

Werkstoffe der Mikrosystemtechnik

Vorlesung 6. Semester - Mechatronik

Sven Richter (*mail at svenrichter.de*)

8.04.2005 - 6.05.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Physikalische Grundlagen	3
1.1	Bindungen	3
1.1.1	Atombindung - kovalente Bindung	3
1.1.2	Ionenbindung	4
1.1.3	Metallbindung	4
1.1.4	Van-der-Waals-Bindung	4
1.2	Physikalische Hochreinigung	6
1.2.1	Allgemein	6
1.2.2	Segregation	6
1.3	Übergang in den festen Zustand	9
1.3.1	Allgemein	9
1.3.2	Keimbildung	9
1.3.3	Keimwachstum	10
1.4	Verfahren zur Herstellung von Einkristallen	12
1.4.1	BRIDGEMAN-Verfahren	12
1.4.2	CZOCHRALSKI-Verfahren	12
1.4.3	ZONENSCHMELZEN	12
1.5	Glaszustand	13
2	Gegenüberstellung Leiter - Halbleiter - Isolator - optoelektronischer Werkstoff	15
2.1	Allgemein	15
2.2	Bändermodell	15
2.3	Leiterwerkstoffe	17
2.4	Halbleiter-Werkstoffe	19
2.5	Isolationswerkstoffe	21

1 Physikalische Grundlagen

1.1 Bindungen

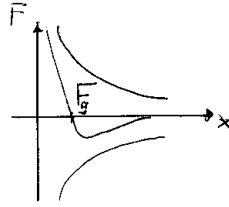


Abbildung 1: Abstand Kraft Abhängigkeit

Ab einem bestimmten Punkt \rightarrow wenn 2 Teilchen in direkte Nähe gebracht werden ist der Abstand so das die abstoßenden und anziehenden Kräfte im Gleichgewicht sind.

- Atombindungen
 - Ionenbindungen
 - Metallbindungen
- } Hauptvalenzbindungen
- Van-der-Waals-Bindungen
 - Wasserstoff-Brücken-Bindung
- } Nebervalenzbindung

1.1.1 Atombindung - kovalente Bindung

Grundlage ist die Überlappung von Elektronenorbitalen \rightarrow die Elektronen gehören zu beiden Atomen.

Beispiel: $O_2 \rightarrow$ je 6 Valenzelektronen, $2e^-$ gemeinsam genutzt (Edelgass ähnliche Konfiguration)



Eigenschaften:

mechanisch hart und spröde (die Winkel müssen erhalten bleiben)

elektrisch nicht leitend (Isolatoren bis Halbleiter)

optisch wellenlängenabhängige Absorption bzw. Transmission

$$\text{C-C-Bindung: } 347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \qquad \text{Si-Si-Bindung: } 176 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

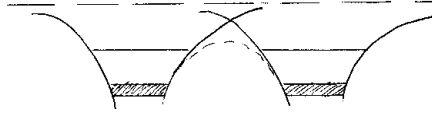
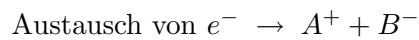


Abbildung 2: Potentialtöpfe

1.1.2 Ionenbindung

Resultiert nicht aus gemeinsamer Nutzung \rightarrow ein Atom wird ein positiv geladenes *ION* und eines ein negativ geladenes *ION*. Dadurch entsteht eine elektrostatische Anziehung.



Eigenschaften:

mechanisch hart und spröde

elektrisch Isolatoren (Ionenleitung ist unter Umständen möglich)

optisch eher transparent

$$\text{N-Cl: } 410 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

1.1.3 Metallbindung

Valenz e^- werden Festkörper zur gemeinsamen „Nutzung“ abgegeben \rightarrow F: elektrost. e^- -Gas und pos. Atomrümpfe

Eigenschaften:

mechanisch gut verformbar

elektrisch sehr gut leitend (Abbildung 3)

optisch Licht wird absorbiert bzw. reflektiert

$$\text{Li-Li: } 111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

1.1.4 Van-der-Waals-Bindung

Durch bilden von Dipolen bilden sich Wechselwirkungen welche Bindungen aufbauen können.

$$\text{Dipolwechselwirkungen} = \text{Van-der-Waals-Bindungen} \leq 25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

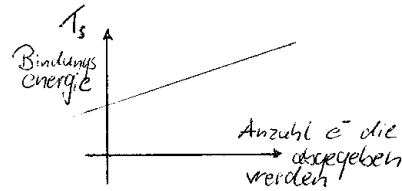


Abbildung 3: Bindungsenergie in Abhängigkeit abgegebener e^-

Beispiel - Wasserstoff Das Elektron des Wasserstoff-Atoms wird von einem Bindungspartner aufgenommen. Ein Proton bildet den Gegenpol.

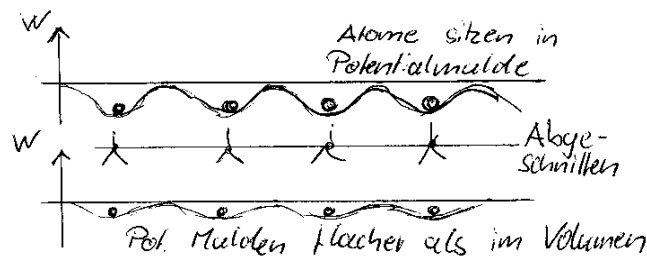


Abbildung 4: Oberfläche

Oberfläche (Abbildung 4) ist

- sehr reaktiv (Bsp. Oxidbildung bei Metallarten)
- \uparrow Oberflächendiffusion (da Potentialmulden flacher)
- durch ungesättigte Bindungen entstehen Oberflächenspannungen

1.2 Physikalische Hochreinigung

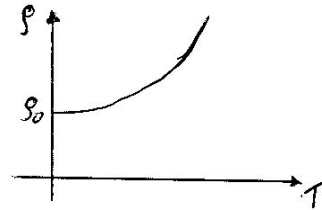
1.2.1 Allgemein

- Warum hochrein?** → Verboten Zone für e^-
→ mind. Potential für Valenz - Leitungsband Sprung
→ Fremdstoffe verändern die Bandstruktur → vllt. ungewünscht

Generations-Rekombinationsrate: Si bei Raumtemp $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ $\left(\frac{\text{Ladungsträger}}{\text{cm}^3} \right)$
(→ Grund für Nichteinsatzbarkeit von Si in Motorgegend → ab 150°C
Rekombinations-Rate $\uparrow\uparrow\uparrow$)

→ Si $5 \cdot 10^{22}$ Atome $\cdot \text{cm}^{-3}$

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$



ρ_0 - chem. Reinheit

Abbildung 5: Leitfähigkeit

- SN - Reinheit → 99.998 ... 1 (→ techn. Mat. meist nur 2N)
→ Reinheitsanforderung für Bond-Drähte → Unreinheiten können Halbleiter-Eigenschaften zerstören (HL-Killer: Schwermetalle, Bsp.: Blei und Gold)
→ Vorprozess (Bsp.: phys. Reinheit) → *chem. Reinigung* → Destillation
→ Verdampfen → Kühltürme $f(\text{Temp}/\text{Höhe})$ → Fraktionieren

1.2.2 Segregation

Voraussetzung: $\sim 99,9\%$ ige Reinheit

Betrachtung: ganz linke Seite im Zustandsdiagramm (vereinfacht)

$$k = \frac{x^S}{x^L} < 1$$

- k - Verteilungskoeffizient
 $\frac{x^S}{x^L}$ - müssen zu einer Temperatur gehören
< - Reinigung der festen Bestandteile

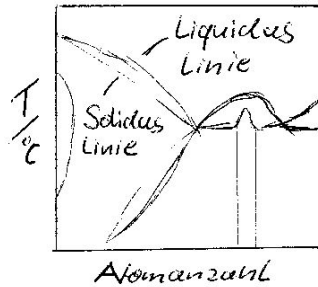


Abbildung 6: Zustandsdiagramm
m% Silicon

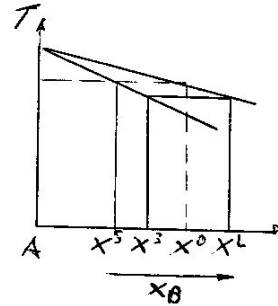


Abbildung 7: T-A-Diagramm

- Nachbaratome eines Stoffes lassen sich meist schlecht herausdestillieren
- Nachbaratome werden beim Segregieren auch schlecht gefiltert (aber die Halbleiter-Killer bei Si werden gefiltert → positiv)

Normalerstarrung (Abbildung 8)

- keine Diffusion durch Phasengrenze
- ständig Durchmischung/Diffusion der flüssigen Phase
- Konvektion in L

Konvektion Bewegung von vielen Teilchen

Diffusion Bewegung eines Teilchens unabhängig vom Rest

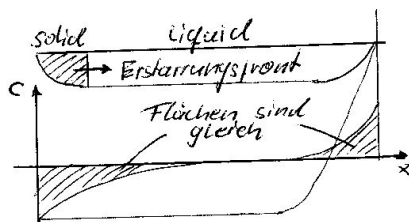


Abbildung 8: Normalerstarrung

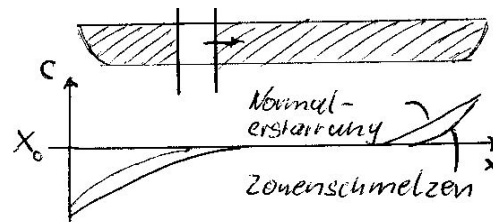


Abbildung 9: Zonenschmelzen

Zonenschmelzen (Abbildung 9) → Verunreinigen werden weggeschnitten und nochmal eingeschmolzen $X^S = X^O(1 - (1 - k)e^{-\frac{kx}{e}})$

- n-mal Zonenschmelzen durchführen
- Verunreinigungen sammeln sich auf einer Seite

techn. Prozess findet unter Schutzgass oder Vakuum statt.

selektives Abdampfen → Verdampfungstemp. ist stark vom Umgebungsdruck abhängig.

$T_{\text{Verdampfung}} \leq T_{\text{Schmelz}}(A) \rightarrow$ dampfen aus Schmelze aus
 $T_{\text{Verdampfung}}(P)$

1.3 Übergang in den festen Zustand

1.3.1 Allgemein

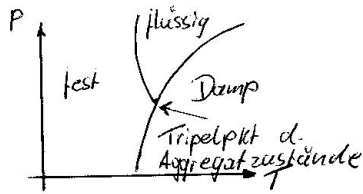


Abbildung 10: Aggregatzustände

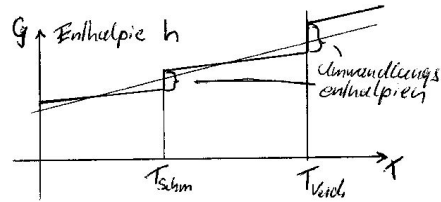


Abbildung 11: Enthalpie

Enthalpie - h Beschreibungsform der Energie bei konst. Druck
GIBBSsche Freie Enthalpie G

$$G = H - TS \quad (1)$$

Entropie - S Grad der inneren Unordnung

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2)$$

1.3.2 Keimbildung

- bei der Keimbildung wird Energie frei
- Keimbildung bringt eine Oberflächenbildung
 - Grenzbildung ← braucht Energie
 - Wechselspiel zwischen Energie frei werden und -aufnehmen

$$\Delta G = \overbrace{\Delta G_{Vol}}^{\text{Volumenbild}} + \overbrace{\Delta G_{GF}}^{\text{Grenzflächenbild}} \frac{d(\Delta G)}{dr} \neq 0 \quad (3)$$

$$\Delta G = - \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3}_{*1} \underbrace{\Delta g_v}_{*2} + \underbrace{4\pi r^2}_{*3} \underbrace{\gamma}_{*4} \quad (4)$$

- *¹ Kugelvolumen
- *² spez. Volumenbildenthalpie
- *³ Kugeloberfläche
- *⁴ Oberflächenspannung

Gleichung 3 + Gleichung 4

$$\text{kritischer Keimradius: } r_k = \frac{2Y_{HL}}{\Delta g_V}$$

$$\Delta g_V = \frac{\overbrace{\Delta H_{Schmelz}}^{*1}}{T_{Schmelz}} \underbrace{\Delta T}_{*2}$$

*¹ spez. Entropie der Schmelze

*² Unterkühlung

→ Abkühlungsgeschwindigkeit bedingt Gefügeaufbau

- feinkristallines Gefüge (schnell Abkühlen)
- große grobkristalline Gefügelangzeitige Abkühlung

r_k in nm	Al	Cu	Su (Zinn)
Element	1,11	1,06	1,36

Tabelle 1: Beispiel

→ Durchmesser in der Größenordnung von ca. 10 Atomen

1.3.3 Keimwachstum

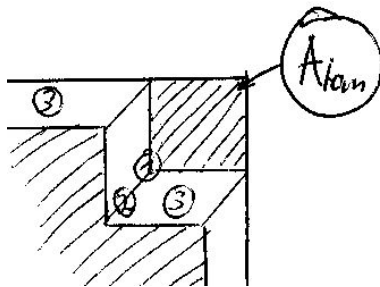


Abbildung 12: Keimwachstum

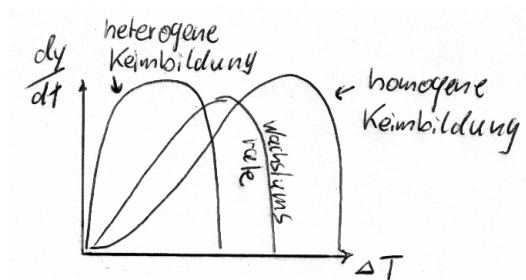


Abbildung 13: Keimbildung

Abbildung 12: größter Energie-Gewinn 1 → 2 → 3
 → stufenförmiges Wachstum (→ je nach Energetisch günstigen Standpunkt-
 werden werden Plätze 1 → 3 besetzt)

Die heterogene Keimbildung ist leichter zu realisieren als die homogene Keimbildung. Mit Hilfe des Diagramms (Abbildung 13) kann je nach Einsatzzweck die Schichtmorphologie eingestellt werden.

- schnelles Wachstum \rightarrow grobes Gefüge
- langsames Wachstum \rightarrow sehr feines Gefüge

1.4 Verfahren zur Herstellung von Einkristallen

1.4.1 BRIDGEMAN-Verfahren

entspricht der Normalerstarrung + Einkristall-Start durch Anschneiden eines Keimes oder "dünnes Ende"

Nachteile: Schmelze im Tiegel → Verunreinigungen + Strukturfehler

Vorteile:

- Kostengünstig
- schnell
- kein großer Aufwand

1.4.2 CZOCHRALSKI-Verfahren

- noch keine tiegelfreies Verfahren
- Schmelze im Tiegel → Verunreinigungen aber Kristall wächst frei → Versetzungsdichte ↓

Impfkristall Einkristall von dem die Orientierung bekannt ist (Orientierung zum Beispiel über Röntgenmethoden bestimmen)

Vorgehen:

- im Tiegel Schmelze herstellen
- Impfkristall in Schmelze (Nanometer)
- am Impfkristall nach oben ziehen (dabei drehen)
- die Geschwindigkeit des Ziehens bestimmt den Durchmesser

1.4.3 ZONENSCHMELZEN

- der Kristall wächst v"ollig frei "tiegelfrei" (siehe Hochreinigung in Kapitel 1.2)
- der Kristall wird in einem begrenzten Bereich geschmolzen (Oberflächenspannung hält das zusammen)
- nahezu perfekter Kristall

VERNEUILLE - für hochschmelzende Materialien: Pulver auf Einkristalle + Knallgas-Flamme

Flüssigphasenepitaxie Abscheidung aus Lösung. Das aufwachsende Kristallgitter muss sich an der vorhandenen Unterlage orientieren, funktioniert nur für dünne Schichten. Für unterschiedliche Materialien (Bsp: Piezo-Werkstoffe,)

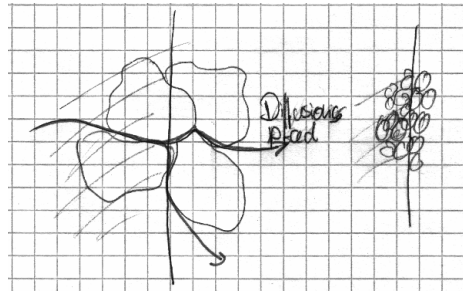


Abbildung 14: Schichtstruktur

Nanokristalline bis amorphe Schichtstruktur

- gut strukturierbar (Bild 14) (bei feineren Körnern leichter zu teilen)
- besondere Diffusions-Eigenschaften (Amorphe Schichten sehr gut als Diffusionsbarriere geeignet)
- besondere mechanische Eigenschaften
- schlechtere elektr. Leitfähigkeit (Abwägen)

1.5 Glaszustand

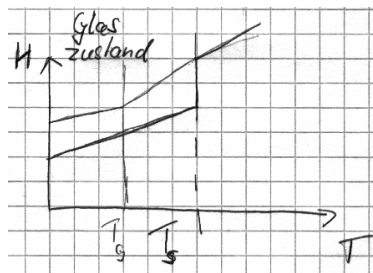


Abbildung 15: Temp.-Enthalpie

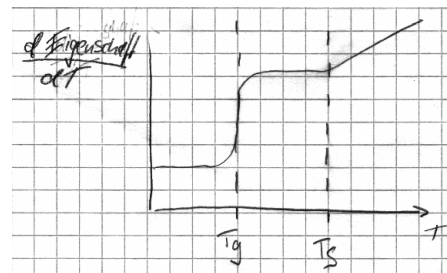


Abbildung 16: Temp.-Eigenschaft

- H - Enthalpie
 T_S - Schmelztemperatur
 T_G - Glastemperatur

Problem: der feste Zustand ist energetisch günstiger für den Werkstoff.
(Meisten Werkstoffe fallen sehr leicht aus dem Glaszustand)

2 Gegenüberstellung Leiter - Halbleiter - Isolator - optoelektronischer Werkstoff

2.1 Allgemein

Willkürliche Einteilung vom elektrotechnischem Standpunkt aus.

2.2 Bändermodell

Wenn Platz besetzt (also Energieniveau) muss das Elektron woanders hin (PAULI) da 2 Elektronen nicht das gleiche Energieniveau haben dürfen → daher entstehen mehrere Bänder.

$$e^- \rightarrow \text{eine Welle } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$$

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$W_{kin} = \frac{m}{2}v^2, \quad p = m * v = \hbar * k$$

$$W_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

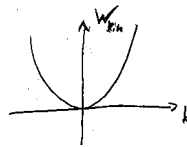


Abbildung 17: W_{kin} -Temperatur Diagramm

Schrödinger-Gl.

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + W_p(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = W_n \Psi(\vec{r})$$

$W_p(\vec{r}) \rightarrow$ period. Gitterpotential \rightarrow Unstetigkeiten $k = n \frac{\pi}{n}$

Si

- es muss zusätzlich Photon anregen .. verliert Energie kann gap besetzen
- direkte Weg zum besetzen in anderer Raumrichtung
- direkter Halbleiter

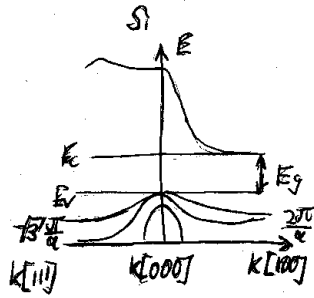


Abbildung 18: Silizium

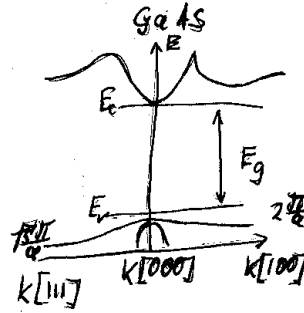


Abbildung 19: Galium-Arsenid

GaAs

- indirekter Halbleiter

→wichtig für optoelektrische Bauelemente

2.3 Leiterwerkstoffe

Das Bändermodell hat keine „verbotenen“ Bereiche, bis E_F (Fermi-Energie) alle Zustände besetzt

T-Abhängigkeit der Leitfähigkeit FERMI-DIRAC-Statistik gilt für alle Teilchen die einen Spin haben (Fermionen)

$$W(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}}$$

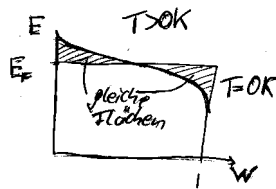


Abbildung 20: E-W Diagramm

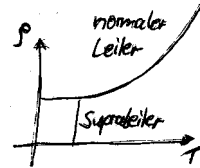


Abbildung 21: Leitfähigkeit Temperatur

Die Energie weicht nicht so stark von der Kastenfunktion ab wie in Abbildung ?? dargestellt.

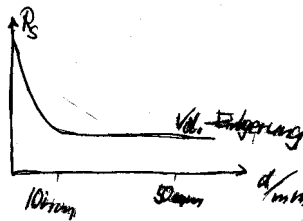


Abbildung 22: spezifischer Widerstand

Warum nimmt der spezifische Widerstand von Leitern mit steigender Temperatur zu (Abbildung 22)? Ursache: thermische Schwingung der Gitteratome

Supraleiter zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin treten miteinander in Beziehung .. sind sehr nah. Temp. ist sehr gering .. das Elektronenpaar bewegt sich ohne Störung durchs Gitter

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$

$\rho(T)$ - bei klein $T \sim T^S$
 ρ_0 - chem.-phys. Grundschiwingung

Material	spez el. Widerstand in $10^{-8}\Omega m$	T_k in $10^{-3}k^{-1}$
Ag	1,5	3,8
Cu	1,7	3,9
Al	2,5	3,9
Ar(Gold)	2,1	3,4
W (Wolfram)	5,0	4,5
Fe	9,0	4,5

$$T_k = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

Tabelle 2: Beispiele für Leitfähigkeiten

Aluminium:

- Leiterbahn auf Si (\leftarrow endliche Mischbarkeit Al-Si) \rightarrow Diffusion
aber AlSi1 (1 Gewichtsprozent Si) \rightarrow Korngrenzenausscheidungen \rightarrow
Si kann nicht mehr eindiffundieren
- Bonddrähte (Schweißdrähte) - der Aluminiumdraht ist zu weich, kann
Temperaturschwankungen nicht gut verkraften \rightarrow AlSi1 verwenden
(Abbildung 23)



Abbildung 23: Bonddrähte



Abbildung 24: Inselwachstum

Gold:

- Bonddrähte: eingelagert Be (Berilium)

Dünne Schichten \rightarrow **PVD, CVD** bei wenigen Teilchen ist das Problem
der Inselwachstum (Abbildung 24), die dann erst später Zusammenwachsen.
 \rightarrow Elektronen hopping

2.4 Halbleiter-Werkstoffe

- Fermi-Energie liegt in einem verbotenen Bereich
- haben unbesetzbare Energien (für Elektronen des Halbleiter)
- Breite des unbesetzten Gebietes überwindbar

$$f_{AB} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}} \quad (5)$$

Gleichung 5 ist die *MAXWELL-BOLTZMANN-St.*

μ - chemisches Potential, Arbeit die notwendig ist die Teilchenzahl zu vergrößern $\mu_2 = \frac{\partial U}{\partial n_i} = \frac{\partial H}{\partial n_i}$

→ molekulare Teilchen (z.B. Elektronen)

→ FERMI-DIRAC-Statistik

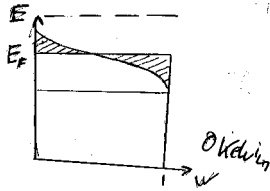


Abbildung 25: TODO

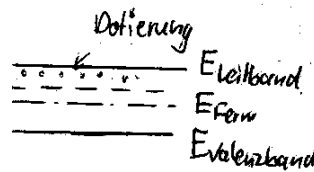


Abbildung 26: TODO

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

$\mu = E_F$ Fermie Energie \approx chemische Potential der Elektronen

- bei Halbleitern verändert die Dotierung die Fermi Energie (Dotierung mit Löchern - $F_E \downarrow$)
- 2 unterschiedliche Materialien (Abbildung 27) .. es muss das chemische Potential (die Fermi Energie) ausgeglichen werden

typische Halbleiter Eigenschaften

Gap siehe Tabelle 3

Eigenleitung idealer Halbleiter (therm, elektrisch), intrinsische (intrinsic) Generation von Ladungsträgern

Störstellenleitung dotieren mit Überschuss oder Ladungsträgermangel → Leitung durch Dotierungs-Ladungsträger

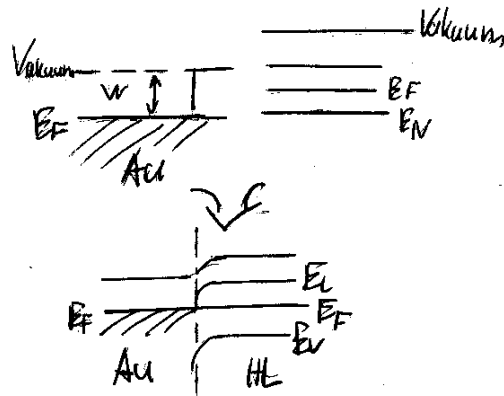


Abbildung 27: Ausgleich des Fermi-Potentials bei 2 unterschiedlichen Materialien

IV	V	VI
C - 5,2	P - 1,5	S - 2,6
S - 1,1	Ag - 1,2	Se - 1,6
Ge - 1,67	Sb - 0,1	Te - 0,4

Tabelle 3: Gapbreite in Elektronenvolt

Unterscheidung zwischen Rekombinations-Zentren und Trab-Zentren sind beides Kristalleffekte die durch chemische Verunreinigungen zustande kommen.

Rekombinations-Zentren liegen über Fermi Energie fangen Elektronen weg → Signal wird schwächer

Trab-Zentren sitzen etwas höher als Rekombinationszentren .. Elektronen fallen rein und werden irgendwann wieder frei gelassen → Rauschen

Grenzflächenzustände (Abbildung 28) an Grenze zwischen Halbleiter und Isolator → chemische und strukturelle Störungen an Grenze des Halbleiters ungesättigte Bindungen → elektr. aktiv

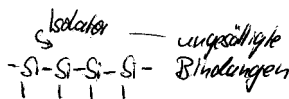


Abbildung 28: Grenze zwischen Halbleiter und Isolator

2.5 Isolationswerkstoffe

- Bandlücke ist durch thermische Generation nicht überwindbar
- ionisch-kovalent gebunden keine freien Ladungsträger

Polarisationsmechanismus $\epsilon_r \rightarrow C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$

- Speicherung $\rightarrow \epsilon_r \uparrow$
- Isolation $\rightarrow \epsilon_r \downarrow$

$$\vec{P} = \underbrace{\chi^*}_{\chi = \epsilon_r - 1} \epsilon_0 * \vec{E} \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$