

Capitolo 4

DIFFUSIONE TERMICA

4.1 Meccanismi di diffusione

- *Diffusione interstiziale*: l'impurezza salta da un sito interstiziale al successivo; non si hanno movimenti degli atomi del reticolo e questo comporta una bassa energia di attivazione; ($0.5 - 1.5 \text{ eV}$).
- *Diffusione sostituzionale a scambio diretto*: l'impurezza migra nel reticolo scambiandosi con gli atomi del reticolo stesso; si tratta di un meccanismo poco probabile con alta energia di attivazione.
- *Diffusione sostituzionale tramite vacanze*: è un meccanismo abbastanza probabile anche se ha una energia di attivazione di $\sim 3 - 4 \text{ eV}$ principalmente dovuta alla formazione della vacanza; si osserva proporzionalità tra diffusività e concentrazione di vacanze.
- *Diffusione sostituzionale tramite interstizi*: si ha scambio tra una impurezza sostituzionale ed un atomo di *Si* interstiziale (e successiva nuova formazione dell'interstiziale); è un processo con elevata energia di attivazione; si osserva proporzionalità tra diffusività e concentrazione di interstiziali.

I meccanismi suddetti sono schematizzati in figura 1.

*

4.2 Flussi (prima legge di Fick)

Qualunque sia il meccanismo di diffusione, le impurezze devono superare un profilo energetico che rispetterà la periodicità del reticolo

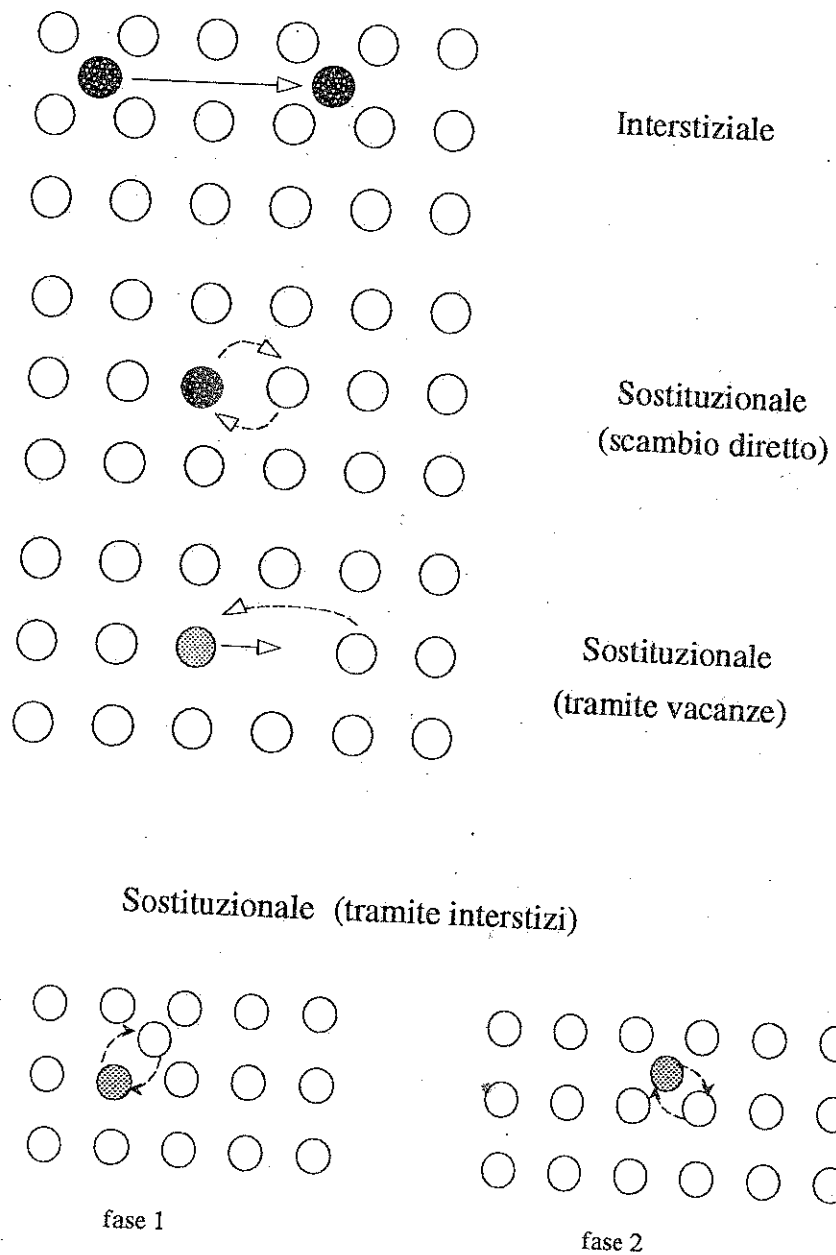


Figura 4.1: Schema dei meccanismi di diffusione.

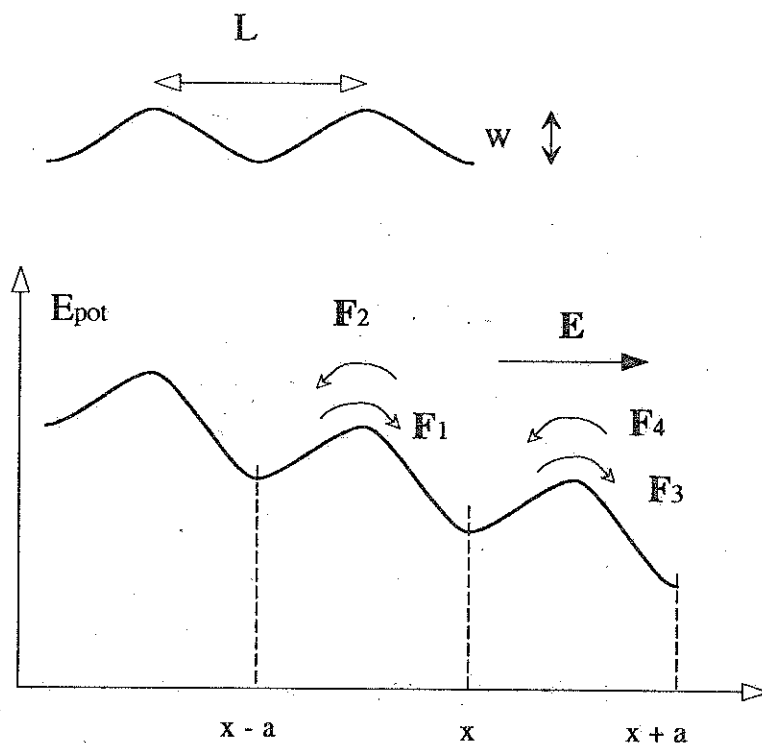


Figura 4.2: Diffusione di impurezze: meccanismo microscopico.

cristallino.

Indichiamo con L la costante reticolare (dell'ordine di qualche Å) e con w l'ampiezza della barriera energetica. Consideriamo la diffusione di impurezze cariche *positivamente* nel caso sia applicato un campo elettrico \mathcal{E} in direzione delle x positive (vedi figura 2).

I flussi indicati in figura 2 sono:

$$F_1 = aC(x-a) \cdot \exp \left[-\frac{q}{kT} \cdot \left(w - \frac{a\mathcal{E}}{2} \right) \right] \cdot \nu$$

$$F_2 = aC(x) \cdot \exp \left[-\frac{q}{kT} \cdot \left(w + \frac{a\mathcal{E}}{2} \right) \right] \cdot \nu$$

$$F_3 = aC(x) \cdot \exp \left[-\frac{q}{kT} \cdot \left(w - \frac{a\mathcal{E}}{2} \right) \right] \cdot \nu$$

$$F_4 = aC(x+a) \cdot \exp \left[-\frac{q}{kT} \cdot \left(w + \frac{a\mathcal{E}}{2} \right) \right] \cdot \nu$$

dove le componenti F_1 ed F_2 si riferiscono all'ascissa $x - \frac{a}{2}$ mentre le componenti F_3 ed F_4 sono relative all'ascissa $x + \frac{a}{2}$; nelle formule sopra riportate:

- * $aC(x)$ è la densità di impurezze nel sito di ascissa x ;
- * il termine esponenziale è la probabilità di salto della barriera;
- * ν è la frequenza dei tentativi di salto;

Approssimiamo

$$C(x \pm a) \approx C(x) \pm a \frac{\partial C(x)}{\partial x}.$$

Il flusso in x è dato da

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

da cui:

$$\begin{aligned} F &= 2\nu a C(x) e^{(-\frac{qw}{kT})} \sinh\left(\frac{qa\mathcal{E}}{2kT}\right) - a^2 \nu \frac{\partial C}{\partial x} e^{(-\frac{qw}{kT})} \cosh\left(\frac{qa\mathcal{E}}{2kT}\right) \\ &\simeq \frac{\nu a^2 \mathcal{E} q}{kT} C(x) e^{(-\frac{qw}{kT})} - \nu a^2 e^{(-\frac{qw}{kT})} \frac{\partial C}{\partial x} \\ &= -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} + \mu \mathcal{E} C(x) \end{aligned}$$

dove

$$D \stackrel{def}{=} \nu a^2 e^{(-\frac{qw}{kT})}$$

è la definizione microscopica della diffusività, mentre

$$\mu = \frac{D}{kT/q}$$

è la relazione di Einstein.

- Notare che nella equazione finale il primo termine dovuto al gradiente di concentrazione è detto *termine di diffusione* ed il secondo, dovuto al campo, *termine di trascinamento*.
- le uniche ipotesi assunte sono state:

- (1) il flusso in x è la media dei flussi nei siti adiacenti;
- (2) la probabilità di saltare la barriera è proporzionale all'esponenziale negativo dell'ampiezza della barriera.
- Il segno del termine di trascinamento cambia se le particelle sono cariche negativamente così che in generale:

$$F = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} \pm \mu \mathcal{E} C(x)$$

In assenza di campo elettrico l'equazione si riduce alla prima legge di Fick:

$$F = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x}.$$

4.3 Equazione di continuità

La variazione nel tempo nel volume $A dx$ della densità degli atomi di impurezze uguaglia la differenza tra flusso entrante ed uscente:

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

se è poi $F(x + dx) \simeq F(x) + dx \frac{\partial F(x)}{\partial x}$, allora:

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

L'equazione di cui sopra è la forma monodimensionale della equazione di continuità che in generale diviene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(F(x)).$$

4.4 La seconda legge di Fick

Combinando la prima legge di Fick con l'equazione di continuità si ha:

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

che se D non dipende da x diviene:

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

• Notare che in generale D è funzione sia della temperatura che della concentrazione stessa.

La seconda equazione di Fick è una equazione differenziale alle derivate parziali che contiene come incognita la concentrazione; risolta, con opportune condizioni al contorno, fornisce il profilo di concentrazione $C(x)$.

4.5 Distinzione delle fasi di drogaggio

Il drogaggio per diffusione si articola generalmente in due fasi:

- 1) *Predeposizione* in cui le impurezze sono introdotte nello strato superficiale del semiconduttore (generalmente provengono dalla fase gassosa in contatto col semiconduttore).
- 2) *Drive-in* in cui le impurezze sono forzate a diffondere nel volume del semiconduttore.

Le sorgenti di impurezze che alimentano il gas che lambisce il wafer durante la predeposizione (a temperature dell'ordine di $800 - 1000^\circ\text{C}$) possono essere solide, liquide o gassose.

▷ (a) *Sorgente solida*: l'impurezza viene introdotta nel gas (generalmente facendo fluire N_2 su di un solido mantenuto in condizioni di evaporazione; sono di solito usati ossidi dell'impurezza: P_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3).

▷ (b) *Sorgente liquida*: il gas inerte viene fatto gorgogliare attraverso un liquido tenuto in una ampolla termostata; esempi: $POCl_3$, BBr_3 .

▷ (c) *Sorgente gassosa*: si tratta della tecnica maggiormente usata; esempi di gas utilizzati: B_2H_6 (diborano), PH_3 (fosfina), AsH_3 (arsina).

I parametri che controllano il flusso del gas vettore della impurezza e la composizione di tale gas sono regolati in modo che sulla superficie del wafer si abbia una concentrazione di impurezza pari al valore della sua solubilità massima nel semiconduttore alla temperatura di predeposizione.

4.6 Predeposizione

Integrando la seconda legge di Fick con le condizioni al contorno

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

dove C_s è la concentrazione di drogante alla superficie, si ottiene la soluzione:

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

Ricordiamo che valgono le relazioni:

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

È possibile effettuare il calcolo della quantità totale di drogante introdotta ($\stackrel{\text{def}}{=} Q$):

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

• Notare che Q è approssimabile con l'area del triangolo di lati C_s e $2\sqrt{Dt}$ che chiameremo Q_Δ ; Risulta:

$$\left(\frac{Q_\Delta}{Q} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \simeq 1.13$$

La quantità $2\sqrt{Dt}$ è detta lunghezza di diffusione. Durante la predeposizione si opera in modo che sia

$$2\sqrt{Dt} \simeq 0.1 - 0.2 \mu m$$

Nella figura 3 sono riportati profili di predeposizione per diversi tempi.

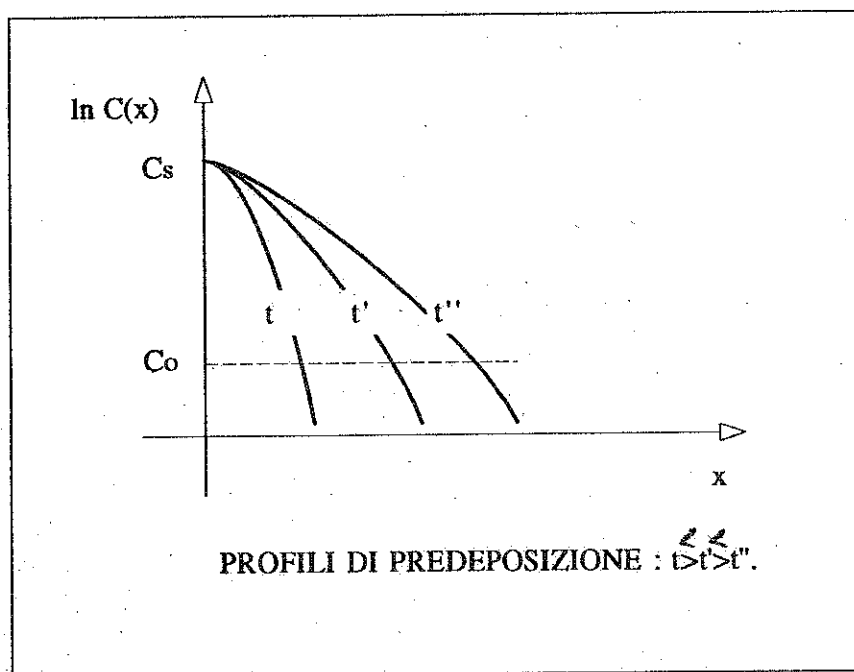


Figura 4.3: Profili per vari tempi di predeposizione.

4.7 Drive-in

Il drive-in viene generalmente eseguito in atmosfera ossidante e in assenza della sorgente di drogante; l'ossido che si forma limita la fuga di drogante. In prima approssimazione si trascurano gli effetti di ridistribuzione di impurezze tra ossido e semiconduttore.

Con le condizioni al contorno esatte, sotto riportate, la soluzione è molto complessa:

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt_o}} \\ C(\infty, t) &= 0 \\ \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0 \end{aligned}$$

dove t_o è il tempo della predeposizione

• Notare che la terza condizione al contorno esprime la condizione di flusso nullo nell'origine per la presenza dello strato di ossido (cfr. con la legge di Fick).

Con l'approssimazione che la lunghezza di diffusione nel corso del drive-in sia molto maggiore di quella caratteristica del processo di predeposizione,

$$[\sqrt{Dt}]_{DI} \gg [\sqrt{Dt_o}]_{Pred.}$$

il profilo di drogante iniziale può essere considerato impulsivo:

$$C(x, 0) = Q\delta(x)$$

che con le altre due condizioni al contorno fornisce il profilo di concentrazione:

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

che è un andamento di tipo gaussiano. In figura 4 sono mostrati vari profili di drogaggio per vari tempi di drive-in mentre in figura 5 sono confrontati su scala logaritmica gli andamenti del profilo gaussiano e del profilo funzione errore complementare.

• Notare che il picco in $x = 0$ si riduce col tempo e che la quantità totale di impurezze è costante.

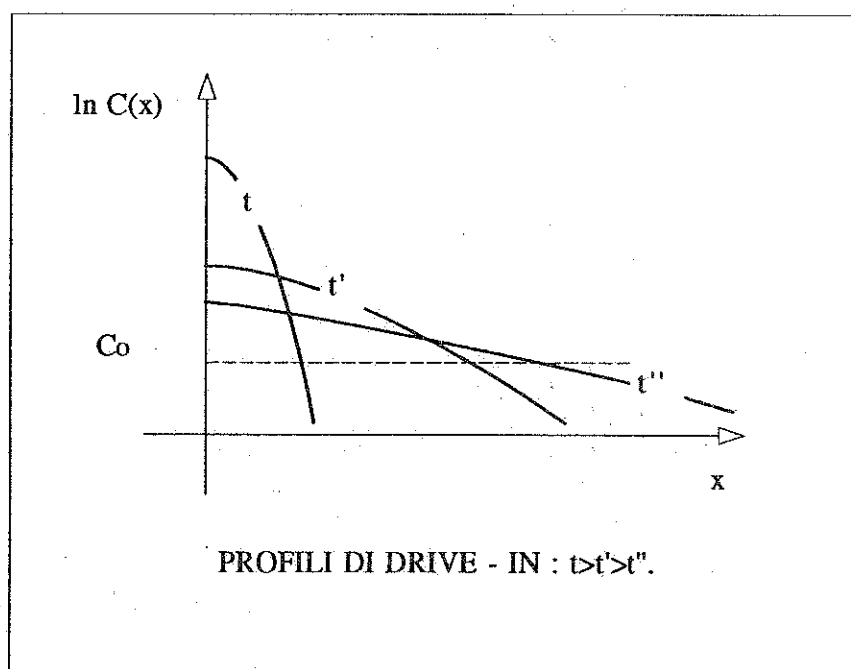


Figura 4.4: Profili di drogaggio per diversi tempi di drive-in.

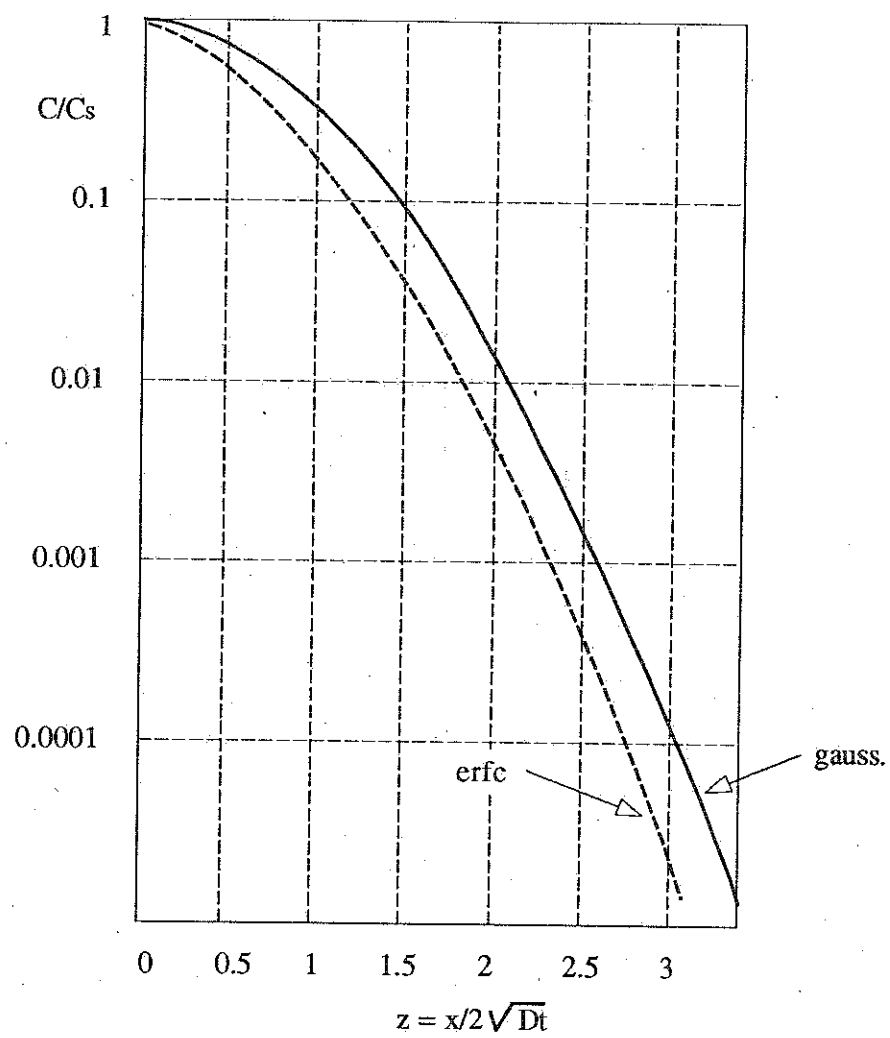


Figura 4.5: Confronto tra profilo gaussiano e profilo *erfc* (scala logaritmica).

• Se vengono utilizzati m drive-in consecutivi, la concentrazione finale di drogante ha ancora un profilo gaussiano ma con una lunghezza di diffusione data dal valore quadratico medio delle singole lunghezze:

$$L_{eq} = \left\{ \sum_{i=1}^m L_i^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = \left\{ \sum_{i=1}^m 4D_i t_i \right\}^{\frac{1}{2}}$$

4.8 Distribuzione del drogante nell'ossido e nel semiconduttore

Si è finora assunto che il drive-in avvenga in atmosfera ossidante e che l'ossido sia impermeabile al drogante. Questa approssimazione è poco verosimile: un approccio più corretto consiste nel ricordare la definizione di coefficiente di segregazione introdotta per l'interfaccia solido/fuso ed applicarla al sistema Si/SiO_2 ; ridefiniamo il coefficiente di segregazione dell'impurezza drogante come rapporto tra la concentrazione nel silicio e quella nell'ossido:

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

Le concentrazioni che appaiono nella definizione sopra sono misurate all'interfaccia. Ricordiamo che risulta $k > 1$ per impurezze di tipo n e $k < 1$ per droganti di tipo p ossia il drogante di tipo n tende ad accumularsi nel semiconduttore mentre quello di tipo p è segregato nell'ossido.

Tuttavia, per prevedere, seppure qualitativamente, l'andamento del profilo di concentrazione in corrispondenza dell'interfaccia, è necessario tenere conto anche della diffusione dell'impurezza nei due materiali. L'effetto combinato di diffusione e segregazione, in condizioni stazionarie, genera il profilo di drogaggio all'interfaccia e può essere misurato da due parametri: (i) il rapporto tra velocità di ossidazione e la radice quadrata della diffusività nel silicio; (ii) il rapporto tra le diffusività

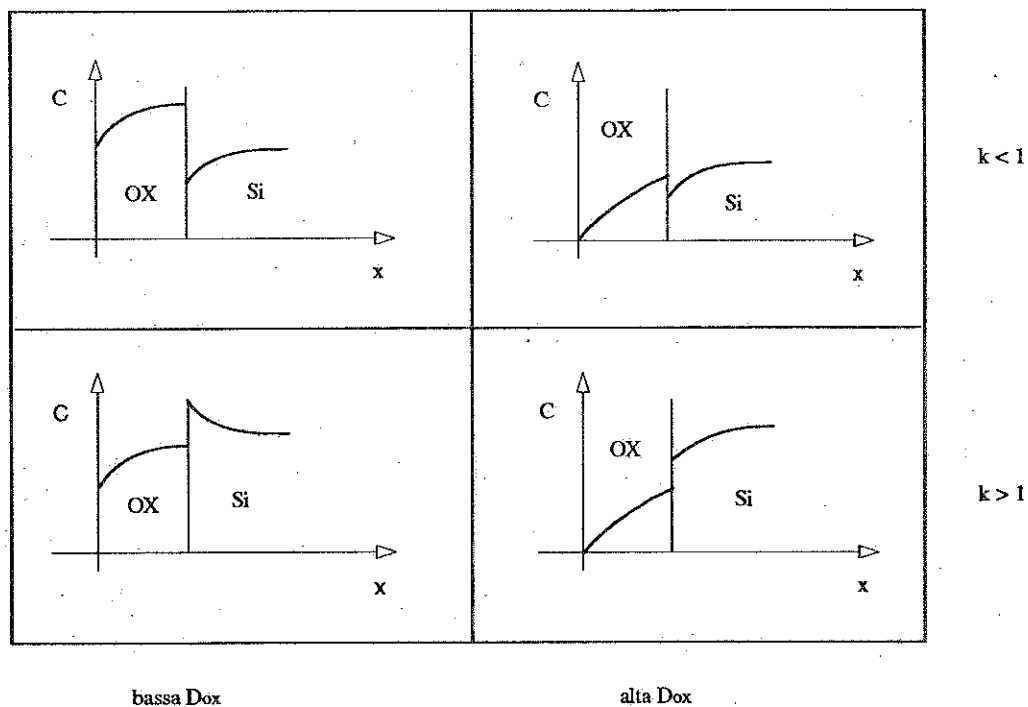


Figura 4.6: Ridistribuzione di drogante nell'ossido e nel semiconduttore.

nel silicio e nell'ossido. Nella figura 6 sono riportati a titolo di esempio alcuni profili tipici nelle 4 condizioni possibili; notare che nel caso di $k > 1$ ma di alta diffusività nell'ossido (supposta molto maggiore della velocità di crescita dell'ossido), nonostante la segregazione di drogante avvenga nel silicio, la porzione interfacciale di semiconduttore si svuota di drogante rispetto al volume: è il caso del gallio.