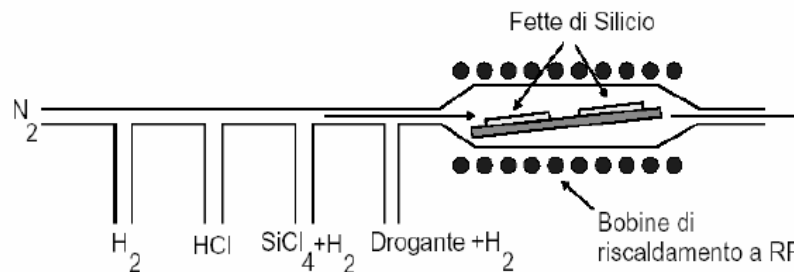


8 Epitassia

Per epitassia si intende la deposizione di sottili strati di materiale cristallino su un substrato massivo, anch'esso cristallino, che ne indirizza la crescita e ne determina le proprietà strutturali. Lo spessore dello strato epitassiale può variare dalla frazione di nanometro a centinaia di micron. L'epitassia può definirsi omoepitassia quando il materiale epitassiale è lo stesso del substrato massivo, oppure eteroepitassia, quando il materiale epitassiale è chimicamente differente dal substrato. La differenza dell'accrescimento di uno strato cristallino mediante epitassia, rispetto al metodo czochralski, è che nel primo caso non c'è necessità di portare il substrato a temperature superiori a quella di fusione. Due sono le tecniche principali dell'accostamento epitassico: la deposizione chimica da fase vapore (CVD), e l'epitassia da fasci molecolari (MBE). Tramite epitassia si ottengono strati accresciuti, esenti da impurezze, contrariamente a quanto poteva avvenire col metodo czochralski.

8.1 Deposizione chimica da fase vapore (CVD)

È un processo chimico usato per produrre strati sottili di vari materiali, ad alta purezza. La reazione avviene in un reattore in quarzo, come quello in figura:



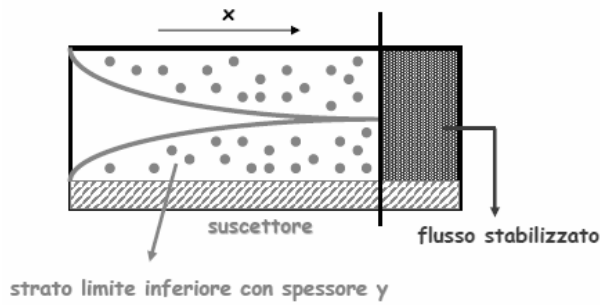
I wafer di silicio vengono depositati su un supporto (sussettore) riscaldato per induzione, da due bobine a radiofrequenza. Dalla parte sinistra del forno viene fatta entrare una corrente di gas (azoto) che trasporta, in forma gassosa, le particelle del materiale da depositare sul silicio (droganti vari, o altro silicio). Queste sostanze reagiscono sul substrato e si depositano; spesso producono altri composti, come CO_2 , che vengono estratti dalla camera del reattore. Questo processo richiede poche ore di lavorazione e temperature elevate.

8.1.1 Fluidodinamica del gas che fluisce nel reattore

Il parametro principale che controlla la cinetica della reazione è il flusso del gas nella camera. Esprimiamo il comportamento dinamico del flusso con il numero di Reynolds:

$$Re = \frac{d_h \cdot v \cdot \rho}{\mu}$$

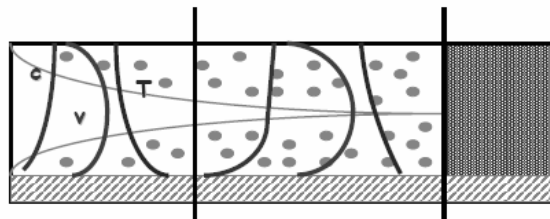
Dove d_h è il diametro della camera, v la velocità del flusso, ρ la densità del fluido e μ la viscosità dinamica. Nella maggiorparte dei casi si ha $d_h \approx 40$ cm, $v \approx 30$ cm/s, ρ e μ valori tabellati per il tipo di gas immesso (solitamente Idrogeno o Azoto), per cui $Re \approx 200$ e tale valore identifica un moto di tipo laminare quasi statico. Vediamo ora la cinetica delle particelle del gas nella camera del reattore:



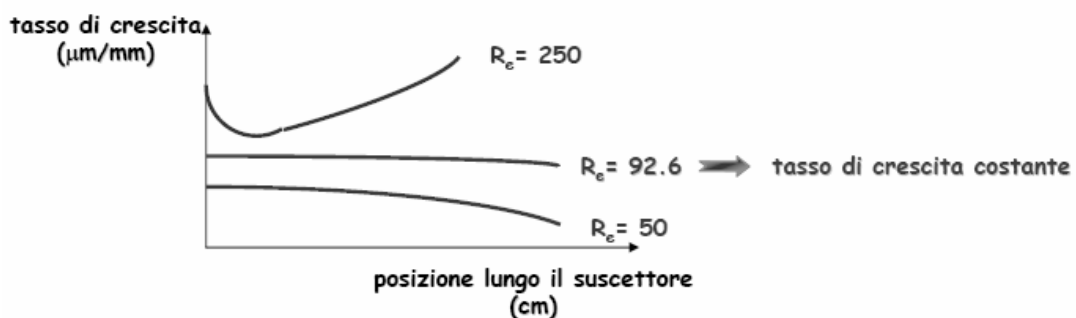
All'ingresso della camera, le particelle non si distribuiscono uniformemente nel substrato, ma seguono un profilo espresso dalla legge:

$$y = \frac{\sqrt{d_h \cdot x}}{Re}$$

In questa seconda immagine vediamo la distribuzione dei profili di concentrazione (C), velocità (V) e temperatura (T) delle particelle, subito dopo l'ingresso nella camera e ad una distanza maggiore (prima che il flusso si sia stabilizzato):



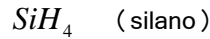
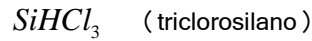
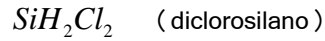
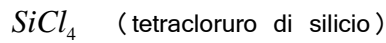
La deposizione delle particelle trasportate dal gas, sul substrato, crea un gradiente di concentrazione, che unito alla alta temperatura dei due materiali, dà inizio alla diffusione (la diffusione non avviene soltanto in una direzione, ma vi è anche una minima retrodiffusione del silicio). Il grafico seguente mostra l'andamento del tasso di crescita dello strato epitassiale sul substrato, in funzione della distanza dall'ingresso della camera e, soprattutto, del numero di Reynolds (parametro modificabile mediante la variazione della velocità del flusso):



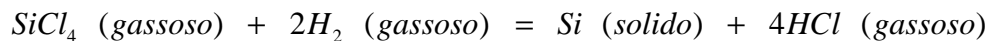
Si nota che il tasso di crescita costante (risultato desiderato) si ottiene per $Re \approx 92,6$.

8.1.2 Tipologie di reattivi per accrescimento di silicio epitassiale

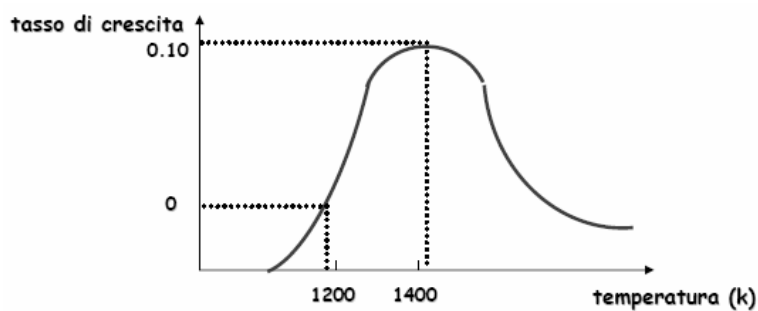
Come detto prima, l'accrescimento epitassiale consente anche di creare strati di silicio ad elevata purezza, su substrati di silicio meno puro (ad es. creati con il metodo czochralski). Le tipologie di reattivi immesse nel reattore assieme al gas, per l'accrescimento del silicio sono le seguenti:



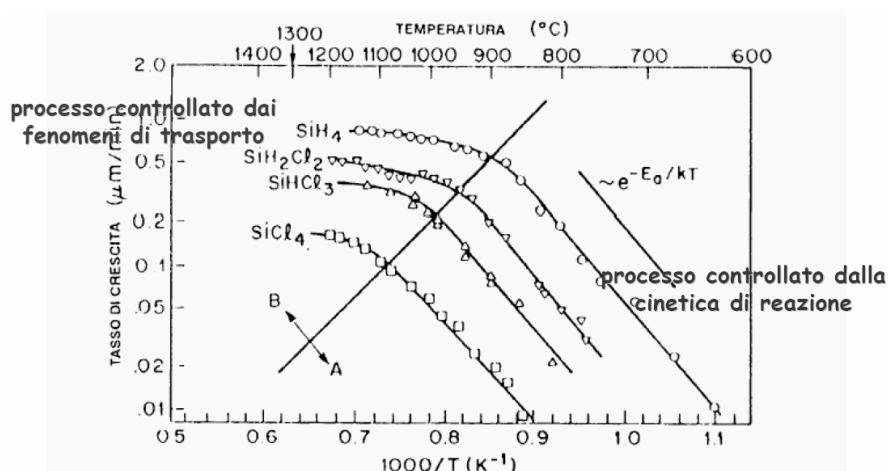
Una delle possibili reazioni chimiche, prendendo ad esempio il primo reagente e un flusso di gas idrogeno, è la seguente:



Il grafico seguente mostra il tasso di crescita dello strato epitassiale (in $\mu\text{m}/\text{min}$), in funzione della temperatura:

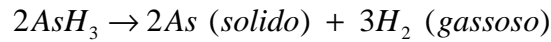


In questo secondo diagramma (di Arrhenius) è mostrato l'andamento del tasso di crescita di alcuni dei reattivi descritti in precedenza, in funzione della temperatura (attenzione, la scala del tasso di crescita è logaritmica). Si possono distinguere due zone: la zona A, a basse temperature, in cui la velocità di accrescimento segue un andamento esponenziale, e la zona B, ad alte temperature, in cui la velocità di accrescimento è pressoché indipendente dalla temperatura. Il punto di lavoro nel quale si ottiene una crescita epitassiale di massima qualità è situato nella zona B in quanto le temperature devono essere relativamente elevate e la velocità di accrescimento non deve risentire di fluttuazioni di temperatura.

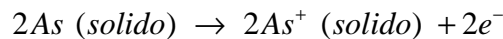


8.1.3 Drogaggio ed autodrogaggio

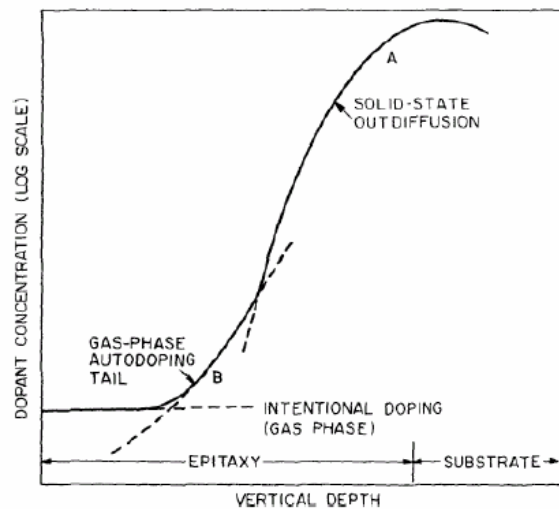
Per aggiungere impurità droganti allo strato epitassiale, si possono introdurre nella camera gas come la fosfina PH_3 (per fornire fosforo) o l'arsina AsH_3 (per fornire arsenico) se vogliamo drogaggi di tipo n, e diborano B_2H_6 per fornire boro e quindi avere drogaggi di tipo p. Vediamo ad esempio i passi principali del drogaggio con l'arsina: subito dopo la deposizione, l'arsina viene assorbita dalla superficie e si decompone liberando idrogeno molecolare, secondo la reazione:



A sua volta l'arsenico perde due elettroni che si rendono disponibili per la conduzione:



Durante l'accrescimento di strati epitassiali l'alta temperatura a cui si opera favorisce la diffusione del drogante presente nel substrato verso lo strato epitassiale che si viene via via formando e la contemporanea diffusione del drogante dello strato epitassiale verso il substrato (autodrogaggio). Questa continua diffusione dal substrato verso lo strato epitassiale e viceversa altera sostanzialmente i profili di drogaggio, per cui l'interfaccia elettrica può essere distinta dall'interfaccia metallurgica. Nel diagramma seguente è mostrato l'andamento della concentrazione di drogante nello strato epitassiale e nel substrato.



Nella figura, la curva A rappresenta la concentrazione di retrodiffusione (autodrogaggio), e la curva B rappresenta la concentrazione di drogaggio introdotto con il gas. Questo profilo è dipendente da due parametri: la velocità di accrescimento v e la velocità di diffusione $v_d = D/t$; in particolare: se

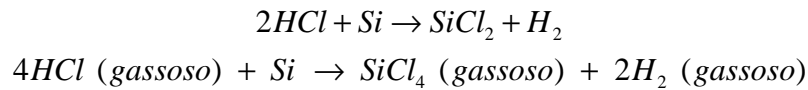
$$v < 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{t}}$$

è dominante la retrodiffusione, mentre se accade l'opposto, è dominante la diffusione di drogante.

8.1.4 Operazioni preliminari

Prima di iniziare il processo di accrescimento epitassiale, è opportuno preparare la superficie del silicio di substrato eliminando tutte le eventuali impurezze e dissipando tutte le tensioni superficiali (nate dai

precedenti trattamenti meccanici), per evitare la formazione di difetti di drogaggio. Tale preparazione si ottiene facendo scorrere sulla superficie di silicio, HCl anidro ad elevate temperature (1200 °C). Le reazioni chimiche che avvengono sono le seguenti:



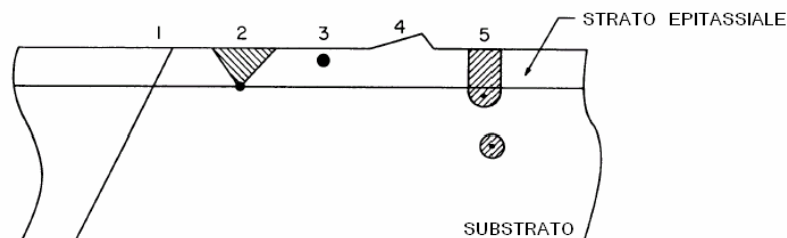
Occorre far attenzione a non corrodere con l'acido cloridrico, le pareti del reattore (quarzo) e del suscettore (grafite); per questo, tali materiali vengono preventivamente trattati con un processo CVD che li ricopre di un film sottile e li rende inattaccabili dall'acido.

8.1.5 Difetti epitassiali

Il processo di crescita epitassiale crea uno strato cristallino con una minore quantità di impurezze rispetto al substrato, ma con una perfezione cristallina inferiore. In particolare, la struttura cristallina del substrato viene ripetuta nello strato epitassiale, riproducendo così eventuali difetti strutturali. I principali difetti prodotti dalla crescita epitassiale sono:

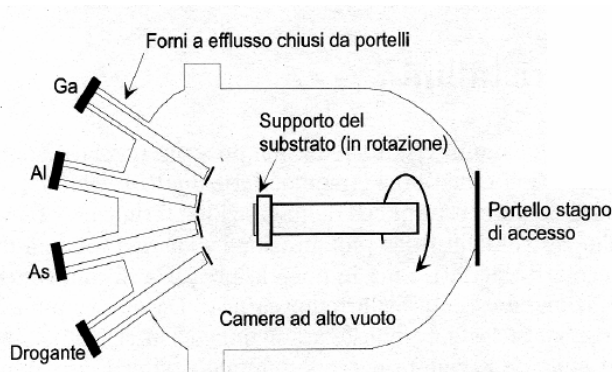
1. Dislocazioni
2. Difetti di impilamento (stacking faults)
3. Precipitati di impurezze
4. Collinette (hills)
5. Stacking faults massivi (bulk)

In particolare questi ultimi due difetti si originano da fluttuazioni termiche durante l'accrescimento epitassiale.



8.2 Epitassia da fasci molecolari (MBE)

L'epitassia da fasci molecolari (MBE, dall'inglese Molecular Beam Epitaxy) è una tecnica che permette la crescita di sottili strati di materiali cristallini su substrati massivi. La caratteristica principale della MBE è quella di operare in condizioni di alto vuoto nel quale non si hanno urti tra le molecole o gli atomi degli elementi che incidono sul substrato. Il vuoto base, quello cioè che si ha con sorgenti non attive, è dell'ordine di $1E-11$ Torr, che permette di ottenere materiali di alta purezza. L'uso di un ambiente in alto vuoto permette inoltre di monitorare la crescita del materiale in tempo reale tramite la diffrazione di elettroni, cosa non possibile con le tecniche che operano a pressioni maggiori. Questo monitoraggio in tempo reale, unito alla bassa velocità di crescita che si può avere (anche inferiore a $0,1$ nm/s) permette di controllare lo spessore dello strato cresciuto con precisione inferiore allo spessore del singolo monostrato atomico del materiale in crescita. Nell'immagine seguente è mostrato uno schema di un reattore per MBE:



Gli elementi effusivi (gallio, alluminio, arsenico, etc...) sono presenti in forma solida e vengono fatti sublimare nei forni a efflusso, per creare il fascio di molecole che si andrà a depositare (condensare) sulla superficie del substrato. Queste si disporranno con una struttura cristallina simile a quella del substrato, creando strati di purezza molto elevata. Un vantaggio derivante da questa tecnica di crescita epitassiale è dato dalla bassa temperatura utilizzata ($400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$) che evita che ci siano fenomeni di retrodiffusione ed autodrogaggio. Inoltre è possibile realizzare profili di drogaggio molto complessi in quanto si dispone di un totale controllo del fascio molecolare e la crescita epitassiale è molto lenta (quest'ultimo aspetto può anche risultare uno svantaggio).

8.2.1 Trattamenti di preparazione della superficie di deposizione

I trattamenti di pulizia della superficie di deposizione sono due: per eliminare depositi di ossido od altre impurità accidentalmente assorbite nel wafer di substrato, si opera un riscaldamento ad elevata temperatura ($1000 \div 1250 \text{ }^\circ\text{C}$) tramite una corrente di gas idrogeno; successivamente si eseguono trattamenti di sputtering seguiti da una ricottura del materiale superficiale per riordinare la struttura. Lo sputtering è un processo utilizzato per la rimozione di impurezze superficiali, nel quale si utilizza un fascio di particelle energetiche (generalmente ioni) per “erodere” la superficie da pulire o per assottigliarla.

8.2.2 Fenomeni che regolano la MBE

I fenomeni fisici che regolano l'epitassia da fasci molecolari sono l'adsorbimento, il desorbimento e la diffusione. L'adsorbimento è un fenomeno in cui molecole o atomi (in questo caso, di due materiali differenti: drogante e substrato) formano un legame chimico o instaurano un'interazione di tipo fisico (attraverso forze di Van der Waals), all'interfase, spesso solido-liquido o solido-gassoso. Il processo inverso, mediante il quale si ha la liberazione di un materiale adsorbito, è il desorbimento. La diffusione è una sorta di “migrazione delle molecole” che si spostano sulla superficie del substrato fintanto che non trovano una posizione energeticamente favorevole al loro adsorbimento.

