

## 99,99999999% zuiver silicium

Chips voor elektronica worden gemaakt van dunne ronde schijven zeer zuiver silicium, wafers genoemd. Het benodigde silicium wordt gewonnen uit de steensoort kwartsiet. Hieruit kan silicium worden verkregen met een zuiverheid van ruim 98%. Dit wordt metallurgical-grade silicium (MGS) genoemd. MGS dient als grondstof voor de bereiding van electronical grade silicium (EGS), dat een zuiverheid heeft van 99,99999999%. Het productieproces van EGS uit MGS staat in de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort in een onvolledig blokschema weergegeven. In reactor R1 reageert MGS met HCl. Hierbij wordt het silicium uit MGS omgezet tot  $\text{SiHCl}_3$  en waterstof. Het HCl reageert hierbij volledig.

- 2p 17 Geef de vergelijking voor de reactie van Si (uit MGS) en HCl tot  $\text{SiHCl}_3$  en waterstof.

Behalve  $\text{SiHCl}_3$  en waterstof ontstaan nog allerlei andere reactieproducten in R1. De voornaamste reactieproducten en hun kookpunten staan vermeld in tabel 1. De siliciumverbindingen die in R1 worden gevormd, hebben verschillende kookpunten. Dit kan worden verklaard aan de hand van de sterkte van de bindingen tussen de moleculen. Tussen de moleculen van een aantal van de in tabel 1 genoemde stoffen is een dipool-dipoolbinding aanwezig. Deze binding wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van één of meer polaire Si-Cl atoombindingen.

**tabel 1**

Atoomsoorten in MGS	Kookpunt (K)	Reactieproduct na reactie met HCl	Kookpunt (K)
Si	3538	$\text{SiH}_3\text{Cl}$	243
		$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	281
		$\text{SiHCl}_3$	306
		$\text{SiCl}_4$	331
Al	2792	$\text{AlCl}_3$	466
Fe	3134	$\text{FeCl}_2$	1296
		$\text{FeCl}_3$	589

- 2p 18 Leg uit bij welke van de in tabel 1 genoemde siliciumverbindingen dipool-dipoolbindingen tussen de moleculen aanwezig zijn in de zuivere stof.
- 2p 19 Leg uit welke soort binding(en) tussen de moleculen van de siliciumverbindingen de grootste bijdrage levert (leveren) aan de hoogte van het kookpunt.

De in R1 ontstane stoffen  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  en  $\text{FeCl}_3$  worden in R1 al direct afgevoerd als afval. Het mengsel van gassen en vloeistoffen dat overblijft, wordt in S1 gedestilleerd bij 308 K. In alle destillatiestappen in dit proces komt (komen) de stof(fen) met het laagste kookpunt boven uit de destillatiekolom.

In S2 wordt het uit S1 afkomstige mengsel gedestilleerd bij 303 K, waardoor zeer zuiver  $\text{SiHCl}_3$  wordt verkregen.

In reactor R2 wordt het  $\text{SiHCl}_3$  met waterstof weer omgezet tot gasvormig silicium en  $\text{HCl}$ . In R2 vindt dus de omgekeerde reactie plaats van R1. Het silicium rijpt hierbij op een kristallisatiekern van zeer zuiver silicium. Zo ontstaat een staaf vast silicium (EGS).

$\text{SiHCl}_3$  reageert in R2 echter ook met het in R2 gevormde  $\text{HCl}$ , waarbij  $\text{SiCl}_4$  en  $\text{H}_2$  ontstaan. In R2 reageert niet al het  $\text{SiHCl}_3$  met  $\text{H}_2$ , waardoor slechts een rendement van 30% wordt behaald.

In S3 wordt het gasmengsel afkomstig uit S2 en R2 gebracht. In S3 worden waterstof en  $\text{HCl}$  gescheiden van de siliciumverbindingen. De siliciumverbindingen worden weer teruggevoerd in het proces.

In S4 worden waterstof en  $\text{HCl}$  van elkaar gescheiden, waarna ze elk worden teruggevoerd in het proces.

Het  $\text{SiCl}_4$  afkomstig uit S1 wordt niet teruggevoerd in het proces.

In het proces wordt geen  $\text{H}_2$  van buiten aangevoerd.

- 5p 20 Vul het blokschema op de uitwerkbijlage aan door in het blokschema de ontbrekende pijlen te tekenen. Geef bij alle pijlen de ontbrekende stofstromen aan met de volgende nummers:

1	$\text{SiH}_3\text{Cl}$	4	$\text{SiCl}_4$
2	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	5	$\text{H}_2$
3	$\text{SiHCl}_3$	6	$\text{HCl}$

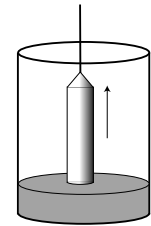
Het silicium (EGS) dat volgens dit proces ontstaan is, is nog niet bruikbaar als materiaal voor computerchips. De kristalstructuur bevat nog te veel onregelmatigheden.

Een van de meest schadelijke verontreinigingen in silicium voor chips is het element boor. De aanwezigheid van deeltjes boor heeft invloed op de roosteropbouw en de geleidbaarheid van het silicium.

- 2p 21 Geef twee aspecten waarom de aanwezigheid van boor gevolgen heeft voor de roosteropbouw van het silicium.

Om het gevormde EGS nog verder te zuiveren wordt het omgesmolten via het Czochralski-proces.

Men laat een kristal zeer zuiver silicium, de zogeheten kiem, neer op een hoeveelheid gesmolten EGS. Aan het oppervlak van de kiem stolt het silicium. Door het geheel langzaam omhoog te trekken, ontstaan uiteindelijk lange staven zeer zuiver silicium. Dit silicium is geschikt voor toepassing in computerchips.



Het stollingsproces zorgt voor extra zuivering van het silicium. De extra zuivering is te verklaren door de verschillende oplosbaarheden van een onzuiverheid in vast en vloeibaar silicium. Aan het grensvlak tussen vast en vloeibaar silicium stelt zich namelijk een verdelingsevenwicht in.

De waarde van de evenwichtsconstante  $K$  voor dit verdelingsevenwicht kan worden berekend volgens:

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

Hierin is  $C_s$  de concentratie in mol  $L^{-1}$  van de onzuiverheid in vast silicium en  $C_l$  de concentratie van de onzuiverheid in vloeibaar silicium.

Voor enkele onzuiverheden in silicium zijn de waarden van  $K$  vermeld in tabel 2.

**tabel 2**

Element	Al	As	B	C	Cu	Fe	Sb
$K$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Uit tabel 2 is af te leiden hoe groot het gedeelte van een aanwezige verontreiniging is, dat in het vaste silicium terecht komt.

- 2p **22** Leg uit van welk element uit tabel 2 het grootste gedeelte wordt verwijderd uit het silicium als gevolg van het Czochralski-proces.

Het silicium dat in het Czochralskiproces wordt ingevoerd, bevat minder dan 1 deeltjes-ppb boor. Eén deeltjes-ppb is één deeltje onzuiverheid per  $10^9$  deeltjes. Een nadeel van het Czochralskiproces is dat voor een goede kwaliteit van de siliciumstaven, niet al het vloeibare silicium kan worden gekristalliseerd. Dit komt doordat gedurende het proces, de concentratie van de vervuiling in het vloeibare silicium stijgt.

- 3p **23** Bereken vanaf welke concentratie in mol  $L^{-1}$  boor in vloeibaar silicium het gehalte boor in de siliciumstaaf boven de 1,0 deeltjes-ppb komt. De dichtheid van vast silicium bij de smelttemperatuur bedraagt  $2,2 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ .

