

3.1.4. Werkstoffe für elektronische und optoelektronische Bauelemente

Von G. BAUER und H. KRENN

Kurzfassung von G. STERK

Die Entwicklung und der Markt mit *elektronischen Funktionswerkstoffen* befindet sich in einer raschen Fort- und Aufwärtsentwicklung.

Der Wert der 1986 in der westlichen Welt (USA, Japan, EG) erzeugten Werkstoffe für die Elektronik wird mit rd. 14 Mrd. ECU angegeben*, das entspricht rd. 205 Mrd. öS. Das durchschnittliche jährliche Wachstum dieses Marktes wird für die Zeit 1986 bis 1998 mit 12% angenommen. Damit stehen die Materialien für die Elektronik an zweiter Stelle der Wachstumserwartungen aller „Fortgeschrittenen Materialien“, hinter den strukturellen Keramiken mit 13,9%. Demgegenüber wird die durchschnittliche Wachstumsrate aller „Fortgeschrittenen Materialien“ mit 6,4% angenommen.

Japan und USA sind die Hauptverbraucher der elektronischen Funktionswerkstoffe, mit einer nach wie vor steigenden Tendenz.

Zu den **elektronischen Funktionswerkstoffen** zählen einerseits *Elementhalbleiter*, insbesondere Silizium, Germanium usw. und andererseits *Verbindungshalbleiter* wie GaAs, InP, InAs, GaAlAs (III-V), CdTe, CdS, HgCdTe (II-VI), zu deren Synthese metallische und nichtmetallische Elemente wie Gallium, Indium, Arsen, Cadmium und Tellur verwendet werden.

Alle elektronischen Funktionswerkstoffe erfordern hohe Reinheitsgrade, wie z.B. Electronic-Grade Silizium von 5 N bis 9 N (99,999% bis 99,9999999%). Daher kommt den einschlägigen Raffinationsverfahren eine große Bedeutung zu.

Der Halbleiter-Markt wird nach wie vor von Silizium dominiert mit einem Bedarf von etwa 5.000 t electronic-grade Silizium pro Jahr, zu dem noch solar-grade Silizium kommt. Silizium ist im Bereich der Standard-Elektronik (Konsum, Verkehr, Datenverarbeitung) nach wie vor unbestrittener Spitzenreiter, obgleich sich mit Verbindungshalbleitern, besonders im Bereich der Optoelektronik und Solartechnik, neue Wege öffnen. Alle anderen Grundstoffe werden in viel geringeren Mengen (etwa 120 t Germanium/Jahr, 25 t Gallium, Arsen und Iridium pro Jahr), jedoch mit hohen Steigerungsraten benötigt.

*) Siehe Tabelle 1 auf Seite 14.

In einer Studie aus 1989 des japanischen MITI (Ministry for International Trade and Industry) werden die Metalle Gallium und Indium als Schlüsselmetalle für diese Hochtechnologie bezeichnet. Um die Abhängigkeit Japans vom Import der Rohmaterialien zu verringern (Lieferland insbesondere China), wurde vom MITI ein eigenes Recycling-Programm für Gallium und Indium initiiert.

In der Tabelle 5 sind die wichtigsten Roh- bzw. Grundstoffe für elektronische Funktionswerkstoffe und ihre bedeutendsten Verwendungen angeführt.

Element/Grundstoff	Verwendung
Silizium, kristallin	Waferproduktion (Halbleiterindustrie)
Silizium, polykristallin	Solartechnik (Solarzellen)
Galliumarsenid (GaAs)	Lichtemittierende Dioden, Halbleiterlaser, integrierte Schaltungen, Bauelemente für Optoelektronik und Mikrowellentechnik
Gallium, Arsen, Indium	Halbleiterindustrie
Germanium	Optoelektronik (Infrarot-Optik und -Sensorik), Katalysatoren zur Polyesterherstellung
Künstliche Mischkristall-Halbleiter aus Al, Ga, In, P und As	Optoelektronik, Laser, LED, Detektoren
Schwermetallfluoride	Glasfasern im mittleren IR-Bereich
Diamant-Dünnschicht, Berylliumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid	Substratmaterialien, Vergütung von Werkzeugen

Tabelle 5: Die wichtigsten Roh- und Grundstoffe für elektronische Funktionswerkstoffe und ihre bedeutendsten Verwendungen

Silizium ist derzeit der bedeutendste Roh- bzw. Grundstoff sowohl für elektronische Bauelemente (electronic-grade Silizium, kristallines Silizium) als auch in der Optoelektronik (polykristallines Silizium). Bei den Halbleitermaterialien kommt dem *kristallinen Silizium* mit einem Anteil von rd. 90% an allen verwendeten Materialien eine Schlüsselrolle zu. Weltweit beträgt der Verbrauch an kristallinem Silizium als Funktionswerkstoff in der Halbleiterindustrie (Waferproduktion) etwa 5.000 t (1988). An die dazu verwendeten Rohstoffe werden allerdings, wie bereits ausgeführt, sehr hohe Qualitätsanforderungen gestellt (5–9 N).

Polykristallines Silizium wird vor allem in der Solartechnik zur Erzeugung von Solarzellen verwendet. Der Verbrauch an polykristallinem Silizium belief sich 1989 weltweit auf 10.800 t. Silizium ist ein gutes Beispiel dafür, wie die Umwandlung eines Primärrohstoffes zu einem Hochleistungs-Funktionswerkstoff der Elektronik immer größere Marktanteile erobert, bei vernachlässigbaren Tonnagen, die im Subprozentbereich des insgesamt gewonnenen Rohmaterials liegen.

Galliumarsenid (GaAs) hat als Verbindungshalbleiter einige wesentliche Vorteile gegenüber Silizium: schnellere elektronische Bauelemente, größerer Störspannungsabstand, höhere thermische Belastbarkeit, direkte Wechselwirkung mit Photonen. Letzteres bedingt die Anwendung in der Optoelektronik als Lichtemitter (lichtemittierende Dioden, Halbleiterlaser). Als Nachteil sind die höheren Kosten anzuführen. Ein bedeutender Wachstumsbereich liegt in der Verwendung von GaAs in Satelliten-Empfangsantennen. Im Jahre 1988 wurden lediglich rd. 5 t Gallium für die GaAs-Waferproduktion verbraucht.

Der prognostizierte hohe Verbrauchszuwachs an Gallium und Arsen für die GaAs-Elektronik, der schon seit längerem zu einem Engpaß bei Gallium führen sollte, ist bisher nicht eingetreten und ist in absehbarer Zukunft auch nicht zu erwarten.

Der Weltbedarf an **Gallium** für elektronische und optoelektronische Bauelemente lag 1988 bei rd. 25 t, der Gallium-Elektronik-Markt erreichte dabei aber nur einen Wert von 2 Mrd. US-\$. Rund 90% des Galliums fällt als Nebenprodukt bei der Aluminiumgewinnung an, die restlichen 10% bei der Zinkverhüttung. Bemerkenswert ist, daß die Recyclingfähigkeit von Gallium mit bis zu 60% angegeben wird.

Derzeit finden weniger als 1% des Weltverbrauches an **Arsen** im Ausmaß von 25.000 t für Halbleiterzwecke Verwendung. Allerdings werden auch hier hohe Reinheitsgrade gefordert. Selbst bei steigendem Bedarf an As bei der Halbleitererzeugung ist ein Engpaß bei der Versorgung nicht zu erwarten.

Indium ist ein bedeutender Rohstoff in der Halbleiterindustrie und bei optoelektronischen Bauelementen. Der Weltbedarf an diesem Metall lag 1987 mit etwas weniger als 120 t erheblich über demjenigen von Gallium.

Germanium wird vornehmlich in der Optoelektronik zur Herstellung von optischen Fasern, IR-Bildwandlern und Kernstrahlungs-Detektoren sowie als Katalysator bei der Polyester-Herstellung verwendet. Neuerdings werden Technologien entwickelt, Germanium auch als Legierungselement bei der Herstellung elektronischer Bauelemente (Si/SiGe) zur Erhöhung der Schaltgeschwindigkeit einzusetzen (Ultrahochvakuum-CVD-Verfahren). Bei einem Weltbedarf von 120 t im Jahre 1987 entfielen rd. 55 t auf IR-Bildwandler für militärische Zwecke und nur 25 t auf optische Fasern.

Phosphor findet ebenfalls in der Optoelektronik, und zwar in Verbindungen für Emittier- und Detektormaterialien, Verwendung. Bei Phosphor besteht kein Ressourcenproblem, sondern allein eines der Reinigung.

Eine große Bedeutung kommt den **alternativen Materialien in der Optoelektronik** (Photovoltaik und Photonik) zu. Die **Photovoltaik** behandelt die möglichst effiziente Umwandlung von sichtbarer bzw. infraroter Strahlung durch unterschiedlich dotierte Halbleiterstrukturen (pn-, pin-Strukturen), wobei neben der Ladungsträgererzeugung auch die Ladungsträgertrennung nach ihrem Vorzeichen (Elektronen und Defektelektronen) eine wesentliche Design-Grundlage darstellt. Die **Photonik** umfaßt die Erzeugung kohärenter Strahlung durch Halbleiterlaser, deren Übertragung über Lichtleiterfasern (Glasfasern), deren Auffrischung durch Repeater und schließlich deren Empfang durch geeignete (empfindliche und schnelle) Detektoren.

Datenraten von 1 bis 10 Giga-Bits erfordern Trägerfrequenzen im Infrarot-(Tera-Hertz)-Bereich, sehr schnell modulierbare Halbleiter-Emitter, disperions- und nahezu dämpfungsfreie Glasfasern sowie empfindliche Detektoren.

Die Materialien, die zur Erzeugung, Modulation, Fortleitung und Detektion dieser hochfrequenten Strahlung geeignet sein müssen, kommen in der Natur nicht vor, sondern sind künstliche Mischkristalle aus drei oder vier Konstituenden der III. und V. Gruppe des Periodensystems.

Ein weiterer Trend in der Entwicklung wird die Züchtung von *optisch nicht linearen bzw. bistabilen Materialien* sein, die mit geringeren Lichtintensitäten als bisher zwischen zwei metastabilen Zuständen (z.B. größerer und kleinerer Transmission) umgeschaltet werden können. Bistabile Materialien können Anwendung in *optischen Computern* finden.

Die Photonik spielt im Telekommunikationsbereich eine zunehmend wichtigere Rolle. Optische Übertragungsleitungen sind billiger, mechanisch robuster und übersprechssicherer als herkömmliche Datenübertragungsleitungen.

Für die Transmissionsminima der Absorption in Glasfasern kommt als Lichtquelle InGaAsP im Bereich zwischen 1,3 und 1,55 μm und als Empfängermaterial In_{0,53}Ga_{0,47}As bis zu 1,7 μm in Frage. Für die Optoelektronik ist mit diesen quaternären und ternären Verbindungen als Substratmaterial InP erforderlich. Hinsichtlich der benötigten Ressourcen ergibt sich daher folgende Übersicht:

- Faser	Si
- Laser, LED	Al, Ga, In, P, As
- Detektor	In, Ga, As

In absehbarer Zeit ist zu erwarten, daß optoelektronische IC's (OEIC's) eine zunehmende Rolle spielen werden. Für derartige Systeme müssen Lichtwellenleiter realisiert werden. Wegen der bereits ausgefeilten Si-Technologie bieten sich Si-Wellenleiter, die durch Strukturierung auf Si-Wafern hergestellt werden, an, aber auch anorganische Verbindungen wie Si₃N₄, Si-O-N, Ta₂O₅, ZnO, Nb₂N₅ usw.

Beträchtliche Arbeit wird in die Realisierung von längerwelligen Lasern gesteckt, für die dann auch geeignete Glasfasern gesucht werden müssen. Als Lasermaterialien werden sowohl III-V(InAs-Basis)- als auch II-VI(HgCdTe)- und IV-VI-Materialien (PbEuSe-S, PbSrS usw.) getestet. Als Glasfasern im mittleren IR-Bereich eignen sich sowohl Schwermetallfluoride wie BaF₂, ZrF₂, HfF usw. als auch Chalcogenid-Fasern.

Von nicht zu unterschätzender Bedeutung sind auch die *Substrat-Verpackungs- und Passivierungsmaterialien*. Sie tragen nicht nur wesentlich zur Funktionstüchtigkeit der Halbleitermaterialien bei, sie beeinflussen auch maßgebend die Wirtschaftlichkeit der Herstellung von Bauelementen.

In der monolithischen Schaltungsintegration ist das elektronisch *aktive* Medium im wesentlichen nur die Oberfläche (Dicke: 2-3 μm) des Trägermaterials. Die Bauelemente existieren nicht mehr in diskreter Form, sondern sind Teil des Substrats und direkt aus ihm entstanden. Bei der Schichtschaltungstechnik (Hybrid-Technologie) werden Leiterbahnen in Siebdruck- oder Aufdampftechnik und *chip Carrier* durch geeignete Löt- und Klebeverbindungen auf das Substrat aufgebracht.

Die Entwicklung geht auch in Richtung von *Sandwich*-Substraten mit abwechselnd elektronisch aktiven und isolierenden Schichten, um die Integration vom Zweidimensionalen in die dritte Dimension zu erweitern. Bei den Substratmaterialien spielen als Funktionswerkstoffe Keramik, Plastik und in Zukunft auch Diamant eine wichtige Rolle. Seit Beherrschung des Niederdruck-Methan-Prozesses zum Niederschlagen von kristallinen Diamantfilmen auf Trägermaterialien wie Silizium, zeigt sich eine deutliche Zunahme des Diamantbedarfs in der Halbleitertechnologie.

Andere Substratmaterialien wie Berylliumoxid, Aluminiumoxid und Aluminium-Nitrid scheinen in Zukunft eine breitere Verwendung zu finden. Vor allem weist Aluminium-Nitrid einen dem Silizium vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei relativ hoher thermischer Leitfähigkeit (200 W/mK) auf, der zu kleineren mechanischen Spannungen beim Abkühlen von den üblicherweise hohen Prozeßtemperaturen führt.

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von atomar *scharfen* Heteroübergängen zwischen verschiedenen Materialien ist heute Gegenstand einer intensiven Grundlagenforschung und verspricht die Entwicklung neuartiger, schnellerer elektronischer Bauelemente sowie die Möglichkeit der gemeinsamen Integration von konventioneller VLSI-Elektronik und Optoelektronik auf ein und demselben Trägersubstrat.

Bei der Verkapselung elektronischer Schaltungen spielen derzeit Plastik- und Keramikmaterialien sowie Metallgehäuse die wichtigste Rolle. Insbesondere Keramiken werden als Substrat- und Verpackungsmaterial für hochqualifizierte Bauelemente an Bedeutung gewinnen.

Zu den trendbestimmenden neuen *Technologien in der Mikroelektronik* gehören neue Abscheideverfahren aus der Gas- oder Flüssigphase (Vapor Phase Deposition: CVD, PECVD, MOCVD, Liquid Phase Epitaxy) und neuartige Epitaxieverfahren im Ultrahochvakuum (Molekularstrahlepitaxie).

Eine der wichtigsten Methoden zur kontrollierten Erzeugung sehr scharf definierter Kristallstrukturen ist die *Epitaxie*, das gerichtete und gezielte Aufwachsen eines Kristalls auf einer meist einkristallinen Unterlage. Besonders wichtig werden in absehbarer Zukunft die Hetero-Epitaxie-Verfahren sein, bei denen zwei unterschiedliche Stoffsysteme aufeinander wachsen. Um Interdiffusionen atomar dünner Schichten zu vermeiden, müssen Epitaxieverfahren bei tieferen Temperaturen entwickelt werden (Molekularstrahlepitaxie).

Im Hinblick auf die große Bedeutung der Mikro- und Optoelektronik für die Wirtschaft wurden *neue Marktstrategien in Europa* entwickelt. An dem Programm sowohl für die Bauelemente- als auch für die Subassembly-Industrie „*European Mass Manufacturing Applikation*“ (EMMA) beteiligen sich europaweit Firmen wie Thomson/SGS, Philips, AEG, Alcatel und GEC.

Literatur-Auswahl

- (1) Abschlußbericht des Arbeitskreises „Mikrostrukturen“ des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung, Wien 1990.
- (2) *Appropriate Technology – Problems and Promises*, ed. by JEQUIER, N., Development Center of the Organisations for Economic Cooperation and Development, Paris 1976.
- (3) Bericht der H.-Queisser-Kommission des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, BRD 1989.
- (4) JEQUIER, N., and BLANC, G.: *World Appropriate Technology – A Quantitative Analysis*, Development Center of the Organisations for Economic Cooperation and Development, Paris 1983.
- (5) MEYERSON, B. S.: Superschnelle Transistoren aus Silicium-Germanium; *Spektrum der Wissenschaft*, 5/1994.
- (6) *OECD-Science and Technology Indicators, Research Devoted to R&D*, Organisations for Economic Cooperation and Development, Paris 1984.
- (7) *Semiconductor International*, Jhrg. 1987, 1988.
- (8) *Solid State Technology*, vol. 30 (1987), vol. 31 (1988).
- (9) WEBER, L. und PLESCHIUTSCHNIG, J.: *Weltbergbaudaten*, Reihe A, Heft 3, 1988, Bundesministerium für wirtschaftliche Angelegenheiten, Wien.