

# Capitolo 1

## PROPRIETÀ DEL SILICIO

### 1.1 Struttura cristallina

La struttura cristallina del silicio è quella del diamante, ovvero è costituita da due reticoli cubici a facce centrate (FCC) traslati uno rispetto all'altro di  $1/4$  di diagonale in direzione  $[111]$  ( figura 1).

Ciascun atomo di silicio si trova al centro di un tetraedro regolare ed è legato ad altri quattro atomi da un legame covalente. La metà della distanza fra atomi primi vicini prende il nome di raggio tetraedrico ( $r_t$ ), che è il raggio della sfera rigida che si immagina rappresentare l'atomo nella sua posizione di equilibrio.

Nella seguente tabella sono riportati i valori numerici di alcuni parametri chimico-fisici e cristallografici del 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

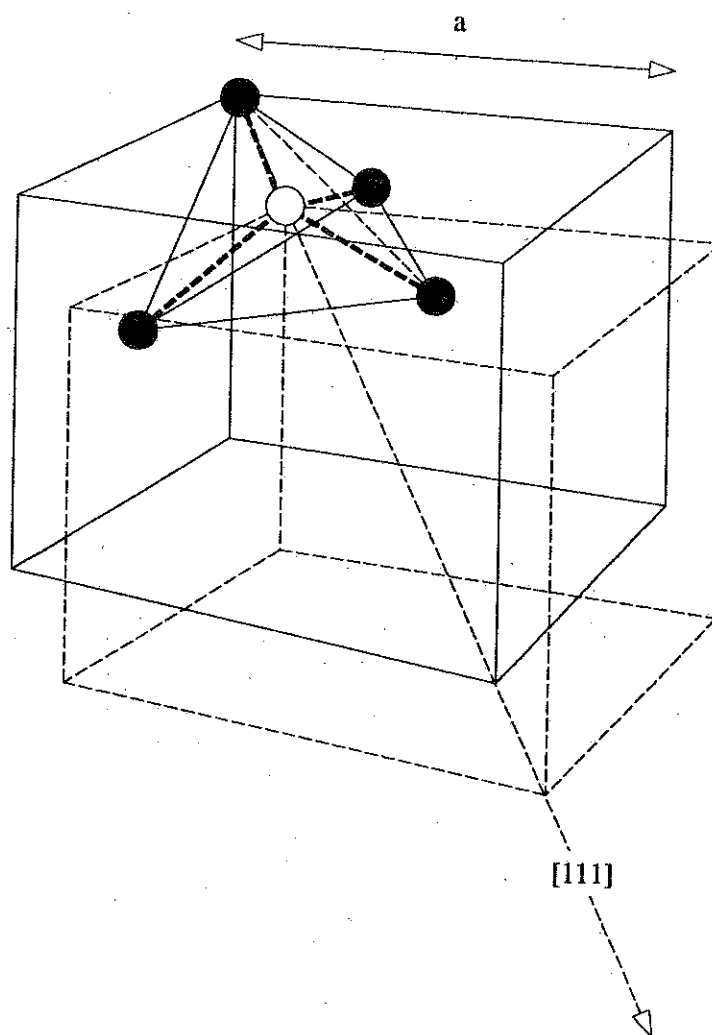


Figura 1.1: Struttura cristallina del silicio; è mostrato il legame tetraedrico.

La scelta dell'orientazione del monocristallo (vedi anche la sezione sulle tecniche di crescita) non è arbitraria. Alcune caratteristiche tecnologiche del Si dipendono dalla direzione cristallina scelta. Ad esempio:

1. l'ossidazione è più veloce se la superficie da ossidare è un piano [111];
2. per circuiti integrati a MOSFET si impiegano wafer orientati [100];
3. alcuni attacchi sono anisotropi, hanno cioè velocità di attacco diverse a seconda dei piani cristallini interessati.

È importante conoscere il raggio tetraedrico di alcune impurezze sostituzionali nel silicio.

Se  $r_t^{Si}$  indica il raggio tetraedrico del silicio avremo per il raggio tetraedrico dell'impurezza  $i$  l'espressione

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

dove  $\epsilon$  è detto fattore di *misfit* e fornisce indicazioni sull'entità delle deformazioni subite dalla struttura cristallina in conseguenza del drogaggio. Nella tabella riportata di seguito sono raccolti i fattori di misfit ed i corrispondenti raggi tetraedrici dei principali droganti del silicio.

drogante	$r_t$ (Å)	$\epsilon$
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

Si noti che l'arsenico ha lo stesso raggio tetraedrico del Si; un drogaggio anche pesante con As non genera così stati tensionali di rilievo. Gli stati tensionali conseguenti ai processi (drogaggio, ossidazione, deposizione di film dielettrici e metallici etc.) hanno effetti importanti sul

comportamento dei dispositivi VLSI (caratteristiche elettriche, affidabilità).

Un atomo di  $P$  o di  $B$  è un'impurezza sostituzionale, elettricamente attiva e costituisce un difetto in una struttura ideale. Un monocristallo reale contiene inevitabilmente un certo numero di difetti, intenzionali e non.

## 1.2 Generalità sui difetti

### 1.2.1 Difetti puntiformi

**Vacanze** Una vacanza si forma per agitazione termica e migrazione dell'atomo di silicio estratto dalla sua posizione reticolare alla superficie del cristallo: prende il nome di difetto di Schottky. Il numero  $n_s$  di difetti Schottky per unità di volume è dato da

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

dove  $N$  è la concentrazione di atomi del cristallo;  $E_s$  è  $\simeq 2.6$  eV.

La concentrazione di vacanze vale a  $300\text{ K}$   $\simeq 10^{-21}\text{ cm}^{-3}$  ed è quindi del tutto trascurabile, mentre ad esempio per una temperatura di  $1300\text{ K}$  avremo  $n_s \simeq 8 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ . Poiché molti processi avvengono a temperature dell'ordine di  $1300\text{ K}$  e sono talvolta seguiti da un rapido raffreddamento del cristallo, può accadere che non tutte le vacanze presenti ad alta temperatura si ricombinino, così che l'espressione di cui sopra non sempre rende conto della vera concentrazione di vacanze.

**Interstiziali** Sono atomi di silicio (o di impurezze) situati nella posizione B della figura 2. L'energia di attivazione per la formazione di un interstiziale di silicio è circa 4.5 eV.

**Difetto Frenkel** Si tratta di una coppia vacanza-interstiziale di silicio (C in figura 2).

Le impurezze chimiche possono essere distinte in:

**Sostituzionali** : tipicamente tutti i droganti.

**Interstiziali** : metalli pesanti come ferro, rame, nichel, ossigeno (fino a concentrazioni di  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ); solo parzialmente l'oro.

I difetti puntiformi hanno influenza sulle proprietà elettriche del silicio. L'effetto del drogaggio sulla resistività è ovvio e ben noto. Una vacanza potrebbe in teoria accettare 4 elettroni e quindi comportarsi come accettore con la capacità di generare 4 lacune. Un interstiziale di silicio ha 4 legami non saturati e quindi potrebbe donare in teoria 4 elettroni (figura 2). In pratica non è così, anche se vacanze e interstiziali si comportano effettivamente come accettori e donatori rispettivamente, pur senza essere in grado di accettare o cedere 4 elettroni.

I difetti degradano la mobilità agendo come centri di scattering per gli elettroni e le lacune.

Diminuiscono inoltre il tempo di vita medio dei portatori  $\tau_m$  agendo come centri di ricombinazione;  $\tau_m$  è dato dall'espressione

$$\tau_m = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma}$$

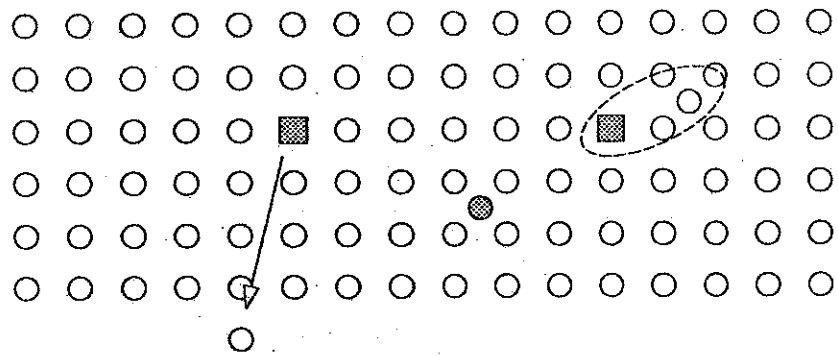
dove  $N_t$  è la concentrazione dei livelli profondi,  $v_{th}$  la velocità termica dei portatori e  $\sigma$  la sezione di cattura (figura 3).

I difetti influiscono su alcuni processi tecnologici. Giuocano un ruolo fondamentale nei processi di ossidazione e di drogaggio ottenuto mediante diffusione (vacanze). I metalli pesanti ( $Au$ ,  $Cr$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ) sono inevitabilmente presenti nei wafer di  $Si$ . Ad esempio un monocristallo commerciale ottenuto con il metodo CZ<sup>1</sup> può avere le seguenti concentrazioni di  $Au$  e  $Cu$ :  $N_{Au} = 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{Cu} = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

I metalli pesanti possono anche formare dei precipitati che talvolta danno luogo alla formazione di siliciuri, che hanno conducibilità paragonabile a quella dei metalli; (si noti che, a rigore, i precipitati non sono difetti puntiformi ma difetti estesi o di volume).

Ogni impurezza ha una ben definita solubilità, cioè la concentrazione massima che il reticolo può accettare come soluzione solida ad una certa temperatura: quando il cristallo si raffredda la concentrazione di impurezze generalmente eccede la solubilità e l'eccesso condensa sotto forma di precipitati.

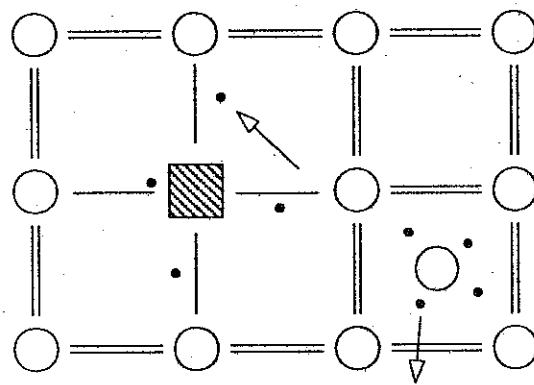
<sup>1</sup>vedi paragrafo 1.5



A : VACANZA ( DIFETTO SCHOTTKY )

B : INTERSTIZIALE ( SILICIO )

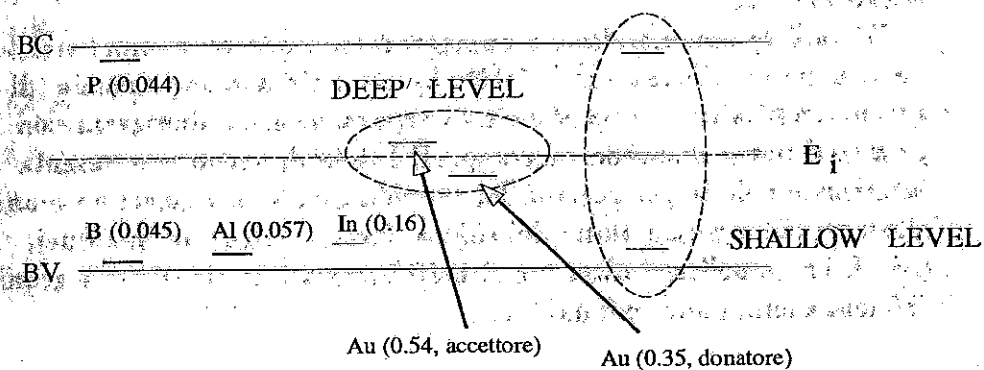
C : DIFETTO FRENKEL



VACANZA = ACCETTORE

INTERSTIZIALE = DONATORE

Figura 1.2: Difetti puntiformi, vacanze.



Shallow : dovuti ai droganti ( difetti sostituzionali )

Deep : a) metalli pesanti ( Au, Cr, Cu, Fe ..... )

b) Ossigeno e Carbonio

Figura 1.3: Difetti profondi; i numeri tra parentesi indicano la distanza in eV dalla banda di conduzione ( $E > E_i$ ) e dalla banda di valenza ( $E < E_i$ ).



### 1.2.2 Bordi di grano

Nei circuiti integrati il silicio non si presenta soltanto in forma monocristallina (substrato, strato epitassiale) ma, sovente, come policristallo (polysilicon o, in forma abbreviata, poly). Tipico esempio il gate di transistori MOS.

Un solido policristallino è un aggregato di piccoli monocristalli (dimensioni dell'ordine di  $10^2 - 10^4$  Å) con orientazione casuale gli uni rispetto agli altri. La superficie di separazione fra due grani contigui prende il nome di bordo di grano. Il bordo di grano rappresenta una interruzione della periodicità del reticolo e quindi influisce in maniera rilevante sulla conducibilità del solido. Nel caso dei film metallici, sempre in forma policristallina nei circuiti integrati, la struttura a grani ha influenza anche sulla affidabilità.

### 1.2.3 Dislocazioni

Le dislocazioni sono difetti estesi che condizionano le proprietà del cristallo (e dei dispositivi) e possono essere originate da una varietà di cause (figura 4).

#### Dislocazioni a spigolo

È il risultato dell'inserimento di un semipiano di atomi nella posizione ABCD. I piani a sinistra della dislocazione sono in uno stato di compressione (parte superiore), mentre quelli della parte inferiore sono in uno stato di tensione. La linea della dislocazione è il segmento DC.

#### Dislocazione a vite

Si forma spostando le facce del piano ABCD, inizialmente coincidenti, una rispetto all'altra in direzione AB.

Poiché l'argomento è assai complesso, la trattazione delle dislocazioni richiederebbe una maggiore estensione che va oltre lo scopo di questi appunti. È importante ricordare che le dislocazioni possono avere origine :



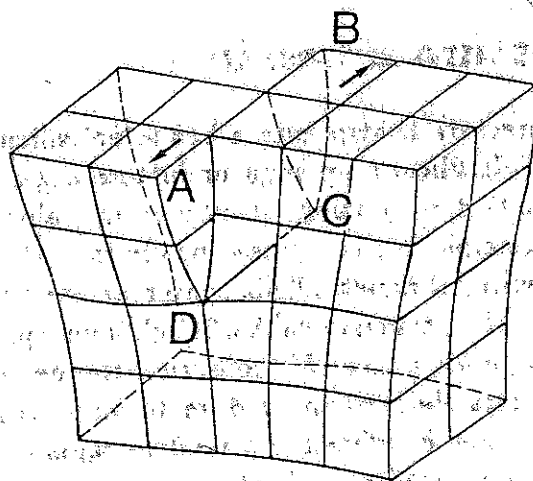
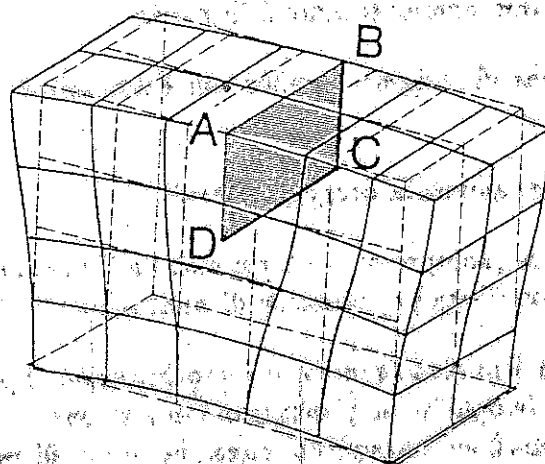


Figura 1.4: Dislocazioni a spigolo e a vite.

- da stress di tipo termico subiti dal lingotto durante la crescita
- da condensazione di difetti di punto
- da stress di origine termica cui è sottoposto il wafer durante i processi
- da stress dovuti a drogaggi elevati
- da stress (compressivi o tensionali) all'interfaccia di materiali diversi con diversi coefficienti di dilatazione.

Le dislocazioni possono muoversi e moltiplicarsi. Spesso le dislocazioni costituiscono luoghi in cui precipitano impurezze in eccesso (ad esempio i metalli pesanti) ed hanno influenza sui tempi di vita come pure sulla conducibilità. Se presenti all'interfaccia ossido-silicio o metallo-GaAs degradano la mobilità del canale di MOSFET e MESFET.

### 1.3 Struttura a bande

La figura 5 rappresenta la struttura a bande del silicio, ovvero la funzione  $E = E(\vec{k})$ . Il silicio è un semiconduttore a gap indiretto con il minimo della banda di conduzione situato ad un valore di  $\vec{k} \neq 0$ . Ogni transizione (ad esempio la ricombinazione elettrone-lacuna indicata in figura) deve avvenire nel rispetto della conservazione dell'energia e della quantità di moto. Nel passaggio da A a B l'elettrone potrebbe emettere un fotone di energia  $h\nu = 1.08 \text{ eV}$  (conservazione dell'energia). Ma un rapido calcolo mostra che la quantità di moto messa in gioco dal fotone ( $p_f = \hbar k = h\nu/c$ ) non è sufficiente a rendere ragione della variazione della quantità di moto subita dall'elettrone nel passaggio da A a B.

Perciò il processo descritto (transizione banda-banda) non è possibile. È necessario l'intervento di altre particelle (fononi) in grado di assicurare la conservazione sia dell'energia che della quantità di moto. In definitiva il processo avviene non per emissione di un fotone ma mediante l'emissione di un certo numero di fononi (quanti di energia di oscillazione del reticolo). Ricordiamo che la struttura a bande nei pressi di un minimo e di un massimo determina il valore delle masse

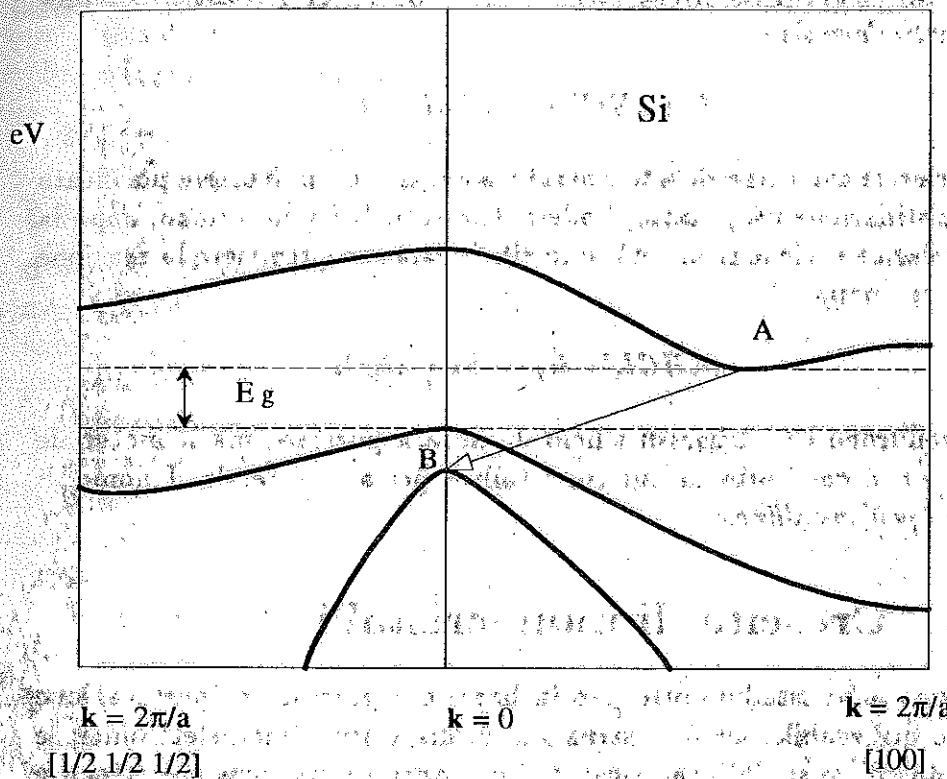
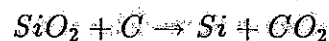


Figura 1.5: Struttura a bande del silicio.

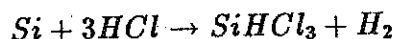
efficaci  $m_e^*$  e  $m_h^*$  rispettivamente. Nel caso dei semiconduttori composti (es:  $GaAs$ ) la struttura a bande è responsabile del fenomeno della conducibilità differenziale negativa (oscillatori Gunn).

## 1.4 Produzione di silicio policristallino

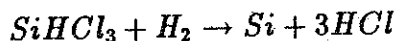
Per produrre silicio per uso elettronico si impiega silice ( $SiO_2$ ); una prima reazione con carbonio produce silicio metallurgico:



Il silicio metallurgico viene fatto reagire con acido cloridrico per produrre *triclorosilano*:



Il triclorosilano è liquido a temperatura ambiente e può essere purificato per distillazione frazionata; (bolle a  $31.8^\circ\text{C}$ ). Il triclorosilano, dopo la purificazione, viene riconvertito in silicio facendo procedere la reazione nel verso opposto:



Si producono così barre di silicio di elevata purezza, ma il materiale ottenuto è costituito da microcristalli e pertanto prende il nome di *silicio policristallino*.

## 1.5 Crescita di monocristalli

Il silicio policristallino ottenuto in barre dal processo di purificazione non è utilizzabile per la costruzione di dispositivi microelettronici; le fette di silicio su cui sono ricavati i dispositivi devono essere ottenute da un monocristallo di silicio.

Si esaminano nel seguito i due principali processi per la crescita di monocristalli, a partire dal silicio policristallino.

### 1.5.1 Metodo CZ

La tecnica maggiormente utilizzata per ottenere monocristalli di silicio è dovuta a Czochralski (CZ). La maggior parte del silicio per circuiti integrati è prodotto con la tecnica CZ.

Nella figura 6 è mostrato lo schema di un sistema per la crescita di monocristalli secondo la tecnica CZ. Si possono distinguere le seguenti unità funzionali:

1. la *fornace* comprendente il crogiolo, la camera di crescita, il supporto con i relativi meccanismi di rotazione e gli elementi riscaldanti collegati all'alimentazione di potenza (non mostrata).

2. Il meccanismo di estrazione del cristallo che consiste dei dispositivi di tiraggio e rotazione del lingotto, del braccio e morsetto di tenuta del seme cristallino.
3. Il controllo dell'atmosfera della camera che comprende il sistema di vuoto, i sensori di temperatura, di pressione.

Il crogiolo viene caricato con silicio policristallino polverizzato, la carica è portata a fusione. Oltre al silicio viene aggiunta al fuso l'eventuale massa di drogante. Spesso il peso di drogante è difficilmente determinabile come sostanza pura e si preferisce aggiungere una quantità opportuna di silicio fortemente drogato anche per assicurare una migliore distribuzione nel fuso.

Un seme cristallino viene immerso nella sostanza fusa, posto in rotazione e quindi estratto con velocità minore di  $2 \text{ mm/minuto}$  per permettere la solidificazione del silicio e l'accrescimento diametrico del lingotto.

Il crogiolo è l'elemento più delicato poiché, dovendo contenere il silicio fuso, deve essere il più possibile inerte e non deve cedere inquinanti alla massa fusa.

Sono stati provati molti materiali con punto di fusione sufficientemente alto, tra cui carburi di metalli refrattari o di silicio ed anche grafite. Mentre i primi si sono rivelati inutilizzabili poiché cedono quantità intollerabili di metalli al fuso, carburo di silicio e grafite, che cedono solo carbonio, potrebbero essere impiegati poiché quest'ultimo è elettricamente inattivo; tuttavia non è possibile crescere monocristalli di buona qualità se il fuso è saturato di carbonio: durante la solidificazione del silicio si vengono infatti a formare inclusioni di precipitati di  $\text{SiC}$  che provocano dislocazioni ed altri difetti cristallografici. Sebbene sia stato provato che il nitrato di silicio può essere impiegato come materiale costituente il crogiolo, attualmente si preferisce usare quarzo fuso. L'inquinante che un crogiolo di  $\text{SiO}_2$  cede al fuso in notevole quantità è l'ossigeno; ciò avviene anche se gran parte dell'ossigeno fornito dal crogiolo al fuso riesce ad evaporare sotto forma di  $\text{SiO}$  che condensa sulle pareti della camera di crescita.

Il tiraggio e la rotazione del lingotto in accrescimento devono essere seguiti contenendo al minimo le vibrazioni; l'asta è provvista di un morsetto terminale cui viene ancorato il seme cristallino che verrà immerso

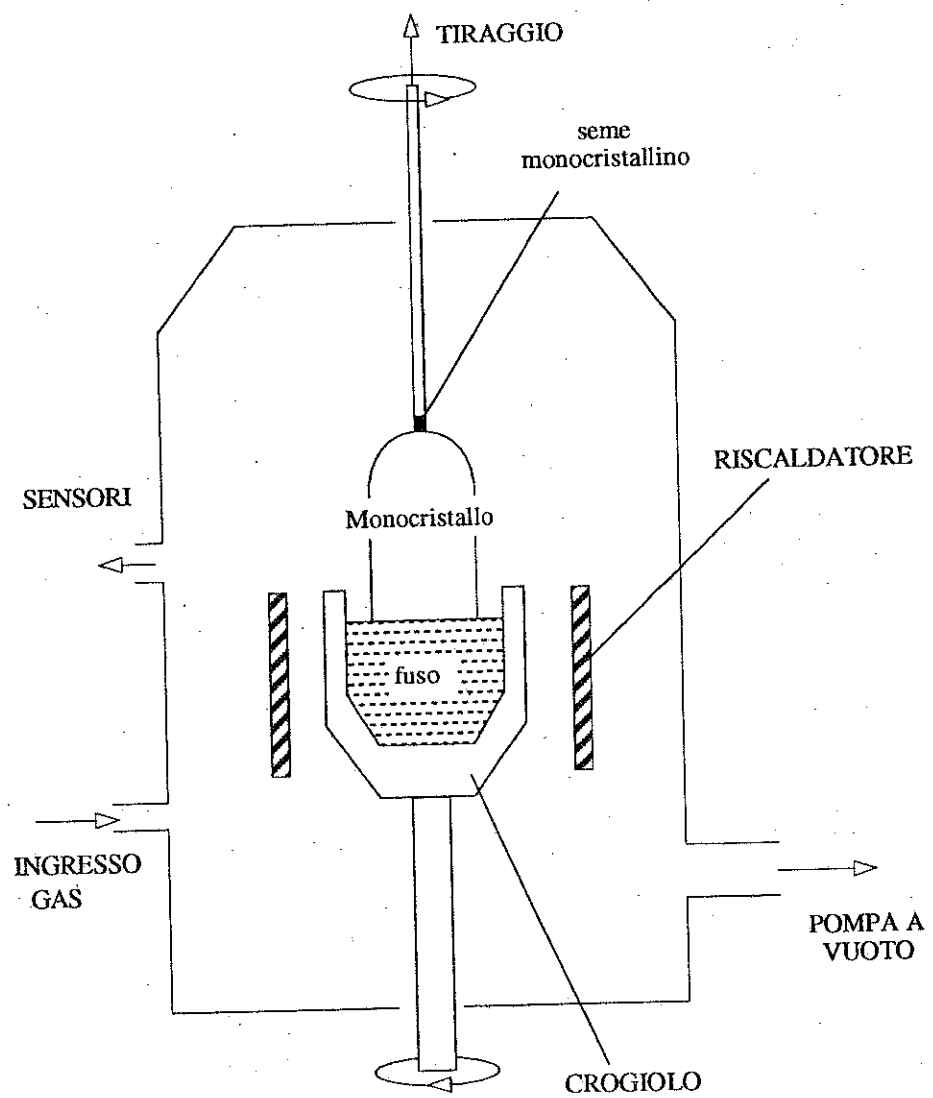


Figura 1.6: Reattore per la crescita di monocristalli col metodo CZ.

nel fuso. L'orientazione cristallografica lungo la quale è tagliato il seme (il taglio deve avvenire all'interno di strette tolleranze) determinerà l'orientazione dell'intero lingotto cresciuto su di esso.

La crescita viene effettuata in gas inerte o in vuoto per evitare reazioni indesiderate tra atmosfera e crogiolo e tra atmosfera e silicio fuso. Si usa generalmente argon ottenuto per evaporazione di una sorgente liquida.

Il meccanismo di controllo opera a loop chiuso sulla base di segnali forniti da appositi trasduttori di pressione, temperatura e sensori per la misura del diametro del lingotto. Il controllo agisce sulla velocità di tiraggio e sulla velocità di rotazione relativa tra lingotto e crogiolo nonché sugli elementi riscaldanti.

### 1.5.2 Metodo FZ

Un secondo metodo impiegato per rendere monocristallina una barra di silicio policristallino è detto *floating zone* (FZ) (figura 7).

Il metodo FZ non utilizza crogiolo ma un sistema di riscaldatori a radio frequenza che riescono a fondere una piccola zona (di alcuni centimetri di lunghezza) della barra policristallina; tale barra è posta verticalmente e la zona fusa viene fatta scorrere lungo di essa muovendo le bobine riscaldatrici. Ad una estremità della barra viene accostato il seme cristallino; da questa estremità inizia la fusione: allo scorrere della zona nuovo silicio policristallino sarà fuso sul fronte anteriore della zona mentre il monocristallo solidificherà sul fronte posteriore. Il sistema è racchiuso in un contenitore di quarzo e tenuto in atmosfera inerte.

È evidente che a causa della mancanza di crogiolo i monocristalli cresciuti col metodo FZ sono esenti dalle impurezze derivanti dalla contaminazione del fuso da parte del crogiolo.

Nella tabella seguente sono riassunte alcune delle caratteristiche principali dei monocristalli cresciuti con i due metodi suddetti.



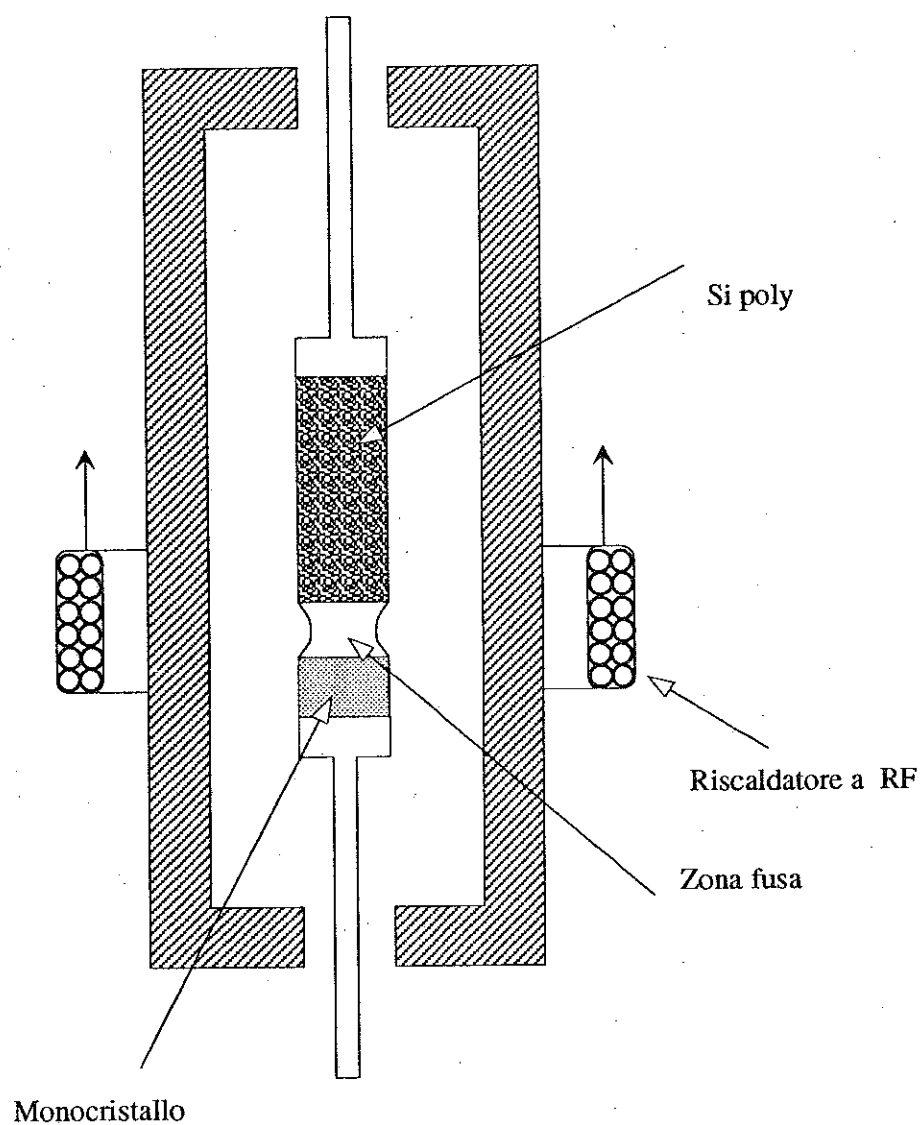


Figura 1.7: Sistema FZ per la crescita di monocristalli.

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

## 1.6 Segregazione delle impurezze

### 1.6.1 Definizione di coefficiente di segregazione

Il coefficiente di segregazione di una impurezza è definito come il rapporto tra la concentrazione della impurezza nella fase solida e la concentrazione della impurezza nella fase liquida

$$K = \frac{C_s}{C_l}$$

dove  $C_s$  sono le suddette concentrazioni.

All'equilibrio, indicando col pedice  $_o$  le quantità di cui alla relazione precedente, si ha:

$$K_o = \frac{C_{so}}{C_{lo}}$$

#### Crescita stazionaria (Modello di Burton)

Applichiamo il concetto di segregazione delle impurezze al sistema solido/liquido costituito dal silicio fuso nel crogiolo e dal lingotto in fase di accrescimento.

È facile rendersi conto che a causa del fenomeno della segregazione la concentrazione di impurezze nella fase liquida varia nel tempo. Più precisamente si avrà un flusso di impurezze (ovviamente sostenuto da un gradiente della loro concentrazione) dalla interfaccia di solidificazione alla massa fusa (ipotesi di  $K$  minore dell'unità). In tali condizioni non stazionarie la stessa definizione di  $K$  deve essere precisata: si fa

## 1.7 Influenza dell'ossigeno

L'ossigeno viene incorporato per erosione del crogiolo di quarzo da parte del fuso; anche se in parte evapora sotto forma di  $\text{SiO}$ , una quantità non trascurabile viene incorporata nel solido come interstiziale.

La concentrazione di ossigeno interstiziale  $[\text{O}_i]$  non è uniforme né radialmente né assialmente nel monocristallo.

La pressione nella camera di crescita influenza la concentrazione di ossigeno interstiziale nel lingotto solido.

**Spiegazione qualitativa** (vedi inserto di figura 8).

- Inizialmente la concentrazione di  $[\text{O}_i]$  è massima perchè si ha alta dissoluzione dal crogiolo; la riduzione della pressione tende a ridurre l'evaporazione dal fuso; l'aumento del diametro del monocristallo sfavorisce l'evaporazione diminuendo a parità di diametro del crogiolo la superficie libera della massa fusa; l'aumento della velocità di rotazione favorisce la convezione dell'ossigeno nel fuso e la sua incorporazione nel solido; al diminuire del livello della massa fusa nel crogiolo diminuisce la dissoluzione dal crogiolo.

**Influenza sulle proprietà meccaniche.** L'ossigeno interstiziale si dispone selettivamente intorno a dislocazioni debolmente mobili bloccandone il movimento. Tuttavia, nel caso in cui gli atomi di ossigeno formino dei precipitati a seguito di trattamenti termici, possono indurre sforzi interni che favoriscono cicli di dislocazioni ed il loro movimento (diminuendo la temperatura a cui sono probabili scorrimenti del ciclo di dislocazioni).

L'ossigeno interstiziale aumenta la resistenza meccanica e, d'altra parte, può essere responsabile di deformazioni nel wafer durante i processi ad alta temperatura.

L'ossigeno interstiziale precipita in forma di ossidi anche non stechiometrici a seguito di variazioni di temperatura che fanno sì che la concentrazione di interstiziale ecceda la solubilità nel silicio solido. Alcuni precipitati possono comportarsi da donatori.

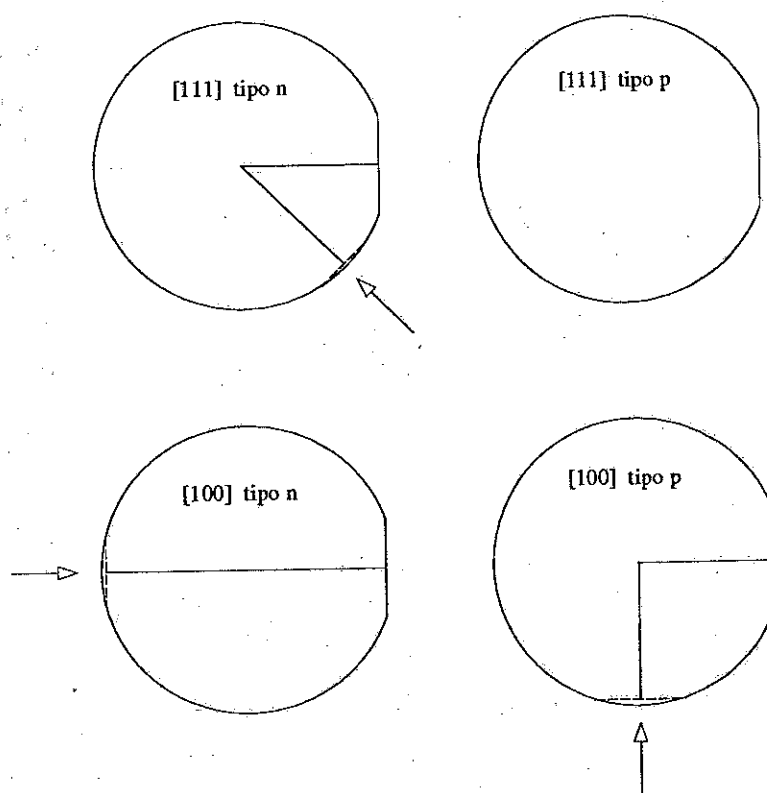


Figura 1.9: Convenzioni per l'individuazione del tipo di drogaggio e dei piani cristallini (la linea tratteggiata indica dove viene effettuato il secondo taglio di riferimento).

## 1.8 Wafer

Il lingotto monocristallino cresciuto con la tecnica CZ (o FZ) viene tornito (il diametro risultante dalla crescita non è in generale costante lungo l'asse  $z$ ) e lavorato in modo che le fette (wafer) ottenute dal taglio abbiano la forma illustrata dalla figura 9. Quindi una delle facce viene prima lucidata e lappata meccanicamente, poi chimicamente in modo da ottenere una superficie piana e priva di difetti. Lo spessore delle fette è generalmente compreso tra 300 e 600  $\mu m$ .