

Sequenza di processi litografici

- Preparazione del Wafer di silicio;
- *Ossidazione termica*;
- *Litografia* (inteso come deposizione della resina ed esposizione alla radiazione);
- Creazione di pozzetti attraverso due tecniche (il pozzetto viene drogato con un elemento che non è silicio ma si trova nel terzo o nel quinto gruppo e viene immesso nel reticolo cristallino):
 - *Diffusione Termica* : si crea un gas del drogante e questo si diffonde all'interno del silicio
 - *Impiantazione ionica* : si prende una "pistola" ionica con cui sparo ioni all'interno del wafer di silicio in modo che ogni reticolo abbia la specie di drogante.
- A questo punto si ha la *deposizione di film sottili*: le operazioni viste precedentemente ci hanno permesso di costruire all'interno del mio wafer, adesso andiamo a costruire delle strutture esterne che mi permettano di collegare le componenti di un circuito senza che ci siano impurezze all'interno. Oltre all'ossido devo mettere anche un metallo puro perchè devo avere una buona resistenza per creare i contatti (infatti se ho una lega, la resistività dei materiali complessiva è minore rispetto a quella di un metallo singolo in quanto sono legati dall'inverso della resistività);
- *Attacchi in fase liquida o dry* : attraverso questa tecnica si cerca di rimuovere degli elementi metallici in aree specifiche (magari il metallo è finito in pozzetti e quindi è come se stessi creando un cortocircuito) che portano ad un malfunzionamento del dispositivo. Si utilizzano attacchi in fase liquida (acidi) oppure vapore ("bombardamento" dell'atomo di metallo in eccesso senza alterare la composizione globale). Un altro processo che viene applicato è la deposizione in fase vapore o "vapor deposition".

Il Silicio

a (lato del cubo)	5.428 Å
r_t	$a\sqrt{3}/8 = 1.18$ Å
Numero atomico	14
Atomi/ cm^3	$4.96 \cdot 10^{22}$
Densità	2.33 gr/ cm^3
Punto di fusione	$1417(\pm 4)$ °C

Il silicio è una struttura cristallina a facce centrate e questo dà gran parte della stabilità del materiale in quanto dà consistenza e riesce anche a sopportare gli urti del materiale drogante (come l'idrossiapatite che è un materiale rigido che ha una struttura cristallina a facce centrate). Altre strutture come il quarzo o il diamante non sarebbero andate bene perchè hanno una struttura ben nota (chi piramidale chi tetraedrica) ma non sono in grado di sopportare grandi

sollecitazioni meccaniche. Il silicio si divide in tre tipi in base all'orientazione del reticolo : *100 010 111*. Prendiamo due reticoli cristallini che si uniscono nei vertici formando un legame tetraedrico; ora se questo legame, e di conseguenza gli atomi, sono spostati verso l'asse x si definisce un'orientazione di tipo *100*, se sono spostati lungo l'asse y *010* mentre se sono spostati lungo la diagonale *111*. Vediamo ora alcune caratteristiche fisiche del silicio :

- *Punto di fusione* : tutti i processi che andremo a vedere non dovranno arrivare a questa temperatura (si arriva a 1300°C al massimo e se dobbiamo anche fondere un metallo questo processo non avviene mai nella stessa camera del silicio ma viene staccata fisicamente);
- Quello che interessa è il *raggio tetraedrico* che non è altro che la distanza tra il nostro legante e gli atomi esterni. Per capire se ho un drogante all'interno del wafer, uso la microscopia ottica che permette di andare a studiare a livello atomico la distribuzione delle particelle presenti e se quindi il raggio tetraedrico viene più grande (o più piccolo), significa che il materiale è

stato drogato (se prendo un materiale del quinto gruppo occupa più spazio e quindi il raggio tetraedrico aumenta, se invece prendo un elemento del terzo gruppo il reticolo tenderà a compattarsi)

drogante	r_t (Å)	ϵ
fosforo (P)	1.1	0.068
arsenico (As)	1.18	0
antimonio (Sb)	1.36	0.153
boro (B)	0.88	0.254
indio (In)	1.44	0.22

- *Coefficiente di misfit* : fornisce indicazioni sull'entità delle deformazioni subite dalla struttura cristallina in conseguenza al drogaggio. L'unico elemento che si sostituisce perfettamente al silicio è l'arsenico poichè ha lo stesso ingombro sterico; riuscire a capire se la struttura è contaminata con arsenico risulta complicato, poichè, anche con il microscopio atomico, vedremo comunque un reticolo con raggio uguale a quello normale. In realtà

l'arsenico viene usato raramente anche se è uno dei principali stabilizzatori degli acidi che noi utilizzeremo all'interno dei nostri processi: il più classico è l'arsenurio di potassio che serve a rimuovere le impurità presenti nell'aria.

Per trovare il raggio del silicio drogato si utilizza la seguente formula:

$$r_t^i = r_t^{Si}(1 \pm \epsilon)$$

Andando a considerare quindi il raggio tetraedrico del silicio puro e il coefficiente di misfit.

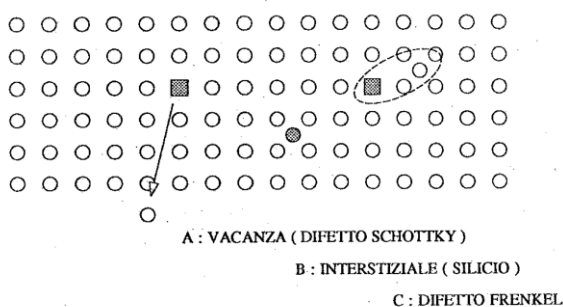
Andiamo a vedere gli elementi utilizzati come drogante. Quelli del terzo rilasciano cariche positive perchè sono più piccoli ed hanno un coefficiente di misfit tale da avere un raggio tetraedrico complessivo minore di quello della struttura cristallina del silicio:

- *Il boro* è un materiale che ha un forte potere attrattivo e quindi è molto utilizzato perchè è fortemente elettrostatico ed è anche conveniente da un punto di vista economico;
- *L'alluminio* non viene utilizzato per il motivo opposto al precedente; essendo un metallo ha una struttura base che comprende una nube elettronica e che però condivide solamente con la struttura dello stesso metallo. Quindi l'alluminio mi darebbe molte cariche ma queste rimarranno confinate nella struttura del metallo;
- Sia *il gallio* che *l'indio* possono essere utilizzati;
- Il *tallio* non viene utilizzato perchè ha componenti radioattive.

Gli elementi del quinto gruppo rilasciano invece cariche negative ed hanno un coefficiente di misfit tale da avere un raggio tetraedrico maggiore di quello della struttura cristallina del silicio:

- *L'azoto* non viene utilizzato perchè è in forma gassosa e quindi non si riuscirebbe mai a confinarlo nella struttura cristallina anche se sarebbe il materiale ideale per il drogaggio;
- *Il fosforo* viene utilizzato poichè come gli elementi del 5° gruppo ha un elettrone in più;
- *L'arsenico* potrebbe essere utilizzato però non aiuta a modificare la struttura;
- Infine sia *l'antimonio* che *il bismuto* possono essere utilizzati.

Quando noi introduciamo una specie drogante vengono creati dei difetti puntuali:



- *La vacanza* : la nostra specie (il boro o il fosforo) va a sostituirsi al posto di un atomo di silicio che viene espulso e quindi crea una vacanza di silicio;
- *Il difetto interstiziale* : avviene quando la specie drogante è messa al centro del nostro reticolo;
- *Il difetto di Frenkel* : noi mettiamo l'agente drogante e l'atomo di silicio, invece di

essere espulso, va a finire nell'interstizio; quindi questo tipo di difetto è una combinazione dei due difetti visti sopra.

Esiste una legge che ci permette di calcolare qualunque densità di difetti sapendo il numero di moli o di atomi con cui andiamo a bombardare la nostra struttura:

$$n_s = N \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)$$

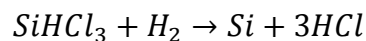
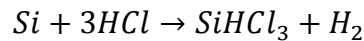
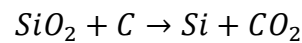
Si parte da un gas e quindi conosciamo la pressione della bombola, il volume utilizzato e la temperatura e quindi, per la legge dei gas perfetti, conosciamo anche il numero di moli del gas. Dopodichè conosciamo la temperatura a cui portiamo il nostro processo e quindi E_s è l'energia di formazione del legame tra due specie. Questa formula ci dà una stima; nel momento in cui andiamo a creare una vacanza, viene ceduta energia al mio atomo drogante per andare a sostituire il silicio che nel frattempo si libera, e a sua volta rilascia energia che surriscalda il sistema; in realtà tutti questi dati sono delle stime in difetto nella creazione dei difetti puntuali. Quando un difetto si va a posizionare al posto dell'atomo di silicio si chiama accettore (di elettroni) mentre quando si posiziona nell'interstizio si chiama donatore (di elettroni). Uno mi permette di avere una distribuzione di cariche libera e uno una distribuzione di lacune. Quando ho il difetto di Frenkel in realtà la carica all'equilibrio è nulla (di solito non è mai una cosa voluta: o si cerca di avere un difetto accettore o un difetto donatore per drogare il wafer).

Poi ci sono *i difetti di piano*. Immaginiamo una struttura cristallina e supponiamo che noi riusciamo a impiantare un piano di cariche, la struttura tenderà a dilatarsi se è un atomo del quinto gruppo o a contrarsi se è del terzo; quindi è come mettere un piano che tende a scansare la struttura. Questo si chiama piano sostituzionale o *difetto sostituzionale* (che in realtà è quello che andremo a fare quando creiamo il pozzetto ovvero creare tanti di questi piani). L'altro difetto oltre a creare il piano mi dà una traslazione del piano o verso l'asse x o verso l'asse y del piano e si chiama *difetto a vite*. Questo è legato al fatto che quando si creano diodi o BJT c'è un pozzetto di tipo n legato ad uno di tipo p oppure per, il BJT, un pozzetto nel mezzo di tipo p racchiuso da due pozzetti di tipo n o viceversa. Le cariche opposte di segno creano questi piani di slittamento; questa regione prende il nome di zona di svuotamento che non è nient'altro che l'unione di piani cristallini del silicio che slittano gli uni rispetto agli altri. La zona di svuotamento ha uno spessore dato dalla somma del raggio tetraedrico degli agenti droganti del silicio meno due volte il raggio tetraedrico del silicio puro (in quanto bisogna considerare che da una parte abbiamo una zona p e una zona n). Se lo spessore della zona di svuotamento fosse prossima al raggio del silicio significherebbe che abbiamo drogato con un agente che raddoppia il raggio del silicio e tra gli elementi visti non si trova. Se il raggio fosse zero significa che abbiamo drogato il silicio con qualcosa che ha lo stesso ingombro sterico sia da una parte che da quell'altra quindi abbiamo utilizzato gallio e bismuto o indio e antimonio. L'unico componente elettronico che ha una zona di svuotamento nulla è il diodo shottky in quanto presenta una zona inversa di svuotamento. Infatti la corrente nella zona inversa è quasi tendente ad infinito e quindi la carica deve tutta fluire rapidamente all'interno del nostro sistema quando applico una tensione, cioè è come se io svuotassi tutto il canale e facessi uscire le cariche e affinché succeda non devo avere una zona di svuotamento fisica e quindi nessun tipo di barriera tra i due pozzetti. Nel classico funzionamento a diodi la curva ha un andamento esponenziale poichè la zona di svuotamento deve funzionare come un condensatore che si carica per poi liberare le cariche.

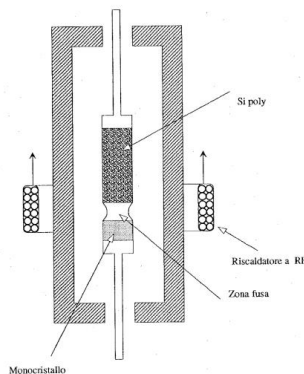
Produzione del silicio

La formazione del silicio si basa su tre reazioni. Si parte dalla silice che si trova sotto forma di biossido di silicio (altrimenti detta talco della sabbia) e la si fa reagire con del carbone per ottenere il silicio metallurgico; questo è un processo termico che oscilla tra i 350° e i 500°C (il carbone diventa bianco da nero poichè funziona da attrattore). Il prodotto è chiamato silicio metallurgico poichè con questa operazione si toglie il carbonio e il silicio diventa un vetro opaco poichè tutte le altre impurità che

possono essere presenti (manganese, tungsteno o altri che danno le varie colorazioni) sporcano questo vetro che a seconda dell'impurità vanno dai grigi fino a un verde o un rosso metallizzato. A questo punto il silicio metallurgico viene trattato con acido cloridrico, questo permette di ottenere il tricloro silano che è in forma liquida e il processo avviene ad una temperatura di 250°C. Essendo in fase liquida è quindi possibile aspirare il liquido e tutte le impurezze presenti rimarranno sul fondo. A questo punto il silicio dovrà essere risolidificato andando a fare una reazione inversa gorgogliando all'interno della soluzione idrogeno a temperature di 150°C avendo come prodotto silicio puro e acido cloridrico. Le reazioni che avvengono sono le seguenti:

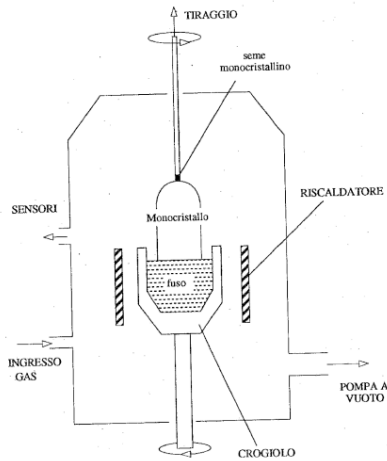


Quindi è vero che abbiamo prodotto il silicio puro ma ogni reticolo risulta orientato con una direzione propria. Per realizzare il wafer orientato ci sono due modi :



- **Metodo CZ** : io ho un crogiolo in cui vengono messi all'interno tutti i cristalli; con dei riscaldatori porto il sistema ad una temperatura di 1417°C che è la temperatura di fusione. Su un sistema di tiraggio viene posizionato un granello con un'orientazione ben precisa (granello master); questo viene messo all'interno del mio crogiolo e ogni elemento del silicio si lega intorno a questo cristallo e prende l'orientazione. Quindi si mette dentro poco alla volta, si raffredda e l'operazione viene ripetuta fino alla creazione della trave da cui vengono tagliate le varie fette ovvero i wafer. Ovviamente questa tecnica deve essere fatta in ambiente puro e quindi viene immesso gas inerte (azoto) e viene fatto il sottovuoto in modo tale che non ci siano agenti

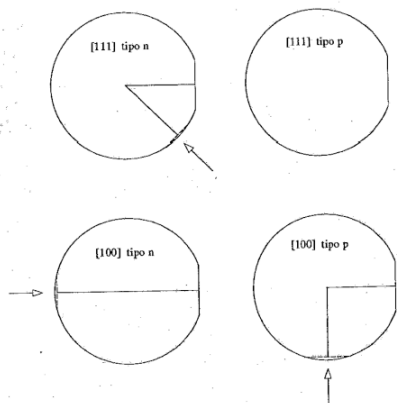
contaminanti all'interno. Quindi il processo è molto semplice ma è difficile ottenere un wafer puro. Infatti l'unico inconveniente è dato dal crogiolo che normalmente viene fatto con materiale refrattario (ovvero scarti di lavorazione di acciaio e leghe) che contiene anche carbone che è un agente indesiderato. Questa tecnica funziona perfettamente se il crogiolo è fatto di diamante perchè la sua struttura è rigida ed è legato da un legame covalente (per fonderlo si necessita di temperature di 2200°C). Il diamante puro ovviamente è costoso e quindi si utilizzano diamanti sintetici che permettono di realizzare un crogiolo che se si rovina rilascia silicio puro che, se finisce dentro, non succede niente (il diamante si differenzia dallo zirconio che è una pietra sintetica in quanto lo zirconio ha una struttura tetraedrica con uno o due elementi composti da impurità, il diamante sintetico è creato in un alto forno utilizzando cenere di carbone e ha al suo interno un contaminante ben preciso che è il silicio).



- Metodo FZ (Floating Zone)** : è un processo che si combina parallelamente al metodo CZ; si prende un crogiolo qualsiasi (l'importante è che sostenga la temperatura) e quindi viene creata una trave di silicio metallurgico con delle impurità all'interno; a questo punto mettiamo tutto all'interno di un sistema ruotante dove ci sono dei riscaldatori a radiofrequenza con i quali si riesce a penetrare all'interno di volumi e quindi vado a riscaldare localmente di un tratto pari alla lunghezza del mio riscaldatore partendo dall'interno verso l'esterno. La parte centrale inizierà a fondersi e le impurezze (nel nostro caso specifico il carbonio) a 1417°C diventano gassose e tendono a spingere verso l'esterno e quindi ad uscire fuori. Quindi riscaldo al centro e via via cambio le frequenze fino a riscaldare l'esterno e quindi porto in questo modo il carbonio sulla superficie esterna:

quello che otteniamo è una trave di silicio puro all'interno con all'esterno un guscio di silicio metallurgico che verrà tagliato e riutilizzato in un altro processo. In questo metodo per contaminazione non si intende solo l'immissione di una carica di un certo tipo ma anche il fatto che nel reticolo cristallino i piani possano essere traslati o ruotati rispetto all'altro (difetti di superficie); come abbiamo detto in un processo di questo tipo accade che riscaldando il sistema, il carbonio tenda ad uscire. Quando porto il carbonio alla temperatura di fusione anche il reticolo cristallino inizia ad oscillare e le strutture tendono a dilatarsi. Quello che accade è che io via via cambio radiofrequenza e la zona centrale diventa solida mentre la zona laterale continua a riscaldarsi e quindi facendo una variazione brusca di temperatura che non ha il tempo di riportare il silicio nella sua posizione, sto creando una dislocazione o di piano o di linea e quindi non sono impurità legate alla specie chimica ma alla struttura. Mettiamo il caso di avere già un wafer di silicio con impurità di superficie quindi che non è legato alla carica, quando creiamo i pozzetti noi andiamo a mettere le cariche che generano altre dislocazioni; mettere insieme più difetti superficiali può creare delle cricche che durante il processo di impiantazione ionica portano alla rottura del wafer. Quindi bisogna stare attenti al controllo del sistema di radiofrequenza e quindi cercare di avere un raffreddamento lento in modo che la struttura abbia il tempo di tornare alla sua posizione.

Come si riconoscono i wafer?



Per riconoscere il tipo di wafer si posiziona il taglio presente sul disco alle ore 3; se presenta un secondo taglio piccolo allora il wafer è di tipo n altrimenti di tipo p. Se questo è intorno alle $4e30$ allora avremo una struttura di tipo 111: questo codice è stato ideato per distinguere i diversi wafer in modo da non dover tutte le volte osservare al microscopio la struttura. L'orientazione 010 non viene utilizzata di solito nei componenti elettronici in quanto è sensibile agli stress meccanici andando a creare numerose dislocazioni. Quale struttura quindi è la migliore? Immaginiamo di avere dei cubi uno vicino a quell'altro che vengono tirati e che diventano quindi più simili a dei rombi (111) o a dei rettangoli allungati (100) dove si avranno degli spazi. Se ad esempio, devo fare un processo dove devo avere una zona limitata fisicamente

e dove far scorrere delle cariche (il cosiddetto canale di svuotamento o di riempimento) utilizzo l'100.

METODO CZ	METODO FZ
bassa purezza	alta purezza
diametro oltre 150 mm	diametro 75-125 mm
resistività $5 \cdot 10^{-3} - 100 \Omega cm$	$5 \cdot 10^{-3} - 1000 \Omega cm$
alta difettosità	bassa difettosità
droganti: B, P, As, Sb	droganti: B, P
contenuto di O: $8 \cdot 10^{17} cm^{-3}$	$5 \cdot 10^{15} cm^{-3}$

Andiamo a comparare i metodi *FZ* e *CZ*:

- Il metodo CZ darà una minore purezza rispetto al metodo FZ in quanto, in questo caso, noi partiamo da una trave che può anche essere sporca poichè successivamente le impurezze vengono espulse con il sistema a radiofrequenza.
- I diametri dipendono in un caso dalla dimensione del crogiolo (CZ) e dall'altro dalla dimensione del forno (FZ) che non può essere tanto più grande della trave in quanto noi dobbiamo trascinare le impurità dal centro del cilindro verso l'esterno. Questo necessiterebbe di una forte energia che porterebbe il sistema ad una temperatura superiore di 1450°C e quindi non ci va bene poichè è la temperatura limite di fusione del silicio.
- La resistività dei due materiali è uguale in quanto in entrambi i casi riesco a togliere i metalli.
- La difettosità risulta in un caso alta e in uno bassa. Per difettosità del silicio si intende un alterazione della struttura organizzativa del silicio: si è visto che il reticolo cristallino del silicio ha tre possibili configurazioni; quello che accade è che, a causa delle impurità che possono rimanere interne alla struttura, anche se abbiamo messo il nostro granello iniziale di silicio con una ben determinata direzione, nel momento in cui mi rimane una molecola di drogante all'interno, la struttura cristallina del silicio altera la sua forma e quindi a partire da una struttura cubica a facce centrate la molecola può andarsi a mettere o agli spigoli o alle facce del reticolo e quindi la struttura non è più la stessa e implica un difetto non voluto (quando in realtà sarà esattamente quello che andremo a fare successivamente). Quindi mettere adesso un'impurezza di questo tipo fa in modo che la struttura abbia un elemento meccanicamente critico e quel punto potrebbe creare il collasso della struttura. Con il metodo FZ non abbiamo questa difettosità perchè siamo in grado di trascinare via il più possibile le impurezze.
- Con il metodo CZ possiamo subito realizzare un wafer drogato andando a buttare nel crogiolo, mentre sta fondendo il silicio, i diversi droganti (B,P,As,Sb). Nel caso del metodo FZ possiamo mettere solo B e P, perchè dimensionalmente sono più piccoli e quindi in un processo diffusivo è più facile far entrare questi due rispetto all'arsenico o all'antimonio poichè dovremo aumentare molto la temperatura per far vibrare la struttura e immettere questi due elementi.
- Altra differenza fondamentale è il contenuto di ossigeno; noi vogliamo l'ossigeno nei processi per sigillare il wafer poichè la silice (l'ossido di silicio) è un composto che fa da coperchio alla superficie esterna e quindi una volta che ho realizzato dei processi interni posso anche andare a trattare con soluzioni acide e basiche senza rovinare il wafer. Il problema dell'ossigeno è che, essendo una molecola piccola, penetra ovunque quindi poichè noi andiamo a creare dei pozzetti con carica positiva o negativa, essendo l'ossigeno molto reattivo va ad occupare le posizioni lasciate libere e quindi riduce notevolmente la carica del nostro sistema. Nel metodo CZ noi abbiamo una concentrazione di ossigeno molto alta poichè il crogiolo viene lasciato molto libero; infatti anche se facciamo il vuoto all'interno questo è un vuoto "reale" ovvero l'ossigeno è comunque presente in piccole quantità all'interno, soprattutto quando noi andiamo a rimuovere la trave vedremo che esiste un processo di ossidazione termica che fa entrare l'ossigeno (un esempio classico è la formazione sul vetro di macchie dopo una giornata di pioggia; questo non è altro che ossido di silicio che si è andato a formare reagendo con la superficie esterna del nostro ambiente che ha modificato anche tutta la chimica

superficiale poichè, se prendiamo un vetro completamente pulito, vediamo che la goccia scivola via in quanto il vetro è completamente idrofobo; se in realtà è sporco, si vede che la goccia d'acqua si spiattella su di esso e il vetro diventa da idrofobo a idrofilo e quindi permette un passaggio locale dalla molecola di acqua all'interno della struttura di silicio con la conseguente formazione di ossido di silicio pesante).

Uno dei parametri fondamentali che caratterizza questa parte di produzione del silicio è il "K" o coefficiente di segregazione che è il rapporto tra la concentrazione nella componente solida C_s della nostra specie drogante o dell'impurezza (quindi tutto ciò che non è silicio) rispetto alla stessa concentrazione di impurezza nel liquido C_l . Pensando ai due metodi CZ e FZ, possiamo distinguere una fase liquida o una fase solida (nel metodo FZ la fase liquida è quella del materiale che si sta sciogliendo all'interno mentre la fase solida è rappresentata dalla trave che si sta solidificando nuovamente), quindi ci sarà un'interfaccia liquido-solido che permette il passaggio della specie drogante da una all'altra. Se io voglio realizzare un wafer pulito, e quindi senza drogante, il coefficiente di segregazione idealmente deve essere 0 poichè vorremmo che tutte le impurezze restino nella fase liquida e quindi, via via che io vado a tirare, nella trave non ci rimanga nulla. In realtà questo è un caso ideale poichè io ho sempre un coefficiente di segregazione diverso da zero ma minore di uno, che rappresenta il nostro elemento, ed è il coefficiente di segregazione base (K_0) che è il rapporto tra la quantità minima di drogante (o impurezza) nella fase solida rispetto alla concentrazione totale di drogante (o impurezza) nella fase liquida. Come si calcola questo coefficiente? Esiste il modello di Burton che lega principalmente 4 parametri:

$$K = \frac{K_0}{K_0 - (1 - K_0)\exp\left(\frac{-\delta v}{D}\right)}$$

K_0 è il coefficiente di segregazione di base che è caratteristico di ogni struttura (le costanti sono catalogate a seconda di quello che noi dobbiamo fare e differenziate a seconda della provenienza della silice di base perchè ogni sabbia ha un contenuto di impurezza), D è il coefficiente di diffusione della nostra specie drogante verso il silicio (perchè noi dobbiamo tener conto che l'eliminazione del drogante avviene per un processo diffusivo), v non è nient'altro che la velocità di stiro con cui la mia trave viene tirata o la velocità con cui io faccio scorrere il mio sistema, δ è lo spessore dello strato limite (ovvero lo strato stagnante) dove il processo diffusivo domina rispetto a quello reattivo. Nel metodo CZ si capisce bene che esiste uno spessore di strato stagnante che non è altro che la dimensione del reticolo cristallino del silicio. Nel metodo FZ invece è più difficile calcolare questo spessore poichè lo strato tra il solido e il liquido è sempre in movimento verso l'esterno; una stima che si può dare è esattamente lo spessore che viene riscaldato quando si va dall'interno verso l'esterno ma non è costante perchè, via via che noi ci spostiamo dal centro all'esterno, cambiamo la lunghezza d'onda della radiofrequenza. Quindi mentre il K per il metodo CZ è costante, nel metodo FZ dipende dalla lunghezza d'onda che noi utilizziamo per scaldare la trave. A questo punto vediamo come trovare la concentrazione di drogante nella fase solida. Per il metodo CZ si parte dal coefficiente di segregazione $K = \frac{C_s}{C_l}$ quindi

$$C_s = K * C_l$$

E di questo ho tutto perchè C_l nel crogiolo l'ho messa io (ovvero un tot di grammi di silicio e un tot di grammi di specie drogante), e K me lo sono ricavato dalla modellistica di Burton. Per sapere via via che si forma la trave quanta specie drogante passa alla fase solida si imposta la seguente equazione:

$$(L - x)C_S = \left[C_0L - \int_0^x C_S dx \right] K$$

Dove C_0 è la concentrazione iniziale di drogante che io sto mettendo (ovviamente riferito al volume del mio crogiolo) e L invece è la lunghezza finale della trave e quindi conosco quanto vale; via via che io tiro la trave, parte di quella concentrazione iniziale andrà a legarsi all'interno della mia trave quindi C_S , che rappresenta proprio la specie legata all'interno del biscotto, sarà la concentrazione finale meno quello che resta nella siringa. Se io vado a derivare questa equazione ottengo:

$$-C_S(x) + (L - x) \frac{dC_S}{dx} = -KC_S(x)$$

Ovviamente tutte le C_S saranno in funzione della lunghezza x a cui voglio vedere la specie di drogante;

$$(1 - K)C_S(x) = (L - x) \frac{dC_S}{dx}$$

Quindi imposto la soluzione

$$\int_0^L \frac{L - x}{1 - K} dx = \int_{C_0K}^{C_S} \frac{dC_S}{C_S}$$

Ottenendo :

$$C_S = KC_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{K-1}$$

E quindi, per ogni spessore, posso sapere la specie presente. Questo modello ci dice che un wafer non è uniforme; utilizzando il metodo CZ non ha un drogaggio costante in quanto io parto da un drogaggio alto e via via che io scorro mi diminuisce; questo è logico perchè appena inizio a formare la mia trave all'inizio avrò tutto il mio drogante e poi via via che inizia a crescere la mia trave questo diminuisce e quindi ce ne sarà sempre meno a disposizione. In questo modo se devo produrre uno stock di wafer di silicio posso sapere fino a che punto posso sviluppare la mia trave, nel senso che se un biscotto è lungo un metro ma l'utilità della specie drogante ce l'ho fino a 20 cm è inutile che continui a produrre la trave perchè tanto gli altri 80 cm non servono a niente e quindi stopperò il processo e andrò ad aggiungere altro drogante in fase liquida. Quindi è una modellistica che mi permette di ottimizzare la durata del mio processo.

Vediamo con il metodo FZ:

$$ds = C_l dx \rho A - \left(\frac{s}{AL\rho}\right) \rho A dx$$

Dove ds è la quantità di drogante presente nella mia trave (quindi quanto ne resta nella fase solida) che come al solito sarà in funzione della concentrazione in fase liquida del mio sistema per la massa del materiale ($dx\rho A$) e s è il drogante che via via resta nella fase liquida. Anche qui separo gli elementi e ottengo, andando a integrare :

$$C_x = \frac{sK}{\rho LA} = C_l \left[1 - (1 - K) \exp\left(\frac{-Kx}{L}\right)\right]$$

Come si vede il metodo è più semplice perchè basta sapere quanto drogante ho nella fase liquida del mio sistema. L'unico problema è che non riusciamo ad avere una stima precisa perchè il K è variabile a seconda se ci stiamo spostando nelle varie sezioni quindi avremo un margine di errore maggiore. In realtà però questo si compensa perchè il metodo FZ prende la trave prodotta con il metodo CZ e tende

a riequilibrare le concentrazioni delle specie all'interno del sistema quindi la differenza tra i due metodi è che, con il metodo CZ posso utilizzare solo una parte della mia trave, mentre con il metodo FZ la utilizzo tutta perchè, visto che viene tutta riscaldata, la carica o il drogante si distribuisce uniformemente nel processo diffusivo che è un processo isotropo il quale, è vero che si muoverà principalmente lungo la linea di riscaldamento, ma andrà anche lungo l'altezza e questo permette di distribuire le cariche sia lungo l'asse radiale che lungo l'asse assiale.

Abbiamo detto che l'ossigeno è un elemento fondamentale del nostro sistema perchè in ogni caso è sempre presente: consideriamo che nel metodo CZ si utilizza il quarzo come materiale del crogiolo (il quarzo è una struttura di silicio amorfa cioè un reticolo cristallino non più cubico a facce centrate ma la struttura risulta distorta dal contaminante ed è anche questo che dà il colore tipico al quarzo) noi osserviamo come varia la concentrazione via via che ci spostiamo all'interno della nostra fetta: sulla superficie più esterna la concentrazione è quella più elevata perchè non c'è nulla che lo ostacola e andando verso l'interno dove si va a creare la struttura cristallina ce ne sarà sempre di meno; nel metodo FZ abbiamo un andamento simile ma partiamo da una concentrazione più bassa perchè la parte esterna di quando iniziamo il processo è quella più solida perchè parto a riscaldare dal centro, e poi per diffusione va a finire all'interno della mia trave.

Ossidazione termica

Il prossimo passo è quello di creare l'ossido di silicio controllato cioè in posizioni, con spessore e caratteristiche ben precise. L'ossido di silicio in elettronica può servire:

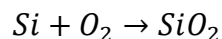
- In un mosfet per creare lo strato di ossido del gate che ha una funzione di protezione e di separazione (isolamento termico);
- Viene inoltre utilizzato per fare l'isolamento tra dispositivi; quando si va a realizzare un chip serve qualcosa per separare fisicamente i componenti del circuito e quindi l'ossido di silicio separa fisicamente le cariche;
- Viene utilizzato come separazione dei livelli di metallizzazione delle cariche in quanto questi processi non si devono incrociare tra di loro altrimenti rischio il cortocircuito; da notare che la presenza di un ossido provoca le cosiddette capacità parassite
- L'ossido puro può essere usato come maschera per il drogaggio cioè io posso coprire un'area e quella diventa impermeabile alle cariche; quando io farò i pozzetti creerò una maschera di ossido e bombardando la superficie con le cariche queste rimbalzeranno là dove è presente l'ossido.
- Ultimo elemento è la passivazione dei dispositivi cioè la chiusura ermetica dei dispositivi. L'unico elemento che può togliere la passivazione è il sodio che si lega stabilmente all'ossigeno e fa una sorta di inversione e quindi l'ossigeno penetra all'interno.

L'ossido di silicio esiste in tre forme: cristobalite, tridimite e quarzite. La differenza tra i tre composti è semplicemente legata alla variazione conformazionale del reticolo cristallino. L'ossido di silicio è una struttura amorfa; quello che noi vogliamo ottenere è un ossido dove si tolgono le impurità (toglierci il drogante e il sodio) e riorganizzare la struttura in maniera che diventi una struttura ordinata cioè tutta impacchettata con la stessa organizzazione. Si possono realizzare tre tecniche :

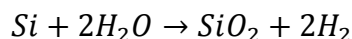
- Anodizzazione in plasma : abbiamo una grossa camera con due elettrodi in cui andiamo a mettere ossigeno e azoto (ricordare che non si mette mai ossigeno e basta in una camera perchè questo è un elemento molto reattivo e si rischia di creare una bomba e quindi l'azoto serve per abbattere il potere detonante dell'ossigeno), ai capi di questi due elettrodi viene creata una tensione che oscilla tra i 1500 e i 2200 kV e in questo modo si crea la separazione della molecola, cioè si crea una sorta di dipolo e sull'anodo va a depositarsi il nostro ossigeno; quindi noi mettiamo il wafer di silicio sull'anodo e ovviamente, essendoci attrazione elettrica, si ha la deposizione. Questo processo permette di creare ossidi molto sottili dell'ordine del raggio atomico dell'ossigeno e quindi non viene utilizzata molto anche perchè per le tensioni che ci sono in gioco servono alti costi.

- Ossidazione anodica : ho il wafer di silicio e lo metto a contatto con l'ossigeno, e questo crea l'ossido sulla superficie ma per cercare di farlo crescere anche all'interno viene applicato un campo elettrico tra il wafer di silicio e un elettrodo di riferimento. Il problema è che per avere la forza trainante per poter costruire spessori profondi con l'ossigeno, si parte da una tensione intorno ai 10-15V ma per arrivare a 1.5-2 μm di spessore servono già tensioni di 100-150V e anche questo risulta poco conveniente e molto lungo.
- Deposizione nella fase vapore : prendo l'acqua e la faccio vaporizzare; nel frattempo tengo riscaldato il mio wafer di silicio e quindi metto in vibrazione la mia struttura cristallina e l'ossigeno quindi diffonde al suo interno. Il processo è più lento rispetto agli altri ma economicamente più valido e che mi permette di utilizzare anche materie base che sono facilmente reperibili.

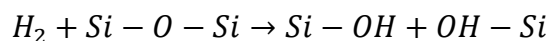
Le possibili reazioni che possono avvenire sono le seguenti:



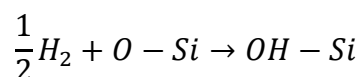
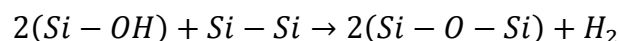
Tipica reazione di ossidazione dry: l'ossigeno reagisce e forma l'ossido di silicio. Il problema è che essendo una reazione dry non ha una forza scatenante e quindi è una reazione molto lenta e comunque non si riescono a creare strati di ossido più lunghi di uno o due volte la larghezza del reticolo cristallino. Quindi questo metodo può andare bene se devo fare una copertura blanda e veloce. Quello che si utilizza è la classica reazione in cui il silicio viene fatto reagire con vapor acqueo dove ovviamente le temperature di reazione oscillano tra i 700 e i 1200°C a seconda della profondità a cui voglio far arrivare il mio ossigeno.



In realtà questa reazione è scomponibile in diverse parti:



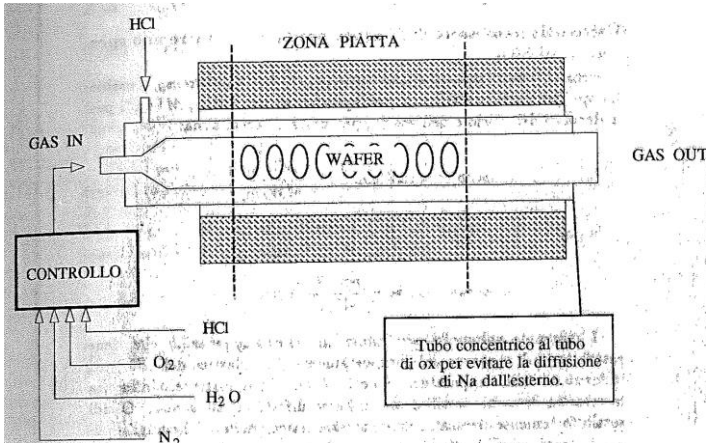
Quando io metto il vapor acqueo in contatto con il silicio questa tende a cedere l'elemento più leggero (H) e a tenere l'elemento più pesante (O) a disposizione (la molecola d'acqua infatti risulta stabile in forma liquida ma instabile in forma gassosa) quindi il gruppo idrossile crea con il silicio libero il cosiddetto "ponte di silicio" cioè una sorta di idrossido di silicio (il tempo di vita di questa struttura è di un millesimo di secondo e quindi è anche difficile andarla a vedere). Quindi la prima reazione compatta le strutture di silicio grazie alla presenza dell'ossigeno perché quello che noi vogliamo è un ossido di silicio perfetto. Ricordiamoci che noi stiamo riscaldando il silicio ad una temperatura di 700-1200°C e quindi le impurità iniziano a fuoriuscire e le strutture di idrossido di silicio si vanno a legare ad altre strutture di silicio libere. Quindi si crea una sorta di coplessante di silicio ordinato; ovvero tanti reticoli di silicio tenuti assieme quattro a quattro da un atomo di ossigeno.



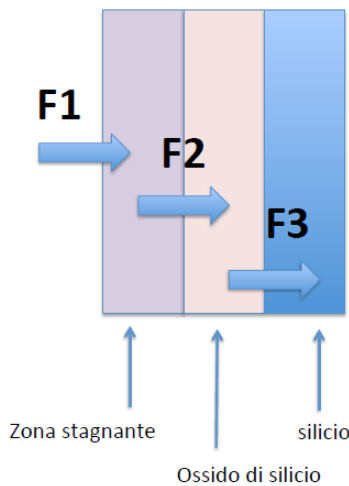
A questo punto viene reimmesso dell'ossigeno puro nella camera che si va a legare con gli atomi di idrogeno liberi e abbiamo la formazione dell'ossido di silicio idrolizzato. Quindi avremo silicio, ossigeno, che è legato quattro a quattro con le nostre molecole e l'idrogeno esterno. A questo punto si finisce di riscaldare, l'ossigeno e altri gas vengono rimossi, riscaldo nuovamente, l'idrogeno si libera e rimane ossido di silicio puro.

Quindi in realtà questa semplice reazione dura un secondo ma è divisibile in tre processi:

- Riorganizzazione della struttura cristallina
- Compattazione dei reticoli
- Creazione di un legame di stabilizzazione perchè è come se incollassimo definitivamente la nostra struttura.



Per fare ciò si utilizza il cosiddetto forno di ossidazione dove vengono posizionate le fette di silicio esposte in maniera tale da poterlo ossidare, per fare la passivazione oppure per coprire i pozzetti. Ovviamente abbiamo un sistema di riscaldamento, che ci permette di riscaldare la struttura, una valvola di immissione di gas che sono : acqua vaporizzata nella prima reazione, ossigeno e azoto nella seconda reazione e infine HCl in quanto ha un effetto depurante; essendo in fase gassosa l'HCl



è un acido forte e quindi si scinde completamente e l'H⁺ non dà problemi mentre il Cl⁻ ha la funzione di attirare il sodio che cattura e precipita (0.5/2 % del volume della camera). Dopodichè i gas vengono espulsi. Su cosa bisogna controllare il processo? I dati che servono sono le pressioni delle bombole, la temperatura del processo e lo spessore che devo creare e quindi di conseguenza il tempo in cui devo tenere acceso il forno. Il processo è modellizzabile attraverso il modello di Deal and Grove considerando tre flussi legati a quello che accade fisicamente: F_1 è un flusso diffusivo tra l'ambiente esterno e lo strato stagnante, F_2 è il flusso diffusivo tra lo strato stagnante e l'interno dell'ossido di silicio e infine F_3 è la reazione di ossidazione (anch'essa schematizzabile come un flusso). Quindi mi basta considerare la legge di Fick dove ho supposto il mio sistema unidimensionale:

$$F_1 = -D_g \nabla C$$

Dove D_g è la costante di diffusione dell'ossigeno attraverso la zona stagnante (noi siamo sempre stati abituati a considerare la costante di diffusione attraverso un mezzo che può essere una membrana oppure un setto poroso, in questo caso lo strato stagnante è ossigeno compatto e quindi è come se fosse un membrana porosa di ossigeno e quindi D_g avrà un valore molto vicino a uno perchè in realtà l'ossigeno non ostacolerà mai l'ossigeno stesso) mentre il nabla di C non è nient'altro che la variazione di C rispetto alla mia x e quindi separo le variabili e integro (C_s sarà la mia concentrazione allo strato stagnante e C_g sarà la mia concentrazione all'interfaccia):

$$F_1 \int_{-\partial}^0 dx = -D_g \int_{C_s}^{C_g} dC$$

E quindi ottengo

$$F_1 = \frac{D_g}{\partial} (C_g - C_s)$$

Andiamo a considerare che la concentrazione nella camera la possiamo conoscere poichè si riferisce alla concentrazione di ossigeno e quindi si utilizza la legge di Henry in quanto utilizziamo la pressione dell'ossigeno della bombola:

$$C = \frac{N_A}{V_{mol}} = \frac{P}{kT} \text{ (per la legge dei gas perfetti)}$$

E quindi :

$$C_0 = HP_s = HkTC_s$$

Con P_s la pressione che io conosco;

$$C^* = HkTC_g$$

$$F_1 = \frac{D_g}{\partial HkT} (C^* - C_0) = h(C^* - C_0)$$

Anche per F_2 applichiamo Fick dove x_0 è lo spessore dello strato di ossido che io sto costruendo:

$$F_2 = \frac{D}{x_0} (C_0 - C_i)$$

Infine F_3 è un flusso reattivo legato alla concentrazione di ossigeno che mi arriva al silicio libero per la costante di reazione (l'ossigeno passa dallo strato stagnante all'ossido e dall'ossido passa allo strato di silicio libero dove viene catturato):

$$F_3 = k_r C_i$$

Se io non ho contaminanti all'interno della mia struttura il flusso rimarrà inalterato attraverso i vari passaggi e quindi i tre flussi saranno uniformi; mettendoli insieme avrò:

$$F_1 = F_2 = F_3$$

$$F = \frac{C^*}{\frac{1}{h} + \frac{x_0}{D} + \frac{1}{k_r}}$$

Dove C^* sarebbe la concentrazione del gas che metto. Quindi il flusso dipenderà da questi tre parametri : x_0 è lo spessore che io sto costruendo, D è la costante di diffusione, k_r è la costante di reazione, e h è lo spessore complessivo di tutta la mia struttura fisica (cioè spessore dello strato stagnante e ossido di silicio). In questo modo conoscendo la pressione posso andare a ricavare lo spessore della struttura che io vado a realizzare; infatti per conoscere come varia lo spessore nel tempo basta che io divida per il numero di molecole di ossigeno che io immetto nel silicio (il flusso è un numero di molecole che attraversano la superficie nell'unità di tempo) e quindi

$$\frac{F}{N} = \frac{\partial x_0}{\partial t}$$

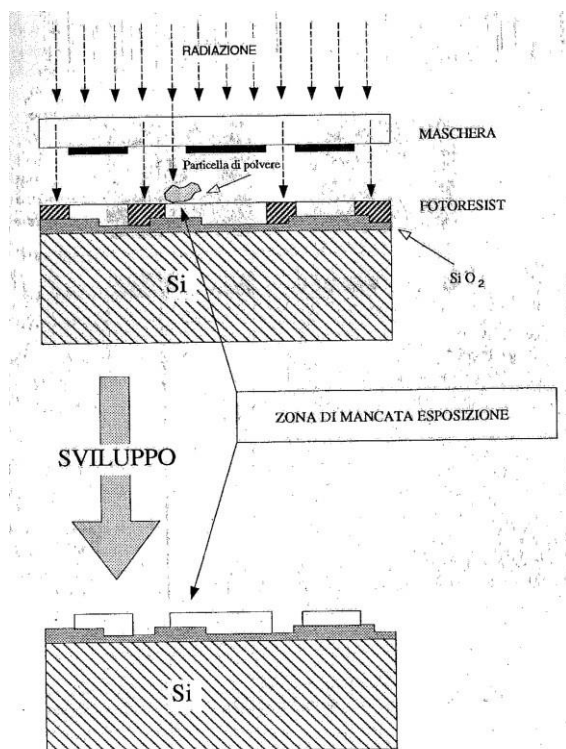
$$\int_{x_1}^{x_0} \left(\frac{x_0}{D} + \frac{1}{k_r} \right) \partial x_0 = \int_0^t \frac{C^*}{N} \partial t$$

$$\frac{x_0^2 - x_1^2}{2D} + \frac{x_0 - x_1}{k_r} = \frac{C^*}{N} t$$

$$\frac{x_0^2 - x_1^2}{2k_1} + \frac{x_0 - x_1}{k_2} 2D = 2D \frac{C^*}{N} t$$

E quindi in questo modo impostando lo spessore posso ricavarmi quanto tempo ci metto a crearlo e viceversa impostando il tempo posso conoscere lo spessore che mi viene fuori. Come mai nell'ultimo caso posso avere due soluzioni? L'idea di base è che, se io ho una bombola, il gas diffonde all'interno dello strato stagnante, diffonde successivamente all'interno dell'ossido di silicio, arriva al silicio libero e forma uno spessore ma non è possibile che ne formi due. Osservando i segni dell'equazione si nota che le soluzioni degli spessori saranno una positiva e una negativa, la soluzione positiva indica lo strato di ossido che viene creato mentre la soluzione negativa mi tiene conto dello spessore che viene consumato di ossigeno per creare l'ossido. Guardando l'equazione possiamo distinguere due tipologie: se il processo diffusivo è limitante rispetto al termine k_r (cioè ho un D molto piccolo e quindi la diffusione è un processo limitante nella mia struttura) avrò la creazione di ossidi sottili in quanto la diffusione è lenta e quindi non riesco a creare spessori elevati se invece è k_r ad essere limitante avrò spessori alti. Il modello viene utilizzato principalmente per la creazione dell'ossido ma sarà il modello base per tutti i processi che vedremo.

Processo litografico



Il processo litografico è composto dalle seguenti fasi:

- Stesura del resist
- Precottura
- Esposizione del resist attraverso la maschera
- Sviluppo
- Cottura
- Attacco della zona del resist non protetto
- Rimozione del resist

Durante il processo andiamo ad agire con spessori molto piccoli in quanto ogni fetta di silicio è spessa fino a 100-200 μm ; in realtà di questo spessore ne vengono utilizzati solo 20 μm e inoltre una parte del wafer del silicio è specchiata e una è opaca (che in realtà in gergo si dice “lappata”) cioè quello che viene fatto viene semplicemente grattato per sabbatura oppure un trattamento per acido poichè se io vado a mettere delle cariche dalla parte superficiale non voglio che mi scappino da sotto.

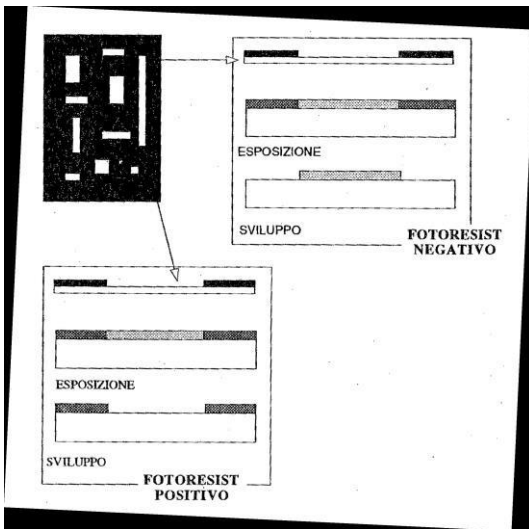
Per fare tutti questi processi si utilizzano le cosiddette “camere pulite” che sono dei classici laboratori che vengono classificate con dei numeri : 1, 10, 100, 1000.

Una camera di tipo 1 significa che avremo una particella di polvere, con diametro inferiore di 10 μm , in un metro cubo di volume; questa sarebbe la camera più pulita in assoluto, una camera 10 avrà al massimo dieci particelle di polvere con diametro inferiore ai 10 μm in un metro cubo di volume e così via. Ovviamente a seconda della lavorazione come ad esempio lavorazioni spinte con forti drogaggi oppure circuiti che riguardano la nanoelettronica, si utilizzano camere di tipo 1 o 10 altrimenti per componenti microelettronici o millielettronici si utilizzano camere di tipo 10 o 100 e infine, processi come la creazione di piste elettroniche metalliche possono essere fatte in camere 1000 oppure in ambiente. La camera di lavorazione è una camera a ricircolo di aria la quale viene estrapolata e filtrata e di nuovo reimmessa nella camera: con la classe 1000 si fa una sola filtrazione, con la classe 100 questo processo viene fatto due volte in due sistemi diversi, nella camera di classe 10 viene fatto tre volte in tre sistemi diversi e nella camere di classe 1 viene fatta di nuovo tre volte e l’ultima aria viene fatta passare per un criostato che ha le pareti ricoperte da azoto liquido e quindi, se ci fossero dei contaminanti, essendo il sistema a -173°C, questi precipiterebbero; c’è solo una molecola che riesce a passare anche attraverso questo ultimo ostacolo che è il sodio.

Come faccio a rendere perfettamente pulito il wafer di silicio? La fase di pulizia avviene prima della fase di stesura e si divide in tre parti:

- Si utilizza inizialmente acetone perchè rimuove i grassi che sono carichi, infatti tutti i processi che noi andremo a fare hanno a che fare con cariche elettriche e se noi non puliamo il wafer da queste impurità si crea un centro di nucleazione dove si condensa l’energia che rompe il wafer
- Poi si fa un bagno in una soluzione piranica (1/3 di acido solforico e 2/3 di acqua ossigenata) che viene utilizzata per rimuovere uno strato di ossido di silicio quando il mio wafer è entrato a contatto con l’ossigeno

- Infine si fa un bagno in etanolo per rimuovere tutte le impurità ed essendo altamente volatile (etanolo 90%) evapora e quindi non c'è bisogno di asciugarlo



Una volta che abbiamo scelto la camera pulita che noi vogliamo e pulito il wafer dobbiamo andare a scegliere un altro materiale che è il fotoresist che è una resina fotosensibile ed è classificabile come positiva o negativa: si definisce positivo un fotoresist che, sottoposto all'azione di una luce ad una certa lunghezza d'onda, attiva il processo di depolimerizzazione; principalmente il fotoresist positivo è composto da una resina che si chiama "novalac" che è una sorta di resina ipossidica che ha come elemento di legame l'idrochinone; questo è fotosensibile e quindi, quando arriva la radiazione luminosa, l'energia viene catturata da questa molecola che si slega e, da una struttura solida, si passa ad una struttura che è più liquida). Il fotoresist negativo, sottoposto alla luce, attiva un processo di polimerizzazione a catena; lo possiamo immaginare come tanti monomeri che attraverso un elemento fotosensibile ("irgacure") diventano un unico polimero. La particolarità e le differenze tra i due fotoresist oltre al metodo di polimerizzazione sono che:

- Il fotoresist negativo permette di creare strutture fino a 500 μ m di altezza, il fotoresist positivo invece fino a 40-50 μ m di altezza;
- Il fotoresist positivo può essere rimosso con acetone mentre il fotoresist negativo una volta polimerizzato l'unico metodo per rimuoverlo è metterlo in forno a 1375°C (il fotoresist viene carbonizzato e viene spazzolato via);
- Il fotoresist positivo da 500ml costa dai 250 ai 300 euro, mentre il fotoresist negativo costa dai 2750 ai 3200 euro (anche se andando a vedere costa di più il materiale base per fare il fotoresist positivo che quello per il fotoresist negativo)

Abbiamo quindi un wafer di silicio dove viene depositato uno strato di fotoresist in un processo che si chiama "spinning". Una particolarità a cui dobbiamo porre attenzione nell'utilizzo del fotoresist è che immaginando di fare il nostro processo in una camera pulita 1 e che l'unica particella di polvere in quel metro cubo si va a posizionare in una zona dove dovrebbe essere rimosso il fotoresist se sto utilizzando il positivo, lì dovrebbe arrivare la luce, il materiale si dovrebbe depolimerizzare però non si scioglie, creando un contatto in più che può risultare dannoso per il mio circuito; se sto utilizzando un fotoresist negativo invece lì non polimerizza, resta liquido e lo rimuovo e quindi perdo completamente un contatto. Quindi nella fase di lavorazione è importante andare a considerare come si va ad esporre l'elemento fotosensibile alla luce. Abbiamo diverse tipologie di esposizione:

- *A contatto* : la maschera che vogliamo realizzare è posta a contatto con il fotoresist, in questo modo siamo certi che il granello di polvere (che non ho sulla maschera) non possa penetrare. Il metodo è perfetto ma, poiché il materiale è fotosensibile, si trova in fase liquida ed è un solvente particolarmente aggressivo, dopo un certo numero di esposizioni devo buttare via la maschera. Le maschere che vengono utilizzate sono maschere al quarzo e costano molto, se poi si utilizzano processi low cost dove le maschere sono realizzate in cellulosa allora queste vengono utilizzate solo una volta.
- *Esposizione in prossimità* : si pone la maschera ad una distanza maggiore dalla luce rispetto alla distanza dal fotoresist. Ora se io voglio avere la certezza che non vada a finire

il granello di polvere la distanza tra la maschera e il wafer dovrà essere minore di $10\mu\text{m}$. In realtà quello che succede è che i vapori tendono a sciogliere la struttura e a modificare la struttura e quindi ad avere delle alterazioni (con la maschera di quarzo si danneggia molto meno: si passa da 10 volte che la posso usare a contatto fino a 50 volte).

- *Esposizione per proiezione* : la maschera è più vicina alla lampada rispetto che al fotoresist. Ovviamente in questo caso per la maschera in quarzo non ci sono problemi mentre per quella in cellulosa risulta ora importante la vicinanza con la lampada che, emettendo una radiazione con una certa energia, porta allo scioglimento parziale dei bordi della maschera. Problemi della proiezione :
 - Se noi vogliamo andare a realizzare sul mio wafer di silicio una griglia con una spessore di linea di $10\mu\text{m}$ il mio disegno dovrà essere più piccolo del rapporto tra la distanza della maschera dalla radiazione e la distanza tra la maschera e il wafer.
 - Effetto di penombra: si ha quando ho sfumature sui bordi; se vogliamo realizzare delle strutture perfettamente ripide dobbiamo cercare di migliorare non tanto la maschera ma l'orientazione della maschera in maniera di avere dei profili netti
 - Effetto di parallasse : la presenza di un materiale (che può essere l'aria ma anche quel granello di polvere che è presente) cambia la distribuzione dei raggi e quindi l'oggetto può essere difratto e quindi spostato di un grado più a destra o più a sinistra e quindi ci cambia tutta la conformazione della nostra struttura.

Per mettere uno strato di fotoresist (noto) si utilizza uno “spin coater” che è un piatto rotante. Si mette una goccia di fotoresist, si setta la velocità della piastra e, per le forze centrifughe, avremo una distribuzione uniforme del fotoresist su tutto il substrato fino al bordo: infatti questa zona sarà quella che presenterà il maggior numero di irregolarità ma a noi non interessa perchè andremo a ritagliare una sezione di utilizzo e butteremo via il rimanente a fine processo (di solito il diametro di un wafer è di 10cm e noi ritagliamo una sezione di 0.5cm anche perchè quella parte la dovremo prendere con delle pinzette). Per calcolare lo spessore del fotoresist utilizziamo la seguente formula:

$$sp = \frac{KS^2}{\sqrt{V}}$$

K è un coefficiente di proporzionalità legato alla viscosità del fotoresist ed alla macchina di spinning (per riconoscere che tipo di fotoresist senza esporlo alla luce: il fotoresist negativo è color miele e ha odore di mandorla e il fotoresist positivo è color sangue e ha odore di acetone), S invece è la percentuale di componente solida nel fotoresist e V è la velocità di rotazione. Quindi si fissa lo spessore del fotoresist che noi vogliamo e si imposta la macchina. In realtà durante tutto lo spinning noi setteremo due parametri che sono la velocità di prima stenditura e la velocità di rifinitura: quella che noi calcoliamo è la velocità di rifinitura mentre con la prima, che deve essere bassa, facciamo in modo che ci sia una prima distribuzione più o meno uniforme su tutta la superficie. Si fanno due settaggi perchè se io impostassi subito la velocità al massimo, essendo la superficie del wafer liscia e idrofoba, il fotoresist verrebbe espulso via; quindi impostando una prima velocità voglio che il mio fotoresist scorra sulla superficie e vada ad occupare tutte le aree, nel frattempo dò il tempo al mio solvente di alterare la chimica superficiale del wafer che da idrofobo diventa idrofilo. Il processo di spinning dura dai 20 ai 30s, di cui i primi 5 saranno la fase di prima stenditura mentre i rimanenti saranno la fase di rifinitura.

A questo punto abbiamo il wafer con lo strato di fotoresist, che viene sottoposto ad una precottura o “soft-baking”. Il wafer viene messo a riscaldare sopra una piastra per rimuovere quanto più solvente possibile prima di esporlo alla radiazione: infatti quello che deve restare è o il polimero o il monomero perchè se ci fosse il solvente avviene quello che succede quando la radiazione entra nell'acqua che si diffonde in tutte le direzioni e quindi non avrei più una focalizzazione precisa della mia struttura. Il problema è che qua ci sono delle tempistiche ben precise: se lo lascio per

poco tempo rischio che mi rimanga del solvente, se lo lascio per troppo tempo ho rimosso il solvente ma ho anche danneggiato la fotosensibilità del mio fotoresist (soprattutto l'idrochinone che arriva ad una temperatura di attivazione sugli 80°C essendo parte di una resina). Normalmente il soft-baking viene fatto a 90° e quindi stiamo già attivando il nostro materiale senza volerlo. La durata di questo processo va da 10s per spessori molto piccoli fino a qualche minuto per spessori di grandi dimensioni. Per riscaldare si possono utilizzare tre metodi:

- Un hotplate (una piastra) dove mando il calore per conduzione
- Infrarosso
- Microonde

Quando si utilizza l'hotplate o il microonde bisogna stare attenti perchè stiamo mandando il sistema in ebollizione e quindi si ha la creazione di bolle mentre questo problema non l'abbiamo con il riscaldamento ad infrarosso (ovviamente non vogliamo che si formino le bolle perchè queste mi alterano tutta la topologia della mia superficie) perchè in questo caso andiamo a variare la lunghezza d'onda cioè scaldiamo il nostro solvente allo strato più a contatto col silicio e cambiando la lunghezza d'onda si fa sì che il solvente si porti alla superficie ed evapori tutto insieme. Col sistema a conduzione questo problema ci sarà sempre; si può pensare di creare un sistema di sottovuoto in modo che appena si sia creata la bolla questa possa essere rimossa. Col sistema a microonde abbiamo lo stesso fenomeno: la lunghezza d'onda è legata alla frequenza in questo modo: $\lambda = c/f$ dove c è la velocità della luce (si approssima a quella della luce nel vuoto); se io vado a utilizzare una frequenza di 2.5GHz ottengo una lunghezza d'onda di 0.1m ed è al massimo 0.1cm dove si mantiene costante tutta la mia energia ma noi stiamo facendo spessori dell'ordine del μm ; e quindi per un sistema a microonde non si arriverà mai ad una soluzione perchè oltretutto non si può applicare un sistema a vuoto nel microonde perchè se non c'è ricircolo dell'aria la sostanze presenti non evaporano e quindi praticamente se io facessi il vuoto non riscalderei niente.

A questo punto facciamo l'esposizione: bisogna dare la giusta dose al nostro sistema che noi intendiamo come $Q = It$, dove I è l'intensità della dose data e t è il tempo di esposizione. Inoltre definiamo contrasto:

$$\gamma = \frac{1}{\log \frac{Q_2}{Q_1}}$$

Dove Q_2 è la quantità di dose per cui si ha l'esposizione completa (ovvero tutto lo spessore del nostro materiale di fotoresist viene crosslinkato o depolimerizzato) mentre Q_1 è la quantità minima di energia per far partire il processo. La cosa che dobbiamo considerare è come io vado ad esporre poichè a seconda della lampada che io utilizzo può variare la tipologia. Quindi si utilizzano :

- Lampade UV: risoluzione massima di 25 μm
- Fasci di elettroni: risoluzione massima di 1 μm
- Fasci ionici: risoluzione massima di 0.1 μm
- Fasci atomici: risoluzione massima fino al nanometro

Più si scende di risoluzione e più aumenta il costo. Come viene calcolato il tempo di esposizione? Normalmente le lampade ci vengono fornite con la potenza erogabile e conosciamo anche la lunghezza d'onda (normalmente 255nm) e quindi per calcolare il tempo basta applicare la formula della dose in quanto I rappresenta l'energia necessaria per far avvenire il processo e la potenza è l'energia per unità di tempo per cui riesco a ricavarci il tempo. Quando si va ad esporre bisogna stare attenti: quando la radiazione arriva in prossimità della maschera questa fa da schermo e rimbalza indietro, mentre quando arriva nella zona trasparente passa inalterata e avviene la depolimerizzazione o la polimerizzazione. Il problema lo abbiamo allo spigolo perchè la radiazione può essere riflessa e trasmessa attraverso la zona trasparente e quindi in un punto avremo radiazione doppia oppure può avere un cammino obliquo (si ricorda che la radiazione è isotropica) e quindi

attivare un punto coperto dalla maschera; quindi quando si va a realizzare la maschera bisogna tenere conto di questi problemi, quindi ho una parte in più di profilo generato dovuto alla cosiddetta onda evanescente; ovviamente questo fenomeno è notevolmente ridotto quando poniamo la maschera a contatto. Possiamo calcolare qual'è lo spessore minimo che possiamo realizzare:

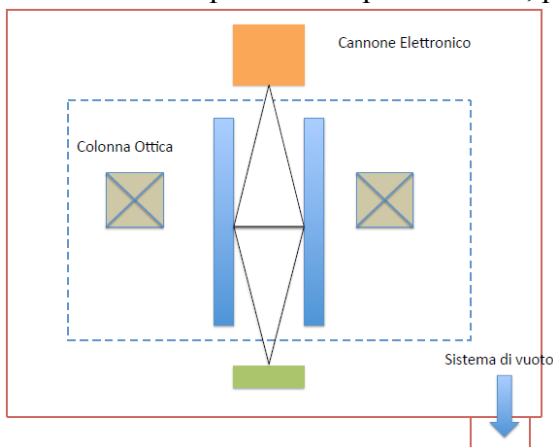
$$d_{min} = 15 \sqrt{\frac{\lambda_g}{200}}$$

Per il metodo in prossimità oppure per il metodo in esposizione:

$$d_{min} = \frac{0.8\lambda}{NA}$$

Dove NA è l'apertura numerica ovvero un numero adimensionale che indica il massimo angolo utile al sistema (obiettivo, condensatore ottico o altro) per ricevere o emettere luce. Se voglio avere una foto molto precisa devo avere una apertura numerica molto piccola e quindi un fascio molto concentrato, cioè questa da un cono deve tendere a un cilindro. Più è grande e più io perdo in risoluzione. Nel nostro caso il punto di focalizzazione è la maschera e quindi mi vado a costruire rispetto al centro dello spessore della maschera il cono e so automaticamente l'apertura numerica e quindi lo spessore minimo di linea che posso realizzare. Supponiamo che col metodo in prossimità io mi calcolo che la risoluzione minima è 40 μm ; io posso aver realizzato anche una maschera con tutte linee di 20 μm ma quando la vado ad esporre non vedo nessun disegno perchè la minima dimensione che riesce a fare è 40 μm cioè per il mio sistema che ci sia il bianco o la linea non cambia niente. Quindi lo spessore minimo di linea mi permette anche di capire la linea che io posso disegnare perchè venga realizzato sul mio sistema.

Successivamente viene fatta la fase di post-cottura: si tratta di un procedimento che migliora le qualità di resistenza del film polimerico agli attacchi fisici e chimici. Si effettua a temperature uguali o superiori a 100°C in modo da togliere ciò che non è stato depolimerizzato (in alcuni casi si utilizzano anche degli acidi per togliere il fotoresist in eccesso). Lo sviluppo consiste nella rimozione del fotoresist solubile dopo l'esposizione (zona esposta alla radiazione per resist positivi e zona mascherata per resist negativi). Si tratta di un passo critico per i resist negativi in quanto gli sviluppi tendono a far rigonfiare e distaccare il resist esposto: quindi viene fatto un bagno in isopropanolo al 90%: se il wafer esce trasparente significa che non c'è più traccia del resist altrimenti diventa lattiginoso. A questo punto avviene un'altra fase di asciugatura che può essere fatta con l'etanolo (che come abbiamo visto è molto volatile e quindi evapora) altrimenti, se ci troviamo nell'ultima fase prima della passivazione, possiamo anche lavare con acqua e asciugarlo in aria.



La radiazione UV ha un limite in quanto arriviamo fino a 25 μm ; per produrre qualcosa di più piccolo si utilizza il fascio elettronico che ha lo stesso principio dell'illuminazione con raggi UV con alcuni cambiamenti nei parametri. Nella litografia con fascio elettronico si utilizza il cannone elettronico che è composto principalmente da tre elementi:

- Un filamento di tungsteno che, per effetto termoionico, emette elettroni; l'emissione è isotropica ma soprattutto, a seconda del consumo, cioè per quanto tempo io utilizzo la lampada, la densità di elettroni tende a diminuire. Quindi bisogna selezionare gli elettroni che hanno la stessa energia e nel caso dargli una spinta. Per

far questo si utilizza il secondo elemento.

- La colonna ottica è composta da lenti magnetiche che permettono di focalizzare gli elettroni ma soprattutto di accelerarli in modo da tale che ognuno abbia la stessa velocità.
- Infine c'è un elettrodo per selezionare il punto dove il fascio elettronico viene focalizzato.

Il flusso di corrente che viene generato dal filamento di corrente è :

$$J = AT^2 e^{-\frac{\phi_m}{kT}}$$

Dove ϕ_m è la funzione lavoro che è l'energia minima necessaria per strappare l'elettrone dall'ultima orbita della nostra struttura atomica e A è la costante di Richardson ($A = 1.20173 \cdot 10^6$). La particolarità del filamento di tungsteno è che questo elemento ha almeno due elettroni liberi sull'ultimo orbitale quindi in realtà ogni atomo può rilasciare due elettroni; nel momento in cui noi forniamo l'energia e quindi l'orbitale viene messo in moto e l'ultimo elettrone fuoriesce, l'atomo di tungsteno va in una situazione di non equilibrio e quindi per la regola dell'ottetto (e quindi per minimizzare la sua energia) emette anche il secondo in maniera di riportarsi in una situazione di equilibrio. La densità di corrente dipende anche dalla temperatura con cui noi andiamo a fornire l'energia: nel nostro caso la temperatura viene fornita per effetto joule dalla corrente che noi immettiamo all'interno e a seconda del tempo che io faccio scorrere corrente riesco a generare più densità. La costante di Richardson è data da:

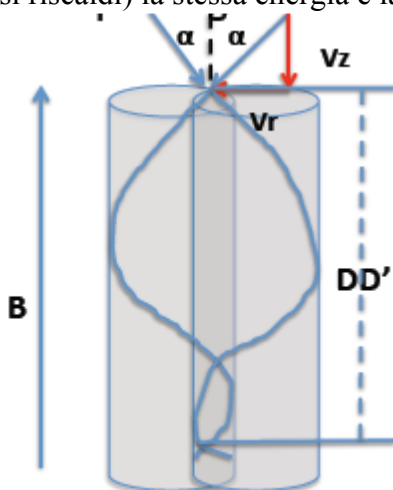
$$A = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3}$$

Che mi dà informazioni principalmente su due parametri: la dimensione del filamento poichè la densità di corrente fornita con filamenti di tungsteno più grossi sarà maggiore rispetto a filamenti più

piccoli e m , la massa del filamento, che io mi riesco a calcolare grazie alla densità e quindi al fatto che il mio filamento è paragonabile a un cilindro. Il campo di lavoro di un filamento di tungsteno va da qualche kV a qualche centinaio di kV, ovviamente non si eccede mai i 100-150kV perchè oltre questo avrei anche l'emissione di un fotone che è dannoso per il fotoresist che è un elemento fotosensibile e visto che non viene focalizzato dalle nostre lenti c'è il rischio che vada a giro e alteri tutta la struttura. L'elettrodo di *Whenelt* rappresenta una sorta di diaframma del nostro sistema ed è posto alla fine della colonna ottica. Un parametro fondamentale che bisogna calcolare è la *brillanza* ovvero quanti elettroni io riesco a far entrare in un angolo solido del mio sistema e che mi determina lo spot minimo o massimo che io posso ottenere (ovviamente si parla di elettroni che hanno la stessa energia);

$$\beta = \frac{4i_c}{(\pi d_0 \alpha)^2}$$

quindi la brillanza non è altro che il tronco di cono che mi racchiude gli elettroni con la stessa velocità e la stessa energia. Mediamente con il cannone elettronico abbiamo un fascio intorno ai 1000 armstrong di diametro e la vita di un filamento è di 200 ore a 2500°K e 5 ore a 2900°K; questo poichè più energia diamo più facilmente strappiamo via gli elettroni, quindi diventa fondamentale andare a capire ogni quanto tempo bisogna cambiare il sistema in quanto c'è il rischio che superando quelle ore di lavorazione non succeda niente. Un altro tipo di filamento è fatto in esaboruro di lantanio che costa di più ma ha una funzione lavoro più bassa (cioè minore energia che dobbiamo dare e quindi minore corrente), permette di avere subito degli elettroni che hanno (senza aspettare che la macchina si riscaldi) la stessa energia e la stessa intensità (infatti la brillanza è più alta).



Come viene focalizzato il fascio? Nel momento in cui ho una carica che si muove all'interno di un campo magnetico, andando ad alterare l'azione di questo posso direzionare l'elettrone e modificare la sua velocità. Gli elettroni dal filamento vengono attratti dall'anodo e finiscono all'interno del magnete e visto che è presente la forza di Lorentz (dovuta al campo magnetico e ad una carica in movimento), essa produce delle onde sinusoidali cioè l'elettrone si muove lungo traiettorie sinusoidali; quindi è possibile calcolare il potere di focalizzazione Z_0 sapendo quanto sono grandi le due lenti e l'angolo di incidenza dell'elettrone. Possiamo però considerare questo potere di focalizzazione come:

$$Z_0 = \frac{2\pi m v}{e B}$$

Infatti quello che stiamo considerando è un magnete cilindrico cavo dove gli elettroni vanno a sbattere all'interno con diverse angolazioni e la formulazione che vogliamo utilizzare è la forza di Lorentz; gli unici parametri con cui possiamo agire sono il campo magnetico e la velocità. Per far sì che questi due parametri siano allineati possiamo pensare di rendere il campo magnetico variabile in maniera da adattare la velocità di ogni singolo elettrone e portarlo allo stesso livello; quindi l'unico parametro che io posso misurare è la velocità. Con il passaggio di elettroni si ha inoltre la creazione di una corrente; se io vado a mettere delle spire all'esterno si genera il fenomeno della mutua induzione che è proporzionale a quanta carica mi sta passando ad un certo punto. Se vado a mettere tante spire di rame con voltmetri o amperometri io riesco a conoscere punto per punto la densità di carica e poichè sono posti a distanza diversa (ma nota) riesco a sapere anche il tempo che intercorre tra il passaggio di un elettrone e un altro. Sempre per il fenomeno della mutua induzione, poichè ogni elettrone viaggia con una propria onda sinusoidale, avrà un'energia associata e quindi avrà una corrente alternata da cui si riesce a conoscere quanti elettroni con quella frequenza viaggiano in quell'intervallo di tempo. Quindi il nostro sistema è formato da questo cilindro cavo e da spire,

posizionate a distanza diversa, che mi permettono di sapere punto punto come sta scorrendo l'elettrone e quello che si fa è variare il campo magnetico localmente in maniera tale da avere un'unica frequenza finale partendo da uno spettro di frequenza dato da tutti gli elettroni. Questo mi permette, di calcolarmi il punto di focalizzazione. Se B è variabile però quale valore vado a mettere nella formula? Se metto il campo magnetico iniziale avrei il punto di focalizzazione che presenta una velocità data da quella che ho inizialmente e potrebbe non essere quella che desidero; se utilizzo il campo magnetico medio non avrò un punto di focalizzazione reale ma sarà mediato anche esso attraverso tutti i punti di focalizzazione degli elettroni che entrano nel mio sistema. Quello che si utilizza è quindi il campo magnetico finale in quanto avrò il punto di focalizzazione di elettroni che incidono alla fine e si utilizza nella pratica l'ultimo campo magnetico variabile del mio sistema (poiché io applico un variazione di campo magnetico lungo z, l'ultimo che mi permette di ottenere uno spettro di frequenza monocromatico sarà quello che mi permetterà di avere il punto di focalizzazione desiderato). Quindi per angoli piccoli avrò la seguente formulazione:

$$DD' = \frac{2\pi mv}{eB} \cos(\alpha) = \frac{2\pi mv}{eB} \left(1 - \frac{\alpha^2}{2}\right) = Z_0 \left(1 - \frac{\alpha^2}{2}\right)$$

Il punto di focalizzazione è legato anche al fascio e quindi al raggio che crea; infatti se α cresce il punto di focalizzazione diventa un disco il cui raggio è dato dalla seguente formula:

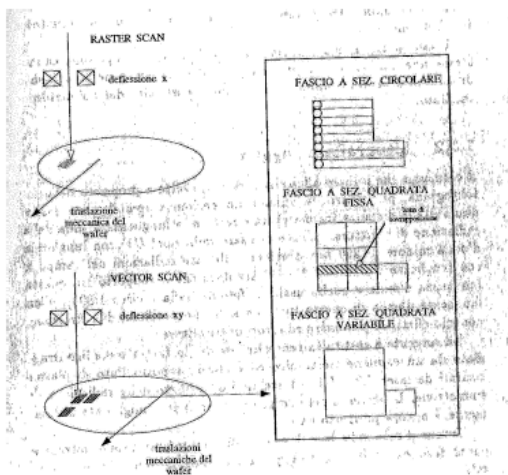
$$r = Z_0 \left(\frac{\alpha^2}{2}\right) \tan(\alpha) = \frac{Z_0}{2} \alpha^3 = C_s \alpha^2$$

Dove C_s è un'aberrazione sferica cioè, nel momento in cui il mio fascio viene focalizzato nel fuoco del mio sistema, non ho un singolo fascio ma ne ho due, in quanto, in corrispondenza del solito punto di focalizzazione partono due radiazioni in direzione opposta; nel nostro caso io ho "focalizzato" tutto ovvero ho gli elettroni che dovrebbero andare alla stessa velocità; quando fuoriescono dall'anodo, intorno al bordo, ci sarà un elettrone che andrà verso il punto di focalizzazione e uno che andrà alla distanza uguale ma fuori dal mio punto. Ogni cannone ha un sistema di vuoto perché bisogna evitare che l'elettrone, incontrando un'altra particella non la ionizzi, cioè si vada a legare all'orbitale esterno, e quindi non porti al deposito di questa particella sul wafer. Oltre alle litografie di tipo elettronico e di tipo ottico abbiamo anche quella ionica che ha un range di produzione che va da 0.2 armstrong fino a 5 pm; questa tipologia viene utilizzata per creare nanostrutture.

Il fascio elettronico ha una risoluzione peggiore ai bordi per effetto dello scattering degli elettroni: l'elettrone penetra nel fotoresist e fornisce energia per la polimerizzazione o la depolimerizzazione della resina; a quel punto inizia un fenomeno di tipo random cioè l'elettrone si muoverà in maniera casuale all'interno del mio fotoresist. Questo fenomeno crea delle aree che ovviamente voglio

polimerizzate ma anche delle aree di contorno che sono indesiderate (difetti di interprossimità e intraprossimità).

Un altro problema principale del fotoresist è che, essendo un materiale instabile e quindi con una carica libera, poiché deve essere reattivo quando arriva un elettrone, nel momento in cui la struttura viene messa nel bagno di sviluppo, che è a base di acqua, questo tende ad assorbirla e a rigonfiare (swelling) e quindi c'è il rischio che per azione meccanica il fotoresist si distacchi. Inoltre l'utilizzo del fascio elettronico è un processo molto lungo e costoso (un'ora di utilizzo del fascio costa circa 2600 euro). Esistono due tipologie di scrittura per il fascio elettronico:

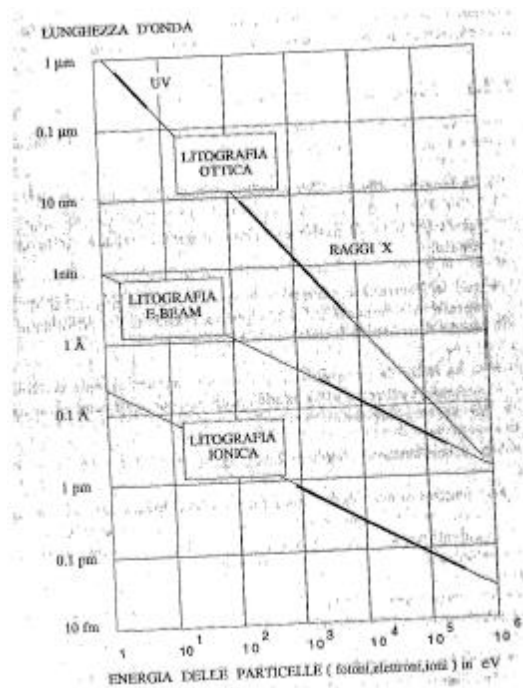


- *Raster scan* : il fascio elettronico scorre riga per riga e si accende e si spegne laddove si vuole stampare. In realtà il fascio non si spegne mai (poichè il costo sarebbe troppo elevato) ma c'è una ghigliottina, che apre e chiude il fascio, composta da uno strato di piombo che blocca l'emissione degli elettroni. Questo metodo è il più semplice ma anche il più lungo.
- *Vector scan*: si suddivide tutta l'area che dobbiamo stampare in tanti elementi simili e quindi si fa una sorta di traiettoria comune per tutti i pezzettini

I difetti che si possono creare per effetto dello scattering sono:

- *Difetti di interprossimità*: noi stampiamo un elemento in più che esce fuori; se noi immaginiamo di stampare un rettangolo la scrittura uscirà fuori dai bordi.
- *Difetti di intraprossimità*: cioè stampiamo meno rispetto a quello che serve

Questi due fenomeni sono connessi cioè se abbiamo uno abbiamo anche l'altro. Nel caso del fotoresist con radiazione elettronica noi non avremo mai un disegno con linee rette ma saranno sempre stondate; viene fatto un test di illuminazione e si osserva il diametro della punta del fascio che otteniamo e quindi arrotondo e disegno le strutture a rispetto a questa misura. Questo implica che ogni volta che vado a disegnare il mio circuito (e quindi le maschere) devo tenere conto dell'area effettivamente utile all'interno del mio sistema.



Nella litografia a raggi x, abbiamo una radiazione (in questo caso raggi x) e la tecnica, il principio di funzionamento è sempre il solito: sistema di collimazione avviene con lenti in piombo poichè filtrano le radiazioni e quindi facciamo passare solo le radiazioni che vogliamo; in questo caso il fotoresist è a base di PMMA (Glicido-propil metalacrilato; la parte glucidica una volta irraggiata si slega e i monomeri di MMA si legano). Soprattutto in questo caso gli errori principali che noi abbiamo sono gli errori di penombra e gli errori di parallasse. Poichè ho una radiazione isotropa quando la radiazione mi arriva da una estremità della lente andando ad incidere su una delle estremità della maschera mi crea una sorta di copertura e di ombra maggiore del mio sistema e quindi è come se mi avesse creato dei pezzi in più. L'errore di parallasse avviene quando la radiazione mi va ad illuminare l'area che dovrebbe essere nascosta. Quindi uno mi diminuisce l'area coperta e uno mi aumenta l'area coperta; quello

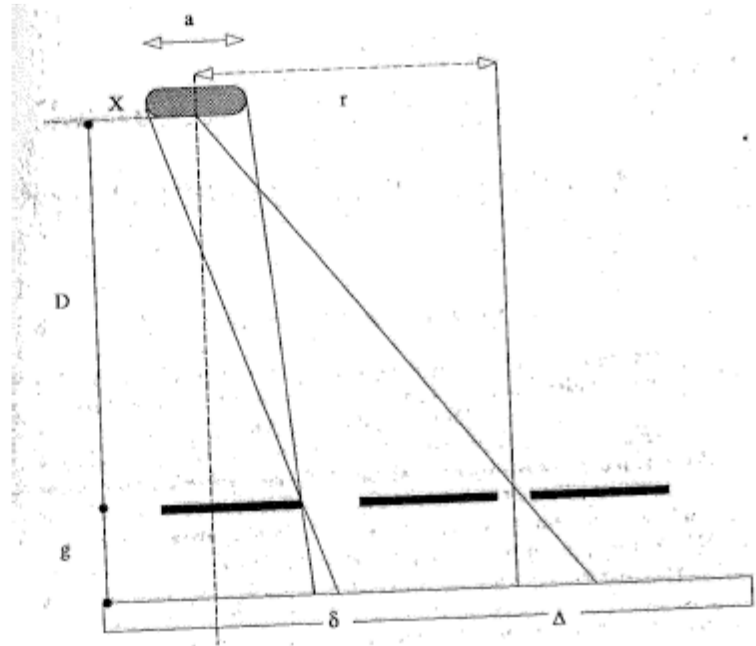
che bisogna fare è valutare le distanze tra la maschera e la lampada e tra la maschera e il mio substrato in modo da minimizzare i due errori.

- Errore di penombra

$$\vartheta = \left(\frac{g}{D} \right) a$$

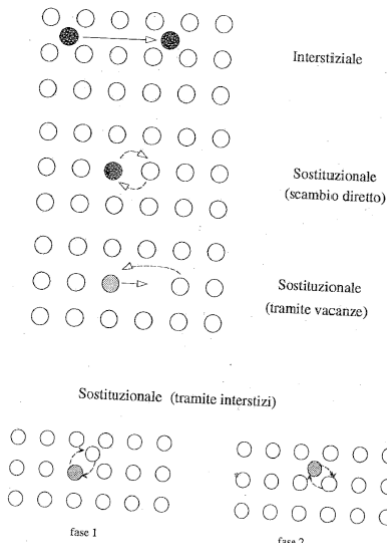
- Errore di parallasse

$$\Delta = \left(\frac{g}{D} \right) r$$



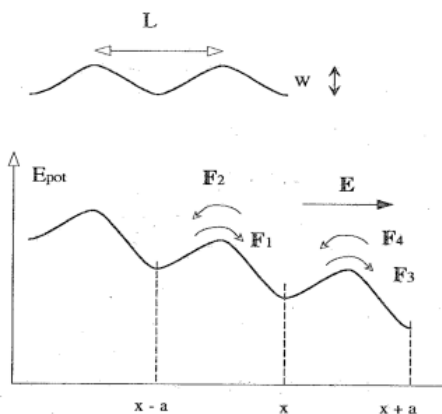
Diffusione termica

È uno dei metodi per la creazione dei pozzetti dei vari dispositivi elettronici: il wafer di silicio viene posto a contatto con il materiale da cui voglio estrarre il drogante e aumentando la temperatura si ha l'ingresso, per diffusione, della specie. Per drogante non intendiamo solo boro, fosforo, antimonio o arsenico ma anche tutto ciò che non fa parte della struttura reticolare quindi tutto ciò che non è silicio; questo metodo infatti può essere usato anche per creare l'ossido di silicio al posto dell'ossidazione termica. Andiamo a considerare quelli che sono i meccanismi base di questo processo. Nel nostro caso possiamo avere:



- Diffusione interstiziale: una molecola che va a posizionarsi nell'interstizio cioè in pratica l'impurezza della nostra specie salta da un interstizio ad un altro. Il processo di attivazione richiede un'energia molto bassa (0.5-1.5eV);
- Diffusione sostituzionale a scambio diretto: l'impurezza migra nel reticolo scambiandosi con gli atomi del reticolo stesso. Questo implica un'alta attivazione energetica perchè dobbiamo rompere un legame del reticolo; questo fenomeno è rarissimo, il costo energetico è troppo elevato;
- Diffusione sostituzionale tramite vacanze: se immaginiamo la vacanza come uno spazio vuoto, la specie drogante utilizza questa per passare da una posizione ad un'altra;
- Diffusione sostituzionale tramite interstizio: quando c'è uno scambio di impurezza tra un elemento di silicio che è posizionato nell'interstizio e una specie drogante che è posizionata anch'essa nell'interstizio.

Tutte queste diffusioni hanno bisogno di un elemento uguale ovvero di fornire dell'energia in modo che la specie drogante sia in delle posizioni fisse; il principio base è il seguente: se devo drogare un pozzetto, io devo metterlo in posizione di non muoversi perchè se resta libero negli interstizi, questo può muoversi anche per un semplice riscaldamento attivando un moto randomico e il transistor che sto realizzando non funziona più come tale; quindi io devo essere certo che la carica non si sposti, a meno che non applichi un campo elettrico. Quindi per fare questo si devono calcolare i flussi del nostro sistema: consideriamo la struttura cristallina come un cubo di dimensione L; su un grafico noi



andiamo a riportare l'energia. Ogni struttura atomica a seconda della sua posizione ha un'energia. Più il sistema è prossimo al punto dove io sto trasferendo calore, e più questa energia sarà alta. Se mi vado a posizionare in x , elemento generico del mio sistema, ho degli eventi probabilistici che mi permettono di dire quante particelle dal reticolo cristallino $x-a$ vanno in x e quante da x vanno in $x-a$; il primo flusso sarà favorito perchè mi sto spostando da un sistema con maggiore temperatura (e quindi minore energia) ad uno con minore temperatura (il caso contrario è ovviamente meno favorito perchè ci vorrebbe che qualcun'altro dia energia sufficiente per spostarlo). Per esprimere i flussi si utilizza l'espressione della legge di Fick in

forma probabilistica:

$$F_1 = aC(x)e^{\left[-\frac{q}{kT}\left(w-\frac{aE}{2}\right)\right]}v$$

$$F_2 = aC(x-a)e^{\left[-\frac{q}{kT}\left(w-\frac{aE}{2}\right)\right]}v$$

$$F_3 = aC(x)e^{\left[-\frac{q}{kT}\left(w+\frac{aE}{2}\right)\right]v}$$

$$F_4 = aC(x+a)e^{\left[-\frac{q}{kT}\left(w+\frac{aE}{2}\right)\right]v}$$

Andiamo a vedere quali sono i parametri di queste equazioni:

- $C(x)$ è la concentrazione del drogante alla posizione x nelle varie posizioni
- Il termine esponenziale prende il nome di termine di Nyquist; questo è un termine probabilistico che mi indica l'energia necessaria al mio sistema per poter saltare da un punto ad un altro e dipende:
 - Dalla temperatura, T
 - Dalla carica, q
 - Da w che è il termine energetico, il quid di energia in più, che serve per passare da una posizione ad un'altra
 - v mi tiene conto di tutti i salti energetici che il mio sistema può fare; questi numeri di infiniti salti che io posso fare sono comunque legati all'energia poichè se per effettuare il salto necessito di 1eV e posso immagazzinare fino a 5eV, allora so che posso fare al massimo 5 salti

Tutti i vari flussi che abbiamo possiamo scriverli in un altro modo; essendo a il passo del reticolo (dell'ordine dell'Armstrong) io posso scrivere (approssimazione alla derivata del primo ordine):

$$C(x+a) \cong C(x) \pm a \frac{\partial C}{\partial x}$$

Il flusso complessivo nella posizione x sarà dato dalla media di ciò che entra e ciò che esce dalla posizione x :

$$F = \frac{1}{2} [(F_1 - F_2) + (F_3 - F_4)]$$

Andando a fare le varie somme dei flussi ottengo un'equazione in seni e coseni iperbolici:

$$F = 2vaC(x)e^{\frac{-qw}{kT}} \sinh\left(\frac{qaE}{2kT}\right) - va^2 \frac{\partial C}{\partial x} e^{\frac{-qw}{kT}} \cosh\left(\frac{qaE}{2kT}\right)$$

Approssimando le funzioni trascendentali con il primo sviluppo di Taylor ottengo:

$$F = va^2 \frac{Eq}{kT} C(x) e^{\frac{-qw}{kT}} - va^2 \frac{\partial C}{\partial x} e^{\frac{-qw}{kT}} = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \mu EC(x)$$

Quindi abbiamo un termine diffusivo più un termine di mobilità elettronica che è legato al campo elettrico della mia specie; se il campo elettrico non è presente ottengo la legge di Fick.

Il termine di mobilità riguarda il campo elettrico poichè se io sto spostando cariche, ed applico un campo elettrico, queste saranno soggette ad una maggiore mobilità. In campo elettronico, per termine diffusivo noi intendiamo quindi:

$$D = va^2 e^{\frac{-qw}{kT}}$$

Dove D sarà legato al nostro a^2 che rappresenta la lunghezza del reticolo cristallino, alla frequenza delle collisioni e soprattutto all'energia che l'atomo può immagazzinare. Come misuro la diffusività di una specie? Prendo un contenitore, lo divido in due e da una parte metto una soluzione, ad esempio di acqua e zucchero, mentre solo di acqua dall'altra e ad intervalli di tempo regolare vado a prelevare, nel comparto dove non c'era la soluzione, dei campioni per analizzare la concentrazione; per essere precisi si fa anche dei test sul comparto dove abbiamo la soluzione perchè parte di questa specie può essere immagazzinata all'interno del setto poroso. Quindi andando a studiare nel tempo l'andamento

della concentrazione, riusciamo a misurare questa diffusività. Per le specie elettroniche io però devo immaginare che ho un solido, che è il mio wafer, e le uniche informazioni che ho sono la dimensione del reticolo cristallino, la carica che sto utilizzando e la temperatura a cui vado a fare gli esperimenti. Il nostro setto poroso diventerà il wafer di silicio; poi metto un contenitore della specie drogante di cui voglio misurare la diffusione: avrò quindi una carica, pressurizzata a pressione nota. Dall'altra parte avrò una camera che deve essere allo stesso livello della pressione del mio sistema, e quindi metteremo un gas inerte come l'azoto o argon che non filtra attraverso il mio sistema. Quindi la specie chimica inizierà a diffondere all'interno del mio wafer di silicio e arriverà nell'altra camera; questo provoca un aumento di pressione del mio sistema che io vado a misurare per calcolarmi la diffusione. In realtà quello che vado a misurare sono piccole variazioni di pressione controllate, in quanto, se io non controllassi questa diffusione tra le camere, a un certo punto avrei una depressione nella prima camera che mi riporterebbe la specie in esame verso l'alto. Un'altra cosa termica che posso misurare è la mobilità elettronica che ritroviamo nella definizione di resistività di un materiale: questa mi dice, se applicato un campo elettrico, quanto la specie può muoversi all'interno della mia struttura (che non vuol dire muoversi per forza in maniera lineare ma il più delle volte è un moto randomico):

$$\mu = v a^2 \frac{q}{kT} e^{-\frac{q\psi}{kT}} = \frac{D}{kT/q}$$

anche questa dipende da quanto la specie riesce a diffondere all'interno della mia struttura e alla temperatura del sistema. La legge di Fick ci permette di capire quanta specie al massimo io riesco a mettere dentro il sistema; questo mi dice la concentrazione ma non il tempo che impiego. Quindi vado a calcolarmi come è legata la variazione di concentrazione nel tempo con la variazione del flusso di carica all'interno del nostro sistema utilizzando la legge di continuità. Prendiamo il nostro reticolo cristallino e ne consideriamo un volumetto: A rappresenta la nostra superficie laterale e dx l'altra dimensione. Per sapere quanto varia la concentrazione nell'unità di tempo non facciamo altro che valutare la differenza di flusso tra il punto x e il punto x+dx:

$$A dx \frac{\partial C}{\partial t} = A(F(x) - F(x + dx))$$

Poichè dx lo posso considerare piccolo posso scrivere che:

$$F(x + dx) = F(x) + dx \frac{\partial F}{\partial x}$$

Sostituisco il termine e ottengo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial F}{\partial x} = \nabla F$$

Cioè, la specie drogante che transita in un certo tempo nella posizione x, non è nient'altro che la quantità di flusso medio in quella posizione. Questa variazione risulta molto difficile da calcolare, perchè dovrei mettermi lì ad osservare la variazione di carica basandomi solo su questi salti energetici che le specie droganti hanno all'interno del mio reticolo, e visto che i salti sono eventi probabilistici dovrei fare una media statistica e considerare più eventi nello stesso momento. Se però considero la prima legge di Fick e questa equazione di continuità, allora combinandole ottengo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Che è la seconda legge di Fick che sappiamo risolverla: il parametro D lo sappiamo misurare ma sappiamo misurare anche le concentrazioni (ricavandole dalle pressioni) e quindi ricavare il tempo. Questo ci serve per capire come sarà il profilo di drogaggio del mio sistema, la distanza a cui posso arrivare e se il pozzetto avrà dei profili netti o curvilinei e quindi come funzionerà il mio dispositivo. La fase di drogaggio la possiamo dividere in due fasi:

- Fase di pre-deposizione: prendiamo il wafer di silicio, lo mettiamo in una camera dove ci sarà la specie drogante e questa si va a posizionare sul wafer iniziando a penetrare per uno o due reticoli;
- Fase di Drive-in : si riscalda il sistema fornendo energia e questi reticoli iniziano a traslare verso l'interno.

Le specie droganti vengono fornite attraverso:

- Sorgente solida: l'elemento drogante viene preso, riscaldato fino alla temperatura di sublimazione e sospinto verso la superficie del substrato utilizzando un gas inerte (di solito azoto o argon). Le sostanze che vengono tipicamente utilizzate sono: l'anidride fosforica P_2O_5 , l'anidride borica B_2O_3 , il triossido di arsenico As_2O_3 e l'ossido di antimonio Sb_2O_3 . Tra questi il più pericoloso, in termini di salute, è l'anidride fosforica perchè è l'elemento più reattivo e in questo caso lega l'ossigeno in maniera molto particolare; il fosforo inoltre lega con l'idrogeno creando la fosfina che è un gas che a contatto con la pelle la brucia e la desquama. Per accorgersi di una perdita di questo materiale si utilizza un oggetto di pelle, non trattato; questo viene posto a contatto con la camera di ossidazione e se si desquama allora abbiamo una perdita. L'anidride borica è invece quello meno tossico, in quanto viene venduta in farmacia e utilizzata come disinfettante della pelle; non viene molto utilizzata perchè i tempi di diffusione sono lunghissimi in quanto per costruire uno strato drogante di 1 micron si devono impiegare 46 ore (anche se dà un profilo perfettamente netto di concentrazione). Nel triossido di arsenico c'è l'arsenico che è una sostanza tossica al livello del fegato ma per dover funzionare se ne deve assumere tanto; per rilevare una perdita basta usare "il naso" in quanto ha un forte profumo di mandorla. L'antimonio è l'elemento che normalmente viene aggiunto al rame ed è un forte allergizzante; rispetto all'arsenico è quindi più pericoloso perchè si nota prima un'allergia rispetto ad un'intossicazione in quanto la parte più esposta è la pelle. In questo caso se si ha una perdita basta prendere un oggetto di rame che legherà l'antimonio.
- Sorgente solida : il gas inerte viene fatto gorgogliare attraverso un ampolla dove è presente il mio drogante in fase liquida; questo genera vapore che viene usato per penetrare il wafer. Si usano generalmente l'ossicloruro di fosforo $POCl_3$ e tribromuro di boro BBr_3 . Anche in questo caso il fosforo risulta come l'elemento più tossico. Il tribromuro di boro di base non è tossico ma risulta dannoso per gli uomini in quanto il bromo è un forte inibitore dell'attività riproduttiva maschile.
- Sorgente gassosa : immissione del gas dell'elemento drogante. Si usano il diborano B_2H_6 , la fosfina PH_3 e l'arsina AsH_3 . Come detto in precedenza gli elementi tossici sono comunque il fosforo e l'arsenico solo che in questo caso l'arsina risulta più pericolosa rispetto al caso visto in quanto legando con l'idrogeno perde totalmente l'odore di mandorla. Per misurare i livelli di arsina si spruzza del vapor acqueo sopra la camera: se abbiamo una perdita allora l'arsenico si legherà con l'ossigeno creando l'ossido che invece ha il caratteristico profumo di mandorla.

In base a queste sostanze andiamo a modellizzare la fase di predeposizione. Si parte sempre dalla seconda legge di Fick e vado ad imporre le condizioni al contorno: in posizione 0 e al tempo t noi andiamo ad alimentare il wafer con la stessa concentrazione di drogante perchè dobbiamo mantenere sempre il livello costante; la concentrazione a infinito è nulla perchè non avremo mai la forza sufficiente per portare le specie a una distanza elevata; infine ad una distanza c , nota, che sarà la distanza a cui voglio far arrivare il mio drogante, e al tempo 0 la concentrazione sarà nulla:

$$\begin{aligned}
C(0, t) &= C_s \\
C(\infty, t) &= 0 \\
C(x, 0) &= 0
\end{aligned}$$

Risolvendo quindi la seconda legge di Fick ottengo matematicamente la error function:

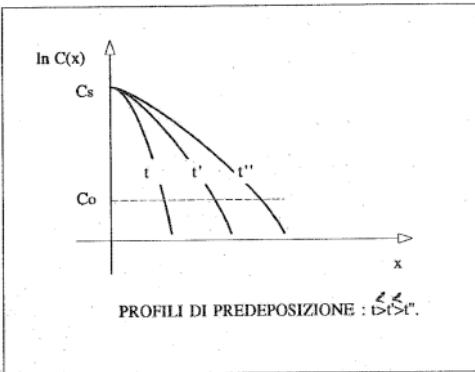
$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-a^2} da$$

Fisicamente l'error function rappresenta la probabilità che una certa specie occupi quella posizione in quell'istante. A noi interessa andare a calcolare la quantità di carica che io riesco a immagazzinare in quella posizione:

$$Q = \int_0^\infty C(x, t) dx = C_s \int_0^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx = C_s \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}$$

Dove $2\sqrt{Dt}$ rappresenta la lunghezza di diffusione che rappresenta il limite per cui si ha un flusso laminare o turbolento; sicuramente nel nostro caso vogliamo un flusso laminare poichè se fosse turbolento le specie in gioco inizierebbero a creare vortici e non riusciremo a capire dove queste si vanno a posizionare.



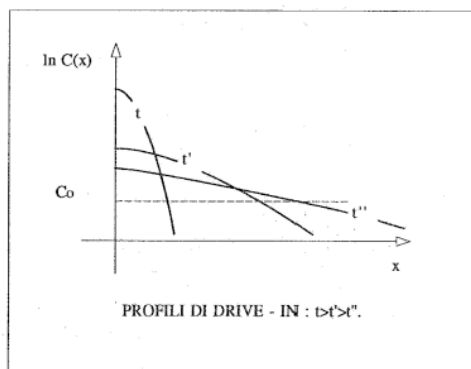
Per cui di tutta l'equazione, alla fine quello che mi serve è proprio questa lunghezza con la quale posso ricavare il tempo di diffusione del mio drogante ad una certa distanza. Da questo vediamo che, con le specie che posso utilizzare e con i tempi di lavorazione tipici, otteniamo uno strato di 0.1-0.2 μm ; ovviamente questo è lo strato generato nella fase di predeposizione e quindi non abbiamo ancora applicato il calore. Nella figura a fianco si osservano dei profili di concentrazione in fase di predeposizione: più aumento il

tempo e più il mio drogante tenderà ad espandersi all'interno del sistema e ad occupare più spazio; ovviamente ci sarà un limite energetico dopo il quale questo si stoppa.

Vediamo ora la modellistica del drive-in. Ripartendo dall'equazione di Fick noi sappiamo che in una certa posizione x la distribuzione della mia specie, visto che ho fatto la predeposizione, ha un andamento che segue la error function, poi, come prima, a infinito la concentrazione sarà nulla e infine la variazione di concentrazione rispetto ad x, in $x=0$ sarà nulla; questo è un altro modo per dire che la concentrazione all'inizio deve essere costante in modo tale da avere sempre una fase di predeposizione iniziale:

$$C(x, 0) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\begin{aligned}
C(\infty, t) &= 0 \\
\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} &= 0
\end{aligned}$$

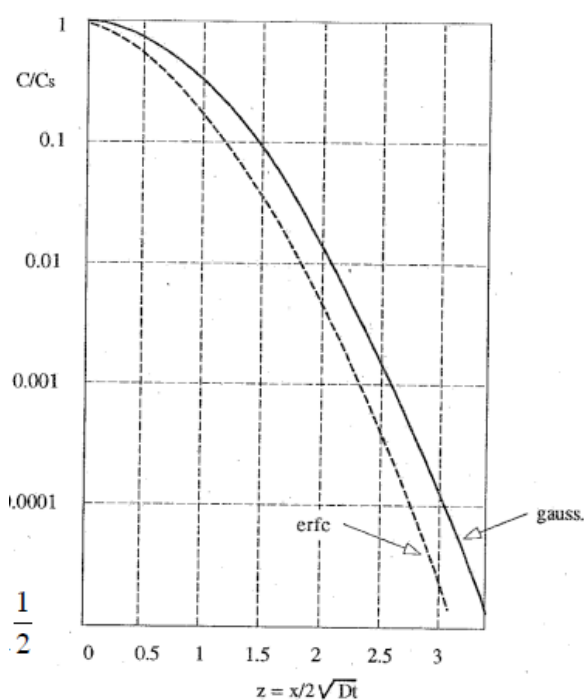


Risolvendo l'equazione mi ritrovo con due parametri: la lunghezza di diffusione di predeposizione (calcolata prima) e la lunghezza di diffusione di drive-in dove ovviamente quest'ultima sarà più grande perchè sto applicando dell'energia.

$$[\sqrt{Dt}]_{DI} \gg [\sqrt{Dt}]_{Predeposizione}$$

In questo caso il profilo che ottengo sarà molto più simile ad una funzione gaussiana rispetto al precedente

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$



La massima dimensione che riesco a ottenere con questo metodo è di 3 micron che risulta essere basso. Se pensiamo infatti ai dispositivi elettronici l'unico che si realizza con questo metodo è un JFET poichè un BJT, ad esempio, tira fuori correnti da massimo mA necessita di una lunghezza dello strato di drogante di 10 µm; il JFET è un MOS con un canale di cariche già pronto che andremo ad aprire maggiormente con altri pozzetti.

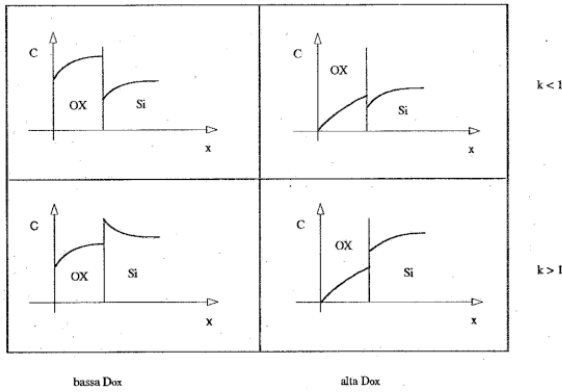
Anche in questo caso possiamo parlare di coefficiente di segregazione della mia specie drogante tra la concentrazione del silicio e dell'ossido di silicio:

$$k = \frac{C_{Si}}{C_{SiO_2}}$$

Nella creazione dei dispositivi, quello che si fa normalmente è crearsi l'ossido e poi impiantare il drogante attraverso questo; l'ossido di silicio è una specie di spugna, quando iniziamo a buttare dentro la

carica parte di questa rimane intrappolata in questo strato. Se immagino il mio JFET avrò il metallo del contatto, che da un punto di vista circuitale lo rappresento con una resistenza, l'ossido, che avrà, della carica libera al suo interno, lo rappresento come una resistenza e un condensatore, infine il canale che sarà pieno di cariche, lo posso rappresentare con una resistenza. In pratica mettendo insieme questi elementi ho costruito un filtro e quindi, determinate frequenze di utilizzo del circuito le taglio (in pratica sono capacità parassite). Quindi conoscere k ci fa capire se ho realizzato bene il circuito. Se la frequenza di taglio è tale da non influenzare le frequenze di lavoro del mio circuito lo lascio perdere; se purtroppo questo non succede devo togliere la carica dall'ossido. Per eliminarla:

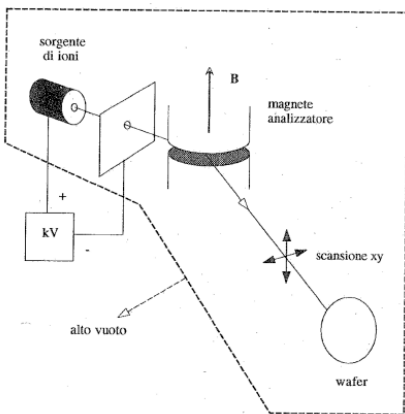
- Potrei riscaldare senza però aggiungere concentrazione di drogante in modo che la carica presente nell'ossido continui a scendere; questo non si fa perchè a questo punto scenderebbe tutto e rovinerei il profilo che ho creato in precedenza;
- Potrei andare a tagliare direttamente l'ossido e costruirne uno nuovo; anche questo non è sempre fattibile poichè i processi che riguardano l'eliminazione dell'ossido sono distruttivi per il wafer
- L'ossido di silicio è una struttura cristallina amorfa; quindi quello che si fa è riordinare la struttura del silicio utilizzando il metodo FZ: si riscalda con un sistema a radiofrequenza solo la parte dell'ossido, che riscaldandosi si riordina e butta fuori il mio elemento drogante.



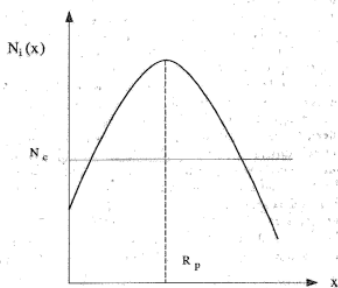
Quello che si ottiene di profili sono rappresentati in figura: a seconda del coefficiente di segregazione possiamo ottenere più carica all'interno dell'ossido o più carica all'interno del silicio. Questi profili sono combinazioni di profili che sono composti solo da silicio e da ossido di silicio. Avendo quindi a disposizione questi profili mi vado a vedere se, in relazione a quello che sto facendo e al dispositivo da produrre, va bene o no andando a calcolare la capacità parassita perchè sò la carica presente, e vedere se questa interagisce con le mie frequenze.

Impiantazione ionica

Come tecnica alternativa alla diffusione termica si usa l'impiantazione ionica: si può immaginare come una pistola dove al posto dei proiettili ci sono gli ioni da impiantare; sapendo l'energia con cui sparo questi riesco a capire a quale profondità arrivano. Questo processo è un processo che deve essere eseguito a basse temperature perchè se riscaldassi il mio wafer il reticolo inizierebbe ad oscillare e non sarei più sicuro di dove va a finire la mia carica. In questa tecnica si ha la possibilità di drogare direttamente l'ossido di silicio (prima ci andava in maniera casuale durante la fase di predeposizione); si possono usare come barriera molti più materiali compreso il fotoresist (riduco la contaminazione); rispetto alla diffusione si ha una bassa penetrazione laterale del drogante in quanto prima per diffusione questo tendeva anche ad andare ai lati poichè riscaldando tutto il sistema mettevamo in agitazione termica anche i reticoli laterali; utilizzando l'impiantazione ionica posso anche costruire, successivamente alla realizzazione del pozzetto, dell'ossido di silicio che mi faccia da barriera per la fuoriuscita di drogante; infine si ha la possibilità di avere un'ampia varietà di profili di concentrazione.



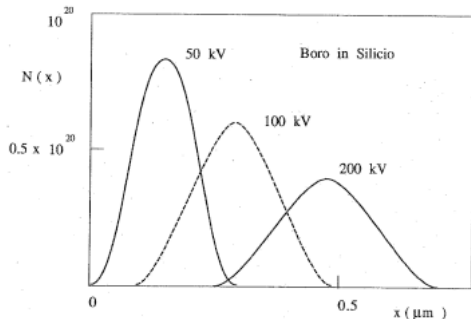
Il wafer viene bloccato; attraverso l'applicazione di un forte campo elettrico il materiale si scalda e viene portato alla temperatura di sublimazione; a questo punto vengono prodotti degli ioni e questi passano attraverso il collettore che permette la collimazione del fascio. Essendo cariche posso applicare un campo magnetico, prodotto da due magneti cilindrici che ruotano, per andare a direzionarle. Quindi sapendo l'energia fornita e il campo magnetico applicato posso sapere il percorso che faranno all'interno del mio wafer e possiamo anche decidere se li vogliamo in posizione sostituzionale o interstiziale andando a variare l'energia del sistema. In realtà quando noi forniamo energia alla specie drogante questa impatta sulla superficie e dopo una serie di urti in cui perderà questa energia, si ferma e si posiziona.



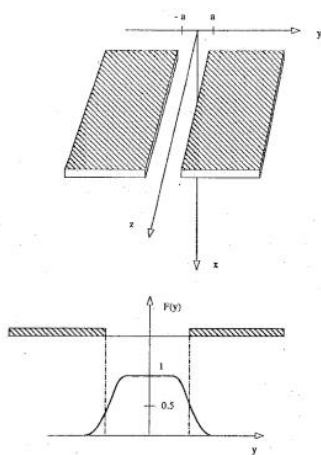
Quello che dobbiamo conoscere è l'energia persa dopo ogni impatto con il reticolo cristallino che non è nient'altro che il salto energetico del mio sistema. In genere il profilo che noi abbiamo, basato su questi urti, è di tipo gaussiano-parabolico dove per sapere la quantità di cariche che noi andiamo a impiantare in una certa posizione dovremo sapere il tipo di ione, la sua energia e il tipo di substrato:

$$N(x) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} e^{-\left[\frac{(x-R_p)}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right]^2}$$

Ora però in questa espressione dove trovo queste informazioni? R_p nella gaussiana rappresenta il punto con maggiore probabilità dove si posiziona la mia specie, mentre N_0 è la quantità di cariche massime che io posso andare a posizionare all'interno del mio sistema quindi contiene l'informazione sul tipo di substrato in quanto mi rappresenta quanti spazi liberi sono presenti all'interno del mio



substrato; R_p racchiude al suo interno la lunghezza di diffusione, perché possiamo vedere il processo di impiantazione ionica come una diffusione e quindi avrà al suo interno D che è funzione dell'energia e del tipo di ione. Il moto che abbiamo è di tipo browniano; a seconda dell'energia che do al mio ione andrò più in profondità ma soprattutto se l'energia è maggiore allora il profilo risulta più ampio perché io avrò delle code più ampie di distribuzione.



Come è possibile ottenere quindi un pozzetto drogato e uniforme? Cioè io vorrei un pozzetto formato da un parallelepipedo dove le cariche sono perfettamente racchiuse in questo. Per far questo si parte da un'energia alta e poi, gradualmente, si abbassa l'energia riducendo il tempo di esposizione in modo tale da avere diversi profili di probabilità uno accanto all'altro; la somma di questi darà un profilo netto per tutto il mio spessore tranne l'ultimo punto dove rimarrà una coda che sarà possibile eliminare in seguito. Ovviamente, guardando la nostra macchina, quello che farò inizialmente è dare una maggiore differenza di potenziale per un tempo più lungo perché devo permettere agli ioni di arrivare, più io mi sposto verso la superficie più riduco il tempo e di conseguenza l'energia. Quello che noi avremo saranno delle code (come in figura) che generano poi nel circuito le capacità parassite in quanto in questi punti saranno presenti delle

densità di cariche; molto importante risulta che le capacità parassite derivano da difetti di tipo interstiziali e non sostituzionali in quanto nel primo caso le cariche possono muoversi mentre nel secondo sono vincolate al reticolo. Importante è ricordare il parametro di mobilità elettronica: questa tiene conto che le specie possono muoversi all'interno del mio sistema sia che sia un elettrone che una lacuna e che vengono frenate dal reticolo cristallino della mia struttura. il potere frenante è la perdita di energia dell'elettrone per unità di lunghezza:

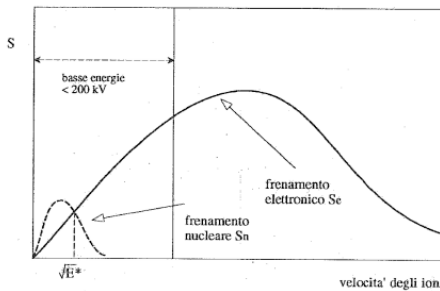
$$S = -\frac{\partial E}{\partial x}$$

Per poter modellizzare questo potere frenante ci immaginiamo che la lacuna e l'elettrone abbiano poteri frenanti diversi che chiameremo S_n ed S_e .

$$-\frac{\partial E}{\partial x} = N(S_n + S_e)$$

ione	E^* (keV)
B	17
P	140
As	800
Sb	2000

Lindhard, Scharff e Schiott si sono calcolati quelli che sono i diversi poteri frenanti degli elementi droganti all'interno della struttura. Questo potere frenante serve perchè dobbiamo sapere l'energia da dare alla specie: calcolando quanta energia l'elettrone perde a seguito di ogni urto (perchè via via che urta si suppone perda un minimo di energia), se io voglio farlo arrivare ad una certa distanza all'interno della mia struttura mi devo calcolare quante collisioni servono a quell'elettrone per arrivare in quel



punto. Se supponiamo che gli urti siano 1000 allora dovrò dare 1001 volte l'energia persa negli urti affinché si posizioni in quel punto (non una di più ne una di meno). Teniamo conto che via via che vado a impiantare una struttura all'interno del mio sistema abbiamo delle curve del potere frenante legate all'elettrone e alla lacuna. L'elettrone presenta una curva più ampia rispetto a quella di una lacuna; una lacuna può essere modellizzata come una sferettina di carica positiva che oltre alla perdita di energia per l'urto subirà una perdita di energia dovuta al cambiamento di conformazione che avrà a seguito

dell'urto stesso andando prima a scindersi e poi a ricomporsi. Quindi se un elettrone perde un tot di energia, la lacuna ne perde il triplo ma l'elettrone darà tutta la sua energia nell'urto mentre la lacuna solo un terzo in quanto gli altri due terzi finiranno in energia per cambiare conformazione (ricorda che si sta calcolando il potere frenante dovuto agli urti).

Uno dei problemi principali nell'impiantazione ionica è il fenomeno del channeling. Si ha il substrato di silicio che avrà delle orientazioni ben precise; quando noi bombardiamo il substrato con gli ioni può succedere (molto spesso) che una volta finito il processo, vado a controllare e noto che non si è depositato nulla. Quello che è successo è che la mia specie drogante è esattamente arrivata dall'altro lato favorita dal fatto che stiamo lavorando con una struttura cristallina ben precisa che ha dei canali.

I metodi per cercare di eliminare questo fenomeno sono:

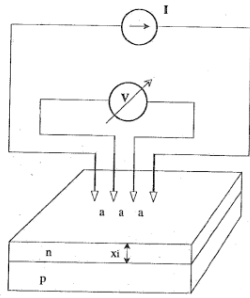
- Impiantare la mia specie drogante attraverso un piccolo strato di ossido di silicio; questa che è una struttura amorfa genererà in quel tratto dei moti randomici che mi vanno deviare la mia specie da questi canali che collegano l'uscita con la fine;
- Altrimenti se non vogliamo fare uno strato di ossido (poichè l'ossigeno potrebbe comunque contaminare i droganti che vado a mettere perchè sono comunque molto reattivi) è fare quello che si chiama "danno superficiale": si parte da una struttura di cristallo pura e si produce una struttura poliamorfa sui primi strati. Per fare questo si riscalda la superficie, attraverso un sistema a radiofrequenza e si raffredda all'istante. In questo modo la struttura non avrà tempo di riordinarsi perchè avrà un certo tempo di rilassamento.

Una volta che abbiamo drogato il materiale, induciamo delle deformazioni e degli stress meccanici a livello della struttura atomica che ne minano la stabilità meccanica e se voglio realizzare un MEMS vorrei che questa sia indipendente dalla fonte del drogaggio. L'annealing termico è un processo in cui noi forniamo energia al wafer cristallino in maniera da portare la struttura nella sua posizione meccanica. Questo ha due funzioni: ristabilire la sua struttura meccanica e di bloccare il drogante all'interno della struttura. In genere l'annealing potrebbe alterare il profilo di concentrazione in quanto si tratta in un processo termico in cui forniamo calore, e quindi facendo vibrare la struttura il drogante potrebbe uscire e diffondersi. Ci sono diversi metodi per farlo:

- Annealing Convenzionale: si prende il wafer e si mette in forno per scaldarlo; la temperatura dovrà sicuramente essere minore di 1372°C , e infatti il processo avviene intorno ai $700\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ e per la ricristallizzazione utilizziamo il metodo CZ o FZ. Quando prima si utilizzava un cristallo, orientato in maniera che tutti gli altri seguissero questa orientazione, stavolta si utilizza un piano cristallino sempre dello stesso tipo di come era inizialmente il mio wafer. Se ci sono dei difetti puntiformi (interstiziale o vacanze) che però non comprendono solo difetti dovuti al silicio ma anche al drogante, questi vengono allontanati. Questo processo è molto economico ma il problema è che questo è molto lento.
- Annealing Termico Rapido: al massimo dura un secondo. Può essere:
 - Adiabatico : un sistema è adiabatico è un sistema dove non si scambia calore; normalmente questo processo viene fatto sottovuoto in modo da togliere la resistenza dell'aria ma soprattutto lasciando degli spazi vuoti i difetti sono in grado di scorrere meglio all'interno della mia struttura (dobbiamo immaginare il silicio come una struttura porosa);
 - A flusso termico : è un processo che utilizza un gas caldo e inerte; questo spinge i difetti verso la parte in fondo del wafer; i gas inerti da utilizzare e sono l'azoto o l'argon.

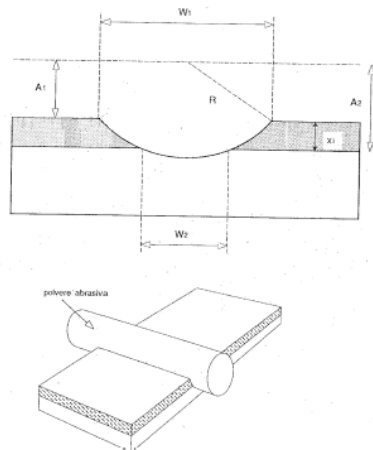
Per risolvere il problema del channeling (quasi il 50% durante un processo di impiantazione ionica subiscono questo fenomeno) si utilizza uno strato amorfo; in questo modo però non abbiamo più un profilo netto ma passando attraverso questi strati si attivano tutti i processi di tipo randomico. In genere si utilizza l'ossido, dopodiché si impianta il sistema: l'area di wafer drogata sarà sicuramente maggiore rispetto a quella normale. Per ripulire il nostro sistema come abbiamo visto si utilizza il processo di Annealing: se utilizzo il metodo convenzionale tutte le strutture tendono ad allinearsi e quindi avrei qualcosa di più squadrato ma non sarebbe un profilo di concentrazione preciso; se faccio il processo adiabatico, tolgo pressione, riscaldo e in realtà congelo la struttura nella posizione iniziale perché le uniche sostanze che riesco a spostare sono i difetti puntiformi che non appartengono né al silicio né al drogante e quindi è come se facessi un'immagine di quello che ho all'inizio. Quindi l'unico sistema che si può utilizzare è quello a flusso termico con l'accortezza di non utilizzare l'argon o l'azoto perché sono gas inerti e quindi non reagiscono; quello che viene utilizzato è un flusso con gas reattivo che viene sparato sulle parti che voglio togliere ripulendo, attraverso due getti, uno verticale per le parti laterali e uno orizzontale per la parte sottostante; si utilizza di solito l'ossigeno perché qualunque cosa leghiamo o creiamo un ossido e quindi un solido che tende a depositarsi sul fondo, o un anidride e quindi un gas che riusciamo a rimuovere molto facilmente. Per determinare i profili si fa esattamente come facevamo prima: si fanno i profili immaginando di avere solo l'ossido di silicio e di avere il silicio puro e poi sapendo lo spessore di ossido metto insieme le due curve. In questo modo so, quando vado a rimuovere l'ossido, qual'è il mio profilo di concentrazione e quindi dove devo andare a tagliare con il processo di annealing.

Essendo una specie ionica possiamo valutare la conducibilità termica e quindi la resistenza che è legata alla resistività, alla lunghezza e alla mia sezione. Nel nostro caso conosciamo la resistività del silicio drogato che è legata a quante specie cariche riescono a fluire all'interno della mia struttura (e quindi è la resistività della specie drogante); quello che noi faremo è un'implantazione attraverso un



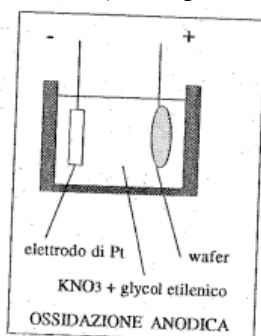
area ben definita di cui conosciamo la lunghezza e la larghezza ma non la sezione perchè non so se sono riuscito ad arrivare a quella profondità o se addirittura sono arrivato oltre (è anche probabile che la mia ripulitura dalle scorie non abbia funzionato); si definisce quindi il parametro resistenza di forma o resistenza quadra dove io vado a tenere conto solo della forma della mia struttura: cioè io immagino di avere un elemento della struttura e cerco di suddividerlo in tanti elementi base, come quadrati, rettangoli, cerchi ecc. tutti di unità nota e quindi la resistenza sarà la somma della resistenza di questi elementi. Per misurare si utilizza il metodo delle quattro punte:

consiste nel prendere quattro elettrodi, posizzionarli a distanze note e uguali dove, ai due estremi dò corrente e vado a misurare la tensione che si genera nei due elettrodi centrali oppure viceversa, l'importante è che agli estremi dò una grandezza fisica e sugli interni misuro. In questo modo io riesco a calcolare la resistività di forma, in quanto conosco la tensione o la corrente che applico e il fattore di forma che troviamo tabulato da cui calcolo la resistenza. Il problema è che finchè noi facciamo strutture grosse riusciamo a fare queste misure, ma se scendiamo sotto il micron risulta difficile andare a posizionare queste punte perchè bisogna essere certi di mettere allo stesso livello e equidistanziati gli elettrodi. Un metodo alternativo per questo calcolo è quello interferometrico: il wafer viene lappato, cioè tagliamo una porzione in diagonale in cui noteremo la parte drogata e la parte con il silicio puro, e viene immerso in soluzione di acido fluoridrico e solfato di rame. L'acido fluoridrico rimuove delle strutture cristalline rotte mentre il solfato di rame si lega semplicemente alla



parte drogata dando un colore verde facendo appunto una divisione netta fra il grigio del silicio e il verde del rame. A questo punto si prende una luce stroboscopica che ha una lunghezza d'onda proporzionale all'altezza dello spessore dell'ossido che abbiamo tagliato; ogni volta che questa luce incontra il wafer di silicio, si formano delle righe bianche e nere; contando queste linee e moltiplicate per la lunghezza d'onda io so quanto è profondo il mio sistema. Questo accade perchè ogni elemento del mio reticolo cristallino che è stato caricato, assorbe la luce mentre l'elemento che non è stato caricato rilascia la luce. Un altro metodo è chiamato Groove and Stain ed è basato sullo stesso principio del metodo interferometrico: stavolta con un cilindro si crea una sorta di solco all'interno del mio sistema fino a toccare il silicio non drogato; anche in questo caso lo mettiamo nel bagno di

acido fluoridrico e solfato di rame per colorarlo e utilizzando una semplice relazione goniometrica andiamo a calcolare lo spessore dello strato. Questo è facile perchè lo posso fare direttamente sotto il microscopio e ho informazioni immediate sugli spessori. In questo modo riesco a sapere se quello che ho realizzato è quello che voglio ottenere. Il metodo Groove e Strain utilizza un cilindro ma è possibile utilizzare anche l'ossidazione anodica: io prendo il wafer, in cui ho impiantato il drogante, e lo metto dentro un bagno, in genere a base di potassio ed etilene di glicole (componente base dei saponi) (utilizzata perchè nel momento in cui si libera la sostanza non vadano a contaminare l'altro elettrodo); in questo modo costruisco uno strato di ossido, in modo tale da bloccare le cariche e

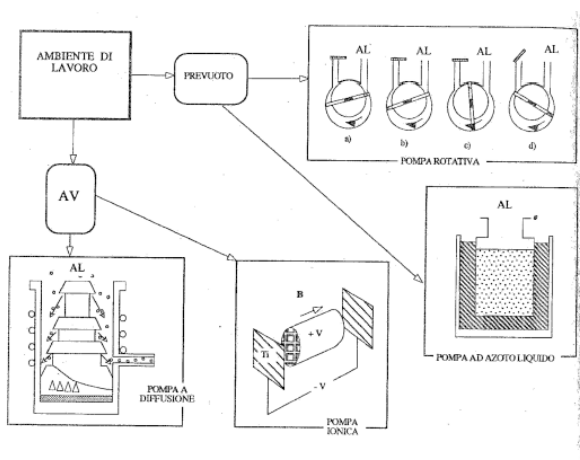


successivamente attacchiamo in modo selettivo la struttura per creare un canale nello spazio da noi desiderato. Come faccio a togliere esattamente uno spazio desiderato? Infatti una cella elettrochimica toglierebbe tutto e non agirebbe in modo selettivo; per costruire il canale, e soprattutto per far sì che il silicio sia conduttivo, non si attacca direttamente il wafer alla cella come se fosse un elettrodo poichè, a parte nelle zone in cui è stato drogato, il silicio non conduce elettricità e quindi si mette un filo di materiale metallico disposto su un diametro, in modo che scorra corrente e in modo da trattare tutto il wafer con un elettrodo su cui avremo l'attacco selettivo.

Deposizione di film sottili

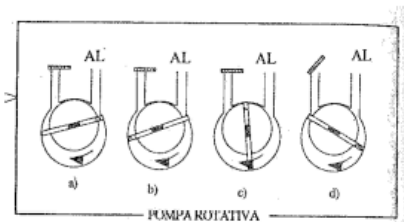
Quando andiamo a depositare un substrato è molto importante che non ci siano sostanze sporche all'interno del sistema (come i granuli di polvere, che potrebbero alterare la conducibilità elettrica del film o per effetto punta indurre una scarica dovuta ad un accumulo di tensione). Finora tutti i procedimenti riguardavano l'interno del wafer di silicio; questo è il primo processo che viene applicato per costruire esternamente al mio dispositivo. Per effettuare la stesura del film andiamo a considerare quelli che sono i sistemi di vuoto. Si possono distinguere diversi livelli di vuoto che variano a seconda del valore di pressione, espresso in Pascal, all'interno della camera di lavorazione:

- Vuoto medio : $1 - 10^{-3} \text{ torr}$
- Vuoto alto : $1 * 10^{-3} - 1 * 10^{-6} \text{ torr}$
- Vuoto ultra alto : $1 * 10^{-6} - 1 * 10^{-13} \text{ torr}$



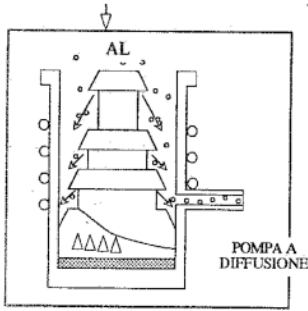
Più si cerca di fare un vuoto e più aumenta il cammino libero della specie che voglio andare a depositare perchè non incontra altre particelle che li possono fare resistenza. Più questo aumenta, più i tempi aumentano, non per la deposizione, ma per creare il vuoto all'interno della camera (per avere un sistema di vuoto ultra alto si arriva a tempi di un anno); quindi bisogna cercare un giusto compromesso tra il sistema di vuoto che voglio realizzare e quello che voglio utilizzare. Uno schema classico è rappresentato da un ambiente di lavoro, tipo un forno, dove viene applicata la macchina per fare il vuoto. Questa è composta da 5 macchine di vuoto:

- Il sistema di prevuoto che è una pompa a diaframma che risucchia l'aria dall'ambiente di lavoro all'ambiente esterno che porta ad una pressione di 10^{-2} torr ;
- Dopo questa inizia la fase di aspirazione che viene realizzata con una pompa rotativa;
- Successivamente viene attivata una pompa per diffusione che mi porta ad un livello di vuoto medio;
- Per portare al livello di alto vuoto si utilizza una pompa ad azoto liquido;
- Infine con la pompa ionica si arriva ai livelli di vuoto ultra alto.



La pompa rotativa non è nient'altro che un motore; questo prende aria dal nostro sistema e lo risucchia nella sua camera di lavoro. Il sistema viene posto in rotazione, il gas viene compresso e lo butta fuori. Il sistema è unidirezionale fra il comparto interno e quello esterno. Però ovviamente abbiamo un limite perchè il sistema è chiuso e quindi il volume è noto e vale la legge dei gas perfetti; se il volume è fissato (la temperatura è

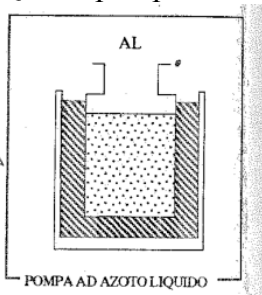
fissa), l'unico parametro che posso variare è la pressione e siccome il sistema è meccanico, se io aumento troppo la pressione rischio di rovinare i miei componenti, come l'albero motore ma soprattutto, siccome ogni parte della pompa è oliata, la presenza della compressione mi fa eiettare delle microgocce all'interno della camera che diventano a loro volta dei contaminanti (ci sono delle valvole che bloccano quelle gocce come dei panni, ma anche questi non hanno una vita lunga in quanto possono arrivare ad essere saturi e a espellere loro stessi olio). Il processo di prevuoto impiega qualche minuto mentre questa pompa qualche ora.



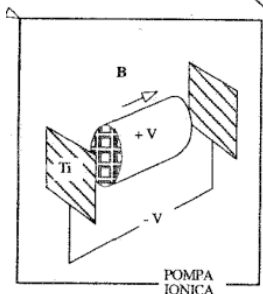
La pompa a diffusione utilizza l'olio; questa pompa è composta come una "friggitrice" a più piani nel quale viene inserito un olio puro (glicerolo) che viene portato ad una temperatura di 200°C. A questo punto, dagli ugelli presenti, vengono eiettate delle gocce di olio che catturano la polvere o gli elementi sporchi presenti nell'ambiente, che sono stati risucchiati, li bloccano all'interno di queste gocce e precipitano verso il fondo. Anche in questo caso abbiamo dei problemi:

- A lungo andare l'olio dovrà essere cambiato (o aggiunto) e questo implica un costo ulteriore dovuto alla macchina;
- Queste nanogocce possono tornare all'interno della mia camera di lavoro e inquinare l'ambiente;
- In questo sistema, a differenza del precedente andiamo a inserire una variazione di temperatura che, anche se non raggiunge i 1376°C di fusione del silicio, da comunque una componente di agitazione termica al mio wafer. Se questo processo lo facciamo dopo l'impiantazione ionica allora può spostare un certo numero di cariche da un punto ad un altro perchè il cammino libero è minore (in quanto sto facendo il vuoto).

Questa pompa diffusiva impiega qualche giorno per creare il vuoto richiesto.



La pompa ad azoto liquido è una sorta di "termos" dove la camicia esterna viene riempita con azoto liquido che si trova ad una temperatura molto bassa; in questo modo, mettendo la camera a contatto con il mio ambiente di lavoro, raffreddo le particelle che precipitano sul fondo. Siccome l'azoto liquido non viene tenuto all'interno di aziende salvo alcuni casi eccezionali, si utilizza la zeolite che è una sorta di quarzo che ha la particolarità di cambiare la conformazione chimica in grado di mantenere bassissime temperature pur avendo una costante di diffusione termica molto bassa. In questo caso arriviamo ad alcune settimane per avere la pulizia del sistema.



La pompa ionica è composta da due elettrodi di titanio; tra questi viene interposto un tubo alveolato che funziona da trappola per le particelle. Se c'è una particella di sporco residua nel mio sistema, attraverso l'applicazione di un campo magnetico, la particella viene fatta passare attraverso questo tubo, che siccome ha una struttura reticolata, allora andrà ad impattare, per leggi probabilistiche, all'interno delle maglie. Questo sistema permette di arrivare a livelli di vuoto ultra alto ma è lungo e dispendioso.

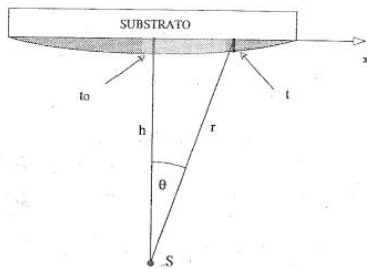
Dopo aver creato il vuoto si va a depositare sopra del materiale. Il primo sistema è l'evaporazione termica: si prende un materiale e si porta alla temperatura di sublimazione. In questo modo le particelle, avendo creato un cammino libero, si va a depositare sul substrato del mio wafer di silicio. Per capire quant'è il numero di molecole che effettivamente vanno a depositarsi si considera che siamo in pieno regime dell'equazione di Nerst in quanto ho un cammino che è completamente libero: i due parametri che considero sono l che è la lunghezza del cammino libero che conosco perchè conosco il livello di vuoto a cui sono arrivato e d che è la distanza tra il materiale che sto lavorando e il substrato:

$$e^{-\frac{d}{l}}$$

Utilizzando questa formula riesco a sapere quante molecole al minuto si depositano sul mio substrato. Nel sistema di deposizione, tolto il tempo che si impiega per portare il materiale alla sublimazione, il processo dura al massimo 2 minuti perchè una volta creato il gas abbiamo un cammino libero e le particelle fanno presto ad arrivare al substrato. Ovviamente il tempo è anche variabile rispetto a quanto materiale io voglio andare a depositare sul mio wafer. Per conoscere il materiale che viene evaporato su una superficie libera e sapere qual'è lo spessore di materiale omogeneo depositato si utilizza la legge di Langmuir:

$$N_e = 3.513 * 10^{22} p_e \sqrt{\frac{1}{MT}}$$

Dove T è la temperatura all'interno della camera (non quella di sublimazione del materiale che serve solamente per riscaldare e di solito questo processo viene fatto in una camera separata), M è il peso molecolare medio del materiale che voglio depositare in quanto più è peso e prima questo impatterà sulla superficie, infine p_e è il parametro probabilistico di incidenza ovvero, se io sto creando il primo strato, le molecole verranno adsorbite dal substrato, quando però costruisco il secondo strato, la particella si lega al primo strato oppure ha un'energia tale da impattare sul primo strato e viene rimbalzata; quindi questo parametro tiene conto di questo effetto, e sono tabellati a seconda del tipo di sostanza che sto utilizzando: mediamente tutte le molecole metalliche hanno una probabilità di incidenza superiore a 0.9 in quanto riescono meglio a legare; materiali che vengono usati per lo strato passivante hanno una probabilità intorno a 0.3-0.4 in quanto non tutto ciò che arriva va a legarsi. Si va a schematizzare il punto di immissione delle sostanze come una sorgente puntiforme come se ogni punto della lastra di materiale che voglio depositare, sia una sorgente di ioni. Quando un atomo metallico libera un'ione, questo creerà un angolo molto piccolo in quanto è tenuto insieme da tutte e due le parti da altri atomi metallici. Per calcolare l'area di impatto utilizzo la seguente formula che



mi aiuta a capire quanto deve essere grande la lastra che devo utilizzare:

$$\frac{\cos^2 \theta}{r^2}$$

Per calcolare lo spessore di materiale depositato utilizzo:

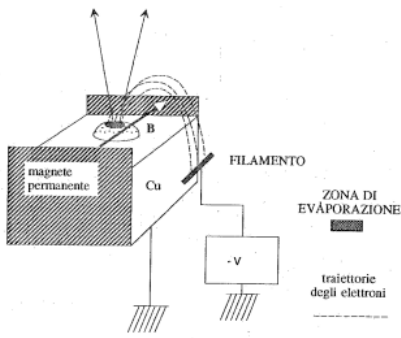
$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}}$$

Dove d_0 è lo spessore minimo che posso depositare che è in pratica l'ingombro di uno strato di ioni di quel materiale (infatti d sarà un multiplo di questo d_0), x è l'area che ho segnato io sulla maschera e h è la distanza tra il wafer e la sorgente. Vediamo ora le diverse sorgenti con cui possiamo fare questa evaporazione termica: il metodo più semplice è riscaldare un filamento, che può essere composto da tungsteno, molibdeno, tantalio e niobio, che viene avvolto sulla lastra di materiale che deve subire il processo di sublimazione. Altrimenti si può mettere il materiale in un crogiolo che, riscaldato, porta in ebollizione il materiale all'interno. Il tungsteno ha il problema di non essere resistente per creare fili, infatti, nelle lampadine veniva addizionato il sodio. Nel nostro caso però il sodio non lo vogliamo perché rovina il risultato finale; se viene utilizzato il tungsteno, la camera di lavorazione viene messa esternamente con delle trappole per il sodio (come ad esempio una membrana imbevuta di cloro che cristallizza con il sodio). A volte si possono utilizzare più materiali nello stesso momento per avere conducibilità variabili; è possibile vaporizzare o sublimare due materiali allo stesso tempo, come ad esempio due lastre legate dallo stesso filamento che viene riscaldato (ad esempio l'oro e il rame vengono usati nel diodo shottky).

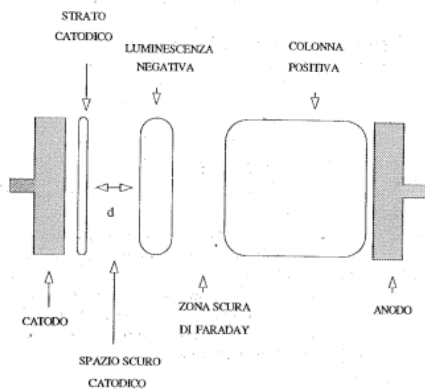
Le altre evaporazioni sono:

- Evaporazione flash: una siringa fa cadere, goccia per goccia, il materiale che vogliamo riscaldare su un filamento; questo permette una sublimazione immediata del materiale. Questo viene utilizzato quando si vuole minimizzare il materiale da utilizzare.
- Evaporazione arco: prendo due elettrodi a cui applico una forte differenza di potenziale. Nel mezzo vado a mettere un gas inerte; in questo modo creo una scarica a bagliore; quello che viene creato si chiama plasma che non è altro che gas ionizzato. Se nel mezzo andiamo a mettere il materiale, l'energia creata aiuta la sublimazione.

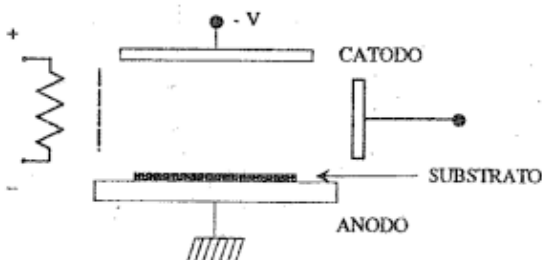
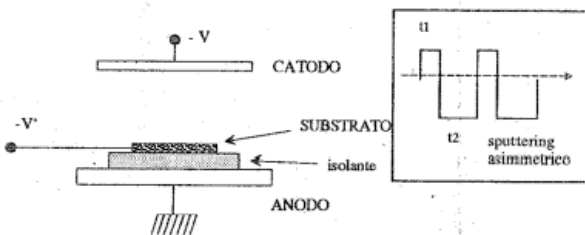
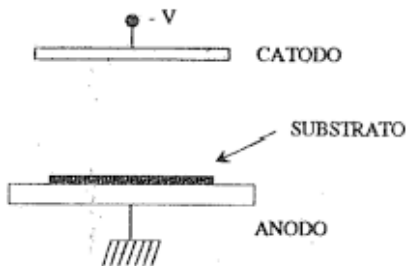
- Riscaldamento laser: utilizzando un laser tolgo il problema del filamento, andando a riscaldare punto per punto il mio materiale.



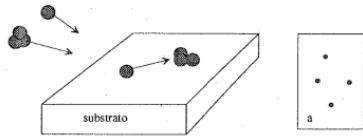
L'altro sistema di evaporazione utilizza il cannone elettronico. Anche in questo abbiamo un filamento che viene riscaldato; in seguito emette degli ioni che bombardano la trave di materiale con cui andiamo a fare la deposizione. A questo punto, attraverso un campo magnetico che direziona questi ioni, si ha la deposizione sul substrato. Questo sistema può essere utilizzato per la deposizione nel caso utilizziamo gli ioni emessi per creare uno strato di materiale, oppure come sistema di etching attraverso un attacco fisico delle strutture che non vogliamo.



L'ultimo sistema di deposizione è quello per sputtering che è un'evoluzione dell'evaporazione ad arco. Anche in questo caso si utilizzano i plasmi che non sono nient'altro che delle nubi elettroniche composte da ioni positivi ed elettroni le quali hanno però carica totale nulla; i plasmi vengono prodotti applicando delle alte differenze di potenziale tra due elettrodi (come ad esempio la lampada a neon). Utilizzando l'energia prodotta da questi plasmi vado a fare una deposizione: se ad esempio voglio fare una metallizzazione vado a mettere il mio wafer sul catodo; se invece voglio utilizzare gli ioni per rimuovere vado a mettere il mio wafer sull'anodo. Questo sistema in realtà è il più economico e mi permette di fare in maniera precisa lo strato di passivazione perchè all'interno di questo gas inerte posso mettere qualsiasi tipo di materiale plastico. La scarica a bagliore, cioè il momento in cui gli ioni iniziano ad emettere luce, è influenzata principalmente dalle collisioni fra le particelle; bisogna infatti fare in modo che i miei ioni incamerino energia ma non la perdano durante le collisioni perchè a quel punto non avrò la scarica. Il tubo del mio sistema deve quindi essere raffreddato in modo da togliere calore per evitare agitazione termica con possibili moti randomici e urti nel mio sistema. In questo caso è importante che ci sia un sistema di vuoto. Quindi nel sistema a diodo pongo nello spazio tra i due elettrodi del gas e metto il wafer a seconda se voglio depositare o rimuovere; in ogni caso viene asportato del materiale (sia dalla trave che dal wafer) e quindi vado a contaminare la camera e questo può danneggiare la deposizione. Se ad esempio voglio depositare del metallo, per il primo strato non c'è problema, ma per quelli successivi le particelle iniziano a togliere il materiale invece che legarsi e quindi in fondo non deposito lo strato voluto. Quello che si fa è quello di alternare la tensione in modo tale che quando gli ioni, che escono dal mio sistema, fanno un'azione di rimozione, alternando la tensione questi tornano indietro; in questo modo si ha un processo continuo di deposizione sul wafer. Una

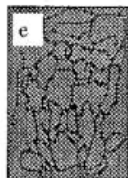
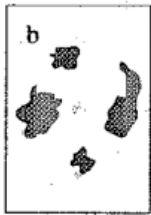


variante è il sistema a triodo (con o senza riscaldatore): se non voglio invertire la tensione quello che si fa è usare un altro elettrodo in modo che le molecole spurie vengano catturate. A fine processo distacco il materiale e posso riutilizzare l'elettrodo. In questo sistema posso utilizzare anche un elemento resistivo (una sorta di riscaldatore) che per la precisione lavora a radiofrequenza; questo



tipo di riscaldatore serve per togliere i bordi di grano che si vanno a formare sul metallo (i bordi di grano sono dei "confini" tra diverse strutture cristalline; comportano un'aumento di resistenza che non vogliamo all'interno del mio wafer).

Quando si deposita un metallo si ha la formazione del modello a isole. Quando uno ione metallico arriva sul substrato, non penetra all'interno in quanto è molto grande rispetto al raggio del reticolo cristallino del silicio; via via che impatta si ferma, perdendo energia nell'impatto, oppure inizia dei moti randomici sulla superficie e si posiziona in maniera sparsa creando le cosiddette isole.



Via via che arrivano le altre particelle, queste continuano ad impattare e col residuo di energia formano un legame metallico con un'altra molecola già presente portando ad un aumento di dimensione delle isole e successivamente all'unione di tutte. Questa sorta di strato omogeneo di metallo presenta i bordi di grano; infatti tra le diverse isole che si sono unite, gli atomi hanno una struttura diversa a seconda di come le particelle si sono mosse sul wafer di silicio e come hanno interagito tra di loro. Per togliere questi bordi viene fatto il processo di annealing e a seconda della temperatura a cui noi andiamo a riscaldare, i diversi bordi iniziano a coescere, ad unirsi tra di loro partendo dai blocchi più piccoli.

Le caratteristiche di un buon film conduttore sono:

- Una buona deposizione sul substrato
- Elevata conducibilità
- Resistenza all'elettromigrazione : la nuvola elettronica non deve fuoriescere dalla struttura
- Non interagire con il substrato
- Non essere contaminante del silicio
- Deve essere facilmente litografabile

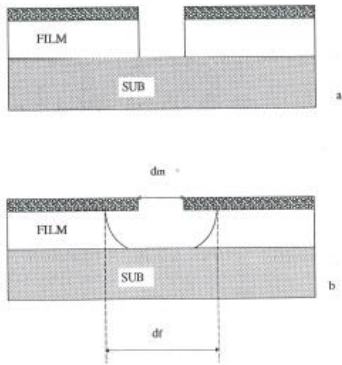
In realtà se prendiamo un qualsiasi metallo e lo mettiamo su un wafer di silicio, a fine processo avremo un perfetto film metallico che si sfoglia letteralmente dal substrato. Per permettere i legami si utilizzano i siliciuri che non sono nient'altro che delle molecole composte da silicio che si va a legare al substrato, e da una componente metallica che invece rimane libera; le principali molecole di siliciuro sono :

- X_2Si (*Pt, Co, Pb*)
- XSi (*Ni, Pt, Ti, Pb*)
- XSi_2 (*Mo, Ta, Ti, W*)

Quando vado a mettere il metallo, essendo questo ad alta temperatura, dovrò considerare la dilatazione termica dei materiali in quanto il metallo e il silicio hanno sicuramente due coefficienti di dilatazione termica diversi e di conseguenza avrò un'allungamento maggiore di uno rispetto ad un altro. Questo implica che all'interfaccia dei materiali si vanno a creare degli stress meccanici che portano, nella peggiore delle ipotesi alla rottura dei miei componenti. Non sempre questa è una cosa negativa: infatti questo meccanismo può essere usato per creare dei sensori di temperatura andando a misurare quanto l'allungamento del metallo si discosti da quello del silicio ma anche per misurare il modulo elastico di un materiale, o per determinare gli sforzi di taglio alle pareti di una camera per il testing delle valvole cardiache in quanto essendo piccole non alterano il profilo di flusso della camera.

Attacchi in fase liquida o dry

Per togliere composti, come ossido di silicio che viene usato per proteggere i pozzetti durante la rimozione del fotoresist, si utilizzano gli attacchi wet o dry: per wet intendiamo una soluzione liquida che scioglie il materiale mentre per dry intendiamo qualcosa di fisico che asporta meccanicamente quello che vogliamo. Quando si parla di attacchi bisogna tener conto di due parametri:



- Bias : la variazione tra il materiale che viene effettivamente rimosso e quello che vogliamo rimuovere; non sempre infatti se attacchiamo un substrato, usando una maschera, togliamo esattamente quello che si vuole. Ovviamente questo parametro dovrebbe essere nullo ma in realtà non succede mai; quello che si fa è di minimizzare il valore di d_f il più possibile:

$$B = d_f - d_m$$

- Anisotropia : è definita come:

$$A = 1 - \frac{v_o}{v_v}$$

Dove v_o è la velocità di attacco orizzontale, che è quella che ci produce il bias, mentre v_v quella verticale. Questo parametro varia tra 0 e 1: nel nostro caso i valori prossimi allo 0 sono sconsigliabili poichè la velocità di attacco orizzontale sarebbe uguale a quella verticale e quindi siamo in piena anisotropia del nostro attacco. Questo sicuramente non va bene quando andiamo a togliere l'ossido di silicio perchè voglio essere il più preciso possibile.

Vediamo gli attacchi wet. Tutte le reazioni sono favorite dalla temperatura (consideriamo che ogni reazione ha una propria temperatura di reazione) che nel nostro caso deve essere sempre tale da non alterare la chimica del silicio e del drogaggio; infatti bisogna considerare che, è vero che io riscaldo in modo controllato la temperatura del substrato di silicio in modo da velocizzare la reazione, ma, nella maggior parte dei casi, le reazioni sono esotermiche e quindi anche esse rilasciano calore. Gli altri fattori che concorrono a velocizzare la reazione sono: la concentrazione della specie reattiva, in quanto se ne aggiungiamo di più la reazione risulta più veloce e direzionabile; l'agitazione della soluzione che permette un rinnovo degli agenti che vanno ad attaccare il substrato e quindi si evita la crescita di uno strato stagnante; infine il tempo di attacco, che è proporzionale alla costante cinetica di reazione.

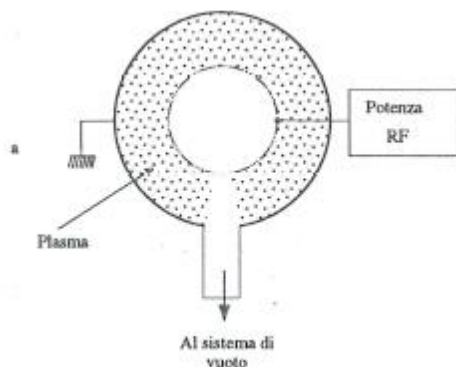
I materiali che posso rimuovere possono essere il silicio o l'ossido di silicio; per far questo si utilizza una miscela di acido nitrico e fluoridrico che vengono diluiti in acqua o in acido acetico. Se io ho uno strato di ossido di silicio, utilizzo l'acido nitrico che è un acido forte e si dissocia completamente liberando H^+ e NO_3^- ; quest'ultimo tende a portarsi nella forma stabile, NO_2 rilasciando un ossigeno; questo si va a complessare con il silicio e quindi forma l'ossido di silicio, oppure con l'ossido di silicio stesso andando a creare SiO_3 che è un composto instabile. Invece l'unico solvente per il silicio è l'acido fluoridrico che da un punto di vista di pericolosità è quello che presenta maggiori rischi per la salute rispetto agli altri tre. Inoltre quando faccio la soluzione questa ha una forte reazione esotermica con produzione di fumi e con escursioni termiche tra i 210 e i 400°C a seconda della concentrazioni delle specie. Quello che si fa normalmente quando si vuole rimuovere uno strato di silicio è portare il wafer sui 200°C in modo da far partire la reazione, e poi questa procede da sola per questo rilascio di calore. Nel caso in cui dobbiamo togliere il fotoresist ma questo è rimasto, in parte, attaccato alla superficie, si utilizza una soluzione bufferata di acido fluoridrico con fluoruro di azoto (NH_4F) e acqua. L'acido fluoridrico scioglie il silicio e, dividendosi, l'azoto lega l'ossigeno per formare il biossido; H_4F^- va ad agire in maniera meccanica, rompendo i legami tra silicio e

qualunque altro materiale. Un altro materiale presente nella struttura è il nitruro di silicio. Questo è un effetto secondario di tutti i processi in quanto vado sempre a mettere del gas inerte in tutte le lavorazioni; volendo una struttura cristallina perfetta del silicio io devo togliere questi nitruri e quindi utilizzo questa soluzione per toglierli. In questo caso il processo è inverso: quando butto la soluzione, si ha una reazione di formazione dell'acido nitrico che reagisce con il nitruro in superficie; a quel punto l'attacco dell'acido fluoridrico toglie le parti di silicio. Questi sono i principali attacchi wet che vengono utilizzati e hanno un tempo di reazione massimo di 5 minuti su spessori di 120-130 μm rispetto ai sistemi di attacco visti precedentemente che sono più lenti (come il cannone elettronico nel quale dovevo prima creare il sistema di vuoto).

Negli attacchi dry forniamo energia ad una particella che è reattiva con il substrato che noi vogliamo togliere, e nel fare questa azione porta via la particella. Ne esistono tre tipi:

- Attacchi in plasma (plasma etching)
- Ion beam etching
- Attacchi in plasma reattivo (RIE : Reactive Ion Etching)

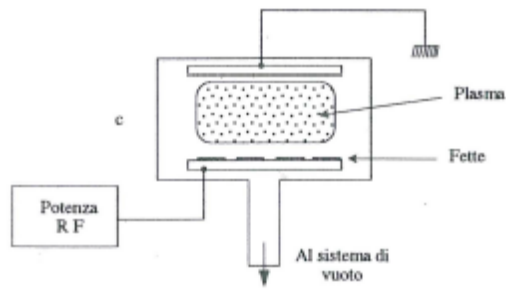
Se devo andare a depositare ho lo sputtering del mio sistema, se devo andare a rimuovere ho l'etching. Per quanto riguarda l'attacco in plasma per prima cosa devo creare il plasma, quindi utilizzo un gas che deve essere facilmente ionizzabile ma anche deve attaccare le specie presenti. Quindi si utilizzano tutti i gas a base di alogeni come il fluoro, cloro, bromo, iodio, astato dove l'elemento vero e proprio che attacca è il radicale cioè la parte ionica di questi gas. Ovviamente il sistema principale per togliere silicio o ossido di silicio rimane il fluoro perchè si lega e riscalda il substrato. Il cloro lo usiamo per togliere alcuni metalli (cloruro di argento) ovvero materiali che hanno un'alta conducibilità elettrica e quindi può essere utilizzato anche per ridurre le aree che hanno subito impiantazione ionica, andando magari a cercare di aggiustare dei pozzetti che abbiamo fatto senza l'utilizzo dell'annealing termico. Il bromo viene utilizzato per rimuovere il fotoresist in quando si lega alle molecole di idrogeno che fanno da ponte nella struttura di PMMA rompendole. Lo iodio lega l'ossigeno dell'ossido e lo stacca. L'astato invece è utilizzato per rimuovere altri metalli (viene usato per conferire rigidità ai materiali malleabili); in pratica quando bombardiamo la superficie con questo composto, questo si lega al metallo e lo irrigidisce e, poichè stiamo riscaldando la struttura, il materiale inizia a staccarsi per azione meccanica in quanto abbiamo una superficie dura e un substrato morbido. Per fare delle azioni più rapide si utilizza di solito una miscela di questi cinque gas.



Il primo sistema che viene utilizzato è quello che utilizza il reattore tunnel che è composto da un cilindro dove all'interno viene messo un gas che è a base di fluoro (freon), e nella parte interna c'è una sorta di rete dove vengono montati i wafer. In questo modo si possono rimuovere le varie sostanze. L'altro sistema che si può utilizzare è il classico sistema di sputtering a diodo, dove i wafer di silicio vengono montati sugli elettrodi inferiori perchè devo andare a rimuovere (per l'aggiunta di materiale si montano i wafer sugli elettrodi a potenziale massimo e si utilizza un gas composto dal materiale che voglio andare a posizionare mentre per la rimozione metto i wafer sugli elettrodi a terra,



e utilizzo un gas composto dalle specie che voglio che si leghino al mio substrato per favorire la rimozione). La cosa particolare di questi sistemi è che l'anisotropia tenda all'unità, che è anche quello che vogliamo in quanto la velocità verticale è molto maggiore di quella orizzontale grazie al fatto che riusciamo a indirizzare le nostre strutture. Soprattutto il sistema con reattore a tunnel permette di rimuovere il nitruro di silicio (perchè nei processi precedenti viene usato quasi sempre l'azoto poichè è economicamente vantaggioso). L'altro sistema che si usa è l'ion beam etching; rispetto alla



deposizione di materiale, in questo caso con gli elettroni che escono dal filamento non andiamo a bombardare una lastra di metallo per rimuovere gli ioni ma utilizziamo gli elettroni stessi per bombardare il materiale che vogliamo rimuovere. Vengono utilizzati tre gas completamente inerti come i gas nobili (argon kripton xenon) che hanno semplicemente un'azione meccanica di rimozione; andando a variare gli elettrodi che utilizziamo riusciamo a variare il fascio elettronico. La tecnica che viene maggiormente realizzata è il reactive

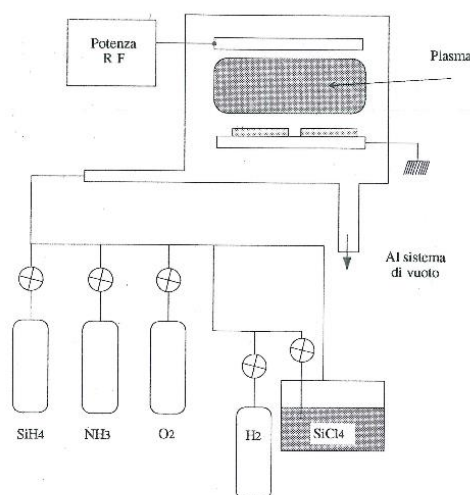
ion etching con il quale si fa un attacco classico con cannone elettronico in configurazione a diodo e con un sistema a radiofrequenza riesco a riportare la struttura nella condizioni di cristallinità. La particolarità di questo sistema è che mi permette di avere un attacco completamente anisotropo.

Chemical Vapour Deposition

Anzichè partire da materiali solidi per depositare, come abbiamo visto nei processi precedenti, possiamo partire da materiali liquidi che vengono portati in fase vapore. Le reazioni possono avvenire o in fase gassosa, con la formazione di complessati che essendo pesanti precipitano sul substrato, oppure direttamente andando a far reagire il gas con il substrato che sarà opportunamente bagnato con il composto che farà partire la reazione. Quindi la deposizione chimica in fase vapore consiste nel far reagire un materiale con il suo diluente; in questo modo vengono creati film uniformi, senza problemi legati alla struttura del film stesso (ad esempio per l'ossido di silicio e per il metallo era necessario fare un annealing successivo alla deposizione o per riallineare la struttura cristallina oppure per togliere i bordi di grano) in quanto è la reazione stessa a togliere i difetti che si possono generare. Questi processi di deposizione avvengono in mezz'ora. Dobbiamo distinguere i processi che avvengono in fase adsorbita e quelli in superficie. In fase adsorbita il gas va a lambire la superficie del materiale e poi il suo complessante va a reagire sopra la superficie; i processi che avvengono in superficie hanno una creazione di complessante in fase gassosa che precipita. È importante in questi processi considerare le pressioni in gioco nel sistema; infatti avremo:

- Deposizione a pressione atmosferica CVD
- Deposizione a bassa pressione LPCVD
- Plasma Enhanced CVD

Il fatto che ci sia una "pressione" all'interno del sistema, è dovuto al vuoto che stiamo creando; infatti se facciamo evaporare un materiale noi vogliamo che questo non incontri nessuna molecola nel suo tragitto e che si vada a depositare direttamente. Tipicamente la deposizione a pressione atmosferica viene utilizzata per la deposizione dello strato passivante in quanto risulta meno importante la presenza di contaminanti. I processi LPCVD (dove la pressione arriva a 5-13 Pa) vengono utilizzati per creare gli strati di ossido di silicio. La PECVD, che utilizza plasmi e quindi sistemi che lavorano con almeno un vuoto medio, viene utilizzata per creare strati di silicio puro; mediamente questo non è il silicio ideale che si trova all'interno del wafer, ma viene utilizzato per correggere le capacità parassite interponendolo al posto dell'ossido di silicio in quanto il silicio puro è un pessimo conduttore.



Nella macchina abbiamo un contenitore di clorosilano SiCl_4 che viene portato alla temperatura di evaporazione e viene sospinto all'interno della camera attraverso un sistema a valvole. Dall'altra parte abbiamo altri serbatoi che contengono gas:

- Se voglio depositare del silicio puro faccio reagire il cloro silano con idrogeno H_2 ; in questo modo si formerà HCl e Si
- Se voglio depositare ossido di silicio faccio reagire il cloro silano con O_2 ;
- Se voglio depositare nitrato di silicio faccio reagire il cloro silano con ammoniaca;
- Se invece metto cloro silano e idruro silano (SiH_4) avrò polisilicio con due domini (in quanto magari le orientazioni delle due molecole sono diverse)

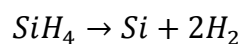
Dopodichè, i gas creati vengono immessi all'interno della camera, dove vengono posizionati i wafer e dove possiamo collegare dei sistemi per creare il vuoto oppure viene aggiunto il plasma. Bisogna tener conto, oltre alla velocità di reazione che può comunque essere modificata, che abbiamo una diffusione attraverso uno strato stagnante in quanto lavoriamo con dei gas. Infatti per il processo

possiamo utilizzare il modello di Deal e Groove che abbiamo visto per l'ossidazione termica per settare la macchina.

Le principali reazioni che vengono utilizzate per la creazione di silicio puro sono:

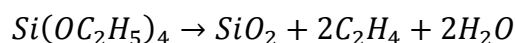
- *La pirolisi*: che è stata abbandonata in quanto libera molto ossigeno e se non viene utilizzato un gas inerte porta allo scoppio della camera;
- *Riduzione in idrogeno*: nel momento in cui si mette la soluzione di silano all'interno del processo, questo libera idrogeno e silicio; in pratica non viene messo tutto il quantitativo necessario all'interno della camera per non farlo evaporare. Per far questo devo rendere satura la mia camera andando a mettere del vapore acqueo;
- *Deposizione con alogenuri*: gli alogenuri sono degli elementi ciclici in quanto reagiscono con il componente base che è presente nella camera, producono un prodotto e poi i residui reagiscono di nuovo tra loro per riformare l'alogenuro. La reazione dell'alogenuro con il silicio tende a formare un alogenuro di seconda classe (temperatura di reazione 1100°C); questa molecola, poichè è instabile, tende a ricombinarsi e rilascia silicio sulla superficie (temperatura di reazione 900°C). Quindi l'alogenuro non fa altro che catturare il silicio che si trova in fase vapore e portarlo sulla superficie del substrato dove avviene la reazione con altro silicio.

Per creare del polisilicio serve per prima cosa bassa pressione utilizzando 100% di silano a pressione di 25-130Pa oppure 20/30% di silano diluito in azoto:

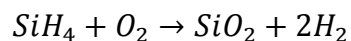


Il silicio risulta policristallino per via della temperatura del processo che va 575°C fino a 600°C essendo il punto di fusione del silicio a 1417°C: infatti con queste temperature non si riesce ad avere una ricombinazione in un'unica struttura cristallina (cosa che invece accade nei processi ad esempio di deposizione con alogenuri in quanto si arriva a temperature prossime ai 1300°C).

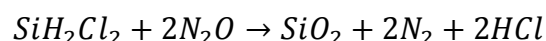
Per creare l'ossido di silicio si utilizza una reazione con il tetraetilortosilicato:



Con la produzione di ossido di silicio, butano (che dà calore) e vapor acqueo. Questa reazione può essere fatta anche a basse pressioni per diminuire lo sprigionamento di fiamme da parte del butano; il problema quando abbasso la pressione è che aumento il cammino libero delle particelle e quindi aumento il tempo di reazione; questo processo viene usato tipicamente per creare lo strato amorfo sul silicio prima dell'impiantazione ionica per limitare gli effetti del channeling. Un'altro sistema classico è la reazione del silano con ossigeno:

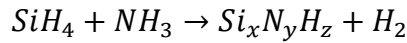


Infine si può utilizzare anche la reazione con il dicloro silano:

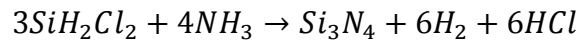


In questo caso si arriva a temperature molto elevate (fino a 2200°C) ma grazie all'azoto che si libera la temperatura diminuisce in quanto l'azoto cattura il calore per la costruzione del suo legame.

Altro processo che può essere utilizzato è la deposizione del nitruro. La prima reazione prevede l'utilizzo del silano e ammoniaca:

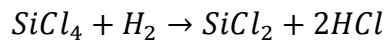


L'altra utilizza il dicloro silano e ammoniaca :

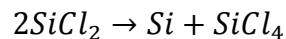


In base alle reazioni che abbiamo visto, la camera deve essere progettata opportunamente per riuscire ad espellere i prodotti di scarto: il butano è un gas e lo togliamo in maniera semplice; il vapor acqueo, raffreddando il sistema, si deposita sul fondo; il problema principale è l'acido cloridrico che è un acido forte che corrode le superfici del forno. Per rendere resistente all'acido, la camera viene rivestita di platino in quanto è lavorabile, malleabile, ignifugo e resistente a tutti gli acidi.

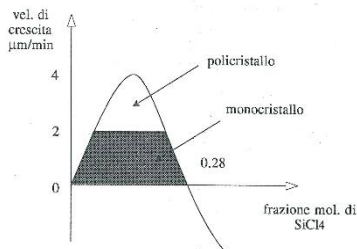
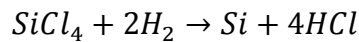
L'ultimo processo è la crescita epitassiale: questa permette la costruzione di strati cristallini di silicio per ricoprire parti danneggiate durante i processi, oppure per creare strati di silicio spessi (0.5-15 μm). Per far avvenire questo processo si fa una prima reazione tra idrogeno e cloruro silano in modo da fare un prima scissione del silicio:



A questo punto il dicloruro di silicio si scinde in quanto è una molecola instabile e ciclica:



Il silicio puro si va a depositare sul substrato; questa reazione avviene in fase gassosa mentre in fase adsorbita avremo:



A seconda della quantità di cloruro silano che io vado a mettere all'interno della mia struttura posso avere la formazione di un silicio monocristallino o policristallino (amorfo). Siccome questo processo viene utilizzato per creare del silicio puro bisogna stare attenti a non fare aumentare la velocità di crescita, poichè se è troppo rapida si ha la creazione di doppi strati di strutture, e la quantità di cloruro silano non deve superare lo 0.28%. Questi processi si possono modellizzare. Nel modello di Deal e Grove avevamo tre flussi: flusso attraverso lo strato stagnante, flusso

all'interno dell'ossido di silicio e flusso all'interno del silicio. In questo caso abbiamo due flussi: il flusso del gas sulla superficie e la reazione di diffusione:

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

$$F_2 = KC_s$$

Dove h_g è il fattore di trasporto mentre K è la costante di reazione. Andando a considerare la condizione di equilibrio in cui i due flussi sono equivalenti (tutto ciò che arriva sul substrato reagisce), riesco a conoscere la concentrazione di silicio che si va a depositare sapendo la concentrazione di silicio nel gas (e questo lo sappiamo poichè sappiamo che 0.28% è la frazione molare di cloro silano che vado ad immettere nella camera). In questo modo mi ricavo la velocità di reazione del processo:

$$F_1 = F_2$$

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

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

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

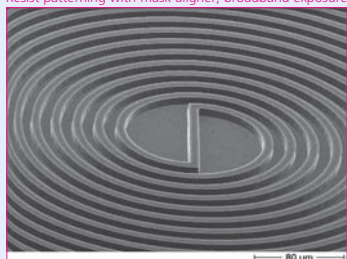
$$v = \frac{\frac{C_g}{N}}{\frac{1}{h_g} + \frac{1}{K}}$$

Se il coefficiente diffusivo è molto maggiore della velocità di reazione il processo è limitato dalla reazione; se la velocità di reazione è molto maggiore del coefficiente diffusivo il processo è limitato dalla diffusione. Nel nostro caso non vogliamo che la reazione sia limitata in quanto si deve costruire un strato di silicio puro; per questo motivo è preferibile avere una velocità di reazione maggiore rispetto al coefficiente diffusivo.

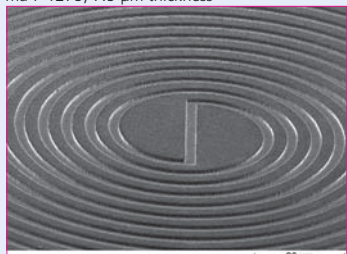
ma-P 1275 — Positive Tone Photoresist

Ultra Thick Resist for UV Lithography

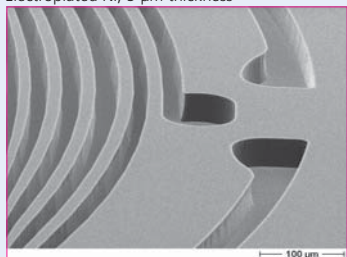
Resist patterning with mask aligner, broadband exposure



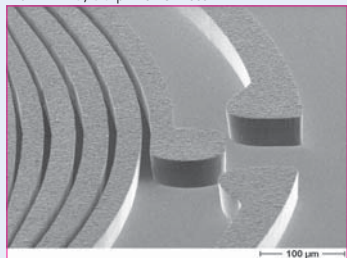
ma-P 1275, 7.5 µm thickness



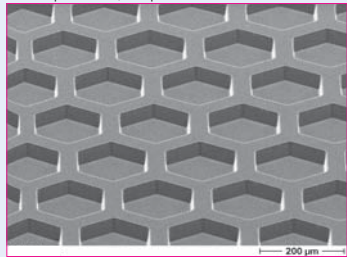
Electroplated Ni, 5 µm thickness



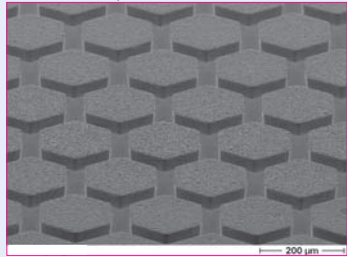
ma-P 1275, 30 µm thickness



Electroplated Ni, 28 µm thickness



ma-P 1275, 40 µm thickness



Electroplated Ni, 38 µm thickness

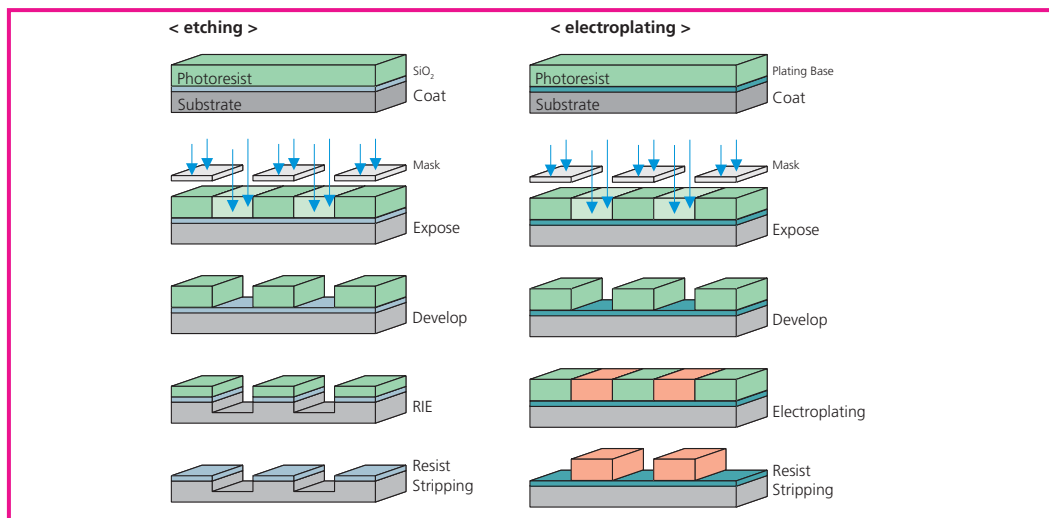
Unique features

- Outstanding pattern stability in wet etch processes and acid and alkaline plating baths from pH 1 - 13.5
- Highly stable in dry etch processes e.g. CHF_3 , CF_4 , SF_6
- Aqueous alkaline development
- Easy to remove
- Side wall angle up to 84°

Applications

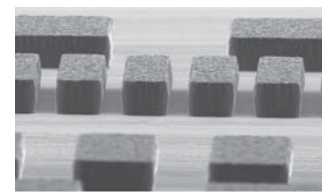
- Moulds for electroplating, e.g.
 - Micro optical components
 - Micro springs
 - Bumping
- Mask for etching e.g.
 - Si, SiO_2
 - Metals
 - Semiconductors
- Mask for ion implantation

Process flow

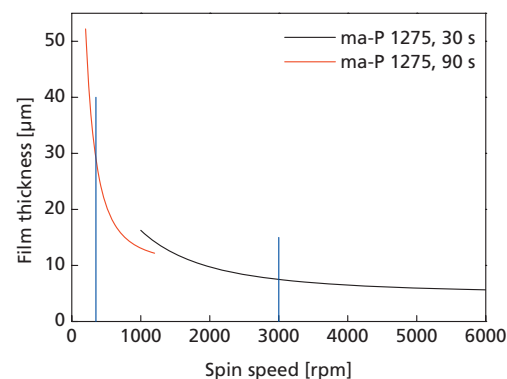
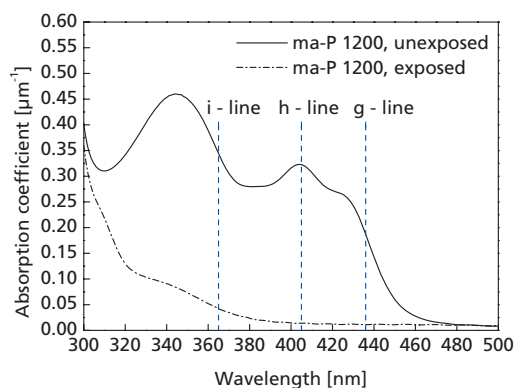


Technical data

Film thickness	µm	7.5	20	30	40
Spin coating	rpm	3000	500	350	250
Spin time	s	30	90	90	90
Aspect ratio		3 - 4	3 - 4	3 - 4	3 - 4



Cuboid Ni structures, 17 µm thickness



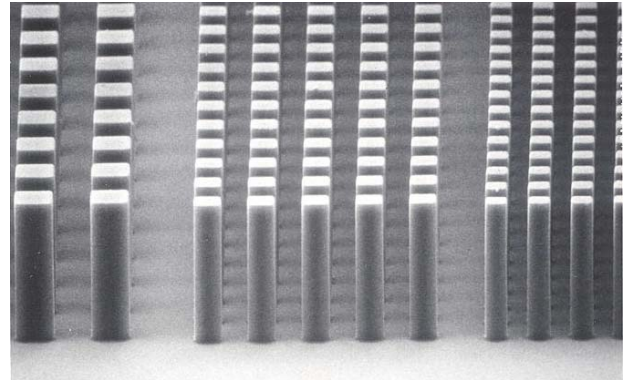
SU-8 2000

Permanent Epoxy Negative Photoresist

PROCESSING GUIDELINES FOR:

SU-8 2100 and SU-8 2150

SU-8 2000 is a high contrast, epoxy based photoresist designed for micromachining and other microelectronic applications, where a thick, chemically and thermally stable image is desired. SU-8 2000 is an improved formulation of SU-8, which has been widely used by MEMS producers for many years. The use of a faster drying, more polar solvent system results in improved coating quality and increases process throughput. SU-8 2000 is available in twelve standard viscosities. Film thicknesses of 0.5 to >200 microns can be achieved with a single coat process. The exposed and subsequently thermally cross-linked portions of the film are rendered insoluble to liquid developers. SU-8 2000 has excellent imaging characteristics and is capable of producing very high aspect ratio structures. SU-8 2000 has very high optical transmission above 360 nm, which makes it ideally suited for imaging near vertical sidewalls in very thick films. SU-8 2000 is best suited for permanent applications where it is imaged, cured and left on the device.



10 um features, 50 um SU-8 2000 coating

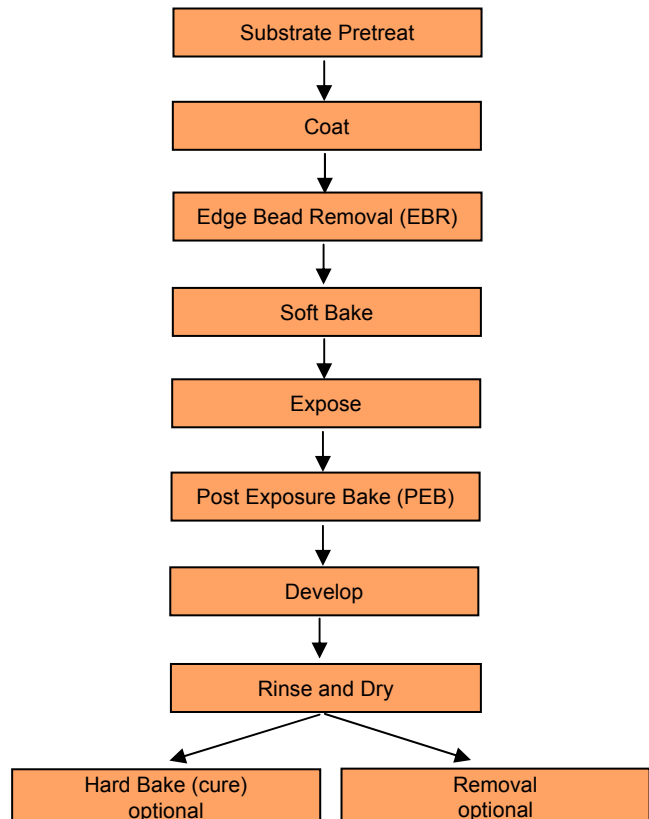
SU-8 2000 Features

- High aspect ratio imaging
- 0.5 to > 200 μm film thickness in a single coat
- Improved coating properties
- Faster drying for increased throughput
- Near UV (350-400 nm) processing
- Vertical sidewalls

Processing Guidelines

SU-8 2000 photoresist is most commonly exposed with conventional UV (350-400 nm) radiation, although i-line (365 nm) is the recommended wavelength. SU-8 2000 may also be exposed with e-beam or x-ray radiation. Upon exposure, cross-linking proceeds in two steps (1) formation of a strong acid during the exposure step, followed by (2) acid-catalyzed, thermally driven epoxy cross-linking during the post exposure bake (PEB) step. A normal process is: spin coat, soft bake, expose, PEB, followed by develop. A controlled hard bake is recommended to further cross-link the imaged SU-8 2000 structures when they will remain as part of the device. The entire process should be optimized for the specific application. The baseline information presented here is meant to be used as a starting point for determining a process.

Process Flow



Substrate Preparation

To obtain maximum process reliability, substrates should be clean and dry prior to applying SU-8 2000 resist. For best results, substrates should be cleaned with a piranha wet etch (using H_2SO_4 & H_2O_2) followed by a de-ionized water rinse. Substrates may also be cleaned using reactive ion etching (RIE) or any barrel asher supplied with oxygen. Adhesion promoters are typically not required. For applications that include electroplating, a pre-treatment of the substrate with MCC Primer 80/20 (HMDS) is recommended.

Coat

SU-8 2000 resists are available in twelve standard viscosities. This processing guideline document addresses two products: SU-8 2100 and SU-8 2150. Figure 1. provides the information required to select the appropriate SU-8 2000 resist and spin conditions to achieve the desired film thickness.

Recommended Program

- 1.) Dispense 1ml of resist for each inch (25mm) of substrate diameter.
- 2.) Spin at 500 rpm for 5-10 seconds with acceleration of 100 rpm/second.
- 3.) Spin at 2000 rpm for 30 seconds with acceleration of 300 rpm/second.

Figure 1. SU-8 2000 Spin Speed versus Thickness

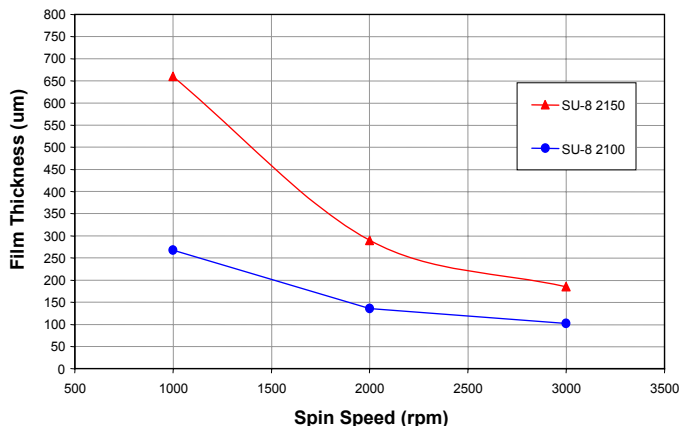


Table 1. SU-8 2000 Viscosity

SU-8 2000	% Solids	Viscosity (cSt)	Density (g/ml)
2100	75.00	45000	1.237
2150	76.75	80000	1.238

Edge Bead Removal (EBR)

During the spin coat process step, a build up of photoresist may occur on the edge of the substrate. In order to minimize contamination of the hotplate, this thick bead should be removed. This can be accomplished by using a small stream of solvent (MicroChem's EBR PG) at the edge of the wafer either at the top or from the bottom. Most automated spin coaters now have this feature and can be programmed to do this automatically.

By removing any edge bead, the photomask can be placed into close contact with the wafer, resulting in improved resolution and aspect ratio.

Soft Bake

A level hotplate with good thermal control and uniformity is recommended for use during the Soft Bake step of the process. Convection ovens are not recommended. During convection oven baking, a skin may form on the resist. This skin can inhibit the evolution of solvent, resulting in incomplete drying of the film and/or extended bake times. Table 2. shows the recommended Soft Bake temperatures and times for the various SU-8 2000 products at selected film thicknesses.

Note: To optimize the baking times/conditions, remove the wafer from the hotplate after the prescribed time and allow it to cool to room temperature. Then, return the wafer to the hotplate. If the film 'wrinkles', leave the wafer on the hotplate for a few more minutes. Repeat the cool-down and heat-up cycle until 'wrinkles' are no longer seen in the film.

THICKNESS microns	SOFT BAKE TIMES	
	(65°C)* minutes	(95°C) minutes
100 - 150	5	20 - 30
160 - 225	5 - 7	30 - 45
230 - 270	7	45 - 60
280 - 550	7 - 10	60 - 120

Table 2. Soft Bake Times

Optical Parameters

The dispersion curve and Cauchy coefficients are shown in Figure 3. This information is useful for film thickness measurements based on ellipsometry and other optical measurements.

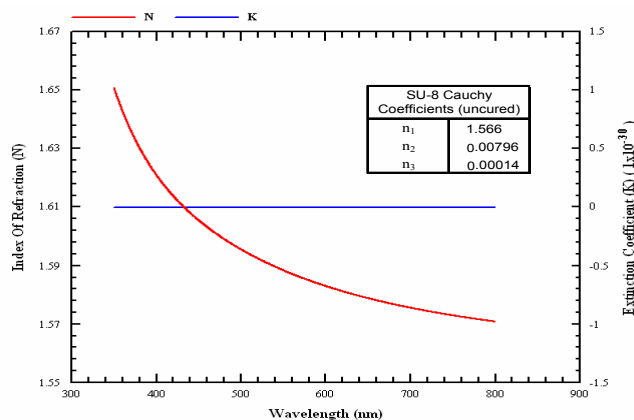


Figure 3. Cauchy Coefficients

Exposure

To obtain vertical sidewalls in the SU-8 2000 resist, we recommend the use of a long pass filter to eliminate UV radiation below 350 nm. With the recommended filter (PL-360-LP) from Omega Optical (www.omegafilters.com) or Asahi Technoglass filters V-42 plus UV-D35 (www.atgc.co.jp), an increase in exposure time of approximately 40% is required to reach the optimum exposure dose.

Note: With optimal exposure, a visible latent image will be seen in the film within 5-15 seconds after being placed on the PEB hotplate and not before. An exposure matrix experiment should be performed to determine the optimum dosage.

THICKNESS microns	EXPOSURE ENERGY mJ/cm ²
100 - 150	240 - 260
160 - 225	260 - 350
230 - 270	350 - 370
280 - 550	370 - 600

Table 3. Exposure Dose

	RELATIVE DOSE
Silicon	1X
Glass	1.5X
Pyrex	1.5X
Indium Tin Oxide	1.5X
Silicon Nitride	1.5 - 2X
Gold	1.5 - 2X
Aluminum	1.5 - 2X
Nickel Iron	1.5 - 2X
Copper	1.5 - 2X
Nickel	1.5 - 2X
Titanium	1.5 - 2X

Table 4. Exposure Doses for Various Substrates

Post Exposure Bake (PEB)

PEB should take place directly after exposure. Table 5. shows the recommended times and temperatures

Note: After 1 minute of PEB at 95°C, an image of the mask should be visible in the SU-8 2000 photoresist coating. If no visible latent image is seen during or after PEB this means that there was insufficient exposure, heating or both.

THICKNESS microns	PEB TIME (65°C)* minutes	PEB TIME (95°C) minutes
100 - 150	5	10 - 12
160 - 225	5	12 - 15
230 - 270	5	15 - 20
280 - 550	5	20 - 30

* Optional step for stress reduction

Table 5. Post Exposure Bake Times

Development

SU-8 2000 photoresist has been designed for use in immersion, spray or spray-puddle processes with MicroChem's SU-8 developer. Other solvent based developers such as ethyl lactate and diacetone alcohol may also be used. Strong agitation is recommended when developing high aspect ratio and/or thick film structures. The recommended development times for immersion processes are given in Table 6. These development times are approximate, since actual dissolution rates can vary widely as a function of agitation

Note: The use of an ultrasonic or megasonic bath may be helpful when developing out via or hole patterns or structures with tight pitch.

THICKNESS microns	DEVELOPMENT TIME minutes
100 - 150	10 - 15
160 - 225	15 - 17
230 - 270	17 - 20
280 - 550	20 - 30

Table 6. Development Times for SU-8 Developer

Rinse and Dry

When using SU-8 developer, spray and wash the developed image with fresh solution for approximately 10 seconds, followed by a second spray/wash with Isopropyl Alcohol (IPA) for another 10 seconds. Air dry with filtered, pressurized air or nitrogen.

Note: A white film produced during IPA rinse is an indication of underdevelopment of the unexposed photoresist. Simply immerse or spray the substrate with additional SU-8 developer to remove the white film and complete the development process. Repeat the rinse step.

The use of an ultrasonic or megasonic bath will energize the solvent and allow for more effective development of the unexposed resist.

Physical Properties

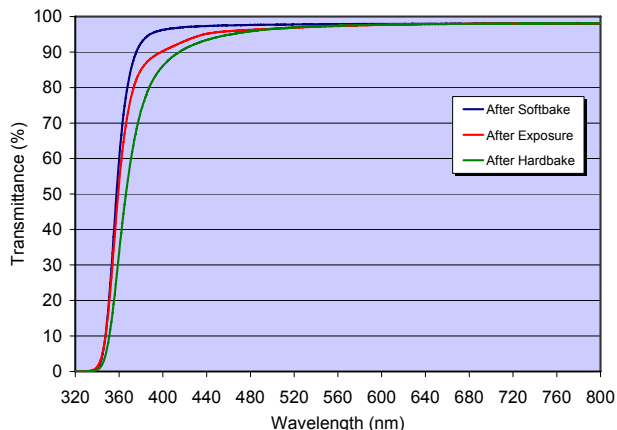
(Approximate values)

Adhesion Strength (mPa) Silicon/Glass/Glass & HMDS 38/35/35	
Glass Transition Temperature (T _g °C), tan δ peak	210
Thermal Stability (°C @ 5% wt. loss)	315
Thermal Conductivity (W/mK)	0.3
Coeff. of Thermal Expansion (CTE ppm)	52
Tensile Strength (Mpa)	60
Elongation at break (ε _b %)	6.5
Young's Modulus (Gpa)	2.0
Dielectric Constant @ 10MHz	3.2
Water Absorption (% @ 85/85 RH)	0.65

Table 7. Physical Properties

Optical Properties

Figure 4. Optical Transmittance



Process conditions for Figure 4.

Softbake: 5 minutes at 95°C

Exposure: 180 mJ/cm²

Hardbake: 30 minutes at 300°C

Hard Bake (cure)

SU-8 2000 has good mechanical properties. However, for applications where the imaged resist is to be left as part of the final device, a hard bake can be incorporated into the process. This is generally only required if the final device or part is to be subject to thermal processing during regular operation. A hard bake or final cure step is added to ensure that SU-8 2000 properties do not change in actual use. SU-8 2000 is a thermal resin and as such its properties can continue to change when exposed to a higher temperature than previously encountered. We recommend using a final bake temperature 10°C higher than the maximum expected device operating temperature. Depending on the degree of cure required, a bake temperature in the range of 150°C to 250°C and for a time between 5 and 30 minutes is typically used.

Note: The hard bake step is also useful for annealing any surface cracks that may be evident after development. The recommended step is to bake at 150°C for a couple of minutes. This applies to all film thicknesses.

Removal

SU-8 2000 has been designed as a permanent, highly cross-linked epoxy material and it is extremely difficult to remove it with conventional solvent based resist strippers. MicroChem's Remover PG will swell and lift off minimally cross-linked SU-8 2000. However, if OmniCoat (30-100 nm) has been applied, immersion in Remover PG can effect a clean and thorough Lift-Off of the SU-8 2000 material. Fully cured or hard baked SU-8 2000 cannot be removed without the use of OmniCoat.

To remove minimally cross-linked SU-8 2000, or when using OmniCoat: Heat the Remover PG bath to 50-80°C and immerse the substrates for 30-90 minutes. Actual strip time will depend on resist thickness and cross-link density. For more information on MicroChem OmniCoat and Remover PG please see the relevant product data sheets.

To re-work fully cross-linked SU-8 2000: Wafers can be stripped using oxidizing acid solutions such as piranha etch, plasma ash, RIE, laser ablation and pyrolysis.

Plasma Removal

RIE 200W, 80 sccm O₂, 8 sccm CF₄, 100mTorr, 10°C

Storage

Store SU-8 2000 resists upright and in tightly closed containers in a cool, dry environment away from direct sunlight at a temperature of 40-70°F (4-21°C). Store away from light, acids, heat and sources of ignition. Shelf life is thirteen months from date of manufacture.

Disposal

SU-8 2000 resists may be included with other waste containing similar organic solvents to be discarded for destruction or reclaim in accordance with local state and federal regulations. It is the responsibility of the customer to ensure the disposal of SU-8 2000 resists and residues made in observance all federal, state, and local environmental regulations.

Environmental, Health and Safety

Consult the product Material Safety Data Sheet before working with SU-8 2000 resists. Handle with care. Wear chemical goggles, chemical gloves and suitable protective clothing when handling SU-8 2000 resists. Do not get into eyes, or onto skin or clothing. Use with adequate ventilation to avoid breathing vapors or mist. In case of contact with skin, wash affected area with soap and water. In case of contact with eyes, rinse immediately with water and flush for 15 minutes lifting eyelids frequently. Get emergency medical assistance.

The information is based on our experience and is, we believe to be reliable, but may not be complete. We make no guarantee or warranty, expressed or implied, regarding the information, use, handling, storage, or possession of these products, or the application of any process described herein or the results desired, since the conditions of use and handling of these products are beyond our control.

Disclaimer

Notwithstanding anything to the contrary contained in any sales documentation, e.g., purchase order forms, all sales are made on the following conditions:

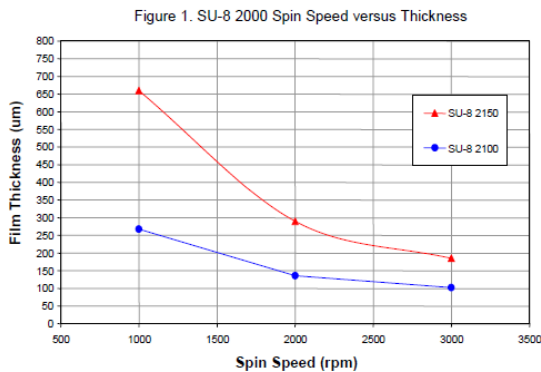
All information contained in any MicroChem product literature reflects MicroChem's current knowledge on the subject and is, we believe, reliable. It is offered solely to provide possible suggestions for customer's own experiments and is not a substitute for any testing by customer to determine the suitability of any of MicroChem products for any particular purpose. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available, but MicroChem assumes no obligation to update or revise any data previously furnished to a customer; and if currency of data becomes an issue, customer should contact MicroChem requesting updates. Since MicroChem cannot anticipate all variations in actual end uses or in actual end-use conditions, it makes no claims, representations or warranties, express or implied including, without limitation any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose; and customer waives all of the same. MicroChem expressly disclaims any responsibility or liability and assumes no responsibility or liability in connection with any use of this information including, without limitation, any use, handling, storage or possession of any MicroChem products, or the application of any process described herein or the results desired or anything relating to the design of the customer's products. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent right.

Caution

This product is not designed or manufactured for, nor is it intended for use in any medical device or for any other medical application. Do not use this product in any medical applications [including, without limitation, any permanent implantation in the human body or any animals (other than laboratory animals used for experimental purposes), or contact with internal body fluids or tissues] unless otherwise expressly and specifically provided for in a written contract between MCC and the customer. The complete MicroChem Medical Disclaimer Statement is available upon request or on the MicroChem website at www.microchem.com.

Esercizio Datasheet fotoresist negativo

- Datasheet fotoresist negativo SU-8-2100
- Calcolare il tempo necessario per produrre uno strato di fotoresist negativo con 200 μm di spessore
- Si ha a disposizione una lampada UV da 10W e un wafer di silicio di 10cm di diametro



I° Processo

Spinning and coating

- Il datasheet raccomanda una velocità di 500rpm per 5-10s. Quindi fissiamo il tempo della prima stesura a 10s; inoltre si ha bisogno di altri 30s che vengono impiegati per la stesura finale.
- Per trovare la velocità si osserva la curva del datasheet da cui si ricava che per avere 200 μm di spessore si deve impostare la velocità a 1500rpm
- Tempo totale del processo : **40s**

II° Processo

Soft Baking

THICKNESS microns	SOFT BAKE TIMES	
	(65°C)* minutes	(95°C) minutes
100 - 150	5	20 - 30
160 - 225	5 - 7	30 - 45
230 - 270	7	45 - 60
280 - 550	7 - 10	60 - 120

- Composto da due fasi, una a 65°C e l'altra a 95°C
 - La prima fase serve per dare l'energia necessaria per fare in modo che non si formino le bolle
 - La seconda fase fa evaporare il solvente
- Per calcolare il tempo necessario si utilizza l'apposita tabella
- Si applica la seguente proporzione per le differenze :

$$225 - 160 : 7 - 5 = 200 - 160 : x$$

$$x = 1.23min$$

$$t(65^\circ\text{C}) = 5 + 1.23 = 6.23min = 374s$$

- Si ripete l'operazione fatta per la seconda cottura :

$$225 - 160 : 45 - 30 = 200 - 160 : x$$

$$x = 9.23min$$

$$t(95^\circ\text{C}) = 30 + 9.23 = 39.23min = 2354s$$

- Tempo totale del processo : **2728s**

III° Processo

Esposizione

THICKNESS	EXPOSURE ENERGY
microns	mJ/cm ²
100 - 150	240 - 260
160 - 225	260 - 350
230 - 270	350 - 370
280 - 550	370 - 600

- Sappiamo che:
 - $P_{LAMP} = 10W$
 - $Diametro = 10cm$
- Utilizzando l'apposita tabella e una proporzione mi ricavo l'energia necessaria per l'esposizione:

$$225 - 160 : 350 - 260 = 200 - 160 : x$$

$$x = E(@200\mu m) = 315.38 \text{ mJ/cm}^2$$

- Si applica la formula per ricavare il tempo di esposizione:

$$t = \frac{E\pi r^2}{P_{LAMP}} = 2.47s$$

- Il coefficiente moltiplicativo per la dose è 1 in quanto stiamo utilizzando silicio puro
- Tempo totale del processo : **2.47s**

IV° Processo

Post-Baking

THICKNESS	PEB TIME (65°C)*	PEB TIME (95°C)
microns	minutes	minutes
100 - 150	5	10 - 12
160 - 225	5	12 - 15
230 - 270	5	15 - 20
280 - 550	5	20 - 30

- Anche in questo caso il processo si divide in due cotture una a 65°C e una a 95°C.
- La prima cottura sarà a 5min (300s).
- Per la seconda cottura:

$$225 - 160 : 15 - 12 = 200 - 160 : x$$

$$x = 1.85min$$

$$t(95°C) = 13.85min = 831s$$

- Tempo totale del processo : **1131s**

V° Processo
Sviluppo

THICKNESS	DEVELOPMENT
microns	TIME minutes
100 - 150	10 - 15
160 - 225	15 - 17
230 - 270	17 - 20
280 - 550	20 - 30

$$225 - 160 : 17 - 15 = 200 - 160 : x$$

$$x = 1.23min$$

$$t_{SVIL} = 16.23min = 974s$$

- Tempo totale del processo : **974s**

(Nota per la risoluzione dell'esercizio con fotoresist positivo: i processi di cottura e sviluppo avvengono con tempi standard. Quello che si può ricavare dai grafici nel datasheet sono i tempi per il coating e per l'esposizione)

Esercizio dimensionamento pozzetto

Quanto deve essere grande un pozzetto di un BJT? Sappiamo che il transistor eroga una corrente massima di 10^{-3} con un tempo di risposta di 10^{-9} s. Quindi:

$$Q = I * t = 10^{-12}C$$

In realtà avrei bisogno, per funzionare, di una carica complessiva di $10^{-12}C$. Se vado a considerare un singolo elemento drogante, come un elettrone, questa carica elementare ($1.621 * 10^{-19}$) mi darebbe una corrente di:

$$I = \frac{Q}{t} \cong 10^{-10}A$$

Che è molto inferiore rispetto alla corrente massima erogabile dal dispositivo. Quindi vado a cercare quante cariche mi servono:

$$\frac{Q_{BJT}}{Q_{ELE}} = 10^6$$

Ogni elettrone (il discorso può essere analogo alla lacuna) avrà un suo ingombro sterico. Considero che la massa di un elettrone è $m_e = 10^{-27}$ e quella di un protone $m_p = 10^{-24}$. In questo modo considero i miei portatori di carica aventi un ingombro sterico come quello di un atomo di idrogeno. Se consideriamo che l'idrogeno ha una densità pari a quella di un gas (quindi considero che la densità sarà dell'ordine di 10^{-3}) vado a calcolare il volume che occupa un atomo di idrogeno:

$$V = \frac{10^{-24}}{10^{-3}} = 10^{-21}m^3$$

Considerando che ci voglio un milione di cariche avrò:

$$V_{complessivo} = 10^6 * 10^{-21} = 10^{-15}m^3$$

Se immagino di compattare le cariche avrò dei pozzetti di forma cubica che avranno una dimensione di $10^{-5} * 10^{-5} * 10^{-5} m$