

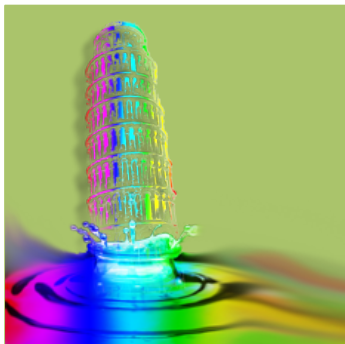
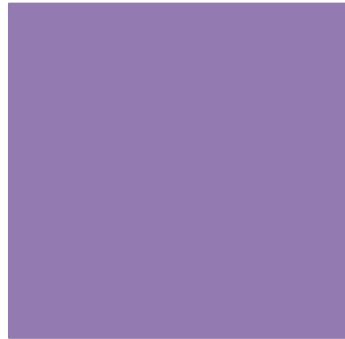


CENTRO E. PIAGGIO

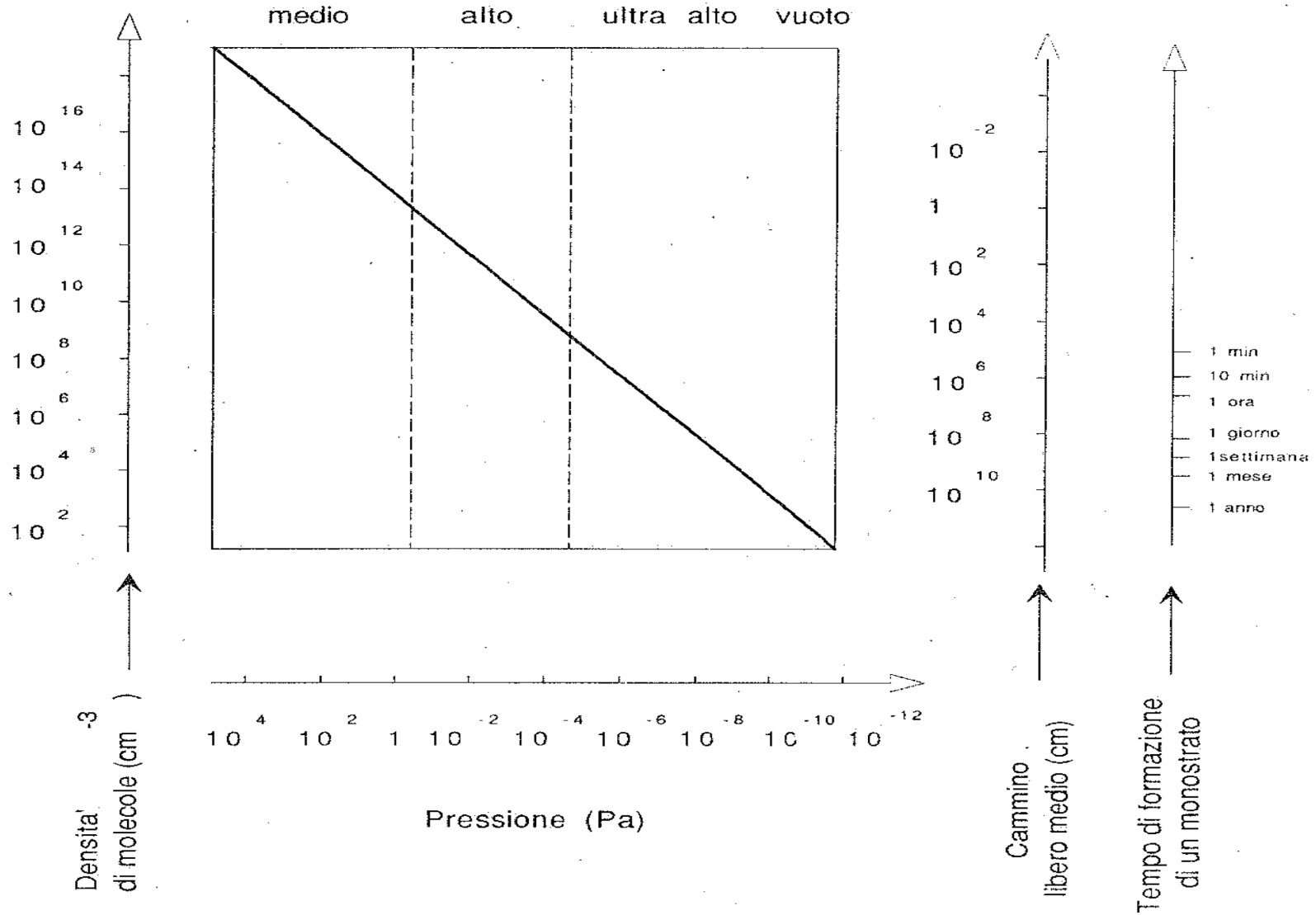
Bioengineering and Robotics Research Center

Deposizione di film sottili

G. Vozzi



Sistemi di Vuoto



Sistemi di Vuoto

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

Lo strato che si forma è uno strato non voluto perché composto da atomi e molecole presenti nell'ambiente di lavoro.

Quindi è uno strato di base contaminante non desiderato.

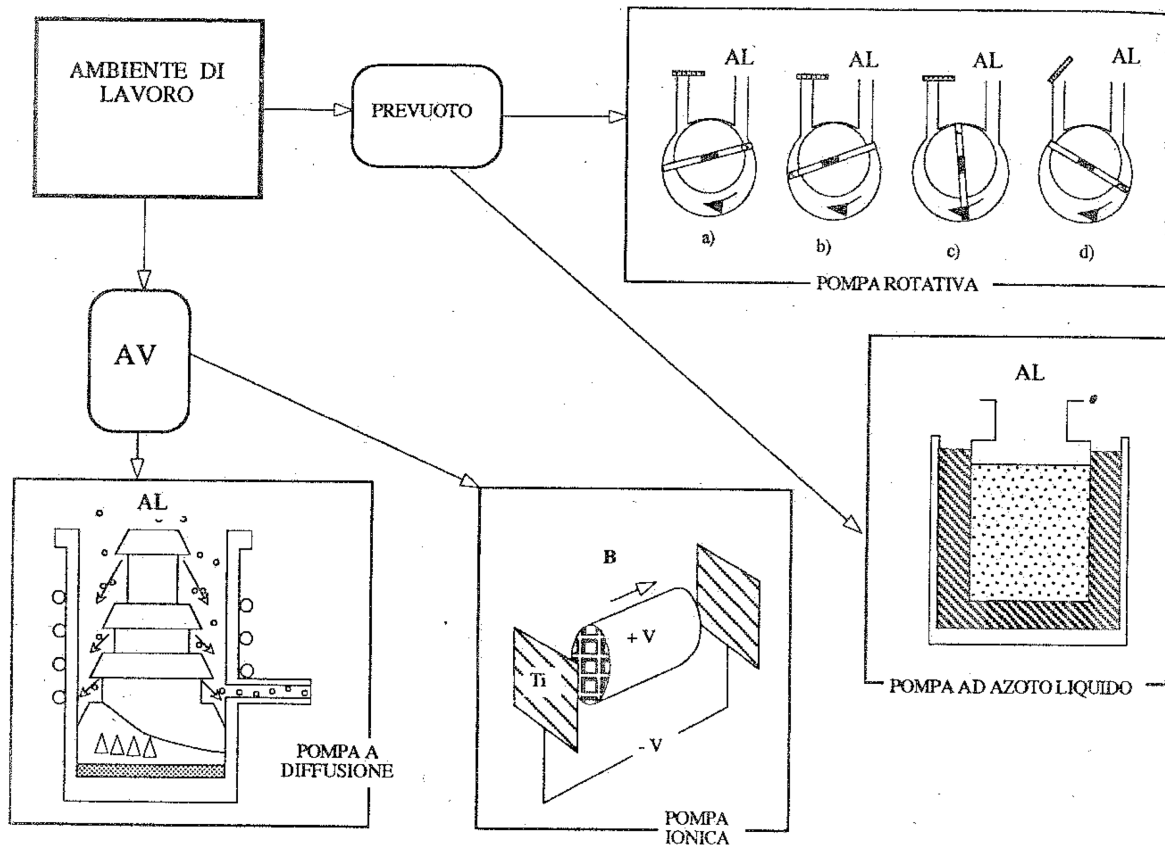
IL livello di vuoto ad esempio nel processo di metallizzazione (per la creazione di un contatto) determina la tipologia e la qualità del contatto.

Livelli di vuoto

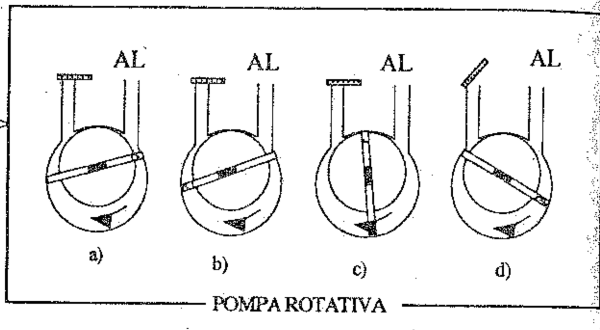
- Vuoto medio : $1-10^{-3}$ torr
- Alto vuoto: $10^{-3} - 10^{-6}$ torr
- Ultra Alto vuoto: $10^{-6} - 10^{-13}$ torr

Sistemi di Vuoto

Prima va fatto il prevuoto che oscilla tra 10^{-2} e $5 \cdot 10^{-3}$ torr e poi si opera il vuoto finale. Il prevuoto viene effettuato con una pompa meccanica rotativa.



Sistemi di Vuoto

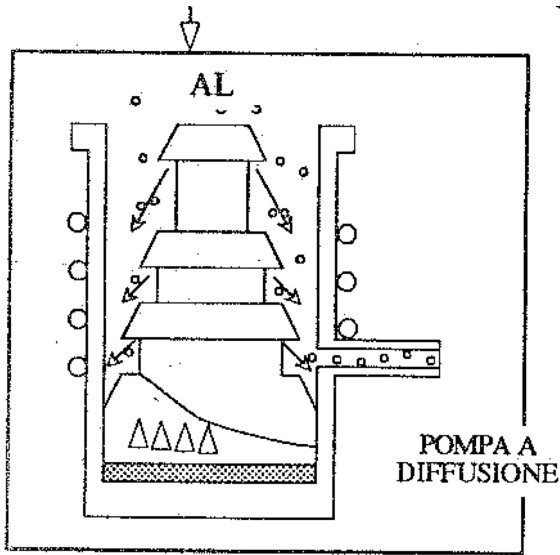


- 1) Aspirazione dall'ambiente di lavoro
- 2) Chiusura tra ambiente di lavoro e camera pompa
- 3) Compressione
- 4) Scarico attraverso valvola unidirezionale

Fino a quando la pressione interna alla camera di compressione rimane uguale a quella atmosferica il sistema fa il vuoto dopo di che mantiene solo le perdite.

La pompa è meccanica quindi necessita di lubrificazione delle sue componenti meccaniche che induce comunque un certo inquinamento. Tale inquinamento può essere ridotto con una trappola che blocca i vapori organici.

Sistemi di Vuoto



L'alto vuoto viene compiuto con una pompa a diffusione.

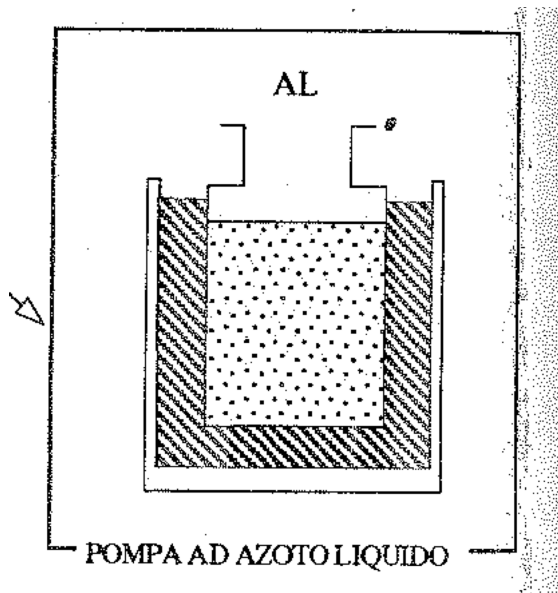
L'olio contenuto nella pompa viene riscaldato fino a circa 200°C. I vapori di olio a causa della temperatura e dei deflettori assumono una velocità tale da comprimere il gas residuo nella pompa verso la pompa rotativa che li butta fuori.

Anche in questo caso i vapori di olio inducono un certo inquinamento, che si riduce con l'uso di trappole poste tra pompa ed ambiente di lavoro.

La pompa è meccanica quindi necessita di lubrificazione delle sue componenti meccaniche che induce comunque un certo inquinamento. Tale inquinamento può essere ridotto con una trappola che blocca i vapori organici.

Con questo sistema si assume un livello di vuoto pari a 10^{-6} torr, che è un livello di vuoto idoneo per i processi metallici.

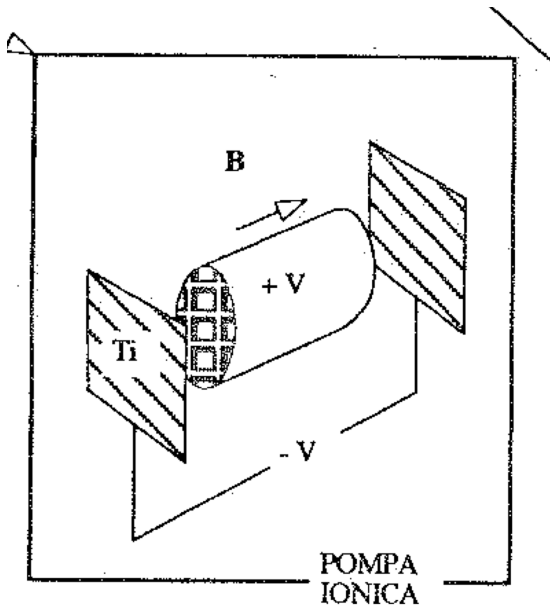
Sistemi di Vuoto



Quando si vogliono minimizzare i livelli di inquinamento si usa la pompa ad azoto liquido. È un contenitore in acciaio inox che contiene al suo interno un materiale molto poroso e microscopico (zeolite) che a temperature basse condensa i gas. La bassa temperatura si ottiene raffreddando l'esterno dello zeolite con azoto liquido (77°K).

Mettendo più pompe in parallelo si ottiene un livello di vuoto pari a 10^{-2} torr.

Sistemi di Vuoto



Per ottenere l'ultra alto vuoto si usa la pompa ionica. Si applica una differenza di potenziale di qualche KV tra due elettrodi sagomati. Un campo magnetico permanente fa compiere alle cariche un percorso a spirale che aumenta le probabilità di collisione tra gli atomi e le molecole di gas residuo. Gli ioni collidono col catodo di titanio che per sputtering vengono emessi, inglobano le molecole residue di gas e ridepositano sull'elettrodo a forma di alverare.

Tutto questo processo richiede qualche giorno per poter essere espletato.

Evaporazione termica

Una volta creato il vuoto nella camera di evaporazione termica il materiale che vogliamo depositare viene riscaldato alla temperatura di evaporazione .

Quindi nella camera ci sono solo gli ioni del metallo o del materiale evaporato visto che è stato eseguito il vuoto. Poiché ovviamente del gas residuo è presente in base al livello di vuoto creato nella camera, il numero di molecole di materiale che collidono con il gas residuo è proporzionale a :

$$\exp^{-\left(\frac{d}{l}\right)}$$

Dove d è la distanza percorsa dalla molecola ed l il cammino libero.

Per conoscere il materiale evaporato da superfici libere pulite e planari vale la legge di Langmuir:

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

La velocità di deposizione dipende dalla geometria della sorgente, posizione sorgente-substrato e dal coefficiente di condensazione.

Evaporazione termica

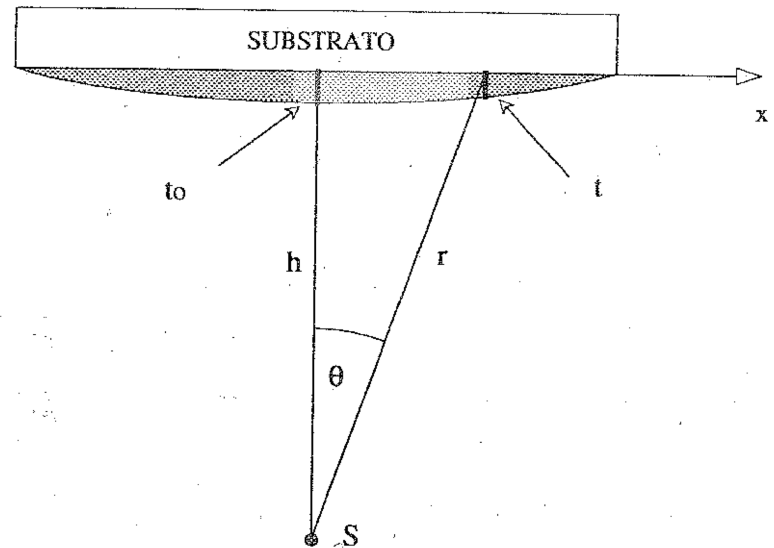
La velocità di deposizione dipende dalla geometria della sorgente, posizione sorgente-substrato e dal coefficiente di condensazione.

Per sorgenti di area piccola N_e varia come

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

Lo spessore del film depositato è pari a:

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



Sorgenti termiche

Le sorgenti termiche in genere sono composte da materiali refrattari come tungsteno, Molibdeno, Tantalio e Niobio, che vengono riscaldati per effetto joule. Si usano anche quarzi o grafite o ossidi. 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.

Evaporazione multipla

I componenti le leghe evaporano ad a diverse velocità ed a pressioni diverse. Questo porta che quello che si deposita non sempre è la lega stessa e può assumere 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, cioè

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{C_a P_a}{C_b P_b} \cdot \sqrt{\left(\frac{M_b}{M_a}\right)}$$

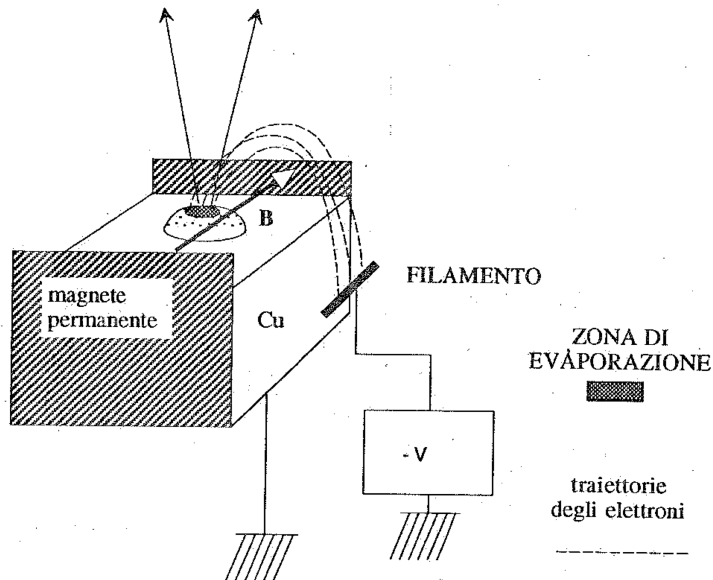
Altre tecniche di evaporazione termica

- 1) 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;
- 2) Evaporazione ad arco:** si impiega un arco che scocca tra due elettrodi per far evaporare il materiale, sistema scarsamente riproducibile
- 3) Riscaldamento laser:** con tale sistema si può portare la temperatura fino a 20000°C con impulsi laser di 2-4 ms

Evaporazione con cannone elettronico

L'utilizzo di una sorgente termica implica la presenza di possibili inquinanti dovuti alla sorgente termica stessa. Tale limite è superato con l'uso di un cannone elettronico che è composto da:

- 1) Un filamento alimentato a bassa tensione (6-12 V) ed alta corrente
- 2) Un campo magnetico permanente
- 3) Un crogiolo di rame raffreddato ad acqua
- 4) Una tensione di accelerazione (fino a 20 KV)



Gli elettroni accelerati vengono focalizzati dal campo magnetico sul materiale da depositare. L'alta conducibilità del rame fa sì che ci sia basso inquinamento.

Evaporazione con cannone elettronico

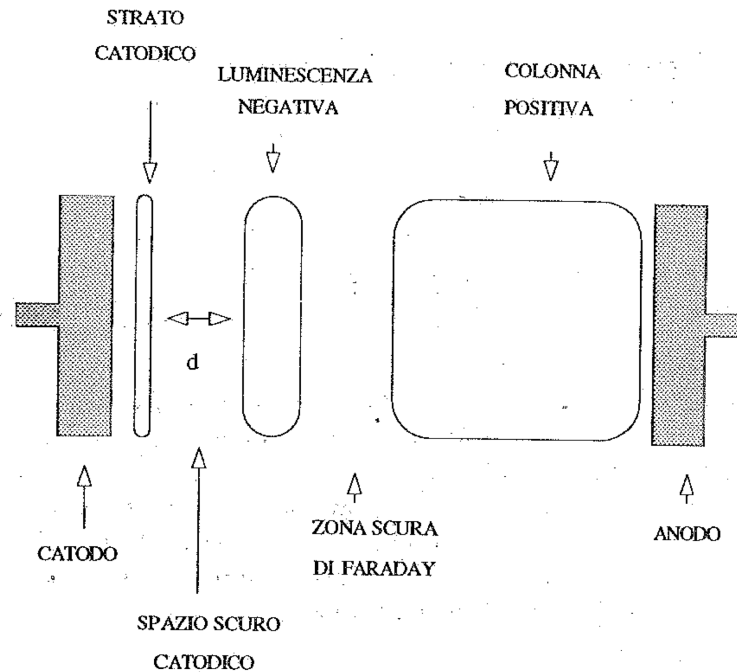


Deposizione per sputtering

Lo sputtering è il fenomeno di espulsione degli atomi da un bersaglio bombardati da particelle energetiche tipo ioni. Se gli ioni sono positivi si ha lo sputtering catodico. 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 per sputtering



Gli ioni per sputtering si ottengono per 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 scura catodica, dove si ha la maggiore accelerazione degli ioni positivi verso il catodo e degli elettroni verso l'anodo. Gli ioni che colpiscono il catodo producono sputtering catodico ed anche elettroni secondari che contribuiscono a formare una carica.

Fattori che influenzano la scarica a bagliore

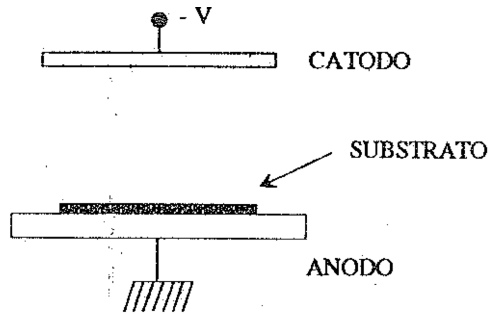
Lo spessore della zona scura catodica è inversamente proporzionale alla pressione del gas. Se si aumenta la pressione del gas aumenta la corrente, diminuisce la caduta di tensione ed aumenta il numero di ioni ma ovviamente diminuisce la loro energia.

Spesso gli ioni incidenti e gli ioni sputterati collidono diminuendo la resa del processo.

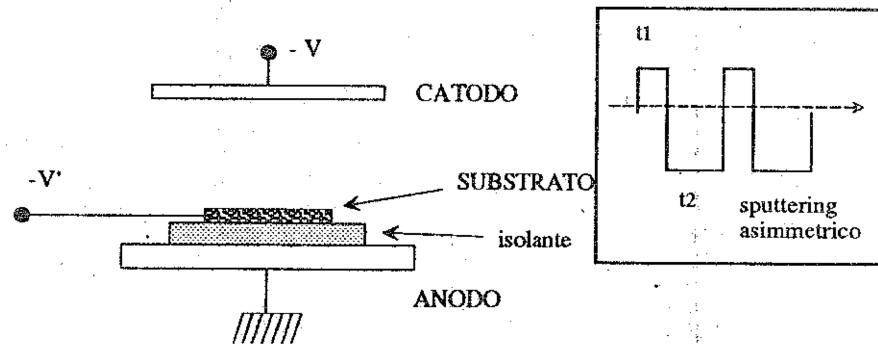
Il catodo è in genere piano ed a causa delle continue collisioni va raffreddato perché si riscalda facilmente.

Le contaminazioni in tale sistema sono dovute alla presenza di aria residua o a ritorni di vapori di olio dovuti alle pompe presenti nel sistema.

Varianti dello sputtering a diodo



Nello sputtering a bias il substrato è tenuto a tensione negativa in modo che anche esso sia bombardato da ioni che operano un ciclo di pulizia delle impurezze. Ci può essere il sistema asimmetrico dove anodo e catodo cambiano ruolo periodicamente in modo da tenerli sempre puliti, affinché si abbia una crescita netta del fil da deporre $t_2 > t_1$



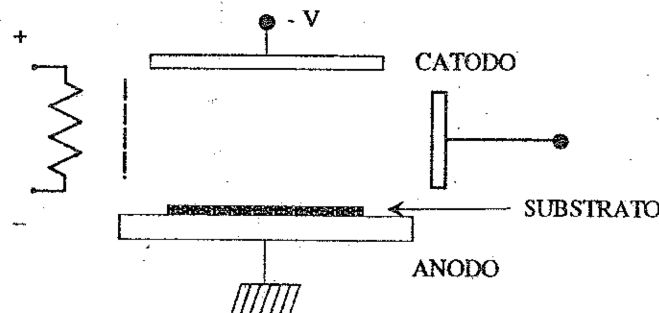
Varianti dello sputtering a diodo

Lo sputtering a bassa pressione.

Esso permette di diminuire il gas intrappolato nel film e limitare le collisioni tra gas e particelle accelerate.

Per fare ciò:

- 1) Si aumenta l'efficienza di ionizzazione
- 2) Si aumenta il numero di elettroni nel plasma
- 3) Si utilizza una sorgente di ioni.
- 4) Si utilizza un campo magnetico trasverso che fa aumentare la lunghezza della traiettoria dell'elettrone del gas e quindi aumenta la probabilità di ionizzazione, diminuendone la sua pressione.
- 5) Elettroni ausiliari possono essere prodotti tramite un filamento riscaldato ed essere accelerati da un terzo elettrodo



Sputtering a radio frequenza

Questo sputtering è in genere usato per la deposizione di materiale isolante, perché altrimenti si depositerebbero troppe cariche e non sarebbe più isolante. Con il sistema a radiofrequenza invece è possibile depositare materiali isolanti perché il bersaglio è periodicamente scaricato a seguito di una inversione di polarità della tensione applicata. Una sorgente a radiofrequenza (tipicamente 13 MHz) può ionizzare un gas a bassa pressione.

Aspetti da considerare con il sistema a RF:

- 1) A causa della diversa mobilità degli ioni e degli elettroni presenti nel gas ionizzato, se la velocità di pilotaggio è maggiore del tempo di transito degli ioni, molti più elettroni raggiungono l'elettrodo durante la semionda positiva degli ioni che arrivano nella semionda negativa. Cioè il plasma è un elemento rettificante.
- 2) In base alla diversa mobilità dei portatori, si deduce che un gas ionizzato è sempre positivo rispetto alle pareti metalliche del contenitore in cui è posto. Infatti in genere per la legge della gabbia di faraday il potenziale delle pareti deve essere nullo quindi si deve generare un potenziale ritardante gli elettroni ed accelerante gli ioni.
- 3) Gli elettrodi presentano aree diverse, il bersaglio (catodo) ha dimensioni minori dell'anodo che in genere è messo a massa.

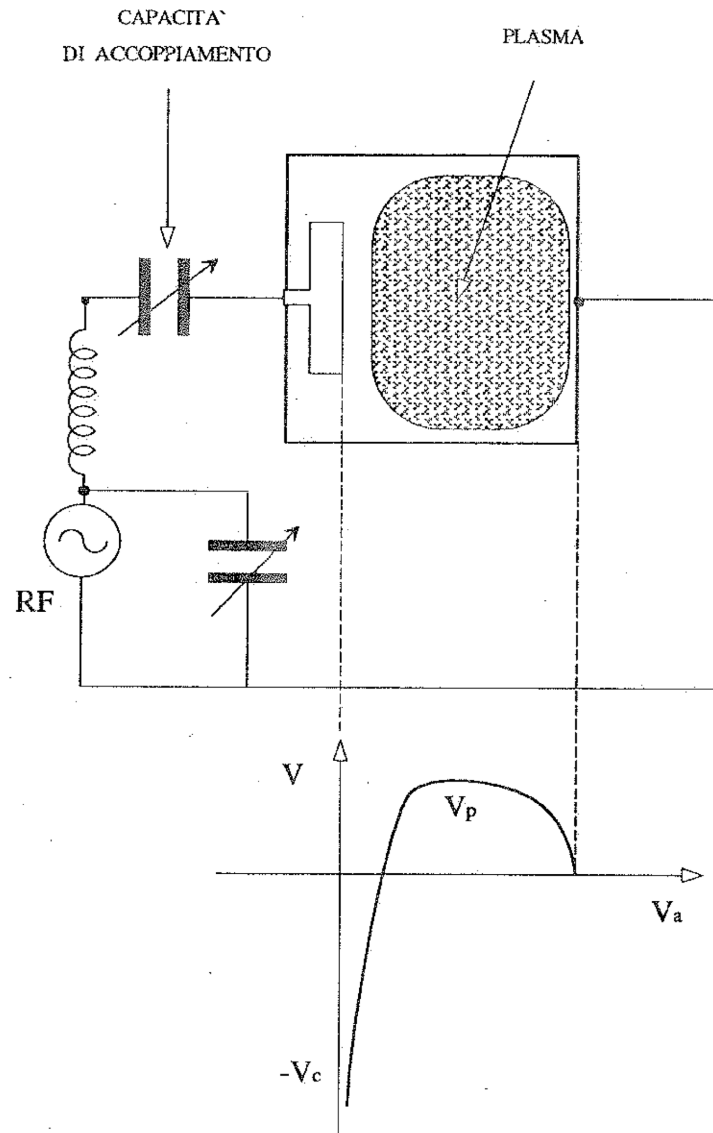
Sputtering a radio frequenza

Questo sputtering è in genere usato per la deposizione di materiale isolante, perché altrimenti si depositerebbero troppe cariche e non sarebbe più isolante. Con il sistema a radiofrequenza invece è possibile depositare materiali isolanti perché il bersaglio è periodicamente scaricato a seguito di una inversione di polarità della tensione applicata. Una sorgente a radiofrequenza (tipicamente 13 MHz) può ionizzare un gas a bassa pressione.

Aspetti da considerare con il sistema a RF:

- 1) A causa della diversa mobilità degli ioni e degli elettroni presenti nel gas ionizzato, se la velocità di pilotaggio è maggiore del tempo di transito degli ioni, molti più elettroni raggiungono l'elettrodo durante la semionda positiva degli ioni che arrivano nella semionda negativa. Cioè il plasma è un elemento rettificante.
- 2) In base alla diversa mobilità dei portatori, si deduce che un gas ionizzato è sempre positivo rispetto alle pareti metalliche del contenitore in cui è posto. Infatti in genere per la legge della gabbia di Faraday il potenziale delle pareti deve essere nullo quindi si deve generare un potenziale ritardante gli elettroni ed accelerante gli ioni.
- 3) Gli elettrodi presentano aree diverse, il bersaglio (catodo) ha dimensioni minori dell'anodo che in genere è messo a massa.

Sputtering a radio frequenza



Sputtering a radio frequenza

Poiché le aree sono diverse il potenziale medio che essi assumono rispetto al gas è diverso. La caduta di tensione sarà maggiore verso il bersaglio.

$$\frac{V_c}{V_a} = \left(\frac{A_a}{A_c} \right)^4$$

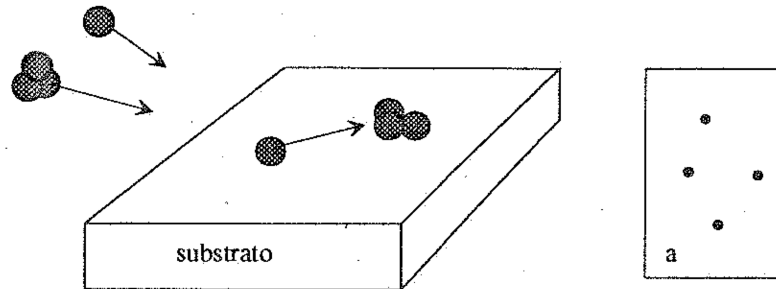
Crescita dei film conduttori

La struttura del film conduttore depositato sia con tecnica di evaporazione che con tecnica sputtering dipende da:

- 1) Velocità di deposizione
- 2) Tipo di substrato
- 3) Temperatura del substrato
- 4) Pulizia del substrato
- 5) Composizione dell'atmosfera residua nella camera di deposizione

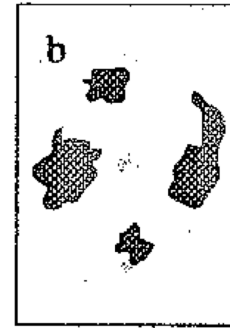
Come si forma il film?

1) Un atomo o molecola giunge sul substrato di deposizione e qui o rievapora se l'energia è tale da permetterglielo dopo un tempo molto breve oppure perde energia sul substrato fino a raggiungere il suo livello minimo di energia e lì si ferma.



Crescita dei film conduttori

2) Una volta fermatosi agisce come nucleo di attrazione per gli altri atomi che o molecole della stessa specie che giungono e si forma quindi un nucleo cristallino o grano. La struttura del reticolo che si forma dipende dalla interazione substrato –atomo e crea delle isole discontinue

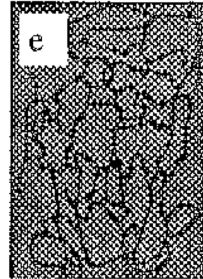
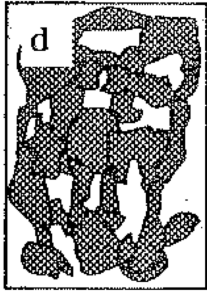


3) Con il procedere delle deposizioni le dimensioni delle isole o grani crescono collegandosi tra di loro

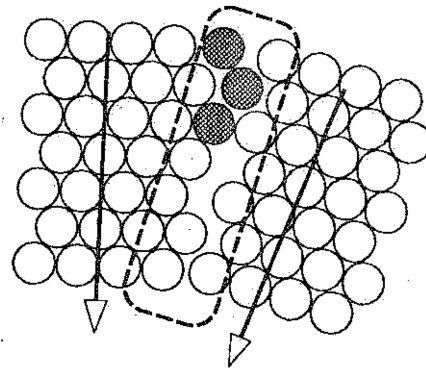


Crescita dei film conduttori

4) Le isole crescono ed il film diventa continuo

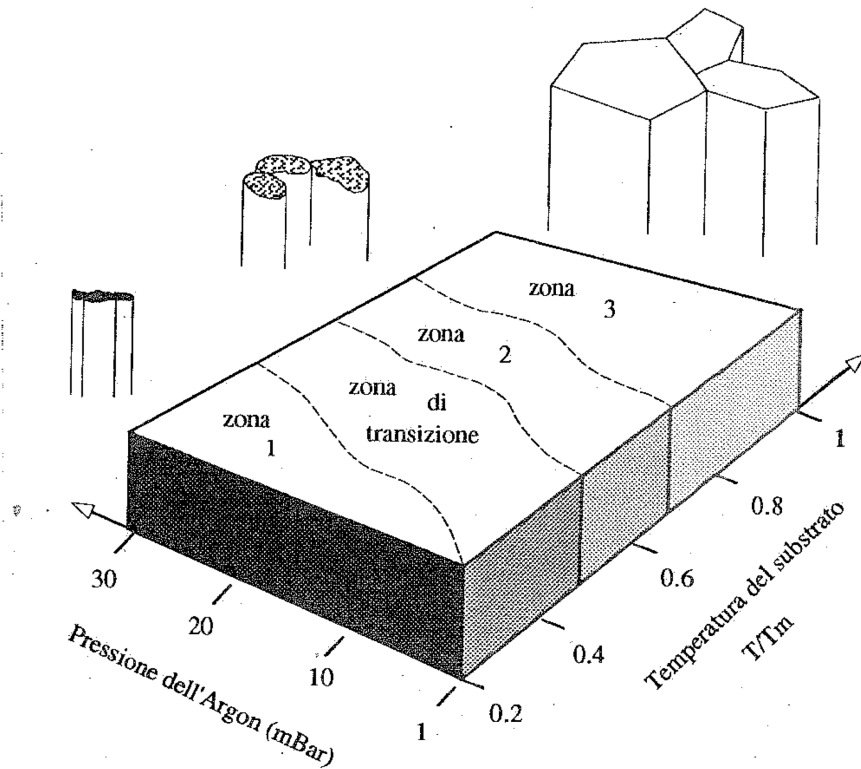


Il film che si ottiene non è né monocristallino né amorfo ma ogni isola ha una sua orientazione o bordo di grano.



Crescita dei film conduttori

La struttura policristallina del film induce fenomeni di scattering, altera la mobilità elettronica e quindi la conducibilità. In genere le loro dimensioni dipendono dalla temperatura del substrato e quella di fusione del materiale depositato. Una volta depositato il materiale tramite annealing si possono far crescere i grani e quindi le isole.



Caratteristiche che deve avere un film conduttore

- 1) Buona adesione al substrato
- 2) Elevata conducibilità
- 3) Resistenza all'elettromigrazione
- 4) Non interagire col substrato
- 5) Non essere contaminante (ad esempio l'oro è un contaminante)
- 6) Essere facilmente litografabile

Siliciuri

I materiali normalmente utilizzati sono l'alluminio ed il polisilicio fortemente drogato.

La resistività del polisilicio è 750-1000 $\mu\Omega$ cm mentre quella dell'alluminio è 2.6 $\mu\Omega$ cm.

Per realizzare strutture integrate molto piccole che non introducano capacità parassite come può fare il polisilicio si usano dei composti che sono a base di metallo e silicio i cosiddetti siliciuri.

Non si ricorre all'alluminio perché ha temperatura di fusione bassa circa 660°C.

Le forme con cui si presentano i siliciuri sono:

- M_2Si (Pt,Co, Pb)
- $M Si$ (Ni,Pt,Ti, Pb)
- $M Si_2$ (Mo,Ta, Ti,W)

L'ultimo gruppo essendo ottenuto con metalli refrattari con altro punto di fusione (1500-2000°C), bassa resistività (13-100 $\mu\Omega$ cm) e stabilità fino a 1000°C sono spesso usati.

Siliciuri

In genere per avere una buona pista metallica di siliciuro

- 1) si deposita sul substrato uno strato di polisilicio che permette una buona deposizione ed adesione col silicio stesso
- 2) Si depone uno strato di materiale refrattario
- 3) Si fa avvenire la reazione tra i due in modo da formare il siliciuro tramite un processo di annealing termico

In tale modo si ha una struttura conduttiva perfettamente adesa al substrato ma non interagente con essa.

Stress Meccanici

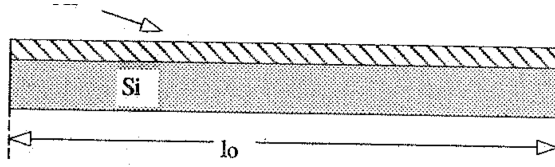
Un circuito integrato è costituito da materiali diversi in contatto fra loro che hanno non solo proprietà elettriche ma anche meccaniche diverse.

Supponiamo un film di Al deposto su di un substrato di silicio e supponiamo che a Temperatura T_0 non ci sia uno stato tensionale tra loro.

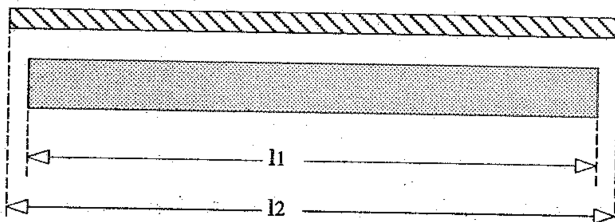
Conoscendo il coefficiente di dilatazione lineare α_i di un materiale posso scrivere che la lunghezza dei strati depositi è

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

$$\alpha(Al) = 23.6 \cdot 10^{-6} K^{-1}, \quad \alpha(Si) = 3.6 \cdot 10^{-6} K^{-1}.$$



T_0



T_1

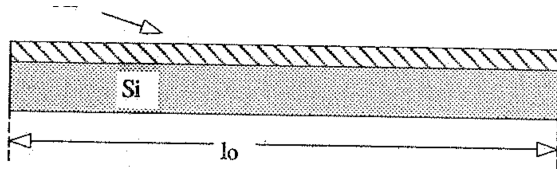
Se a T_0 non ci sono stati tensionali a T ci sono perché i coefficienti di dilatazione sono diversi., quindi ogni strato si allungherà in modo diverso.

Stress Meccanici

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

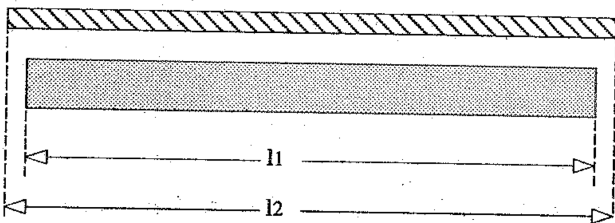
$$\Delta l = l_2(T) - l_1(T)$$

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



T_0

$$\sigma = E(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T$$



T_1

Lo strato tensionale di tensione o compressione a cui si trova il film deposto dipende quindi dalla temperatura.