



Fisica dello Stato Solido

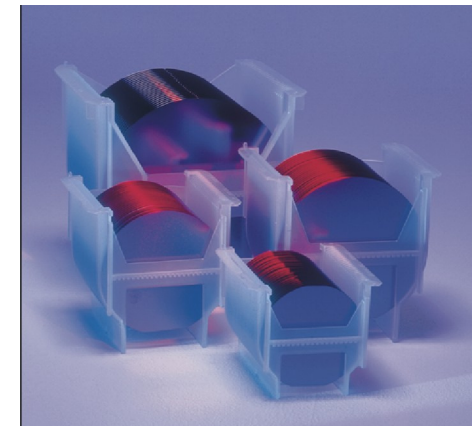
Appendice 3

Metodi di produzione dei semiconduttori per elettronica

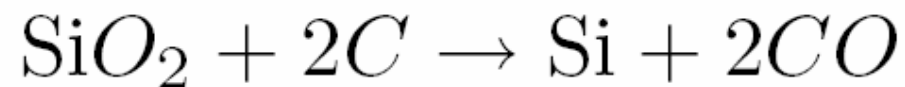


Corso di Laurea Specialistica
Ingegneria Elettronica
a.a.07-08

Prof. Mara Bruzzi

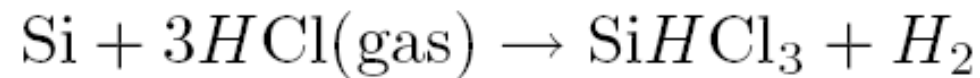


Per la produzione di silicio si parte dalla silice SiO_2 (sabbia), uno degli elementi più abbondanti in natura. Questa viene fatta reagire in una fornace con carbone per produrre quello che si chiama il silicio di qualità metallurgica (Metallurgical Grade Silicon, MGS), di purezza circa 98% , attraverso la reazione:



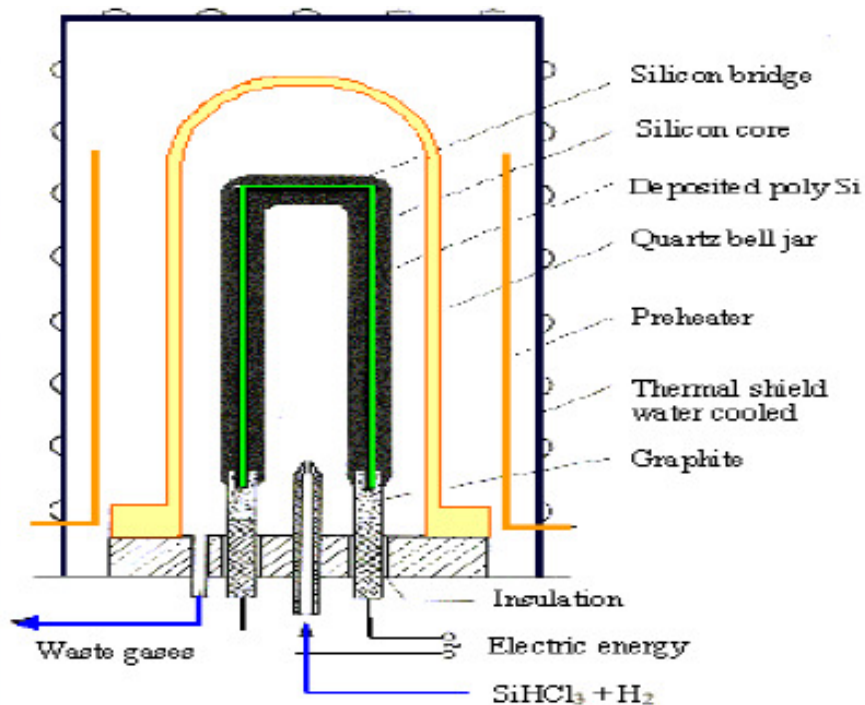
Abbiamo visto che una concentrazione di impurità dell'ordine di 10^{14} cm^{-3} produce forti variazioni nelle proprietà elettriche del semiconduttore. Dato che nel cristallo di silicio vi sono circa $5 \times 10^{22} \text{ atomi/cm}^3$ è necessaria una purezza maggiore di una parte per 10^8 .

Il silicio deve essere quindi prima convenientemente purificato per poter essere utilizzato per produrre dispositivi elettronici. Il MGS viene ridotto in pezzi e fatto reagire con acido cloridrico (HCl) per produrre triclorosilano, attraverso la reazione:



Le impurezze originariamente presenti nel silicio (Al, Fe, P, Cr, Mn, Ti, V, C), anch'esse reagendo con HCl, producono varie forme di cloridi con differente punto di ebollizione. Per distillazione frazionata, è perciò possibile separare il SiHCl_3 dalla maggior parte delle impurità presenti nel MGS.

Il tricolorosilano così purificato viene fatto reagire con idrogeno molecolare gassoso ad elevata T per formare silicio con grado di purezza maggiore (Electronic Grade Silicon:EGS):

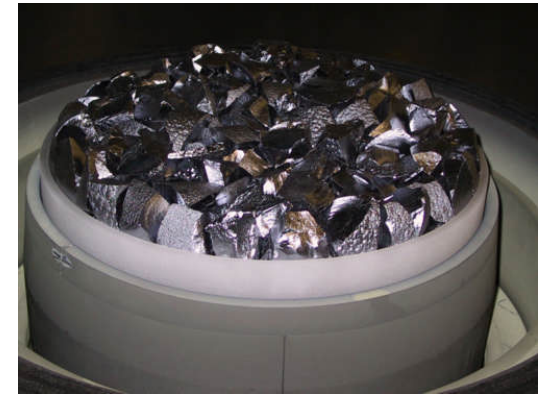


Processo CVD

Sebbene l'EGS sia relativamente puro, esso è ancora in forma policristallina, non utilizzabile per i dispositivi elettronici. Lo step successivo è quello di crescere silicio a singolo cristallo, di solito con metodo Czochralski (pronuncia: "ciocralschi"), detto anche CZ.

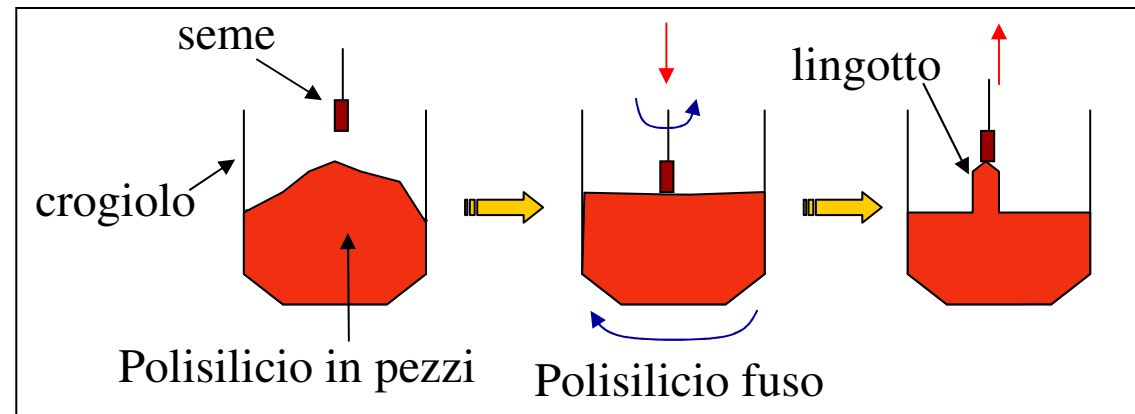
Crescita del silicio con metodo Czochralski

Si tratta della tecnica più usata per la crescita di cristalli semiconduttori da utilizzarsi in elettronica.



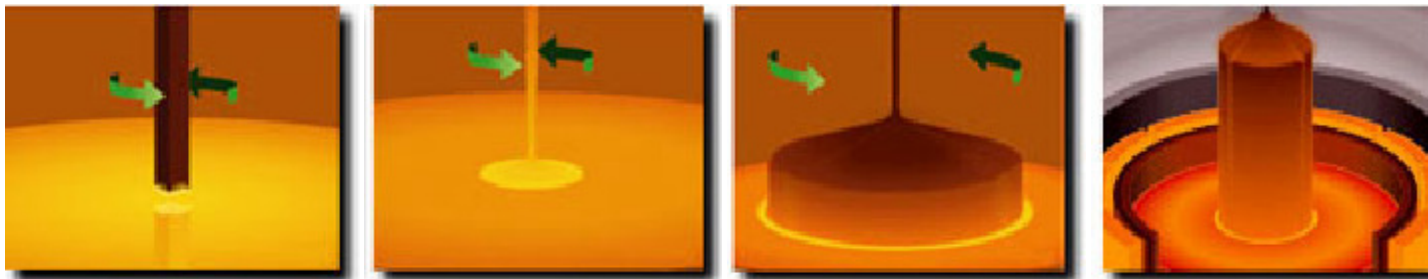
Il polisilicio EGS, in pezzi, viene posto in un crogiolo di quarzo in una camera in atmosfera controllata di un gas inerte come Argon. Il crogiolo viene riscaldato a circa 1400°C .

Un cristallo di silicio, usato come seme, (diametro ca 0.5cm lunghezza ca 10cm) posto sull'estremità di

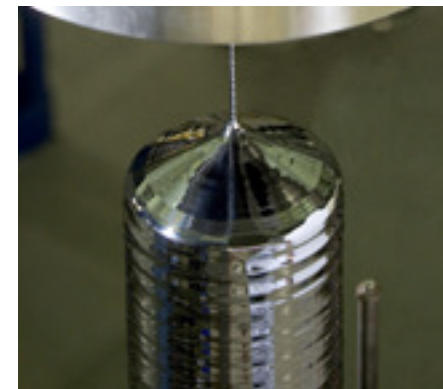


un'asta, viene messo a contatto con il polisilicio fuso in modo da immergere la sua estremità nel materiale fuso.

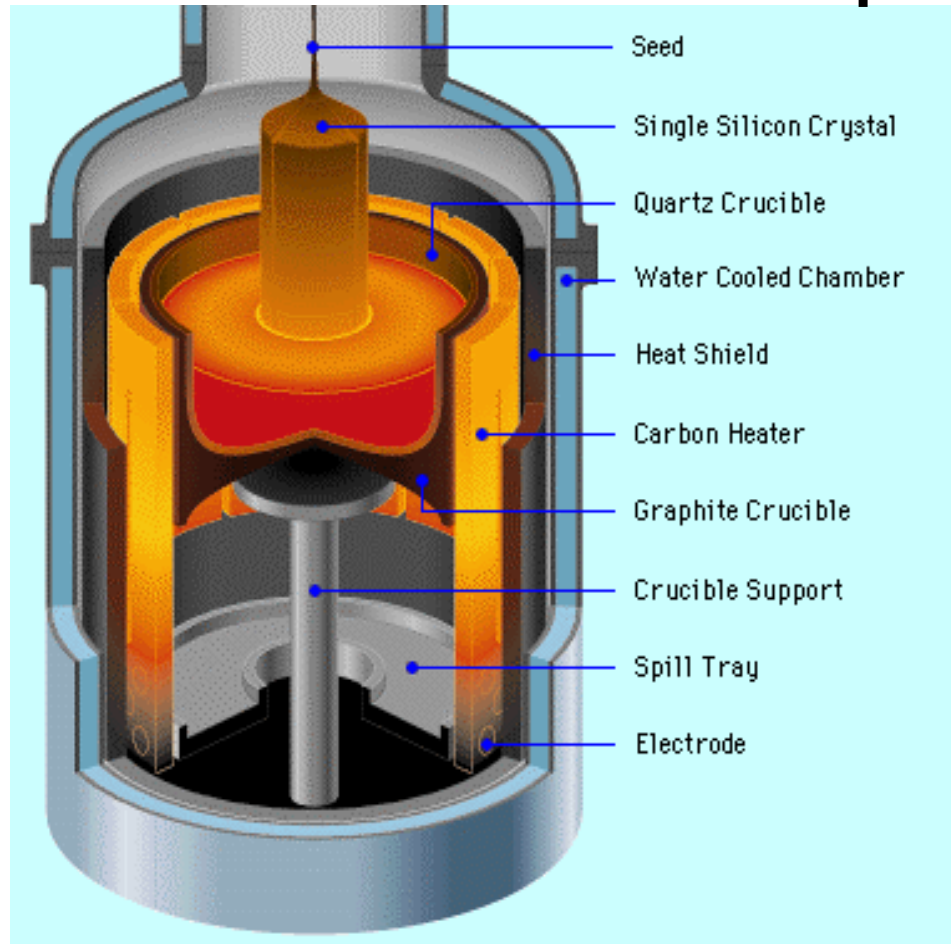
L'asta viene quindi posta in rotazione (moto antiorario) mentre il crogiolo è ruotato in senso orario, il cristallo seme viene intanto fatto salire molto lentamente. La parte del fuso, così estratta, si raffredda formando la fase solida cristallina. Se all'interfaccia tra seme e fuso si ha proprio la temperatura di fusione del silicio, si riesce a produrre una barra continua di silicio singolo cristallo, chiamato lingotto, che crescerà quando l'asta viene spostata verso l'alto.



Il lingotto così prodotto ha lunghezza 1-2 metri. Controllando attentamente temperatura e velocità di rotazione della barra e del crogiolo si può controllare il diametro del lingotto durante la crescita.



Sistema industriale per la crescita CZ



- + Diametro crogiolo ~ 0.5 m
- + Temperatura del fuso circa 1400 °C
- + Rotazione crogiolo 2-20 rpm
- + Pressione Ar 20-30 mbar

- + Diametro lingotto 100-300 mm
- + Rotazione cristallo 10-30 rpm
- + pull rate circa $0.3 - 1.5$ mm/min

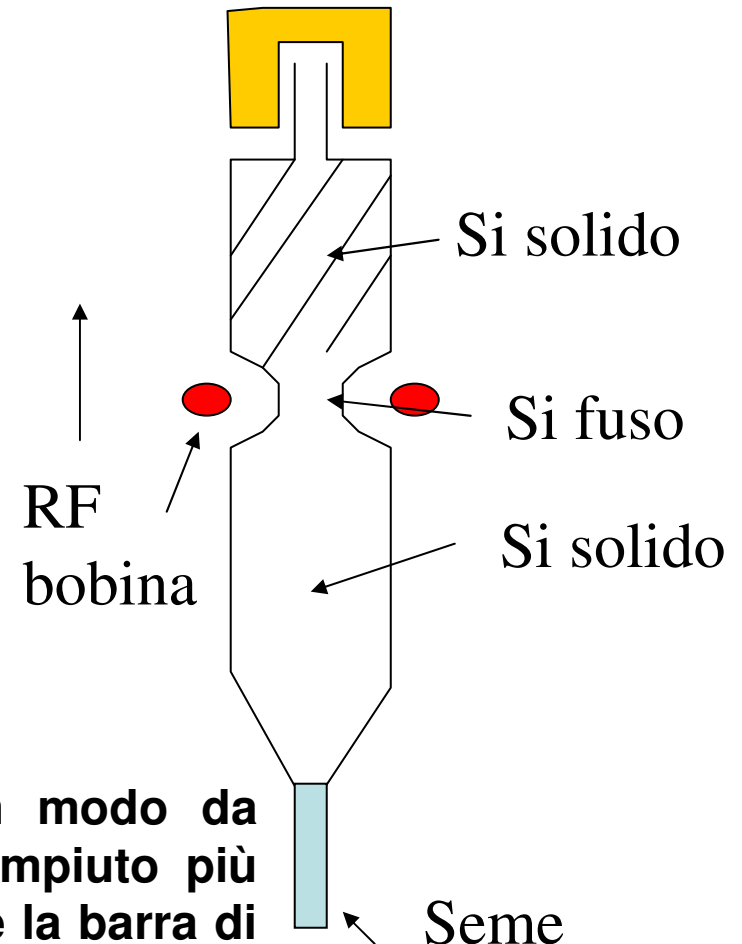
Crescita con metodo Float Zone (FZ)

Il processo FZ serve a ottenere silicio singolo cristallo ultra puro, molto importante se il Si deve avere elevata resistività. Consiste nelle fasi seguenti:

1. Una barra di polisilicio è montata verticalmente in una camera a vuoto o in atmosfera controllata di un gas inerte.

2. Una bobina circolare può scorrere lungo la barra: è attivata con una potenza RF tale da fondere una zona lunga circa 2 cm della barra.

3. Viene mossa la bobina lungo la barra in modo da spostare la zona fusa. Questo movimento, compiuto più volte sull'intera lunghezza permette di purificare la barra di polisilicio così da formare un lingotto composto interamente da un singolo cristallo di silicio.



Crescita epitassiale

Epitassia (dal greco: *epi* "sopra" e *taxis* "in modo ordinato") descrive una crescita cristallina ordinata su un substrato monocristallino.

Film epitassiali possono essere cresciuti da precursori gassosi o liquidi. Il substrato agisce come cristallo 'seme' ed il film depositato prende da esso struttura reticolare e orientazione. Se il film è depositato su un substrato della stessa composizione il processo è omoepitassiale, altrimenti è eteroepitassiale.

La crescita **omoepitassiale** è utilizzata per crescere un materiale con maggiore purezza del substrato di partenza e per fabbricare strato d diverso drogaggio.

La crescita **eteroepitassiale** è applicata per crescere film cristallini di quei materiali per cui è impossibile ottenere in altro modo dei singoli cristalli (ad esempio **GaN** su zaffiro), oppure per costruire eterogiunzioni. (ad esempio **AlGaInP** su **GaAs**).

La crescita epitassiale è utilizzata per fabbricare BJT e CMOS con silicio, è particolarmente importante per la fabbricazione di eterogiunzioni con semiconduttori III-V. Silicio epitassiale è di solito cresciuto utilizzando la vapor-phase epitaxy (**VPE**). Nel caso i precursori siano metallorganici la tecnica prende il nome di **MOVPE**. L'epitassia da fasci molecolari (Molecular-beam epitaxy **MBE**) e da fase liquida (liquid-phase epitaxy: **LPE**) sono usate soprattutto per i semiconduttori composti.

Crescita di silicio epitassiale

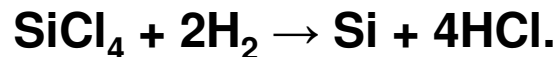
Nel caso del silicio ci sono quattro principali sorgenti gassose per la crescita epitassiale industriale:

- 1) tetra cloruro di silicio (SiCl_4);**
- 2) triclorosilano (SiHCl_3);**
- 3) diclorosilano (SiH_2Cl_2)**
- 4) silano (SiH_4).**

Per esempio, la reazione che produce la formazione di Si epitassiale nel caso del silano è:



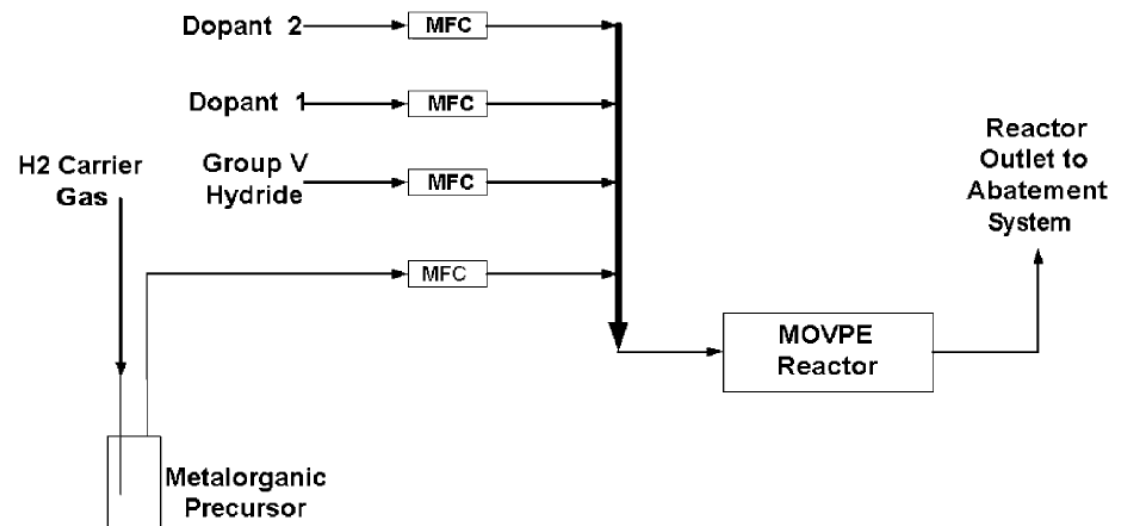
Nel caso di SiCl_4 :



MOVPE

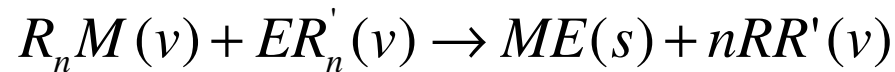
MOVPE (Metal-organic vapour phase epitaxy) è un processo per la produzione di sistemi semiconduttori complessi, utilizzati in dispositivi moderni quali lasers, transistors per cellulari e LED.

Nel caso della produzione di GaAs, per esempio, si parte da precursori gassosi composti di gallio ed arsenico, come arsenic hydride (AsH_3) ed il composto metallorganico trimethyl gallium (TMGa). Sono inseriti nel reattore per mezzo di un gas di trasporto (idrogeno o azoto) a T ambiente.

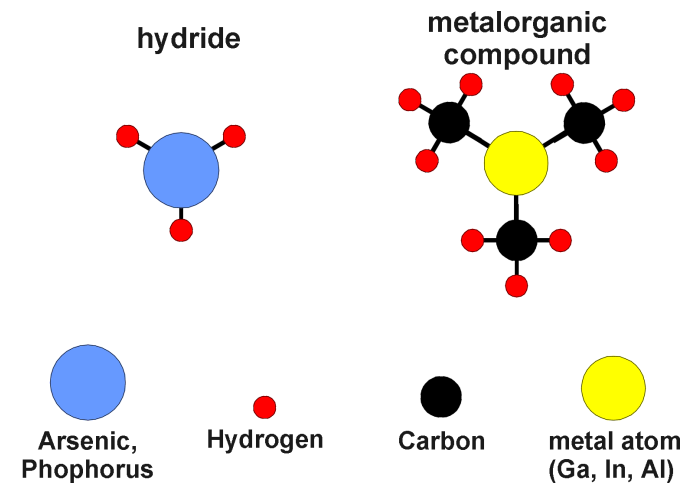


Il reattore contiene un substrato, cioè un wafer molto sottile di GaAs a singolo cristallo, che viene riscaldato. Le temperature variano da circa 500 °C a 1500 °C a seconda del materiale da produrre. Per produrre GaAs puro, i gas precursori devono reagire e produrre radicali, questo avviene già in parte luogo nella fase gassosa a causa del calore emesso dal substrato o dalle collisioni delle molecole con il gas di trasporto. I frammenti si muovono verso la superficie del substrato, insieme con le restanti molecole di AsH_3 e TMGa, a causa dell'elevata temperatura, reazioni avvengono al substrato per incorporare As e Ga.

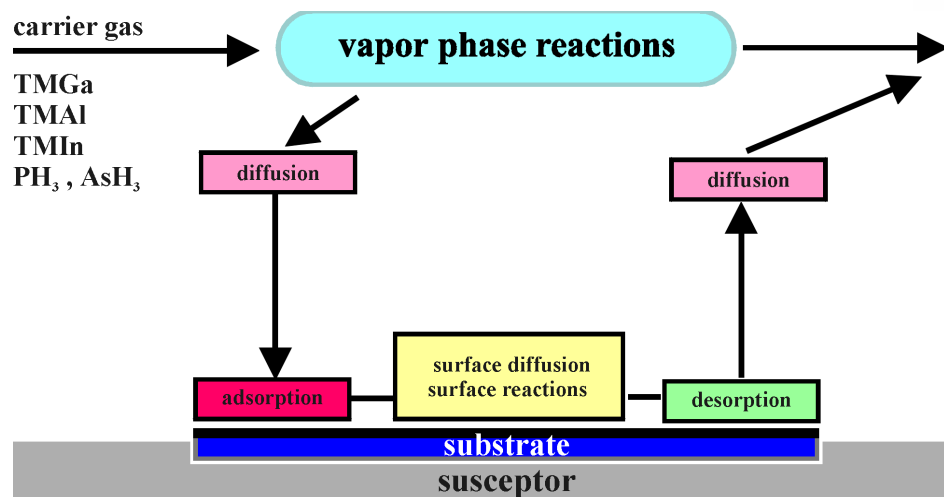
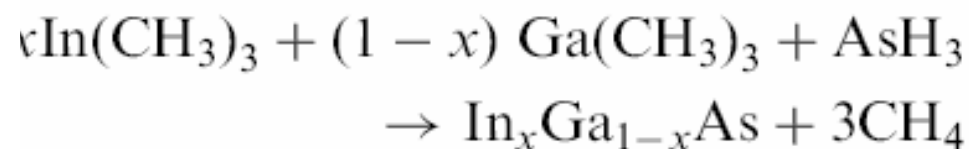
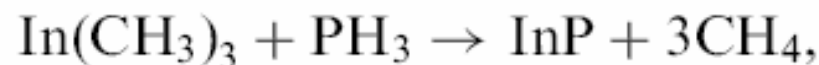
La reazione al substrato al può essere scritta in generale come:



dove R ed R' rappresentano un radicale organico (metile, etile, isopropile, ...) o H o loro combinazioni, M è un metallo del gruppo II o III, E è un elemento di un gruppo V o VI, n = 2 or 3 a seconda che stia avvenendo una MOVPE II–VI o III–V, v ed s denotano rispettivamente le fasi vapore e solida delle specie.



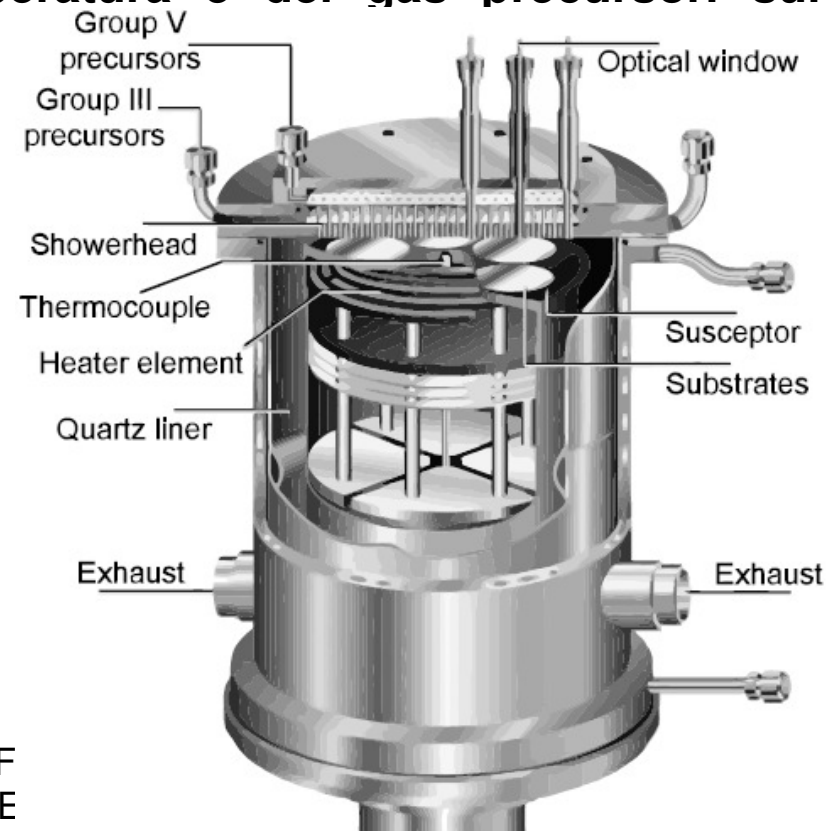
Il prodotto non volatile ME è generalmente depositato sul substrato mentre il prodotto volatile RR' è fatto fuoriuscire dalla camera. Per esempio, la formazione di InP e In_xGa_{1-x}As è descritta dalle reazioni seguenti:



Il **substrato** oltre a servire come supporto, partecipa come catalizzatore delle reazioni che avvengono durante la deposizione. Inoltre, il suo reticolo cristallino serve come “piano di costruzione” dei nuovi strati atomici nella crescita epitassiale. La produzione di wafers GaAs o InP da utilizzarsi come substrati nella crescita epitassiale è simile a quella del silicio. L’epitassia dei composti di nitruro è più difficile perché non è possibile al momento utilizzare come substrato un wafer di nitruro a singolo cristallo. Si utilizzano substrati di Al_2O_3 o SiC perché le loro proprietà cristalline sono simili a quelle dei nitruri. Il substrato è posto su un piano di grafite (**suscettore**) che serve per garantire una maggiore omogeneità nella distribuzione della temperatura e dei gas precursori sul substrato.

Suscettore e substrato sono riscaldati da emettitori a IR o riscaldati con RF.

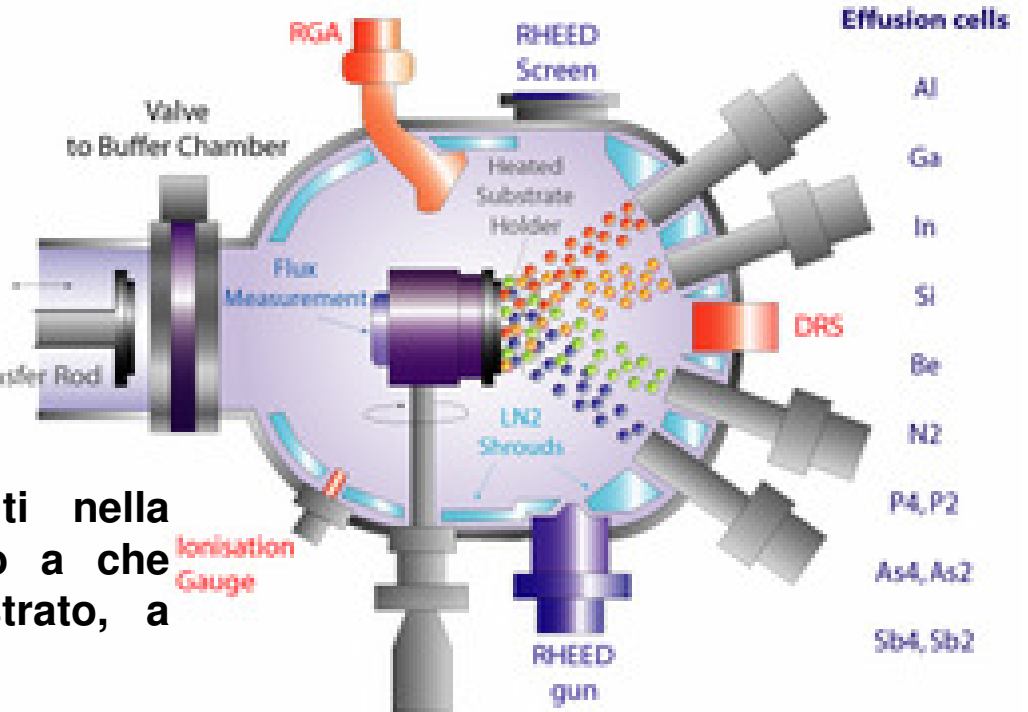
Le frazioni restanti delle molecole di gas precursori si combinano parzialmente formando metano. La miscela che fuoriesce dalla camera contiene gas tossici e infiammabili, trasportati da un gas come l’idrogeno, di elevate potenzialità esplosive. La miscela deve quindi essere filtrata, neutralizzata e diluita prima di fuoriuscire dalla camera. Tutto ciò avviene nel gas **scrubber**.



MBE

La MBE (Molecular Beam Epitaxy) è un metodo di crescita film a singolo cristallo di elevata purezza, inventato alla fine degli anni 60 presso i laboratori della Bell Telephone da J. R. Arthur and A. Y. Cho. La crescita avviene in ultra alto vuoto (10^{-8} Pa) con bassi ratei di deposizione (tipicamente meno di 1000 nm per minuto). In MBE con sorgenti a stato solido,

elementi ultra-puri vengono riscaldati separatamente per portarli alla sublimazione. Gli elementi gassosi condensano sul substrato, dove possono reagire tra loro. Il termine "beam" significa che gli atomi evaporati non interagiscono tra loro



o con altri elementi nella camera a vuoto fino a che raggiungono il substrato, a causa dei lunghi liberi

cammini medi degli atomi. In figura è mostrato come esempio il reattore MBE per la crescita dell'eterostruttura InGaAs/AlAsSb. Le sorgenti a stato solido utilizzate sono: Al, Ga, In del III gruppo, più Si utilizzato come drogante. Come materiali del gruppo V: P_2 , As_2 and Sb_2 .

7nm	AlAsSb
. (0.87nm)	AlAs
. (1.74nm)	GaAs InGaAs InAs
. (0.87nm)	AlAs
7nm	AlAsSb