

Deposizione di film sottili



Francesco Biagini

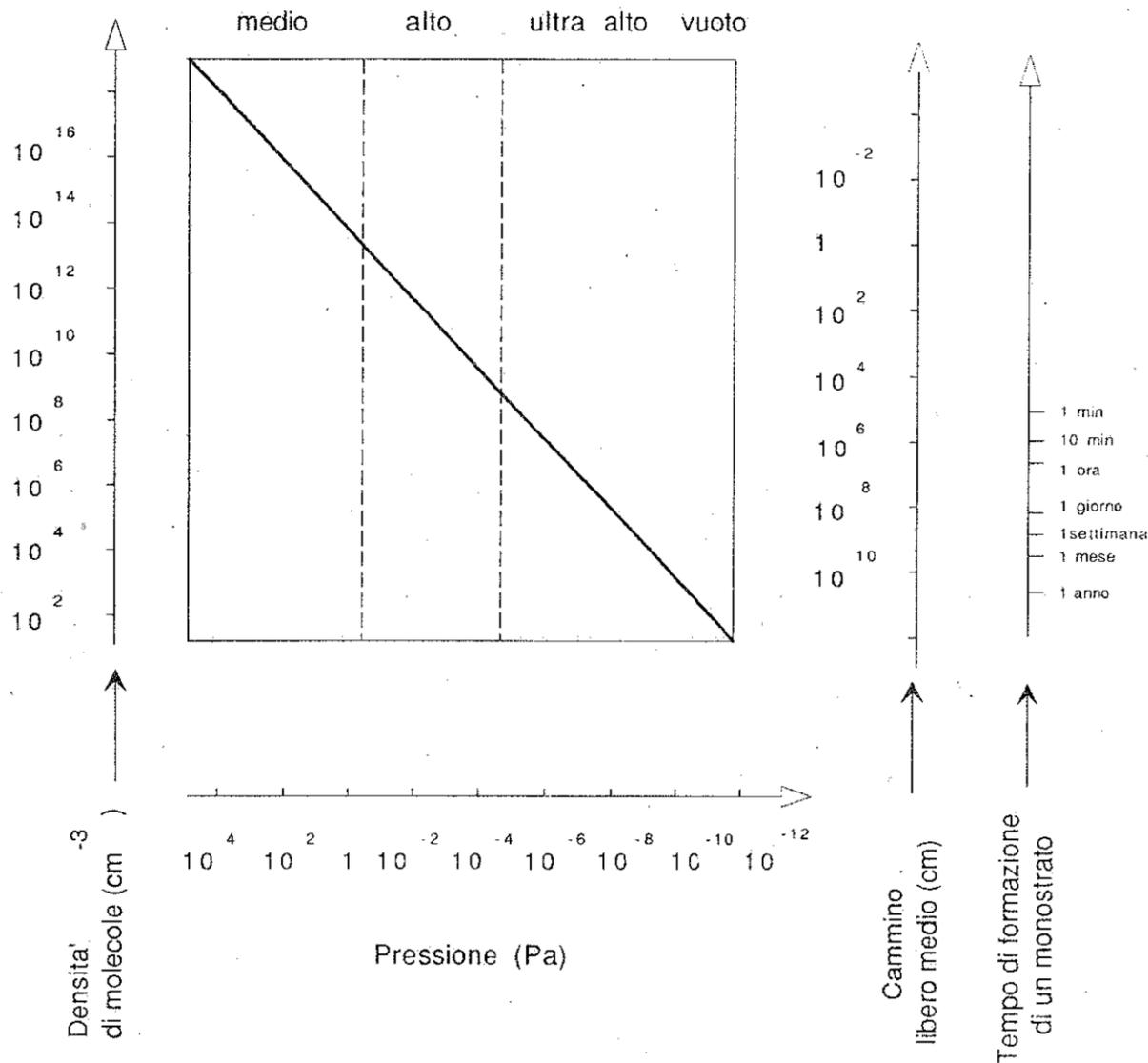
Ph.D student

francesco.biagini@phd.unipi.it

Dipartimento di ingegneria
dell'informazione – Università di Pisa

Centro di ricerca Enrico Piaggio

Sistemi di vuoto

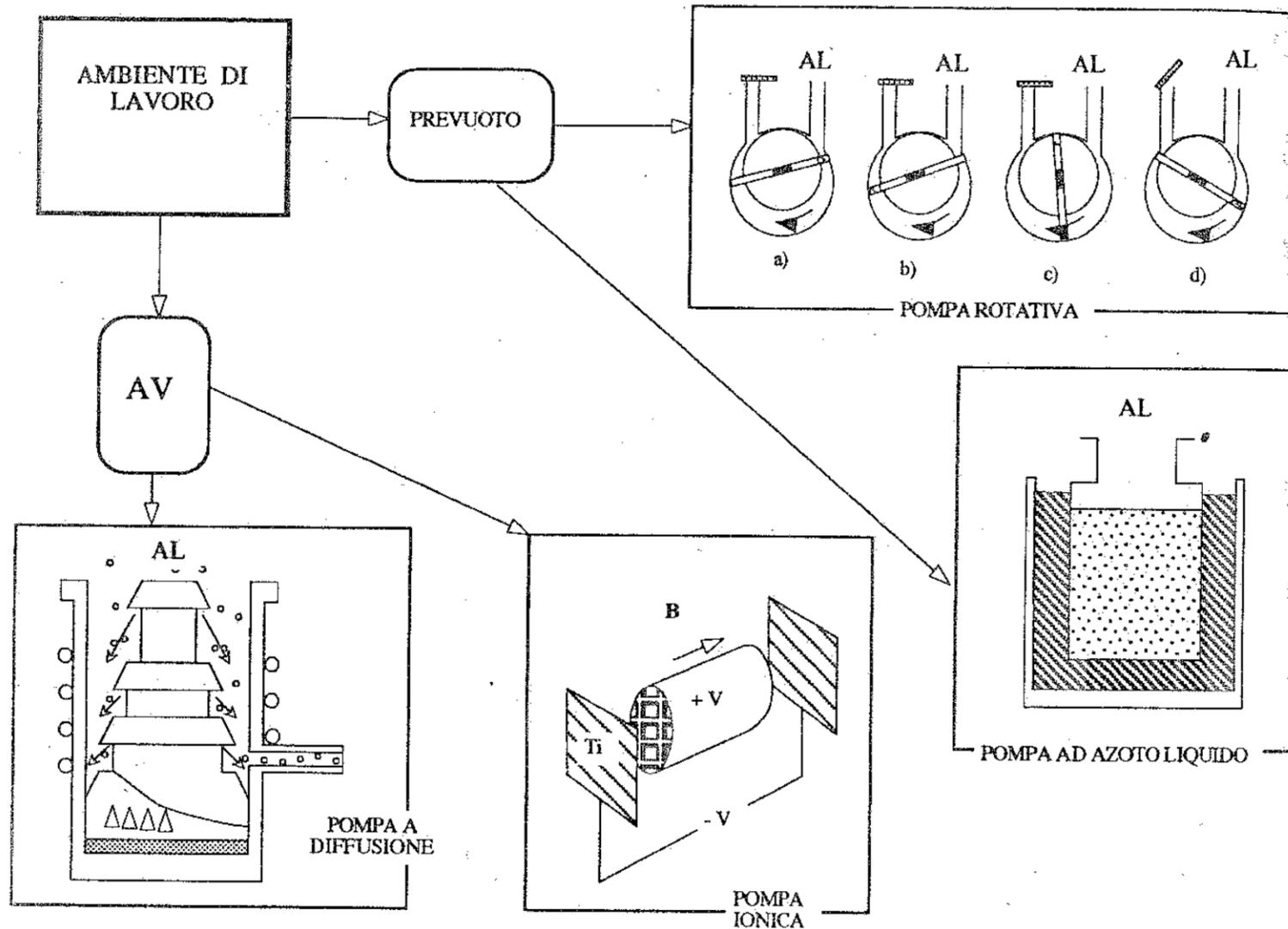


Il tempo di formazione di un monostrato dipende dal vuoto residuo (o meglio dalla pressione residua)

Livelli di vuoto:

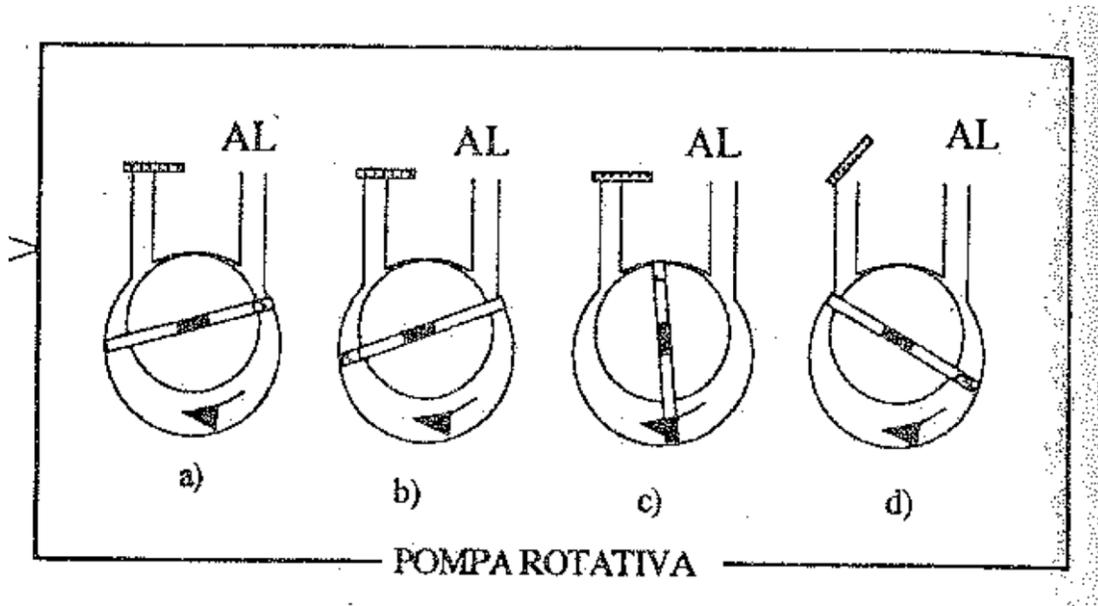
Vuoto medio: 1 - 10⁻³ torr
 Alto vuoto: 10⁻³ - 10⁻⁶ torr
 Ultra alto vuoto: 10⁻⁶ - 10⁻¹³ torr

Sistemi di vuoto



Sistemi di vuoto

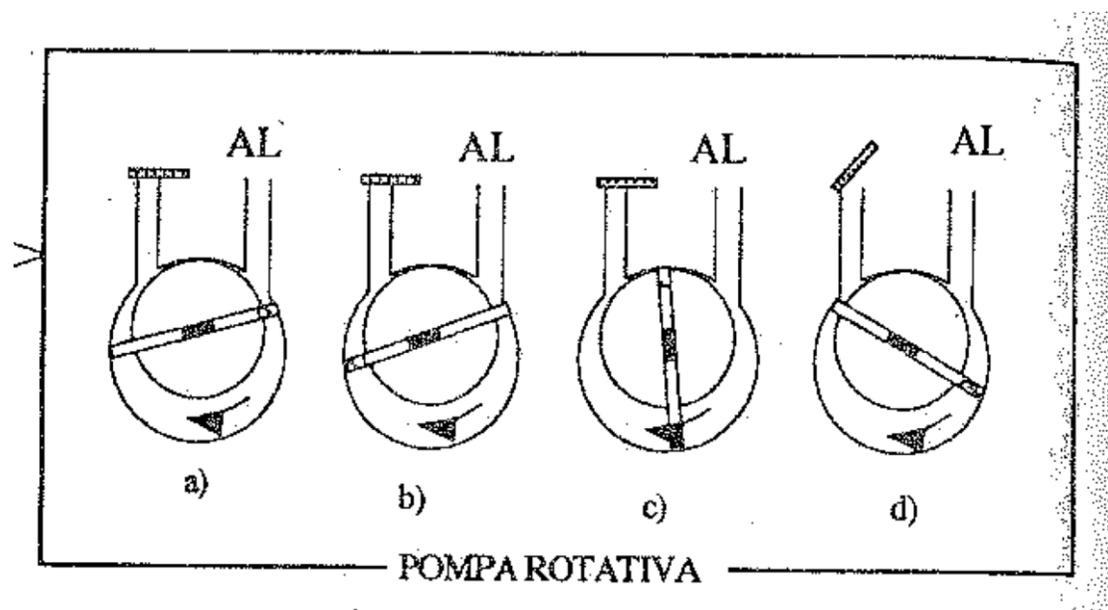
Pompa rotativa



- a) Aspirazione dall'ambiente di lavoro
- b) Chiusura fra camera, pompa e ambiente di lavoro
- c) Compressione
- d) Scarico attraverso una carica unidirezionale

Sistemi di vuoto

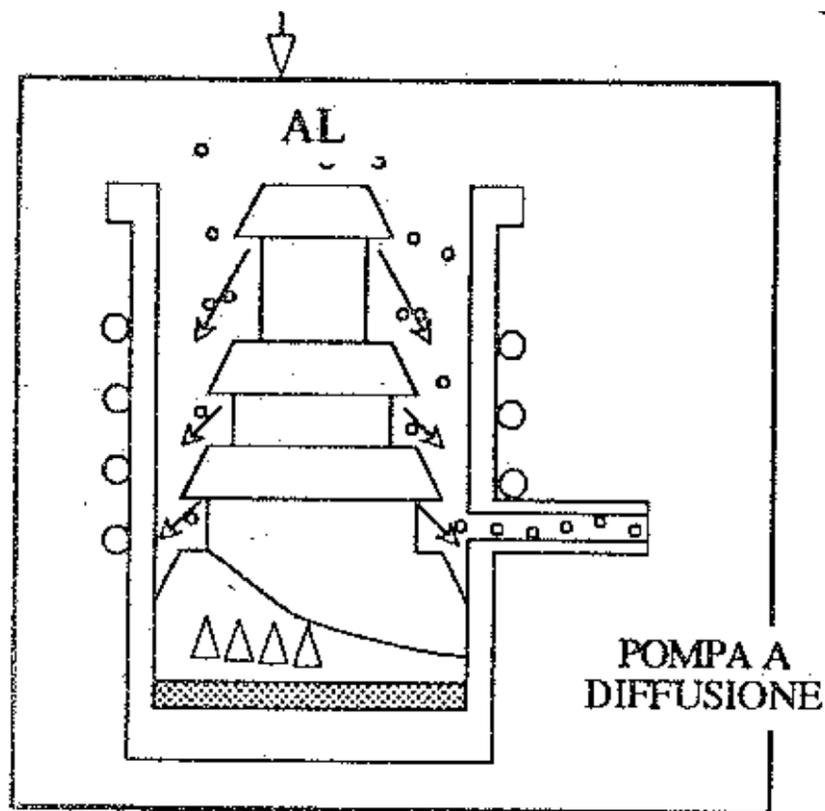
Pompa rotativa



La pompa meccanica necessita di **lubrificazione delle sue componenti meccaniche** che induce un certo inquinamento.

Tale inquinamento può essere ridotto con una trappola che blocca i vapori organici

Sistemi di vuoto

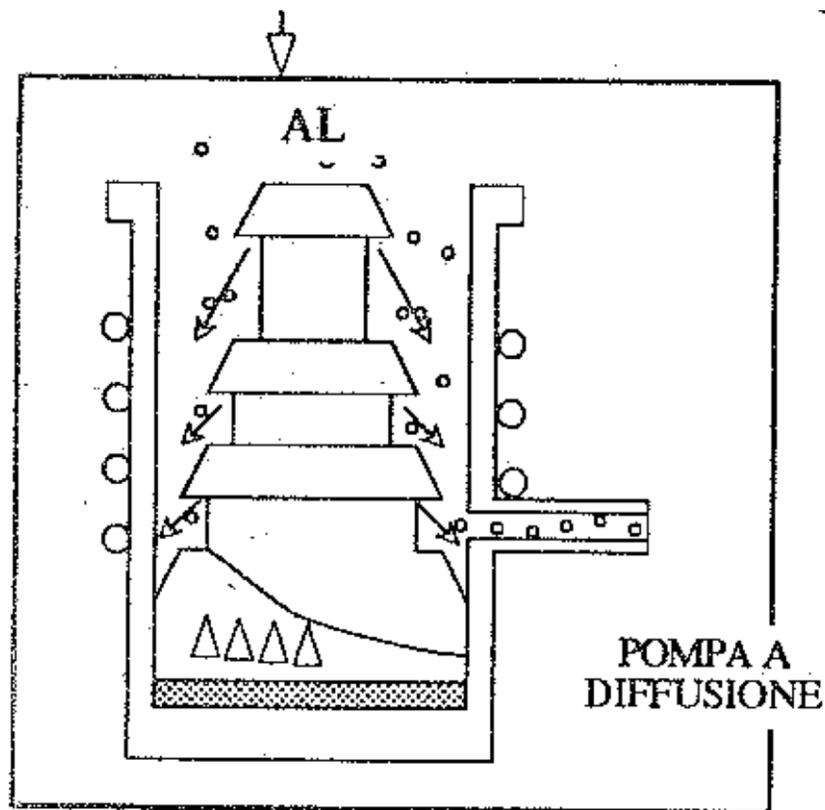


Pompa a diffusione

L'olio contenuto nella pompa viene riscaldato ad una temperatura di circa **200°C**

I vapori d'olio (per effetto combinato della temperatura e della forma dei deflettori interni) acquisiscono una velocità alta che **convoglia (comprimendoli) i gas dall'ambiente di lavoro verso l'uscita.**

Sistemi di vuoto



Pompa a diffusione

La presenza di vapori d'olio produce un certo inquinamento

- può essere ridotto con l'uso di trappole interposte fra pompa e ambiente di lavoro.

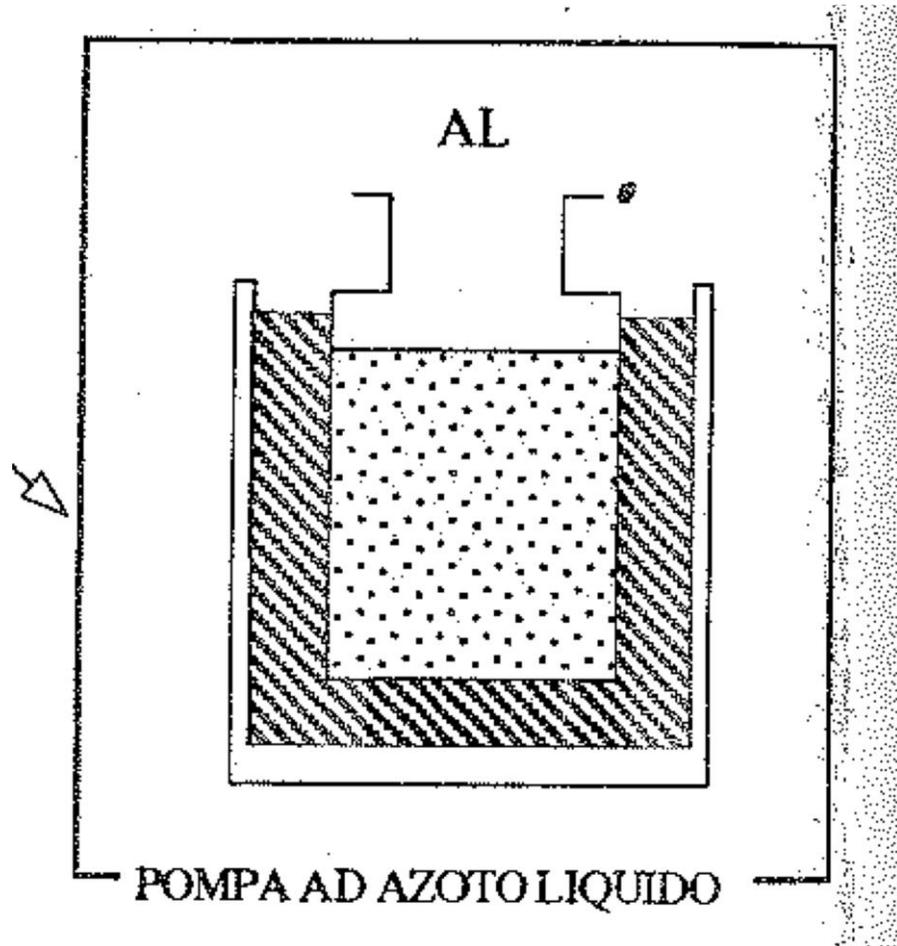
Utile per la maggior parte delle applicazioni (vuoto prodotto 10^{-6})

Se ridotto, l'inquinamento non è un problema

I vantaggi sono la semplicità d'uso e la relativa rapidità con cui si raggiunge la pressione di lavoro

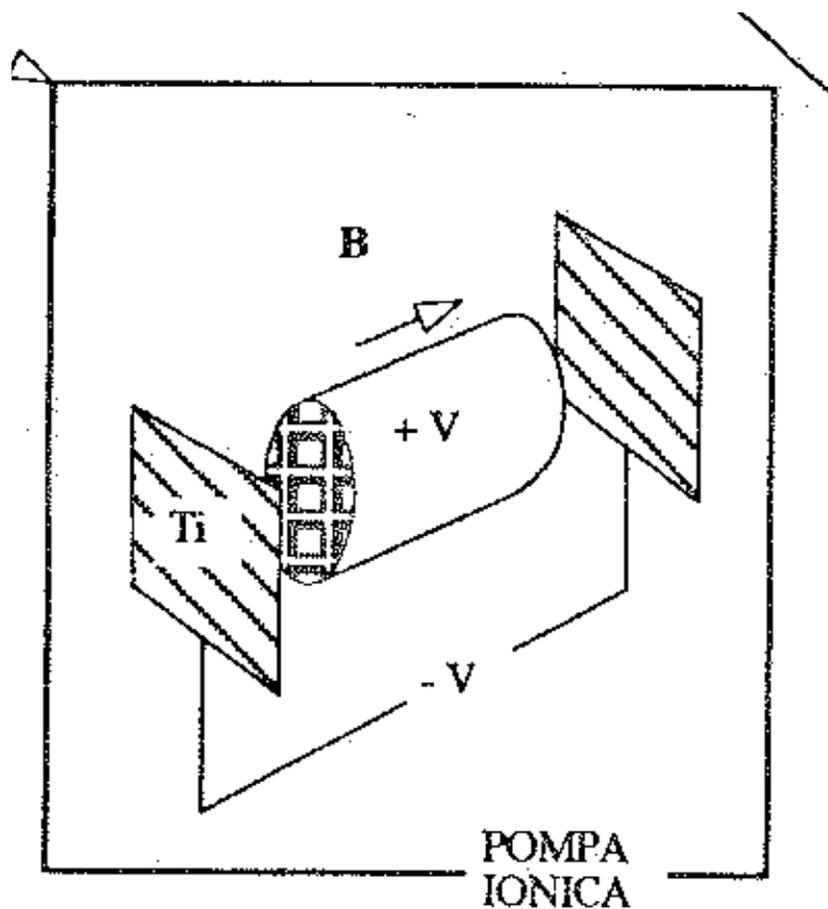
Sistemi di vuoto

Pompa ad azoto liquido



- Contenitore in acciaio inox che contiene un materiale molto poroso che ha la capacità, a temperature basse, di condensare i gas dell'ambiente di lavoro.
- La bassa temperatura è ottenuta raffreddando il contenitore con azoto liquido.
- Vuoto finale ottenibile 10^{-2} torr
- Si opera con più pompe in parallelo

Sistemi di vuoto



Pompa a Ionica

- Una differenza di potenziale di qualche kV viene applicata fra due elettrodi sagomati;
- Un campo magnetico (magnete permeante) fa compiere alle cariche prodotte un percorso a spirale aumentando così la probabilità di collisione con gli atomi e le molecole di gas residuo.
- Gli ioni accelerati dalla differenza di potenziale collidono con il catodo di titanio e provocano per sputtering **emissione di atomi di Ti**.
- Questi condensano sulla superficie a nido d'ape dell'anodo inglobando gli atomi e le molecole dell'atmosfera residua.
- Il vuoto finale ottenibile se si usano particolari accorgimenti è di 10^{-11} Torr.

Deposizione di film sottili

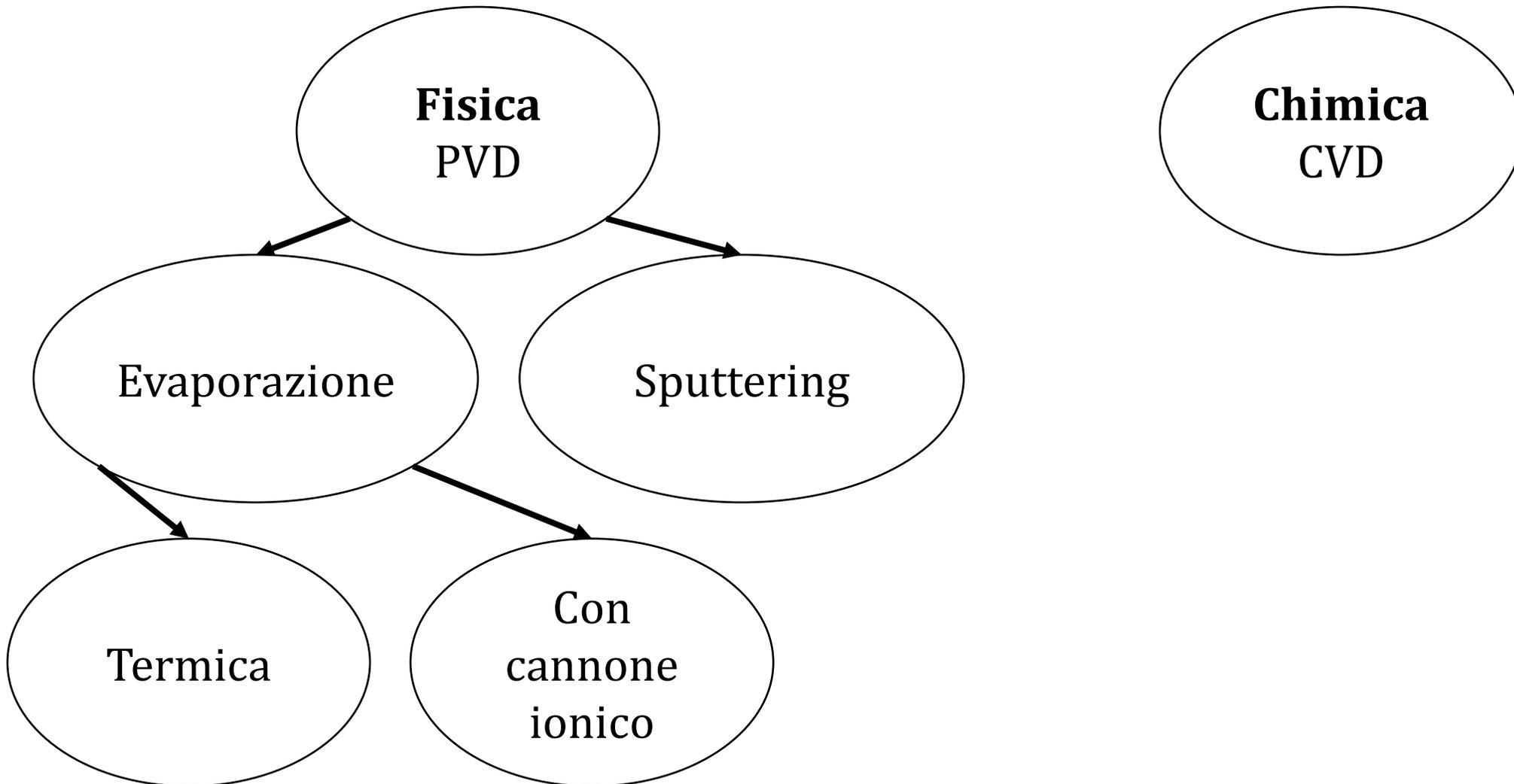
Fisica
PVD

- No reazione chimica sulla superficie
- Basse impurità presenti nei film depositi
- Alta conducibilità
- Facile deporre leghe

Chimica
CVD

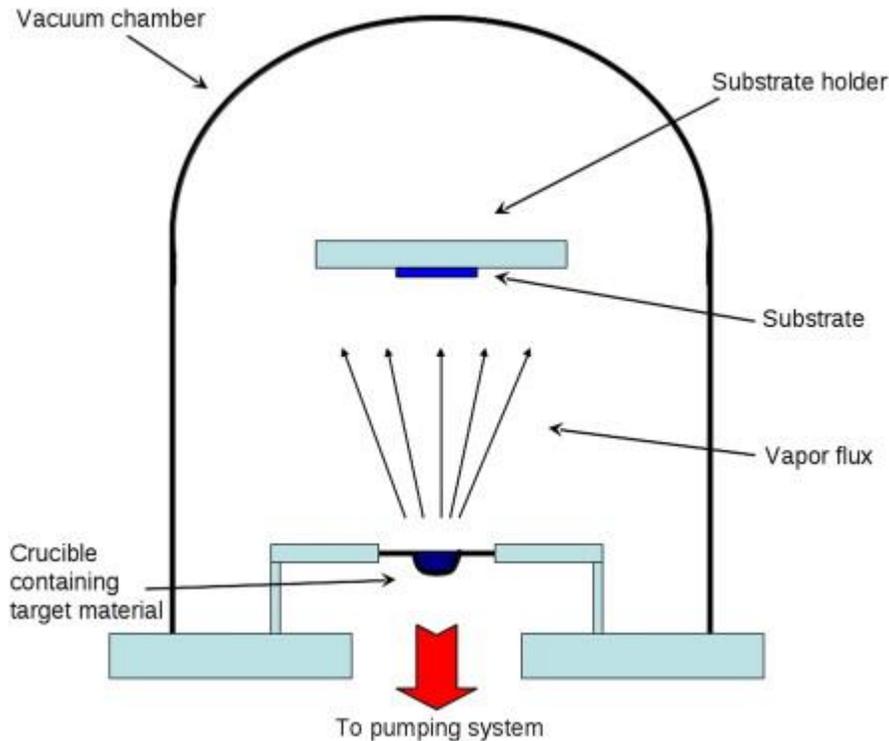
- Reazione chimica sulla superficie
- Impurità presenti nei film depositi
- Bassa conducibilità
- Difficile deporre leghe

Deposizione di film sottili



Deposizione di film sottili : Evaporazione

Del materiale solido è **riscaldato a temperature tali da indurne la evaporazione**

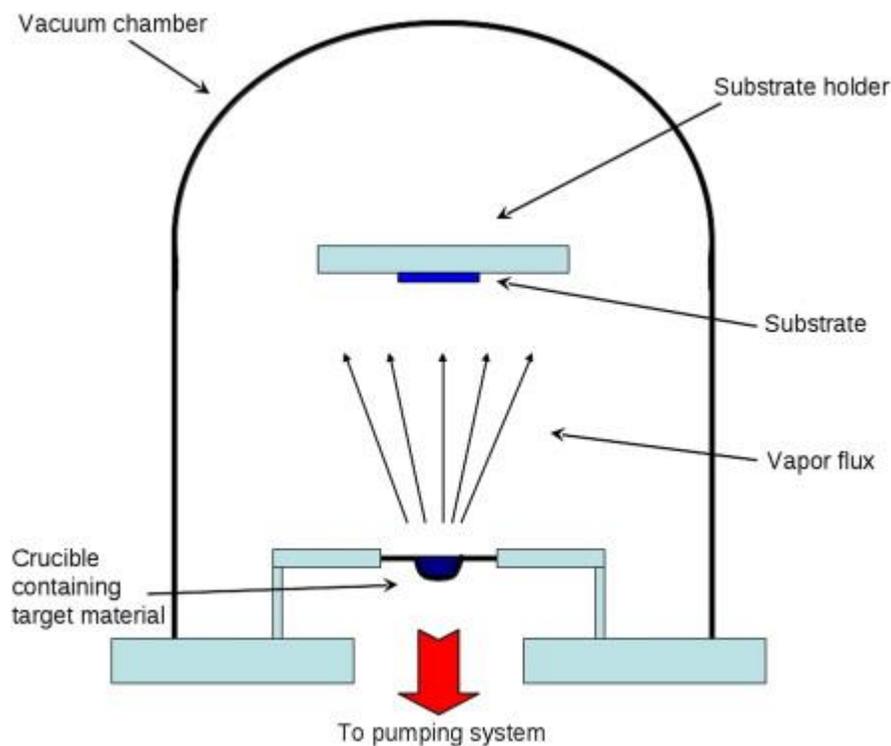


Il vapore condensa su substrato freddo
La frazione di molecole in fase vapore che subiscono collisioni con il gas (residuo) nella camera di deposizione è proporzionale a

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

dove d è la distanza percorsa dalla molecola e l il cammino libero medio.

Deposizione di film sottili : Evaporazione



Il flusso di materiale evaporato (molecole su $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) da superficie pulite di area unitaria è dato dalla relazione di Langmiur:

$$N_e = 3,513 * 10^{22} p_e \sqrt{\frac{1}{MT}}$$

Dove p_e è la pressione vapore espressa in torr, con M il peso molecolare e T la temperatura assoluta

La velocità di deposizione dipenda:

- dalla geometria della sorgente,
- dalla posizione sorgente substrato,
- dal coefficiente di condensazione.

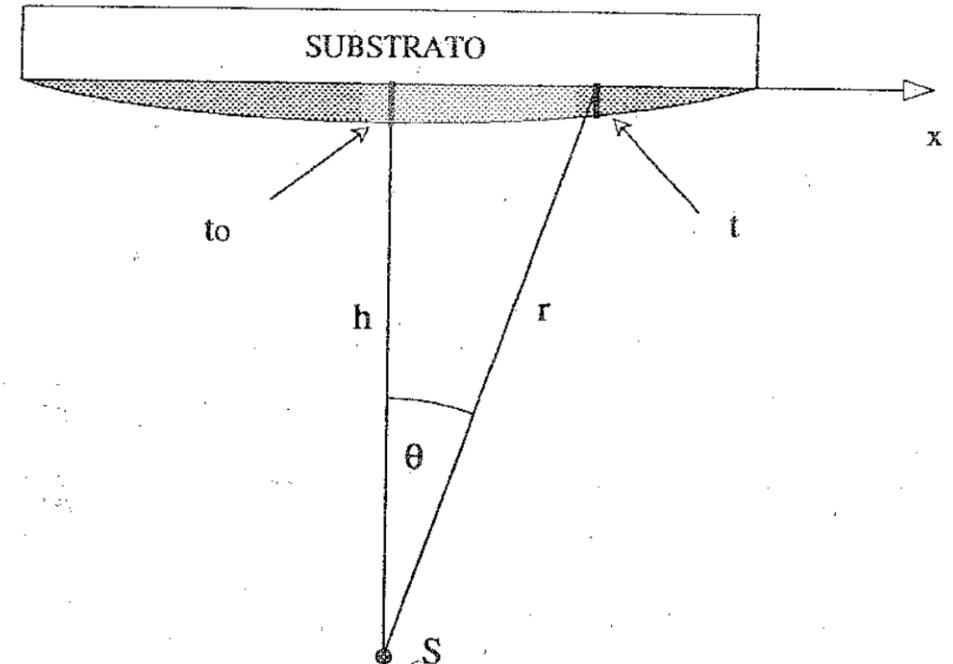
Deposizione di film sottili : Evaporazione

Per sorgenti di piccola area Ne varia come

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

Lo spessore in funzione di x è dato da:

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



Deposizione di film sottili : Evaporazione

- Le sorgenti termiche sono in genere composte da materiali refrattari come **W, Mo, Ta, Nb** che vengono riscaldati per effetto joule (filamenti)
- In genere il crogiolo è riempito col materiale da depositare e viene portato alla temperatura di sublimazione (Ovviamente la scelta del crogiolo e del materiale da depositare dipende dalla temperatura di sublimazione di quest'ultimo)
- **In genere il tungsteno ha al suo interno tracce di sodio che come si sa è un contaminante quindi non sempre viene scelto**

Deposizione di film sottili : Evaporazione

I componenti delle leghe evaporano a **diverse velocità ed a pressioni diverse**

- Quello che si deposita non sempre è la lega stessa ma gli elementi della lega stessa che presentano forme strane e non riproducibili

Per determinare il rapporto tra i flussi di evaporazione tra due componenti si considera che la pressione parziale di vapore di ogni componente è proporzionale alla loro concentrazione:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{C_a P_a}{C_b P_b} \sqrt{\frac{M_b}{M_a}}$$

N.B. equazione solo indicativa e necessita di correzioni empiriche per i diversi composti

Per ottenere film multicomponenti conviene evaporare ciascun componente da un crogiolo diverso controllando così in modo migliore ciascuna evaporazione

Deposizione di film sottili : Evaporazione

Evaporazione flash: si fanno cadere dei micrograni del materiale da depositare sulla sorgente già calda che genera così degli spruzzi di materiale da depositare non sempre nella forma e posizione voluta;

Evaporazione ad arco: è utilizzata per evaporare metalli refrattari; si impiega un arco che scocca tra due elettrodi per far evaporare il materiale. Il sistema è scarsamente riproducibile

Riscaldamento laser: con tale sistema si può portare la T fino a 20000°C con impulsi laser di 2-4ms

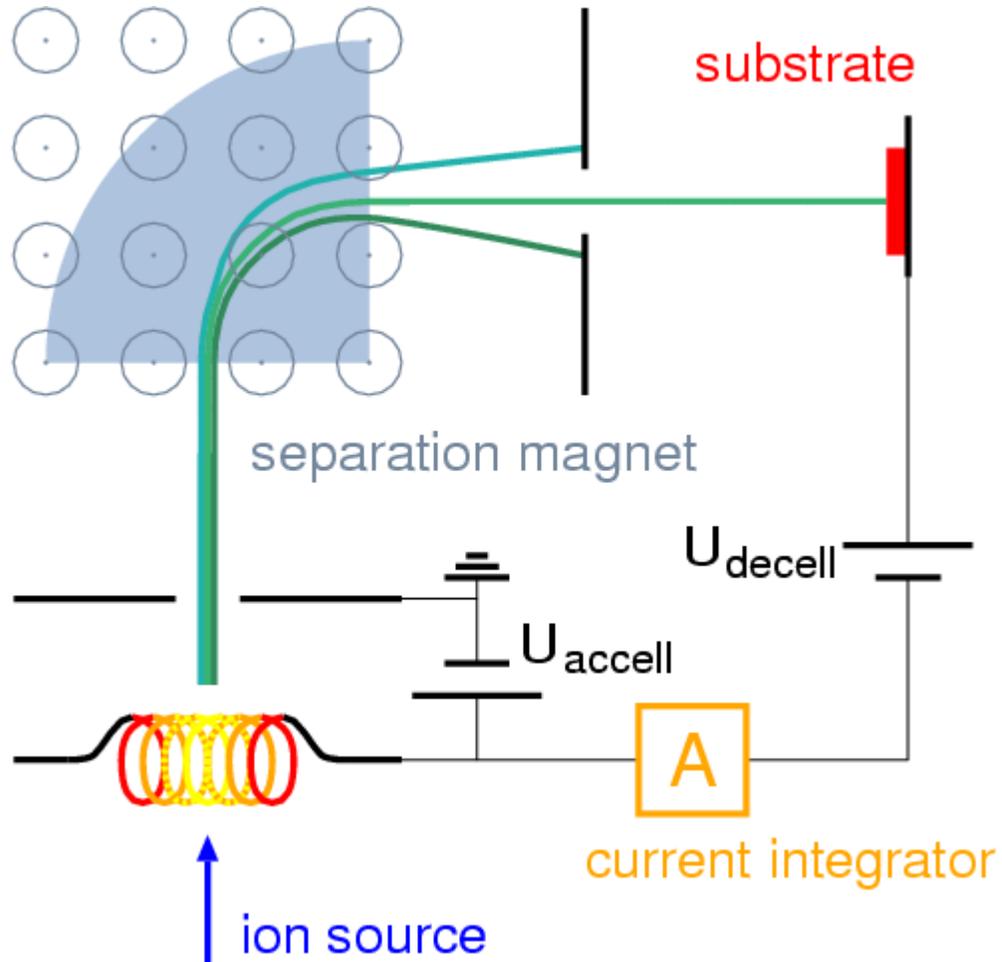
Deposizione di film sottili : Evaporazione

I maggiori **limiti** della evaporazione con sorgente termica sono:

- la possibilità di inquinamento con vapore con atomi provenienti dal crogiolo
- la limitazione alla potenza applicabile al crogiolo stesso;

Questi limiti possono essere superati riscaldando il materiale da evaporare con un bombardamento di elettroni

Deposizione di film sottili : Ion Beam

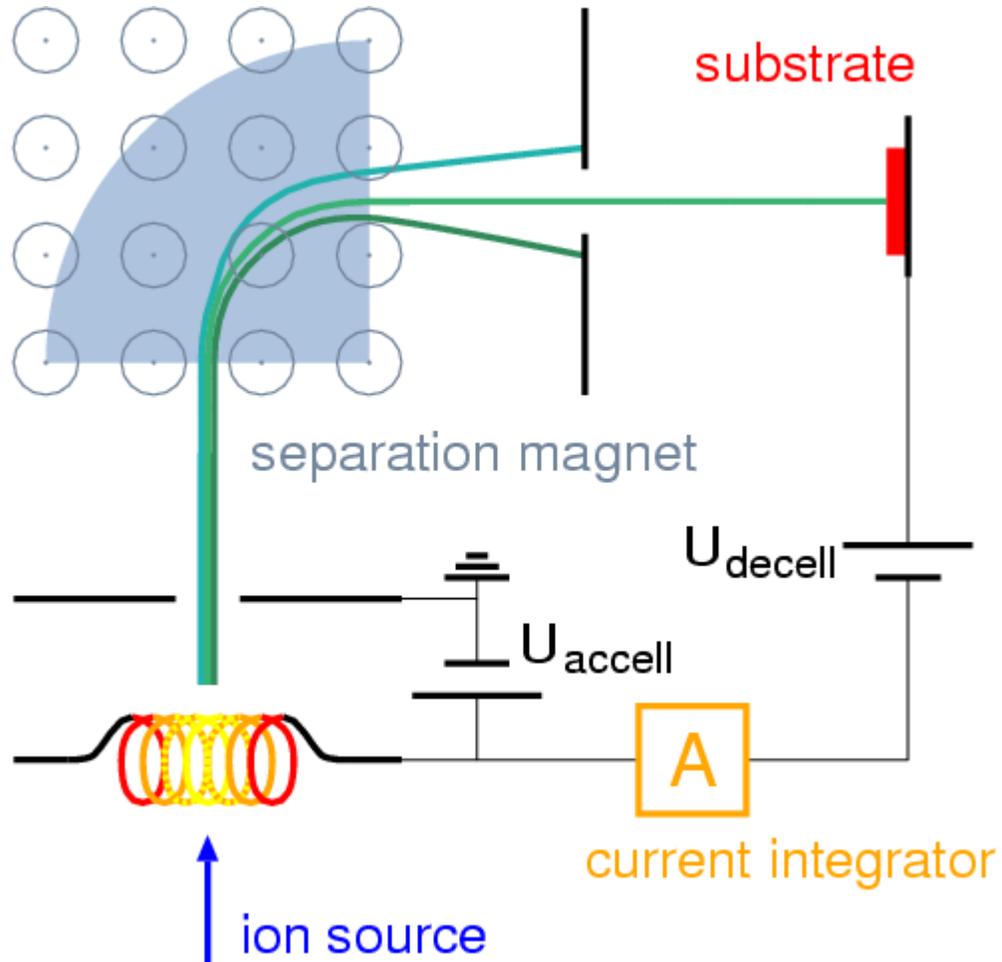


Una tipica sorgente è composta da

- Un filamento alimentato a bassa tensione 6-12 V ed alta corrente
- Un campo magnetico permanente
- Una tensione di accelerazione (fino a 20 kV)

Gli elettroni accelerati vengono focalizzati dal campo magnetico sul materiale da evaporare.

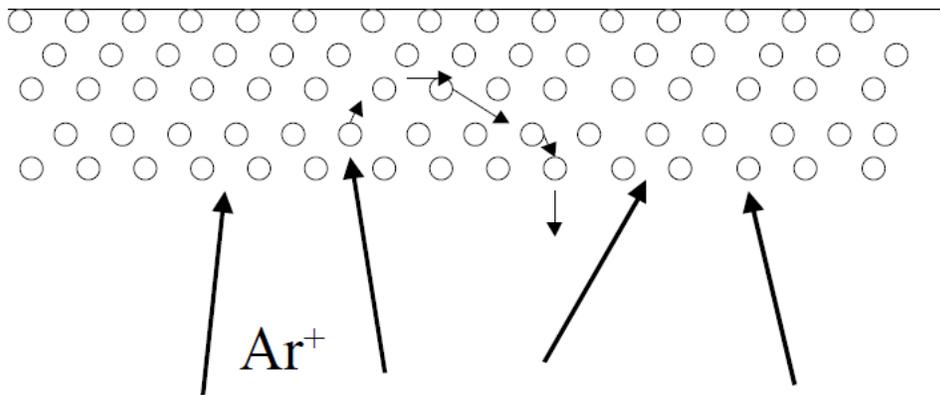
Deposizione di film sottili : Ion Beam



- Devono essere prese precauzioni per evitare scariche dovute a scarso vuoto
- Si possono verificare spruzzamenti di materiale fuso da parte del vapore creato internamente.
 - Questo inconveniente può essere evitato regolando l'energia del fascio e lasciando riscaldare gradualmente il bersaglio

Deposizione di film sottili : Sputtering

Lo sputtering è il fenomeno di espulsione degli atomi da un bersaglio bombardato da particelle energetiche tipo ioni.



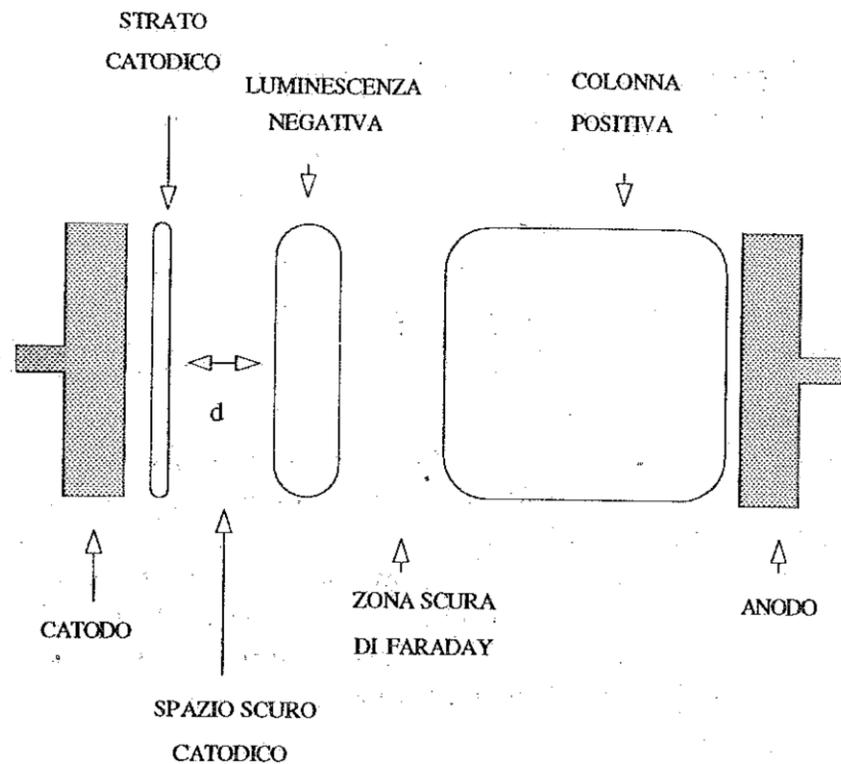
Si definisce resa di sputtering il numero medio di atomi emessi per ione incidente.

Ovviamente inizialmente più l'energia dello ione aumenta più la resa aumenta fino ad arrivare ad un plateau, dovuta alla eccessiva penetrazione dello ione e la rifusione del materiale.

Le particelle emesse a seguito del bombardamento hanno energie considerevoli e velocità maggiori rispetto al processo di evaporazione termica.

Deposizione di film sottili : Sputtering

Scarica a bagliore

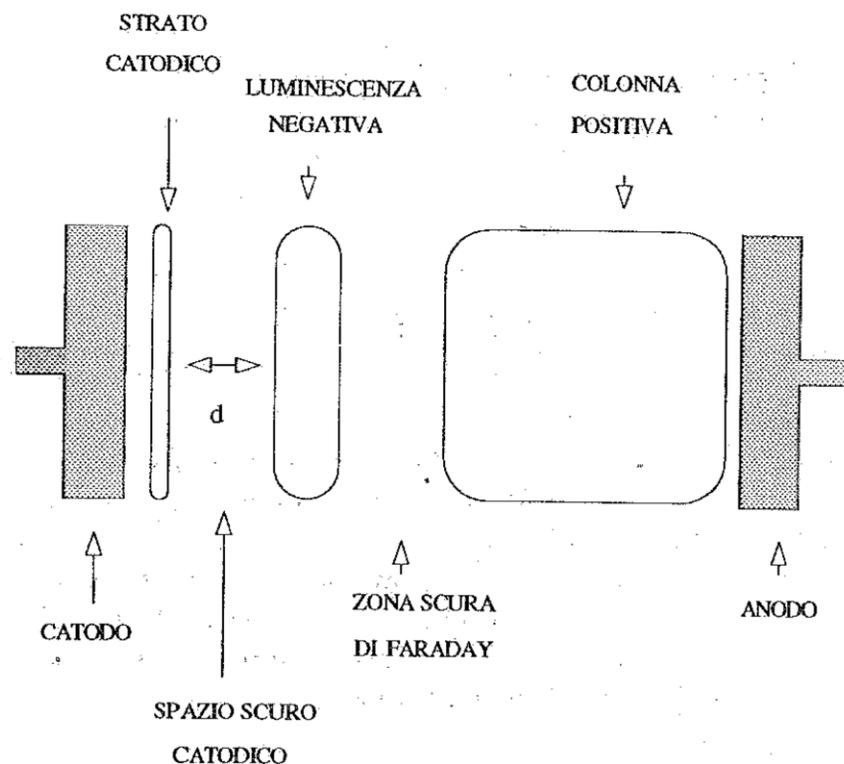


Gli ioni per lo sputtering possono essere facilmente ottenuti da una scarica a bagliore in un gas a bassa pressione in una struttura a diodo alimentato in corrente continua.

- La caduta di tensione maggiore si ha nella zona catodica dove si ha la maggiore accelerazione di ioni positivi e di elettroni nella direzione opposta.
- Gli ioni che colpiscono il catodo produrranno sputtering catodico e anche gli elettroni secondari che contribuiscono a sostenere la carica

Deposizione di film sottili : Sputtering

Scarica a bagliore



La resa di sputtering catodico raggiunge rapidamente un limite dovuto alle collisioni degli atomi sputterati con gli ioni incidenti.

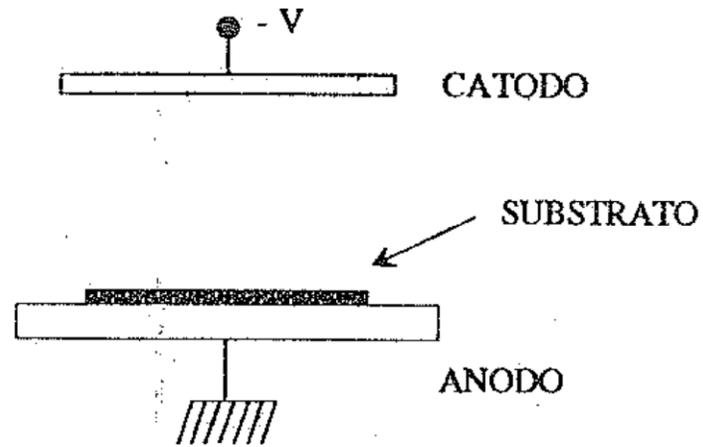
Pressioni tipiche 10 mTorr

Necessario raffreddare il catodo

Si hanno problemi di contaminazione:

- degassaggio della camera di sputtering provocato dal riscaldamento
- decomposizione di vapori di olio dovuto a correnti di ritorno delle pompe a diffusione

Deposizione di film sottili : Sputtering



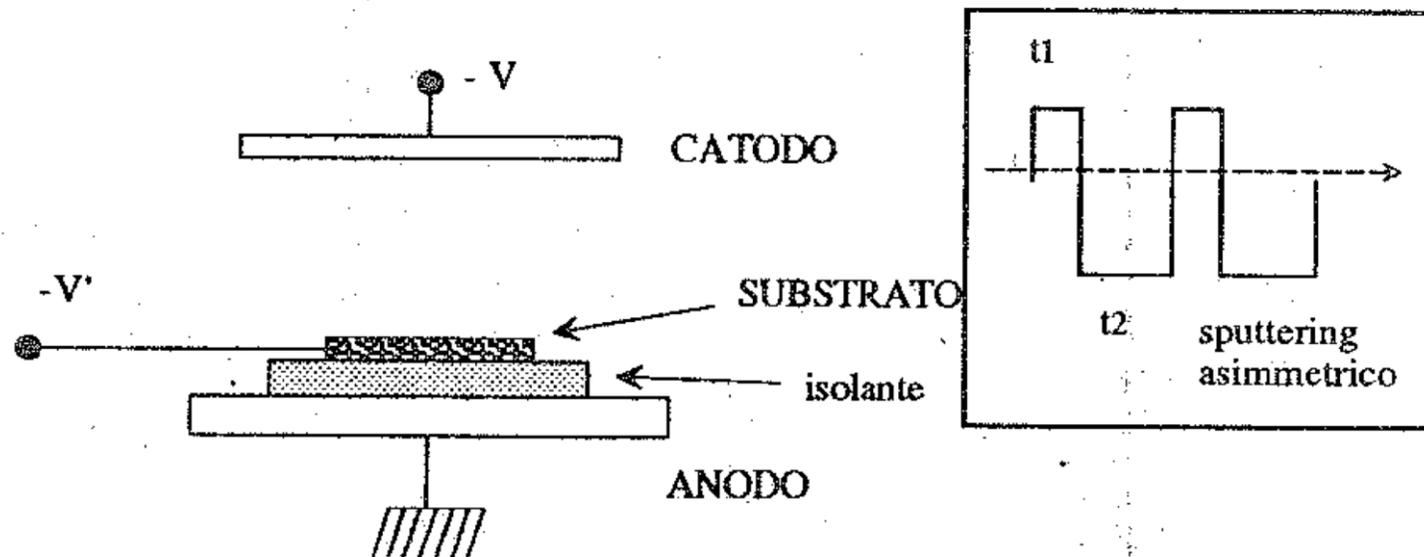
Nello **sputtering con “bias”** il substrato è tenuto a una tensione negativa in modo che sia bombardato anch'esso da ioni che operano un ciclo continuo di pulizia favorendo il desorbimento di impurezze.

Deposizione di film sottili : Sputtering

Una variante di questo è il così detto **sputtering asimmetrico** in cui catodo ed anodo cambiano di ruolo a causa della alimentazione alternata del catodo

- il tempo t_1 di scambio serve per pulire il substrato
- il tempo t_2 è quello di sputtering

N.B. affinché si abbia una crescita netta del film da deporre deve essere che $t_2 > t_1$



Deposizione di film sottili : Sputtering

Sputtering a bassa pressione

Alcune delle ragioni che spingono a tentare di diminuire la pressione del gas (che nello sputtering a diodo è dell'ordine delle decine di mTorr) sono

- Diminuire la quantità di gas intrappolato nel film
- Limitare l'influenza del gas sul cammino delle particelle sputterate

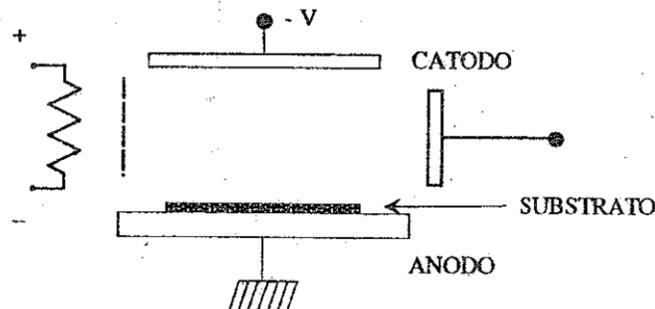
Questo obiettivo può essere ottenuto senza abbattere la resa di sputtering

- Aumentando l'efficienza di ionizzazione
- Aumentando il numero di elettroni nel plasma
- Utilizzando una sorgente di ioni

Deposizione di film sottili : Sputtering

Sputtering a bassa pressione

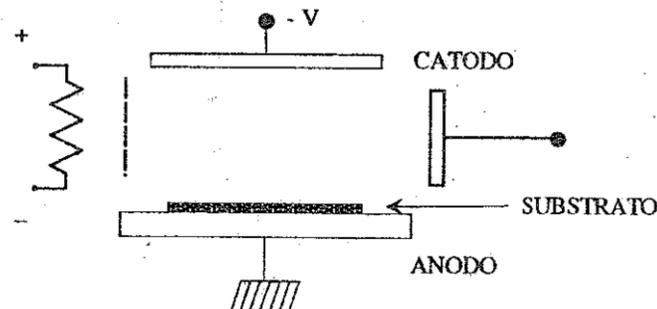
- Utilizzando un **campo magnetico trasverso** che aumenta la lunghezza della traiettoria dell'elettrone del gas e la probabilità che incida su un atomo di gas ionizzandolo; aumento dell'efficienza di ionizzazione e diminuzione della pressione del gas.
- Elettroni ausiliari prodotti per effetto termoionico da un filamento riscaldato ed accelerati da un terzo elettrodo che li inietta nel gas; questa configurazione prende il nome di **sputtering a triodo** consente di raggiungere velocità di deposizione di metalli nobili fino a 20 Å/minuto ad una pressione di 1 mTorr.
- Produzione di ioni in una camera separata ed iniezione nella camera di sputtering con sistemi di accelerazione opportuni. Un sistema simile viene chiamato **Ion Beam sputtering** si possono raggiungere velocità di crescita di 40 Å/min



Deposizione di film sottili : Sputtering

Sputtering a bassa pressione

- Utilizzando un **campo magnetico trasverso** che aumenta la lunghezza della traiettoria dell'elettrone del gas e la probabilità che incida su un atomo di gas ionizzandolo; aumento dell'efficienza di ionizzazione e diminuzione della pressione del gas.
- Elettroni ausiliari prodotti per effetto termoionico da un filamento riscaldato ed accelerati da un terzo elettrodo che li inietta nel gas; questa configurazione prende il nome di **sputtering a triodo** consente di raggiungere velocità di deposizione di metalli nobili fino a 20 Å/minuto ad una pressione di 1 mTorr.
- Produzione di ioni in una camera separata ed iniezione nella camera di sputtering con sistemi di accelerazione opportuni. Un sistema simile viene chiamato **Ion Beam sputtering** si possono raggiungere velocità di crescita di 40 Å/min



Deposizione di film sottili

Film conduttori

I film conduttori usati in microelettronica (qualunque sia la tecnica con la quale vengono deposti) devono avere i seguenti requisiti:

- **buona aderenza al substrato**
- **elevata conducibilità**
- **resistenza alle elettromigrazione**
- **non interagire con il substrato**
- **non essere contaminante (come l'oro che ha un elevato coefficiente di diffusione nel silicio)**
- **essere facilmente litografabile**

Deposizione di film sottili

Film conduttori

La struttura del film deposto, sia mediante evaporazione sia mediante sputtering, dipende:

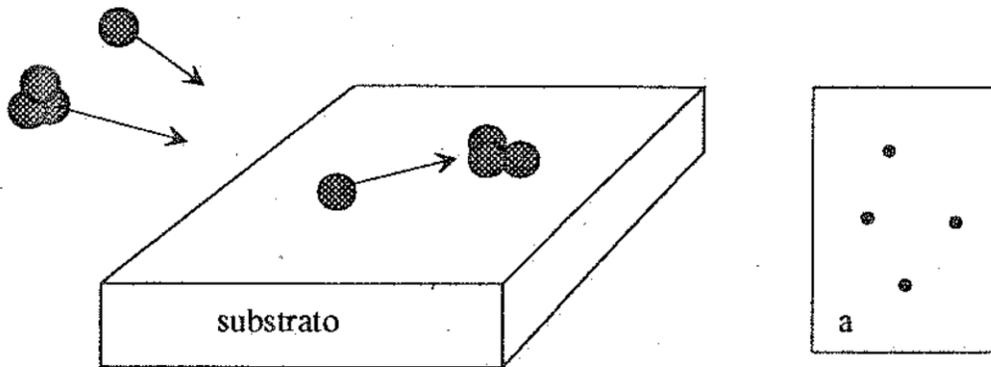
- dalla velocità di deposizione
- dal tipo di substrato
- dalla temperatura del substrato
- della pulizia del substrato
- dalla composizione dell'atmosfera residua nella camera di deposizione

Deposizione di film sottili

Film conduttori

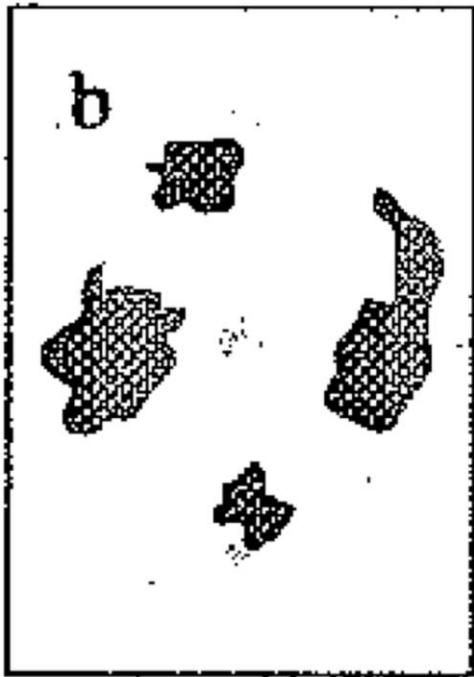
FASE 1

Un atomo o una molecola che giunge dalla sorgente sul substrato può rievaporare (dopo un tempo molto breve) oppure, dopo aver perso la componente della quantità di moto in direzione normale al substrato, muoversi su di esso alla ricerca di un minimo di energia



Deposizione di film sottili

Film conduttori



FASE 2

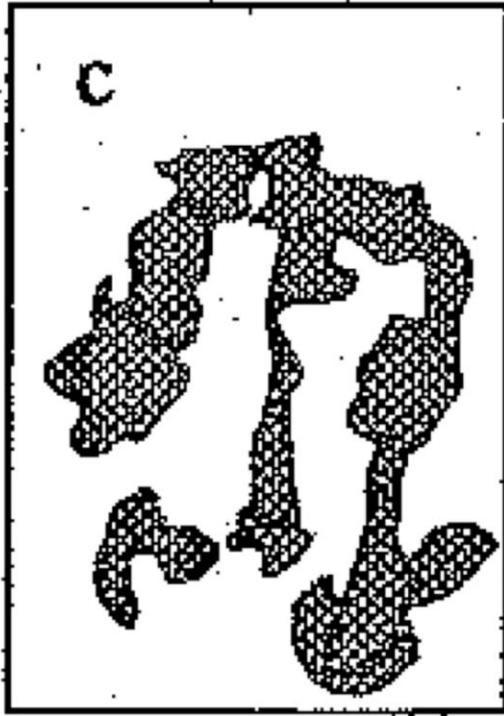
La posizione di riposo agisce come nucleo di attrazione per altri atomi o molecole della stessa specie.

In questo punto si forma un nucleo cristallino (grano) la cui orientazione dipende sia dal mismatch reticolare tra materiale deposto e substrato, che dalle condizioni locali del substrato.

La struttura iniziale del film è dunque una struttura discontinua isole

Deposizione di film sottili

Film conduttori

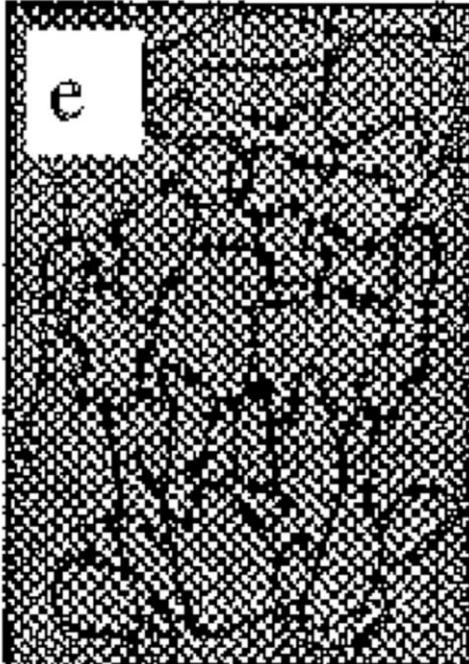


FASE 3

Con il procedere della deposizione, le dimensioni dei grani aumentano dando luogo ad una struttura a rete costituita da grani connessi tra di loro. Tale struttura non copre ancora interamente il substrato

Deposizione di film sottili

Film conduttori

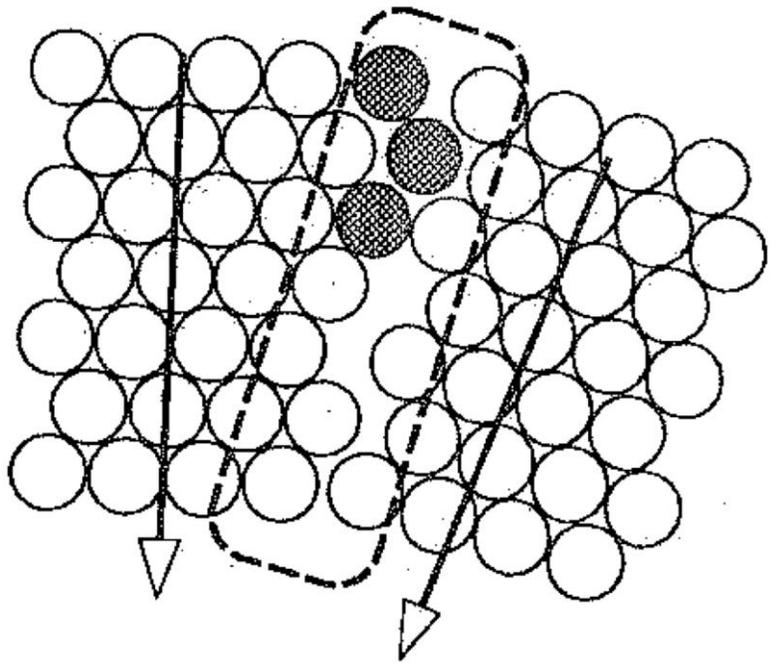


FASE 4

I grani esistenti aumentano le loro dimensioni e si formano nuovi grani. La struttura del film diviene continua

Deposizione di film sottili

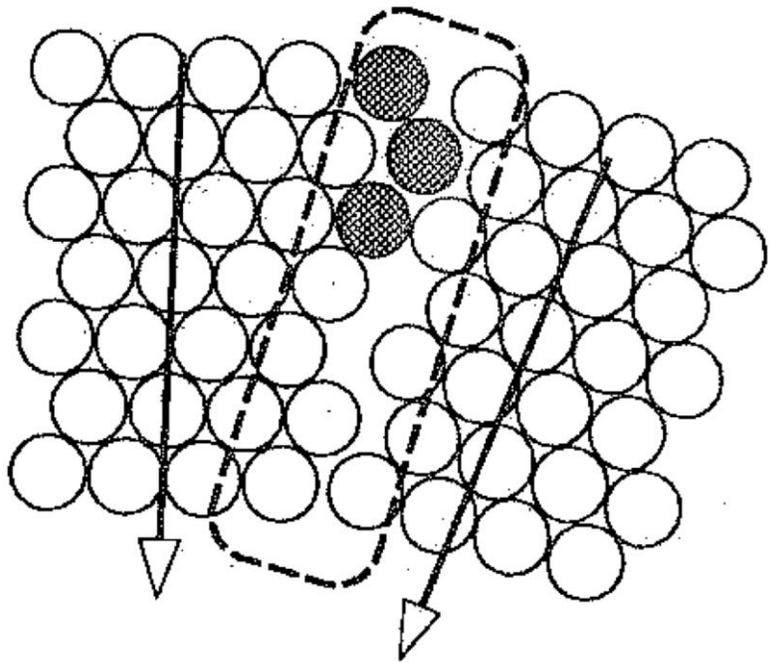
Film conduttori



- Il film realizzato non è né monocristallino né amorfo ma è costituito da **grani cristallini con orientazione diversa** a contatto fra loro.
- La regione di contatto caratterizzata da una disposizione disordinata degli atomi prende il nome di bordo di grano.

Deposizione di film sottili

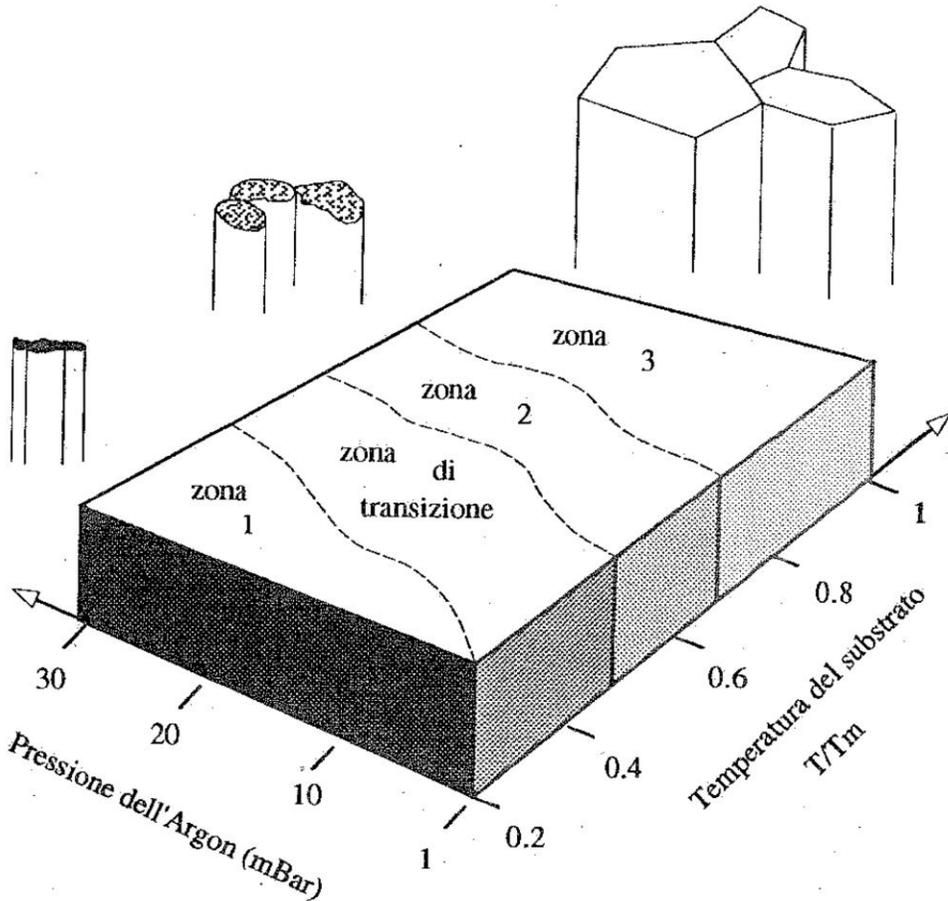
Film conduttori



- La natura policristallina del film è causa di fenomeni come elettromigrazione (diffusione lungo i bordi di grano) che condizionano l'affidabilità dei circuiti integrati
- Inoltre i bordi di grano agiscono come centri di scattering che riducono il valore della mobilità e quindi della conducibilità del film policristallino

Deposizione di film sottili

Film conduttori



Le dimensioni medie dei grani dipendono dalla velocità di deposizione e dalla temperatura del substrato.

Indicando con T la temperatura del substrato e con T_m la temperatura di fusione del materiale deposto, la struttura del film dipende dal rapporto di queste due temperature e dalla pressione dell'Argon

Deposizione di film sottili : Sputtering

Esempio: Stress Meccanici

Un circuito integrato è costituito da materiali diversi in contatto fra loro che hanno non solo proprietà elettriche diverse (metalli, semiconduttori e isolanti) ma anche proprietà meccaniche diverse

Consideriamo un film di alluminio posto su un substrato di silicio e supponiamo che alla temperatura T_0 non ci sia uno stato tensionale tra i due film

Il coefficiente di dilatazione lineare di una materiale è definito dalla relazione:

$$l_i(T) = l_{0i}(T_0)(1 + \alpha_i(T - T_0))$$

Deposizione di film sottili

Esempio: Stress Meccanici

Il coefficiente di dilatazione lineare di una materiale è definito dalla relazione:

$$l_i(T) = l_{0i}(T_0)(1 + \alpha_i(T - T_0))$$

Dove l_i, l_{0i} rappresentano le lunghezze a T e T_0 . Considerando che:

$$\alpha(Al) = 23,6 * 10^{-6} K^{-1}, \alpha(Si) = 3,6 * 10^{-6} K^{-1}$$

Deposizione di film sottili

Esempio: Stress Meccanici

Alla temperatura T avremo sicuramente uno stato tensionale dovuto alla differenza di allungamento

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_2(T - T_0) - \alpha_1(T - T_0) = \frac{T^*}{E}$$

Dove E è il modulo elastico del film e T^* ha le dimensioni di una forza per unità di superficie.

$$T^* = E(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T$$

Il segno di T mi dice se mi trovo in uno stato di trazione o compressione.

Se il valore di T^* supera il limite di elasticità, lo stato tensionale può dare origine a difetti

Deposizione di film sottili

Esempio di applicazione : Siliciuri

Sono materiali che presentano un metallo legato con silicio

M_2Si (Pd, Pt, Co)

MSi (Ni Pd Pt Ti)

MSi_2 (Mo Ta Ti W)

Questi presentano alto punto di fusione (1500-2100 °C) e bassa resistività (13 – 100 $\mu\Omega$ * cm) e stabilità fino a temperature dell'ordine di 1000 °C

Deposizione di film sottili

Esempio di applicazione : Siliciuri

I materiali più comunemente usati come interconnessioni nei circuiti integrati sono **l'alluminio il polisilicio**. Quest'ultimo (poly) non è altro che silicio in forma policristallina; la resistività del poly è compresa nell'intervallo 750-1000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ed è quindi assai elevata rispetto a quella dell'alluminio.

- Ad esempio, nei mos, il materiale del gate è il poly ma, all'aumentare del livello di integrazione e diminuendo le dimensioni di tutti i componenti del circuito integrato, i valori di resistenza risultanti diventano troppo elevati e danno luogo a costanti di tempo RC inaccettabili (spessore di poly di 2000 Å genera una resistenza di strato 20 Ω per quadro).

Deposizione di film sottili

Esempio di applicazione : Siliciuri

Poiché non è possibile utilizzare l'alluminio (punto di fusione 660°C) e poiché è desiderabile non cambiare la tecnica per la realizzazione del gate, il poli viene accoppiato con i siliciuri che hanno una bassa resistività

- Si depone il poly
- Si depone su questo uno strato di metallo refrattario di spessore opportuno
- Si fa avvenire la reazione (mediante una annealing termico) che converte gran parte del poly in siliciuro lasciando inalterato un sottile strato di poly attaccato all'ossido di gate

Il risultato è un film a doppio strato in cui il siliciuro fa da resistenza di shunt per il poly