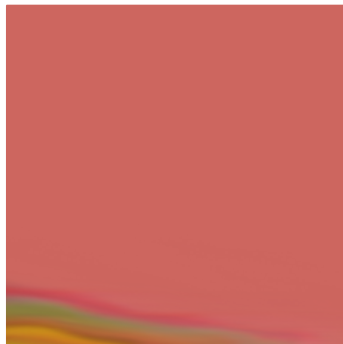
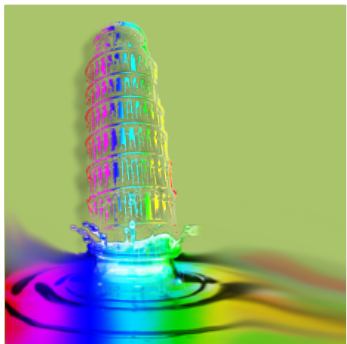
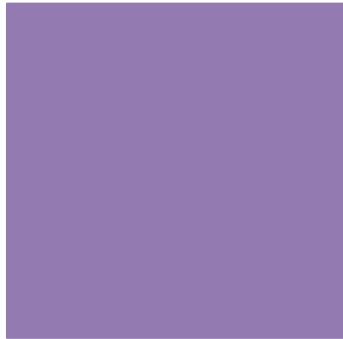


Deposizione chimica da fase vapore (CVD)

G. Vozzi



Deposizione con metodi chimici

I vapori di un composto volatile, decomposti termicamente o per reazione con altri gas o vapori, sono in grado di depositare prodotti non volatili su un substrato talvolta opportunamente riscaldato.

Questo processo si chiama Chemical Vapour Deposition (CVD) ed è adatto per deporre isolanti, semiconduttori e raramente metalli.

La pressione a cui si opera varia tra pochi mbar e quella atmosferica.

Fasi del processo:

- 1) I gas reagenti e/o diluenti sono immessi nella camera di reazione
- 2) I gas interagiscono col substrato e sono adsorbiti su di esso
- 3) Avvengono le reazioni chimiche che permettono la formazione del film
- 4) I prodotti residui vengono desorbiti e rimossi dalla camera di reazione

Deposizione con metodi chimici

Le reazioni che avvengono in fase adsorbita danno film di qualità migliore rispetto a quelli che avvengono in fase gassosa. L'energia perché avviene la reazione è di tipo termico ed è fornita dall'esterno o riscaldando il wafer o tramite campo elettrico o per irraggiamento per opportuna radiazione.

Il processo CVD prevede sempre

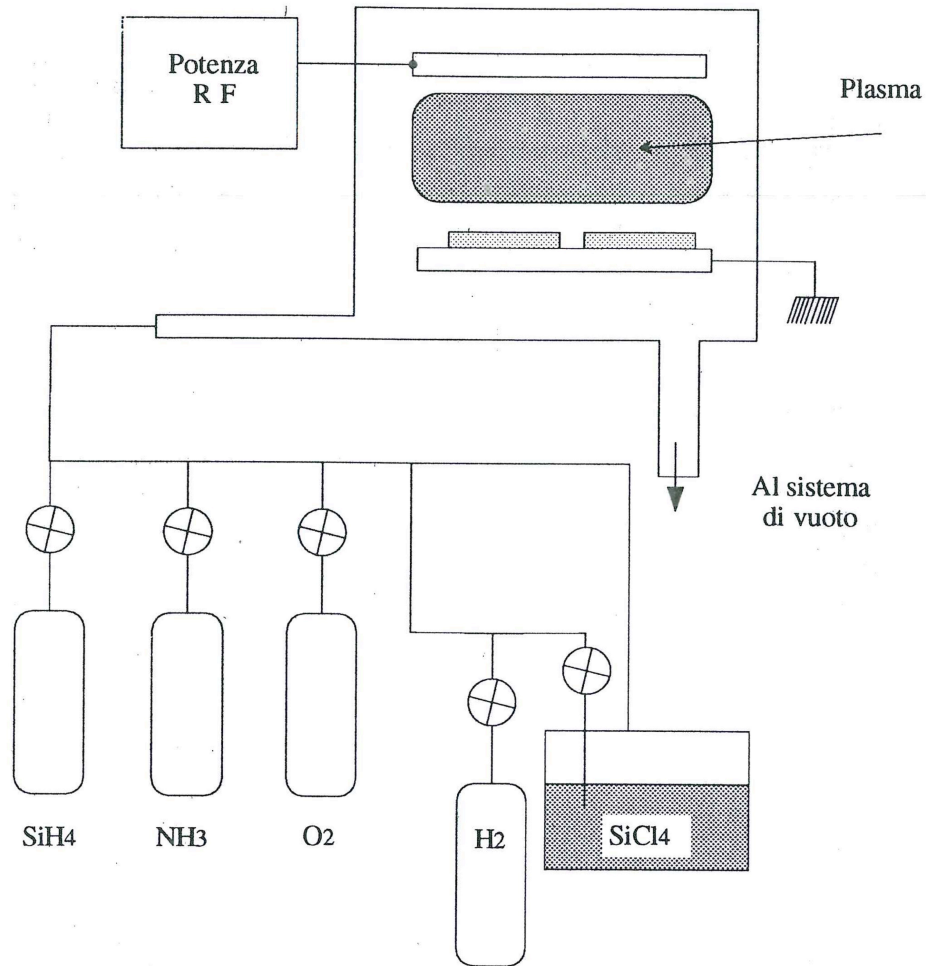
- 1) Un processo di trasporto del materiale da depositare in fase gassosa
- 2) Una reazione superficiale

La velocità di deposizione come nel caso dell'ossidazione termica è legata al processo più lento tra i due, e quindi avviene in regime limitato o dal trasporto di massa o dalla reazione.

Se la pressione a cui avviene il processo è bassa si ha LPCVD che permette di ottenere deposizioni controllate e più uniformi.

Se si vuole depositare materiali le cui reazioni avvengono a temperature troppo basse rispetto e quelle di lavorazioni del silicio si può fornire energia alla specie chimica con un campo a RF e quindi si ha il Plasma Enhanced CVD:

Apparato per la CVD



Questo sistema può essere usato sia per la CVD classica, che per la LPCVD che per la PECVD.

Apparato per la CVD

Il sistema può essere a parete calda o fredda, a seconda se si usa un sistema di riscaldamento per fornire energia termica alla reazione posto esternamente alla camera. Il fatto che la parete del sistema si scaldi fa sì che anche la parete diventi sede di deposizione del materiale.

Quindi in genere si usano sistemi a RF o a irraggiamento che permettono di riscaldare solo il substrato.

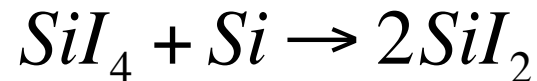
Se la camera di CVD è a pressione atmosferica per far sì che la deposizione avvenga i wafer devono essere posti in posizione planare e non verticale in modo da non modificare ed interagire col flusso dei gas che determinano la deposizione stessa. In tal caso la resa è alquanto bassa.

Se invece si opera a basse pressioni la disposizione dei wafer può essere anche verticale in quanto la resa del processo è determinata dalla reazione chimica.

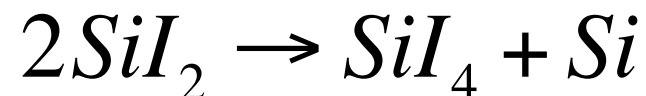
Per la CVD a pressioni ridotte il parametro critico è la temperatura di reazione, che controlla anche la velocità di deposizione.

Reazioni che si utilizzano in CVD

1. **Pirolisi (decomposizione termica)**, permette di deporre silicio da SiH_4 (silano), germanio da GeH_4 (idruro di germano), silice, allumina, nitruro di silicio. Le temperature necessarie sono dell'ordine di 600°C .
2. **Riduzione in idrogeno** è il processo classico della crescita epitassiale
3. **Disproporzione di alogenuri del tipo SiI_4 e SiI_2**
a 1100°C quello che accade è che SiI_4 si combina col silicio per dare SiI_2



diminuendo la temperatura a 900°C si ottiene la deposizione del silicio



Esempi di deposizioni CVD

Polisilicio

Il polisilicio viene ottenuto per pirolisi del silano a temperature tra i 575 ed i 600 °C in processi LPCVD.

Prima procedura.

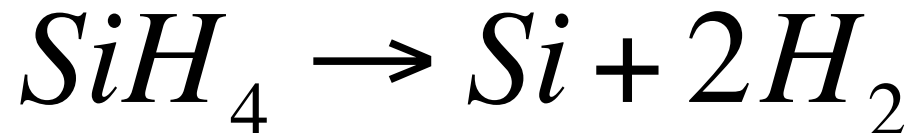
Si usa silano 100% a pressione 25-130 Pa

Seconda procedura.

Si usa silano al 20-30% diluito in azoto.

La velocità di deposizione è pari a 150 Å al minuto.

Sotto i 580 °C il film è amorfo mentre al di sopra si ottengono film policristallini con orientazione dei grani funzione della temperatura. Se si riuoce a 650-700 °C si ricristallizzano



Esempi di deposizioni CVD

Ossido di silicio

L'ossido di silicio può essere cresciuto con diverse reazioni.

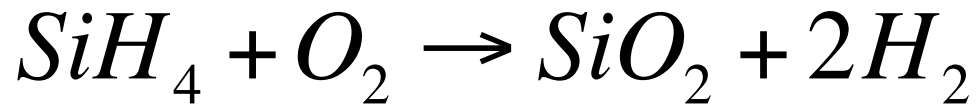
Si possono individuare tre livelli di temperatura di lavoro per le reazioni CVD

1) 300-450°C

2) 650-750°C

3) Oltre 900°C $Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow SiO_2 + 2C_2H_4 + 2H_2O$

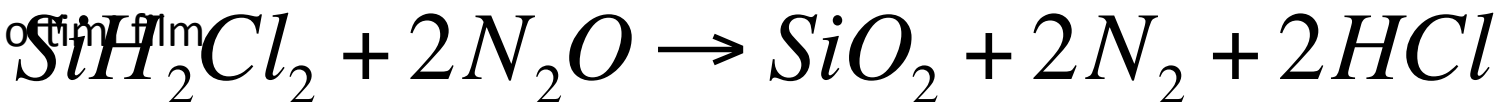
A basse temperature si utilizza per lo più silano ed ossigeno per ottenere ossido privo di droganti.



L'aggiunta di fosfina (PH₃) consente di produrre un vetro fosfosilicato che è una buona barriera contro il sodio.

A medie temperature si usa la decomposizione a bassa pressione del tetraetil orosilicato (TEOS)

Ad alte temperature si cresce ossido di silicio per LPCVD di diclorosilano ed ossido nitroso e si hanno ottimi film



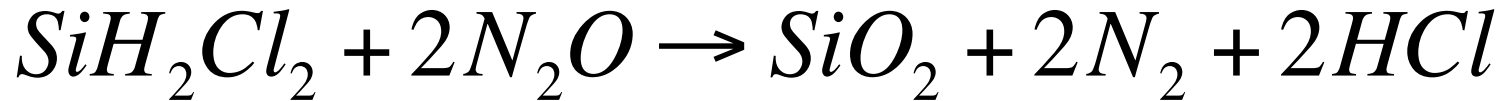
Esempi di deposizioni CVD

Ossido di silicio

A medie temperature si usa la decomposizione a bassa pressione del tetraetil orosilicato (TEOS)



Ad alte temperature si cresce ossido di silicio per LPCVD di diclorosilano ed ossido nitroso e si hanno ottimi film

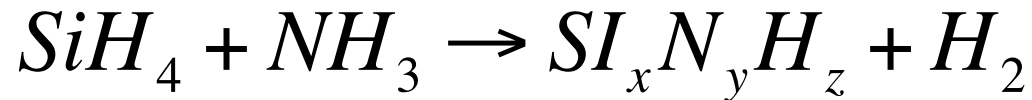


Esempi di deposizioni CVD

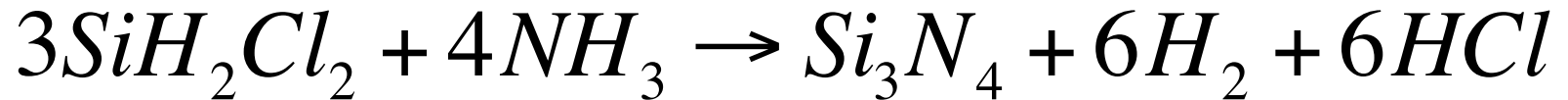
Nitruro di silicio

Anche il nitruro di silicio può essere deposto tramite diverse reazioni CVD. Quelle più usate sono:

- 1) PECVD di silano ed ammoniaca a 200-400°C



- 2) LPCVD di diclorosilano ed ammoniaca a circa 750 °C



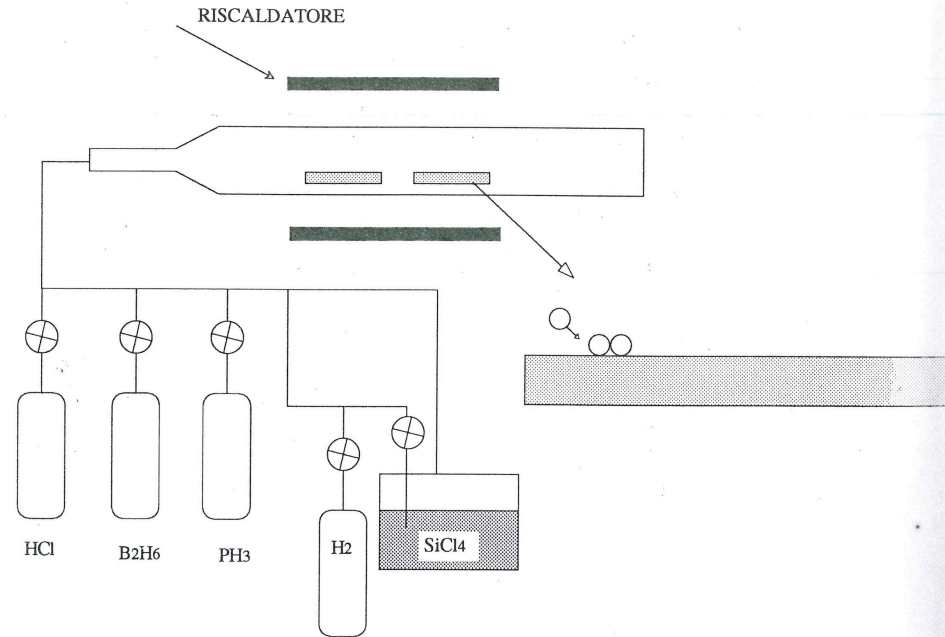
Crescita epitassiale

La crescita di uno strato di silicio di alta qualità privo di difetti con drogaggio ben noto e di valore che non dipenda dalla tipologia del substrato è la base di molti dispositivi elettronici. Questa crescita viene effettuata per riduzione in idrogeno di clorosilani e prende il nome di crescita epitassiale. Gli spessori sono tra 0.5 e 15 micrometri.

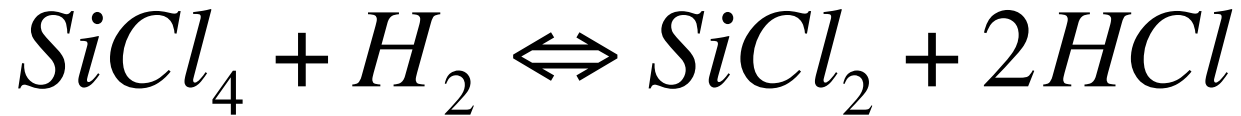
La temperatura a cui si deve mantenere il substrato è tra 1250 e 1275 °C.

Il drogaggio si ottiene contaminando il clorosilano con opportune quantità di composti gassosi dei principali droganti del silicio.

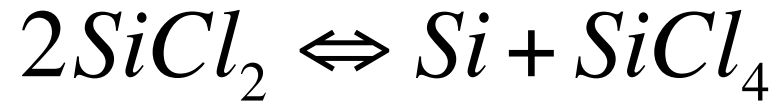
Il reattore è così schematizzato.



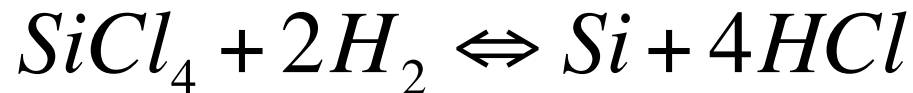
Cinetica di reazione



Avviene in fase gassosa

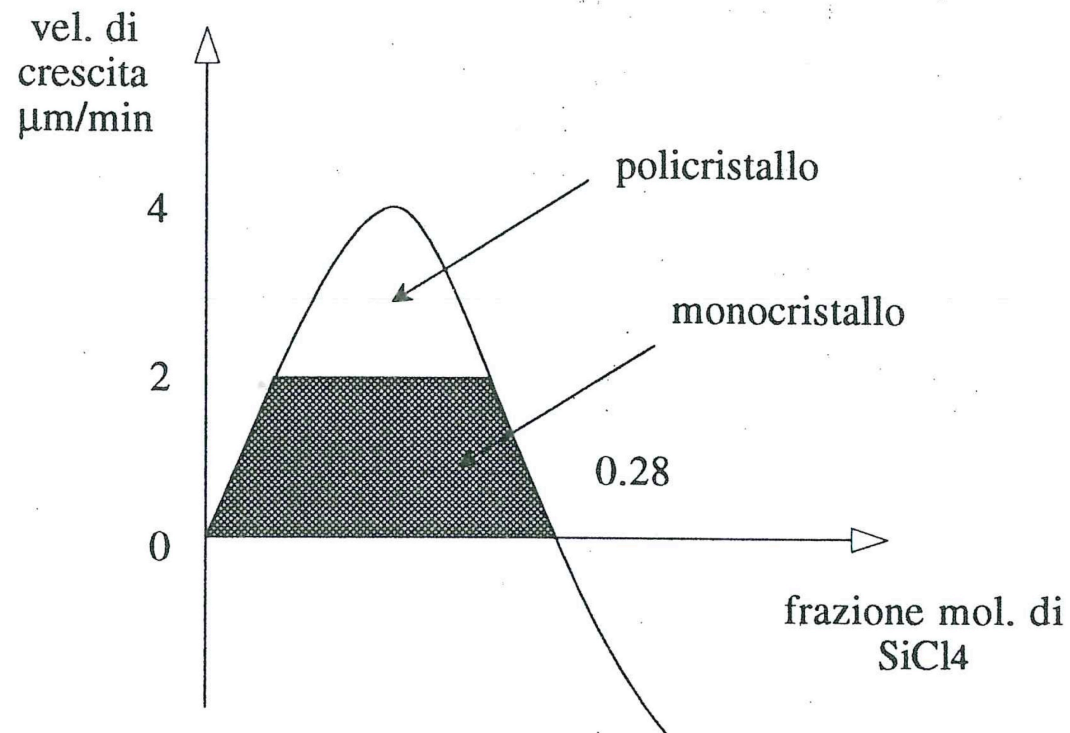


Avviene in fase adsorbita



A seconda se domina più clorosilano o idrogeno la reazione va verso sinistra o destra, cioè si ha crescita di silicio epitassiale o attacco di quello precedentemente cresciuto.

Cinetica di reazione



Cinetica di reazione

La cinetica di crescita dello strato epitassiale può essere studiato con un modello analogo a quello usato per la crescita dell'ossido termico.

Ci sono due flussi:

- 1) F_1 che va dal vapore alla superficie di deposizione
- 2) F_2 legato alla reazione sulla superficie che si suppone del primo ordine

I due flussi in condizione di regime sono uguali $F_1 = F_2$, dove h_g è il fattore di trasporto, K la costante di reazione e C_s le concentrazioni

$$F_1 = h_g (C_g - C_s)$$

$$F_2 = KC_s$$

$$F = F_1 = F_2 = Nv$$

Dove N è il numero di atomi di silicio per cm^3 e v indica la velocità di reazione che vogliamo conoscere

Cinetica di reazione

$$F_1 = h_g (C_g - C_s)$$

$$F_2 = KC_s$$

$$h_g (C_g - C_s) = KC_s$$

$$C_s = \frac{h_g}{K + h_g} C_g$$

$$F = \frac{Kh_g}{K + h_g} C_g = Nv$$

$$v = \frac{C_g}{\frac{1}{h_g} + \frac{1}{K}}$$

Cinetica di reazione

$$v = \frac{\frac{C_g}{N}}{\frac{1}{h_g} + \frac{1}{K}}$$

Si hanno due casi limite:

1) $h_g \gg K$, crescita controllata dalla reazione

$$v = \frac{C_g}{N} K$$

2) $K \gg h_g$ crescita controllata dal trasporto

$$v = \frac{C_g}{N} h_g$$

h_g è poco sensibile alla temperatura rispetto K .

Ridistribuzione del drogante durante la crescita epitassiale

Quando si fa la crescita epitassiale su un substrato drogato ci può essere redistribuzione del drogante tra substrato e strato epitassiale.

Quello che può accadere è che:

- 1) Si rimuove uno strato di silicio drogato
- 2) Il drogante si miscela in fase vapore
- 3) Cresce uno strato con diverso drogaggio

Altro effetto spurio se il processo epitassiale avviene ad alte temperature c'è la interdifusione dei droganti tra substrato ed epitassia.

Entrambi i fenomeni sopra detti comportano lo spostamento della profondità di giunzioni pn ottenute per epitassia.