}$$

$$\frac{1-k_P}{k_P} e^{-G\lambda/D} = \frac{1-k_{As}}{k_{As}} e^{-G\lambda/D}$$

$$(e^{-G\lambda/D})_P = 1.256(e^{-G\lambda/D})_{As}$$

$$\frac{1}{D} [(G\lambda)_{As} - (G\lambda)_P] = 0.228 \Rightarrow$$

$$G_P = 1.5 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$$



Συγκέντρωση Προσμίξεων στο τήγμα

$$V_0 C_0 - VC = \int_0^{V_s} C_s(\alpha) d\alpha$$

V_0 – αρχικός όγκος τήγματος
 C_0 – αρχική συγκέντρωση στο τήγμα
 V, C – κατά την διάρκεια της έλξης
 α – λόγος πυκνοτήτων τήγμα/κρύσταλλος

Διαφορίζοντας ως προς x

$$-V \frac{dC}{dx} - C \frac{dV}{dx} = C_s \frac{dV_s}{dx}$$

$$V = V_0 - \frac{V_s}{\alpha} = V_0 - \frac{V_t x}{\alpha}$$

$$\frac{dC}{dx} = \left(\frac{\frac{V_t}{\alpha} - k_e V_t}{V_0 - \frac{V_t x}{\alpha}} \right) C$$

Αξονική Κατανομή Προσμίξεων + Συγκέντρωση Προσμίξεων στο τήγμα

αν στο τέλος παραμείνει

$(1-\beta)$ τήγμα τότε $V_t = \alpha \beta V_0$

$$\frac{dC}{dx} = \left(\frac{\frac{V_t}{\alpha} - k_e V_t}{V_0 - \frac{V_t x}{\alpha}} \right) C \Rightarrow$$

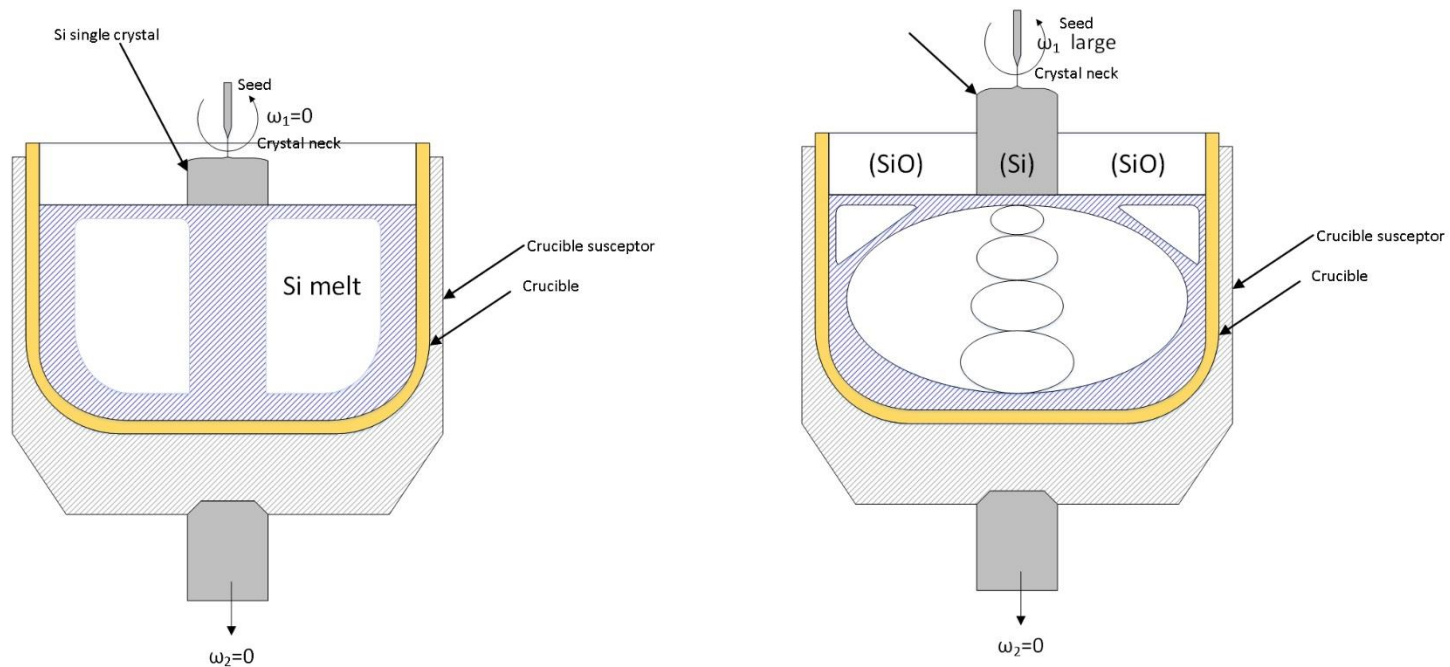
$$C = C_0 (1 - \beta x)^{(\alpha k_e - 1)}$$

$$\text{και επειδή } k_e = \frac{C_s}{C} \Rightarrow$$

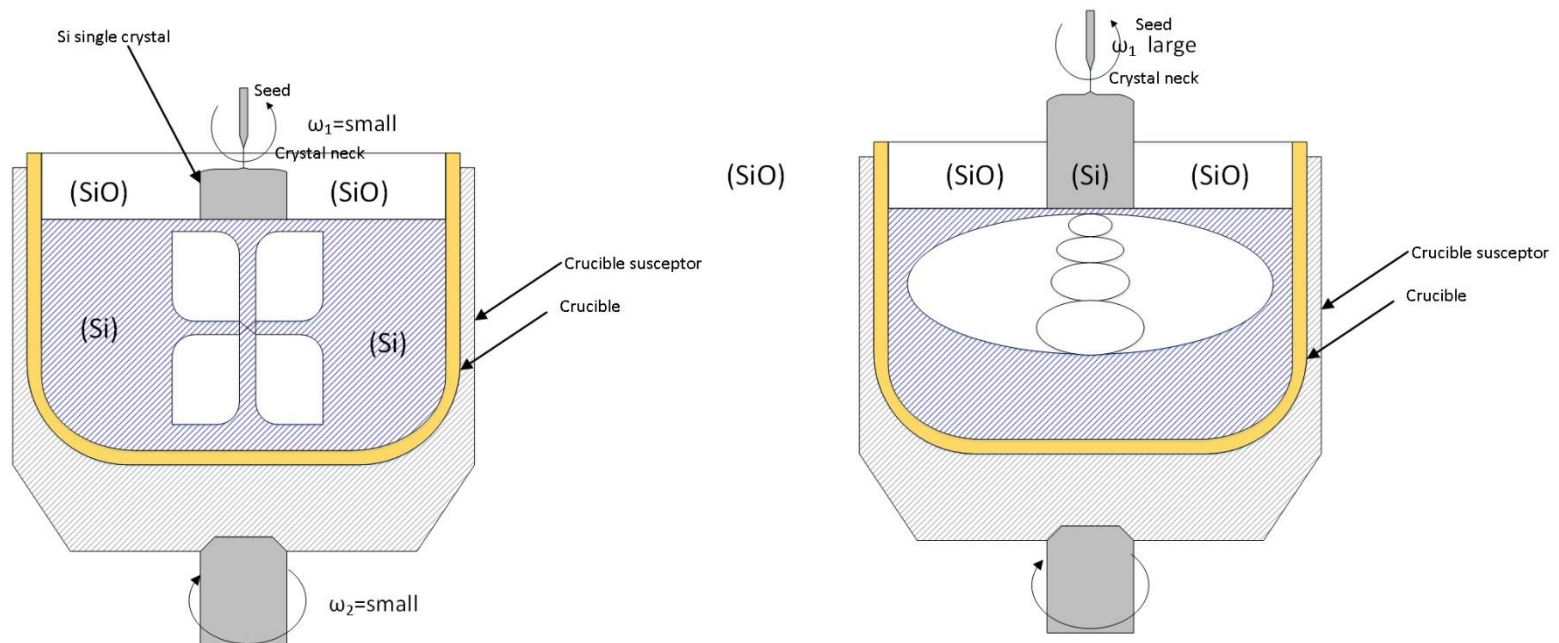
$$C_s = k_e C_0 (1 - \beta x)^{(\alpha k_e - 1)}$$



Αξονική Κατανομή Προσμίξεων + Συγκέντρωση Προσμίξεων στο τήγμα



Αξονική Κατανομή Προσμίξεων + Συγκέντρωση Προσμίξεων στο τήγμα



Αξονική Κατανομή Προσμίξεων

παράδειγμα 3

A) Να υπολογίσετε την συγκέντρωση B και O σε 5 ισαπέχοντα σημεία μιας ράβδου.
(υποθέτοντας $k_e = k$)

B) Υπολογίστε την συγκέντρωση B στο τήγμα όταν ο κρύσταλλος θα έχει τα $\frac{3}{4}$ το τελικού του μήκους.

Η αρχική συγκέντρωση των προσμίξεων είναι 10^{22} cm^{-3} ($\beta=1, \alpha=1.1$)

$$C_s(x) = k_e C_0 (1 - x)^{(1.1k_e - 1)} \Rightarrow$$

$$\frac{C_s(x)}{C_0} = \begin{cases} 0.8(1 - x)^{-0.12} & \text{για το Βόριο} \\ 1.25(1 - x)^{0.375} & \text{για το Οξυγόνο} \end{cases}$$



Αξονική Κατανομή Προσμίξεων

παράδειγμα 3

A) Να υπολογίσετε την συγκέντρωση B και O σε 5 ισαπέχοντα σημεία μιας ράβδου.
(υποθέτοντας $k_e=k$)

B) Υπολογίστε την συγκέντρωση B στο τήγμα όταν ο κρύσταλλος θα έχει τα $\frac{3}{4}$ το τελικού του μήκους.

Η αρχική συγκέντρωση των προσμίξεων είναι 10^{22} cm^{-3} ($\beta=1, \alpha=1.1$)

x		0	0.25	0.5	0.75	0.999
B	C_s/C_0	0.8	0.828	0.869	0.945	1.833
O		1.25	1.12	0.96	0.74	0.09



Αξονική Κατανομή Προσμίξεων παράδειγμα 3

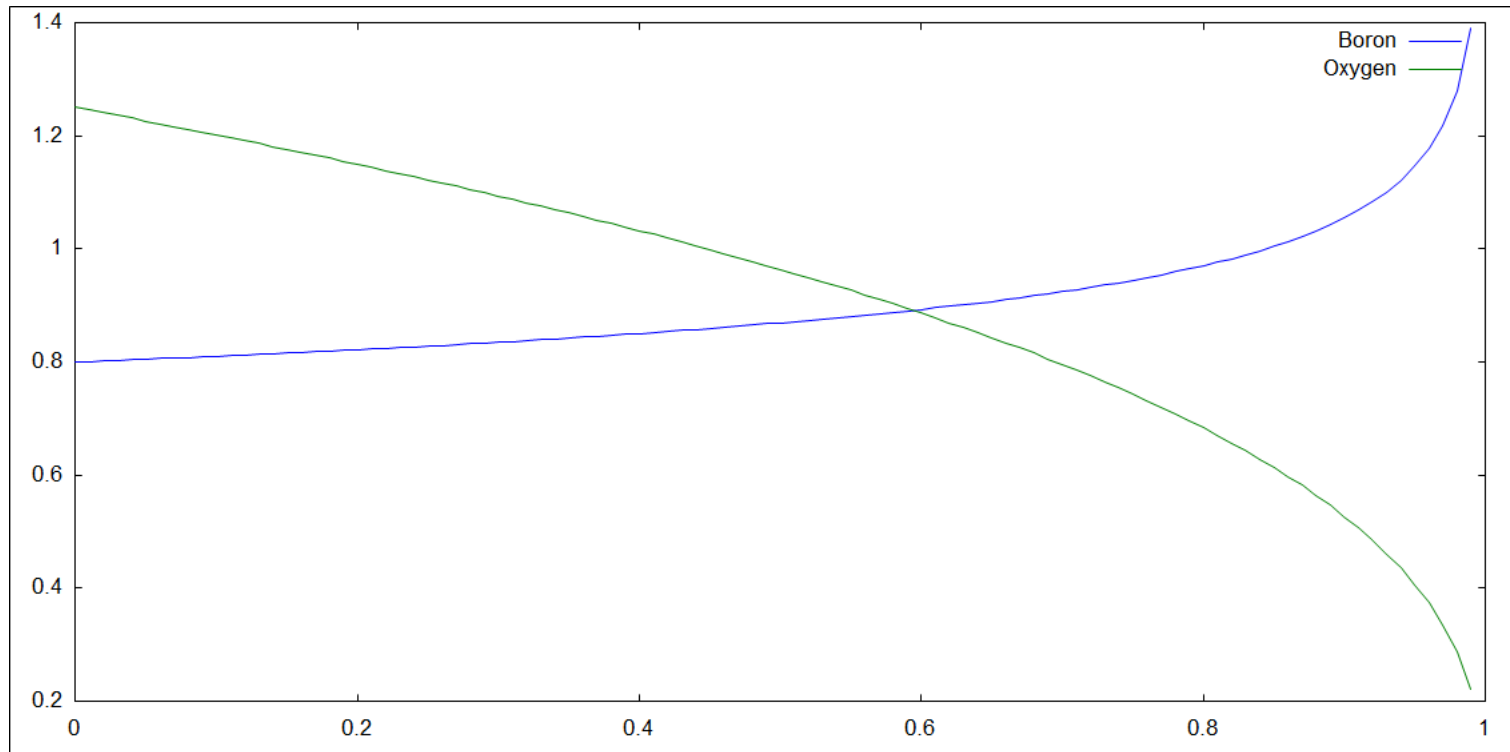
%Απλό Παράδειγμα σε OCTAVE

```
x=0:0.01:0.99;
```

```
CsB=0.8*(1-x).^(-0.12);
```

```
CsO=1.25*(1-x).^0.375;
```

```
plot(x,CsB,";Boron;",x,CsO,";Oxygen;");
```



Αξονική Κατανομή Προσμίξεων

παράδειγμα 3

- A) Να υπολογίσετε την συγκέντρωση B και O σε 5 ισαπέχοντα σημεία μιας ράβδου.
(υποθέτοντας $k_e = k$)
- B) Υπολογίστε την συγκέντρωση B στο τήγμα όταν ο κρύσταλλος θα έχει τα $\frac{3}{4}$ το τελικού του μήκους.
- Η αρχική συγκέντρωση των προσμίξεων είναι 10^{22} cm^{-3} ($\beta=1$, $\alpha=1.1$)

$$C = C_0(1 - x)^{(1.1k_e - 1)} = 10^{22} (0.25)^{-0.12} = \boxed{1.18 \times 10^{22}}$$



Τέλος Ενότητας

Σε περίπτωση που δεν αναφέρεται πηγή, το υλικό έχει δημιουργηθεί από τον ίδιο τον διδάσκοντα.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών, Όνομα μέλους ή μελών ΔΕΠ 2014:
Δημήτριος Ματαράς. «Διεργασίες Παραγωγής Ηλεκτρονικών Υλικών».
Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2179/>.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.