

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica
Depto. de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica

Contribuição à Simulação Computacional do Processo de LPCVD

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Candidato: AUGUSTO CESAR RODOLPHO *ACR*

Orientador: PROF. DR. VÍTOR BARANAUSKAS *fern*

Banca Examinadora:

PROF. DR. ANDERSON WILLIAM MÓL - USP

PROF. DR. JACOBUS WILLIBRORDUS SWART - UNICAMP

Campinas, Julho de 1990

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida por AUGUSTO CESAR RODOLPHO
e aprovada pela Comissão
Julgadora em 10 / AGO / 1990
ACR
Orientador

यह अनुसन्धान और
इसका लेखक मिशेल
का अग्रणी है

*(This work and its author,
are both dedicated to Michelle.)*

Resumo

Este trabalho foi dedicado ao estudo e simulação do processo de LPCVD—Deposição Química à partir da Fase Vapor sob Baixa Pressão. A deposição de silício por decomposição pirolítica de silana foi tomada como reação básica devido à sua importância e simplicidade, sem contudo perder-se a generalidade do tratamento adotado.

Inicialmente é apresentado o processo de CVD à pressão atmosférica, como entendido pela teoria da camada limite. A seguir é discutido o processo de LPCVD. A textura do filme depositado e os micromecanismos de reação são analisados, o que leva à uma equação para a taxa de reação. Através de equações apropriadas são identificados os fatores principais que influenciam a uniformidade axial (de lâmina para lâmina) e radial (em uma lâmina) do filme depositado.

Assumindo as restrições: (i) não há gradiente radial de temperatura, (ii) o crescimento é limitado por cinética de superfície e (iii) o transporte é realizado por fluxo laminar na região entre as paredes do reator e as lâminas e por difusão gasosa na região entre-lâminas, é sugerido um modelo para

Abstract

This work deals with the study and simulation of LPCVD—Low Pressure Chemical Vapour Deposition— a basic process for thin film deposition. The reaction of silicon deposition by silane pyrolysis is adopted for its simplicity and importance without sacrificing the quality of treatment.

To begin with, we present the atmospheric pressure CVD technique in the light of the boundary layer theory. Later we discuss the LPCVD process. The texture of the film deposited and the micromechanisms of the said reaction are analysed, as a function of the inputs.

Using the derived equations, we identify the main factors that influence the axial homogeneity (wafer to wafer) as well as the radial homogeneity (within the wafer) of the deposited film.

Assuming the restrictions: (i) there is no radial temperature gradient, (ii) the growth is limited by surface kinetics, and (iii) transport is due to a laminar flow in the annular region and gaseous diffusion in the space intra-wafers, an interesting model is suggested to the simulation of the batch type,

simulação de LPCVD, que considera: (a) a região vazia de entrada, (b) a expansão molar do gás e (c) a depleção de reagentes ao longo da direção principal do fluxo.

O modelo desenvolvido apresentou resultados satisfatórios, tempo de computação bastante reduzido e um tratamento matemático mais simples que aqueles encontrados na literatura, modelos estes que utilizaram as mesmas restrições e considerações (i)-(iii) e (a)-(c).

Finalmente as tendências em CVD são apresentadas e discutidas. Tendências estas que apontam para sistemas do tipo lâmina-única, de paredes frias, com monitoração in situ e intenso controle computadorizado.

hot wall, LPCVD reactor, taking into account: (a) the empty inlet tube, (b) the molar expansion of the gas, and (c) the depletion of reactants along the main flow direction.

The developed method of simulation provides satisfactory results with reduced computer processing time and a rather simpler mathematical evaluation when compared with proposed models in literature, using the same restrictions and conditions.

Finally, the future trends in CVD processing are in brief presented. They point to single wafer, cold wall, photo- and plasma-assisted systems with in situ measurements and intense computerized control.

No transcorrer destes estudos os seguintes trabalhos foram realizados:

1. Apresentação do trabalho *Modelamento Computacional do Processo de LPCVD* (M. Tsuzuki, A.C. Rodolpho, V. Baranauskas), no XI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Soc. Bras. de Física, Caxambu-MG, 9–13/5/1988,
2. Publicação do artigo *Modelamento Computacional do Processo de LP-CVD: Uniformidade Radial* na Rev. Bras. de Aplic. de Vácuo, Vo. 8, Nos. 1 e 2, Out/1988,
3. Apresentação do trabalho acima no IX Congresso da Soc. Bras. de Vácuo, Campinas-SP, 27–29/7/1988,
4. Desenvolvimento de *software* para simulação computacional do processo de LPCVD,
5. Preparação do artigo *Fast Simulation Scheme for LPCVD*, a ser submetido à revista Solid-State Electronics.

Agradecimentos

Desejo expressar aqui meus agradecimentos à todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em particular:

- ao PROF. VÍTOR BARANAUSKAS pela orientação,
- ao PROF. JI-TAO WANG (Fudan University–China) pela correspondência,
- ao ENG. MASAYUKI TSUZUKI, pelo trabalho em cooperação no início,
- à PROFA. ANNE CORINNA GOTTBORG pelo incentivo,
- ao ENG. HONORATO DE MELLO pela leitura e correção do texto em inglês (*abstract*),
- ao PROF. MADAN SCHUKLA pela versão em hīndī da dedicatória,
- aos PROFS. ANDERSON WILLIAM MOL e JACOBUS WILLIBRORDUS SWART, membros da banca examinadora, pelos comentários e sugestões.

Conteúdo

Introdução	1
1 APCVD – Deposição Química à Partir da Fase Vapor sob Pressão Atmosférica	3
1.1 Observações Experimentais	4
1.2 Modelo Teórico	6
2 LPCVD – CVD sob Baixa Pressão	12
2.1 Efeito dos Parâmetros de Processo na Estrutura do Filme Depositado	14
2.2 Mecanismos de Reação	18
2.3 Estudo da Uniformidade de Deposição	20
2.3.1 Uniformidade Axial	20
2.3.2 Uniformidade Radial	21
3 Modelo para Simulação do Processo de LPCVD	25
3.1 Deposição Axial	26
3.1.1 Resultados Fornecidos pelo Modelo, Comparação com Dados Experimentais e Comentários	29
3.2 Deposição Radial	38
3.2.1 Resultados	39
3.2.2 Comentários	41
4 Tendências Futuras	43
A Alguns Conceitos Importantes	49
A.1 Adsorção de Gases em Sólidos	49
A.2 Os “números” do CVD	52

A.2.1	Número de Reynolds	52
A.2.2	Número de Sherwood	52
A.2.3	Número de Péclet	52
A.2.4	Número de Damköhler	53
A.2.5	Módulo de Thiele	53
B	Regime de Difusão de Knudsen	54
C	Cálculo Gráfico da Energia de Ativação	55
D	Os Pontos de Vista do Matemático e do Engenheiro	56
	Bibliografia	57

Lista de Figuras

1.1	Reator horizontal para APCVD	4
1.2	Perfil de temperatura	5
1.3	Perfis de concentração para reagentes e produtos	6
1.4	Representação esquemática do reator	7
1.5	Evolução da camada limite	8
1.6	Taxa de crescimento no reator horizontal	9
1.7	Reator com suporte inclinado	9
1.8	Taxa de deposição para o reator com suporte inclinado	10
2.1	Cobertura de degraus	13
2.2	Reator de paredes quentes para LPCVD	13
2.3	Filme de Si-poli crescido por LPCVD	15
2.4	Texturas predominantes	17
2.5	Taxa de crescimento em função da temperatura	17
2.6	Modelo para estudo da uniformidade radial	22
3.1	Módulo de reação	26
3.2	Regiões vazias de entrada e de saída	28
3.3	Comparação de resultados teóricos com resultados experimentais	29
3.4	Variação da pressão parcial de silana	30
3.5	Efeito da pressão parcial de hidrogênio	31
3.6	Variação da taxa de crescimento com a carga do reator	32
3.7	Influência do gás de transporte	33
3.8	Reator para LPCVD com esteira rolante	34
3.9	Consumo de silana— reator convencional e reator com esteira rolante	35
3.10	Reator com realimentação de fluxo	36
3.11	Influência do fator de realimentação λ	37
3.12	Perfil do filme depositado	40

4.1	Capital necessário para o estabelecimento de uma indústria de microeletrônica	45
4.2	Expansão do sistema modular para multiprocessamento	46
4.3	Reator de paredes frias para multiprocessamento	47

Lista de Tabelas

4.1	Equipamentos atuais e futuros para processamento de lâminas . . .	44
-----	---	----

Introdução

CVD é a abreviatura de *Chemical Vapour¹ Deposition* (Deposição Química à partir da Fase Vapor) e indica uma vasta gama de processos químicos através dos quais se obtém um filme sólido à partir de reagentes gasosos. A reação geral pode ser expressa por: reagentes \rightarrow filme + produtos gasosos, onde o filme é o único produto sólido. Esta reação geralmente é catalizada pela superfície sobre a qual o filme se deposita e para que ocorra esta superfície precisa estar aquecida, o que pode ser feito por luz, calor, laser ou outras fontes de energia. Usa-se também tornar a atmosfera reativa por meio de plasma.

Utilizando-se reações adequadas é possível depositar condutores, semicondutores e isolantes com alta qualidade e reprodutibilidade. No caso de semicondutores é possível ainda dopar o filme durante o crescimento, o que é feito adicionando-se uma fonte do dopante aos gases de entrada (esta característica permite a obtenção de junções abruptas). Exemplos de materiais de interesse para a microeletrônica que podem ser depositados por técnicas de CVD são: *Si* (poli, epitaxial e dopado), *SiO₂*, *Si₃N₄*, *Al*, *W*, *GaAs*, entre outros.

Geralmente, os reatores para CVD são ajustados através de regras empíricas por um processo de tentativa e erro. Esta técnica é demorada e implica em gastos elevados de materiais. É portanto de interesse o estudo e desenvolvimento de modelos matemáticos que simulem os fenômenos que ocorrem no reator, de tal forma que várias etapas do estabelecimento de um processo possam ser realizadas por simulação. Além disso, o desenvolvimento de modelos promove um entendimento melhor do processo, em um simulador é fácil analisar isoladamente o efeito de uma variável específica, o que é muito difícil de ser feito em um processo real, este fator contribui

¹ *Vapor* em inglês norte-americano.

para o aprimoramento dos reatores e é essencial para atender às tendências em aumentar o tamanho das lâminas sem perder-se a homogeneidade.

Neste trabalho procuramos desenvolver um modelo de simulação para LPCVD capaz de fornecer as condições para o crescimento de filmes uniformes, tanto axial- como radialmente, que é talvez o maior interesse do engenheiro de processos. Este método de simulação apresentou bons resultados e os cálculos podem ser realizados rapidamente por um microcomputador.

Capítulo 1

APCVD – Deposição Química à Partir da Fase Vapor sob Pressão Atmosférica

Os processos de APCVD (CVD à pressão atmosférica) são empregados na produção de diversas estruturas de dispositivos de estado sólido. Nosso interesse em estudar este processo está no fato de que sua compreensão é básica para os demais tipos de CVD. Analisaremos o reator horizontal de paredes frias, que é bastante indicado em muitas situações devido à relativa simplicidade construtiva e facilidade de modificações. Além disso sua teoria, que procura fornecer dados para melhorar a uniformidade de deposição e aumentar as eficiências química e térmica, pode ser estendida às demais geometrias de reator empregadas.

Este tipo de reator é constituído por um tubo de quartzo de secção retangular^[3], no interior do qual é colocado um suporte de grafite (ver Fig. 1.1). As lâminas são colocadas deitadas sobre este suporte, com a face polida para cima. Por uma extremidade do tubo introduz-se os gases reagentes misturados em um gás neutro transportador, cuja função é distribuir aqueles de maneira uniforme, além de remover os produtos¹. A exaustão é feita pela outra extremidade do tubo.

O suporte de grafite é aquecido por uma bobina de rádio-freqüência

¹Nem sempre o gás neutro é de fato *neutro*, muitas vezes ele é também um dos produtos da reação, pode ainda competir com o gás reagente pelos espaços livres de adsorção na superfície da lâmina.

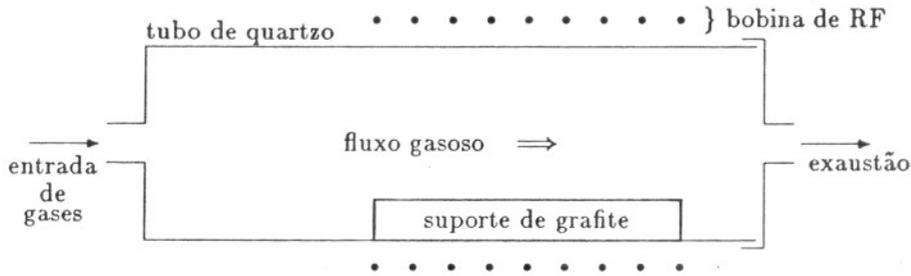


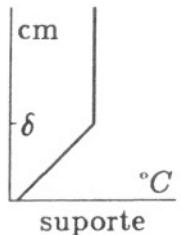
Figura 1.1: Desenho esquemático de um reator horizontal para APCVD.

(RF) construída em torno do tubo do reator. O tubo é refrigerado para que não ocorra deposição em suas paredes internas.

1.1 Observações Experimentais

Experimentos realizados por Berkman *et al.*^[7] sugerem a existência de duas regiões no interior do reator, uma próxima à lâmina onde predomina um fluxo laminar com velocidade muito menor que a velocidade média no interior do forno e outra onde predomina o efeito de convecção. Observamos através da Fig. 1.2 que na região próxima à superfície da lâmina (abaixo de 1,5 cm) existe um acentuado gradiente de temperatura, enquanto que na região superior a temperatura é mais plana. Este fato é indicativo de que próximo à lâmina predomina um fluxo na direção horizontal enquanto que na parte superior predomina o movimento vertical, causado pelo efeito de convecção.

Esta observação permite que o perfil de temperatura sobre o suporte seja aproximado pelo desenho apresentado ao lado, que mostra uma variação linear até a distância δ e temperatura constante acima de δ (obs.: neste desenho o eixo das abscissas aponta da direita para a esquerda). As observações de Berkman mostram ainda que δ é pequeno nas regiões próximas à entrada de gases e aumenta à medida que avançamos pelo substrato, tendendo ao valor $b/2$, onde b é a distância entre o suporte e a parede superior do reator. Isto sugere um comportamento semelhante ao desenvolvimento de uma **camada limite**, conforme discutido nos textos de Teoria de Fluidos para o escoamento de fluidos sobre placas^[10, Cap. 12].



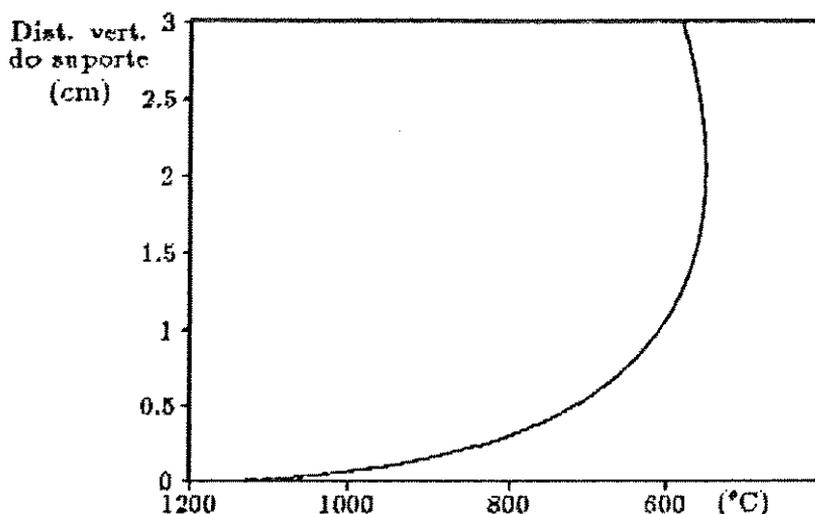


Figura 1.2: Perfil de temperatura em N₂ para um reator de paredes frias, com aquecimento por resistência^[7].

Podemos supor então que o transporte de reagentes até a lâmina se processa por difusão gasosa através desta camada limite. Nesta região existe um fluxo laminar de baixa velocidade e a difusão se processa de camada para camada de fluxo. Os produtos são removidos da superfície da lâmina pelo mesmo processo, porém realizado em sentido inverso. Na Fig. 1.3 temos um gráfico típico de concentração de reagentes e produtos em função da proximidade à superfície. Notamos que na região de fluxo misto os perfis de concentração são aproximadamente planos, enquanto que ao longo da camada limite, caminhando em direção à superfície, a concentração de reagentes diminui (pois estão sendo consumidos) e a concentração de produtos aumenta (pois são gerados na superfície).

Como é de se esperar a convecção causada pela superfície aquecida do suporte de lâminas, gera uma instabilidade térmica e de composição química no interior do reator. Isto sugere que melhores resultados poderiam ser obtidos colocando-se a lâmina no alto e virada para baixo, pois este procedimento evita a convecção.

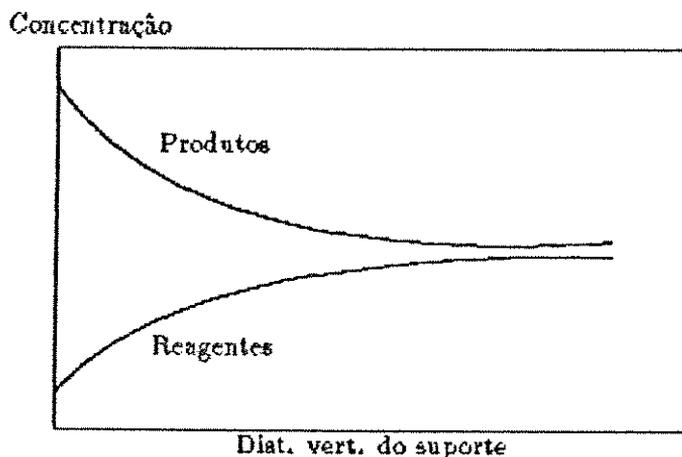


Figura 1.3: Perfis de concentração para reagentes e produtos, em unidades arbitrárias^[7].

1.2 Modelo Teórico

Do exposto acima, podemos representar o reator conforme esquematizado na Fig. 1.4, onde temos uma região de altura δ com fluxo laminar (camada limite) e outra com fluxo misto. Nosso maior interesse está na camada limite, pois através dela se processa o transporte, por difusão, de reagentes e produtos da região de fluxo misto até a lâmina e vice-versa. Esta representação só é válida na região em que os perfis de temperatura e velocidade estão desenvolvidos, ou seja, longe das perturbações da entrada. Para o reator de seção retangular podemos considerar que o perfil de velocidade está completamente desenvolvido^[3] para $x > 0,04bRe$ e o perfil de temperatura em $x > 0,28bRe$ onde Re é o número de Reynolds (veja Apêndice A.2.1).

A quantidade de reagente que se difunde pela camada limite, de altura δ , e que chega à superfície é dada por $N_y = -D\partial C_r/\partial y$, onde D é o coeficiente de difusão e $\partial C_r/\partial y$ o gradiente da concentração molar de reagentes na direção y . Considerando-se que $C_r = 0$ em $y = 0$ (o que é uma aproximação válida e bastante utilizada em CVD) e $C_r = P_r/(RT)$ em $y = \delta$, onde P_r é

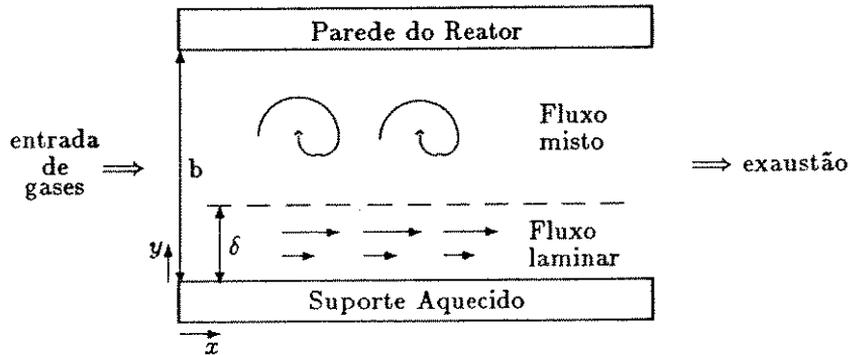


Figura 1.4: Representação esquemática do reator.

a pressão parcial do gás reagente na região de fluxo misto², teremos:

$$N_y = -\frac{DP}{RT\delta} \quad \left[\frac{\text{g-mol}}{\text{s.cm}^2} \right] \quad (1.1)$$

onde T é a temperatura absoluta e R a constante universal dos gases.

Partindo-se desta suposição básica, pode-se mostrar que a variação da altura da camada limite em função da direção x é dada por³:

$$\begin{aligned} \delta(x) = & 1,226 \left(\frac{Dx}{V} \right)^{1/2} - \frac{0,564}{b} \left(\frac{Dx}{V} \right) - \frac{0,0768}{b^2} \left(\frac{Dx}{V} \right)^{3/2} \\ & - \frac{0,0265}{b^3} \left(\frac{Dx}{V} \right)^2 - \frac{0,01298}{b^4} \left(\frac{Dx}{V} \right)^{5/2} - \dots \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde V é a velocidade média do fluxo na região de fluxo laminar ($V \simeq 0,5V_{\max}$).

Esta equação converge para o valor $\delta = b/2$ (Fig. 1.5), e podemos considerar sempre $0 \leq \delta \leq b/2$. Na região de fluxo perfeitamente desenvolvido consideraremos $\delta = b/2$. Na região próxima de $x = 0$ (entrada do reator), ainda existe forte influência de perturbações devidas à entrada de gases, por esta razão as lâminas devem ser colocadas distantes da entrada.

Para a taxa de deposição em função de x encontramos a expressão:

$$G(x) = \frac{1,76 \cdot 10^5 D_T P_0}{T_A b} \exp\left(\frac{-2D_T x}{V_T b^2}\right) \quad (1.3)$$

²Observe que a região de fluxo misto está sendo considerada como um reservatório de reagentes, onde C_r é constante.

³O leitor interessado no detalhamento matemático poderá encontrá-lo em [5] e [7].

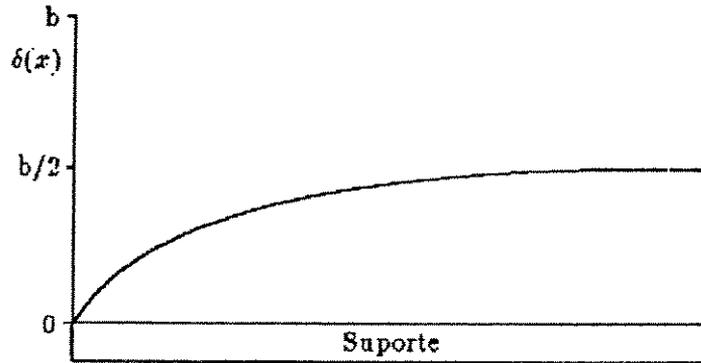


Figura 1.5: Gráfico da eq. 1.2 (evolução da camada limite).

onde $D_T = D_0(T_A/T_0)^m$ e $V_T = V_0(T_A/T_0)$. m se situa entre 1,75 e 2, T_A é a temperatura média do reator, dada por $(T_s + 3T_m)/4$, sendo T_s a temperatura do suporte e T_m a temperatura média na região de fluxo misto, T_0 é a temperatura ambiente, D_T e D_0 são os coeficientes de difusão do gás de transporte nas temperaturas T_A e T_0 respectivamente.

A Fig. 1.6 mostra a solução de (1.3), onde notamos uma grande não-uniformidade na espessura do filme depositado. Esta não-uniformidade decorre do consumo de reagentes no início do forno, o que diminui a concentração dos mesmos à medida que avançamos em x , ou seja, $C_r(x)$ diminui com x . Uma solução para este problema, conforme demonstrado por Eversteyn^[5], é reduzir a camada limite à medida que a concentração diminui, de modo a facilitar a chegada de moléculas reagentes à superfície. Na prática esta redução pode ser obtida inclinando-se o suporte de um ângulo θ (Fig. 1.7).

Para o suporte inclinado teremos:

$$G(x) = \frac{1,76 \cdot 10^5 D_0 P_0 T_A^m}{(b - x \sin \theta) T_0^m} \left(\frac{b - x \sin \theta}{b} \right)^M \quad (1.4)$$

onde

$$M = \frac{2D_0}{bV_0 \sin \theta} \left(\frac{T_A}{T_0} \right)^m \quad (1.5)$$

Notamos na equação (1.4) que quando quando $M = 1$, $G(x)$ se torna

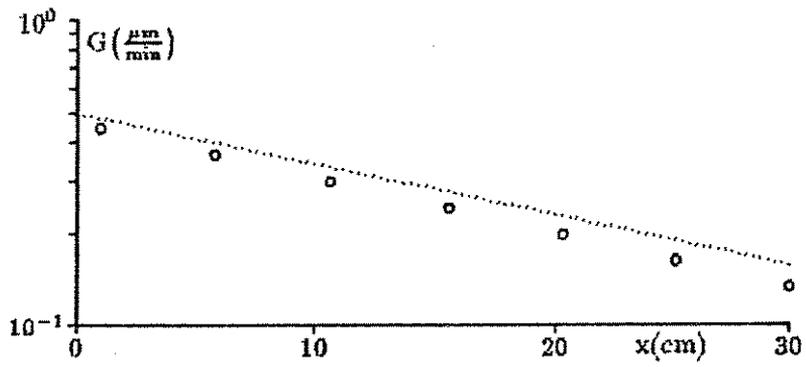


Figura 1.6: Taxa de crescimento no reator horizontal^[7].

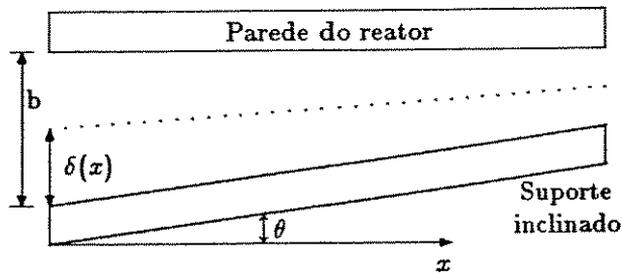


Figura 1.7: Reator com suporte inclinado de um ângulo θ .

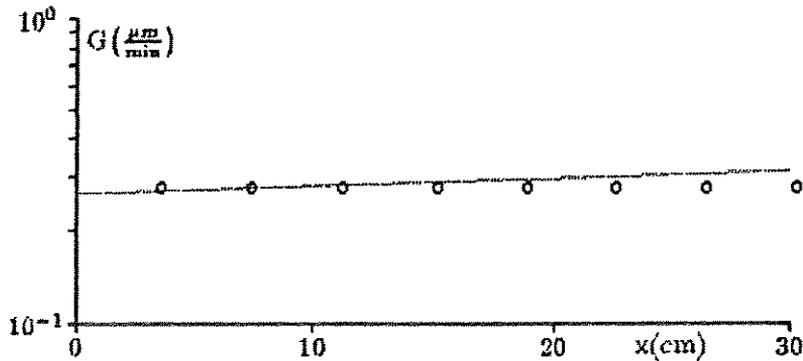


Figura 1.8: Taxa de deposição para o reator com suporte inclinado. Valores teóricos (linha) e medições de Eversteyn (o)^[7].

independente de x e o crescimento será uniforme (Fig. 1.8), ou seja:

$$G(x) = \frac{1,76 \cdot 10^5 D_0 P_0 T_A^{0,88}}{b_0 T_0^{0,88}} \quad (1.6)$$

Fazendo $M = 1$ em (1.5) obtemos:

$$\sin \theta_c = \frac{2D_0}{bV_0} \left(\frac{T_A}{T_0} \right)^m \quad (1.7)$$

θ_c é o ângulo crítico de inclinação, para o qual obtemos crescimento uniforme.

Esta necessidade de inclinação do suporte torna o escalamento do reator muito dispendioso, para aumentarmos a capacidade de processamento por lote precisamos aumentar o diâmetro e o comprimento do forno. Esta limitação do processo de APCVD, associada ao fato de que a uniformidade dos filmes obtidos não atendem às exigências requeridas pela alta integração^[6], impulsionou, no início da década de '80 o desenvolvimento de novos tipos de reatores, baseados no uso de baixas pressões. Estes reatores se mostraram capazes de fornecer filmes de excelente qualidade e com grande capacidade de processamento, esta técnica desenvolveu-se ao longo da década de '80⁴ e tornou-se o reator preferido pelas indústrias de micro-

⁴Na realidade as deposições sob baixas pressões são estudadas desde a década de '60, foram adotadas pela microeletrônica à partir de 1973 e chegaram à indústria nos anos '80, substituindo rapidamente as antigos reatores à pressão atmosférica.

eletrônica. Outra tentativa de solução dos problemas inerentes ao APCVD foi o reator de disco rotativo^[8], neste reator as lâminas são dispostas verticalmente, espaçadas de $\simeq 1$ cm e entre cada duas lâminas é colocado um bico ejetor de gases. Este reator pode fornecer ótimos filmes com grande eficiência química e térmica, porém às custas de uma enorme complexidade mecânica.

Capítulo 2

LPCVD – CVD sob Baixa Pressão

A necessidade de filmes finos mais uniformes, tanto em espessura como em composição, causada pelo aumento da integração ocasionou a procura de novos meios industriais de deposição. Desenvolveu-se assim o processo de LPCVD—*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*¹, no qual a pressão no reator é mantida abaixo de 1 torr. Nesta região a difusividade das moléculas gasosas é cerca de 1000 vezes superior à difusividade encontrada no reator para APCVD. O número de Sherwood ($Sh = kd/D$ – veja Apêndice A.2.2) neste caso fica inferior a 10^{-3} e obtemos um processo totalmente controlado por cinética de reação^[13]. Isto significa que no LPCVD a taxa de crescimento é independente da geometria do reator e da posição da lâmina, basta que a lâmina esteja homogeneamente aquecida² para que seja uniformemente coberta, mesmo que contenha degraus (Fig. 2.1).

Sendo a uniformidade do aquecimento importante, é necessário evitar-se gradientes de temperatura ao longo da lâmina, o que é feito mantendo-se as paredes do forno na mesma temperatura da lâmina. Isto causa deposição também nas paredes e é necessário limpá-las com frequência.

Além da ótima uniformidade e excelente cobertura de degraus, outro importante fator para a rápida aceitação do processo de LPCVD pelas indústrias de microeletrônica foi a redução de custo que este tipo de reator

¹Deposição Química à partir da Fase Vapor sob Baixa Pressão.

²As reações controladas por reação são fortemente dependentes da concentração e da temperatura de deposição, como será discutido adiante.

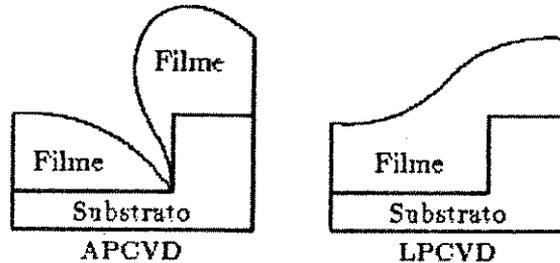


Figura 2.1: Cobertura de degraus em APCVD (controlado por difusão gasosa) e LPCVD (controlado por cinética de reação).

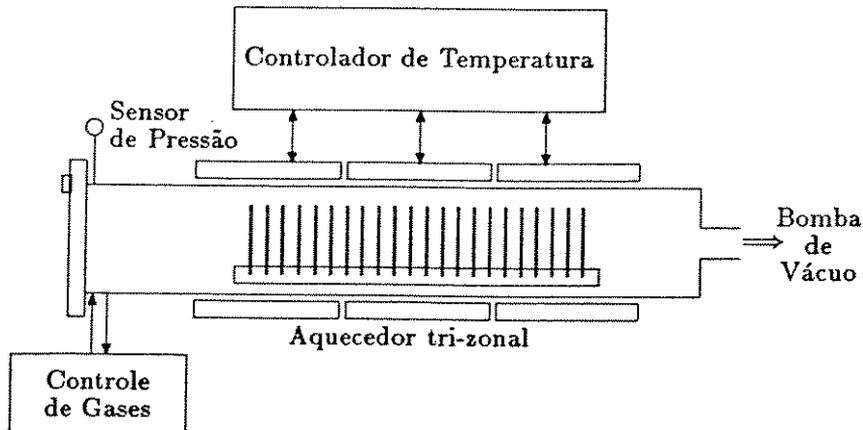


Figura 2.2: Desenho esquemático de um reator de paredes quentes para LPCVD.

proporciona; aproximadamente uma ordem de grandeza abaixo do custo de produção com reator para APCVD.

Um reator típico para LPCVD de paredes quentes e processamento por lote, é mostrado na Fig. 2.2. As lâminas são dispostas verticalmente e altamente empacotadas (o espaçamento entre lâminas é inferior a 1 cm). A divisão do aquecedor em 3 aquecedores independentes permite maior flexibilidade para se conseguir condições de deposição uniforme para o lote. É possível obter-se uniformidade melhor que 5% em lotes de mais de 100 lâminas.

Com a finalidade de melhorar nossa capacidade de controlar a deposição de filmes por LPCVD, vamos analisar a estrutura do filme e seus mecanismos de crescimento, utilizando como referência a decomposição de silana ($SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$).

2.1 Efeito dos Parâmetros de Processo na Estrutura do Filme Depositado

Reação controlada por cinética e reação controlada por transporte de massa: Dois processos importantes ocorrem até que um novo átomo de Si seja incorporado ao filme. Primeiramente é necessário que uma molécula de silana chegue à superfície, se difundindo pela fase gasosa (transporte de massa de silana). Após atingir a superfície é necessário que a molécula encontre um local apropriado para decomposição (se difundindo pela superfície) e ainda, o átomo de silício resultante deve encontrar, um ponto da rede onde possa se incorporar, também por difusão superficial. Estes processos são os *micromecanismos de reação na superfície* ou *mecanismos cinéticos de reação na superfície*.

Quando o transporte de massa é muito mais lento que a velocidade com que os mecanismos de superfície se processam, dizemos que a reação está sendo limitada por transporte de massa, pois este é o fator dominante na velocidade da reação e neste caso, é importante o conhecimento do coeficiente de difusão da silana na fase gasosa.

No outro caso, ou seja, quando o transporte de massa é muito rápido e os mecanismos de superfície são lentos, dizemos que a velocidade da reação está sendo limitada pela cinética das reações na superfície.

No LPCVD o caminho livre médio para o gás é muito grande e temos uma alta taxa de transferência de reagentes. Isto faz com a taxa de chegada de moléculas à superfície seja maior que a taxa de conversão, regida pelos mecanismos de superfície. Portanto o processo de LPCVD é limitado por cinética de reação.

Formação de filme monocristalino: Para crescer um filme monocristalino precisamos fornecer, por elevação de temperatura, energia suficiente para que os átomos depositados se alinhem com a rede receptora. Além disso é necessário que a quantidade de átomos que chegam à rede

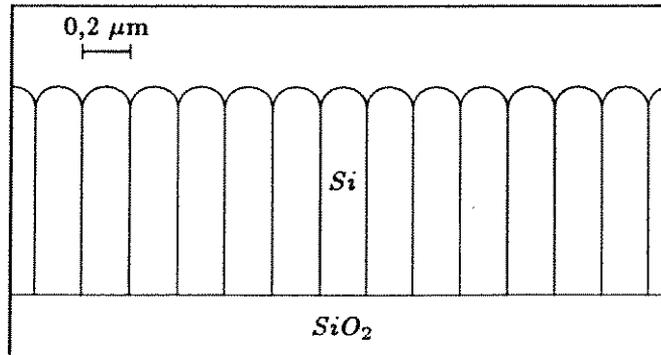


Figura 2.3: Secção transversal de um filme de Si-poli crescido por LPCVD.

seja pequena o suficiente para que a rede tenha tempo de incorporá-los (baixa P_{SiH_4}).

Obtemos as condições necessárias para o crescimento de filme monocristalino em temperaturas acima de $650^\circ C$ e P_{SiH_4} inferior a 0,01 torr. Se desejarmos que o filme cresça obedecendo a uma orientação específica, precisamos utilizar um substrato que possua esta orientação.

Formação de filme policristalino: Se diminuirmos a energia fornecida, por abaixamento da temperatura, ou se aumentarmos a quantidade de moléculas que chegam à superfície (aumentando P_{SiH_4}), poderemos ter o surgimento de agrupamentos de átomos com orientação aleatória sobre a superfície. Novos átomos poderão se depositar sobre estes agrupamentos, aumentando-os, ao invés de se depositarem sobre o substrato. Este fenômeno é conhecido por nucleação e origina grãos cristalinos, porém cada grão tem orientação diversa das de seus vizinhos, caracterizando um filme policristalino.

A estrutura dos grãos é colunar (Fig. 2.3), onde a altura é aproximadamente igual à espessura do filme e as texturas predominantes são $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ ^[16]. O aumento de P_{SiH_4} tende a diminuir enquanto que o aumento da temperatura tende a aumentar o tamanho do grão, porém para se obter grãos maiores é preferível realizar a deposição sob baixa temperatura e depois fazer um recozimento^[36]. Filmes produzidos desta maneira apresentam propriedades melhores que filmes depositados sob altas temperaturas³.

³No filme dopado, a resistividade é inversamente proporcional ao tamanho do grão.

A formação de filme policristalino se dá para temperaturas entre 600°C e 700°C com P_{SiH_4} entre 0,1 e 1 torr.

Formação de filme amorfo: Finalmente, uma redução drástica na energia fornecida ou um grande aumento na quantidade de moléculas reagentes pode levar à formação de filmes sem nenhum caráter cristalino, ou seja, amorfos. Tal condição pode ser conseguida para temperaturas inferiores a 580°C e P_{SiH_4} em torno de 10 torr ou maior.

A Fig. 2.4 ilustra de forma aproximada as regiões de transição entre as diversas texturas, para a elaboração deste diagrama foram utilizados dados apresentados por Joubert *et al.*^[16] e Hottier *et al.*^[17], a região “Simono” indica que ali é possível crescer filmes com qualquer orientação, desde que a mesma seja fornecida pelo substrato. Na fronteira entre as regiões III e IV existe uma pequena região onde predomina a textura $\langle 311 \rangle$. As fronteiras não são claramente definidas, pois as transições entre texturas obedece mais provavelmente a um comportamento caótico, ou seja, fazendo-se deposições sob as mesmas condições podemos obter filmes tanto de um como de outra textura, se estas condições estiverem muito próximas ou sobre uma fronteira. Como vemos a temperatura e a pressão parcial de silana são fatores fundamentais que influenciam a morfologia do filme. Já a composição da mistura gasosa é fator de menor relevância, deposições realizadas com diferentes composições (90% H_2 , 10% SiH_4 ; 1% H_2 , 99% SiH_4) porém sob idêntica pressão parcial de silana resultaram em filmes de igual textura^[16].

A análise do filme depositado mostra uma grande quantidade de hidrogênio monoatômico quimiadsorvido pela superfície. Estes átomos de hidrogênio concorrem com as moléculas de silana pelos lugares vazios para adsorção, diminuindo a taxa de crescimento. Reduzindo-se estes átomos, por exemplo por diluição da silana em He , Ar ou N_2 ao invés de H_2 , podemos obter uma mesma taxa de crescimento sob temperatura menor.

A Fig. 2.5 mostra que temos duas energias de ativação aparentes: $\simeq 12$ kcal/mol para Si-mono e $\simeq 40$ kcal/mol para Si-poli. Teremos portanto taxas de crescimento diferentes para cada textura.

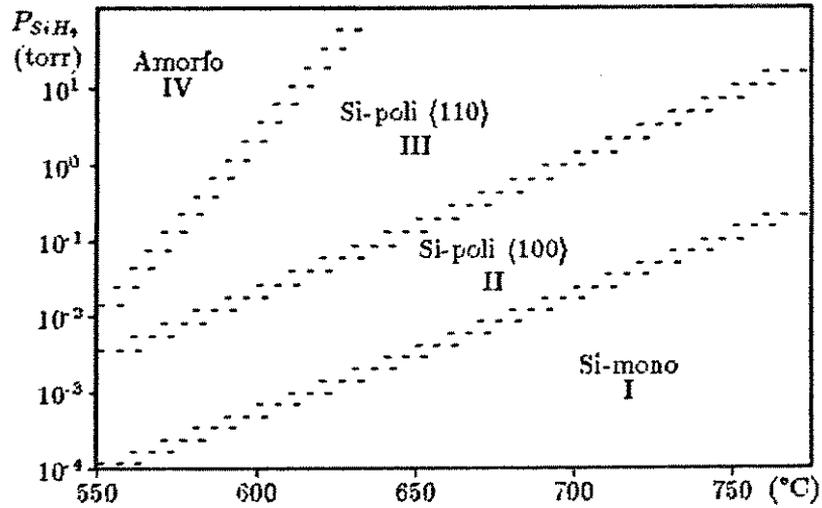


Figura 2.4: Texturas predominantes em filmes de Si depositados por LPCVD (fronteiras aproximadas). A maioria dos reatores opera na região III^[16,17].

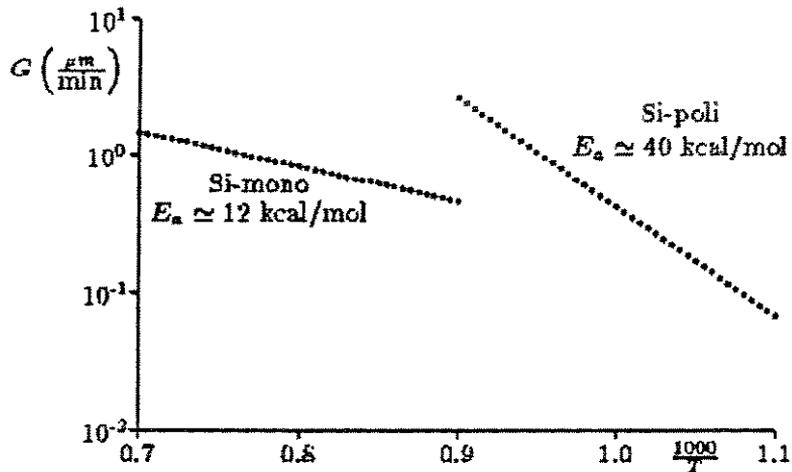


Figura 2.5: Taxa de crescimento em função da temperatura. Si-mono: $P = 10$ torr, $\chi_{SiH_4} = 0.006$. Si-poli: $P = 10$ torr, $\chi_{SiH_4} = 0.06$.^[17]

2.2 Mecanismos de Reação

Uma vez que no LPCVD o crescimento é limitado pelos mecanismos de reação na superfície, o estudo dos mesmos tem importância equivalente ao estudo do transporte de massa no reator para APCVD. Conforme indicado por experimentos de Newman *et al.*^[22] a decomposição da silana (SiH_4) inicia-se por dissociação desta em sililene (SiH_2), segundo a reação:



com constante de equilíbrio K_1 . A pressão parcial de sililene (P_{SiH_2}) fica então associada à pressão parcial de silana (P_{SiH_4}) por um coeficiente de dissociação α :

$$P_{SiH_2} = \alpha P_{SiH_4} \quad (2.2)$$

o que ocorre a seguir não é conhecido com segurança, porém van den Brekel *et al.*^[29] propôs que as moléculas de sililene são adsorvidas pela superfície de acordo com a reação:



com constante de equilíbrio K_2 . O símbolo $*$ representa um espaço livre para adsorção na superfície e SiH_2^* representa uma molécula de SiH_2 adsorvida.

A decomposição da sililene adsorvida gerará um novo átomo de silício:



onde k_r é a constante de taxa de reação, que obedece à Lei de Arrhenius, ou seja $k_r = A_r \exp(-E_a/RT)$ onde E_a é a energia de ativação, A_r é a constante pré-exponencial de Arrhenius, $R = 8,31441 \text{ J/mol.K}$ e T é a temperatura absoluta.

Finalmente o hidrogênio é desorvido:



com constante de equilíbrio K_3 . De (2.4) obtemos a seguinte equação para a taxa de crescimento de silício G :

$$G = k_r [SiH_2^*] \quad (2.6)$$

onde $[SiH_2^*]$ representa a concentração⁴ de SiH_2^* , dada pela equação (2.3):

$$[SiH_2^*] = K_2 \theta P_{SiH_2} \quad (2.7)$$

onde $\theta = [*]$ é a concentração relativa de lugares livres para adsorção na superfície. Combinando (2.2), (2.7) e (2.6) obtemos:

$$G = k_r K_2 \theta \alpha P_{SiH_4} \quad (2.8)$$

A equação (2.5) fornece:

$$K_3 = \frac{\theta P_{H_2}^{1/2}}{[H^*]} \quad (2.9)$$

considerando SiH_2 e H_2 como as únicas espécies adsorvíveis, a condição de normalização implica que:

$$\theta + [SiH_2^*] + [H^*] = 1 \quad (2.10)$$

combinando as equações anteriores teremos:

$$\theta = \frac{1}{1 + P_{H_2}^{1/2}/K_3 + K_2 \alpha P_{SiH_4}} \quad (2.11)$$

substituindo (2.11) em (2.8) obtemos:

$$G = \frac{K_2 k_r \alpha P_{SiH_4}}{1 + P_{H_2}^{1/2}/K_3 + K_2 \alpha P_{SiH_4}} \quad (2.12)$$

Sabemos que o coeficiente de dissociação α é influenciado pela pressão parcial de hidrogênio e não temos dados para as constantes que aparecem na equação anterior; porém van den Brekel^[29] mostrou que nas condições de LPCVD $\alpha \simeq 1$, isto nos permite reescrever (2.12) na seguinte forma:

$$G = \frac{k P_{SiH_4}}{1 + K_h P_{H_2}^{1/2} + K_s P_{SiH_4}} \left[\frac{\text{Å}}{\text{min}} \right] \quad (2.13)$$

onde $k = A \exp(-E_a/RT)$ é constante para uma dada temperatura, K_h e K_s são as constantes de adsorção para o hidrogênio e a silana respectivamente. Devido à inexistência de dados sobre estas constantes, utilizaremos

⁴Estamos considerando a concentração relativa ao total de lugares para adsorção e não a concentração absoluta.

os seguintes valores, calculados por regressão não-linear aplicada sobre dados de deposição existentes na literatura^[33]:

$$\begin{aligned} A &\simeq 1,5 \cdot 10^{13} \text{ \AA}/\text{min}/\text{torr} \\ K_h &\simeq 2,17 \text{ torr}^{-1/2} \\ K_s &\simeq 92,10 \text{ torr}^{-1} \end{aligned}$$

para a energia de ativação utilizaremos o valor:

$$E_a = 36,7595 \text{ kcal/mol.K}$$

A equação (2.13) está em concordância com as seguintes observações experimentais:

- Sob baixas pressões a decomposição da silana na superfície se comporta como uma reação de primeira ordem com respeito à silana,
- Para pressões mais elevadas ($P_{SiH_4} > 1 \text{ torr}$) a reação tende à ordem zero (fica independente da concentração de silana),
- A taxa de reação diminui quando a concentração de hidrogênio aumenta.

Este comportamento está em concordância com a Isoterma de Langmuir, o que permitiu o estabelecimento empírico de equações semelhantes à equação (2.13) (veja Apêndice A.1).

Para que o procedimento acima possa ser aplicado, é necessário evitarmos a formação de compostos indesejáveis. A principal reação a ser evitada é a geração de disilana por inserção de sililene em silana: $SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6$. Conforme apontado por Newman *et al.*^[22], isto não ocorrerá se providenciarmos um fluxo suficiente para remover rapidamente as moléculas de sililene que não foram adsorvidas.

2.3 Estudo da Uniformidade de Deposição

2.3.1 Uniformidade Axial

Vamos verificar os fatores que influenciam a uniformidade de deposição de lâmina para lâmina em um lote (uniformidade axial). Assumiremos que a

condição para alta uniformidade é um perfil de concentração de reagentes aproximadamente constante ao longo do reator, ou seja, $C_s \simeq C_e$, onde C_s e C_e são as concentrações de reagentes na saída e na entrada do reator, respectivamente. O fluxo molar de reagentes na entrada pode ser expresso por

$$\vartheta_e = \frac{PF\chi_e}{RT} = C_e F \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{s.m}^2} \right] \quad (2.14)$$

onde P é a pressão total, F o fluxo gasoso, R a constante dos gases, T a temperatura absoluta, χ_e a fração molar e C_e a concentração de reagente na entrada.

A taxa de reação pode ser expressa por

$$r = k(P, T, \chi_e)SG \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{s.m}^2} \right] \quad (2.15)$$

onde S é a superfície de deposição, G a taxa de crescimento (em *comprimento/tempo*) e k a constante de reação. O fluxo molar de reagente na saída será

$$\vartheta_s = \vartheta_e - r = C_s F \quad (2.16)$$

dividindo (2.16) por (2.14) obtemos

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{\vartheta_e - r}{\vartheta_e} \quad (2.17)$$

observamos que para obter $C_s \simeq C_e$ devemos ter $r \simeq 0$ ou fazer $\vartheta_e \gg r$. Para aumentar $\vartheta_e = PF\chi_e/RT$ podemos aumentar P , F , χ_e ou reduzir T . Variações em P , χ_e e T afetam a taxa de crescimento, assim a melhor opção é o ajuste do fluxo F , porém, conforme apontado por Hong *et al.*^[46], isto implica em alto desperdício de reagentes.

2.3.2 Uniformidade Radial

A análise anterior indicou os parâmetros que influenciam a uniformidade axial, porém o ajuste do reator para fornecer esta uniformidade não implica que teremos também uniformidade radial (baixa variação da espessura do filme na lâmina). Pode ocorrer por exemplo uma alta desuniformidade radial que se mantém igual por todas as lâminas do lote, assegurando uniformidade axial. Procuraremos então identificar os fatores que influenciam

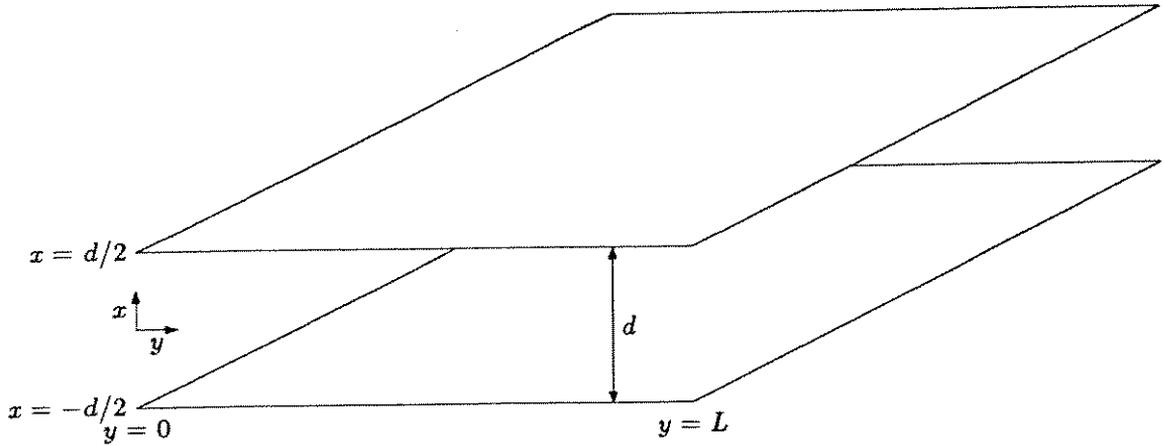


Figura 2.6: Modelo para estudo da uniformidade radial.

a uniformidade radial. Vamos analisar um gás se difundindo e reagindo entre dois semiplanos paralelos separados de uma distância d (Fig. 2.6 — o gás se difunde na direção y). As conclusões assim obtidas poderão ser extrapoladas para o LPCVD.

Sendo D a constante de difusão, C a concentração de reagentes e k a constante de reação, teremos no equilíbrio:

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + \nu_y \frac{\partial C}{\partial y} - kC = 0 \quad (2.18)$$

onde $\nu_y dC/dy$ representa a convecção na direção y (se houver) e o termo kC representa de forma aproximada a reação na superfície.

Esta equação pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis^[51], fazendo

$$C(x, y) = f(x)g(y), \quad (2.19)$$

obtemos as seguintes equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{\lambda}{D} f(x) = 0 \quad (2.20)$$

$$\frac{d^2 g(y)}{dy^2} + \frac{\nu_y}{D} \frac{dg(y)}{dy} - \frac{\lambda}{D} g(y) - \frac{k}{D} = 0 \quad (2.21)$$

onde λ é a constante de separação, a ser determinada pelas condições de contorno.

Considerando que no plano central ($x = 0$) o perfil é plano, devido à simetria, teremos $df(0)/dx = 0$ e fazendo $f(0) = f_i$ teremos a seguinte solução para (2.20):

$$f(x) = f_i \cos\left(x\sqrt{\frac{\lambda}{D}}\right) \quad (2.22)$$

considerando que $c(\pm d/2, y) = 0 \Rightarrow f(\pm d/2) = 0$, encontramos o valor de λ :

$$\lambda = \frac{\pi^2 D}{d^2} (2n + 1)^2 \quad (2.23)$$

porém no nosso caso $n \geq 1$ não tem sentido físico, assim $\lambda = \pi^2 D/d^2$.

A solução de (2.21) é dada por:

$$g(y) = g_i \exp(\gamma y) \quad (2.24)$$

onde $g_i = g(0)$ e γ deve satisfazer $\gamma^2 + \frac{\nu_y}{D}\gamma - \frac{\lambda+k}{D} = 0$, portanto:

$$\gamma : \begin{cases} \gamma_1 = -\frac{\nu_y}{2D} + \left(\frac{\pi^2}{d^2} + \frac{\nu_y^2}{4D^2} + \frac{k}{D}\right)^{1/2} \\ \gamma_2 = -\frac{\nu_y}{2D} - \left(\frac{\pi^2}{d^2} + \frac{\nu_y^2}{4D^2} + \frac{k}{D}\right)^{1/2} \end{cases} \quad (2.25)$$

onde apenas a solução estritamente negativa (γ_2) faz sentido.

Combinando (2.22)–(2.25) em (2.19) obtemos como solução geral:

$$C(x, y) = C_i \cos\left(\frac{\pi x}{d}\right) \exp\left[-y \left(\frac{\nu_y}{2D} + \sqrt{\frac{\pi^2}{d^2} + \frac{\nu_y^2}{4D^2} + \frac{k}{D}}\right)\right] \quad (2.26)$$

onde $C_i = f_i g_i$. Teremos então:

$$\text{em } y = 0: C(0) = C_i \cos\left(\frac{\pi x}{d}\right) \quad (2.27)$$

$$\text{em } y = L: C(L) = C_i \cos\left(\frac{\pi x}{d}\right) \exp\left[-L \left(\frac{\nu_y}{2D} + \sqrt{\frac{\pi^2}{d^2} + \frac{\nu_y^2}{4D^2} + \frac{k}{D}}\right)\right] \quad (2.28)$$

Como critério de uniformidade podemos adotar $C(L)/C(0) \sim 1$, assim obtemos:

$$\frac{C(L)}{C(0)} = \exp \left[-L \left(\frac{\nu_y}{2D} + \sqrt{\frac{\pi^2}{d^2} + \frac{\nu_y^2}{4D^2} + \frac{k}{D}} \right) \right] \quad (2.29)$$

considerando que L representa o raio da lâmina, concluímos que:

O aumento do raio da lâmina, a diminuição do espaçamento e a presença de convecção radial são prejudiciais para a uniformidade radial. A uniformidade pode ser melhorada por redução de k ou aumento de D .

O aumento de D entretanto (redução da pressão) é prejudicial para a uniformidade axial (veja Ítem 2.3.1), assim a melhor opção para fazer frente à tendência de aumentar as lâminas e o empacotamento é a redução da taxa de reação k através de redução da temperatura.

O fato de a presença de convecção radial ser prejudicial para a uniformidade indica que devemos procurar evitar reações que gerem grandes expansões no número de moles total do gás, pois esta expansão molar causa uma *convecção gerada por reação*. As moléculas geradas caminham em sentido contrário às moléculas do reagente, dificultando a chegada destas à superfície.

De um modo geral, podemos adotar como critério de uniformidade o parâmetro

$$\Phi = L \left(\frac{\nu_y}{2D} + \sqrt{\frac{\pi^2}{d^2} + \frac{\nu_y^2}{4D^2} + \frac{k}{D}} \right) \quad (2.30)$$

ou seja, filmes crescidos sob igual Φ , terão igual uniformidade. Talvez este parâmetro possa ser comparado ao Módulo de Thiele, definido em catálise heterogênea fluido-sólido (veja Apêndice A.2.5). A equação (2.29) mostra ainda que sob pressões mais elevadas podemos simular condições de LPCVD aumentando o espaçamento e diminuindo a taxa de reação.

Capítulo 3

Modelo para Simulação do Processo de LPCVD

Procuramos desenvolver um modelo para simulação da deposição nos sentidos axial e radial no reator tipo lote de paredes quentes, de tal forma que possamos verificar a taxa de crescimento e a uniformidade por fornada, em função dos parâmetros de processo.

Consideraremos, sem perder a generalidade, o processo de deposição de silício policristalino por decomposição pirolítica de silana, representado pela seguinte equação química:



onde o sinal Δ_s lembra o fato de que a reação é catalisada por uma superfície aquecida, podendo esta tanto ser a superfície da lâmina como outras superfícies quentes no interior do forno. É importante lembrar também que normalmente a silana não é introduzida pura, porém diluída em um gás neutro, chamado gás de transporte ou *carrier gas*. No presente modelo utilizaremos o nitrogênio ou o hidrogênio como gases de transporte. As seguintes restrições serão assumidas:

1. o processo é totalmente controlado por reação,
2. não há gradiente radial de temperatura,
3. o transporte de massa se realiza por fluxo convectivo na região entre

as lâminas e o tubo do reator e por difusão gasosa na região entre-lâminas.

3.1 Deposição Axial

Consideremos o reator imaginariamente dividido em módulos cascadeáveis, conforme esquematizado na Fig. 3.1.

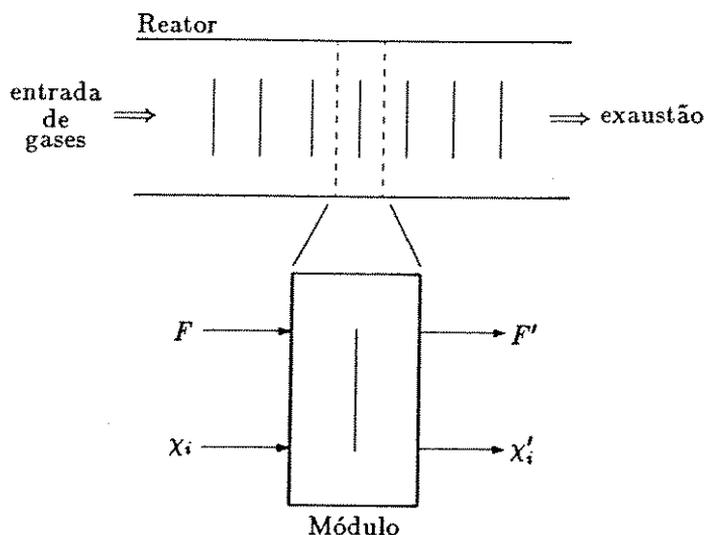


Figura 3.1: Módulo de reação.

Na entrada de cada módulo imaginário temos um fluxo gasoso F onde é conhecida a fração molar χ de cada componente (χ_{SiH_4} , χ_{H_2} e χ_{N_2}). Desejamos calcular a taxa de crescimento G , conhecendo a pressão total P no interior do módulo, a temperatura T , o volume V e a superfície total de deposição S . Para a superfície de deposição devemos considerar os dois lados da lâmina e a parede do reator, onde também ocorre deposição. Para que cada módulo possa ser cascadeado ao seguinte é necessário que calculemos também o fluxo total de saída F' e as frações molares de cada componente na saída (χ'_{SiH_4} , χ'_{H_2} e χ'_{N_2}).

Taxa de Deposição: Utilizaremos a equação (2.13) apresentada no Ítem 2.2 e aqui reproduzida:

$$G = \frac{kP_{SiH_4}}{1 + K_h\sqrt{P_{H_2}} + K_sP_{SiH_4}} \quad (3.2)$$

Determinação do Fluxo de Saída: Como o reagente percorre o forno no sentido axial, a composição do fluxo varia de ponto a ponto em sua extensão, portanto sua densidade também varia. O resultado é a variação da velocidade do fluxo ao longo do reator. A pressão total pode ser considerada constante por todo o forno, conforme salientado por diversos autores^[31,35,55,56,57].

O fluxo molar do componente i na entrada pode ser expresso por:

$$\vartheta_i = \frac{F\chi_i}{V_m} \quad \left[\frac{\text{moles}}{\text{min}} \right] \quad (3.3)$$

onde $V_m = 22,41$ litros/mol.

Assim o fluxo molar total na entrada será:

$$\vartheta_t = \sum_i \vartheta_i \quad (3.4)$$

De acordo com a estequiometria da reação (3.1), o número de moles de Si depositado na unidade de tempo r_{Si} é igual à taxa molar de consumo de silana. Sendo respectivamente $\rho_{Si} = 2,33$ g/cm³ e $M_{Si} = 28,086$ a densidade e a massa atômica do silício, teremos:

$$r_{Si} = \frac{SG\rho_{Si}}{M_{Si}} = 8,2959 \cdot 10^{-10} SG \quad (3.5)$$

Ainda de (3.1) temos que um mol de SiH_4 gera dois moles de H_2 , portanto a taxa de geração ϑ_{g,H_2} de H_2 será:

$$\vartheta_{g,H_2} = 2r_{Si} \quad (3.6)$$

e o fluxo molar total na saída será:

$$\vartheta'_t = \vartheta_t - r_{Si} + \vartheta_{g,H_2} \quad (3.7)$$

O aumento percentual no fluxo gasoso é igual ao aumento percentual no número de moles de gás, portanto:

$$F' = \frac{\vartheta'_t}{\vartheta_t} F \quad (3.8)$$

Os fluxos molares iniciais de cada componente (ϑ_{SiH_4} , ϑ_{H_2} e ϑ_{N_2}) na interface de entrada de cada módulo, são fornecidos pela equação (3.3), assim a fração molar de cada componente i na interface de saída poderá ser calculada pela razão entre a quantidade de i presente e a quantidade total de gás, consequentemente:

$$\chi'_{SiH_4} = \frac{\vartheta_{SiH_4} - r_{Si}}{\vartheta_t - r_{Si} + \vartheta_{g,H_2}} \quad (3.9)$$

$$\chi'_{H_2} = \frac{\vartheta_{H_2} + \vartheta_{g,H_2}}{\vartheta_t - r_{Si} + \vartheta_{g,H_2}} \quad (3.10)$$

$$\chi'_{N_2} = \frac{\vartheta_{N_2}}{\vartheta_t - r_{Si} + \vartheta_{g,H_2}} \quad (3.11)$$

Conforme apontado por Joshi^[56], a região vazia na entrada do reator (Fig. 3.2) exerce influência sobre a taxa de crescimento nas lâminas e deve ser considerada, pois nesta região também pode ocorrer deposição (nas paredes do reator). Já a região vazia de saída pode ser ignorada, pois fica após as lâminas. Em nosso modelo, a inclusão da região vazia de entrada é feita pela inclusão de um módulo vazio cuja superfície de deposição é igual à superfície desta região.

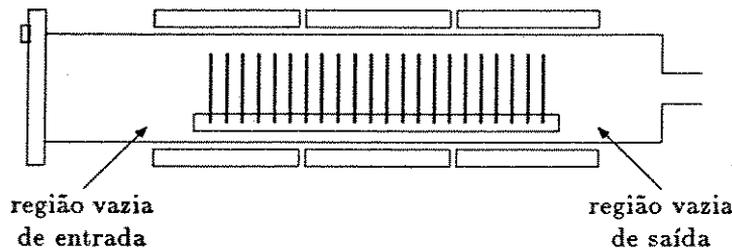


Figura 3.2: Desenho esquemático do tubo do reator mostrando as regiões vazias de entrada e de saída.

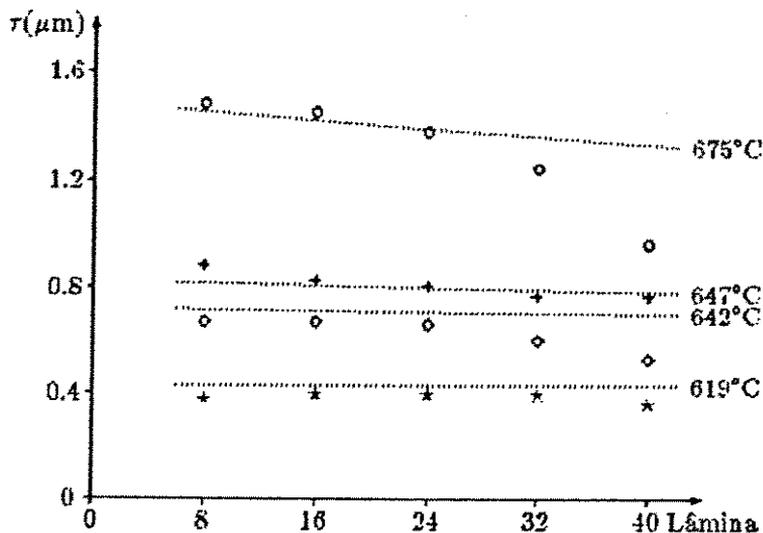


Figura 3.3: Comparação de resultados teóricos (linha pontilhada) com resultados experimentais (o, +, o e *) relatados por Rosler^[53]. τ é a espessura do filme após 30 min de deposição. $P = 0,5$ torr, $\chi_{SiH_4} = 0,23$, $F = 650$ sccm.

3.1.1 Resultados Fornecidos pelo Modelo, Comparação com Dados Experimentais e Comentários

Para testar a validade do modelo proposto, diversos estudos de caso e simulações foram realizadas, como não dispomos de um reator para LPCVD, os resultados foram comparados com dados experimentais existentes na literatura.

A Fig. 3.3 compara resultados teóricos calculados pelo modelo com medidas experimentais de Rosler^[54]. Como podemos notar existe boa concordância entre previsões e experimentos. Um interessante comentário pode ser feito com respeito à curva de 675°C, observamos nesta curva que à partir da lâmina 24 a taxa de deposição se altera sensivelmente, parecendo obedecer à outra dinâmica de crescimento. Vale notar que deste ponto em diante a pressão parcial de silana está próxima de $8 \cdot 10^{-2}$ torr e diminuindo (ver Fig. 3.4) enquanto que a temperatura está acima de 650°C. Nesta região, conforme relatado por Hottier *et al.*^[17] e pode ser visto na Fig. 2.4 ocorre uma transição na estrutura do filme depositado, de poli-para mono-cristalino. Este último apresenta uma taxa de deposição me-

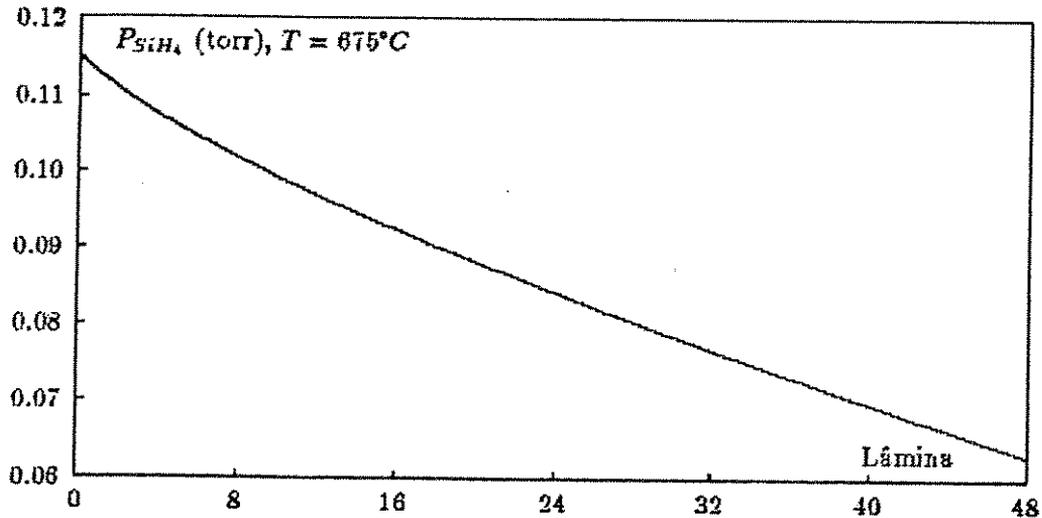


Figura 3.4: Variação da pressão parcial de silana ao longo do reator para a curva de 675°C da Fig. 3.3.

nor, como mostrado na Fig. 2.5. É importante notar porém que este fato não implica no crescimento de filme monocristalino, caso o substrato não forneça uma orientação de referência, significa apenas que a supersaturação da superfície à partir daquele ponto era suficientemente baixa e a temperatura alta o bastante para fornecer as condições de deposição de filme monocristalino, alterando portanto a taxa de deposição.

A Fig. 3.5 mostra o efeito da pressão parcial inicial de hidrogênio. Neste caso, as deposições foram realizadas sob pressões parciais de silana extremamente baixas ($P_{SiH_4} = 0,00247$ torr, contra $P_{SiH_4} = 0,115$ torr no caso anterior), isto nos fornece um grande intervalo no qual o modelo pode ser aplicado. O modelo falha para grandes pressões parciais de silana ou fluxos muito baixos, estes casos porém não são normalmente utilizados em LPCVD.

Efeito da Carga do Reator: O efeito da carga do reator é mostrado na Fig. 3.6 (silana diluída em hidrogênio, SiH_4/H_2 , $T = 700^\circ C$, $\chi_{SiH_4} = 0.005857$, $P = 0.525$ torr, $F = 1000$ sccm), observamos que para cargas maiores (maior número de lâminas) a depleção de reagentes é mais rápida, o que aumenta a desuniformidade entre lâminas. A correção é obtida por aumento do fluxo e ajuste do perfil de temperatura.

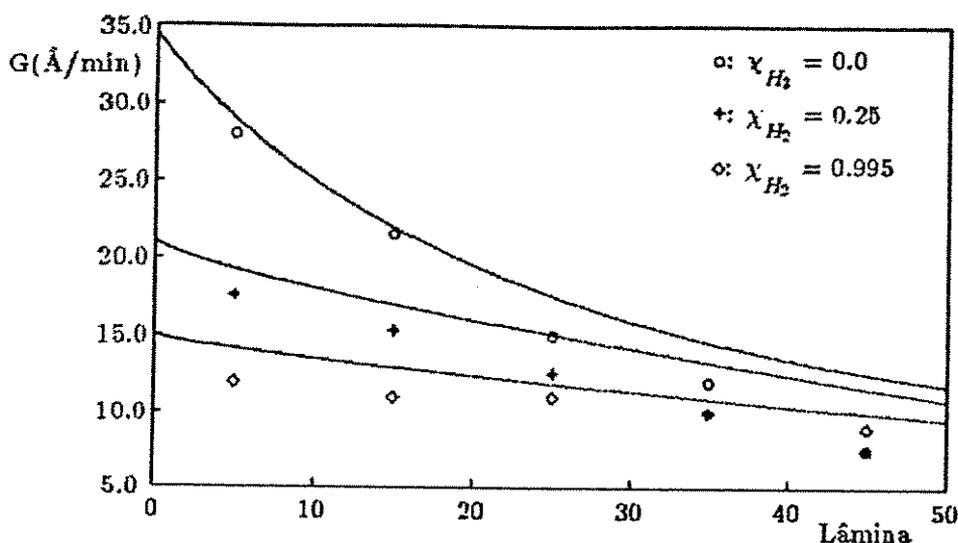


Figura 3.5: Efeito da pressão parcial inicial de hidrogênio. Comparação de dados experimentais de Claasen *et al.*[13] com valores teóricos.

Efeito do Gás de Transporte: Na Fig. 3.7 observamos dados experimentais e valores teóricos para deposições sob as mesmas condições, porém variando-se o gás de transporte entre H_2 e N_2 . Notamos que para pressões parciais de silana acima de $\approx 10^{-4}$ bar ($7,5 \cdot 10^{-2}$ torr) a taxa de crescimento vai se tornando independente do gás de transporte, enquanto que para valores mais baixos de P_{SiH_4} o crescimento é mais rápido em N_2 . Isto ocorre porque nesta região o H_2 é adsorvido pela superfície, dificultando o crescimento (veja Apêndice A.1). Sob pressões parciais de silana maiores o crescimento satura e não depende mais do gás de transporte.

Reator com Esteira Rolante: Um melhoramento no forno de LPCVD pode ser a adaptação de uma esteira rolante, que transporte as lâminas por toda a extensão do forno, conforme esquematizado na Fig. 3.8, o movimento da esteira contrário ao fluxo aumenta a velocidade deste em relação às lâminas, enquanto que as unidades de carga e descarga permitem a automação do processo. Como neste caso cada lâmina passará exatamente pelas mesmas condições, teremos idêntica espessura média de filme em todas as lâminas. Assim, para obtermos uniformidade axial não será necessário utilizar temperaturas diferentes ao longo do forno, o que proporciona me-

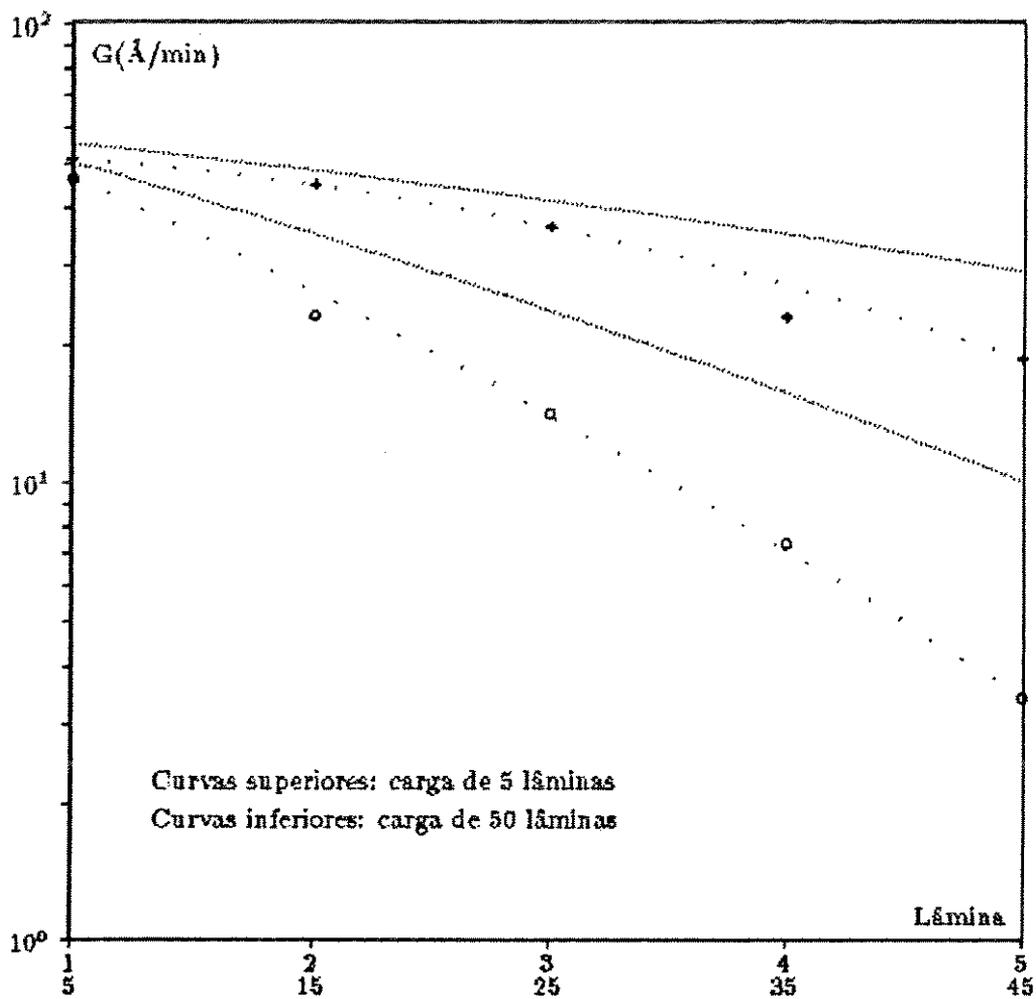


Figura 3.6: Variação da taxa de crescimento com a carga do reator, previsões teóricas e dados experimentais de Claasen *et al.*[13].

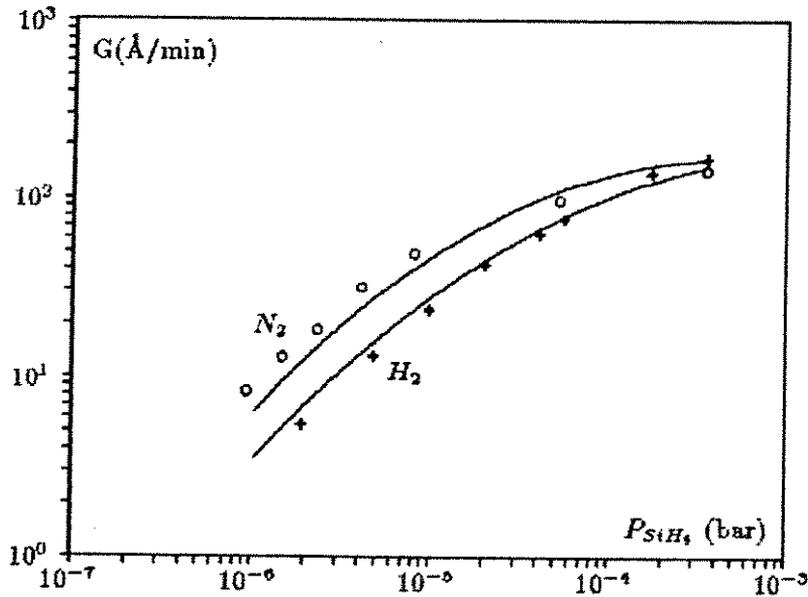


Figura 3.7: Influência do gás de transporte na taxa de crescimento. Comparação de dados experimentais de Claasen *et al.*[13] com previsões teóricas fornecidas pelo modelo. $P = 7.10^{-4}$ bar (0.525 torr), $F = 1000$ sccm.

lhor uniformidade morfológica e de tensão nos filmes, fatores estes que sofrem forte influência da temperatura de processamento^[33,35]. Além destes fatores, no forno convencional, precisamos injetar fluxos elevados para garantir o fornecimento de reagentes em quantidade suficiente mesmo nas últimas lâminas, o que implica em desperdício de reagentes. No reator com esteira, entretanto, podemos fazer com que a concentração de reagentes no final seja zero, obtendo 100% em eficiência química.

Para simular este caso, podemos considerar cada lâmina permanecendo em cada módulo por um igual intervalo de tempo Δt . A taxa de deposição será igual à média ao longo do reator, ou seja

$$\bar{r} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m r_i \quad (3.12)$$

onde r_i é a taxa de deposição no módulo i , e m é o número de módulos. Sendo L o comprimento útil do forno e τ a espessura de filme desejada, a velocidade da esteira pode ser calculada por

$$V = \frac{L\bar{r}}{\tau} \quad (3.13)$$

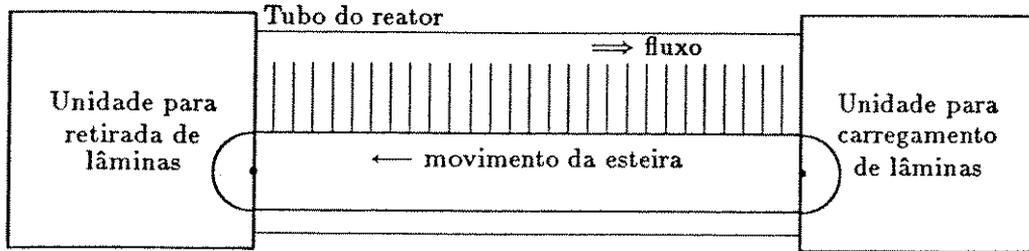


Figura 3.8: Representação esquemática de um reator para LPCVD com esteira rolante.

A Fig. 3.9 mostra um exemplo de ajuste de parâmetros feito por nosso modelo para o crescimento de 100 \AA de Si-poli em um reator convencional (com carga de 50 lâminas, $T = 607, 618, 632^\circ\text{C}$, $F = 1000 \text{ sccm}$, $t = 6 \text{ min}$ para $\tau = 100 \text{ \AA}$), comparado com um reator com esteira rolante ($T = 600^\circ\text{C}$, $F = 300 \text{ sccm}$, $V = 7,8 \text{ cm/min}$ para $\tau = 100 \text{ \AA}$). Nos dois casos $\chi_{\text{SiH}_4}^{\text{inicial}} = 0,0047$ e $P = 0,525 \text{ torr}$. No reator convencional foi considerado um tubo vazio de entrada, com 30 cm , antes da primeira lâmina (é por esta razão que os valores de χ_{SiH_4} na lâmina 1 não coincidem). No segundo caso esta região foi considerada preenchida por lâminas.

Reator com Realimentação de Fluxo: Outra solução para o problema do alto desperdício de reagentes no reator convencional pode ser o uso de um mecanismo de realimentação que retorne parte do fluxo de saída para a entrada^[55,57].

Um reator com tal dispositivo é mostrado na Fig. 3.10, onde λ é o fator de realimentação, $\lambda = 0$ indica nenhuma realimentação (reator convencional), $\lambda = 1$ indica que todo o fluxo de saída é retornado à entrada. Da Fig. 3.10 temos que:

$$F_i = F_e + \lambda F_o \quad (3.14)$$

onde F_i e F_o são os fluxos na entrada e na saída do reator respectivamente, F_e é o fluxo na entrada do sistema.

A simulação deste tipo de reator através do modelo é feita do seguinte modo: inicialmente é realizada uma simulação com as condições dadas de fluxo e composição, tendo como condição inicial $F_{i,\text{inicial}} = F_{e,\text{inicial}}$, a seguir o fluxo de entrada é recalculado pela equação (3.14). Sendo $\chi_{e,k}$ e $\chi_{o,k}$ as

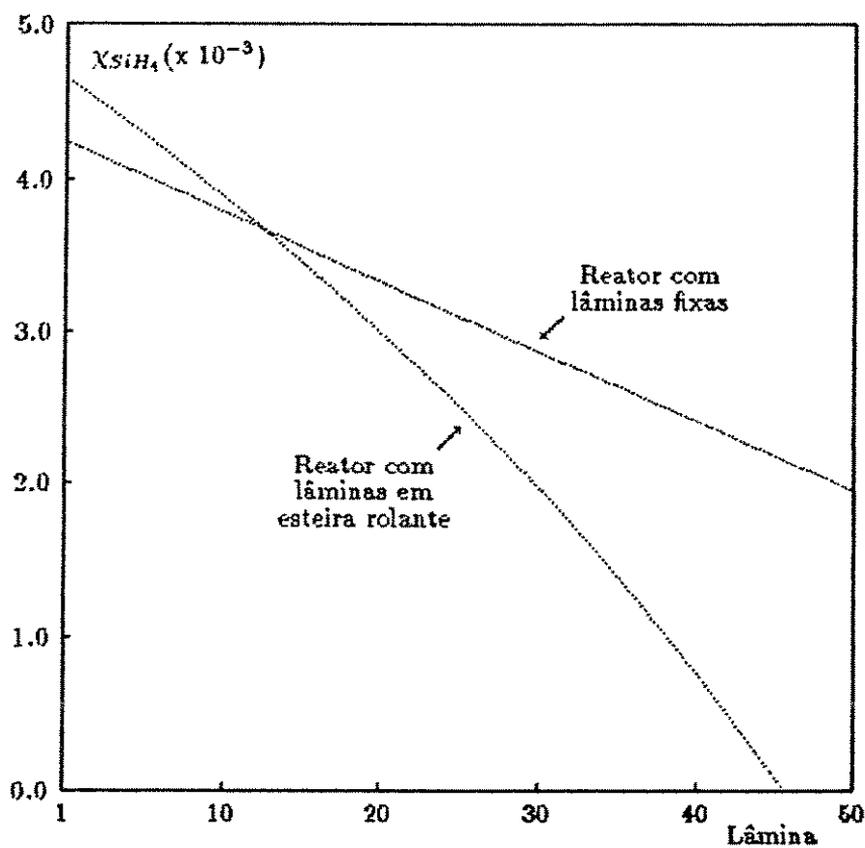


Figura 3.9: Consumo de silana ao longo de um reator convencional e de um reator com esteira rolante.

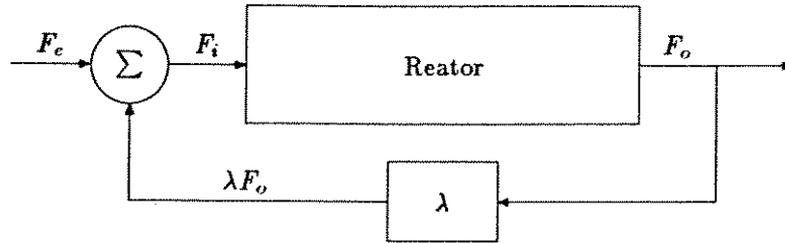


Figura 3.10: Reator com realimentação de fluxo.

frações molares de k na entrada do sistema e na saída do reator respectivamente ($k = SiH_4, N_2, H_2$), a nova composição pode ser determinada pelas seguintes equações:

$$\chi_{i,SiH_4} = \frac{F_e \chi_{e,SiH_4} + \lambda F_o \chi_{o,SiH_4}}{F_e + \lambda F_o} \quad (3.15)$$

$$\chi_{i,H_2} = \frac{F_e \chi_{e,H_2} + \lambda F_o \chi_{o,H_2}}{F_e + \lambda F_o} \quad (3.16)$$

$$\chi_{i,N_2} = 1 - \chi_{i,SiH_4} - \chi_{i,H_2} \quad (3.17)$$

e outra simulação é feita. O processo é repetido e a convergência dos parâmetros de entrada (F_i e $\chi_{i,k}$) é acompanhada, até que a diferença ε entre os valores de uma simulação e outra possa ser considerada infinitesimal (utilizamos $|\varepsilon| < 10^{-3}$ como critério de parada).

A Fig. 3.11 mostra as previsões teóricas do efeito da realimentação na taxa de crescimento (lote: 50 lâminas, $T=630^\circ C$, $P=0,5$ torr, $F=300$ sccm, $\chi_{SiH_4}=0,2$, gás de transporte: N_2). Observamos que o aumento do fator de realimentação λ implica em sensível melhoria na uniformidade do lote. O uso desta técnica em conjunto com o estabelecimento de um perfil de temperatura adequado pode fornecer lotes com ótima uniformidade sob baixo consumo de reagentes.

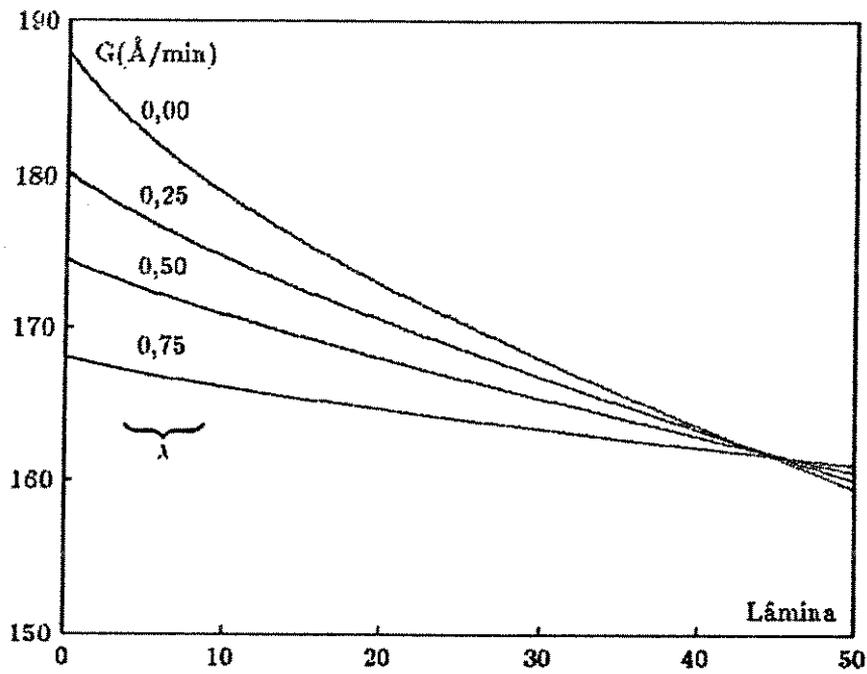
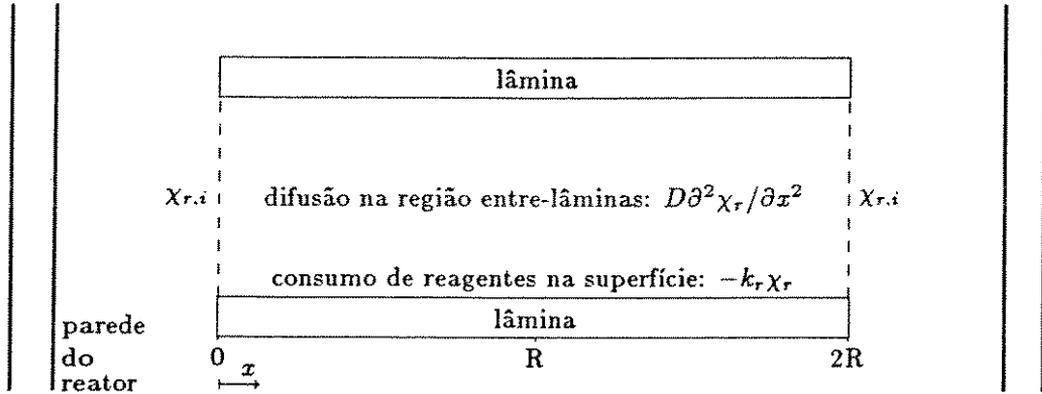


Figura 3.11: Taxa de crescimento em função da posição e a influência do fator de realimentação λ .

3.2 Deposição Radial

O esquema de simulação anterior fornece as taxas de deposição em cada lâmina. Estes valores são porém valores médios e em muitos casos o perfil do filme na lâmina não é plano, principalmente sob pressões mais elevadas, alto empacotamento de lâminas e quando se utiliza reações que causam grande expansão no número de moles total do gás, este aliás, é talvez um dos principais fatores causadores da desuniformidade radial.

O cálculo axial nos fornece a concentração de reagentes $\chi_{r,i}$ na entrada da região entre-lâminas, nesta região consideraremos que o transporte de reagentes até a superfície se processa por difusão:



O transporte por difusão, a simetria radial e o arranjo geométrico das lâminas permitem que a equação de transporte seja aproximada por:

$$D \frac{\partial^2 \chi_r(x)}{\partial x^2} - k_r \chi_r(x) = 0 \tag{3.18}$$

onde D é a constante de difusão e k_r é a constante de reação.

Considerando que os valores extremos de $\chi_r(x)$ são dados por $\chi_{r,i}$:

$$\chi_r(0) = \chi_r(2R) = \chi_{r,i}$$

e que devido à simetria:

$$\frac{d\chi_r(R)}{dx} = 0$$

obtemos como solução para (3.18):

$$\chi_r(x) = \frac{\chi_{r,i}}{1 + e^{-2R\sqrt{k_r/D}}} \left(e^{-\sqrt{k_r/D}x} + e^{-\sqrt{k_r/D}(2R-x)} \right) \tag{3.19}$$

sendo que $\chi_{r,i}$ foi fornecido pelo cálculo axial. A fração molar χ_n do gás neutro pode ser considerada constante (pois este não reage) e igual ao valor fornecido pelo cálculo axial, assim a fração molar dos subprodutos gasosos será dada por

$$\chi_{sp}(x) = 1 - \chi_r(x) - \chi_n \quad (3.20)$$

Para espaçamentos entre-âminas muito pequenos, devemos utilizar um valor efetivo para a difusividade que leve em consideração o regime de Knudsen (veja Apêndice B), pois nas condições de LPCVD o caminho livre médio das moléculas gasosas pode ser da mesma ordem de grandeza que o espaçamento entres as lâminas (≈ 3 mm).

Este coeficiente pode ser dado por^[45,46]:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{M_K d \sqrt{T}} + \frac{P}{M_o T^\gamma} \quad (3.21)$$

onde d é o espaçamento entre-lâminas, $\gamma \approx 1,75$, M_K e M_o são constantes a serem determinadas empiricamente. Observamos que o termo de Knudsen só será significativo para espaçamentos muito pequenos ou baixas pressões. De um modo geral, para $P \geq 1$ torr e $d \geq 5$ mm podemos utilizar simplismente a expressão $D = M_o T^\gamma / P$.

3.2.1 Resultados

A figura 3.12 mostra os efeitos da pressão, temperatura e raio da lâmina sobre o perfil radial do filme depositado, conforme calculado pelo modelo proposto. Como a reação de decomposição de silana nas condições de LPCVD fornece altíssima uniformidade, os cálculos foram feitos para a deposição de SiO_2 por decomposição de TEOS (tetraetilortossilicato: $4(CH_3CH_2O) - Si$, onde o problema da desuniformidade radial é bastante acentuado, pois esta reação causa uma grande expansão no número de moles gasoso:



Foi utilizada a energia de ativação relatada por Huppertz *et al.*^[64] ($E_a = 45$ kcal/mol).

As constantes foram ajustadas de forma grosseira. Resultados melhores poderiam ter sido obtidos se tivéssemos feito um ajuste mais fino, utilizando

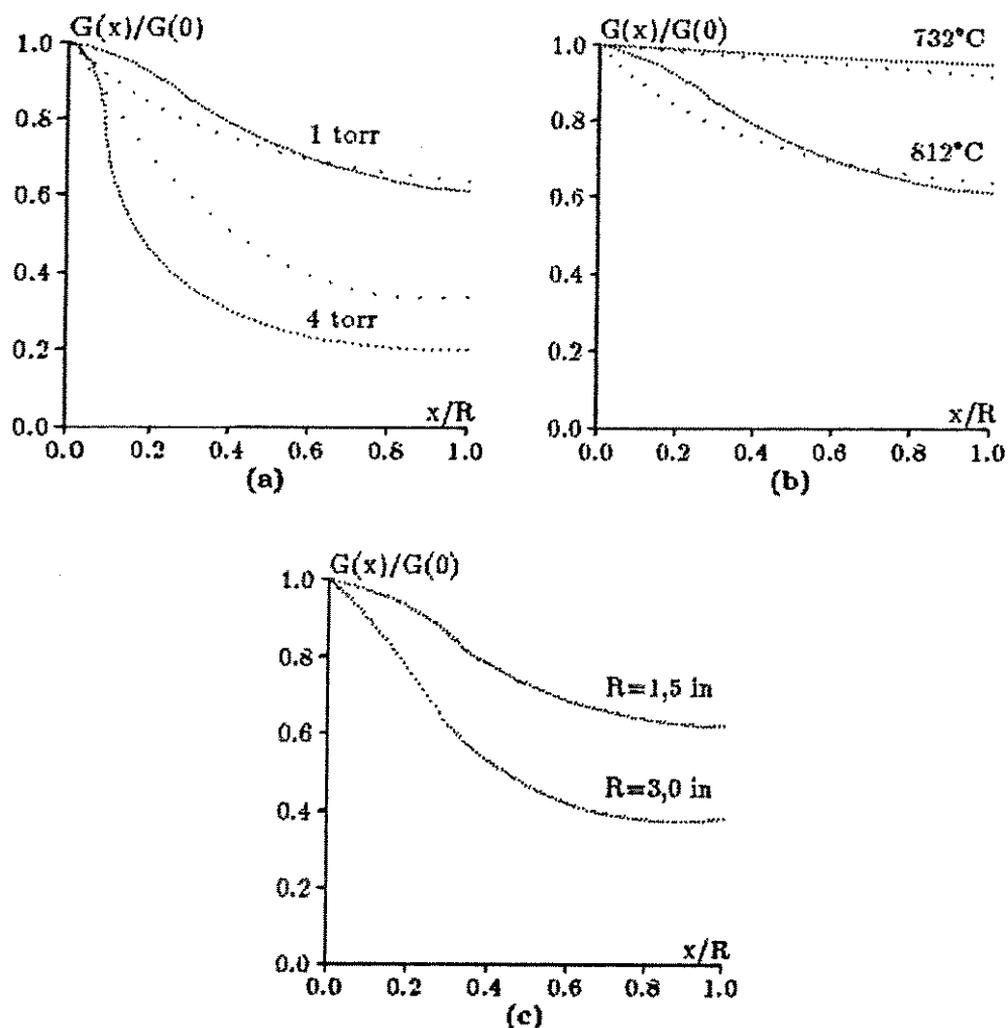


Figura 3.12: Efeito da pressão, temperatura e raio da lâmina sobre o perfil do filme depositado. As linhas pontilhadas mostram resultados experimentais de Huppertz^[63] para a deposição de SiO_2 por decomposição de TEOS. (a) $T = 812^\circ\text{C}$, (b) $P = 1$ torr, (c) $P = 1$ torr, $T = 812^\circ\text{C}$.

regressão não-linear, porém não conhecemos exatamente a taxa de reação para a decomposição de TEOS e não dispomos dos dados de deposição necessários. Além disso nosso interesse maior é apenas fornecer resultados qualitativos que permitam validar (ou não) o potencial do modelo sugerido.

3.2.2 Comentários

Um fato interessante e que merece um pouco mais de atenção é a equação (3.19), que sugere uma equação geral para o perfil radial de concentração de reagentes da seguinte forma:

$$f(x) = K_i \left(e^{-\phi x} + e^{-\phi(2R-x)} \right) \quad (3.23)$$

válida para o intervalo $0 \leq x \leq 2R$, com $\phi = \sqrt{k_r/D}$. Analisando esta função observamos que:

$$\frac{df(x)}{dx} = \phi K_i \left(e^{-\phi(2R-x)} - e^{-\phi x} \right) \quad (3.24)$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \phi^2 K_i \left(e^{-\phi x} + e^{-\phi(2R-x)} \right) > 0 \quad (3.25)$$

$$f(x) = f(2R - x) \quad (3.26)$$

$$\frac{d}{dx} f(R) = 0 \quad (3.27)$$

As equações (3.23) a (3.27) mostram que $f(x)$:

1. é sempre positiva,
2. tem concavidade para cima,
3. possui um único ponto de mínimo, em $x = R$,
4. é simétrica em relação ao eixo $x = R$.

Além disso, o aumento de K_i , que é proporcional à concentração de reagentes na região $R \leq x \leq R_t$ (R_t é o raio do forno), eleva a curva, o aumento

de ϕ , que é proporcional à taxa de reação, à pressão e inversamente proporcional à temperatura¹, aumenta a concavidade, o que significa deterioração da uniformidade, finalmente, a redução de R diminui a concavidade. Estas considerações mostram que a equação (3.23) é promissora para representar a uniformidade radial de deposição, pois reproduz corretamente o comportamento observado para o perfil radial em função dos parâmetros de processo. Um interessante trabalho seria a realização do ajuste, por regressão não-linear, das constantes K_i e ϕ para os processos de deposição de SiO_2 e Si_3N_4 .

¹Observe que esta afirmação sugere que o aumento da temperatura melhore a uniformidade radial, o que contradiz com os resultados apresentados na Fig. 3.12-(b). Não devemos nos esquecer porém que a taxa de reação também é função da temperatura e aumenta com esta (Lei de Arrhenius), assim quando T aumenta a razão $\frac{k_r}{D}$ ($= \frac{k_r P}{M_o T \gamma}$) também aumenta, o que piora a uniformidade.

Capítulo 4

Tendências Futuras

A competição pelo mercado de semicondutores está cada vez mais exigindo que as indústrias sejam capazes de introduzir rapidamente inovações em seus processos de fabricação. A entrada de uma indústria em uma nova tecnologia é acompanhada pelo reaparelhamento da mesma com os equipamentos adequados para a nova tecnologia, sendo que estes equipamentos têm se tornado cada vez mais sofisticados e conseqüentemente mais caros, além do que, o número de passos para o processamento de uma lâmina tem aumentado continuamente.

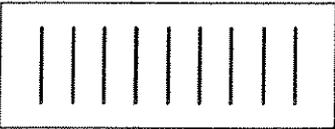
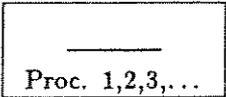
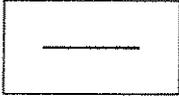
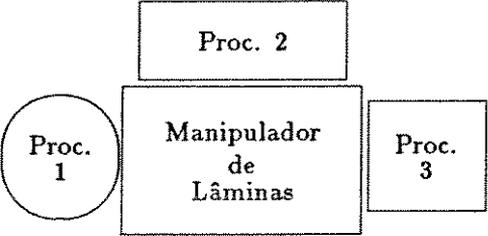
O custo para o estabelecimento de uma indústria de microeletrônica competitiva, que no início da década de '80 era da ordem de US\$ 50 milhões, é hoje (1990) de \approx US\$ 300 milhões e poderá chegar a US\$ 1 bilhão até o final desta década, conforme mostrado na Fig. 4.1.

Aproximadamente 75% deste capital é devido aos equipamentos. Existe portanto um grande interesse em pesquisas na área de processamento de lâminas que levem a aparelhos de menor custo^[68,70,71]. Duas abordagens têm sido propostas para o desenvolvimento de tais equipamentos (ver Tabela 4.1):

1. Agrupamento de módulos de processo interligados por um manipulador de lâminas, sendo que cada módulo realiza um processo,
2. Módulo único realizando diversos processos.

No primeiro caso, cada módulo comporta uma lâmina e realiza um processo; o manipulador transporta as lâminas de módulo para módulo. As

Tabela 4.1: Características dos equipamentos atuais e futuros para processamento de lâminas.

Equipamento Atual	Equipamento Futuro
Processamento por lote	Processamento <i>Single Wafer</i> em reator modular
 <p>Um processo, muitas lâminas</p>	 <p>Uma lâmina, vários processos</p>
 <p>Uma lâmina, um processo</p>	 <p>Aglomerado de câmaras <i>Single Wafer</i>, vários processos, um por câmara</p>
Baixa automação	Alta automação, grande esforço computacional, medições <i>in situ</i> , controle em tempo-real

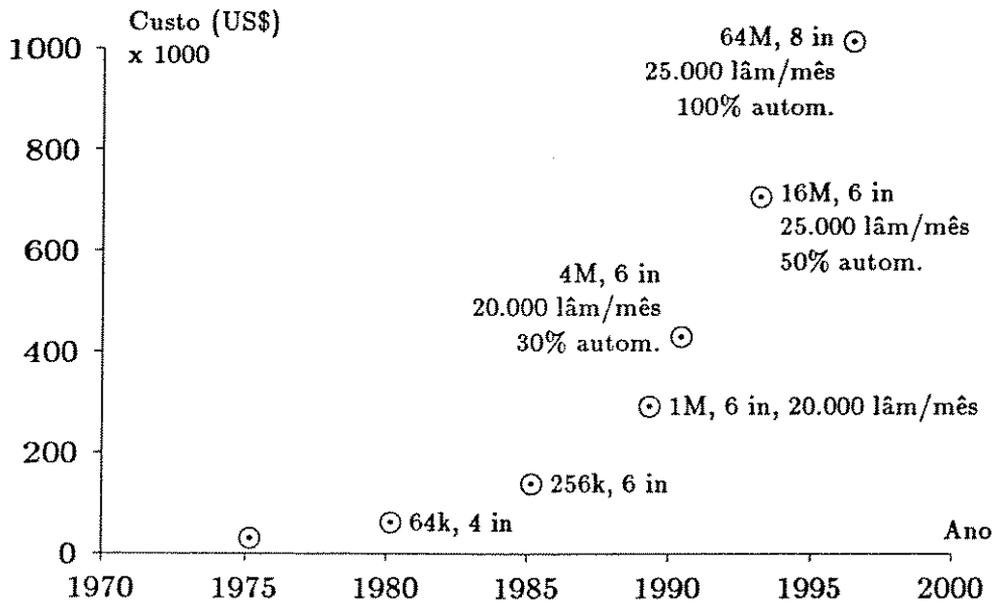


Figura 4.1: Evolução do capital necessário para o estabelecimento de uma indústria de microeletrônica.

principais características desta classe de equipamentos são a possibilidade de expansão indefinida do sistema através da adição de novas unidades tanto de módulos como de manipuladores, além da facilidade de substituição de um módulo obsoleto por outro moderno sem que seja necessário mexer no restante do equipamento (ver Fig. 4.2).

No segundo caso, utiliza-se uma câmara de multiprocessamento, que pode ser definida como um aparelho capaz de realizar sequencialmente diversos processos que convencionalmente seriam realizados em reatores diferentes. Como o reator só tem uma lâmina é possível controlar o processo por medições *in situ* em tempo real, o que é difícil de ser feito em processamento por lote. A técnica de multiprocessamento exige assim um grande trabalho computacional de aquisição de dados, tratamento e controle. A Fig. 4.3 ilustra um reator para multiprocessamento capaz de realizar limpeza, oxidação e LPCVD, processos estes que normalmente são realizados em unidades diferentes. Este reator combina aquecimento por lâmpada, enriquecimento por plasma e indução de reações por fótons. O sistema de gases proporciona rápida mudança da atmosfera, o aquecimento por

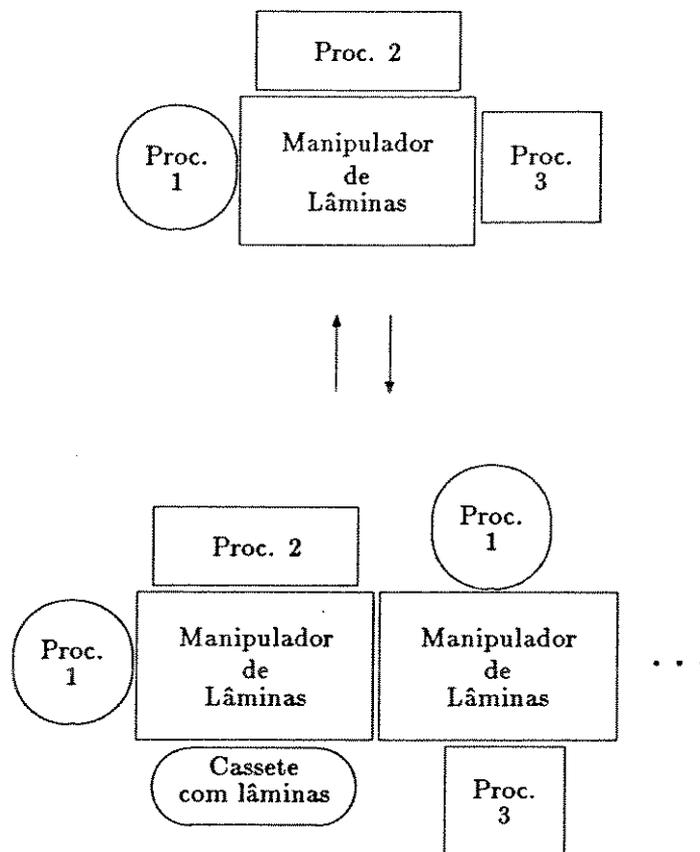


Figura 4.2: Expansão do sistema modular de multiprocessamento.

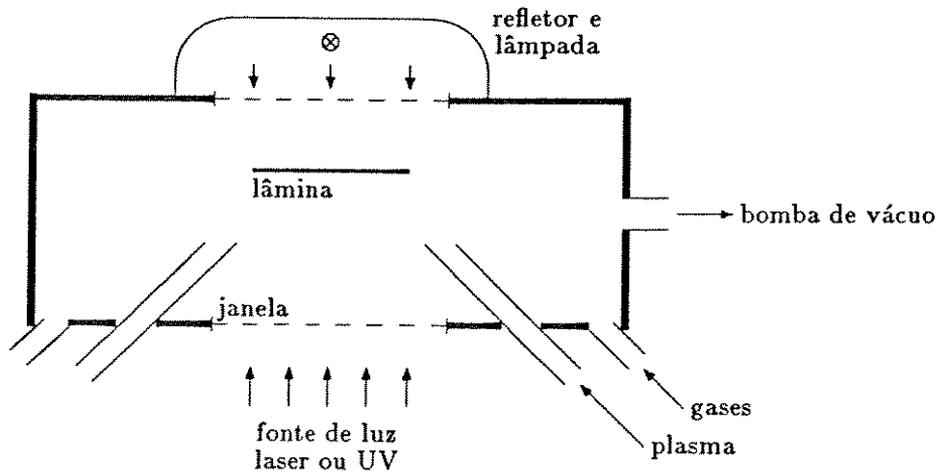


Figura 4.3: Reator de paredes frias para multiprocessamento em *single wafer* para limpeza, oxidação e LPCVD.

lâmpada permite processamento térmico rápido (RTP)^[68].

Estes novos equipamentos trazem os seguintes benefícios:

- possibilidade de desenvolvimento e caracterização de novos processos em curto espaço de tempo,
- redução do espaço ocupado na sala limpa,
- facilidade para automação do manuseio das lâminas.

O desenvolvimento desta nova e interessante categoria de aparelhos deverá ocupar muitos pesquisadores da área de processos e instrumentos, por talvez, toda a década de '90. A compreensão dos diversos processos precisará ser refinada, o que motiva-nos à realização de novos modelos e experimentos em processamento de lâmina única.

Particularmente para os processos de CVD as tendências são^[69]:

1. Sistemas *Single Wafer* modulares e multiprocessamento,
2. Uso de temperaturas mais baixas através do enriquecimento da reação por plasma (PECVD),
3. Introdução de reações baseadas em novos compostos,

4. Uso de alto vácuo para reduzir a contaminação,
5. Combinação de RTP com LPCVD.

Muito trabalho também, é esperado na área de sensores e automação, visando a monitoração dos processos em tempo-real e realimentação dos dados para uma central de processamento que atue sobre os elementos de controle dos processos. Um tal sistema reduz a contaminação, os custos de produção e melhora a qualidade das deposições.

As características do processo de LPCVD facilitam sua monitoração, a alta uniformidade permite que o crescimento possa ser considerado constante em todos os pontos da lâmina, assim a monitoração pode ser feita medindo-se apenas um local apropriadamente escolhido.

Apêndice A

Alguns Conceitos Importantes

A.1 Adsorção de Gases em Sólidos

No estudo da adsorção de gases em sólidos^[67], o sólido é o adsorvente e o gás é o adsorvido. O fenômeno de adsorção ocorre apenas na superfície do sólido e não no seu interior.

Adsorção não deve ser confundida com absorção:

Absorção: O gás penetra em cavidades do sólido.

Adsorção: Ocorre apenas na interface sólido-gás.

A adsorção se manifesta devido às forças entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Estas forças podem ser de natureza física ou química, o que nos leva a dois tipos de adsorção, adsorção física (*physisorption*) e adsorção química (*chemisorption*), que são comparadas a seguir:

Adsorção química:

- Algum tipo de reação ocorre entre o gás e a superfície do sólido, neste caso ligações mais fortes são estabelecidas.

Adsorção física:

- As ligações estabelecidas entre as moléculas do gás e o sólido são fracas (ligações de van der Waals).

- A variação de entalpia ($H = U + PV$) é bem maior, pois o trabalho (PV) realizado durante o estabelecimento das ligações é maior.
- Em geral forma apenas uma camada de adsorvido.
- A primeira camada se forma por interações moleculares entre o gás e o sólido. As camadas posteriores se formam por interações intermoleculares de moléculas da própria espécie gasosa (equivalente à condensação).

Se colocarmos uma amostra de um sólido adsorvente em presença de um gás adsorvível por este sólido sob uma determinada pressão, constataremos ao longo do tempo que o peso do sólido aumentará enquanto que a pressão diminuirá. Isto significa que uma parte do gás foi adsorvida pela superfície do sólido. Através das leis dos gases e das condições do experimento podemos calcular o volume de gás que foi adsorvido.

No estudo da adsorção medimos a quantidade v de gás adsorvido (que pode ser dada pelo número de moles ou pelo volume) a uma dada temperatura em função da pressão.

A curva $v = v(P)$ para uma determinada temperatura é chamada isoterma de adsorção.

A Isoterma de Langmuir

Assumindo:

- superfície uniforme,
- as moléculas adsorvidas não interagem entre si,
- a adsorção só ocorre em lugares específicos da superfície,
- somente uma monocamada pode ser adsorvida,
- no equilíbrio as taxas de adsorção e desorção¹ são iguais.

¹Desorção é o processo inverso da adsorção.

Seendo N o número total de sítios para adsorção na superfície e θ a fração ocupada destes lugares no equilíbrio, podemos fazer as seguintes considerações:

1. A taxa de desorção é proporcional ao número de moléculas adsorvidas θN e é igual a $k_d \theta N$, sendo k_d constante para uma dada temperatura.
2. A taxa de adsorção é proporcional ao número de colisões de moléculas da fase gasosa com lugares vazios. O número de colisões é proporcional à pressão P . O número de lugares vazios é $(1 - \theta)N$, assim a taxa de adsorção é $k_a P(1 - \theta)N$, onde k_a é a constante de adsorção.

No equilíbrio as taxas de adsorção e desorção são iguais:

$$k_a P(1 - \theta)N = k_d \theta N$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{A.1})$$

$$b = b(T) = \frac{k_a}{k_d}$$

da definição de θ temos: $\theta = v/v_m$ onde v é o volume do gás adsorvido e v_m é o volume do gás adsorvido na saturação da superfície. Assim, com (A.1):

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{bP}{1 + bP}$$

e obtemos a isoterma de Langmuir:

$$v = \frac{cP}{1 + bP}$$

onde $c = v_m b$.

Como o crescimento é proporcional à quantidade de moléculas reagentes adsorvidas, esta equação deixa claro o comportamento observado em diversas reações, ou seja, uma dependência com a pressão até um certo limite, a partir do qual atinge-se a saturação. Num processo típico de CVD, se uma segunda espécie compete com o reagente pelos lugares para adsorção teremos $\theta_1 + \theta_2 = 1$, onde $\theta_2 = b'P_2/(1 + b'P_2)$, e consequentemente: $\theta_1 = 1/(1 + b'P_2)$, ou seja, o aumento de P_2 (pressão parcial da espécie concorrente) reduz a cobertura da superfície pelo reagente, prejudicando a reação.

θ_1 e θ_2
as cobert
do reagen
da segu
espécie,
pectivame

A.2 Os “números” do CVD

Os números relacionados abaixo são grandezas adimensionais definidas na Teoria dos Fluidos para diferenciar as diversas regiões de operação dos reatores. As aplicações mencionadas são aquelas de interesse para os processos de CVD.

A.2.1 Número de Reynolds

O número de Reynolds, para um fluido escoando por um tubo de secção circular, é definido por:

$$Re = \frac{Vd}{\nu}$$

onde V é a velocidade média do fluxo, d é o diâmetro interno e ν é a viscosidade cinemática (massa específica/viscosidade absoluta).

Quando a secção transversal do condutor não é circular, utilizamos o diâmetro hidráulico d_h definido como sendo a razão entre a área da secção e o perímetro interno. Neste caso $Re = 2Vd_h/\nu$.

Aplicação: O número de Reynolds indica se o fluxo é laminar ou turbulento. Considera-se fluxo turbulento quando $Re > 2000$.

A.2.2 Número de Sherwood

É dado por:

$$Sh = \frac{kd}{D}$$

onde k é a taxa de reação, d é um comprimento relevante e D a difusividade.

Aplicação: O número de Sherwood indica se o processo é controlado por difusão ($Sh \gg 1$) ou por reação ($Sh \ll 1$).

A.2.3 Número de Péclet

É semelhante ao número de Sherwood, porém relaciona a velocidade V do fluxo com a difusividade:

$$Pe = \frac{Vd}{D}$$

onde d é novamente um comprimento relevante, como por exemplo o comprimento do tubo do reator se estamos analisando o fluxo na direção axial.

Lembrando que o campo de velocidade é indicativo de convecção (forçada ou natural), o número de Péclet indica se o transporte de massa é realizado predominantemente por difusão ou por convecção. $Pe \ll 1$ indica difusão e $Pe \gg 1$ indica convecção.

A.2.4 Número de Damköhler

É uma medida das limitações em transferência de massa no reator: \propto (tempo de residência no reator)/(tempo característico da reação). Sendo D a difusividade [m^2/s], R a taxa molar de reação [mol/m^2s], Δ a distância da entrada do reator até a lâmina [m] e C_0 a concentração de reagente na entrada [mol/m^3], a velocidade característica no reator é dada por $v_\Delta = D/\Delta$, a velocidade característica da reação pode ser expressa por $v_r = R/C_0$, assim teremos:

$$\frac{v_r}{v_\Delta} = Da = \frac{R\Delta}{DC_0}$$

Podemos considerar que o processo não é limitado por transporte de massa pelo reator quando $Da < 0,01$. Para $Da > 1$ dizemos que o processo é “limitado por taxa de alimentação” ou *feed rate limited*.

A.2.5 Módulo de Thiele

Na reação de um fluido catalizada por um sólido (catálise heterogênea), quando se utiliza um catalizador poroso, define-se o Módulo de Thiele por:

$$\Phi = L\sqrt{\frac{2k_s}{D\tau}}$$

onde L é o comprimento do poro, τ é seu raio, D a constante de difusão e k_s a constante de taxa de reação. $\Phi > 1$ indica reação desuniforme, enquanto que $\Phi < 1$ indica uniformidade.

Se houverem diversas espécies reagindo paralelamente, podemos definir um Módulo de Thiele para cada espécie i : $\Phi_i = \sqrt{2k_s/D_i\tau}$, onde D_i é a constante de difusão para a espécie i . Assim podemos analisar separadamente a uniformidade de cada reação.

Apêndice B

Regime de Difusão de Knudsen

Ocorre quando a região de difusão é muito pequena quando comparada ao caminho livre médio das moléculas (baixas pressões e pequenas estruturas). O coeficiente de difusão de Knudsen pode ser expresso por:

$$D_K = M_K d \sqrt{T}$$

onde M_K é constante e inversamente proporcional à raiz quadrada do peso molecular das espécies gasosas envolvidas, d é o espaçamento entre-lâminas e T a temperatura.

A difusão normal pode ser representada pelo coeficiente

$$D = \frac{M_o T^\gamma}{P}$$

onde P é a pressão total, M_o e γ são constantes.

Na região de transição (quando o fluxo de difusão começa diminuir devido à influência do termo de Knudsen), podemos utilizar um coeficiente efetivo de difusividade, dado pela associação em paralelo dos termos anteriores:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{M_K d \sqrt{T}} + \frac{P}{M_o T^\gamma}$$

Apêndice C

Cálculo Gráfico da Energia de Ativação

A energia de ativação e a taxa de reação se relacionam através da equação empírica de Arrhenius^[59]:

$$r = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{C.1})$$

onde r é a taxa de reação, A é uma constante (r e A possuem unidade de s^{-1}), $R=8,31441$ J/mol.K, E_a é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta.

Podemos escrever (C.1) na forma logarítmica:

$$\ln r = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (\text{C.2})$$

onde notamos que $\ln r$ é função linear de $1/T$. Passando (C.2) para logaritmos de base 10 temos:

$$\log r = \frac{-E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T} \right) + \log A \quad (\text{C.3})$$

assim podemos calcular E_a a partir da inclinação da reta obtida com o traçado de $\log r$ vs $1/T$ em papel mono-log:

$$E_a = -4,58 \frac{\log(r_2/r_1)}{T_2 - T_1} \quad (\text{C.4})$$

onde (r_1, T_1) e (r_2, T_2) são pontos arbitrários escolhidos no gráfico.

Apêndice D

Os Pontos de Vista do Matemático e do Engenheiro

O desenvolvimento de um simulador de processos inicia-se com um claro estabelecimento do problema a ser resolvido, a seguir os conhecimentos a respeito dos fenômenos envolvidos no processo específico são agrupados e as equações resultantes, após as simplificações pertinentes, são resolvidas por algum método apropriado. Do ponto de vista matemático os elementos críticos deste processo são a resolução e a consistência das equações obtidas, já para o engenheiro o fundamental é que o procedimento de simulação resultante seja capaz de fazer previsões a respeito do processo, mesmo que o rigor matemático ou ainda o sentido físico não sejam totalmente atendidos. Isto significa que se for necessário adicionar 1000°C às temperaturas reais para que os resultados tenham valor prático, este procedimento será adotado.

Esta dissertação procurou fornecer ao iniciante na área os conceitos básicos sobre os fatores que possibilitam ao engenheiro de processos proceder o ajuste dos parâmetros de reação para a obtenção de filmes de qualidade. O sucesso da adaptação dos métodos de simulação aqui descritos (ou descritos em outros textos) a um processo real deve levar em conta as considerações acima expostas.

Bibliografia

- [1] M.C. HAMMOND, *Introduction to Chemical Vapor Deposition*, Solid State Technology, Dec/1979, 61–64.
- [2] W. KERN, G.L. SCHNABLE, *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition for Very Large-Scale Integration Processing—A Review*, IEEE Trans. on Elec. Dev., ED-26, No. 4, Apr/1979, 647–657.
- [3] L.G. GILING, *Gas Flow Patterns in Horizontal Epitaxial Reactor Cells Observed by Interference Holography*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Mar/1982, Vol. 129, No. 3, 634–644.
- [4] F. ROSENBERGER, *Flow Dynamics and Modeling of CVD*, University of Alabama in Huntsville.
- [5] F.C. EVERSTEYN, P.J.W. SEVERIN, C.H.J.V.D. BREKEL, H.L. PEEK, *A Stagnant Layer Model for the Epitaxial Growth of Silicon from Silane in a Horizontal Reactor*, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science, vol. 117, No. 7, 1970, 925–931.
- [6] C.H.J. VAN DEN BREKEL, J. BLOEM, *Characterization of Chemical Vapour-Deposition Processes*, Philips Res. Repts. 32, 118–133, 1977.
- [7] S. BERKMAN, V.S. BAN, N. GOLDSMITH, in: *Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic Devices*, Eds. G.W. Cullen and C.C. Wang (Springer, New York, 1977), Chapter 7.
- [8] V.S. BAN, *Novel Reactor for Volume Low-Cost Silicon Epitaxy*, J. of Crystal Growth, 45 (1978) 97–107.
- [9] H. SCHLICHTING, *Boundary-Layer Theory*, Mc. Graw-Hill, 1968.
- [10] A.G. HANSEN, *Fluid Mechanics*, John Wiley, 1967.

- [11] S. RHEE, J. SZEKELY, O.J. ILEGBUSI, *On Three-Dimensional Transport Phenomena in CVD Reactors*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Oct/1987, Vol. 134, No. 10, 2552-2559.
- [12] Y. HE, Y. SAHAI, *Three-Dimensional Mathematical Modeling of Transport Processes in CVD Reactors*, Ohio State University.
- [13] W.A.P. CLAASEN, J. BLOEM, W.G.J.N. VALKENBURG, C.H.J. VAN DEN BREKEL, *The Deposition of Silicon from Silane in a Low-Pressure Hot Wall System*, J. of Crystal Growth, 57 (1982) 259-266.
- [14] A.E.T. KUIPER, C.J.H. VAN DEN BREKEL, J. DE GROOT, G.W. VELTKAMP, *Modeling of Low-Pressure CVD Processes*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Techn., 2288-2291, Vol. 129, No. 10.
- [15] H. MADER, *Schichtzeugung*, FH München, IMT Berlin, DPG Herbstschulle-Mikroelektronik, Sep/1989.
- [16] P. JOUBERT, B. LOISEL, Y. CHOUAN, L. HAJI, *The Effect of Low Pressure on the Structure of LPCVD Polycrystalline Silicon Films*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Oct/1987, 2541-2545.
- [17] F. HOTTIER, R. CADORET, *Surface Processes in Low Pressure Chemical Vapour Deposition*, J. Crystal Growth 52 (1981) 199-206.
- [18] F. LANGLAIS, F. HOTTIER, R. CADORET, *Chemical Vapour Deposition of Silicon Under Reduced Pressure in a Hot-Wall Reactor: Equilibrium and Kinetics*, J. of Crystal Growth, 56 (1982) 659-672.
- [19] R. REIF, R.W. DUTTON, *Computer Simulation in Silicon Epitaxy*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Apr/1981, 909-918.
- [20] M.J. COOKE, R.A. HEINECKE, R.C. STERN, J.W.C. MAES, *LPCVD of Aluminum and Al-Si Alloys for Semiconductor Metallization*, Solid State Technology, Dec/1982, 62-65.
- [21] J. WANG, S. ZHANG, *General 3-Dimensional Computer Simulation Formulae of Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, Scientia Sinica (Series A), May/1987, Vol. XXX No. 5.
- [22] C.G. NEWMAN, H.E. O'NEAL, M.A. RING, F. LESKA, N. SHIPLEY, *Kinetics and Mechanism of the Silane Decomposition*, Int. J. of Chemical Kinetics, Vol. XI, 1167-1182 (1979).

- [23] W. A. BRYANT, *The Kinetics of the Deposition of Silicon by Silane Pyrolysis at Low Temperatures and Atmospheric Pressure*, Thin Solid Films, 60, 19 (1979).
- [24] B. MATTSON, *CVD Films for Interlayers Dielectrics*, Solid State Technology, Jan/1980, 60-64.
- [25] M.L. HITCHMAN, A.E. WIDMER, *Semi-Insulating Polysilicon (SIPOS) Deposition in a Low Pressure CVD Reactor: Oxygen Content*, J. of Crystal Growth, 55 (1981) 501-509.
- [26] P. HO, W.G. BREILAND, *Observation of Gas-Phase Si Atoms in the Chemical Vapor Deposition of Silicon from Dichlorosilane*, J. Appl. Phys. 63 (10) 15, May/1988, 5184-5185.
- [27] T.R. YEW, K. O, R. REIF, *Silicon Epitaxial Growth on (100) Patterned Oxide Wafers at 800°C by Ultralow-Pressure Chemical Vapor Deposition*, Appl. Phys. Lett. 52 (21) 23, May/1988, 1797-1799.
- [28] G.J. REYNOLDS, *Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Tantalum Silicide*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 135, No. 6, 1483-1490, Jun/1988.
- [29] C.H.J. VAN DEN BREKEL, L.J.M. BOLLEN, *Low Pressure Deposition of Polycrystalline Silicon from Silane*, J. of Crystal Growth, 54 (1981) 310-322.
- [30] F.O. SEQUEDA, *Reduced Pressure Chemical-Vapor-Deposition for Integrated Circuit Manufacturing*, Anais da III Ofic. Bras. de Microelet., LED/FEC/Unicamp, Brasil, 1981, 7-17.
- [31] J. WANG, *Computer Simulation Formulae of Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, Scientia Sinica, Vol. XXVI, NO. 3, Mar/1983, 273-283.
- [32] A. YECKEL, S. MIDDLEMAN, *Strategies for the Control of Deposition Uniformity in CVD, (The Design of a Novel Wafer Carrier)*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 137, No. 1, 207-212, Jan/1990.
- [33] K.F. ROENIGK, K.F. JENSEN, *Analysis of Multicomponent LPCVD Processes*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 132, 448-454, Feb/1985.
- [34] K.F. ROENIGK, K.F. JENSEN, *Low Pressure CVD of Silicon Nitride*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 134, No. 7, 1777-1785, Jul/1987.

- [35] W.A. BROWN, T.I. KAMINS, *An Analysis of LPCVD System Parameters for Polysilicon, Silicon Nitride and Silicon Dioxide Deposition*, Solid State Technology, Jul/1979, pgs. 51-57 e 84.
- [36] J.G.M. MULDER, P. EPPENGA, M. HENDRIKS, J.E. TONG, *An Industrial LPCVD Process for In Situ Phosphorus-Doped Polysilicon*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 137, No. 1, 273-283, Jan/1990.
- [37] A. BAUDRANT, M. SACILOTTI, *The LPCVD Polysilicon Phosphorus Doped In Situ as an Industrial Process*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, May/1982, Vol. 129, No. 5, 1109-1116.
- [38] H. KUROKAWA, *P-Doped Polysilicon Film Growth Technology*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Nov/1982, Vol. 129, No. 11, 2620-2624.
- [39] N. NAKANISHI, S. MORI, E. KATO, *Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 137, No. 1, 322-328, Jan/1990.
- [40] K. OGAWA, Y. MINO, T. ISHIHARA, *Performance of a New Vertical LPCVD Apparatus*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 136, No. 4, 1103-1108, Apr/1989.
- [41] M. COLTRIN, R.J. KEE, G.H. EVANS, *A Mathematical Model of the Fluid Mechanics and Gas-Phase Chemistry in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 136, No. 3, 819-829, Mar/1989.
- [42] C.F. WAN, R.D. MCGRATH, W.F. KEENAN, S.N. FRANK, *LPCVD of Tin Oxide Tetramethyltin and Oxygen*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 136, No. 5, 1459-1463, May/1989.
- [43] J.H. COMFORT, R. REIF, *Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon from Silane at Low Temperatures*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 136, No. 8, 2398-2405, Aug/1989.
- [44] J.J. BERNSTEIN, *Chemical Vapor Deposition in a Pationed Box Reactor*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 136, No. 8, 2341-2397, Aug/1989.
- [45] C.N. SATTERFIELD, *Heterogeneous Catalysis in Practice*.

- [46] J. C. HONG, H. H. LEE, *Uniform Deposition in CVD Reactors with Mounted Wafer Configuration*, J. of Crystal Growth, g71 (1985) 711–717.
- [47] R. J. BOGAERT, T. W. F. RUSSEL, M. T. KLEIN, R. E. ROCHELEAU, B. N. BARON, *Chemical Vapor Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 136, No. 10, 2960–2968, Oct/1989.
- [48] J. D. CHAPPLE-SOKOL, C. J. GIUNTA, R. G. GORDON, *A Kinetics Study of the Atmospheric Pressure CVD Reaction of Silane and Nitrous Oxide*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 136, No. 8, 2993–3003, Oct/1989.
- [49] M. L. HITCHMAN, J. KANE, A. E. WIDMER, *Polysilicon Growth Kinetics in a Low Pressure Chemical Vapour Deposition Reactor*, Thin Solid Films, 59 (1979) 231–247.
- [50] M. L. HITCHMAN, J. KANE, *Semi-Insulating Polysilicon (SIPOS) Deposition in a Low Pressure CVD Reactor*, J. of Crystal Growth, 55 (1981) 485–500.
- [51] W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Third Edition, Academic Press, NY, pg. 59.
- [52] G. FODOR, *Laplace Transforms in Engineering*, Akadémia Kiadó, Budapest, 1965.
- [53] J. T. WANG, *Selected Works on Chemical Vapor Deposition*, Fudan University Press, China, 1985.
- [54] R. S. ROSLER, *Low Pressure CVD Production Processes for Poly, Nitride, and Oxide*, Solid-State Science and Techn., 63–70, Apr 1977.
- [55] K. F. JENSEN, D. B. GRAVES, *Modeling and Analysis of Low Pressure CVD Reactors*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Techn., 1950–1957, Vol. 130, No. 9.
- [56] M. G. JOSHI, *Modeling of LPCVD Reactors*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Techn., 3118–3122, Vol. 134, No. 12.
- [57] M. E. COLLINGHAM, R. L. ZOLLARS, *Effect of Recycling on the Axial Distribution of Coating Thickness in a Low Pressure CVD Reactor*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Techn., pg. 787–794, Vol. 136, No. 3.

- [58] J.P. CHARLIER, *Modeling of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*, IEEE Transactions on Electron Devices, ED-28, No. 5, May/1981.
- [59] F. DANIELS, R.A. ALBERTY, *Physical Chemistry*, 4th. ed.
- [60] O. LEVENSPIEL, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966, Cap. 14.
- [61] W. VELANDER, D. WHITE JR., *Induced Convective Effects on Intrawafer Uniformity in LPCVD*, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, Vol. 134, No. 4, 951-956, Apr/1987.
- [62] A. YECKEL, S. MIDDLEMAN, A.K. HOCHBERG, *The Origin of Nonuniform Growth of LPCVD Films from Silane Gas Mixtures*, J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 7, 2038-2050, Jul/1989.
- [63] R. BAR-GADDA, *A Theoretical Prediction of Film Thickness Profiles in a Mixed Convection-Diffusion Regime for the Chemical Vapor Deposition of Polysilicon in Annular Tubes*, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, Vol. 133, No. 10, 2123-2131, Oct/1986.
- [64] H. HUPPERTZ, W.L. ENGL, *Modeling of Low-Pressure Deposition of SiO₂ by Decomposition of TEOS*, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-26, No. 4, Apr/1979.
- [65] J.T. WANG, S.L. ZHANG, Y.F. WANG, *Simplified Three-Dimensional Computer Simulation Formulae for film Thickness Distribution in the LPCVD Process*, Solid State Electronics, Vol. 29, No. 10, 999-1004, 1986.
- [66] M. TSUZUKI, A.C. RODOLPHO, V. BARANAUSKAS, *Modelamento Computacional do Processo de LPCVD: Uniformidade Radial*, Rev. Bras. de Aplic. de Vácuo, vol. 8, Nos. 1 e 2, Out/1988, 112-115.
- [67] I.N. LEVINE, *Physical Chemistry*, 2nd. Ed., McGraw-Hill, 1983.
- [68] K.C. SARASWAT, *Rapid Thermal Multiprocessing for Micro Factories*, Proc. of the 1st Brazilian Microelec. School, SBmicro, 1990, pg. 465-473.
- [69] A. MONTREE, *Chemical Vapour Deposition of Dielectrics*, Proc. of the 1st Brazilian Microelec. School, SBmicro, 1990, pg. 513-566.
- [70] Semiconductor International, Dec/1989, pg. 22-23.
- [71] Semiconductor International, Jan/1990, pg. 68-73.

- [72] Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik, Dokument U.I.P. 20 (1978).

Para a edição do texto:

- [73] A.C. RODOLPHO, *ATPPE.GLTX—Ambiente de Comandos Gráficos para L^AT_EX*, Manual, Unicamp-1990. Não publicado.
- [74] L. LAMPORT, *L^AT_EX—A Document Preparation System*, Addison-Wesley Publishing Co.

Este trabalho contou com apoio financeiro do Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) e da Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).