

3. Diffusione molecolare

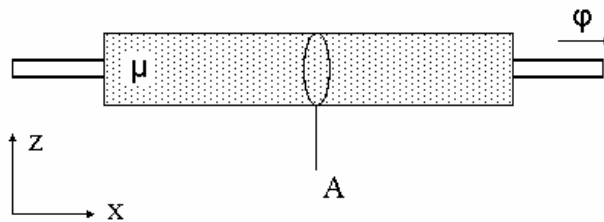
La diffusione molecolare è un processo mediante il quale si ha trasporto di particelle da una regione in cui esse sono presenti in alta concentrazione, verso una zona a più bassa concentrazione, in seguito al loro moto caotico. La differenza di concentrazione tra le due aree è spesso chiamata gradiente di concentrazione.

3.1 Legge di Darcy

In fluidodinamica, la legge di Darcy descrive il moto di un fluido in un mezzo poroso:

$$\varphi = -A \cdot \frac{k}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx}$$

In cui, prendendo a riferimento il campione in figura, φ è il flusso, A è la sezione del tubo riempito di materiale poroso, k è la conducibilità termica del mezzo, μ è la viscosità del mezzo, dP/dx è il gradiente di pressione. Il segno meno indica che il flusso è diretto in verso opposto alla direzione di aumento della pressione.



3.2 Legge di Fourier

Quando due corpi solidi vengono messi a contatto, vedi Fig. 1a, il calore fluisce dal corpo più caldo a quello più freddo. Da dati sperimentali, la temperatura tra i due corpi segue l'andamento riportato in figura 1b. Si osserva un salto di temperatura all'interfaccia tra i due corpi; ciò è il risultato di una resistenza termica di contatto, esistente tra le due superfici. La resistenza termica di contatto è definita come il rapporto tra questo salto e il flusso termico all'interfaccia. In accordo con la legge di Fourier, il flusso termico è definito dall'equazione:

$$Q = -k \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$$

Dove Q è il flusso termico, k è la conducibilità termica, A è l'area della sezione dell'interfaccia, e dT/dx è il gradiente di temperatura in direzione del flusso termico.

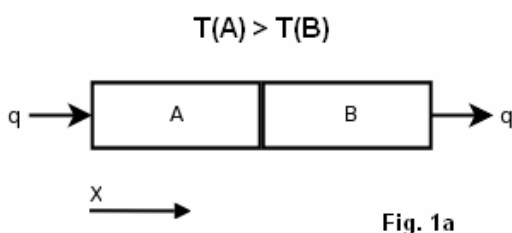


Fig. 1a

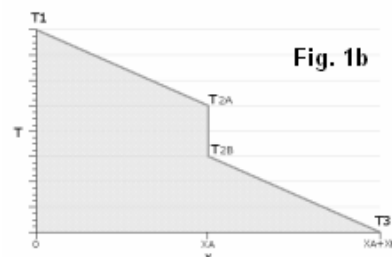


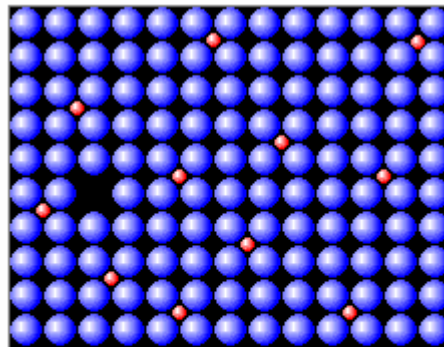
Fig. 1b

3.3 Diffusione allo stato solido

I fenomeni diffusivi sono fenomeni di migrazione di atomi o molecole all'interno della materia. Nei solidi le migrazioni atomiche sono molto lente (ostacolate dai legami), ma presenti. La presenza di vacanze facilita lo spostamento degli atomi nel cristallo. L'energia di attivazione (sufficiente ad innescare il processo diffusivo) dipende dalla disponibilità di spazio degli atomi per muoversi. Nelle strutture compatte occorre una maggior quantità d'energia affinché si abbia un processo diffusivo apprezzabile.

3.3.1 Meccanismo di diffusione nei cristalli puri

Il meccanismo di diffusione nei cristalli puri è l'autodiffusione. Si tratta di uno scambio di atomi o ioni della stessa specie del cristallo e avviene solo in presenza di vacanze.

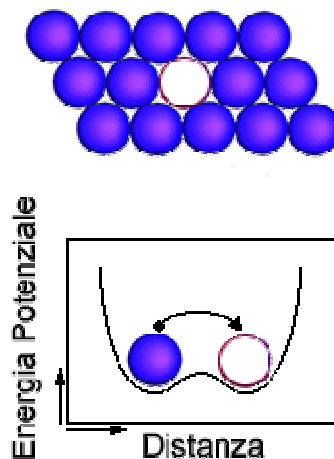


- Atomi del cristallo (A)
- Atomi interstiziali (B)

Nella figura precedente, gli atomi interstiziali (B) possono tutti muoversi e occupare qualsiasi altro interstizio, mentre gli atomi del cristallo (A) che possono muoversi sono solamente i quattro che circondano la vacanza.

3.3.2 Meccanismo di diffusione sostituzionale

Anche in questo caso la diffusione avviene solo in presenza di vacanze. Un atomo del solido si sposta ad occupare la vacanza vicina, a condizione che lo stesso abbia energia sufficiente da superare la barriera di potenziale che lo tiene fermo nella sua posizione.



Uno spostamento crea a sua volta un vuoto (vacanza) che può venire occupato da un altro atomo.

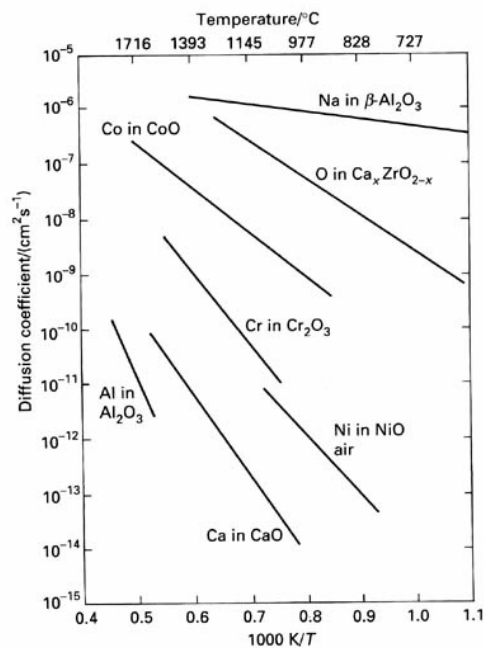
La diffusione è un processo dipendente in gran parte dalla temperatura. Viene attivato termicamente e con l'aumento della temperatura (ovvero l'aumento delle vibrazioni termiche) gli atomi all'interno del materiale si spostano con moto completamente casuale (moto Browniano).

La dipendenza della diffusione dalla temperatura è definita dalla seguente equazione di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}$$

In cui D è il coefficiente di diffusione (o diffusività), D_0 è un fattore costante, ΔQ è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas e T la temperatura in Kelvin. L'unità di misura per D è il cm^2/s .

Di seguito sono riportati alcuni andamenti della diffusività in funzione di T , per vari elementi:



3.3.3 Meccanismo di diffusione interstiziale

Movimento di atomi da un sito interstiziale (lacuna) ad un altro vicino. Avviene senza spostare permanentemente nessuno degli atomi del reticolo cristallino. La diffusione interstiziale è più rapida di quella sostituzionale poiché cade la necessità di avere una vacanza vicino. È sufficiente che l'atomo abbia energia necessaria a muoversi lungo i canali formati dall'allineamento degli spazi interstiziali vuoti. È anche facilitata per gli atomi di piccole dimensioni (es. H).

3.3.4 Meccanismo di diffusione lungo i bordi di grano

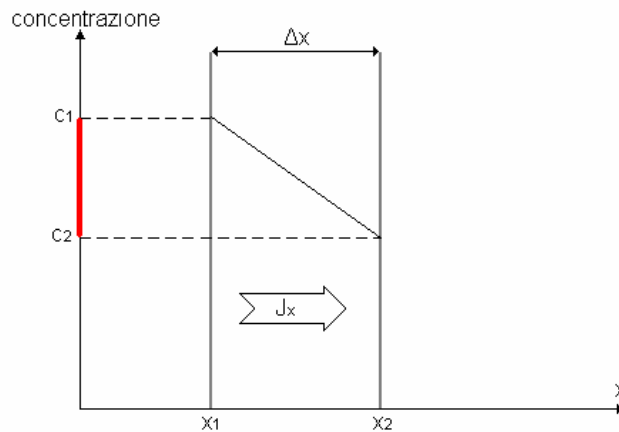
È caratterizzato da un'alta velocità per via di un maggior disordine atomico lungo i bordi e per la presenza di spazi vuoti sia nei metalli sia nei ceramici.

3.4 Prima legge di Fick

Diffusione in condizioni stazionarie, ovvero, il gradiente di concentrazione è indipendente dalla variabile temporale. Consideriamo due piani atomici paralleli x_1 e x_2 separati da una distanza Δx . La concentrazione di x_1 è c_1 e quella di x_2 è c_2 e supponiamo che sia $c_1 > c_2$. Per quanto detto finora, si genererà un flusso di elettroni dal piano x_1 diretto verso x_2 . Chiamiamo J_x il flusso di atomi e lo

definiamo come la quantità di atomi che attraversano una sezione unitaria, perpendicolare all'asse x , nell'unità di tempo. Allora la prima legge di Fick afferma che:

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}$$



Vediamo che unità di misura associare a J_x : come detto sopra, la diffusività D è espressa in cm^2/s , la concentrazione degli atomi C (volumica) è espressa in atomi/cm^3 e la coordinata spaziale x , in cm ; quindi:

$$J_x = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot \frac{\text{atomi}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1}{\text{cm}} = \frac{\text{atomi}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$$

3.5 Seconda legge di Fick

Di solito la diffusione avviene in condizioni non stazionarie, ovvero la concentrazione locale degli atomi diffusi nel materiale si modifica nel tempo. Supponiamo che la diffusività D non vari con la concentrazione; allora, come nel caso stazionario, tra due piani distanti Δx c'è una differenza di concentrazione $c_2 - c_1$ e tale concentrazione varia linearmente in funzione della coordinata spaziale x ; si produrrà allora un flusso di materia tra i due piani che tende ad eguagliare le concentrazioni. In condizioni non stazionarie, inoltre, l'intensità del flusso di materia diminuirà al passare del tempo, fino a quando non si raggiungerà, in ogni punto, la concentrazione di equilibrio c_e .

Si può dimostrare che l'aumento della concentrazione in un piccolo elemento di volume con spessore dx è uguale alla diminuzione del flusso attraverso questo elemento:

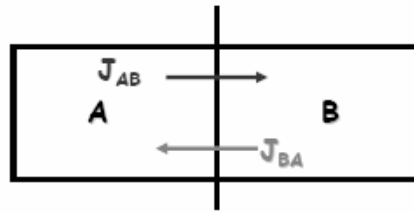
$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dJ}{dx}$$

Sostituendo a J_x l'espressione della prima legge di Fick, si ottiene la seconda legge di Fick:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{d}{dx} \left(-D \cdot \frac{dC}{dx} \right) \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Intuitivamente la seconda legge di Fick afferma che per tempi t sempre maggiori la curva di concentrazione tenderà ad uniformarsi assumendo un valore costante.

3.6 Coppie diffusive



Due zone con la stessa diffusività e lo stesso gradiente di concentrazione, vengono affiancate. Il risultato è una diffusione che avviene in entrambe i sensi, con due flussi J_{AB} e J_{BA} uguali in modulo.

3.7 Effetto Hartley-Kirkendall



Se si forma una coppia di diffusione con due materiali A e B, e il gradiente di concentrazione di A è molto maggiore di quello di B, A diffonde in B molto più rapidamente di quanto faccia B in A. La grande differenza nella velocità di diffusione dà luogo a un trasporto reale di materia attraverso l'interfaccia A-B. Il trasporto di materia può procedere con tale rapidità da provocare la distruzione del reticolo cristallino di A, rendendolo poroso.

3.8 Tecniche di drogaggio del silicio

Il drogaggio del silicio mediante diffusione termica viene normalmente eseguito in forni a gas fluente del tutto analoghi a quelli utilizzati per l'ossidazione termica. Anche qui è necessario un controllo accurato della temperatura poiché, a causa della dipendenza esponenziale del coefficiente di diffusione della temperatura stessa, un errore di pochi gradi può portare a sensibili variazioni nel valore di D , e quindi nel profilo di drogaggio che si vuole realizzare. Nella tecnologia planare il drogaggio per diffusione delle aree di silicio non protette dall'ossido si può eseguire mediante due operazioni successive: la predeposizione, in cui la quantità voluta di atomi di drogante viene introdotta in uno film spesso poche migliaia di Å alla superficie della fetta di silicio, ed il drive-in o diffusione vera e propria, in cui gli atomi di drogante, introdotti durante la predeposizione, vengono diffusi all'interno del semiconduttore in modo da ottenere i profili di concentrazione previsti nel progetto.

3.8.1 Predeposizione

Per introdurre la quantità fissata dal progetto di atomi accettori o donori, le fette di wafer vengono poste all'interno del reattore in quarzo, attraverso cui fluisce il gas portante (di solito azoto, cui si aggiunge una piccola percentuale di ossigeno) preventivamente arricchito di vapori contenenti l'elemento drogante che si desidera introdurre nel silicio. Le temperature tipiche di predeposizione sono di 900–1000 °C per le usuali operazioni di drogaggio, ma possono salire fino a 1200–1250 °C per predeposizioni "pesanti", quali quelle richieste dalle diffusioni di isolamento o dalla formazione degli strati sepolti. I tempi variano da qualche minuto ad alcune decine di minuti. Il principale accettore (drogaggio tipo n) per il silicio è il boro, che rappresenta quindi l'elemento più utilizzato nella tecnologia planare. Per quanto riguarda i principali donori (drogaggio di tipo p), il fosforo (P), l'arsenico (As) e l'antimonio (Sb) sono di normale impiego nella tecnologia planare.

Per quanto riguarda le sorgenti di drogante utilizzate nella predeposizione, queste sono costituite da composti chimici allo stato solido, liquido o gassoso dell'elemento accettore o donore.

Esaminiamo alcune sorgenti allo stato gassoso: esempi tipici sono il diborano (B_2H_6) per l'accettore e la fosfina (PH_3), l'arsina (AsH_3) e la stibina (SbH_3) per i donori. Questi composti gassosi vengono aggiunti al gas portante ed introdotti così nel forno di predeposizione, per cui il controllo della loro pressione parziale si effettua agendo direttamente sui flussi gassosi. All'interno del forno, reazioni chimiche attivate dalle alte temperature provocano la formazione di ossidi che, a loro volta, reagendo col silicio, liberano l'elemento drogante.

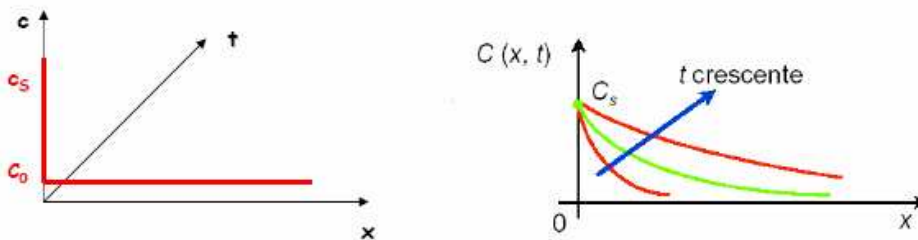
Qualunque sia la sorgente di drogaggio utilizzata, conviene scegliere in pratica i parametri del processo (temperatura e composizione dell'atmosfera gassosa del reattore) in modo da tenere costante, possibilmente al limite di solubilità, la concentrazione del drogante alla superficie del silicio per tutta la durata del processo di predeposizione. In queste condizioni, il processo è assimilabile alla diffusione da una sorgente a concentrazione costante di estensione molto grande rispetto al cristallo da drogare (sorgente infinita). Fatte queste premesse di carattere introduttivo, si può introdurre la teoria elementare della predeposizione: per calcolare il profilo di concentrazione del drogante introdotto nel silicio occorre risolvere la seconda legge di Fick, soggetta alle condizioni iniziali:

$$C(0,0) = C_s$$

$$C(x,0) = C_0$$

$$C(0,t) = C_s$$

$$x \rightarrow \infty \Rightarrow C \rightarrow 0$$



La soluzione dell'equazione di Fick è:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)$$

Supponendo che sia: $C_0=0$:

$$C \cong C_s \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)$$

Dalle caratteristiche della funzione si deduce che al crescere del tempo t di predeposizione, il profilo di drogaggio penetra sempre più nel semiconduttore ed aumenta di conseguenza l'integrale:

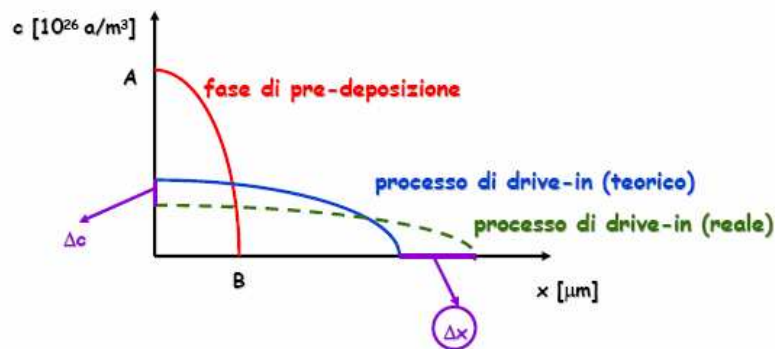
$$S \cong \int_0^{\infty} C_s \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right) dx \cong \frac{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}{\sqrt{\sigma}} \cdot C_s$$

che rappresenta la quantità di drogante complessivamente introdotta per unità di superficie durante la predeposizione.

3.8.2 Drive-in

Dopo la predeposizione, le fette di silicio vengono rimesse in forno (a temperature di 1000–1200 °C e per tempi variabili da qualche decina di minuti ad alcune ore) dove i droganti, introdotti durante la predeposizione, diffondono verso l'interno del semiconduttore. Questa operazione, che viene chiamata col termine inglese drive-in, si esegue di solito in atmosfera ossidante dry o steam, in modo da formare alla superficie del semiconduttore uno strato di ossido termico, spesso poche migliaia di Å, che impedisce la fuga verso l'esterno del drogante e fornisce l'ossido di mascheratura per le successive fotoincisioni.

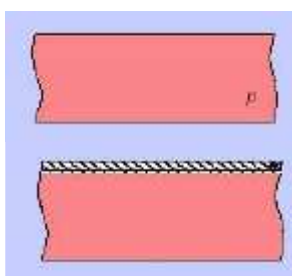
Andamento della concentrazione di drogante durante le fasi di predeposizione e drive-in, in funzione della profondità del wafer di silicio:



La quantità ΔC rappresenta l'errore (inevitabile) che si commette in fase di progettazione, nello stimare la concentrazione di drogante. Di conseguenza l'andamento reale di C nella fase di drive-in non è quello rappresentato in blu (teorico, appunto), ma quello in verde tratteggiato (reale), e la reale penetrazione del drogante nel silicio è maggiore di quanto progettato. La soluzione a questo di scostamento si ha applicando i risultati pratici derivanti da precedenti esperienze e "prevedendo" in anticipo l'errore Δx .

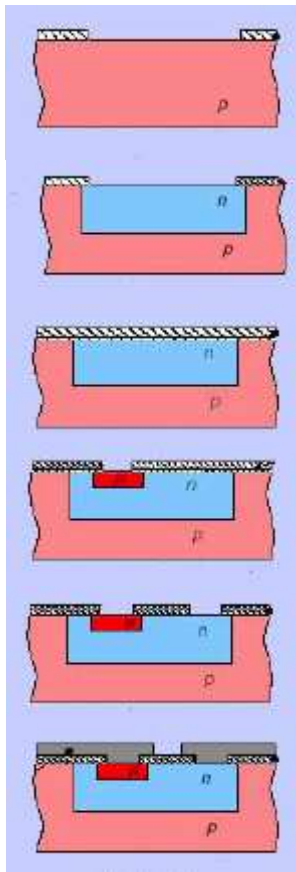
3.9 Diodo pn in tecnologia integrata

Qui di seguito riportiamo le fasi di realizzazione di un diodo pn in tecnologia integrata:



1) Realizzazione del wafer di silicio (qui in sezione)

2) Deposizione di un sottile strato di ossido sulla superficie



3) Eliminazione dell'ossido, tramite attacco chimico, nelle zone in cui deve avvenire la diffusione

4) Diffusione di uno strato di drogante di tipo n

5) Rideposizione dell'ossido

6) Eliminazione dell'ossido e diffusione di una zona di drogante di tipo p all'interno della zona n

7) Eliminazione dell'ossido nelle zone in cui deve avvenire il contatto tra zona n e circuito esterno

8) Deposizione di uno strato di metallo che realizza le connessioni con le due zone p e n e i contatti esterni