

Н. Велчев

Пловдивски университет "П. Хилендарски", кат. Електроника

1. Уводни бележки

През последните години нарастна интересът към електронните прибори и интегрални схеми /ИС/ с увеличен обхват на работните температури. Те се изготвят от т.нар. "високотемпературни полупроводникови материали", които изявяват полупроводниковите си свойства при температури над стайната. Най-известните от тях в хронологичен ред са представени в диаграмата на фиг. 1, където както и по-нататък диамантът е означен условно с буквата D. Тъй като от физическа гледна точка един полупроводник е високо температурен, ако се характеризира с широка забранена енергитична зона или с висока температура на топене, по тези два параметъра материалите от фиг. 1 са оценени на следващите фиг. 2 и фиг. 3.

От представените графики могат да се направят три извода. Първо, горната граница на работния температурен обхват на полупроводниковите прибори през последните 50 години е надминала 1000°C , като най-висока тя е при диамантените. Второ, два от съставните химически елементи на високотемпературните материали се повтарят: Si - при втория и четвъртия от фиг. 1 и C - при четвъртия и петия. Трето, всички съставни елементи на полупроводниковите материали са от IV-та група на Периодичната система, с изключение на Ga и As.

По-нататък насочваме вниманието си към най-високотемпературния полупроводников материал - диаманта и ще докажем, че това съвсем не е единственото му достойнство.

2. Физика на диаманта

Всеки въглероден атом от кристалната решетка на диаманта се намира в центъра на тетраедър, чиито върхове са заети от други четири най-близко разположени атоми на разстояние от една решетъчна константа a /фиг. 4/. Както се вижда от фигурата, елементарната клетка представлява съчетание от две стенно центрирани кубически подрешетки.

Следващата фиг. 5 илюстрира зонната структура на диаманта, получена от изчисления: плътните линии са установени чрез ме-

тода на ортогонализация на пълски вълни, а щрихованите - на метода на псевдопотенциалите.

Табл. 1, която е основа на този доклад, систематизира двадесетина параметри и характеристики на диаманта, очертаващи го като изключително приложим в областта на полупроводниковата микроелектроника, мехатрониката, сензориката и оптоелектрониката, както следва от последната колона на Табл. 1. С две звездички в нея са означени рекордни стойности на параметрите на диаманта по отношение на всички досега познати други твърди тела, а с една звездичка - върхови стойности и получената сума от $(10^{*II} + 10^{*I})$ суперпараметри определя D без конкуренция в споменатите области.

3. Предимствата на диамантените компоненти

Тези компоненти

а/ са най-високотемпературни и най-радиационно устойчивите, поради съчетанието от значителна ширина на забранената зона с най-високата топлопроводност и малък коефициент на температурно разширение, както и с висока точка на топене;

б/ имат най-плътната, най-здравата и най-устойчивата на външни въздействия конструкция, поради съчетанието от най-висока атомна плътност, най-силна атомна връзка и най-голяма твърдост, както и малък коефициент на триене и пълна химическа инертност /гръцката дума за диаманта *adámos* означава "несъкрушим"/;

в/ характеризират се с възможно най-ниски стойности на фактора Бързодействие-Мощност на логически елементи, осигурени от най-малките концентрации на собствени носители в съчетание с висока подвижност на електроните и дупките;

г/ имат най-високи стойности на работното напрежение или работния ток, поради голямото пробивно напрежение и големите стойности на насищане на дрейфовите скорости на електроните и дупките;

д/ гарантират естествена изолация на електронните елементи поради голямото специфично съпротивление на диаманта /при стационарна температура в 1g D има не повече от 1-2 свободни електрона/, с ниски паразитни капацитети, пренебрежимо слаби токове на утечка към подложката и отстранена възможност за формирането на паразитни електронни елементи;

е/ като мехатронни детайли имат по-малка износустойчивост от силициевите, поради рекордно високата твърдост и топлопровод

Таблица 1 Параметри и характеристики на диаманта

Свойства	Наименование	Размерност	Стойност	Значение
МЕХАНИЧЕСКИ	Константа на кристалната решетка a Å	Å	3,567	Най-голяма плътност на опаковане на атомите
	Енергия на кристалната решетка E J/kmol	J/kmol	720	Най-силна атомна връзка
	Твърдост H kg/mm^2	kg/mm ²	1000	Най-голямо съпротивление срещу проникване на чужди атоми
	Твърдост по Моос M Pa^{-1}	Pa ⁻¹	10-12	
	Коефициент на триене D върху D	-	0,4	Силно триков материал подходящ за мехатрониката
ТОПЛИНИ	Топлопроводност при 300 K κ W/mK	W/mK	545	Най-голяма разсейвана мощност/като подложка/
	Коефициент на линейно температурно разширение при 300 K α	K ⁻¹	10 ⁻⁶	Най-малко изменение на габаритните размери при промяна на температурата
	Точка на топене T_m	°C	4000	Механична стабилност до високи температури
ЕЛЕКТРИЧЕСКИ	Ширина на забранената енергитична зона E_g	eV	5,45	Малки обратни токове и радиационна устойчивост
	Специфично електрично съпротивление: ρ на обмен материал $\Omega \cdot \text{cm}$	$\Omega \cdot \text{cm}$	10 ¹³ 10 ¹⁶	Изолираща подложка, осигуряваща пълна изолация на интегралните елементи
	Собствена концентрация на носителите n_i	cm ⁻³	10 ⁻²⁷	Прибори със собствена проводимост
	Относителна диелектрична проницаемост ϵ_r	-	5,7	Малки паразитни капацитети на електронните елементи
	Пробивно електрическо поле E_b	V/cm	10 ⁷	Повишено работно напрежение
	Дрейфова подвижност: μ_n на електроните $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	cm ² /V.s	2200 1800	Повишено бързодействие на електронните елементи
	Насищане на дрейфова та скорост v_{sat}	cm/s	2,7·10 ⁷	Стабилно действие на електронните елементи при повишени работни напрежения
	Максимално допустима плътност на тока J_m	A/cm ²	1000	Повишени стойности на работния ток
МАГНИТНИ	Магнитна възприемчивост при 300 K χ	10 ⁶ cm ³ /g	-0,49	Диамантния материал
ОПТИЧЕСКИ	Коефициент на пропускане на светлината /прозрачност/ κ	%	98	Минимални загуби на светлинна енергия поради отразяване и поглъщане
	Коефициент на пречупване на светлината: n изкуствен $D, \lambda = 656\text{nm}$	-	2,4099	Възможности за използване в интегралната оптика, например като вълновод
	изкуствен $D, \lambda = 580\text{nm}$		2,4142	
	естествен $D, \lambda = 580\text{nm}$		2,4167	
изкуствен $D, \lambda = 400\text{nm}$		2,465		
ХИМИЧЕСКИ	Химически инертен материал - не взаимодейства с киселини и основи, освен в присъствие на окислител и при повишени температури			

ност в комбинация с малка фрикция.

ж/ са най-прозрачните във видимата област на електромагнитния спектър и с висок коефициент на пречупване на светлината.

Качествата по т./а/ и /б/ позволяват диамантени компоненти да се използват при екстремални условия - например в двигатели с вътрешно горене, реактивни и ракетни двигатели, атомни реактори, кратери на вулкани и т.н. Качествата по т./г/ определят диамантените електронни прибори като най-мощни от досега познатите други високоволтови и силови електронни полупроводникови прибори. Качествата по т./е/ очертават диаманта като перспективен за мехатрониката, а по т./ж/ - за оптоелектрониката.

4. Изключителният интерес

Ето някои сведения за научно-техническия, стопански и потребителски интерес към диаманта като материал за ново поколение полупроводникови компоненти.

4.1 През 1995 г. върху изследването, получаването, свойствата и приложението на диамантени материали се е работило в около 1000 на брой научно-изследователски лаборатории в целия свят - включително в най-големите и най-известните в САЩ и Япония.

4.2 Инвестирани са значителни средства не само от такива големи американски корпорации като Motorola, IBM, Westinghouse, Lockheed Missiles and Space, Applied Science and Technology, Micron Semiconductors, но и от специализирани се вече американски компании изцяло в диамантения бизнес като Diamonex, SI Diamond Technology и др.

4.3 Огромен брой патенти отразяват вековния интерес на хората към получаването на изкуствени диаманти. Годишното увеличение на патентите през последните 40 години показва два пика: около средата на 60-те години е последица от първите успешни експерименти за синтез на диаманти, а вторият пик - около средата на 90-те години отразява интересът към диаманта като нов материал за полупроводниковата техника.

4.4 След 1992 г. започна провеждането на две ежегодни научни конференции - една Европейска и една Световна, които са посветени изцяло на проблемите на диаманта, заедно с други неперидични международни научни срещи по същите проблеми.

4.5 Макар досега да е нямало научно списание, посветено на някой от високотемпературните полупроводници, от 1992 г. едновременно се появиха две международни списания с изцяло "диаман-

тена тематика"- Diamond and related materials (Холандия) и Diamond films and technology (Япония).

5. Диамантената технология

Реализацията на диамантени електронни, оптоелектронни, сензорни и мехатронни компоненти като технологична задача се разделя на две части: израстване на синтетични диаманти и обработката им във вид на чипове.

Фазовата диаграма на системата Диамант-Графит е представена на фиг. 6. От нея се вижда, че за получаването на синтетични диаманти са необходими много високи температури и особено високи налягания, обясняващо и високата цена на диамантената технология. Освен това, при извънредно бавния растеж на диамантените кристали незначителни отклонения от точните технологични параметри на синтеза има за резултат графит, вместо диамант. Накрая, дори да се осъществи диамантен синтез, големината на получените кристали не надминава 2-3 μm . Като се добави и обстоятелството, че общ недостатък на естествените и синтетичните обемни диаманти представлява неконтролируемото съдържание на примеси и дефекти в тях става ясно, че триизмерните диаманти не представляват практически интерес за полупроводниковите технологии - макар все още да се провеждат някои експерименти с тях.

Задачата за синтеза на диаманти обаче се опростява значително към снижени температури и налягания /дори под атмосферното/, ако се сведе до получаване на диамантени слоеве върху подходящи подложки като например Si, SiC, BN, Ni, BeO, Cu и др. Най-разпространен метод в този случай е химическото отлагане от газова фаза / CVD/, прилагано вече в различни варианти като LPCVD, PECVD и др., включително хомоепитаксиално и хетероепитаксиално израстване на диамантени слоеве с монокристална или поликристална структура, известни и под наименованието "диамантеноподобни". Обзор на български език е публикуван в [1] .

6. Диамантена полупроводникова електроника

Като изходен материал в производството на диамантени полупроводникови чипове се използват стандартни полупроводникови пластини с диаметър до 8 инча с отложени D слоеве върху лицевата им повърхност с дебелина до няколко стотици микрона и определен допуск в параметрите /концентрация на дефекти, успоредност на двете повърхности, гладкост на лицевата повърхност,

специфично съпротивление и др./

Като изходен материал за полупроводникови чипове могат да се използват и изцяло диамантени подложки, каквито са тези от т. нар. "бял диамант" с диаметър до 4 инча и дебелина до 1 mm, обявени в продажба през 1992 г. от американската компания Norton Co [2].

Прилагането на планарно-епитаксиалната технология за производство на силициеви електронни елементи и ИС в случая на диамантени, протича при незавършило решение на редица технологични проблеми. Това са трудности, свързани първо с легирането на диамантените слоеве - особено с N тип примеси и второ - с тяхното ецване, съответно поради крайно плътната кристална решетка и поради химическата инертност на диаманта. Първата трудност се преодолява чрез използване на метода на йонната имплантация в комбинация с последващи температурни обработки, а втората - чрез методите на йонното и газовото ецване, както и чрез лазерен лъч. На трето място, труден е контролът на съдържанието на уловки в забранената зона на диаманта, които са в състояние да променят очакваната електропроводимост. Последната може да се променя и поради непълна йонизация на примесите в интервала от стабилни температури до около 100°C.

На четвърто място, технологичната обработка на диамантените чипове се затруднява от липсата на собствен окис на диаманта в качеството му на ЗАЩИТНО, МАСКИРАЩО или АКТИВНО покритие - така, както е при силиция и неговия собствен окис SiO₂. Редица резултати обаче показват, че интерфейсът D/SiO₂ е изключително съвършен и той се използва в технологията на структури от типа Метал-Окис-Диамант /MOD/.

Като постижение може да се посочи експериментално потвърдената възможност за селективно отлагане на диамантени покрития върху силициеви пластини с диаметър до 4 инча [3].

Контактът D/Метал може да бъде от Омов или Шотки тип. Той се счита за добре проучен [4,5] и се използва в технологията. Например, системите D/Ti-Au и D/Ti-Pt образуват Омов контакт, а системите D/Au и D/Al - Шотки контакт. На фиг. 7а е показана тест-структура за определяне на Волт-Амперните характеристики на контакта Поликристален D / Ti-Pt, получен чрез разпръскване. На фиг. 7б е показана Волт-Амперна характеристика на Омовия контакт D / Ti-Pt към нелегиран поликристален

диамант.

Диаграмата на следващата фиг. 8 дава представа, какви диамантени компоненти за полупроводниковата електроника в процес на разработка. Някои от тях се описват накратко по-долу.

6.1 Пасивни електронни компоненти

Фиг. 9 показва последователността от технологични процеси за формирането на диамантени монолитни резистори със специфично съпротивление $10 \cdot 20 \text{ Ohm.cm}$ и ширина под $10 \mu\text{m}$ без токови утечки към подложката [6]. Изходната структура /a/ представлява D слой със собствена проводимост, отложен в продължение на 20 h. чрез плазмен CVD процес върху друг слой от SiC. След това се отлага защитен слой от SiO_2 , който след фотолитография добива вида, показан на /b/. Както се вижда от /c/, по-нататък се провежда селективно отлагане на легиран с бор диамантен слой. Накрая слой от SiO_2 се отстранява и резисторната структура добива вида, показан на /d/. Друга технология за получаване на диамантени поликристални резистори е описана в [7].

В статията [8] са представени технологични и експериментални резултати за слоини диамантени кондензатори от типа Метал-Изолятор-Диамант /MID/. Като експериментални образци са използвани естествени диаманти, обработени електрохимично.

6.2 Активни електронни компоненти

Фиг. 10 илюстрира Шотки диод с подложка от поликристален D, а следващата фиг. 10б представя възможността за промяна на естеството на Волт-Амперната характеристика на прехода D/Метал чрез отгряване. [9].

Фиг. 11 показва I-V характеристика на диамантен PN преход, получен чрез имплантация [4].

Диамантен меза диод, формиран чрез имплантация на йони C^+ е представен в сечение на фиг. 12 заедно с технологичната възможност за ецване на "мезата" [10].

Един от първите /1992 г./ диамантени биполярни транзистори е от типа P^+PP^+ и е получен чрез последователно отлагане на три диамантени слоя с различна проводимост:

- долен и горен слой с висока концентрация на борните атоми /например $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;
- среден слой с ниска концентрация на борните атоми / 10^{16} cm^{-3} /.

Полеви транзистор с кръгова геометрия от типа Метал Изолятор Диамант / MID/, в който силно легираните области на сорса и дрейна са формираны с процес на йонна имплантация е докладван за първи път в [11]. В статията на Annamalai и сътр. [12] е описан полеви силициев транзистор, формиран върху диамантена подложка.

7. Диамантена мехатроника

Доскоро силициевите компоненти бяха единствените използвани в областта на мехатрониката като детайли за микропомпи, микродвигатели и др. Както обаче показват изследванията, полисилициеви ротори при 2500 оборота в минута още след 5 минутна употреба показват преждевременно износване поради големия коефициент на триене на силиция. Като алтернатива диамантени микроротори имат значително по-голям срок на износоустойчивост [13,14]. Ето основните етапи от технологичния цикъл на получаване на диамантени детайли съгласно [13] /фиг. 13/:

а/ като изходна структура за технологията се използва диамантена подложка, чиито повърхностен слой до дълбочина $0,1\mu\text{m}$ след йонна имплантация O^+ , 10^{16} cm^{-2} /добива аморфна структура и по-нататък се нарича "защитен слой";

б/ след хомоепитаксиален растеж на диамантен слой върху защитния слой, последният остава на дълбочина $1-2\mu\text{m}$ под повърхността на подложката /фиг. 13б/;

в/ с помощта на острофокусиран лазерен лъч от източник ArF се извършва гравирание на релефа на мехатронния детайл /фиг. 13в/;

г/ след нагряване в присъствие на кислород, въглеродът влиза в химическа реакция с кислорода с краен летлив продукт CO_2 /фиг. 13г/;

д/ чрез селективно ецване при обратна литография, мехатронните детайли се отделят от подложката, която остава годна за използване за следващ технологичен цикъл /фиг. 13д/. Готовите мехатронни структури с дебелина $13\mu\text{m}$ са показани на фиг. 13е.

8. Диамантена сензорика

Появата на диамантени електронни прибори съвпада с увеличавения интерес към производството на полупроводникови сензори, установен през последните няколко години. Независимо от очакването, че цената на диамантените сензори ще бъде по-висока от тази на досегашните силициеви и галиевоарсенидни сензори, по техни-

чески параметри те са недостижими.

Табл. 2 систематизира по литературни данни, кои диамантени сензори са разработени с готовност за производство. Фиг. 14 по казва структурата на диамантен сензор за йонизиращо лъчение [4]. Оригинално в тази конструкция е наличието на инжекционен контакт /долния електрод/, за да се избегне ефекта на поляризацията, когато дължината на пробега на йонизиращите частици е по-малка от дебелината на сензора.

9. Диамантена оптоелектроника

Нелегирият диамант е идеалният материал за направа на фотосъпротивления, защото гарантира времеконстанти в пикосекундния обхват [20].

Диамантени фотодиоди със структура Метал-Полупроводник-Метал MSM са изучени в [21,22], а излъчвателни - в [23].

Фотонни ключове се докладват в [24], а фотонни прозорци за инфрачервено и СВЧ излъчване са изследвани в [25].

Голямоформатно дисплей устройство ($3,84 \times 2,88 \text{ m}^2$), съставено от 3072 на брой диамантени сегмента е описано в [26]. Принципната структура на всеки отделен сегмент е илюстрирана на фиг. 15.

10. Интегрални диамантени схеми

От предшестващото изложение следва, че се очаква появата на диамантени монолитни аналогови и цифрови ИС, както и хибридни ИС; вече има съобщения [27] за производството на диамантени хибридни модули с разсейвана мощност 200 W/cm^2 . Високите стойности на допустимите напрежения и токове от Табл. 1 позволяват значително намаляване на минималния технологичен размер на диамантените интегрални елементи спрямо досегашните силициеви и галиевоарсенидни интегрални елементи. И нещо съвсем ново - предвид на особеностите на атомната диамантена връзка, обсъдени в т.2 се очаква основната интегрална структура да бъде от типа "вакуумна полупроводникова" [28,29], представа за която може да се получи от фиг. 14. Това означава, че електрони в диамантени микронни структури се излъчват от катода чрез полева /тунелна/ емисия и достигат до анода без ограниченията за насищане на дрейфовата скорост при обикновените полупроводникови прибори и ИС. В резултат, граничната честота се очаква да достигне стотици гигагерца.

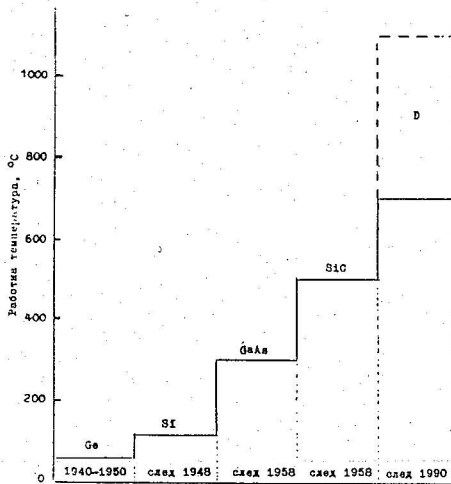
11. Заклучение

Като материал диамантът предлага изключително съчетание от качества за приложение в електрониката, мехатрониката, сензориката и оптоелектрониката. Новото поколение диамантени полупроводникови компоненти се характеризира с най-висока функционалност и най-голяма надеждност.

По-нататъшната научно-изследователска дейност в областта на диамантената полупроводникова техника е насочена към решаването на някои все още съществуващи проблеми по формирането на диамантени чипове с предварително зададени параметри. Бъдещите диамантени електронни полупроводникови прибори и ИС по конструкция се очаква да бъдат вакуумни, а по предназначение – мощни, бързодействащи, температурно и радиационно устойчиви.

Таблица 2

Диамантени сензори	Лит.източник
за механично напрежение	[15]
за налягане	[16]
пиезорезисторни	[17]
термисторни	[3]
за температура $20+1000^{\circ}\text{C}$	[18]
за дебит на флуиди	[19]
за йонизиращи частици	[4]

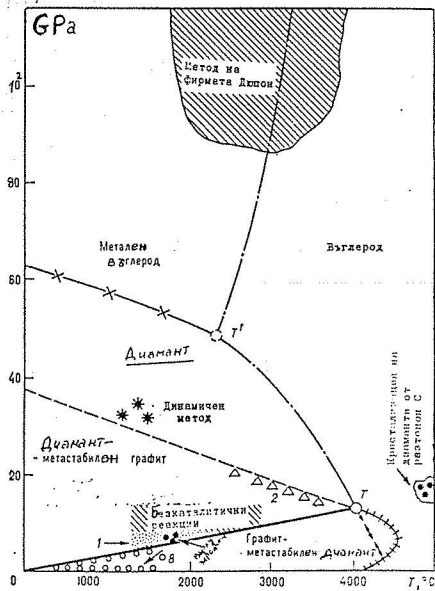


Фиг. 1

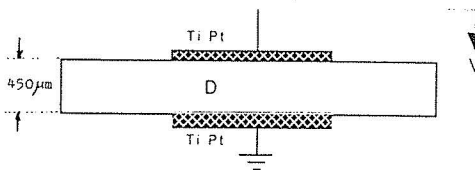
Монокристални полупроводникови материали – начални години на интензивни изследвания за приложение в прибори и ИС

Литература

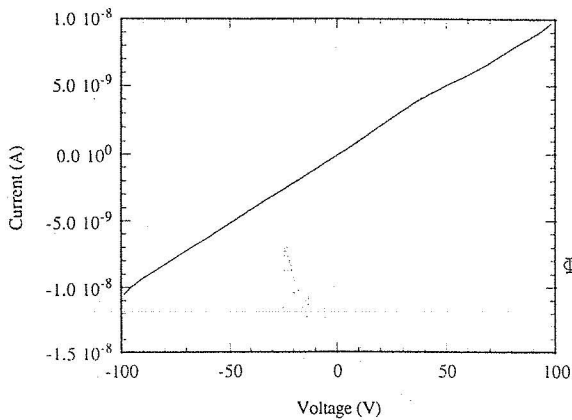
1. Г.Д.Бешков, *Електроника и електротехника* 5-6,38,1994.
2. *Electron Design* No.6,23,1992.
3. W.Hanni et al., *Thin Solid Films* 236,87,1993.
4. L.S.Pan et al., *Diamond Films and Technology* 2,99,1992.
5. K.Das et al., *Thin Solid Films* 212,19,1992.
6. J.L.Davidson et al., *J.Electrochem.Soc.*141,3522,1994.
7. L.M.Edwards and J.L.Davidson, *Proceedings 1992 Int.Symp. on Microelectronics*,35,1992.
8. M.Marchywka and D.Moses, *IEEE Trans.Electron Dev.*ED-41, 1265,1994.
9. G.Sh.Gildenblat et al.,*Proc.Fall.1989 MRS,Boston* 162,297 1989.
10. M.W.Geis et al., *IEEE EDL* 12,456,1991.
11. C.R.Zeisse et al., *IEEE EDL* 12,602,1991.
12. N.K.Annamalai et al., *IEEE Trans.Nucl.Sci.*40,17,1993.
13. J.D.Hunn and C.P.Christensen, *Solid State Technology* No. 12,57,1994.
14. E.Jansen, *Diamond Films*'95.
15. G.Zuao et al., *Mater.Res.Soc.No.*11,431,1992.
16. J.L.Davison et al.,*Int.Soc.Opt.Eng.*2105,26,1993.
17. I.Taher et al., *Sensors and Actuators* A45,35,1994.
18. M.Aslam et al., *Int.Soc.Opt.Eng.*1694,184,1992.
19. C.D.Ellis, *IEEE Solid State Sensors and Actuators Workshop* 191,132,1990.
20. F.Foulon et al., *Diamond Films* 95.
21. S.Salvatori et al., *Diamond Films* 95.
22. R.B.Jackman et al., *Diamond Films* 95.
23. N.Enjimori et al., *Jpn.J.Appl.Phys.*1,30,1728,1991.
24. M.D.Pocha and W.W.Hoper,*Int.Soc.Opt.Eng.*1378,2,1990.
25. M.C.Costello et al., *Diamond and Related Materials* 3,1137,1994.
26. T.Hase et al., *J.Inst.Telev.Eng.Jpn.*42,No.10,1112,1988.
27. B.Fiegl, *Hibrid Circuits* No.35,15,1994.
28. S.Iannazzo, *Solid St.Electronics* 36,301,1993.
29. Н.Велчев, *Технология, конструкция и физика на полупроводникови прибори и интегрални схеми*, изд.на ПУ, Пловдив,1993.



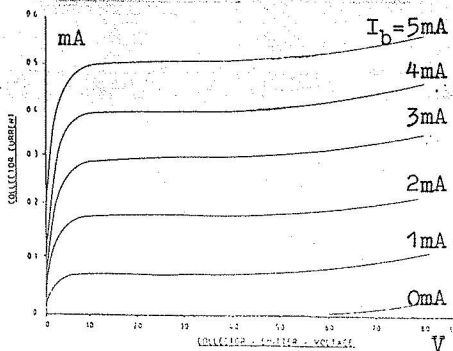
Фиг. 6



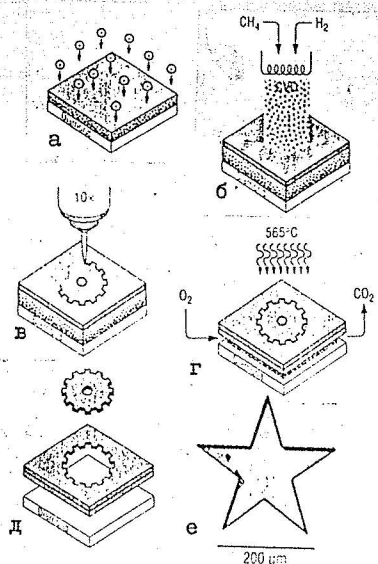
Фиг. 7а



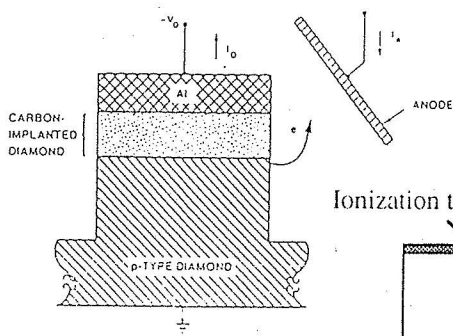
Фиг. 7б



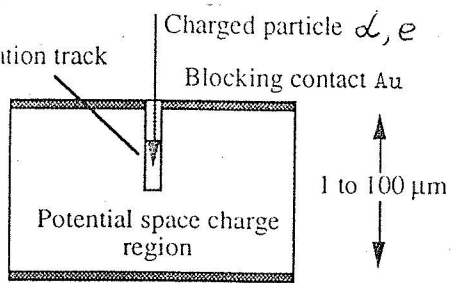
Фиг. 11



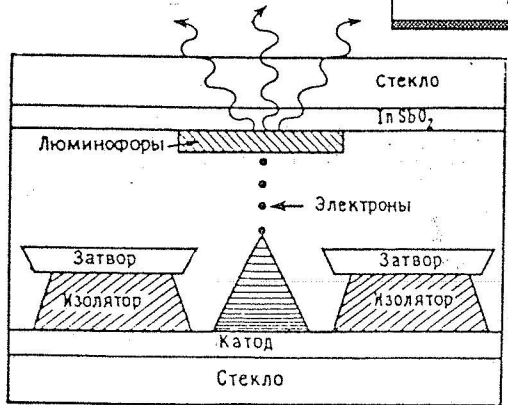
Фиг. 13



Фиг. 12



Фиг. 14



Фиг. 15