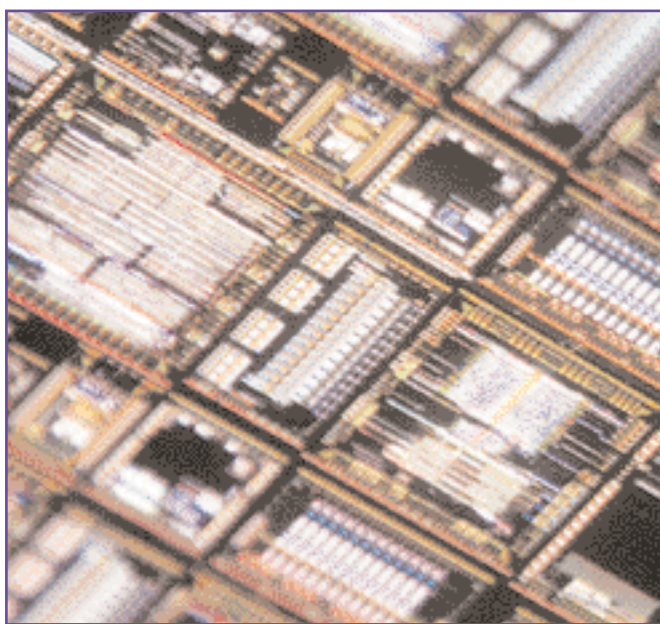


Simulazione multiscala nei materiali tecnologicamente avanzati

di Maurizio Masi

L'industria dei materiali tecnologicamente avanzati presenta la necessità di poterne correlare le proprietà finali alle condizioni operative delle singole operazioni del processo produttivo. Tale descrizione globale è realizzabile mediante un approccio "multiscala" che comprenda sia gli aspetti ingegneristici sia quelli microfisici. Questa rassegna ne evidenzia le potenzialità tramite alcuni esempi caratteristici.



La produzione di materiali tecnologicamente avanzati, sia inorganici sia organici, è soggetta a limiti qualitativi sempre più stringenti. Soprattutto nella categoria dei materiali funzionali, il mancato rispetto delle specifiche inerenti le proprietà di merito annulla pressoché completamente il valore commerciale degli stessi. Per questo motivo, diviene sempre più importante poter correlare le condizioni operative del processo di produzione alle proprietà finali del materiale stesso. Come se ciò non bastasse, la sempre più rapida evoluzione tecnologica rende sempre più stretti i tempi di sviluppo dei nuovi processi. Ne consegue che non è più economicamente sostenibile né sviluppare nuovi processi né ottimizzare quelli esistenti con il classico metodo "trial & error" coadiuvato da modelli di pura analisi statistica. Occorre pertanto ricorrere ad un approccio di tipo più fondamentale al problema, soprattutto

per guidare lo sviluppo della più che mai insostituibile sperimentazione. Un importante ausilio a tutto ciò è quindi fornito da un approccio modellistico al problema, che consenta di correlare le variabili di processo alle proprietà del materiale. Anzi, disponendo di un adeguato strumento modellistico, che renda possibile prevedere a priori le proprietà e le prestazioni dei materiali in esame, è addirittura concepibile progettare a priori delle miglie nelle loro caratteristiche.

Per conseguire questi risultati è necessario però disporre di modelli di natura fondamentale basati su equazioni di conservazione tipiche della chimica fisica. Tale approccio, benché sviluppato inizialmente per i materiali inorganici avanzati, è stato poi esteso anche a quelli più tradizionali quali i polimeri, i metalli e le loro leghe (infragilimento, plasticità, micromeccanica della frattura ecc.) ed infine anche allo sviluppo a priori di nuovi sistemi catalitici. Due testimonianze significative dell'importanza dell'approccio

modellistico multiscala sono fornite sia da un recente numero monografico del bollettino della Material Research Society [1] nonché da un saggio sullo sviluppo dei materiali nel 21esimo secolo riportato dall'Electrochemical Society [2]. Nelle simulazioni multiscala, l'obiettivo è la predizione delle prestazioni e del comportamento dei materiali attraverso tutte le scale, sia di lunghezza sia temporali, a partire da principi chimico-fisici di tipo fondamentale. Le dimensioni di questa sfida sono immediatamente deducibili. Alla scala atomica, le interazioni tra gli atomi in un solido sono governate dagli elettroni, e pertanto si rende necessaria una descrizione di tipo quantomeccanico per descriverne il comportamento collettivo.

Questo lavoro è dedicato al professor Sergio Carrà, in occasione del conferimento del Dottorato Honoris Causa in Fisica da parte dell'Università "Blaise Pascal" di Clermont Ferrand.

M. Masi, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata - Politecnico di Milano - Piazza Leonardo da Vinci, 32 - 20133 Milano. maurizio.masi@polimi.it

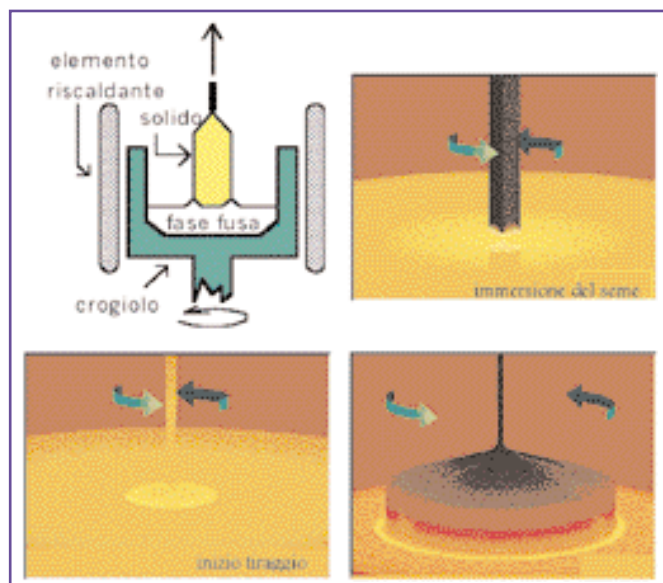


Figura 1 - Rappresentazione schematica di un processo di crescita di monocristalli da fase fusa (CZ, LEC) [3]

vo. Alle scale ingegneristiche, identificate da lunghezze caratteristiche dell'ordine dei centimetri, le forze predominanti sono di diversa natura. Esse sono generate da sforzi meccanici, sovente originati da gradienti di temperatura insiti nel processo di sintesi, o da gradienti di velocità o di concentrazione presenti nei fluidi di processo. Alle scale intermedie, la cui lunghezza caratteristica varia da qualche nanometro a diversi micron, il comportamento del materiale è governato dai difetti presenti nello stesso, quali ad esempio le dislocazioni. Infine, comportamenti cooperativi di difetti, quali ad esempio i bordi di grano, ne controllano il comportamento alla scala mesoscopica.

Pertanto, la complessità dell'approccio è insita nelle diverse scale che debbono essere affrontate contemporaneamente nella simulazione, da quell'atomica a quelle ingegneristiche di processo. Per lungo tempo le limitazioni esistenti alla possibilità di calcolo hanno relegato questa prospettiva a niente di meno che un sogno. Negli ultimi anni però, il drammatico incremento della potenza di calcolo disponibile ha permesso lo sviluppo di nuovi algoritmi per la modellistica computazionale dei materiali.

In linea di principio, una simulazione multiscala può essere condotta con due differenti procedure. La prima consiste nello stabilire una gerarchia di modelli, dove quelli alla scala ingegneristica descrivono macroscopicamente il sistema impiegando parametri valutati mediante tutta una serie di modelli dettagliati ai quali compete la descrizione microfisica

le gerarchie di comunicazione tra l'uno e l'altro. Evidentemente, la prima procedura di simulazione sequenziale si presenta come più efficace da un punto di vista computazionale se non si dispone di supercalcolatori, ma una notevole attenzione deve essere posta nello stabilire le corrette condizioni al contorno che permettano di trasferire i parametri da un modello all'altro. Il secondo approccio si presenta invece concettualmente favorito per la predizione diretta delle proprietà del materiale, a scapito però di una maggiore complessità matematica. Gli esempi che saranno qui esaminati faranno riferimento tutti all'approccio sequenziale, ossia a quello maggiormente impiegato al giorno d'oggi.

Le sezioni seguenti forniranno un esempio dell'approccio modellistico multiscala ai sistemi menzionati. In particolare saranno forniti esempi nel campo dei materiali funzionali quali la crescita di semiconduttori monocristallini da fase fusa e per deposizione chimica da fase vapore. Essendo il presente un lavoro di rassegna, verranno omessi i molti dettagli matematici necessari per descrivere dettagliatamente i vari modelli ma saranno fornite le citazioni ove tali equazioni possono facilmente essere reperite.

Materiali semiconduttori per usi micro- e optoelettronici

Analizzando i molteplici processi impiegati nella produzione di materiali semiconduttori d'interesse per l'industria micro- e optoelettronica, si può affermare

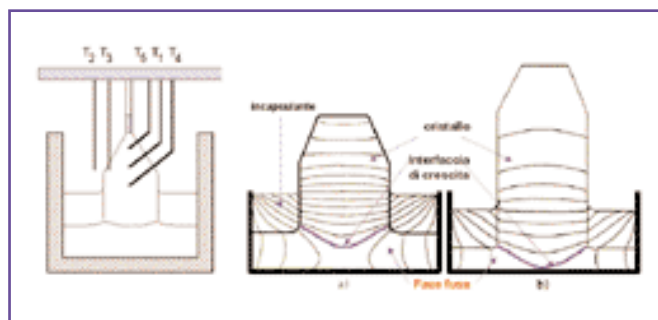


Figura 2 - Interfacce e profili di temperatura per InP dopo (a) 9 h e (b) 14 h di crescita. Isoterme spaziate 27 K. Raggio del cristallo = 2,8 cm [13]

del sistema. La seconda invece consiste nell'implementare parallelamente i diversi modelli stabilendo in contemporanea del-

che essenzialmente essi possono essere ricondotti a due tipologie fondamentali: la crescita di monocristalli da fase fusa e la deposizione (o alternativamente la corrosione "etching") di film sottili da fase vapore. I primi sono adottati per la produzione dei substrati, i così detti "wafers", che poi costituiranno la base sulla quale realizzare i processi da fase vapore dei film attivi del dispositivo. Per entrambi i processi può essere sviluppata una simulazione multiscala che leghi le proprietà del materiale (in termini di difetti) alle condizioni di processo.

Crescita di semiconduttori monocristallini da fase fusa

Tra tutti i vari metodi di crescita cristallina oggi in uso, quello di tiraggio "pulling", ideato da Czochralski, può arrivare a produrre monocristalli di grande dimensione la cui massa, nel caso di crescita di silicio, può raggiungere il centinaio di kg. Per questo motivo, essa e le sue dirette modificazioni sono il metodo di crescita maggiormente impiegato industrialmente. Il processo, nelle sue linee essenziali, è abbastanza semplice ed è mostrato schematicamente in Figura 1.

Il materiale che deve essere cresciuto è posto in un crogiolo riscaldato esternamente da resistenze elettriche o da induttori elettromagnetici. Una volta che la carica è fusa, la sua temperatura è regolata in modo da mantenerne il centro in prossimità del suo punto di fusione. A questo punto, un seme monocristallino è immerso nella fase fusa e il processo di tiraggio è iniziato innalzando lentamente il seme precedentemente immerso. Durante la crescita, il controllo del diametro del cristallo è realizzato regolando la temperatura della fase fusa tramite una modulazione della potenza elettrica fornita all'elemento riscaldante. Solitamente, il cristallo e il crogiolo sono posti in

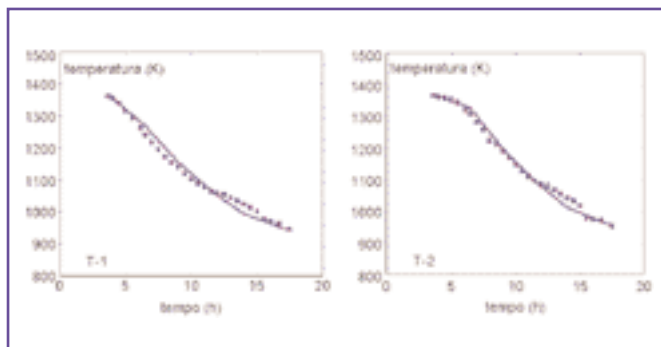


Figura 3 - Confronto tra temperature sperimentali (■) e calcolate (—) in corrispondenza delle termocoppie T_1 , T_2 , durante una crescita LEC di InP [13, 15]

controrotazione lenta per controbilanciare eventuali asimmetrie termiche nel sistema. Una variante di questa tecnica, impiegata per la crescita di semiconduttori composti III-V (quali GaAs o InP), è detta "Liquid Encapsulated Czochralski" (LEC), dove uno strato di ossido sigillante, solitamente B_2O_3 , è posto sulla fase fusa per evitare l'evaporazione degli elementi volatili (As o P). Il successo di una crescita mediante un processo di tiraggio è funzione di molte variabili mutualmente interagenti tra loro. Pertanto, l'arte di crescere un monocristallo di grandi dimensioni (con diametro variabile tra 5 e 30 cm in funzione del tipo di materiale) consiste nella manipolazione delle velocità di tiraggio e di rotazione, nonché della politica di riscaldamento, col fine ultimo di ottenere le dimensioni desiderate minimizzando le imperfezioni cristallografiche del solido monocristallino così cresciuto.

Una rassegna dell'evoluzione tecnologica subita dai substrati di silicio, i cosiddetti "wafers", è riportata in [4, 5]. È facile verificare che negli ultimi 10 anni essi sono più che raddoppiati di dimensione sino a raggiungere gli odierni 12 pollici (300 mm) di diametro. Naturalmente, quest'evoluzione non ha riguardato unicamente l'incremento delle dimensioni del cristallo, ma soprattutto una forte diminuzione dei difetti cristallografici in esso presenti, quali dislocazioni, vacanze, difetti interstiziali ed incorporazione di ossigeno, la cui concentrazione influenza in modo drammatico le prestazioni dei dispositivi realizzati a partire da questi cristalli. In ogni caso, la principale conclusione riportata nelle analisi citate è univoca: solo mediante la simulazione di processo sarà possibile seguire nei tempi stabiliti le linee di sviluppo ("road-map") previste dalla ormai famosa "legge di Moore" [6], secondo la quale le capa-

cità di un dispositivo, in tecnologia MOS (Metal Oxide Semiconductor), debbono raddoppiare in sostanza ogni due anni. In questa sede è fuori luogo discutere sugli sviluppi futuri una volta raggiunti i limiti di tale tecnologia, che comunque ha di fronte a sé almeno altri 25 anni di sostanziale supremazia.

Le capacità dei modelli dettagliati nella simulazione dei processi di crescita di cristalli semiconduttori di grandi dimensioni saranno qui esaminate relativamente alla crescita di InP mediante la tecnologia LEC. In generale, le prestazioni dei dispositivi basati su semiconduttori III-V sono fortemente influenzate dalla presenza di difetti cristallografici (quali dislocazioni e geminati) la cui formazione è correlabile ai gradienti di temperatura presenti nel cristallo durante la crescita [7-9].

Un modello generale deve quindi combinare il calcolo della densità di dislocazioni con quello del campo termico, la geometria del sistema in crescita e le tensioni interne al cristallo. Pertanto la gerarchia dei modelli impiegati risulta la seguente:

- 1) modello atto a descrivere il campo termico e la geometria del sistema;
- 2) modello per lo stato tensionale insistente sul cristallo;
- 3) modello di creep per la genesi delle dislocazioni.

Il modello oggi più comunemente applicato per simulare tali sistemi è quello basato sulla teoria termocapillare (TCM) [10-12]. Esso descrive il campo termico, la geometria del sistema di crescita e la forma delle interfacce e solitamente è applicato schematizzando il sistema in due dimensioni sfruttandone la simmetria assiale. Considerando che i volumi di cristallo e di fase fusa cambiano nel tempo più lentamente del campo termico, il modello è solitamente risolto assumendo

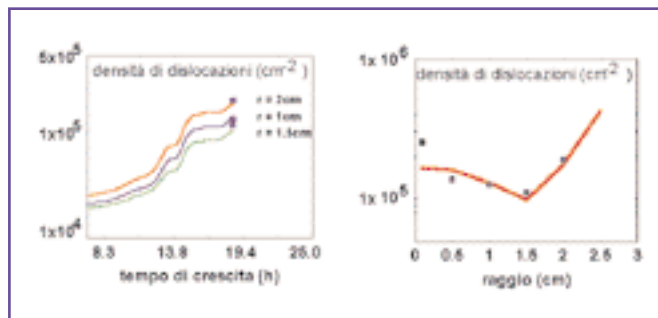


Figura 4 - (a) Evoluzione temporale della densità di dislocazioni calcolata (—) e sperimentale (■) per differenti valori di raggio di cristallo; (b) profilo radiale della densità di dislocazioni a fine crescita [14, 15]

le condizioni di pseudo-stazionarietà, e pertanto la crescita può essere simulata mediante una serie di simulazioni caratterizzate da volumi di fase fusa e di solido rispettivamente decrescenti e crescenti nel tempo. Le equazioni adottate sono quelle di conservazione dell'energia per le tre fasi presenti (solido, liquido e incapsulante), mentre l'interfaccia di crescita e i menischi sono individuati rispettivamente dall'isoterma di fusione e mediante le equazioni di Young-Laplace [10-12]. Lo scambio termico all'interno delle tre fasi è dominato dalla conduzione, anche se nella fase fusa esiste, specie nei sistemi d'elevate dimensioni, un contributo della convezione turbolenta. Verso l'ambiente esterno invece, i meccanismi di trasporto dominanti sono la convezione e l'irraggiamento.

Nelle Figure 2 e 3 è riportato un esempio dei risultati che possono essere ottenuti mediante l'approccio descritto. Si noti che l'accordo tra valori sperimentali e calcolati di temperatura deriva unicamente dall'impiego di parametri fisici di letteratura e di processo [13], uniti ad una descrizione la più realistica possibile delle condizioni al contorno. Quest'ultima condizione è strettamente necessaria per ottenere delle simulazioni d'elevata affidabilità.

L'evoluzione nel tempo dello stress termoelastico è ottenibile mediante una serie di simulazioni come quelle illustrate in Figura 2, con però in più l'aggiunta per la fase cristallina delle consolidate equazioni di termoelasticità. Successivamente, i valori dello stato di sforzo insito nel cristallo sono forniti ad un modello in grado di descrivere la generazione delle dislocazioni. Per esempio, si può ricorrere ad un modello di scorrimento viscoso ad alta temperatura ("creep") che correla lo stato tensionale di scorrimento alla velocità di moltiplicazione delle dislocazioni

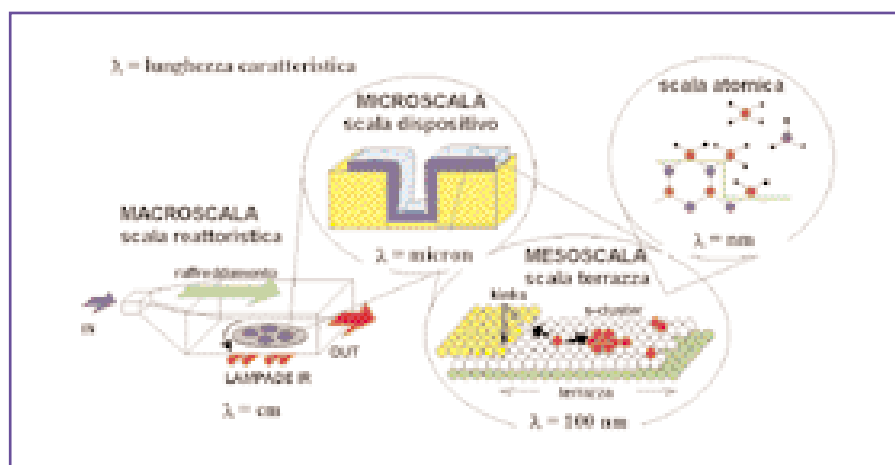


Figura 5 - Esempio delle differenti scale modellistiche tipiche dei processi di deposizione chimica da fase vapore

all'interno del cristallo [14]. Un esempio di tali simulazioni e della loro affidabilità nel prevedere i risultati sperimentali è riportato in Figura 4 [14, 15].

In conclusione, si può quindi affermare che è possibile legare la qualità cristallografica alle condizioni macroscopiche di processo. Tale approccio è oggi impiegato da tutte le maggiori industrie del settore (MEMC, Sumitomo, Wacker ecc.) per migliorare i parametri qualitativi dei loro prodotti.

Crescita di film di semiconduttori monocristallini da fase vapore

Un esempio importante è costituito da tutta la classe dei materiali ottenibili mediante deposizione chimica da fase vapore. Questa tecnologia è sicuramente, fra tutte quelle disponibili (MBE, PVT, PVE, Sputtering ecc. [16,17]), quella maggiormente impiegata grazie alla sua elevata versatilità. Le sue principali applicazioni si riscontrano nel campo della preparazione dei film sottili di semiconduttori (Si, GaAs, InP, GaN, SiO₂ ecc.) o di ricoprimenti protettivi (SiC, TiO₂, WO₂, carbonio tipo diamante "DLC" ecc.). Per esempio, la produzione di film monocristallini è ottenuta tramite il processo epitassiale, dove l'orientazione cristallografica del film è controllata da quella del substrato ove è effettuata la deposizione. I film policristallini sono invece ottenuti operando a bassa pressione e a temperature inferiori a quelle dei processi epitassiali. Infine, la preparazione dei film amorfi è ottenibile tramite processi attivati dal plasma, le cui condizioni tipiche sono le basse temperature e pressioni unite ad elevate velocità di deposizione. In termini commerciali, i processi

di deposizione chimica da fase vapore sono solitamente classificati in base ai seguenti parametri:

- la natura del processo di attivazione (termico, microonde, plasma, fotoni ecc.);
- le condizioni di processo (pressione bassa o atmosferica);
- la natura cristallina del film depositato (monocristallino, policristallino, amorfo).

In ogni caso, da un punto di vista modellistico tutti questi processi possono essere studiati tramite lo stesso approccio multiscale descritto in seguito, che quindi costituisce una teoria unificante per trattare tutti i processi di deposizione. Tale approccio permette la trattazione gli aspetti più importanti per le produzioni industriali, quali l'uniformità dello spessore e della composizione chimica del film, nonché della sua morfologia (stato cristallino e rugosità del film) e della den-

sità di difetti presenti [18-21]. Esso è in grado di soddisfare quindi le necessità dell'industria dei materiali per alta tecnologia che richiedono che gli aspetti precedentemente menzionati, e illustrati schematicamente in Figura 5, siano considerati contemporaneamente durante la definizione delle condizioni ottimali di processo [19]. Tutti questi fattori debbono essere tenuti sotto controllo contemporaneamente, in quanto le condizioni di processo ottimali per l'uniformità del profilo di velocità di deposizione possono non coincidere con quelle inerenti la qualità cristallografica.

Lo stato attuale delle simulazioni dei processi di deposizione chimica da fase vapore è principalmente pertinente agli aspetti macroscopici della deposizione mentre quelli relativi alla morfologia cristallina sono ancora solitamente esaminati tramite analisi di tipo empirico. Pertanto, è molto sentita la necessità di riunire i problemi sopra elencati in un approccio unificato il cui scopo sia l'ottenimento di una descrizione completa a tutte le scale modellistiche del sistema di crescita [18-21]. Quest'approccio unisce pertanto il modello macroscopico del reattore con quelli mesoscopici e microscopici, ossia con i modelli relativi alla morfologia del film e alla formazione di difetti. È importante sottolineare che un processo di deposizione chimica da fase vapore può essere controllato manipolando unicamente i parametri macroscopici quali pressione, temperatura e portata d'alimentazione e conseguentemente un modello completo non può prescindere dalla corretta descrizione del sistema

Tabella - Esempi dei principali problemi modellistici tipici della CVD di film di silicio e loro scala dimensionale caratteristica

Classe	Problema	Lunghezza caratteristica
cinetica chimica	cinetica superficiale	nm
	cinetica fase gassosa	nm
	incorporazione di droganti	nm
modelli di crescita	crescita della terrazza	100 nm
	stabilità della terrazza	100 nm
	dimensioni del grano	100 nm
modelli di reattore	barrel	cm
	orizzontale	cm
	verticale	cm
	LPCVD	cm
modelli di formazione dei difetti cristallografici	dislocazioni	μm
	stato tensionale	cm
	vacanze, interstizi e precipitati	nm
	formazione di particolato	μm

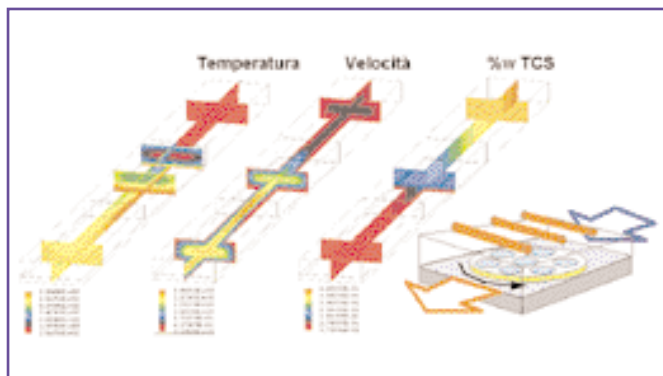


Figura 6 - Esempio di una simulazione di reattore orizzontale per la deposizione di silicio epitassiale (condizioni di ref. [18])

alla scala maggiore. In definitiva, la gerarchia modellistica multiscala considera:

- il modello del reattore, i cui parametri principali sono quelli cinetici e di trasporto [16, 17, 22];
- il modello di crescita cristallina [18-21];
- i differenti modelli inerenti la formazione di difetti [20].

È facile verificare che i modelli menzionati sono relativi a processi la cui lunghezza caratteristica è oltremodo differente, passando dai centimetri ai nanometri. Esempi delle differenti lunghezze di scala nella tecnologia del silicio sono riassunti in Tabella. Quest'esempio è stato volutamente scelto a causa della sua grande importanza tecnologica e industriale. In ogni caso, tutto l'approccio può essere esteso a qualsiasi materiale (vedi i semiconduttori III-V e II-VI).

Le Figure 6 e 7 riportano dei risultati tipici di una simulazione multiscala di un reattore orizzontale per la deposizione epitassiale di silicio da miscele di cloro-silani e idrogeno [20]. I modelli macroscopici consentono la descrizione tridimensionale dei campi di moto, temperatura e composizione chimica. Una volta calcolati i flussi di materia alla superficie

deposizione calcolata e sperimentale lungo la coordinata principale del reattore. Nella stessa figura, è illustrata anche la dimensione massima dei cluster superficiali. Si può chiaramente vedere che la qualità della superficie varia al variare della posizione all'interno del reattore. Pertanto, le condizioni ottimali di processo debbono tenere in considerazione entrambi i fattori.

Anche in questo caso si può concludere quindi che modelli multiscala rappresentano un valido aiuto nella gestione e nell'ottimizzazione dei processi di deposizione. Mentre i modelli alla scala macroscopica sono ormai entrati nella gestione industriale standard, i modelli alle scale inferiori stanno uscendo adesso dalla fase pionieristica, a causa della loro maggiore complessità modellistica, e il loro completo sviluppo non dovrebbe superare il prossimo lustro.

Conclusioni

Gli esempi illustrati hanno mostrato le potenzialità della simulazione multiscala nell'industria dei materiali per tecnologie avanzate. Tali potenzialità, al di là delle

di deposizione è possibile, tramite i modelli di crescita cristallina alla mesoscala, descrivere le dimensioni dei cluster superficiali e quindi avere un'idea dell'evoluzione della superficie del cristallo durante la crescita. La Figura 7 illustra appunto un confronto quantitativo tra la velocità di

nologia dei materiali. Sfortunatamente, tale messaggio non è molto recepito nell'ambiente accademico italiano, in particolare nelle facoltà d'ingegneria, nelle quali si riscontrano notevoli resistenze "viscose" ogniquale si considerino aspetti chimici o chimico-fisici.

Bibliografia

- [1] T. Diaz de la Rubia, V.V. Bulatov (Eds.), *MRS Bulletin*, 2001, **26**, 169.
- [2] C. Bruckner-Lea, J.C. Keller *et al.*, *Interface*, 2000, spring, 20.
- [3] <http://www.msil.ab.psiweb.com/english/msilhist0-e.html>
- [4] H.R. Huff, Silicon Wafers for the Mesoscopic Era, Abstract 405, in Proc. 197° Conf. Electrochem. Soc., Toronto, May 2000.
- [5] W.V. Ammon, Silicon Crystal Growth at the Beginning of 21st Century, Abstract 406, in Proc. 197° Conf. Electrochem. Soc., Toronto, May 2000.
- [6] W.W. Gibbs, *Scientific American*, 1997, **8**(1), 62.
- [7] S. Mahajan, W.A. Bonner *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **35**, 165.
- [8] K.J. Bachmann, E. Buehler *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 1975, **4**, 389.
- [9] A.S. Jordan, A.R. Von Neida, R. Caruso, *J. Crystal Growth*, 1993, **126**, 413.
- [10] J.J. Derby, R.A. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132**, 470.
- [11] J.J. Derby, R.A. Brown, *J. Crystal Growth*, 1986, **74**, 605.
- [12] T.A. Kinney, D.E. Borside *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1993, **126**, 413.
- [13] S. Fogliani, M. Masi *et al.*, *Mater. Sci. Engng. B*, 1994, **28**, 72.
- [14] S. Fogliani, M. Masi *et al.*, *Mater. Sci. Engng. B*, 1994, **28**, 76.
- [15] S. Fogliani, M. Masi *et al.*, *AIDIC Conf. Series*, 1995, **1**, 29.
- [16] K.F. Jensen, Fundamental of chemical vapor deposition, in Chemical Vapor Deposition - Principles and Applications, M.L. Hitchmann, K.F. Jensen (Eds.), Academic Press, London UK, 1993, 31.
- [17] M. Masi, G. Gamba *et al.*, *Chimica e Industria*, 1989, **71**, 63.
- [18] M. Masi, V. Bertani *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, 2000, **66**, 229.
- [19] M. Masi, S. Carrà, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 1998, **37**, 1.
- [20] M. Masi, *J. Phys. IV*, 2001, **Pr3**, 117.
- [21] M. Masi, V. Bertani *et al.*, *Chem. Vap. Deposition*, 2000, **6**, 266.
- [22] M. Masi, S. Carrà, *Chimica e Industria*, 1999, **81**, 845.

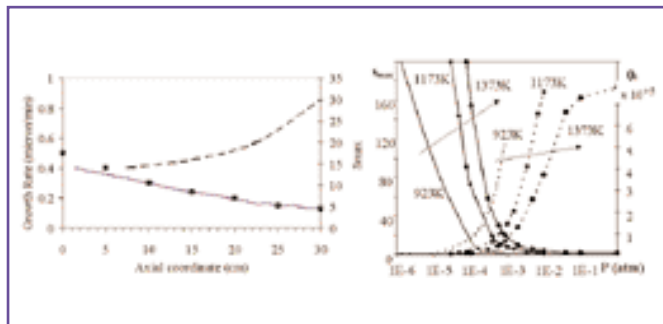


Figura 7 - Esempio di una simulazione multiscala per Si epitassiale: (a) velocità di crescita e dimensione delle dimensioni massime dei cluster di atomi superficiali [20]; (b) influenza della pressione parziale del precursore sulla qualità del film di silicio depositato (film epitassiali di qualità per $S_{max} < 15$) [21]