



Lab experience: the microfabrication process of electro-optical devices, while attempting to achieve high doping level in a silicon substrate.

Author: ALESSANDRO ANDREA VOGRIG, MATTEO ROSSETTO, XIAOHUI XU

Professors: ANDREA IVANO MELLONI, ANDREA SCACCABAROZZI

Academic year: 2021-2022

1. Introduction

Il doping del silicio è parte fondamentale di molti processi di microfabbricazione. Nel mondo delle telecomunicazioni, ad esempio, i modulatori elettronici dipendono dalla possibilità di dopare il materiale che li compone, formando la giunzione che ne permette il funzionamento. Risulta, quindi, estremamente utile riuscire ad effettuare operazioni di doping in-house. Durante questa Lab Experience presso Polifab, è stata provata la fattibilità di tale processo, usando sorgenti di dopanti sviluppati nel laboratorio stesso, mantenendo come requisiti economicità, bassa tossicità e semplicità. Per questi motivi sono stati utilizzati acidi inorganici quali acido borico ed acido fosforico come sorgenti di dopante, inizialmente in unione a solventi di facile reperibilità e tossicità trascurabile; successivamente, si è passati ad una formulazione sol-gel di ossido di silicio. I metodi utilizzati sono stati lo spin coating ed il drogaggio per diffusione termica per via della loro semplicità, fattore essenziale per una buona replicabilità di quanto ottenuto.

Tale attività ha offerto anche la preziosa opportunità di seguire il processo di sviluppo di dispositivi microelettronici ed elettronici a livello didattico, partendo dal disegno CAD e giungendo al termine del processo di realizzazione fisica. In particolare, sono stati realizzati alcuni modulatori ottici ad anello, dei diodi di varie dimensioni, una resistenza e transistor N-Mosfet. Nella realizzazione è stato privilegiato l'aspetto didattico del processo rispetto alla fase di design secondo lo stato dell'arte.

Nei seguenti paragrafi si descriverà il processo di fabbricazione ad un livello procedurale, indicando di volta in volta le considerazioni ricavate a seguito dei vari test. Infine, verranno presentate le conclusioni riguardanti i risultati da noi ottenuti.

2. Fase preliminare

2.1. Misurazione della resistività di superficie dei campioni vergini

Nelle prime fasi delle attività di laboratorio si è proceduto a caratterizzare il silicio prima di sotoporlo a qualsiasi processo successivo. I wafer utilizzati sono stati divisi in campioni più piccoli, quadrati da 2cm di lato. I campioni hanno uno spessore di $525\mu\text{m}$ e sono lievemente dopati P. Si è proceduto alla misurazione della resistività di superficie, attraverso un sistema a 4 punte. Tale sistema misura la differenza di potenziale rilevata tra due puntali, mentre una corrente viene fatta scorrere in altri due puntali vicini, permettendo di ottenere misure precise ed evitando l'influenza della resistenza di contatto. La scheda tecnica dei wafer da noi utilizzati indica un valore di resistività di superficie compreso tra i $100\Omega/\square$ ed i $300\Omega/\square$. I valori da noi misurati per i campioni ottenuti dal primo wafer si attestano attorno ai $170\Omega/\square$. È importante notare come possa esserci una buona differenza di resistività superficiale tra un wafer e l'altro; per esempio, tra due wafer da noi utilizzati e provenienti dallo stesso lotto è stata riscontrata una differenza media di $50\Omega/\square$. È quindi importante ottenere una misura di riferimento per ogni nuovo wafer utilizzato, in modo da verificare il successo del processo di doping con maggior precisione.

	Meas. 1	Meas. 2	Avg	Err
S. 1	169,36	170,42	169,89	0,44%
S. 2	169,7	170,93	170,31	0,51%
S. 3	169,82	172,53	171,17	1,12%

Tabella 1: Valori di resistività superficiale del silicio utilizzato in Ω/\square @ $100\ \mu\text{A}$

La relazione tra resistività e livello di doping è una caratteristica ben nota nel silicio: è quindi possibile ricavare il livello di drogaggi diffusi a partire dalla resistività misurata. Valori bassa di resistività indicano un doping più accentuato.

2.2. Spin coating

Utilizzando lo spincoater, strumento che distribuisce in modo uniforme una sostanza liquida sulla superficie di un campione sfruttando l'effetto centrifugo, sono state depositate le soluzioni dopanti composte da una soluzione al 5%v/v di acido fosforico in acetone e da una soluzione al 5%v/v di acido borico in acetone, andando a produrre 3 campioni di tipo N (dopati con fosforo) e tre di tipo P (dopati con boro). Prima di effettuare il processo di diffusione vero e proprio, i campioni sono stati asciugati su una piastra riscaldante alla temperatura di 200°C. Durante questa fase sono risultate subito evidenti le scarse proprietà bagnanti dei dopanti basati sulla soluzione in acetone, evidenziate da grosse macchie di soluzione dopante rimaste sparse sul campione. Per mitigare questo effetto, i campioni sono stati puliti dal dopante, sottoposti ad un ciclo di pulizia al plasma e rivestiti nuovamente di dopante, con risultati migliori.



Figura 1: Processo di spincoating

2.3. Baking

I campioni sono stati successivamente sottoposti a baking in una fornace a tubo con atmosfera d'azoto a coppie (un campione con fosforo ed uno con boro), realizzando tre diverse cotture a diverse temperature, per verificare le differenze nel profilo di diffusione. L'atmosfera d'azoto è stata utilizzata per limitare la formazione di ossidi superficiali durante il processo.

	Temp	Time
Batch 1	1100°C	2h
Batch 2	1050°C	2h
Batch 3	1000°C	2h

Tabella 2: Temperature e tempi di baking



Figura 2: Fornace a tubo

2.4. Post processing e verifica dei risultati

Terminato il processo di baking, è necessario procedere alla rimozione dell'ossido (ossido di silicio) presente sulla superficie, che andrebbe, altrimenti, ad inficiare sulla correttezza delle successive misure. Idealmente, l'operazione di rimozione dell'ossido è da effettuarsi appena prima dell'esecuzione delle misure, in modo che l'ossigeno naturalmente presente nell'aria non abbia tempo di reagire con il silicio nella formazione di nuovo ossido. È da notare, comunque, che tale processo di ossidazione non è istantaneo e avviene gradualmente nell'arco di alcune ore. Lo stripping dell'ossido può essere facilmente eseguito tramite l'utilizzo di acido fluoridrico o, come nel nostro caso, di soluzione BOE. Tale operazione è chiamata wet etching, poiché utilizza sostanze liquide per ottenere il risultato desiderato. Il processo consiste nell'adagiare i campioni in un'apposita piastra di Petri contenente il reagente per un determinato periodo di tempo. In questo caso, la completa rimozione dell'ossido può essere facilmente determinata osservando la superficie del campione, che deve assumere un colore argenteo e diventare idrofobica.

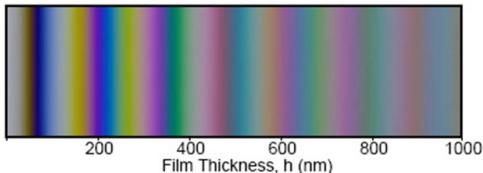


Figura 3: Colore dell’ossido vs spessore

I successivi test di resistività attraverso il sistema a 4 punte hanno evidenziato la situazione riportata in tabella.

	Avg	Err
P1 - 1100°C	64,28	76,06%
P2 - 1050°C	59,15	42,75%
P3 - 1000°C	25,07	45,00%

Tabella 3: Resistività superficiale in Ω/\square dopo rimozione dell’ossido

Dai dati ricavati è possibile giungere ad alcune conclusioni. È possibile affermare che sia effettivamente avvenuto il processo di diffusione. Questo è dimostrato dalla diminuzione di resistività superficiale. Altresì è possibile notare un errore molto alto, dovuto alle scarse caratteristiche delle soluzioni dopanti utilizzate, che non hanno bagnato uniformemente il campione durante il processo di spin coating. Per tale motivo, le soluzioni con diluente formato da acetone sono state sostituite nei campioni finali con nuove soluzioni dopanti sol-gel, dopo alcune ripetizioni del test descritto in questo paragrafo ed alcuni aggiustamenti alla ricetta, ottenendo risultati nettamente migliori. Un’altra importante considerazione che emerge dai dati è una tendenza opposta a quella prevista nella diffusione del dopante: infatti, a temperature più alte la concentrazione di dopante nel substrato dovrebbe aumentare, mentre dai risultati sperimentali si ottiene una diminuzione. Tale comportamento non ha una spiegazione certa, ma può essere giustificato in vari modi. Una prima ipotesi è legata ai dopanti utilizzati: una concentrazione troppo alta di acido borico ed acido fosforico nella soluzione dopante e, quindi, sui campioni durante la fase di baking, potrebbe aver causato la formazione di una lega col silicio, alterandone le caratteristiche. Un’altra ipotesi consiste in una qualche forma di contaminazione chimica non meglio identificata, o alla formazione di sot-

toprodotti di reazioni secondarie nelle soluzioni dopanti durante il processo di baking. Per tentare di migliorare i risultati ottenuti, si è scelto di pulire ulteriormente i campioni, accrescendovi uno strato di ossido che inglobi le impurità e venga successivamente rimosso. Tale procedimento ha parzialmente migliorato i risultati ottenuti, pur risultando in un’ancora scarsa uniformità.

	Avg	Err
P1 - 1100°C	51,20	50,91%
P2 - 1050°C	26,64	7,44%
P3 - 1000°C	15,22	15,17%
B1 - 1100°C	12,14	23,33%
B2 - 1050°C	36,91	9,88%
B3 - 1000°C	165,30	2,67%

Tabella 4: Resistività superficiale in Ω/\square dopo pulizia

È interessante notare come il campione B3 risponda qualitativamente alle ipotesi sulle curve di diffusione descritte al paragrafo Doping: alla temperatura di 1000°C, infatti, non è avvenuta alcuna diffusione del boro, al contrario di quanto avvenuto per il fosforo.

2.5. Test con sol-gel di ossido di silicio

Come accennato in precedenza, i campioni finali contenenti i modulatori ottici sono stati realizzati con un nuovo tipo di soluzione dopante, capace di garantire una migliore uniformità. Come per le precedenti soluzioni dopanti, anche in questo caso sono stati realizzati dei campioni di test, dai risultati promettenti per uniformità e livello di doping raggiunto.

	Avg	Err
P-1100°C	3,14	2,85%
P-1000°C	11,34	1,48%
P-900°C	69,52	0,95%
B-1100°C	4,14	1,34%
B-1000°C	72,28	1,21%
B-900°C	159,02	0,36%

Tabella 5: Resistività superficiale in Ω/\square con nuova soluzione dopante

3. Realizzazione di un resistore

Prima di adottare le nuove soluzioni dopanti, sono stati realizzati due resistori con la soluzione in acetone, uno con dopante costituito da fosforo e l'altro costituito da boro. Tali resistori sono risultati utili per stabilire la consistenza del processo.

3.1. Litografia e diffusione

I campioni sono stati ricoperti con uno strato d'ossido mediante l'utilizzo di una macchina PE-CVD e successivamente ricoperti con un film di photoresist AZ5214E. In seguito è stata effettuata una litografia positiva, attraverso l'utilizzo di una MLA100, macchina in grado di esporre il campione senza la necessità di una maschera d'esposizione, sfruttando un laser ultravioletto. A seguito della fase d'esposizione, si è proceduto allo sviluppo del photoresist, immergendolo in una soluzione di sviluppo AZ726MIF per circa 1 minuto. I campioni sono poi stati sottoposti ad una fase di hard baking a 150°C per 10 minuti al fine di indurire il photoresist e renderlo resistente all'attacco dell'acido fluoridrico. L'idea, infatti, è quella di rimuovere lo strato di ossido in corrispondenza della sagoma del resistore, in modo che il dopante possa diffondersi nel substrato di silicio e utilizzare il restante ossido come schermo alla diffusione in zone indesiderate.

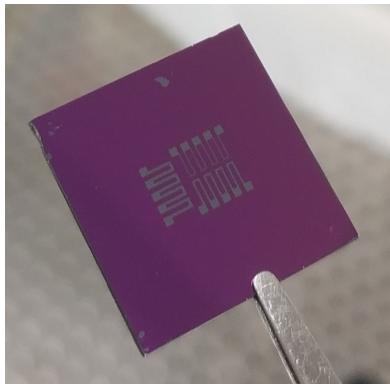


Figura 4: Campione dopo l'hard baking

La corretta riuscita della fase di etching è stata verificata attraverso un profilometro. Infine, si è proceduto con la fase di diffusione vera e propria, ricoprendo i campioni con soluzione dopanti di acido borico e fosforico in soluzione di acetone. I campioni sono stati sottoposti ad una fase di baking di 2 ore a 950°C.

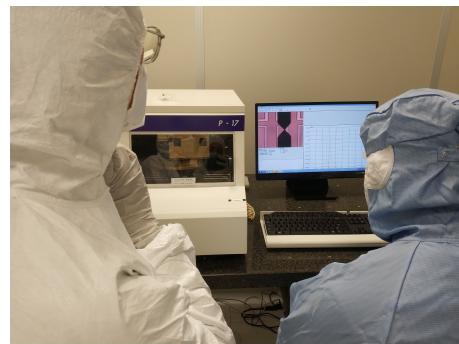


Figura 5: Controllo al profilometro

3.2. Analisi dei risultati

Ad una prima analisi al microscopio ottico, i campioni risultano visibilmente deteriorati, con diverse macchie superficiali, specialmente nel caso di dopante al fosforo. La rimozione dello strato superficiale di ossido formatosi in fornace migliora lievemente l'aspetto dei campioni.

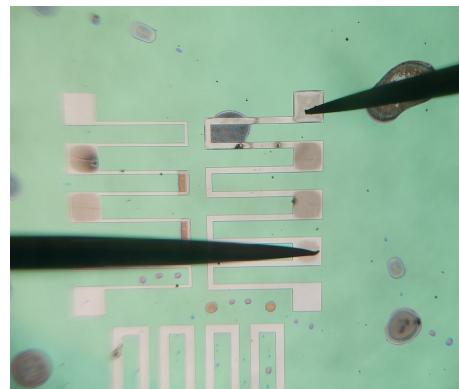


Figura 6: Resistori alla probing station

I resistori ottenuti sono stati testati alla probing station, per tracciarne la curva I/V ed estrarne la resistenza. Dalle curve della resistenza in funzione della lunghezza del resistore è possibile notare come l'intercetta della non sia nulla: questo è un risultato atteso. Infatti, le zone di contatto non sono state ricoperte con uno strato di metallo ed è, quindi presente una resistenza di contatto di circa 2,5 ohm. I risultati ottenuti indicano una buona linearità per tutti i resistori al fosforo: al crescere lineare della lunghezza del tratto resistivo, la resistenza misurata cresce linearmente. La presenza di macchie di dubbia composizione ha, in alcuni casi, minato la funzionalità del resistore, comportandosi da isolanti ed interrompendo la pista di materiale resistivo.

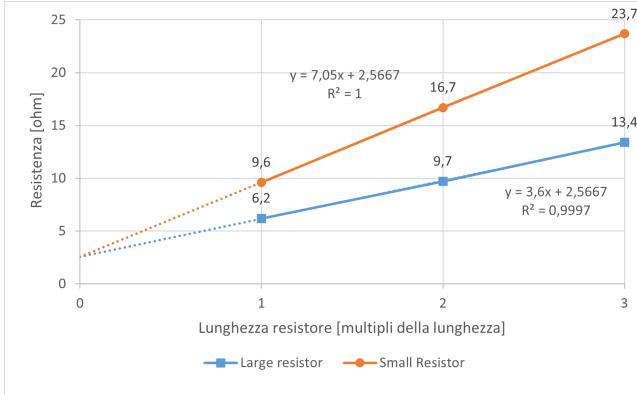


Figura 7: Linearità dei resistori. Resistenza VS lunghezza

Si ottengono, però, conclusioni differenti per i resistori al boro: in questo caso la resistenza di contatto risulta dominante ed i valori di resistenza intrinseca ottenuti sono, quindi, troppo rumorosi per essere considerati validi. Questo effetto potrebbe essere giustificato dal diverso profilo di diffusione di questo dopante rispetto al precedente.

4. Dispositivi microelettronici ed elettroottici

Dopo aver osservato i risultati ottenuti con i resistori descritti al paragrafo precedente, è stato deciso di procedere all'utilizzo di nuove soluzioni dopanti, capaci di mitigare i problemi riscontrati.

I campioni finali consistono in una serie di dispositivi microelettronici ed elettroottici. L'obiettivo primario è stato il test del processo e della fattibilità di tali dispositivi con il processo di diffusione appena sperimentato.

4.1. Design e scelte progettuali

I dispositivi disegnati consistono in:

- Due resistori, ottenuti da due zone con drogaggio di tipo N+;
- Quattro diodi con giunzione lunga $50\mu\text{m}$, indicati come "Diode L";
- Quattro diodi con giunzione lunga $20\mu\text{m}$, indicati come "Diode";
- Cinque diodi con giunzione lunga $80\mu\text{m}$, indicati come "Diode XL";
- Ventidue N-Fet di varie dimensioni;
- Sei modulatori ad anello, con risonanza centrale attorno ad una lunghezza d'onda di $6\mu\text{m}$.

L'area utilizzata è di un centimetro quadrato. La scelta della lunghezza d'onda dei ri-

sonatori, $6\mu\text{m}$, poco utilizzata nell'ambito delle telecomunicazioni, è dovuta ai limiti tecnici del macchinario utilizzato per l'esposizione litografica.

4.2. Realizzazione fisica

Il processo di litografia e diffusione è eseguito in maniera simile a quanto avvenuto per il resistore descritto in precedenza. Trattandosi, in questo caso, di diversi dopanti da diffondere in uno stesso campione, il processo deve essere ripetuto due volte, avendo cura di allineare i dettagli del design, con l'ausilio di marker. La guida d'onda è stata incisa come prima operazione, insieme ai markers, prima di iniziare i processi di diffusione. Per incidere la guida si è utilizzato il processo Bosch in un'apposita macchina per il dry etching (in questo caso, il termine dry etching indica l'assenza di reagenti liquidi, vengono infatti usati gas): è stato eroso l'intero substrato, tranne nelle zone protette dal photoresist, che formano la guida. Il profilo della guida è stato verificato attraverso un profilometro e tramite misurazione al microscopio elettronico.

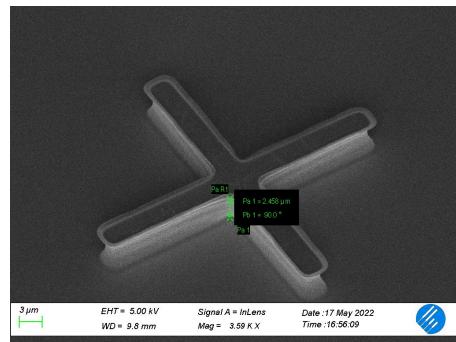


Figura 8: Spessore di un marker, equivalente alla guida d'onda

Benché l'incisione della guida prima delle fasi di doping possa sembrare controintuitiva, poiché crea perturbazioni nella superficie del substrato che possono influenzare il processo di spin coating, si è verificato che l'uniformità del silicio non dopato garantisce risultati di etching migliori e più uniformi.

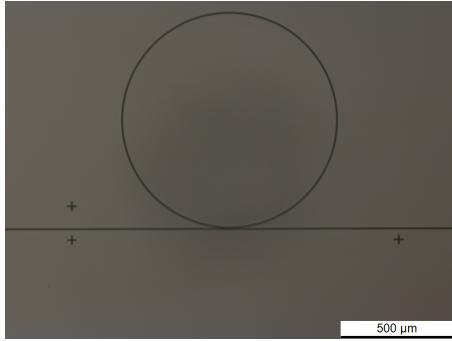


Figura 9: Guide d'onda del modulatore

Infine, si è proceduto alla deposizione di uno strato metallico tramite evaporazione per la creazione di contatti e alla passivazione con ossido di silicio.



Figura 10: Processo di evaporazione

Il metallo utilizzato è stato il rame, legato al silicio attraverso uno strato di cromo; infatti, il rame non aderisce direttamente al silicio. È importante sottolineare come la deposizione dei contatti di rame debba per forza essere l'ultima fase del processo: infatti, riscaldare un campione di silicio contenente rame lo danneggierebbe irrimediabilmente, a causa della capacità del rame di diffondersi facilmente nel reticolo cristallino, creando cortocircuiti.



Figura 11: Risonatore ottico con contatti in rame, microscopio ottico

4.3. Analisi dei risultati

L'analisi dei campioni prodotti è stata effettuata sia dal punto di vista morfologico, utilizzando un microscopio ottico ed un microscopio elettronico, sia dal punto di vista elettrico, presso la probing station. L'analisi non si è limitata al campione finito, ma è stata condotta durante tutto l'arco della realizzazione, per verificare passo dopo passo la corretta esecuzione di ogni fase.

La prima importante verifica effettuata è stata il controllo della separazione tra le guide d'onda accoppiate, inizialmente con un microscopio ottico (figura 12) e, successivamente, al microscopio elettronico (figura 13)

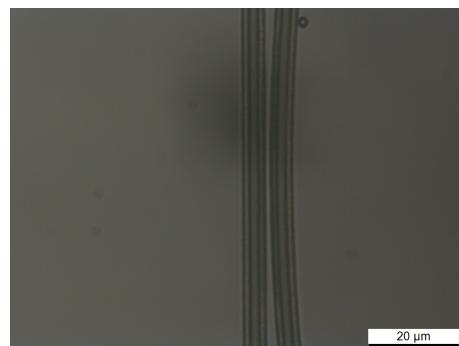


Figura 12: Accoppiamento delle guide d'onda - Microscopio ottico

L'immagine al microscopio ottico mostra anche come le pareti della guida d'onda non siano perfettamente verticali. Questo è dovuto anche al profilo utilizzato del photoresist.

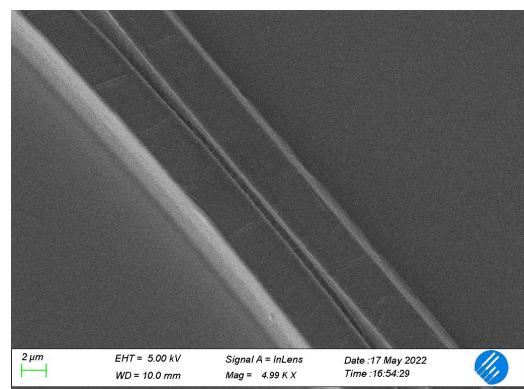


Figura 13: Accoppiamento delle guide d'onda - Microscopio elettronico

Utilizzando il microscopio elettronico è stato possibile osservare la superficie della guida d'onda dei modulatori (figura 14). Osservando l'immagine è possibile ipotizzare che le perdite nella struttura siano abbastanza elevate: le imperfe-

zioni cumulate nel processo litografico e, soprattutto, durante il dry etching, hanno generato una superficie abbastanza irregolare e, presumibilmente, con un elevato scattering durante il funzionamento.

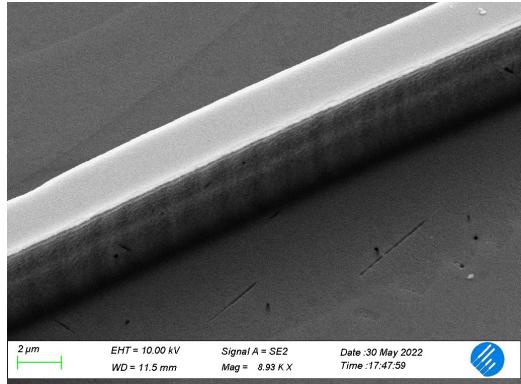


Figura 14: Profilo della guida d'onda

Un'altra fondamentale verifica da effettuare è quella dell'allineamento delle diverse feature al termine di ogni litografia (figura 15, 16 drogaggio N+, figura 17 drogaggio P+). Se il processo litografico non viene portato a termine con l'allineamento corretto, infatti, si rischia, durante il processo di diffusione, di drogare parte delle guide d'onda, alternandone le caratteristiche ottiche, o di ottenere dispositivi completamente inutilizzabili.

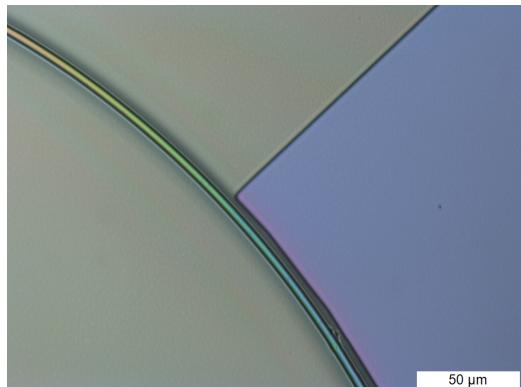


Figura 15: Zona N+ all'esterno dell'anello del modulatore

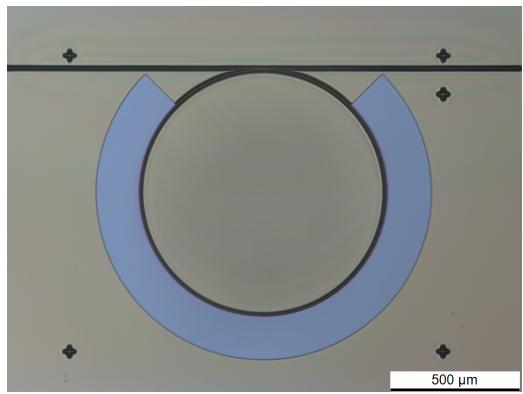


Figura 16: Zona N+ e vista d'insieme del modulatore

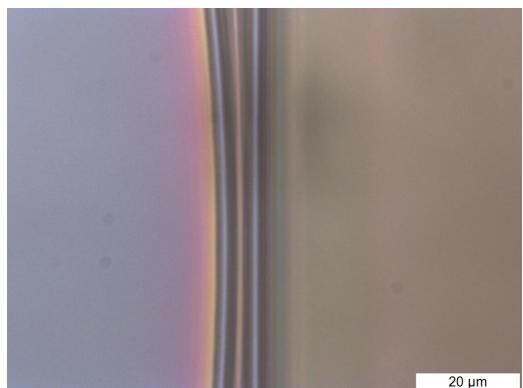


Figura 17: Zona P+ all'interno dell'anello del modulatore in prossimità dell'accoppiamento

Grazie alle differenti conducibilità elettriche delle varie zone, che vengono modificate dal drogaggio in esse presenti, è stato possibile visualizzare la diffusione dei diversi droganti al microscopio elettronico (figura 18). Agli angoli sono visibili i markes di allineamento; i contatti metallici, a forma di "T", risultano molto luminosi a causa del materiale che li compone; la zona N+, drogata con fosforo, è chiaramente visibile sulla sinistra. Sulla destra è possibile intravedere la zona P+, drogata con boro. Il dettaglio di questa immagine ci permette anche di studiare a livello qualitativo la diffusione laterale del dopante: le zone P ed N, nel design, erano spaziate tra loro di $2\mu\text{m}$, mentre fisicamente tale distanziamento è scomparso.

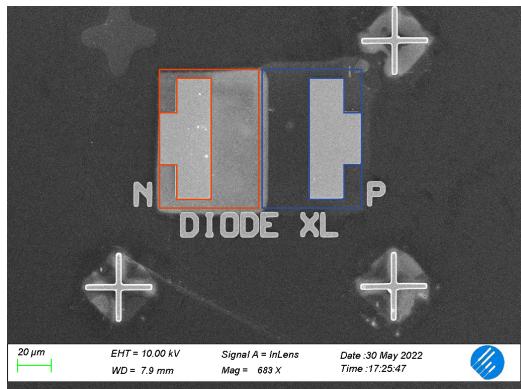


Figura 18: N well (rosso perimetro definito nel design) e P well (azzurro perimetro definito nel design) in una giunzione

La resa è stata inferiore al 100%, a causa delle sottili guide d'onda che in alcuni modulatori, come quello in figura 19, sono andate perse. Le giunzioni sono risultate comunque funzionanti.

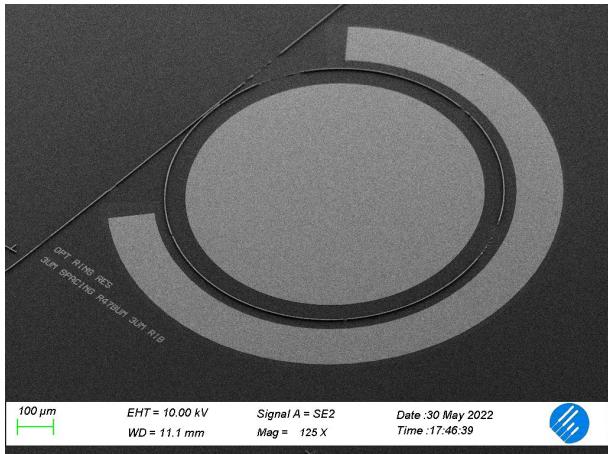


Figura 19: Modulatore ottico completo

I test delle caratteristiche elettriche sono stati svolti presso la probing station, eseguendo uno sweep in tensione e registrando la corrente erogata. Il grafico in figura 20 offre una comparazione tra le curve I/V dei resistori presenti in due diversi campioni. Dal grafico è possibile escludere, per il range testato, la formazione di giunzioni, infatti le curve risultano perfettamente lineari. Il confronto tra le curve dei due resistori ci permette di concludere che in campioni diversi la consistenza della diffusione si mantiene buona.

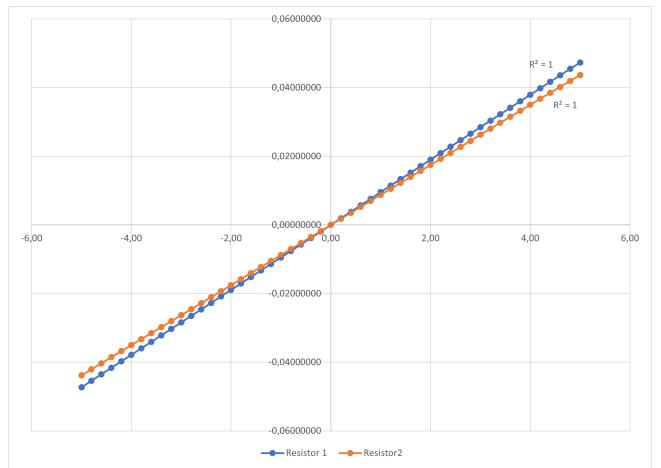


Figura 20: Curve I/V nei resistori di due campioni

La giunzione presente nel risonatore è di tipo PIN, dato lo strato non dopato che compone il dorso della guida. Benché non sia stato fatto un test esaustivo (tempi di switching e capacità parassite non sono state misurate), la curva I/V è caratteristica di un diodo, mostrando una tensione di conduzione attorno ad 1V ed una tensione di reverse breakdown di circa -7V.

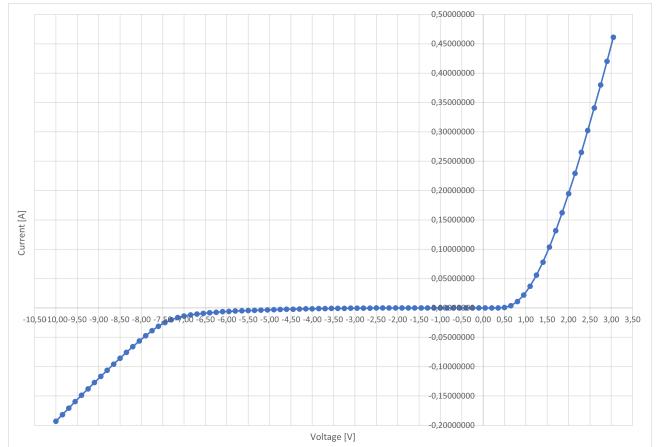


Figura 21: Curve I/V del diodo nel modulatore

Un'analisi più fine ci permette di individuare una condutività, seppur di solo 1mA, attorno a 0,5V. La corrente di leakage misurata si mantiene tra $0,8\mu\text{A}$ e $15\mu\text{A}$, valori comparabili con alcuni diodi di grado commerciale.

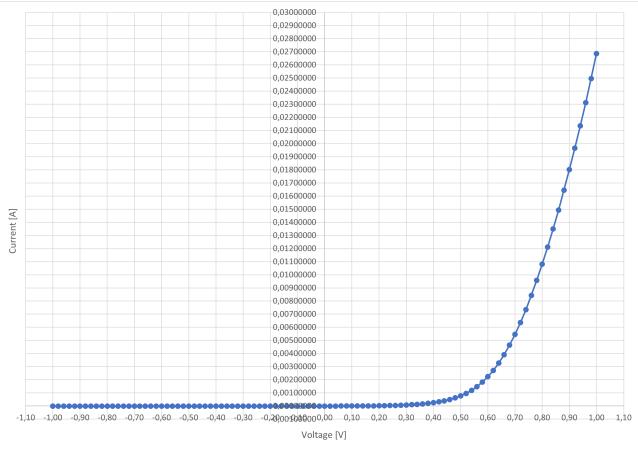


Figura 22: Curve I/V del diodo nel modulatore - dettaglio

Durante le misurazioni dei diodi si è tentato di mantenere un ambiente di semioscurità, per evitare effetti fotoelettrici. Come ultimo test, però, è stata eseguita una misurazione di uno dei diodi più piccoli sia in oscurità che in piena luce, utilizzando l'illuminatore del microscopio come fonte. A causa dell'effetto fotoelettrico, la curva nella zona di inversione è alterata.

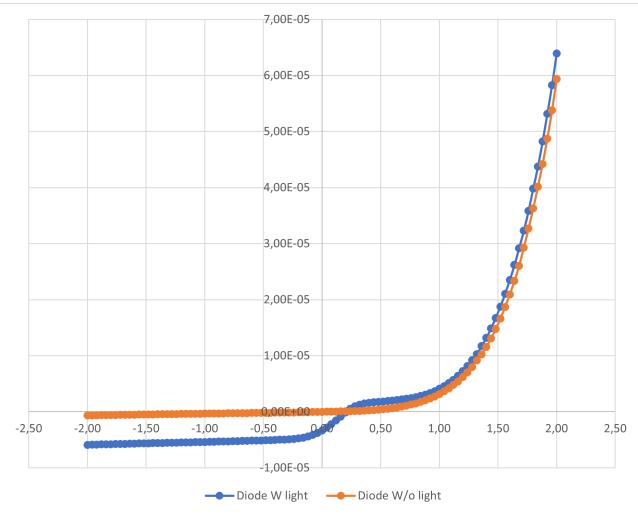


Figura 23: Confronto curve I/V tra diodo illuminato ed oscurato

5. Conclusioni

Benché la resa dei nostri campioni non sia stata del 100%, come prevedibile per un processo ancora in fase di messa a punto, e i risonatori non siano stati testati dal punto di vista ottico, possiamo comunque concludere di aver raggiunto gli obiettivi preposti con successo. Infatti, oltre alla realizzazione fisica del design, il processo di doping tramite diffusione è stato verificato con buoni risultati: le giunzioni PN dei diodi e PIN

dei modulatori ottici hanno mostrato la caratteristica curva presente nei diodi, i resistori sono risultati lineari. Inoltre, i campioni dopati nella loro interezza hanno mostrato buona uniformità. Il perfezionamento del processo di diffusione, però, non può dirsi ultimato: mentre la nostra Lab Experience si conclude, studi per migliorare la soluzione dopante, definire con precisione le curve di diffusione e stabilire gli effetti di invecchiamento sui campioni e sui droganti, sono ancora attività che dovranno essere portate avanti in futuro.

6. Appendice

6.1. Sol-gel di ossido di silicio

Viene riportato a livello schematico ad alto livello il principio di funzionamento del doping con sol-gel.

1. Inizialmente, prima del processo di spin coating, il dopante si trova in stato di sospensione (sol) in solvente. La reazione tra TEOS ed acqua in propanolo ed acetone, con la presenza di drogante (5%v/v) forma tale composto.
2. Durante la fase di spin coating, ma soprattutto di asciugatura sulla piastra, il solvente evapora, lasciando un reticolo Si-O-Si-O-Si con dopante intrappolato in esso. Questa è la fase gel.
3. Durante la fase di baking in fornace, il drogante si diffonde dal reticolo sol-gel al wafer di silicio.

6.2. Riassunto schematico del processo di droggaggio con sol-gel

1. Il campione deve presentarsi con le aree da non dopare schermate da ossido di silicio
2. Il campione subisce una fase di pulizia al plasma, per migliorare le caratteristiche di coating.
3. Il campione viene rivestito da uno strato sol-gel, tramite l'utilizzo di uno spin coater per 1 minuto.
4. Il campione viene asciugato su piastra riscaldante a 200°C per 2 minuti.
5. Il campione viene posto in fornace a tubo con atmosfera di azoto per 2 ore a 950°C.
6. Il campione viene ripulito da ossidi ed è pronto per le fasi successive.