

## 9 Ossidazione

Nel processo di creazione di circuiti integrati, l'ossidazione viene eseguita per ottenere tre diversi scopi:

- ◆ L'ossido viene usato come elemento sacrificale nelle varie fasi di lavorazione, perché è molto semplice da rimuovere.
- ◆ L'ossido viene usato come elemento di protezione (ossido di protezione tra dispositivi adiacenti).
- ◆ L'ossido viene usato come elemento strutturale, come ad esempio nei MOS, dove è indispensabile al funzionamento del dispositivo.

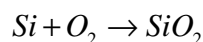
### 9.1 Ossido di silicio

L'ossido di silicio gode delle seguenti proprietà: è fortemente isolante, ha una alta tensione di rottura (breakdown), è molto stabile nel tempo. Le tecniche di creazione dell'ossido di silicio sono diverse:

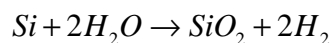
- ◆ Ossidazione termica
- ◆ Deposizione fisica
- ◆ Anodizzazione
- ◆ Sol-gel
- ◆ SOD

### 9.2 Ossidazione termica

L'ossidazione termica è la tecnica più usata per la crescita dell'ossido di silicio. Consiste nell'esporre il wafer, ad agenti ossidanti, quali acqua o ossigeno, ad elevate temperature. Si parla di ossidazione dry (secca) quando l'agente ossidante è l'ossigeno puro. La reazione prodotta è la seguente:

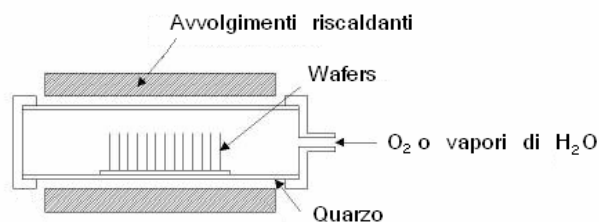


Con questa tecnica, la crescita dell'ossido è relativamente lenta e quindi facilmente controllabile (circa 700 nm in 60 ore, a 1000 °C); per questo è spesso usata per la deposizione di ossidi sottili. Si parla, invece, di ossidazione wet (umida) quando l'agente ossidante è H<sub>2</sub>O in fase vapore. La reazione che si produce è la seguente:



Questa seconda tecnica permette una crescita molto più rapida dell'ossido (circa 700 nm in 6 ore, a 1000 °C) e quindi è utilizzata anche per la creazione di ossidi spessi. La crescita di ossido consuma il substrato: l'ossido penetra per il 45% nel substrato e sporge per il 55% circa.

L'ossidazione termica avviene in un forno come quello rappresentato nella figura seguente:

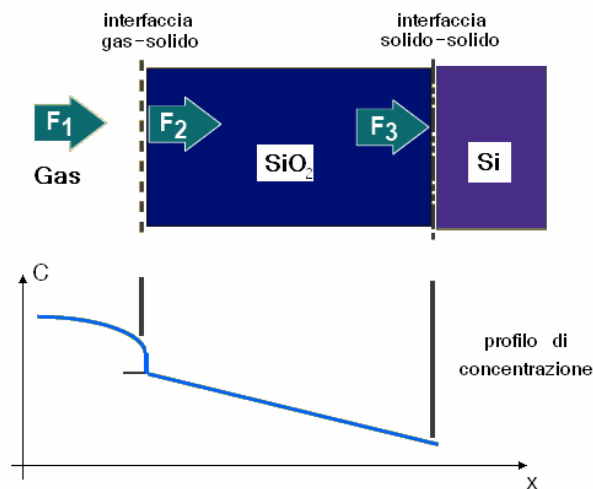


Il processo di ossidazione è molto delicato infatti occorre che la camera del forno sia priva di agenti inquinanti che andrebbero a depositarsi sui wafer. È necessario anche far attenzione a non introdurre inquinanti nelle fasi di caricamento e scaricamento del forno. Per evitare uno shock termico ai wafer,

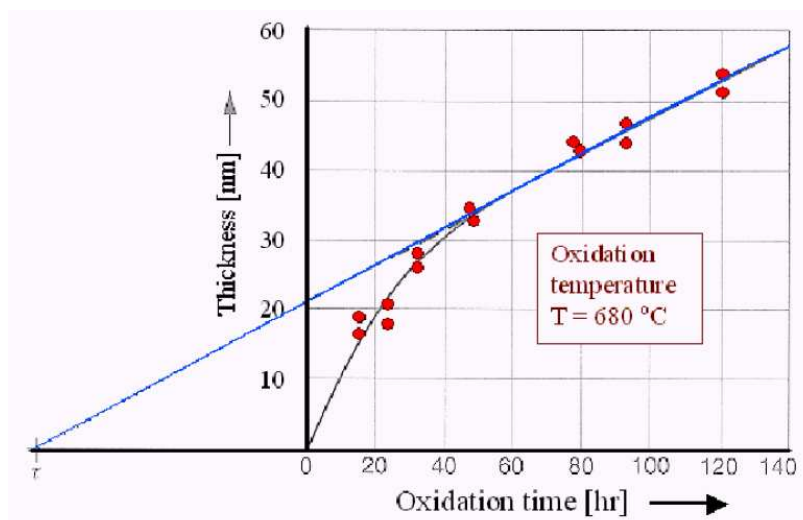
inoltre, il forno viene caricato a temperature poco inferiori a quella necessaria per l'ossidazione; successivamente la temperatura viene incrementata lentamente (e.g. 15 °C / min) e altrettanto lento è il decremento di T quando il processo è terminato. Infine occorre dire che in luogo dei vapori di H<sub>2</sub>O (nell'ossidazione wet) vengono inseriti separatamente idrogeno e ossigeno, che istantaneamente bruciano formando H<sub>2</sub>O.

### 9.3 Modello di Deal-Grove

Il modello di Deal-Grove dell'ossidazione termica, descrive, in condizioni stazionarie, l'andamento della crescita dell'ossido nel tempo. Ipotizzando che sulla superficie di silicio sia già presente uno spessore di ossido (di qualche Angstrom), il diagramma seguente mostra l'andamento della concentrazione di ossido nelle tre zone: Gas, Ossido (già depositato), Silicio (wafer):



F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> e F<sub>3</sub> sono i tre flussi di ossido che ne rappresentano il cammino. L'ossido diffonde dapprima all'interfaccia gas-solido, poi si deposita sulla superficie e reagisce con il substrato. Questo modello assume che ciascuna delle tre fasi proceda ad un ritmo proporzionale alla concentrazione dell'ossidante. Il grafico seguente mostra la crescita dello strato di ossido all'interfaccia. Per intervalli brevi la crescita è lineare con il tempo e dipende soprattutto dalla velocità di reazione all'interfaccia; per tempi maggiori la crescita segue un andamento parabolico e dipende dalla diffusione delle specie ossidanti attraverso l'ossido. Il modello di Deal-Grove permette di definire due costanti:  $K_{lin}$  e  $K_{par}$  che descrivono le caratteristiche degli andamenti di crescita lineare e parabolico sopra descritti.



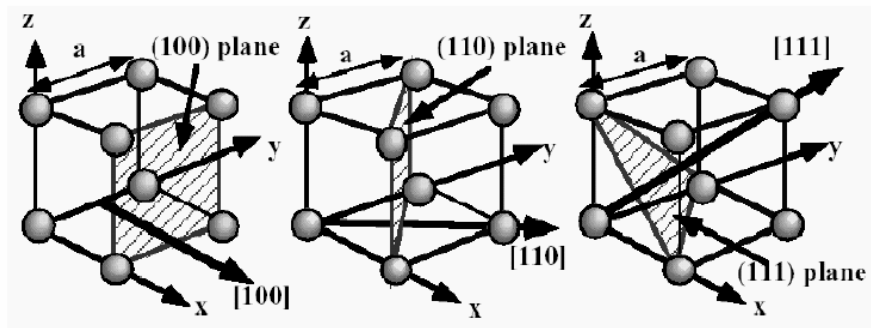
#### 9.4 Differenza Wet – Dry

In entrambi i casi (intervalli di tempo brevi, intervalli di tempo estesi) la velocità relativa alla crescita wet è molto maggiore della velocità relativa alla crescita dry; quest'ultima, però è da preferire per la sua convenienza. La crescita dry, però risente di un problema: nei primi istanti di tempo (deposizione su silicio completamente privo di ossido), si formano istantaneamente centinaia di Angstrom di ossido (nativo), e ciò può risultare sconveniente se si devono fabbricare strati sottili. Questo problema viene risolto iniziando la procedura di accrescimento con la tecnica wet e successivamente continuando con la tecnica dry; così facendo si crea preventivamente un sottile film di ossido che impedisce la creazione di ossido nativo.

#### 9.5 Fattori che influenzano la crescita dell'ossido

La cinetica di ossidazione è influenzata da:

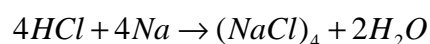
- ◆ Pressione: ossidando a bassa pressione si ottengono strati uniformi e sottili.
- ◆ Temperatura: a parità di pressione, la dipendenza della velocità di accrescimento dalla temperatura è di tipo esponenziale.
- ◆ Presenza di impurezze e difetti: la presenza di sodio e di droganti del III e V gruppo accentuano la propensione all'ossidazione.
- ◆ Orientazione cristallografica della superficie del silicio: la costante di crescita lineare è dipendente dall'orientazione cristallografica, contrariamente alla costante di crescita parabolica. L'orientazione cristallografica della superficie del silicio si esprime attraverso gli indici di Miller. Questi sono tre indici che possono assumere valore 1 o valore 0 e rappresentano il parallelismo del piano di silicio con uno dei piani del cristallo di Si:



La densità degli atomi di Si nel piano dell'interfaccia influenza la velocità di reazione tra ossido e Silicio e, come già detto, influenza la crescita istantanea dell'ossido (maggiore densità atomica: [111] corrisponde a maggiore velocità di crescita dell'ossido).

#### 9.6 Trattamenti all'interfaccia

Preventivamente al processo di ossidazione si eseguono dei trattamenti sulla superficie del wafer per ridurre la contaminazione di ioni  $\text{Na}^+$  ed altre impurezze eventualmente contenute nel silicio. Un trattamento consiste nel lavaggio della superficie con HCl, la reazione che avviene è la seguente:



Grazie alla presenza di sodio, il cloro, invece che attaccarsi alla superficie di silicio, si trasforma in cloruro volatile. La reazione produce anche acqua, che avrà effetti sulla velocità di ossidazione.