

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES INSTRUMENTAÇÃO E
FOTÔNICA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA DEPOSIÇÃO DE
TUNGSTÊNIO EM UM SISTEMA RP/RTCVD**

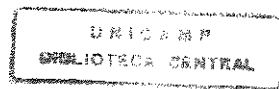
Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia Elétrica e
de Computação da Universidade
Estadual de Campinas - Unicamp -
como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

AUTOR: CLIVALDO DE OLIVEIRA
ORIENTADOR: PETER JÜRGEN TATSCH

Outubro de 1996

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida por CLIVALDO DE
OLIVEIRA e aprovada pela Comissão
Julgadora em 30.10.96.

Peter Jürgen Tatsch
Orientador



UNIDADE	BC
CHAMADA	T/UNICAMP
Ex.	0402
Valor	29.860
REC.	281/97
C	☐
D	☒
REÇO	88.11.00
DATA	26/04/97
CPD	44.00097699-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4d Oliveira, Clivaldo de
Deposição de tungstênio por RPCVD / Clivaldo de
Oliveira. --Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Peter Jürgen Tatsch.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Vapor - Deposição. 2. Tungstênio. I. Tatsch, Peter
Jürgen. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

RESUMO

Neste trabalho foi feito um estudo da viabilidade da deposição de tungstênio (W), seletivo e não-seletivo, pela técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) com plasma remoto em um equipamento que utiliza lâmpadas halogêneas como fonte de aquecimento do substrato (processamento rápido). Seguindo-se um projeto fatorial foi feito um conjunto de experimentos variando-se o fluxo de gases (WF_6 e H_2), potência, temperatura de aquecimento do substrato e pressão, obtendo-se as condições ótimas de deposição para o equipamento utilizado. Os filmes de W foram caracterizados quanto a: taxa de deposição, uniformidade, resistividade e tamanho de grão. Foram obtidos filmes com boa taxa de deposição e com boa uniformidade.

ABSTRACT

In this work, the feasibility of the chemical vapor deposition process (CVD) was studied for both selective as well as for non-selective W deposition. The experiments were done in a remote plasma equipment with halogen lamps working as heat source (for rapid thermal processing). The experiments were planned according to the principles of factorial design aiming to achieve the best conditions for the CVD equipment. The parameters involved in the depositions were the gas flow for WF_6 and H_2 , the RF power, the holder temperature and the chamber pressure. The W films were characterized with respect to the deposition rate, the on-wafer uniformity, the sheet resistivity and the grain size. High quality W films with good uniformity and reasonable deposition rates were achieved.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Peter, pela eficiente orientação.

Ao prof. Jacobus e Antonio Celso, pela co-orientação.

Aos meus amigos do laboratório, Xandão, Augusto, Guilherme, William, Marcio, Ricardo, Guerra, Gouvea, Antonio Carlos, Hamiltom ao qual ajudaram imensamente a realizar esse trabalho.

Aos meus familiares Ivanilde, Darci, Marcos, Érica, Ana Carolina, José Ricardo e Luís Henrique e aos meus amigos Sergio, Claudio, Marcelo e a minha namorada Vera pela colaboração indireta desse trabalho.

Aos funcionários do LPD.

A prof. Mônica, pelas medidas de AFM.

Ao prof. Lisandro, pelas medidas de raio-x.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que colaboraram direta e indiretamente na realização da dissertação.

Dedico esse trabalho aos meus pais
Luiz e Maria do Carmo (in momorian),
aos meus irmãos Adauto, Josiane e
Neiva.

“Os guerreiros só pensam em uma coisa, sua liberdade. Morrer, ou ser vencido, não importa. Um guerreiro sabe que tudo que possui nessa vida é o poder de suas decisões. Então, ele toma decisões, e arrisca.”

Autor desconhecido

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1	O tungstênio na microeletrônica	1
1.2	Trabalho desenvolvido	5
1.3	Metodologia aplicada	5
1.4	Uma breve descrição da evolução histórica da metalização	5

CAPÍTULO 2

DEPOSIÇÃO DE W: PROCESSOS, EQUIPAMENTOS E CONCEITOS

2.1	Deposição de W por CVD	8
2.2	Preenchimento de vias e janelas por cobertura e por decapagem	10
2.3	Equipamentos	12
2.3.1	Reatores de paredes quentes	12
2.3.2	Reatores de paredes frias	13
2.4	Transferência de calor	13
2.5	Deposição de W por <i>sputtering</i>	18
2.5.1	Descrição da técnica	18
2.5.2	Mecanismos físicos do <i>sputtering</i>	19
2.6	Mecanismo de falha	21
2.6.1	Eletromigração	21
2.6.2	A formação de <i>hillocks</i>	24
2.7	Razão de cobertura	27

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Equipamento RP/RTCVD: descrição geral	32
3.1.1 Câmara de deposição	33
3.1.2 Câmara de reação	34
3.1.3 Janela de quartzo	35
3.1.4 Suporte de amostras aquecível	35
3.1.5 Distribuição dos gases na câmara	36
3.1.6 Porta-amostras	37
3.1.7 Sistema de vácuo	38
3.1.8 Sistema de gases e controle de fluxos	38
3.1.9 Medida de temperatura	39
3.2 Descrição do forno RTA	39
3.2.1 Sensor de temperatura	40
3.3 Preparação das amostras: etapas de processo	42
3.3.1 Limpeza do substrato	42
3.3.2 Deposição	42
3.3.3 Recozimento	43
3.4 Planejamento experimental	44
3.4.1 Primeiras deposições de W	45
3.4.2 Segunda etapa de deposição	46
3.4.3 Projeto fatorial	47
3.4.4 Sequência do projeto fatorial	48
3.4.5 Desenvolvimento do projeto fatorial	49
3.5 Caracterização das amostras	50
3.5.1 Resistividade	50
3.5.2 Análise cristalográfica por XRD	52
3.5.3 Medidas de espessura (e) e taxa de deposição	53

CAPÍTULO 4

ANÁLISE E CONCLUSÕES

4.1	Análise dos resultados e discussão	55
4.2	Verificação do tamanho do grão	59
4.3	Análise dos espectros de raio-x	60
4.4	Conclusões	62
4.5	Sugestões	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		63

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1- O TUNGSTÊNIO NA MICROELETRÔNICA

A fabricação de dispositivos e circuitos integrados requer um domínio técnico-científico das etapas de processos envolvidas. Entre estas, temos a etapa de deposição de filmes finos metálicos, que realizam a conexão dos dispositivos, com características e condições de deposição compatíveis com o material semicondutor do substrato utilizado.

As conexões utilizadas nas primeiras gerações de circuitos integrados bipolares de silício consistiam tipicamente de um único nível de metal, normalmente Al, e regiões altamente dopadas do substrato (outros materiais como ligas metálicas de Ti/Pt/Au foram também utilizadas neste único nível de metal).

Atualmente a tecnologia de semicondutores é dirigida principalmente para o desenvolvimento de circuitos ULSI (Ultra Large Scaled Integration) com dimensões de micron e sub-micron, com vários níveis de metal, interconectados por canais (vias). A evolução dos circuitos ULSI pode ser atribuída aos avanços da litografia e a utilização da técnica de vários níveis de metalização. Esses avanços ofereceram uma atrativa solução para se aumentar a densidade de componentes por pastilha¹. As estruturas de multicamadas, em conjunto com a miniaturização das larguras das linhas condutoras de conexão, permitiram melhorar o desempenho dos circuitos.

A tecnologia de vários níveis de metalização envolve a combinação de vários métodos e processos experimentais: deposição de materiais isolantes e condutores, planarização de filmes isolantes, decapagem de estreitas linhas de conexão e abertura de janelas, de contato e vias, através dos filmes isolantes. Na fabricação de um dispositivo com vários níveis de metalização podem ocorrer vários problemas: curto circuito entre os níveis condutores, alta resistência da via de interconexão e os relacionados com o preenchimento das janelas de contato e vias. Os curtos circuitos entre os níveis são eliminados pela deposição de filmes isolantes livres de *pinhole* (buracos que aparecem no filme) e pela deposição de

filmes condutores constituídos de ligas de Al (um dos metais mais utilizados) livres de *hillock* (projeções de pontas na superfície do filme metálico).

O contato elétrico entre 2 níveis metálicos, separados por um filme isolante, pode ser realizado pela abertura de uma via entre os metais através da técnica *ion milling* ou pela decapagem por *sputtering*, que em seguida é preenchida com alumínio. Pelo processo de deposição por *sputtering* obtem-se uma resistividade específica de contato entre 2 níveis de linhas de alumínio entre 10^{-7} - $10^{-8} \Omega\text{-cm}^2$, quando a via de interconexão for feita antes da deposição do 2º nível metálico.

No entanto, os filmes metálicos produzidos por *sputtering* tornam-se mais finos nas partes de baixo das paredes verticais das janelas de contato e vias (ver figura 1.1). Isto pode levar a uma degradação por eletromigração. Para evitar este fato, podem ser adotadas soluções como, por exemplo: decapagem das janelas de contato, arredondando o contorno das paredes verticais, ou o aquecimento do substrato de 150 °C à 200 °C durante o processo de deposição para aumentando a mobilidade dos átomos na superfície. Têm-se obtido bons preenchimentos com os filmes de Al produzidos por LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) utilizando o tri-isobutil-alumínio (TIBAL). Estes filmes apresentam propriedades aceitáveis em termos de pureza química, adesão, resistividade elétrica e resistência de contato. Entretanto, esta técnica não permite a incorporação de outro elemento ao Al, elemento esse que permitiria a minimização da eletromigração e da interdifusão de átomos de Al e Si que pode ocorrer na interface do contato Al-Si.

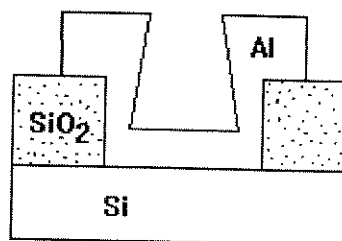


Fig. 1.1 Filmes mais finos nas partes de baixo das paredes verticais

Para evitar esses problemas, recentemente foram propostos outros metais, em substituição ao Al, para preenchimento das janelas de contato e vias⁸. Este

metal deve aderir ao semicondutor, dielétricos e outras camadas de metais utilizados na estrutura dos dispositivos, deve também ter resistividade mais baixa possível, com uma natureza cinética e termodinâmica microestrutural estável, deve reter estas propriedades durante a operação do dispositivo em altas temperaturas e não sofrer mecanismos de degradação tais como eletromigração e interações metalúrgicas indesejáveis. Entre os metais mais utilizados nas estruturas multicamadas estão os elementos de transição e refratários, puros e na forma de ligas, tais como Pt/Ti, TiN_x e W. Estes metais podem ser depositados por técnicas de deposições físicas e químicas, e sua escolha pode ser definida de acordo com a aplicação desejada. Entre estes metais, o tungstênio é de especial interesse devido a sua relativa baixa resistividade (cerca de 6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), sua estabilidade e em particular sua resistência a eletromigração.

De forma geral, devem ser buscadas as seguintes características do processo de deposição:

- baixa resistividade;
- superfície não muito rugosa;
- boa estabilidade térmica;
- boa cobertura de degraus;
- boa aderência;
- processo com boa seletividade (deposição em determinados locais).

O metal deve ter também baixa tensão, seja expansiva ou compressiva, e deve ser facilmente decapado pelas técnicas úmida e seca. A técnica seca normalmente é preferida principalmente em um processo com etapas sequenciais secas que podem ser realizadas em condições de vácuo contínuo. Deve também poder ser depositado por um processo compatível com a sequência da fabricação do dispositivo.

A deposição de tungstênio por CVD (Chemical Vapor Deposition), seletiva (haverá nucleação de tungstênio apenas sobre alguns materiais) ou não, vem sendo incorporada com sucesso à tecnologia de fabricação de circuitos integrados obtendo-se filmes com ótima uniformidade e excelente cobertura de degraus.

O preenchimento de vias por CVD de tungstênio resulta em topologias mais planas que as obtidas por outros processos, o que permite aumentar a densidade de integração dos circuitos.

A deposição seletiva em vias de contato é obtida colocando-se uma fina camada de metal (Ti, Pt ou W), por *sputtering*, sobre os contatos que foram abertos no óxido de silício. A deposição de tungstênio ocorrerá apenas sobre o metal, deixando exposto o óxido no qual foram feitas as aberturas para contato. A figura 1.2 mostra a seção transversal de uma via para contato preenchida.

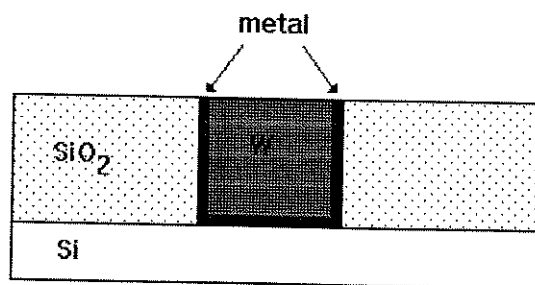


fig.1.2 Seção transversal de uma via para contato¹¹

A deposição química por vapor do tungstênio tem sido foco de interesse nos recentes anos devido o tungstênio poder ser depositado pela redução de WF_6 ou WCl_6 por H_2 ou SiH_4 , ou pela pirólise do $W(CO)_6$. A deposição pode ser seletiva, isto é, pode ocorrer em regiões de silício exposto e não na superfície da máscara de SiO_2 . Vários mecanismos tem sido sugeridos para esta nucleação seletiva. O processo é extremamente dependente das condições de deposição tais como: pressão e temperatura, e além disso, é significativamente afetado por qualquer mudança nas propriedades químicas da superfície do substrato. A contaminação metálica da superfície dielétrica ou a degradação química da superfície semicondutora pode impedir a deposição seletiva do W³. A utilização do tungstênio reduz os problemas de alta resistência de contato e eletromigração. Entretanto, a resistividade dos filmes de tungstênio, que está geralmente na faixa entre 10-15 $\mu\Omega$ -cm pode ser um fator limitante no desempenho dos dispositivos².

1.2-TRABALHO DESENVOLVIDO

Este trabalho teve como objetivo o estudo do processo de deposição de W, seletivo e não seletivo, por RPCVD (Remote Plasma CVD). Foram analisadas as características dos filmes obtidos para diversas condições de deposição: pressão, temperatura, fluxo de gases e potência de plasma.

Foram feitas deposições de filmes de W sobre lâminas de silício, utilizando WF_6 como fonte e H_2 como redutor, em um reator RP/RTCVD (Remote Plasma/Rapid Thermal CVD).

1.3-METODOLOGIA APLICADA

Utilizando-se um equipamento de CVD desenvolvido localmente, que permite depositar camadas isolantes e metálicas, efetuaram-se as deposições de W em várias condições. O equipamento empregado nas deposições utiliza plasma remoto, o qual permite a ionização de um ou mais gases do processo independente dos demais, em uma região afastada do substrato. A ionização de parte dos reagentes permite um aumento significativo da taxa de deposição, podendo-se reduzir consideravelmente a temperatura e/ou tempo de processo⁽²³⁾. Os gases utilizados no processo foram o WF_6 e o H_2 .

São características do processo de deposição de filmes a taxa de deposição, a uniformidade, a resistividade, a composição, a estrutura cristalina, o tamanho do grão, a rugosidade e a tensão. Estas foram determinadas utilizando-se as técnicas de 4 pontas (resistividade), de perfilometria (taxa de deposição, rugosidade, uniformidade) e a técnica AFM -Atomic Force Microscopy (tamanho do grão) e raio-x (estrutura cristalina).

1.4-UMA BREVE DESCRIÇÃO DA EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA METALIZAÇÃO

No começo da década 70 a tecnologia do polissilício tornou-se essencial na fabricação dos circuitos MOS VLSI por causa das suas características compatíveis

com os processos utilizados na fabricação dos dispositivos, da capacidade de auto-alinhamento, do controle e estabilidade da porta, das técnicas de deposição simples (particularmente a técnica CVD) e da facilidade de se fazer estreitas linhas com o processo de decapagem por plasma. O maior problema associado ao polissilício é o fato da sua condutividade ser limitada, restringindo sua utilidade como material de interconexão quando as dimensões litográficas diminuem abaixo de 2 micra.

Durante o fim da década 60 e no começo da 70, vários pesquisadores exploraram o uso dos metais refratários tais como tungstênio e molibidênio sendo utilizados em eletrodos de porta e interconexão na tecnologia MOSFET. Nenhuma destas pesquisas conseguiu atingir as características necessárias à fabricação dos dispositivos devido às dificuldades do processo. Em 1977 pesquisadores da IBM conseguiram melhorar a condutividade dos filmes de W em uma estrutura compatível com os processos de altas temperaturas inerentes à tecnologia do silício⁽²⁵⁾. Em 1979, fabricaram dispositivos MOSFET's com linhas de interconexões de 1 micrometro utilizando siliceto de W evaporado⁽²⁶⁾.

A primeira memória DRAM de 1 M produzida em 1986, utilizou filmes de siliceto de W. Estes filmes foram depositados pela técnica LPCVD. O processo de evaporação utilizado inicialmente apresentou dificuldades técnicas que provocaram a mudança da técnica de deposição para a deposição LPCVD. As muitas vantagens da técnica LPCVD levou as companhias a adotarem-na para a deposição de siliceto de W no processo de fabricação das memórias.

As vantagens da técnica LPCVD em relação à evaporação e ao *sputtering* são: a operação do equipamento é mais fácil; com o controle por microprocessador tem-se um melhor monitoramento dos parâmetros (fluxo de gases, pressão, temperatura); como os gases envolvidos no processo são ultra puros tem-se uma excelente pureza dos filmes obtidos; a via é completamente preenchida; a produtividade é muito alta como mostra a tabela 1.

Tabela 1: A comparação entre as tecnologias de evaporação, *sputtering* e LPCVD¹⁰.

Tecnologia	evaporação	<i>sputtering</i>	LPCVD
Operação	difícil	simples	muito simples
Há controle com microprocessador	não	sim	sim
Pureza do filme	boa	regular	ótima
Resistividade	baixa	alta	baixa
preenchimento	≈ 0	$\approx 50\%$	$\geq 70\%$
Produtividade	baixa	alta	muito alta

CAPÍTULO 2

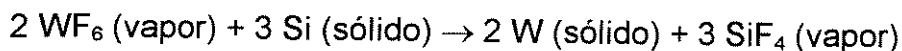
DEPOSIÇÃO DE W: PROCESSOS, EQUIPAMENTOS E CONCEITOS

Neste capítulo, apresentamos a técnica de deposição do W por CVD, suas vantagens e desvantagens, descrevemos os equipamentos utilizados nas deposições e alguns conceitos relacionados à deposição.

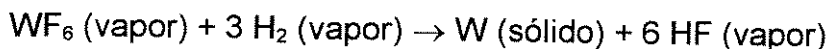
2.1-DEPOSIÇÃO DE W POR CVD

A deposição do W pela técnica de deposição química por vapor (CVD) é feita em um reator de paredes laterais resfriadas ($\cong 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), no qual o substrato é aquecido a uma temperatura aproximada de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A vantagem das paredes serem resfriadas é que não ocorre deposições nelas, deixando o ambiente dentro do reator limpo. Embora o tungstênio possa ser depositado utilizando-se WF_6 ou WCl_6 como fontes de W, é conveniente utilizar o WF_6 por ele ser líquido, com uma pressão de vapor à temperatura ambiente suficiente para fluir do cilindro (o WCl_6 é sólido, com baixa pressão de vapor em temperatura ambiente e com ponto de fusão de $275\text{ }^{\circ}\text{C}$, como o equipamento utiliza gases teríamos que aquecer o WCl_6 até ele se tornar gás o que dificultaria o processo). O WF_6 pode ser reduzido com silício, hidrogênio ou silana como mostram as seguintes reações:

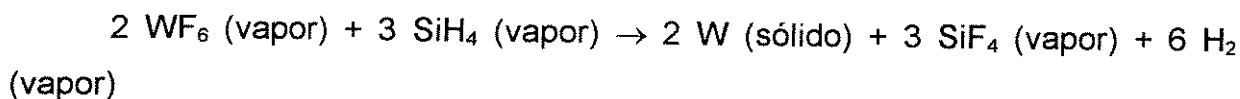
-redução com silício



-redução com hidrogênio



-redução com silana



Na redução com hidrogênio, o fator limitante é a dissociação do H_2 na superfície do substrato⁽²⁾. Em baixas temperaturas ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), as superfícies de silício, metal ou silicetos atuam como catalisadoras da dissociação do H_2 , o que

não ocorre com as superfícies de SiO_2 , resultando em uma deposição seletiva. Se a temperatura exceder 500°C a deposição irá ocorrer também no SiO_2 . Se toda superfície é coberta com um material que forma uma boa superfície de nucleação, o W irá se depositar em toda essa superfície. Se a superfície de nucleação existe somente em certos locais (por exemplo, na parte inferior das janelas de contato e vias), o W será depositado seletivamente nestes locais.

A deposição começa sobre a superfície do silício com a redução do WF_6 pelo silício do substrato, mesmo se o H_2 estiver presente. Após ter ocorrido a reação com o silício começa a reação com o H_2 . A reação com o silício é auto-limitante desde que uma camada de W seja depositada. Ela serve como uma barreira de difusão para o WF_6 ; a redução pelo silício termina quando a espessura do filme de W atinge 10-15 nm. Para cada 2 átomos de W depositados três átomos de silício são consumidos e volatilizados como SiF_4 . Tipicamente, 10-15 nm de Si são consumidos. Não ocorre deposição no SiO_2 durante a reação (o SiO_2 é uma estrutura estável, não há locais de nucleação). A redução do WF_6 pelo silício (que age como catalisador) pode ser usada para deposição seletiva de filmes finos de W, com excelentes coberturas de superfícies e com resistência de folha de 10-15 $\Omega/\text{quadrado}$.

O processo de redução com H_2 pode ser usado para depositar filmes espessos de $\text{W}^{(3)}$. Normalmente, a redução pelo silício provoca a deposição da camada inicial sobre a superfície do silício (reação auto-limitante), e a redução com o hidrogênio ocorre em seguida, aumentando a espessura do filme. No início devemos então utilizar o Argônio (Ar), que é inerte, no lugar do H_2 . Depois que ocorreu a redução do WF_6 pelo silício é que se deve injetar H_2 ou a SiH_4 , no lugar do Ar.

Quando o W é utilizado para preenchimento de janelas de contato e vias, o hidrogênio deve ser usado como redutor desde o início do processo pois assim se obtém uma melhor planarização e melhor seletividade. Broadbent e Ramiller estudaram a cinética de deposição da redução do WF_6 pelo hidrogênio⁽⁴⁾. Neste estudo, no qual a temperatura utilizada foi de $250\text{-}500^\circ\text{C}$ e a pressão de 0.1-5 Torr, foi obtida a energia de ativação de 0.71 eV para todas as pressões. A taxa de crescimento foi independente da pressão parcial do WF_6 e dependente da raiz quadrada da pressão parcial do H_2 . Esta dependência sugere que o mecanismo

limitante da reação é a dissociação do H_2 . A energia de ativação de 0.71 eV está próxima do valor de 0.69 eV (obtido teoricamente) do H_2 na superfície W.

O processo de redução pelo hidrogênio, entretanto, tem várias desvantagens. Primeiro, a taxa de deposição é relativamente baixa (por exemplo, $\cong 8$ nm/min à 350 °C), especialmente quando se usa baixas temperaturas de deposição necessárias quando o processo de CVD-W é usado para preencher vias; nesse caso a camada metálica anterior é o Al; altas temperaturas podem alterar as propriedades do Al ou provocar sua evaporação. Segundo, a superfície do filme depositado fica um pouco rugosa. Finalmente, o HF formado da reação é responsável por problemas como escamação (o filme não tem uma boa aderência e então ele se solta parecendo escamas) e a formação de túneis^(5,6) no silício que danificam as junções.

O processo de redução com a silana⁽⁷⁾ foi desenvolvido para superar os problemas dos processos que usam hidrogênio. Altas taxas de deposição podem ser encontradas a baixas temperaturas (foram observadas taxas de deposição acima de 600 nm por minuto à 250 °C, sem perda de seletividade)⁽²⁾. Além disso, o tamanho dos grãos dos filmes depositados é muito menor do que aquele obtido com o hidrogênio, resultando em superfícies muito mais planas. Como o gás HF não é produzido como subproduto, os problemas de escamação e formação de túneis não são mais observados. A temperatura deve permanecer abaixo de 325°C para que a seletividade seja mantida e as taxas de fluxos entre SiH_4/WF_6 deve ser menor que 1.6². A resistividade do filme de W com redução pela silana situa-se em torno de 13 $\mu\Omega$ -cm. A resistência de contato é baixa e estável, tanto para silício tipo n como para p.

2.2-PREENCHIMENTO DE VIAS E JANELAS POR COBERTURA E POR DECAPAGEM

O CVD-W por cobertura e posterior decapagem tem sido amplamente adotado para preenchimento de vias e janelas de contato apesar do alto custo do processo, devido à escamação lateral (escamação que ocorre nas paredes laterais

da via) e a formação de Túneis que ocorrem no processo de deposição CVD seletivo de W pela redução por hidrogênio.

O processo é iniciado com a deposição, por *sputtering*, de uma camada adesiva de 100 nm de espessura sobre toda a superfície do substrato. Os materiais utilizados como adesivos são Ti, Ti:W ou Ti/TiN. A camada adesiva é necessária devido à pobre adesão do CVD-W sobre camadas isolantes como BPSG, óxido térmico, óxido CVD e nitreto de silício. O W, entretanto, adere muito bem aos metais citados e estes aderem muito bem às camadas isolantes listadas. Na etapa seguinte deposita-se uma camada de W sobre o filme metálico. Neste processo todas as vias são preenchidas pois o filme de CVD-W é depositado sobre todo o substrato. Este filme deve ser decapado até que permaneça somente nas vias. Em um caso ideal todas as vias são preenchidas (fig. 2.1). Na prática, entretanto, podem ocorrer buracos nas vias preenchidas, dependendo das condições de processos utilizadas (fig. 2.2). A otimização das condições de processo tais como temperatura, pressão e fluxos de gases pode minimizar ou eliminar a formação destes buracos.

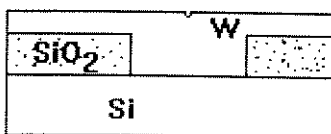


fig. 2.1

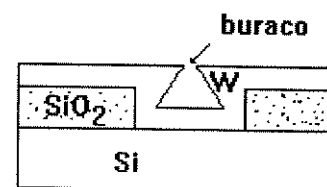


fig. 2.2

O processo de redução com silana é mais propenso a formação de buracos, provavelmente por causa da alta taxa de deposição. Uma combinação dos processos de deposição com silana e hidrogênio tem sido relatados como um meio de minimizar a formação dos buracos. Estes processos tem uma taxa de deposição mais alta que o processo de deposição que utiliza somente o hidrogênio, sem ocorrer a formação de buracos.

2.3-EQUIPAMENTOS

2.3.1-REATORES DE PAREDES QUENTES

Em muitos dos primeiros artigos se discutiam o uso do CVD-W (seletivo), usando reatores de CVD de paredes quentes. Este tipo de reator foi e ainda é utilizado nas fábricas de CI's para obter excelentes filmes de óxidos formados a partir de TEOS, nitreto e polissilício. Nos reatores de paredes quentes estes filmes aderem muito bem aos tubos de quartzo e são transparentes à radiação IR dos elementos aquecedores externos aos tubos. Deste modo não ocorrem problemas de partículas ou controle de temperatura. Outra vantagem é que se consegue alta produtividade.

Isto, entretanto, muda dramaticamente quando o filme a ser depositado é o tungstênio, sendo observado alguns problemas como:

a) Escamação do W: o W não adere ao quartzo e forma uma fina película que irá escamar e formar uma quantidade enorme de partículas dentro do reator. Embora isto possa ser resolvido pela deposição de uma camada adesiva como o polissilício, o alto valor da tensão do filme de tungstênio pode ocasionar a quebra do tubo de quartzo do reator. Outra solução sugerida é a limpeza do tubo com o uso de um plasma de NF_3 . Neste caso são necessárias freqüentes limpezas, com demanda de longos períodos de tempo, que tornam o processo não atrativo. Outra desvantagem de se usar NF_3 é o preço. Custos com limpeza podem representar uma parte substancial do custo total do processo.

b) Controle da temperatura: quando as paredes estão cobertas com o W há uma tremenda mudança no mecanismo de transporte de calor. Nas paredes de quartzo, o mais importante mecanismo de transporte de calor é a radiação e não podemos afirmar isto quando o W está presente (isto é, foi depositado nas paredes) já que ele não é transparente à radiação IR. Conseqüentemente, a maior parte da energia fornecida pelos elementos aquecedores é refletida. Isto pode levar a um tempo extremamente longo de aquecimento do substrato.

c) temperatura de deposição: especialmente no caso do W seletivo, a temperatura de deposição deve ser um pouco baixa (300-400 °C). Esta baixa

temperatura não é fácil de ser controlada em um sistema de tubo e precauções especiais devem ser tomadas (usar um termopar por exemplo).

Contudo, uma vantagem substancial do sistema de tubo é que ele pode ser considerado mais ou menos como um sistema isotérmico. Isto é muito vantajoso para a determinação da temperatura do substrato. Em contraste, no reator de paredes frias, que será descrito a seguir, a temperatura do substrato é muito difícil de ser medida e controlada.

d) Seletividade: muitos dos estudos foram direcionados ao W seletivo (utilizando WF_6/H_2). Uma clara desvantagem do sistema de tubo é que os substratos do fundo (onde saem os gases) terão mais produtos de reação do que aqueles da frente. Os produtos de reação são a maior causa da perda de seletividade. Realmente, resultados com pobre seletividade são normalmente vistos em tais fornos. Outra desvantagem é que, já que o W é depositado nas paredes do forno, há um tremendo aumento da reação ocasionada pelas pressões parciais dos produtos, novamente levando a uma pobre seletividade.

2.3.2-REATOR DE PAREDES FRIAS

Em um reator de paredes frias ideal, o único objeto aquecido dentro do reator é o substrato. Todas as outras partes estão a uma temperatura bem abaixo daquela em que ocorre a deposição. Entretanto, grandes gradientes de temperatura podem existir no reator o que gera outras dificuldades tais como temperatura não uniforme do substrato e efeitos de difusão térmica.

2.4-TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Há no mínimo três maneiras para se aquecer o substrato em um reator de paredes frias:

- aquecimento de uma placa sobre o qual se coloca o substrato
- aquecimento induzido por RF
- aquecimento indireto através de lâmpadas.

Como a maioria dos reatores de CVD utilizam a placa quente como fonte de aquecimento, vamos então detalhar melhor esta técnica.

Há pelo menos 3 diferentes rotas para o transporte de calor da placa quente para o substrato:

- condução térmica;
- convecção;
- radiação.

Desses três mecanismos os dois primeiros são bastante lentos, já que envolvem o transporte de calor pela matéria, sendo rápido apenas o mecanismo de radiação.

Nossa ênfase será sobre os 2 mecanismos predominantes, a radiação e a condução térmica.

O transporte de calor por radiação é descrito pela equação (2.1) de Stefan-Boltzmann (para 2 planos paralelos, representando a superfície quente e a fria):

$$E_r = \frac{\sigma \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{onde,} \quad (2.1)$$

E_r = quantidade de energia transmitida pela superfície quente em watts/cm²

T_1 = temperatura da superfície quente em K

T_2 = temperatura da superfície fria em K

ε_1 = emissividade da superfície quente

ε_2 = emissividade da superfície fria

σ = constante de Stefan-Boltzmann (5.67×10^{-12} watts cm⁻² K⁻⁴).

Podemos ver que a radiação para uma dada diferença de temperatura $T_1 - T_2$ depende das emissividades dos corpos participantes.

Tabela 2.1 dependência do E_r em relação a emissividade

ε_1	ε_2	$\varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2)$
0.1	0.2	0.05
0.1	1.0	0.1
0.6	0.6	0.43
1.0	1.0	1.0

Para superfícies metálicas (emissividade próximo de 0.1), a transferência de aquecimento pode ser de 5 % comparado a do corpo negro ($\varepsilon = 1$). Para materiais tais como silício e WSi_x (ε é cerca de 0.6), a transferência de calor pode ser considerada eficiente e a radiação é cerca de 50 % da do corpo negro.

A descrição da transferência de calor pela condução no gás não é tão direta, especialmente para uma grande faixa de pressão.

Uma possível aproximação é desenvolvida pelo modelo de descontinuidade de temperatura de Smoluchowski⁽¹¹⁾.

O calor transferido da superfície quente para uma superfície fria paralela é dado por:

$$E_c = \Lambda (T_1 - T_2) / (d + 2 \beta c / P) \quad \text{onde,} \quad (2.2)$$

E_c = transferência de calor da superfície quente em watts/cm²

Λ = condutividade média entre as temperaturas $T_1 - T_2$ em watts/cm.K

d = distância entre os 2 planos em cm

β = constante que depende do gás e do coeficiente de acomodação

$c = L \times P$ (onde L é o livre caminho médio, e P é a pressão) em cm.Torr.

Duas importantes condições de contorno da condução do gás pode ser distinguida:

a) Para baixas pressões tais que $2 \beta L$ torne-se comparável a d , E_c varia linearmente com a pressão. Na prática isto ocorre entre 0 e 10 Torr, isto é, a taxa de pressão do LPCVD.

b) Para altas pressões tal que $2 \beta L \ll d$, E_c torna-se independente da pressão.

Essa situação é ilustrada na fig. 2.1. Aqui a potência é transferida de um fio para diferentes gases e é colocado no gráfico em função da pressão. Nota-se que a transferência de calor para baixas pressões (até 10 Torr) depende fortemente da

pressão mas é praticamente independente para pressões acima de 50 Torr. A equação 2.2 é correta pelo menos no senso qualitativo.

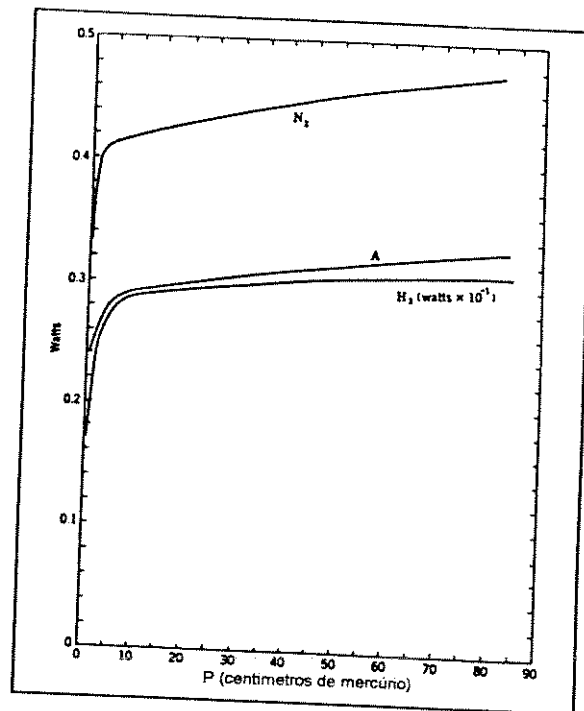


fig. 2.1 Perda de potência de um fio aquecido em função da pressão¹¹.

Estudaremos o que realmente acontece quando a pressão do reator é variada. Além disso, assumimos por conveniência que temos o caso hipotético no qual a temperatura do substrato e da placa quente são constantes. Na tabela 2 comparamos as 2 rotas de transporte para diferentes pressões.

Tabela 2.2 Condutância do gás em função da temperatura.

P (mTorr)	$100 \times E_c$ (watt/cm ²)	$100 \times E_r$ (watt/cm ²)
0	0	24
50	2.2	24
100	4.4	24
200	8.8	24
500	22	24
1000	43	24
1.10^4	351	24
1.10^5	1229	24
1.10^6	1637	24

Para H_2 , $T_1 = 673$ K, $T_2 = 573$ K

$\beta = 9$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0.6$, $d = 0.01$, $\Lambda = 1.7.10^{-3}$ W/cm K.

Para baixas pressões a radiação é dominante na transferência de calor. Entretanto, em cerca de 500 mTorr a quantidade de transferência de calor por outra rota (condução) é quase igual. A 10 Torr a radiação corresponde com cerca de 10 % do total do transporte. Isto implica que para pressões de 10 Torr e maiores, a temperatura do substrato torna-se independente da emissividade do elemento aquecedor e do elemento que está no fundo do substrato. Isto é ilustrado pelos dados da tabela 2.3.

Tabela 2.3 Temperatura para diferentes elementos aquecedores e estruturas de substrato na pressão residual (vácuo) e a 10 Torr em H_2 ¹¹.

elemento aquecedor	estrutura do substrato	$T_{\text{vácuo}}$ (°C)	$T_{10 \text{ Torr}}$ (°C)
W	Si/SiO ₂ /W	374	430
W	W/SiO ₂ /Si/SiO ₂ /W	346	433
WSi _x	Si/SiO ₂ /W	418	433
WSi _x	W/SiO ₂ /Si/SiO ₂ /W	358	432

Primeiramente, é importante compreender que a emissividade do W, WSi_x e Si são aproximadamente 0.2, 0.6 e 0.6 respectivamente. O W na superfície do substrato é em todos os casos depositado por sputtering. O lado do fundo do substrato é o Si ou W. Vemos que a temperatura do substrato na pressão residual segue exatamente a tendência da emissividade. Não há transferência por condução: a alta emissividade do WSi_x , que foi usado como elemento aquecedor, combina com a alta emissividade do Si o que resulta na alta temperatura, ao passo que a combinação da baixa emissividade (W como elemento aquecedor - W no fundo do substrato) resulta nas mais baixas temperaturas.

2.5-DEPOSIÇÃO DE W POR SPUTTERING

2.5.1-DESCRIÇÃO DA TÉCNICA

Na técnica de *Sputtering* ocorre a ejeção de um material de uma superfície pela colisão de partículas de alta energia. Com essa técnica de deposição podemos depositar quase todos os tipos de materiais utilizados na fabricação de CI's tais como: metais, ligas metálicas, semicondutores e isolantes⁽¹⁴⁾.

O interesse de se utilizar tal técnica deve-se à dificuldade de se evaporar muitos materiais, entre eles os metais refratários (W, Ti, Ta, Mo). Ela é vantajosa em relação a evaporação porque não depende do calor; a deposição é feita com os átomos que foram ejetados e em seguida incorporados ao substrato.

A técnica de *sputtering* tem substituído a evaporação devido a várias vantagens:

- Uso de alvos com grande área, que facilita a obtenção de filmes com boa uniformidade.
- Melhor controle da espessura do filme.
- Permite depositar ligas mais facilmente e com melhor controle sobre a composição.

As principais desvantagens são: o alto custo do equipamento, ocorrência de maior incorporação de impurezas (o processo é realizado em pressão-média) e a possibilidade de haver degradação do fotorresiste quando presente.

2.5.2-MECANISMOS FÍSICOS DO *SPUTTERING*⁽¹⁹⁾

Não se sabe exatamente qual o mecanismo responsável pela ejeção de átomos da superfície de um sólido. Um modelo aceitável para tal descrição é o da bola de bilhar (em termos físicos seria a transferência de momento).

O modelo é semelhante a um jogo de bilhar tridimensional, só que os átomos desempenham a função de bolas de bilhar. Os átomos podem ser ejetados da superfície como o resultado de duas colisões binárias, quando a superfície é bombardeada por uma partícula (átomo A na fig. 2.3) com velocidade normal à superfície. Colisão binária é aquela na qual uma primeira partícula colide com uma segunda e transfere uma significativa fração de sua energia para a segunda partícula, conservando a fração de energia restante. Como consequência da colisão, o átomo B pode deixar o ponto de impacto com um ângulo maior que 45° em relação a normal. Se o átomo B sofre então uma segunda colisão com o átomo C, o ângulo no qual o átomo C deixa o segundo ponto de impacto pode novamente ser maior que 45° em relação à direção do segundo impacto. Assim é possível que o átomo C tenha uma componente de velocidade com direção maior que 90° em relação à normal à superfície e deste modo pode ser deslocado para fora da superfície. Como resultado, há uma probabilidade finita que o átomo C seja ejetado da superfície a partir do bombardeamento do átomo A. Na fig. 2.4 temos a representação do processo responsável pelo *sputtering*.

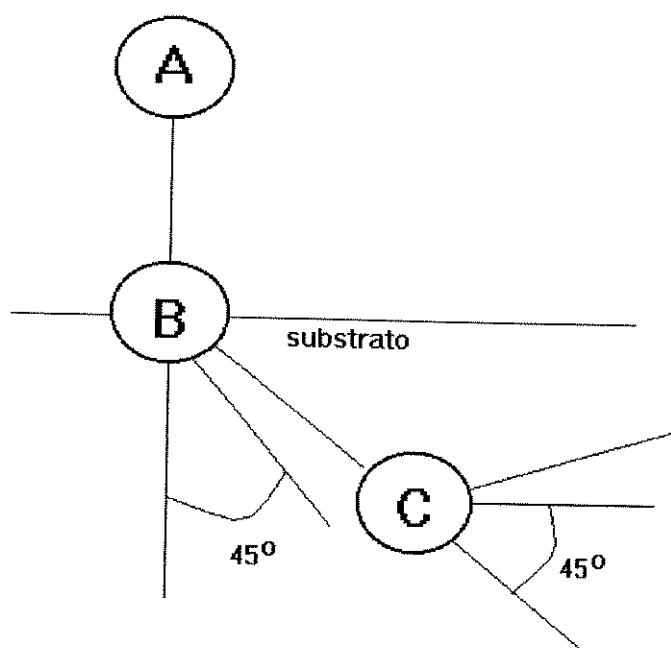


fig. 2.3 Colisão binária entre um átomo A e B, seguida por uma colisão binária entre o átomo B e C.

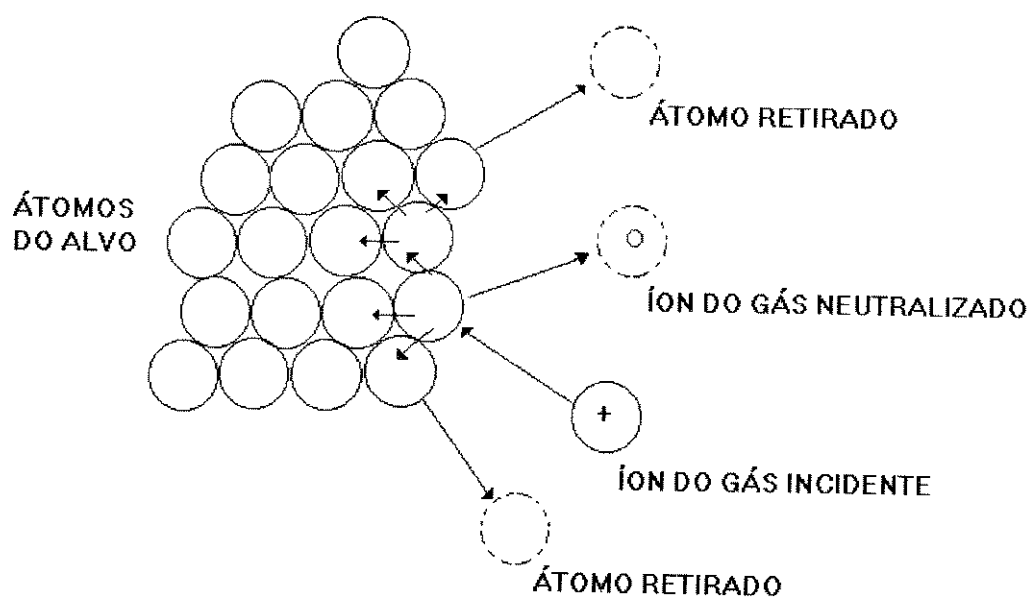


fig. 2.4 Processo de colisão responsável pelo sputtering

2.6-MECANISMOS DE FALHA

Mecanismo de falha corresponde ao processo que leva um filme metálico alterar suas propriedades estruturais. Entre os principais podemos citar: eletromigração e a formação de *hillock*.

2.6.1-ELETROMIGRAÇÃO

Eletromigração é definida como o transporte de massa causada por uma corrente elétrica através de uma linha condutora. A eletromigração é observada em linhas finas de interconexão como o resultado da migração do Al induzida pela transferência de momento em colisões entre elétrons e átomos. Estes átomos são movidos através do condutor pela força do fluxo de elétrons. Um efeito do fluxo desses íons é o acúmulo de vacâncias, formando um buraco no metal. Estes buracos podem crescer a um tamanho tal que resulta na abertura do condutor.

Linhas de condutores mais finas podem acelerar a taxa de eletromigração porque a densidade de corrente nesses locais é maior. Em filmes de Al:Si tem sido observado que precipitados de Si (ou nódulos) podem crescer o suficiente para esmagar a seção de cruzamento do Al, estreitando as linhas.

Dentre as técnicas para se aumentar a resistência a eletromigração nas interconexões citamos as seguintes:

- Adicionar Cu (0.5-4 %) no filme de Al;
- Adicionar Ti (0.1-0.5 %) no filme de Al;
- Usar uma estrutura de Al, com um metal altamente resistente a eletromigração (tais como Ti, W ou Mo) na camada central de um filme de 3 camadas;
- Planarizar o metal para eliminar as partes mais finas que possam aparecer nas linhas condutoras;
- Depositar uma camada seletiva de CVD-W sobre as linhas de Al.
- Evitar o uso de Al:Si na fabricação de estruturas com linhas estreitas de metalização de vários níveis.

Segundo Huntington e Grone⁽⁹⁾, o fluxo líquido de átomos (j^A) em uma rede cristalina devido à densidade de corrente j pode ser expressa como:

$$j_A = \left(\frac{ND}{kT} \right) Z^* e E = \left(\frac{ND}{kT} \right) Z^* e \rho j \quad (2.3)$$

onde,

N = densidade de íons

$D = D_0 \exp(-Q/kT)$ = Coeficiente de difusão

Z^*e = carga efetiva da migração de íons

k = constante de Boltzmann

E = campo elétrico

ρ = resistividade do condutor

T = temperatura absoluta

Os estudo da eletromigração em um cristal à uma temperatura próxima ao ponto de fusão mostram que o coeficiente de difusão e a energia de ativação (Q) são bem definidos e Z^*e são parâmetros físicos que descrevem a transferência de momento entre os elétrons e íons difundidos.

No caso da eletromigração em filmes condutores metálicos o problema é mais complexo, devido às baixas temperaturas de teste dos filmes condutores ($0,3T_m < T < 0,5T_m$ onde T_m é o ponto de fusão do material) e do transporte de massa.

O transporte de massa é controlado principalmente pela difusão dos elementos^(21,22), que depende do tamanho dos grãos, sendo que em um filme metálico os tamanhos dos grãos não são iguais. Uma discussão teórica detalhada sobre eletromigração em um filme fino é muito complexa e não tem sido tentada, entretanto, a expressão dada na equação 2.3 para o fluxo atômico devido à eletromigração no volume da amostra tem sido modificada para um filme que tem uma estrutura de grãos idealizada, como se segue:

$$J_b = N_b \frac{\sigma}{d} \frac{D_b}{kT} Z_b^* e \rho j \quad (2.4)$$

onde,

J_b = fluxo de metal ("metal tons")

N_b = densidade local de íons dependendo do tamanho do grão

d = tamanho médio dos grãos

D_b = coeficiente de difusão dependente do tamanho do grão

Z_b^* = carga efetiva

ρ = resistividade do filme

j = densidade de corrente

A equação 2.4 é baseada na suposição que todos os grãos e o transporte de massa continuam com as mesmas características. Para os filmes depositados, os grãos tem uma distribuição aleatória. Os filmes de Al depositados sobre um substrato e aquecido acima de 150 °C, mostra uma orientação preferencial <111> dos grãos. Entretanto, eles estão distantes do caso ideal. Desse modo, o coeficiente de difusão dependente do tamanho do grão na equação 2.4 é uma média; outras quantidades relacionadas com o tamanho dos grãos devem ser consideradas como médias. Assume-se que o fluxo atômico devido a eletromigração em um filme fino pode ser qualitativamente expresso por uma equação do tipo da equação 2.4.

A eletromigração sozinha não pode induzir falhas nos filmes condutores a menos que ocorra uma divergência do fluxo atômico. A não homogeneidade da microestrutura e os gradientes de temperatura são responsáveis pela divergência do fluxo. Dois tipos de homogeneidade bem conhecidas são aquelas relacionadas com a mudança localizada no tamanho do grão (figura 2.5b), e aquela encontrada na junção de 3 grãos, a chamada de ponto triplo (figura 2.5a). A divergência do fluxo (os íons do metal, migram para o lado da tensão positiva do condutor enquanto que as vacâncias migram para o lado negativo)⁽²⁰⁾ leva a uma depleção da massa e portanto a formação de buracos. Estes buracos tornam-se maiores e unem-se formando grandes buracos, os quais eventualmente levam a uma discontinuidade da linha condutora. A formação de janelas em filmes com diferentes tamanhos de grãos podem ser vistos esquematicamente nas figuras 2.5c e 2.5d. A uniformidade no tamanho dos grãos e na textura (fig. 2.5a) é desejável para reduzir os danos com a eletromigração.

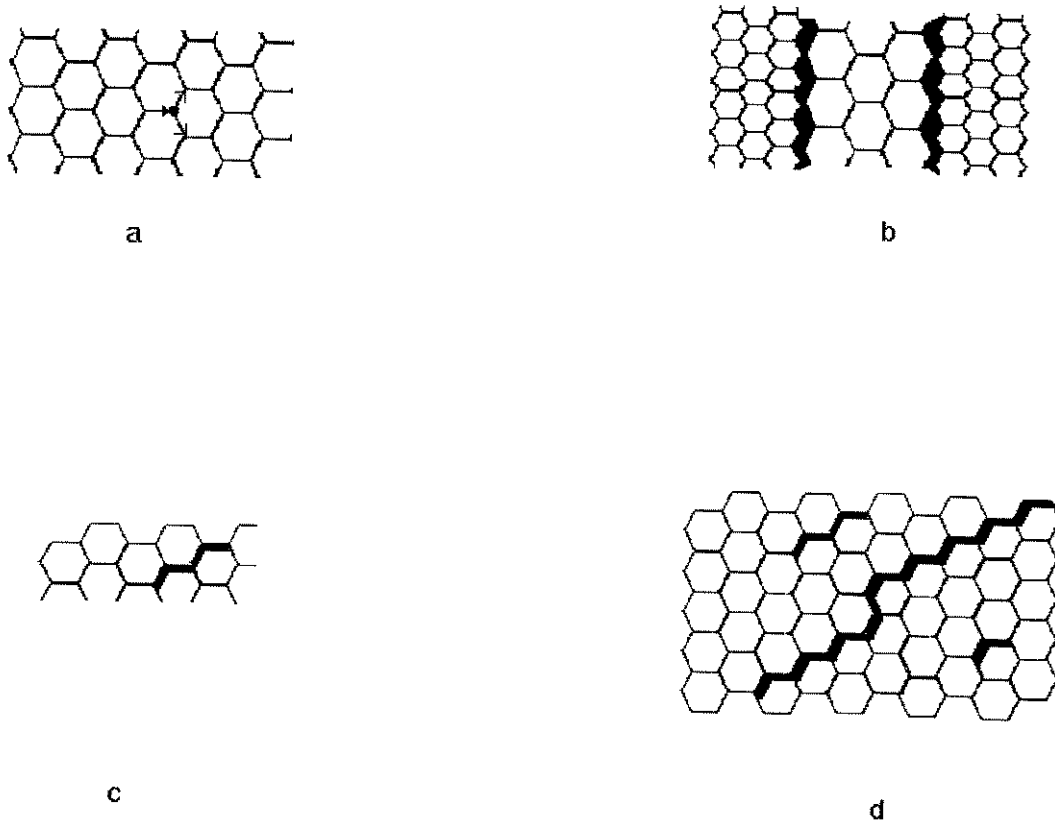


fig. 2.5 Representação esquemática de uma estrutura não homogênea. a) formação homogênea de grãos. b) formação com diferentes tamanhos de grãos. c) formação de janelas em apenas um local. d) formação de janelas em diferentes locais.

2.6.2-A FORMAÇÃO DE HILLOCKS

Hillocks são projeções de pontas na superfície de um filme metálico que surgem em resposta a tensões^(16,17). Há duas razões pelas quais hillocks são um problema em filmes de Al (eles podem tornar-se 2 vezes maior que a espessura do filme). Primeiro porque quando o substrato de silício é aquecido, o filme de Al (que está fortemente aderido ao substrato) se expande mais que o substrato (fig. 2.6). Quando ocorre o resfriamento da amostra, o alumínio é comprimido e as projeções aparecem. Essa formação de *hillock* ocorre porque o coeficiente térmico de expansão do Al ($23,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) é quase 10 vezes maior que do Si ($2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). O resultado é uma tensão compressiva, σ , a qual aumenta na seguinte taxa em função da temperatura⁽¹⁸⁾:

$$d\sigma/dT = -2 \times 10^7 \text{ dinas cm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Portanto, quando o filme de Al é aquecido a uma temperatura acima de 300 °C, a tensão compressiva no filme torna-se muito alta.

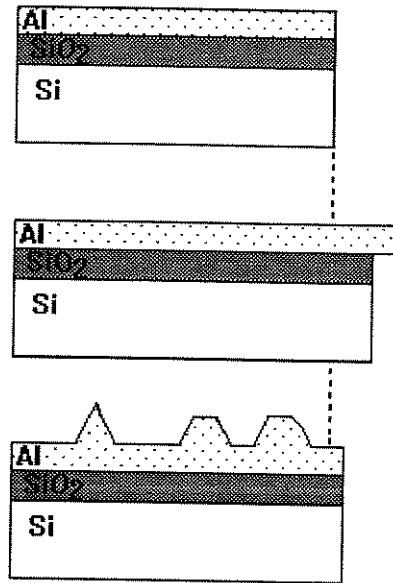


fig. 2.6 Esquema sobre a formação de hillocks

O segundo fator envolve o baixo ponto de fusão do Al. O crescimento de *hillocks* resulta de um mecanismo de difusão de vacâncias⁽¹⁶⁾. A migração de vacâncias ocorre como o resultado do gradiente de concentração de vacâncias decorrente da tensão. Além disso, a taxa de difusão aumenta muito rapidamente com o aumento da temperatura. O crescimento de hillocks pode ser visto como um mecanismo que diminui a tensão compressiva no filme de Al através do processo de migração de vacâncias ao longo dos locais dos hillocks, através dos grãos de Al e ao longo dos contornos dos grãos. A fig. 2.7 mostra o tamanho e a quantidade de *hillocks* em um filme de Al:Si:Cu depositado sobre Si em diferentes temperaturas (entre 300 e 400 °C).

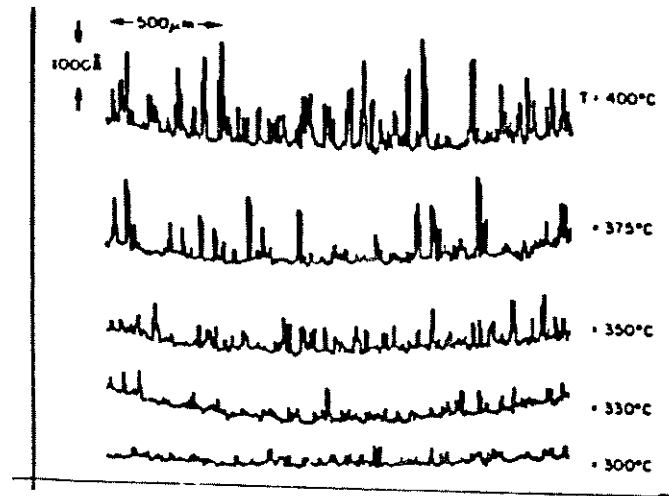


fig. 2.7 Formação de hillock em função da temperatura de deposição¹¹.

A ação mais significativa do hillock na fabricação de CI's ocorre nas estruturas de conexão de multicamadas. Nestas estruturas, os hillocks causam curto entre (ou sobre) os níveis metálicos (também dentro dos níveis) quando penetram na camada dielétrica que separa as linhas de metais vizinhas.

Curto-circuito entre (ou sobre) os níveis pode ocorrer quando um dielétrico é depositado sobre o filme metálico com hillock. Quando o fotorresiste é colocado sobre a camada dielétrica, o resiste será mais fino sobre o hillock (fig. 2.8). Durante o processo de decapagem, onde o resiste está mais fino ele pode ser completamente removido e a camada dielétrica ficará exposta ao ambiente da decapagem. Sob algumas condições, o filme dielétrico pode ser completamente decapado, deixando a formação de hillock exposta para formar um curto no próximo nível de metal. Já, se o dielétrico não é completamente removido, ele pode tornar-se tão fino que pode ocorrer uma quebra no dielétrico entre o metal 1 e metal 2.

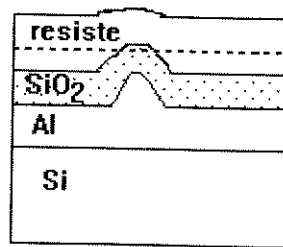
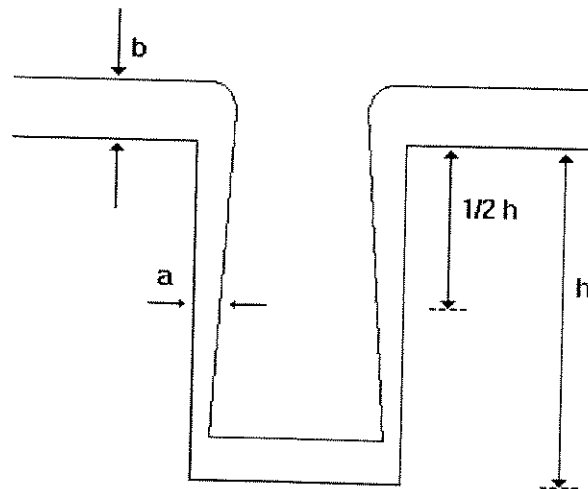


fig. 2.8 esquema mostrando o resiste sobre o hillock (a linha tracejada mostra onde o resiste pode se decapado)

Os curtos-circuitos dentro dos níveis pode ocorrer se os hillocks surgem dos lados das linhas de metalização e avançam suas delimitações. O hillock pode então continuar crescendo até o ponto em que ocorre um contato com a linha de metal adjacente. Este problema é mais provável de ocorrer quando o espaço entre as linhas é mais estreito. A presença de hillocks pode também prejudicar o alinhamento prejudicando os processos microlitográficos.

2.7-RAZÃO DE COBERTURA

Em um caso ideal de deposição química por vapor, ocorrerá a mesma taxa de crescimento do filme sobre toda a superfície exposta de um substrato, sem levar em conta o ângulo entre as diferentes formas geométricas gravadas na superfície do substrato. Se medirmos a superfície das paredes de uma janela, a razão de cobertura (RC), definida na figura 2.9 tem o valor de 100 % em um caso ideal (figura 2.11a). Porém freqüentes desvios nesses casos são observados (figura 2.11 b, d, c).



$$RC = \frac{a}{b} 100$$

fig. 2.9 Definição da razão de cobertura

Para melhor interpretar o caso ideal, é importante compreender quais os fatores que determinarão a razão de cobertura. J. E. J. Schmitz⁽¹⁰⁾, enfatiza que sob condições experimentais de estudo, o livre caminho médio do gás (L) (cerca de 250 μm a 0.2 Torr) é maior que as dimensões das janelas usadas (largura = 2 μm , profundidade = 10 μm). O livre caminho médio pode ser calculado usando-se a seguinte expressão:

$$L = \frac{1}{2^{1/2} \pi n d^2} \quad (2.5)$$

onde,

n = concentração em moléculas/ cm^3

d = raio molecular

No caso do H_2 e WF_6 a expressão nos dá, a 200mTorr, L igual a 200 e 100 μm , respectivamente⁽¹¹⁾. Isto implica que a deposição dentro de uma janela seguirá uma direção preferencial de deposição. Se não houver um mecanismo de redistribuição, isto é, não houver uma difusão na superfície e o coeficiente de penetração for próximo a 1 (o coeficiente de penetração é definido como a fração da superfície de colisões dos reagentes que produzem um átomo de tungstênio.

Por exemplo, se o coeficiente de penetração está próximo de 1, nós dizemos que o processo é limitado por transporte de massa), a espessura em um ponto dentro da janela será proporcional ao ângulo sólido formado naquele ponto (fig. 2.10). A taxa de deposição é dada por:

$$\text{Taxa de deposição} = \text{constante} \cdot \alpha \quad (2.6)$$

onde,

α = ângulo sólido.

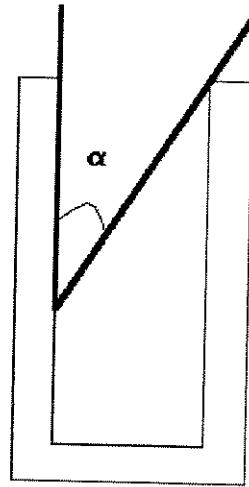


fig. 2.10 Representação do ângulo sólido em duas dimensões

Na figura 2.11b o desenho de tal distribuição é mostrado. É fácil estimar que o gradiente de pressão dentro da janela irá do topo ao fundo.

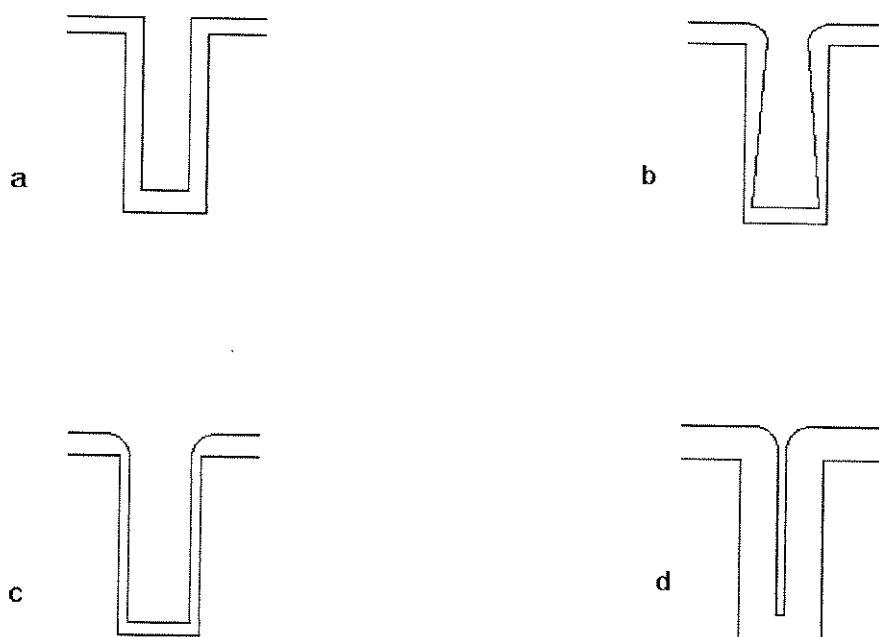


fig. 2.11 Representação dos perfis de cobertura. a) perfil com 100% de cobertura. b) perfil obtido quando não ocorre redistribuição. c) perfil com baixo coeficiente de penetração (<1). d) perfil com baixo coeficiente de penetração e alta taxa de cobertura.

A diferença máxima de pressão entre o reagente e o produto fica sendo menor que 2 m Torr. Entretanto os perfis das espessuras não são iguais devido a efeitos de depleção.

Outras características da superfície de difusão (local onde está ocorrendo a deposição) podem ser obtidas como se segue. Admitindo-se que cada colisão do reagente com a superfície resulta em um átomo de W, e que, não há mobilidade na superfície (não há redistribuição), o fluxo de partículas que entra é independente da geometria da superfície (quando as dimensões do comprimento da janela são muito menores que o livre caminho médio como é o caso aqui). Dessa forma, a quantidade de material que chega na abertura da janela será distribuído por toda sua extensão (paredes laterais e o fundo da via) e terá uma espessura menor do que o filme que está na superfície da amostra. O fluxo capturado por unidade de comprimento em uma janela de $2\text{ }\mu\text{m}$ de largura é agora espalhado sobre $22\text{ }\mu\text{m}$ ($= \text{largura} + 2 \times \text{profundidade}$). Isto quer dizer que a espessura da camada dentro da janela é no máximo 10% da espessura da camada na superfície do substrato se não houve redistribuição. Alternativamente podemos concluir que se a espessura dentro da janela é mais que 10%, há contribuição da difusão na superfície ou a um

baixo coeficiente de penetração. O perfil na janela não é fácil de prever desde que isto é uma função complexa dependente da superfície de difusão, das características do livre caminho médio da superfície de difusão, o valor atual do coeficiente de penetração e outros fatores.

Da frequência da colisão de partículas com a superfície e da taxa de deposição nós podemos obter uma aproximação do coeficiente de penetração. Isto resulta que do total de colisões com a superfície somente 5 % (no caso por exemplo com SiH_4) resulta (via a reação com WF_6) na formação de um átomo de W. Um baixo coeficiente de penetração sugere que haverá uma considerável redistribuição dos reagentes (e produtos) dentro da janela. O perfil do desenho da figura 2.11b muda para o perfil mostrado na figura 2.11c. Quando, entretanto, junto com um baixo coeficiente de penetração a superfície de difusão também é ativado com uma difusão substancialmente curta com comprimento compreendido pelo livre caminho médio (digamos 10%) então as dimensões típicas da janela voltam a exibir um perfil como mostra a figura 2.11b. Entretanto os mecanismos que resultam o perfil da figura 2.11b pode ser completamente diferente.

Uma interessante situação pode ocorrer quando o coeficiente de penetração é baixo. A probabilidade de uma partícula estranha reagir na superfície é muito maior dentro da janela do que no topo da superfície. Isto se deve porque a janela (ou o contato aberto) age como uma armadilha: uma vez que a partícula chega na janela ocorrerá numerosas colisões da mesma partícula com os lados da parede e com o fundo. A taxa de crescimento dentro da janela pode ser maior que a do topo da superfície (fig. 2.11d). Para um processo de preenchimento de uma janela de contato com W esta situação pode ser muito útil.

Desde que a razão de cobertura não será constante durante a propagação da deposição, algumas precauções devem ser tomadas quando tentar detectar a razão de cobertura usando janelas. Portanto uma comparação de um conjunto de experimentos é possível somente entre janelas com a mesma forma e tamanho e entre aquelas tendo a mesma espessura de filme no topo da superfície.

Utilizando-se H_2/WF_6 consegue-se razão de cobertura de 73 %, para SiH_4/WF_6 51 % e para $\text{H}_2/\text{SiH}_4/\text{WF}_6$ somente 32 %⁽¹⁰⁾.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Apresentamos neste capítulo a descrição das etapas de processamento das amostras, a descrição do equipamento RP/RTCVD utilizado, as condições dos primeiros experimentos realizados, o planejamento dos experimentos e as medidas de caracterização das amostras fabricadas.

O processamento das amostras é constituído da seguinte seqüência de etapas:

- Limpeza;
- Deposição em reator RP/RTCVD;
- Recozimento.

O processo foi caracterizado quanto a taxa de deposição e o filme foi caracterizado quanto a resistividade e a estrutura cristalina.

3.1-EQUIPAMENTO RP/RTCVD: DESCRIÇÃO GERAL

O equipamento RP/RTCVD (projetado e fabricado localmente) utilizado no desenvolvimento do trabalho é mostrado esquematicamente na figura 3.1²³. Consta de uma câmara de reação, um gerador de RF, um sistema de linha de gases, um sistema de vácuo. Permite a deposição de filmes finos e metálicos. Maiores detalhes do sistema será dado nas sessões seguintes.

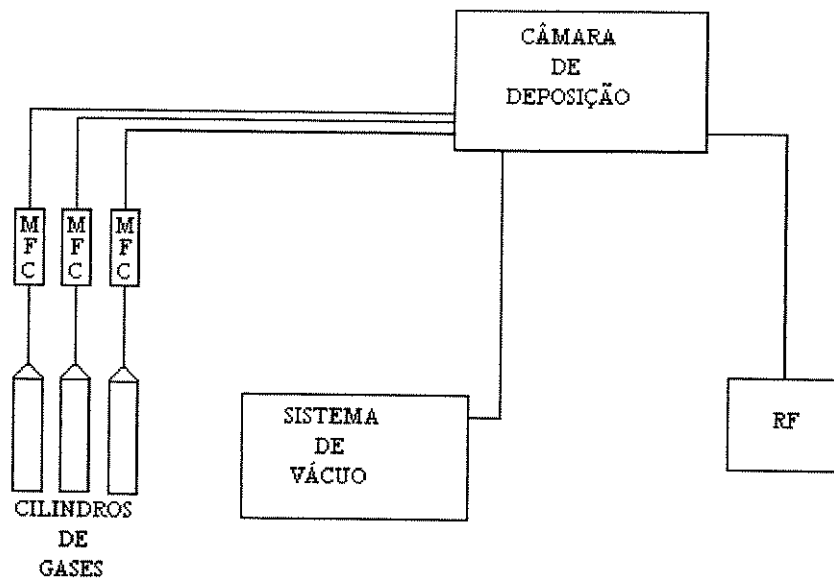


fig. 3.1 Representação esquemática do equipamento RP/RTCVD.

O equipamento tem as seguintes características:

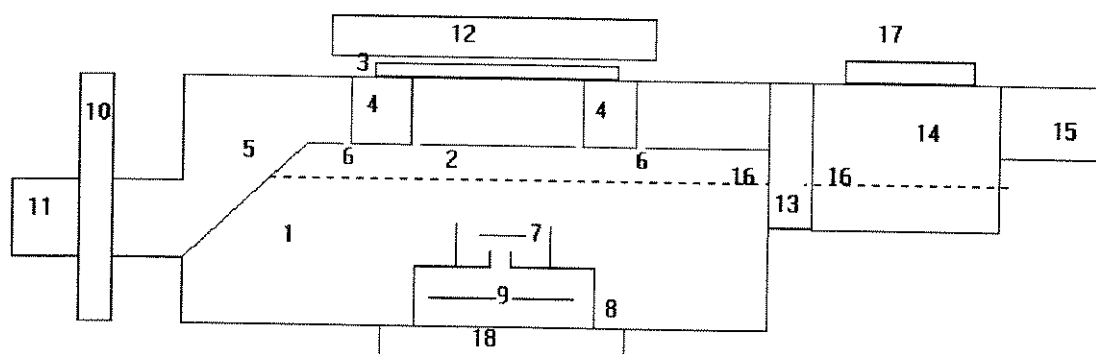
- Câmara de deposição com paredes frias (cold wall).
- Sistema para processamento de substrato único de vários tamanhos.
- Uso de antecâmara para maior limpeza do processo
- Processamento em baixa pressão
- Ionização remota dos gases
- Aquecimento rápido do substrato
- Gases para deposição de dielétricos e metais
- Controle preciso do fluxo de gases

3.1.1-CÂMARA DE DEPOSIÇÃO

A câmara de deposição, mostrado na figura 3.2, é composto das seguintes partes:

- Câmara de reação
- Antecâmara
- Porta-amostras
- Sistema de vácuo e controle de pressão
- Sistema de gases e controle de fluxos

- Sistema de aquecimento e controle de temperatura
- Sistema de geração e controle de plasma.



- 1- Interior da câmara
- 2- Suporte/aquecedor de amostras (lâmina de Si)
- 3- Janela de quartzo
- 4- Anel de refrigeração da tampa superior (água gelada)
- 5- Homogeneizador de vácuo
- 6- Saída de gases
- 7- Difusor/misturador de gases de entrada
- 8- Câmara de ionização remota
- 9- Eletrodo do plasma
- 10- Válvula "borboleta" para controle de pressão
- 11- Tomada para sistema de vácuo
- 12- Banco de lâmpadas para aquecimento do substrato
- 13- Válvula "gate" retangular para passagem da amostra
- 14- Antecâmara para carregamento da amostra
- 15- Mecanismo de transporte da amostra
- 16- Trilhos para transporte da amostra
- 17- Tampa da antecâmara para introdução de amostras
- 18- Disco de refrigeração da tampa inferior

fig. 3.2 Representação esquemática geral do sistema de deposição (corte transversal)²³

3.1.2-CÂMARA DE REAÇÃO

Na câmara de reação é colocado o substrato e são introduzidos os gases responsáveis pela deposição dos filmes. É construída em aço 304 L que tem resistência mecânica alta e é pouco reagente com os gases de processo.

O corpo da câmara é formado por um cilindro de 130 mm de altura e 360 mm de diâmetro com 2 flanges de 10mm de espessura e 400 mm de diâmetro soldados nas extremidades como mostra a figura 3.3.

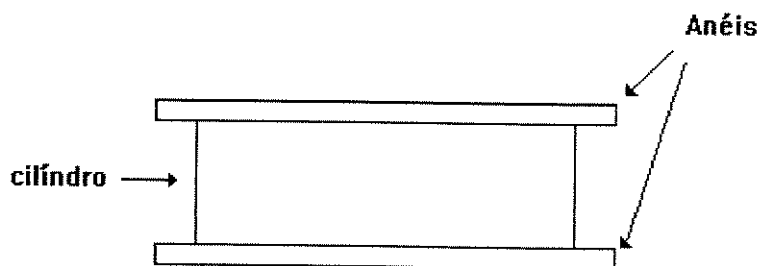


fig. 3.3 Representação da câmara de reação

A tampa superior, fixada na flange superior por oito parafusos, tem um furo central de 150 mm de diâmetro onde é apoiada uma janela de quartzo. Sobre a janela de quartzo está o conjunto de lâmpadas responsável pelo aquecimento. Existe um sistema de refrigeração na bancada de lâmpadas. Neste sistema de refrigeração circula água gelada necessária para que não ocorra um super aquecimento do conjunto.

3.1.3-JANELA DE QUARTZO

A janela de quartzo isola a câmara e permite a passagem da radiação que aquecerá o substrato. A escolha do quartzo foi feita por ter uma grande resistência mecânica, ser transparente à radiação e não sofrer deformações em altas temperaturas.

A vedação da janela de quartzo é feita por um *o'ring*. As dimensões da janela são de 200 mm de diâmetro e 12.5 mm de espessura.

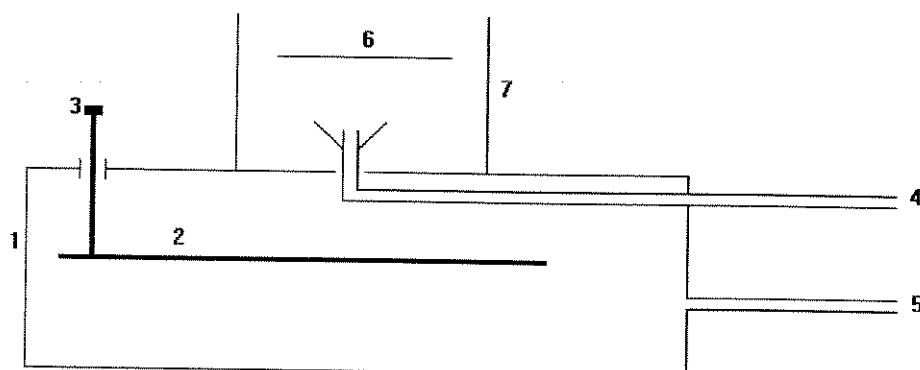
3.1.4-SUPORTE DE AMOSTRAS AQUECÍVEL

Utilizou-se uma lâmina de silício de 6" (150mm) como suporte e para aquecimento do substrato a ser depositado. A lâmina é apoiada em 4 pinos de quartzo. Os pinos de quartzo possuem baixa condutividade térmica e ocupam uma

pequena área de contato reduzindo as perdas por condução. O conjunto de lâmpadas aquece a lâmina que por sua vez aquece o substrato que é colocado em contato com a parte inferior da lâmina, evitando contaminação por queda de partículas.

3.1.5-DISTRIBUIÇÃO DOS GASES NA CÂMARA

Os gases são introduzidos na câmara por 2 caminhos distintos. Em uma destas entradas o gás é ionizado por RF em uma câmara de ionização que se encontra abaixo da amostra. Acima desta câmara os gases (o ionizado e o não ionizado) são misturados e espalhados por um difusor (ver fig. 3.4). Para que não haja uma dispersão provocada pelo difusor foi colocado um cilindro limitador de dispersão de fluxo. O fluxo de gases então é direcionado para o substrato onde ocorrerá a deposição. Tanto o difusor quanto o limitador são de vidro Pirex para evitar a deposição nos mesmos.



- 1- Câmara de ionização
- 2- Eletrodo de RF
- 3- Conexão de RF
- 4- Entrada de gases não ionizáveis
- 5- Entrada de gases ionizáveis
- 6- Disco difusor/misturador de fluxo de gases
- 7- Cilindro limitador de dispersão de fluxo

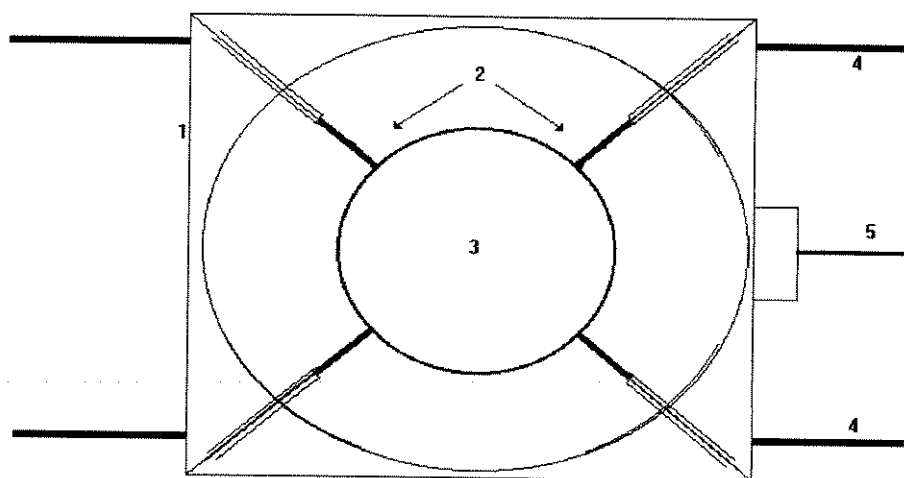
fig. 3.4 Câmara de ionização em corte transversal²³

Entre a janela de quartzo e a lâmina aquecida ocorre a passagem de um gás inerte (N_2) para que não ocorra deposição na janela de quartzo. Se ocorrer

deposição, a radiação da lâmina será prejudicada e ocorrerá o aquecimento indesejável da janela.

3.1.6-PORTA-AMOSTRAS

O porta amostras foi projetado para acomodar lâminas de diferentes tamanhos. Foi feito de aço 304 L, tem a forma quadrada (140 mm de lado) e possui um furo central. As lâminas são apoiadas em pinos de quartzo. Esses pinos podem ser ajustados dependendo do tamanho do substrato (ver fig. 3.5). Ele está apoiado sobre trilhos que permitem movê-lo da antecâmara para a câmara.



- 1- Corpo do porta amostras em aço inox
- 2- Pinos de quartzo
- 3- Amostra
- 4- Trilhos de aço inox
- 5- Bastão de transporte e levantamento da amostra

fig.3.5 Representação esquemática do porta amostras (vista superior)²³

A colocação da amostra é feita da seguinte maneira: com o porta amostra na antecâmara coloca-se o substrato com a face para baixo sobre os pinos de quartzo. Em seguida evacua-se a antecâmara, abre-se a válvula de separação das câmaras e empurra-se o porta amostra para dentro da câmara de reação com o auxílio de uma vareta. Uma vez posicionado o substrato é elevado até a lâmina aquecedora, retira-se a vareta e fecha-se a válvula isolando a câmara de reação.

3.1.7-SISTEMA DE VÁCUO

A pressão utilizada nos processos varia de 0.3 Torr a 2.0 Torr. O equipamento possui um medidor de pressão do tipo membrana capacitiva (Baratron) da MKS Instruments, modelo 127A, com fundo de escala de 10 Torr e resolução de 1m Torr. O controle de pressão na câmara é feito por uma válvula borboleta situada na saída para o sistema de vácuo, modelo 253A da MKS Instruments, com diâmetro interno de 100 mm. É possível controlar precisamente a pressão que pode ser lida em um mostrador digital.

O sistema de bombeamento de vácuo é um conjunto de bombas *Roots Blower* acoplado a uma bomba mecânica rotativa, marca Edwards High Vacuum, modelo Superpump EH500/EM80s. Este sistema é suficiente para se obter a pressão de processo desejada.

3.1.8-SISTEMA DE GASES E CONTROLE DE FLUXOS

A monitoração dos fluxos dos gases é muito importante para o controle do processo de deposição.

No equipamento existem quatro controladores de fluxo de massa, os quais podem controlar até quatro gases simultaneamente. O modelo empregado é o 2259 C da MKS Instruments, juntamente com a unidade de controle e leitura modelo 247 C. A precisão desses controladores é melhor que 0.5 % do fundo de escala, e sua repetibilidade em torno de 0.1%⁽¹⁵⁾.

As características dos quatro controladores utilizados são:

- 1 - 0 a 1000 sccm de H₂, com seleção de entrada para O₂ ou N₂O
- 2 - 0 a 1000 sccm de Ar, com seleção de entrada para N₂ ou NH₃
- 3 - 0 a 500 sccm de SiH₄
- 4 - 0 a 200 sccm de WF₆

As tubulações de alimentação dos gases são metálicas de aço 316 de 1/4", com conexões VCR e não reagem com os gases. não ocorre vazamentos, mas por serem muito rígidas fica difícil de se manusear.

3.1.9-MEDIDA DE TEMPERATURA

A temperatura é um fator importante no controle do processo. A medida da temperatura é feita por um termopar do tipo K (Cromel-Alumel). O termopar é uma junção de 2 fios metálicos que geram uma diferença de potencial que é proporcional a temperatura. O termopar é colocado na região central da lâmina aquecida (ele é colado com uma cola apropriada para tal fim). A medida pode ser considerada precisa pois o Silício tem uma boa condutividade térmica ($1.5 \text{ W/ cm } ^\circ\text{C}$) e sua superfície é bem plana. O substrato é colocado em contato com a lâmina aquecida, o seu aquecimento é bem uniforme, pois existe contato em toda lâmina.

3.2-DESCRIÇÃO DO FORNO RTA³²

O forno foi utilizado para se fazer o recozimento de algumas amostras com o intuito de se tentar abaixar sua resistividade. Sua descrição segue abaixo:

No processamento térmico rápido pode-se utilizar várias fontes de radiação, tais como *lasers*, fontes de microondas, resistências de grafite e lâmpadas de arco voltaico ou de tungstênio-halogênio³¹. Esta última é de uso predominante em sistemas comerciais de aquecimento rápido. No nosso trabalho usamos um forno RTA cujo aquecimento é através de lâmpadas de tungstênio-halogênio. O forno foi desenvolvido e fabricado, a partir de um primeiro protótipo, no laboratório de pesquisa em dispositivos (LPD) do Instituto de Física da UNICAMP³².

A câmara, onde são colocadas as amostras a serem processadas, é formada por um tubo de quartzo (transparente à radiação), dezoito lâmpadas de tungstênio-halogênio de 1000 W cada uma, dois refletores e quatro flanges circulares (para sustentação do conjunto).

O tubo de quartzo, com diâmetro de 80 mm, é totalmente vedado e as amostras são colocadas em seu interior. As lâmpadas são colocadas fora do tubo de quartzo, distribuídas radialmente ao tubo. A disposição das lâmpadas e dos refletores garante uma iluminação uniforme na amostra, produzindo um aquecimento homogêneo. A fig. 3.6 mostra a disposição dos principais componentes da câmara de aquecimento.

Temos duas portas que dão acesso ao interior da câmara. A primeira, porta traseira, é por onde é feita a entrada do sensor de temperatura. A segunda, porta

frontal, serve para introduzir e retirar as amostras no interior da câmara. Existem ainda mais duas entradas para o interior do tubo de quartzo. Uma delas serve para injetar N_2 no interior do tubo (tem a finalidade de criar uma atmosfera inerte durante o recozimento), e a outra é por onde é feita a exaustão do gás injetado.

O controle do fluxo de gás para o interior do tubo é feito através de uma válvula agulha e um fluxômetro. A válvula serve para o ajuste do fluxo de N_2 , e o fluxômetro para sua medida. Podemos controlar o fluxo desde 0.1 l/min. até 8 l/min.

O controle de temperatura e tempo de processo é feito via microprocessador. Podemos, através de um controle sobre a potência das lâmpadas, realizar patamares no processo de aquecimento, com um controle preciso de tempo e temperatura de cada patamar. Há também um controle manual de temperatura.

3.2.1 SENSOR DE TEMPERATURA³²

Um dos problemas do uso do RTA é a dificuldade na medida da temperatura das amostras durante o recozimento. No mecanismo de aquecimento normalmente usado em fornos RTA (radiação) somente a amostra é aquecida, enquanto o tubo de quartzo (transparente a radiação) permanece praticamente na temperatura ambiente. Logo, a medida da temperatura deve ser feita diretamente na amostra, ou em algum sensor, colocado dentro do forno, para simular a temperatura da amostra durante o tratamento térmico.

No nosso trabalho usamos como sensor de temperatura uma réplica do porta amostra, e é nela que é feita a medida da temperatura. O sensor de temperatura propriamente dito é um termopar tipo K (cromel-alumel) composto por dois fios de 0.25 mm de diâmetro. A junção dos dois fios é uma pequena bola de 0.50 mm de diâmetro que vai alojada num furo lateral do disco de base do porta-amostra sensor de temperatura.

A justificativa de se usar um sensor idêntico ao porta-amostra ao invés de medir a temperatura diretamente num único porta-amostra, é que isso simplifica a montagem mecânica do termopar, já que sua colocação no porta-amostra não é prática, além de dificultar a manipulação deste último.

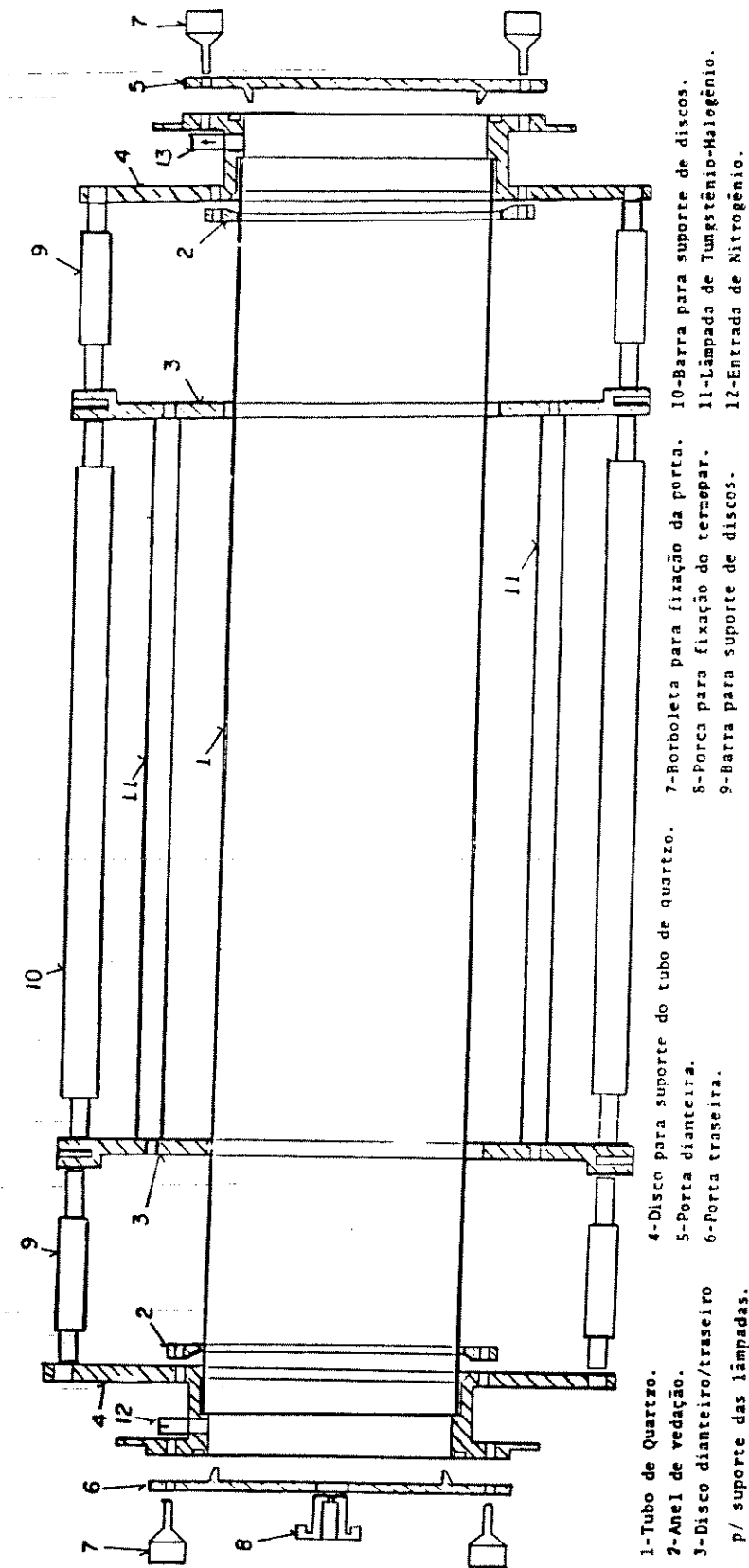


fig.3.6 Disposição dos principais componentes da câmara de aquecimento

3.3-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: ETAPAS DE PROCESSO

3.3.1-LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

A deposição dos filmes de W foram feitas sobre substratos de silício de 75 mm (3 polegadas) com orientação (100). Foi realizada antes de cada deposição (em cada lâmina, individualmente) uma limpeza com alguns produtos químicos, na seguinte sequência:

- # tricloroetileno (C_2HCl_3);
- # acetona (CH_3COCH_3);
- # álcool isopropílico (C_3H_8O).

O tricloroetileno é empregado na eliminação de gorduras da superfície da lâmina, a acetona remove o tricloroetileno e o álcool isopropílico remove o tricloroetileno. Após esta lavagem a lâmina é secada com N_2 e guardada em local adequado.

3.3.2-DEPOSIÇÃO

As deposições foram realizadas seguindo os seguintes procedimentos:

- É ligada a bomba de vácuo para se evacuar a câmara de reação; após um tempo de 40 minutos consegue-se uma pressão residual menor que 10 mTorr.
- As quantidades de gases utilizadas nos processos são ajustadas em um painel existente na frente do equipamento. Esse ajuste controla a passagem de gás no controlador de fluxo de massa (MFC), que indica a quantidade em sccm.
- Para inicializar as deposições deve-se colocar a lâmina, com a face de deposição voltada para baixo, sobre os pinos de quartzo do porta amostra. Após esta etapa deve-se tampar a antecâmara e evacuá-la. Quando a pressão iguala-se à da câmara de reação abre-se a válvula entre as câmaras, para poder introduzir a amostra na câmara de reação.
- Com a lâmina dentro da câmara de reação, deve-se introduzir os gases, ajustar a temperatura desejada, ajustar a pressão de processo e ligar o

RF (esse equipamento ioniza um dos gases de reação). O tempo de processo é ajustado dependendo da espessura de filme desejada.

3.3.3-RECOZIMENTO

Após a colocação da amostra no forno RTA, injetamos nitrogênio ultra puro no interior da câmara de aquecimento a um fluxo de 8 l/min. durante 5 min., para formar uma atmosfera inerte. Diminuímos o fluxo para 0.1 l/min. durante o recozimento, aumentamos novamente para 8 l/min. no final do resfriamento. Retiramos as amostras do forno a temperaturas próximas a 80 °C.

Num forno RTA com aquecimento por lâmpadas, os tempos de processo são considerados a partir do instante em que é alcançada a temperatura desejada. O aquecimento até a temperatura escolhida é feito em duas etapas. A primeira, até 400 °C e em seguida até a temperatura final. O pré-aquecimento a 400 °C por 20 segundos é necessário para estabelecer uma temperatura fixa para o início do aquecimento, eliminando a dependência com o ciclo final do processamento anterior (efeito memória).

A máxima taxa de aquecimento conseguida pelo nosso forno é de aproximadamente 60 °C/s. Mesmo que esta taxa pareça baixa para um forno rápido, ela é suficiente para os nossos propósitos. A taxa máxima de resfriamento é de 25 °C/s. A fig. 3.7 mostra um ciclo térmico (temperatura em função do tempo) típico usado no nosso trabalho. Neste caso temos um pré-aquecimento de 400 °C por 20 segundos e processo a 800 °C por 10 segundos.

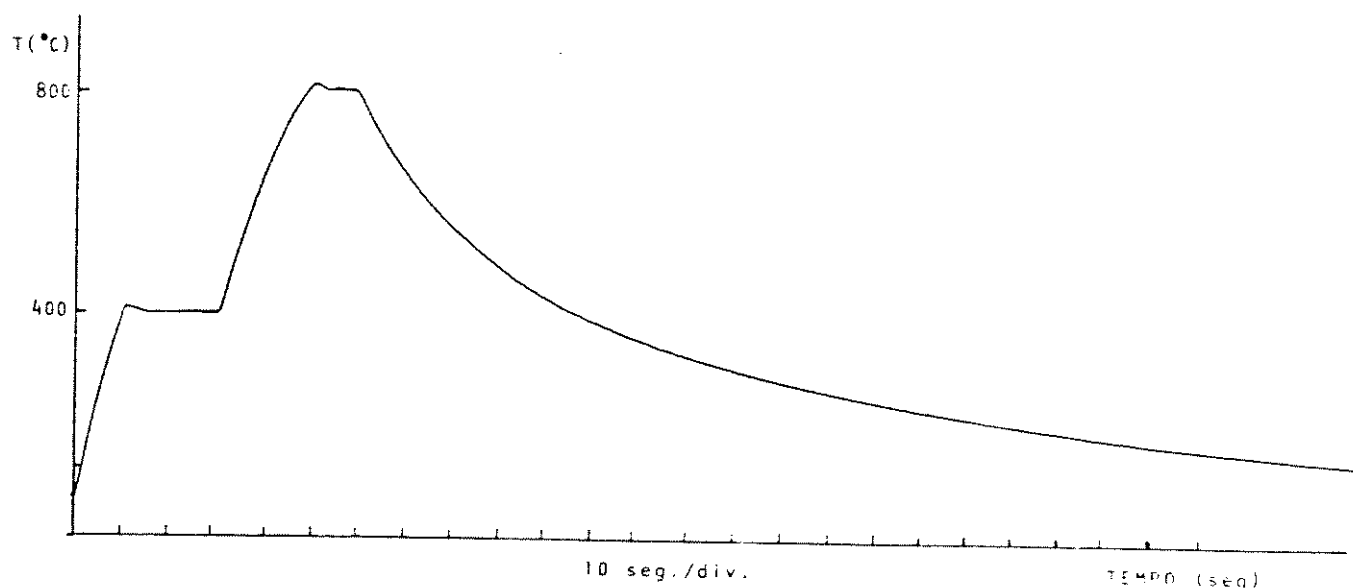


Fig. 3.7 Ciclo de aquecimento no forno RTA.

Pré-aquecimento: $400^{\circ}\text{C} - 20\text{ s.}$

Processo: $800^{\circ}\text{C} - 10\text{ s.}$

3.4-PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

As primeiras deposições de W foram feitas utilizando valores de parâmetros de processos extraídos de trabalhos publicados³⁵⁻⁴⁶. Como surgiram alguns problemas nestas primeiras deposições foi necessária uma segunda série de deposições que será descrita no item seguinte.

3.4.1-PRIMEIRAS DEPOSIÇÕES DE W

Essas deposições foram realizadas após uma etapa de caracterização e calibração do equipamento RP/RTCVD. Nesta etapa, foram feitas cerca de 110 deposições de óxido de silício, material mais barato que o processamento de W. Essa caracterização inicial, serviu como conhecimento base para as deposições de W⁵¹.

Os gases utilizados nos experimentos, tanto para a deposição do óxido de silício quanto de W, são tóxicos. Por medida de segurança, foi necessário montar no laboratório uma linha de gás com tubos de aço inox, evitando assim, possíveis problemas de vazamento e intoxicação. Também foi necessário, um local apropriado para colocar os cilindros de gases. Optamos por uma cabine de gases marca Matheson, na qual instalamos uma exaustão. Outra medida de segurança adotada, foi a colocação de um detector de gases, que detecta vazamentos a partir de 1 a 3 ppm. Para abrir o equipamento, para limpeza por exemplo, devemos tomar os devidos cuidados de segurança, além do uso de máscaras de gases.

Os parâmetros iniciais de deposição de W foram:

Pressão: 1.0 Torr

Temperatura: 350 °C

Potência do RF: 100 W

Fluxo de WF₆: 25 sccm

Fluxo de H₂: 350 sccm

Tempo de deposição: 10 min.

Após algumas deposições ocorreram problemas no MFC (Mass Flow Controllers) devido a um entupimento na válvula de controle de passagem do gás. O problema ocorreu porque o WF₆ ao entrar em contato com um local com uma pressão abaixo da que está no cilindro (no caso a linha do gás está em vácuo), torna-se líquido e conseqüentemente entope o MFC. A solução foi aquecer a linha. Esse procedimento fez com que o gás apesar de estar em um local com uma pressão mais baixa, não se tornasse líquido, evitando o entupimento.

Devido a este problema as deposições foram prejudicadas, perdendo-se o controle do processo.

Nestas amostras efetuamos apenas a medida da taxa de deposição pois estávamos interessados somente na verificação se essa taxa era comparável às

obtidas nos artigos publicados sobre o assunto. Os valores encontrados, compatíveis com os publicados¹³, estavam em torno de 120 Å/min.

3.4.2-SEGUNDA ETAPA DE DEPOSIÇÃO

Na segunda etapa de deposições, encontramos problemas com o gerador de RF, por ele não ionizar o gás H₂. Primeiramente achamos que era um problema existente no equipamento de plasma, mas com uma análise mais detalhada, concluímos que havia ocorrido deposição de W nos eletrodos do equipamento. Essa deposição, fazia com que os eletrodos não conseguissem formar o plasma. Para solucionar esse problema foi necessário desmontar o equipamento de plasma, que se encontra dentro da câmara de reação, e colocar os eletrodos em uma solução (HF) que retirasse o W depositado. Porém, essa operação de desmonte após algumas deposições tornaria o processo inviável. Dessa forma optamos por fazer um plasma de SF₆ para decapar o W depositado nos eletrodos. As condições de processo para essa etapa foram:

Pressão: 1.0 Torr

Temperatura: 300 °C e 350 °C

Potência do RF: 100 W

Fluxo de WF₆: 25 e 15 sccm

Fluxo de H₂: 350 sccm

Tempo de deposição: 10min.

Para verificar se ocorria deposição de W sobre outros materiais, não somente sobre o silício, prepararam-se três lâminas da seguinte maneira: depositou-se sobre as lâminas de silício uma camada de óxido por CVD e sobre o óxido uma camada de Al por *sputtering*. Foram feitas deposições nas mesmas condições citadas acima. Verificou-se que ocorreu deposição sobre o Al.

Para se verificar a seletividade foi preparada uma lâmina da seguinte maneira: depositou-se sobre uma lâmina de silício uma camada de óxido por CVD e sobre o óxido uma camada de Al somente na metade da lâmina^{33,34}. Após a deposição de W, como citado no item anterior, verificou-se que ocorreu deposição apenas no Al, ocorrendo assim a seletividade. Essas etapas iniciais de deposição de W, estão publicadas em artigo na XI Sbmicro⁵².

Para se realizar os próximos experimentos utilizamos o planejamento fatorial com o intuito de com um número mínimo de experimentos obter a máxima informação sobre o processo de deposição.

3.4.3-PROJETO FATORIAL¹⁹

O projeto fatorial trata do projeto de experimentos e análise dos resultados. O projeto diz respeito como os experimentos são planejados e a análise preocupa-se com os métodos de extração das informações dos resultados obtidos. Das duas áreas, o projeto de experimentos é o mais importante. Se os experimentos são planejados corretamente, métodos simples de análise podem produzir uma grande quantidade de informação.

Experimentos são realizados para medir os efeitos de um ou mais parâmetros numa determinada resposta de interesse. Projetos fatoriais são extremamente úteis para planejar e analisar estes experimentos, especialmente projetos fatoriais a dois níveis (quando se utiliza dois valores para cada parâmetro). Estes projetos são simples e fáceis de serem usados e podem proporcionar uma grande quantidade de informações.

Os projetos fatoriais a dois níveis são de grande importância devido às seguintes razões:

1 - Muitos parâmetros podem ser estudados ao mesmo tempo, sendo possível determinar as interações entre eles. Isto é impossível se for usado o procedimento habitual de mudar um parâmetro por vez, com todos os restantes mantidos constantes.

2 - O pesquisador pode prosseguir seqüencialmente, constantemente adaptando seus experimentos de acordo com as informações de processo mais recentes, incluindo aquelas por ele mesmo obtidas. Em particular, projetos fatoriais são úteis mesmo no início do experimento quando pouca informação é conhecida sobre o sistema.

3 - Projetos fatoriais são eficientes quando o propósito é investigar determinados parâmetros, ou seja, selecionar de um grande número de parâmetros aqueles que são mais importantes.

4 - O projeto requer relativamente poucos experimentos por parâmetro estudado.

5 - A interpretação dos resultados produzidos pelos projetos começam em grande parte usando o bom senso e aritmética elementar.

3.4.4-SEQÜÊNCIA DO PROJETO FATORIAL¹⁹

Para executar um projeto fatorial, um pesquisador seleciona um número fixo de níveis para cada um dos parâmetros e então realiza experimentos com todas as possíveis combinações.

A seqüência do projeto para um experimento fatorial é descrita abaixo^{29,30}.

- 1 - Decidir qual o número de parâmetros a serem examinados.
- 2 - Decidir quais os níveis dos parâmetros, lembrando-se das condições limites dos mesmos.
- 3 - Dividir o projeto em blocos, se necessário.
- 4 - Realizar os experimentos, controlando todos os fatores externos.
- 5 - Analisar os resultados obtidos.
- 6 - Catalogar significantes interações e explicá-las, se possível.
- 7 - Realizar novos experimentos, considerando as análises dos resultados anteriores.

A ordem na qual os experimentos são realizados deve ser escolhida de modo aleatório. Isto é necessário porque, em experimentos feitos seqüencialmente, pode haver uma alteração de algum parâmetro do processo a cada passo da seqüência (temperatura ambiente pode estar variando, o equipamento ou parte dele pode estar deteriorado, a habilidade do operador pode estar aumentando). Portanto, o uso de uma seqüência aleatória minimiza a influência de outros parâmetros, conhecidos ou não, que podem invalidar as conclusões tiradas dos resultados.

Os experimentos devem também ser repetidos para poder ter uma estimativa do erro experimental. Esta repetição permite também determinar a reprodutibilidade dos resultados, que é essencial em pesquisa tecnológica.

3.4.5-DESENVOLVIMENTO DO PROJETO FATORIAL

Os parâmetros de processo utilizados no desenvolvimento do projeto fatorial foram a potência, a pressão, o fluxo de WF_6 , o fluxo de H_2 e a temperatura. Os valores destes parâmetros foram limitados em:

Potência: 50W e 100W;

Pressão: 1Torr e 2Torr;

Fluxo de WF_6 : 20sccm e 40 sccm;

Fluxo de H_2 : 500sccm e 1000sccm;

Temperatura: 300°C e 400°C,

Tempo de deposição: 10 min.

Para determinar as condições experimentais foi utilizado o programa *statistica* (este programa é utilizado para minimizar o número de experimentos) que gerou a tabela 3.1, onde:

A é a potência;

B é a pressão;

C é o fluxo de WF_6 ;

D é o fluxo de H_2 ;

E é a temperatura;

1 é o valor limite máximo do parâmetro;

-1 é o valor do limite mínimo do parâmetro;

0 é o valor intermediário do parâmetro.

O programa gera os experimentos independente dos valores das variáveis envolvidas no processo e o número de experimentos é dado de acordo com alguns parâmetros do *software*.

A tabela gerada pelo programa utilizado nos deu 17 experimentos como podemos ver abaixo:

tabela 3.1 Tabela dos Experimentos gerados pelo programa Statistica.

amostra	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	-1	-1
3	1	1	-1	1	-1
4	1	1	-1	-1	1
5	1	-1	1	1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	1	-1	-1	1	1
8	1	-1	-1	-1	-1
9	-1	1	1	1	-1
10	-1	1	1	-1	1
11	-1	1	-1	1	1
12	-1	1	-1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1
14	-1	-1	1	-1	-1
15	-1	-1	-1	1	-1
16	-1	-1	-1	-1	1
17	0	0	0	0	0

3.5-CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: método de 4 pontas para determinar a resistividade, difratometria de raio-x para analisar a estrutura cristalina e perfilometria para medir a espessura dos filmes.

3.5.1-RESISTIVIDADE

A resistência de folha (*sheet resistance*) tornou-se um parâmetro comum na caracterização de filmes metálicos. Uma razão para isto é que a resistência é um conveniente elo de ligação entre as características físicas de um filme (material) e as características elétricas (corrente, tensão) da mesma.

A técnica de 4-pontas é geralmente usada para a medida da resistência de folha. Nesta técnica, a resistência é medida passando-se uma corrente conhecida (I) através de duas pontas em contato com a superfície do filme, e medindo-se a tensão (V) entre duas outras pontas, também em contato com o filme. A disposição das pontas é geralmente colinear. A partir da corrente conhecida e da tensão medida a resistência de folha pode ser calculada se alguns fatores geométricos são conhecidos²⁷. No trabalho em questão utilizamos amostras inteiras. As medidas tem uma abordagem diferente para cada caso, dependendo do tamanho da amostra.

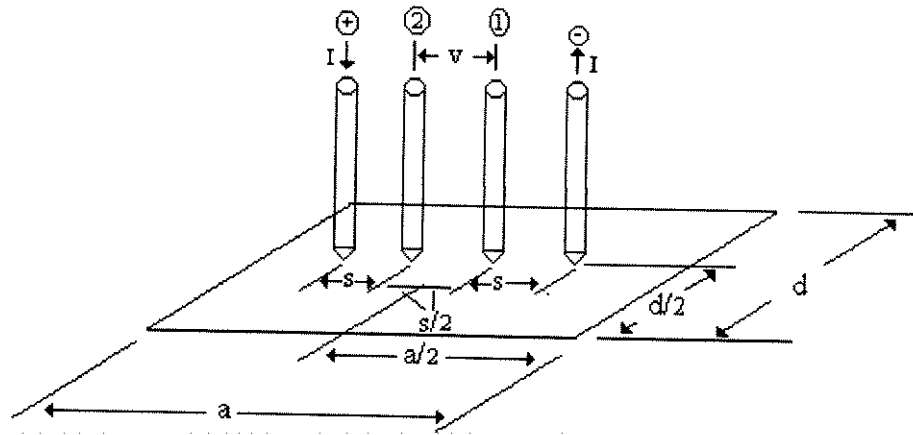


fig. 3.8 Disposição de um medidor 4-pontas numa amostra retangular.

Na fig. 3.8 mostramos um medidor 4-pontas sobre uma amostra retangular com dimensões a e d . Os espaçamentos (s) entre as pontas é de 0.625 mm. A resistência de folha, para o caso de amostras retangulares, é dada por²⁸:

$$R_F = \frac{V}{I} C \left(\frac{a}{d}, \frac{d}{s} \right)$$

O valor da constante C depende das dimensões a , d e s ²⁸. Para lâminas a equação utilizada é:

$$R_F = \frac{V}{I} C$$

com C valendo 4,53.

Realizamos as medidas de corrente-tensão injetando-se, em cada amostra, uma corrente de 4.53 mA. Com esse valor de corrente medimos a tensão em 5 pontos diferentes como mostra a fig. 3.9.

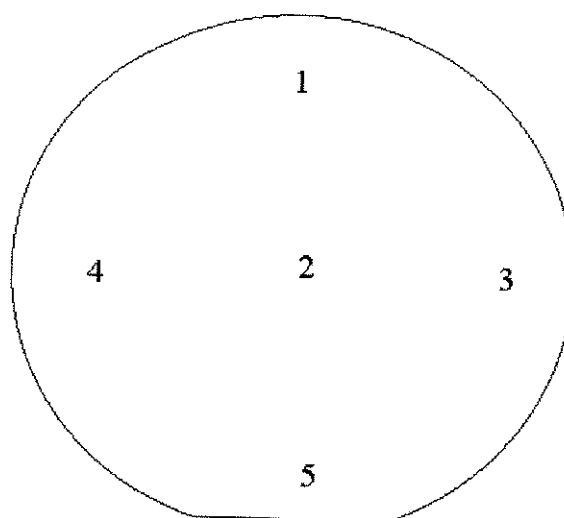


fig 3.9 Disposição dos 5 pontos de medidas na lâmina

Conhecendo-se os valores da espessura do filme de W depositados e da resistência de folha, a resistividade (ρ) do filme foi calculada usando a relação:

$$\rho = R_F \cdot e$$

3.5.2-ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA POR XRD

A análise da posição angular e da intensidade do raio-x difratado pelo material cristalino pode revelar informações sobre a estrutura do cristal e fases cristalinas presentes na amostra. A difração de raio-x ocorre quando a lei de Bragg é satisfeita⁵⁰:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

onde λ é o comprimento de onda de raio-x, d é o espaçamento interplanar, θ é o ângulo de difração de Bragg e n é o número inteiro que dá a ordem da difração.

Medidas mais precisas dos parâmetros de rede são obtidas com o uso de difratômetros, como mostra configuração da fig 3.10. Um feixe de raio-x monocromático incide na superfície do filme num ângulo θ . A amostra é lentamente girada e um detetor move-se simultaneamente ao longo da circunferência de um círculo com o mesmo centro da amostra. A máxima difração ocorre quando θ coincide com o ângulo de Bragg. A medida de 2θ é usada para identificar o

espaçamento interplanar (valores de d) do material cristalino, originando os picos no espectro. A identificação de uma fase cristalina com base nos parâmetros de rede calculados depende da precisão da medida de θ . A maioria das medidas com difratômetros oferece precisão melhor que $0,01 \text{ \AA}^{19}$.

A identificação das fases dos nossos filmes de W foi feita com o uso de difratômetro, e as amostras foram caracterizadas no laboratório de Cristalografia do IFGW. Os parâmetros de operação utilizados foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ - filtro de Ni, difratômetro de pó PHILIPS, tensão de 40 KV, corrente de 16 mA, escala de $2 \cdot 10^3$ cps, velocidade do papel foi de 10 nm/min. e a constante de tempo foi de 1 segundo.

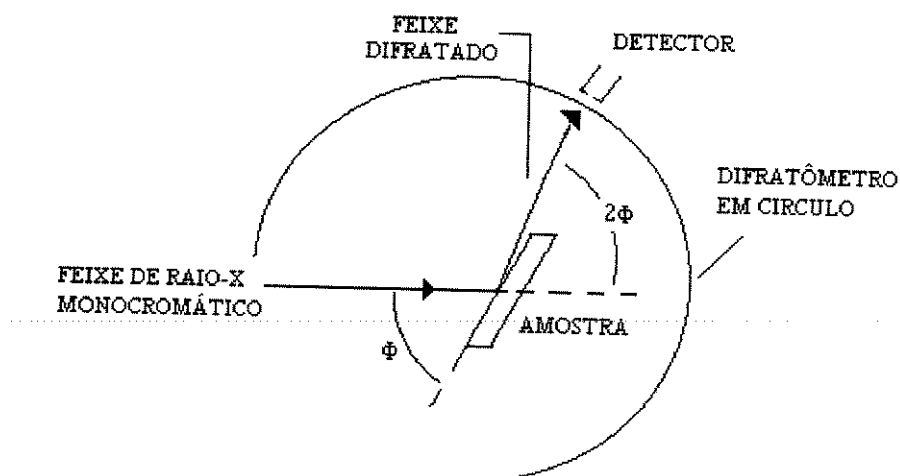


fig. 3.10 Configuração do raio-x com difratômetro

3.5.3-MEDIDA DE ESPESSURA (e) E TAXA DE DEPOSIÇÃO

As espessuras dos filmes de W foram medidas com um perfilômetro da Veeco Instruments, modelo DEKTA³ ST, instalado no laboratório de compostos III-V do LPD/IFGW-UNICAMP.

A medida da espessura é feita através de um degrau formado entre a superfície do substrato e a superfície do filme. O degrau é obtido espalhando-se, por centrifugação, fotorresiste (marca shipley) em um equipamento chamado *spinner*. Após o espalhamento é feita uma cura do fotorresiste e em seguida faz-se uma fotogração de linhas e uma posterior revelação. Nos locais onde não foi

revelado o fotorresiste o filme de W fica exposto e então podemos atacá-lo com uma solução alcalina (*tungsten etchant*). Esta solução não ataca o substrato de silício. A taxa de ataque é de 1600 Å/min a 20 °C. Portanto como a espessura dos filmes ficaria em torno de 3000 Å, temos um tempo de exposição na solução por volta de 2 min., mas para garantir que todo o filme tenha sido atacado deixamos 5 min. Após realizada a corrosão, enxágua-se a lâmina com água por 1 min. e retira-se o fotorresiste com acetona, medindo-se o degrau obtido e dividindo-se pelo tempo de deposição consegue a taxa de deposição dada em Å/min.

CAPÍTULO 4

ANÁLISE E CONCLUSÕES

4.1-ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades dos filmes finos de W depositados por CVD são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição. Neste item apresentamos a microestrutura (fases cristalinas dos filmes de W), a taxa de deposição e a resistividade dos filmes de W obtidos em relação a pressão, a temperatura, ao fluxo de gases e a potência de RF. Muitas deposições foram realizadas com o objetivo de estudar o comportamento da taxa de deposição do filme com relação à variação dos parâmetros de deposição.

.....

tabela 4.1 Apresentação dos parâmetros de deposição

AMOST.	POT. (W)	PRESS. (Torr)	WF ₆ (sccm)	H ₂ (sccm)	TEMP. (°C)	RES. FL. $\Omega/\square$
1	100	2.0	40	1000	400	3,910
2	100	2.0	40	500	300	2,503
3	100	2.0	20	1000	400	6,593
4	100	2.0	20	500	300	4,552
5	100	1.0	40	1000	400	12,382
6	100	1.0	40	500	300	10,492
7	100	1.0	20	1000	400	9,882
8	100	1.0	20	500	300	
9	50	2.0	40	1000	400	
10	50	2.0	40	500	300	4,307
11	50	2.0	20	1000	400	4,477
12	50	2.0	20	500	300	10,876
13	50	1.0	40	1000	400	4,323
14	50	1.0	40	500	300	
15	50	1.0	20	1000	400	
16	50	1.0	20	500	300	2,180
17	75	1.5	30	750	350	6,582

Na tabela 4.1, são mostrados os resultados obtidos usando os parâmetros de processo gerados pelo projeto fatorial, apresentado no item 3.9.2. Os resultados obtidos mostram a resistência de folha dada em $\Omega/\square$ medido com a técnica de 4 pontas. As deposições foram feitas com pressão de 1, 1.5 e 2 Torr; fluxo de WF₆ de 20, 30 e 40 sccm; fluxo de H₂ de 500, 750 e 1000 sccm; potência de RF de 50, 75 e 100 W; temperatura de 300, 350 e 400 °C e tempo de deposição de 10 min.

Para se obter a resistividade precisamos das medidas de altura de degrau e da resistência de folha. A resistividade é calculada como descrito no item 3.5.1. Os resultados são apresentados na tabela seguinte:

tabela 4.2 Valores da altura de degrau e resistividade

Amostra	Taxa de deposição (Å/min)	Resistividade ($\mu\Omega\text{cm}$)
1	238	86,5
2	406	107,8
3	205	137,8
4	368	167,2
5	221	264,3
6	88	92,7
7	93	78,8

A medida de degrau indicada corresponde ao valor médio das medidas efetuadas em 6 diferentes pontos da amostra. A variação da espessura ponto a ponto foi tipicamente de 10 %.

A partir da verificação dos resultados apresentados na tabela 4.2, notamos que apesar de não haver uma variação muito grande nos valores da resistividade do filme, esses valores são altos, pois os filmes de W devem ter resistividade próxima de $(5.6 \mu\Omega \text{ cm})^{49}$.

Por outro lado verificamos que os resultados obtidos não eram suficientes para mostrar as melhores condições de deposição e sua repetibilidade. Portanto algumas novas deposições foram realizadas (o programa *Statistica* nos forneceu esses dados). A tabela 4.3 mostra as condições que foram escolhidas.

tabela 4.3 Apresentação dos parâmetros necessários para elaboração do projeto fatorial

AMOST.	POT. (W)	PRESS. (Torr)	WF ₆ (sccm)	H ₂ (sccm)	TEMP. (°C)	RES. FL. $\Omega/\square$	TAXA DEP. (Å/min)	Res. $\mu\Omega\text{cm}$
18	100	2	40	500	400	6,88	151,8	104
19	100	2	20	500	300	371		
20	100	1	40	500	300	98,6	99,7	98.3
21	100	1	40	1000	400	5,26	207,0	108

Apenas as amostras depositadas com 100 W de potência permitiram a medida da espessura e portanto da resistividade. As amostras depositadas com 50 W não tiveram uma boa aderência ao substrato. Ao medir a altura de degrau a ponteira do perfilômetro riscou o filme e não foi possível medir o degrau. Provavelmente ocorreu reação homogênea (reação em fase gasosa) com conseqüente geração de particulados que se incorporaram ao filme e prejudicaram a aderência. Por outro lado, devido à baixa potência a ativação das espécies é muito pequena implicando numa taxa de reação baixa e na produção de filmes muito finos. A ocorrência da reação homogênea pode ser constatada pela deposição de W nas paredes e eletrodos da câmara.

Os altos valores de resistividade podem ser atribuídos à oxidação do W pela reação com o oxigênio do óxido nativo do substrato^{12,47,48}. Outra possibilidade é a formação de óxido devido a presença de oxigênio e vapor de água no gás residual. A alta resistividade pode também ser atribuída a ocorrência de reação na fase gasosa com a conseqüente incorporação de partículas ao filme. A deposição de W nas paredes da câmara comprova a ocorrência de reação homogênea.

A não repetibilidade dos resultados como pode ser observado comparando-se as tabelas 4.2 e 4.3 pode ser atribuída a variação da temperatura da câmara de reação entre as corridas. Esta variação pode acontecer devido à mudança da temperatura da água de refrigeração e da temperatura inicial da câmara para uma determinada deposição. Se esta condição inicial varia de corrida para corrida, as taxas de reação e portanto de deposição também variam.

Com os resultados obtidos nas tabelas 4.2 e 4.3 (nos baseamos nas melhores faixas de trabalho) e seguindo o projeto fatorial, verificamos que os próximos experimentos deveriam utilizar fluxos de 20 e 25 sccm de WF_6 ; fluxos de 250, 300 e 500 sccm para H_2 ; temperatura de 300 °C e 400 °C e pressão de 1 Torr e tempo de deposição de 10 min.

Os resultados das deposições efetuadas nestas condições estão mostrados na tabela 4.5:

Tabela 4.5 Apresentação dos parâmetros da segunda série de experimentos

AMOST.	POT. (W)	PRESS. (Torr)	WF_6 (sccm)	H_2 (sccm)	TEMP. (°C)	RES. FL. $\Omega/\square$
NE1	100	1.0	25	500	400	21,7
NE2	100	1.0	25	250	400	20,9
NE3	100	1.0	25	250	300	21,5
NE4	100	1.0	20	300	400	20,2

A tabela 4.5 mostra que a resistência de folha ainda continua alta, ficando evidenciada a contaminação do filme. Aqui não efetuamos as medidas da espessura porque a resistência de folha estava alta, o que já nos evidenciava um filme com uma qualidade ruim.

4.2-VERIFICAÇÃO DO TAMANHO DO GRÃO

Para a verificação do tamanho do grão foram analisadas as superfícies da lâminas 5 e 7 em um microscópio de força atômica. Com o auxílio das figura 4.2 podemos verificar essas superfícies. Verificamos que na amostra 5 o tamanho de grão é maior que na amostra 7; isto explica o fato da amostra 7 ter uma menor resistividade, pois o filme depositado é mais homogêneo com grãos menores.

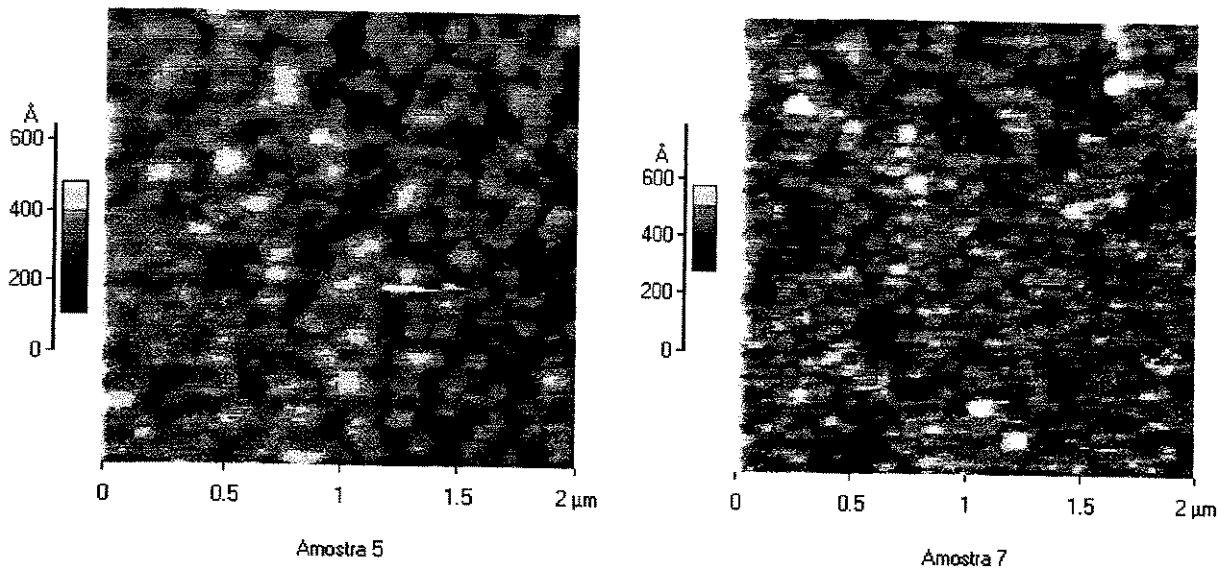


fig. 4.2 Foto obtida pelo AFM, onde mostra o tamanho de grãos

4.3-ANÁLISE DOS ESPECTROS DE RAIOS-X

Os filmes finos de W depositados sobre substratos de Si podem apresentar, dependendo dos parâmetros de deposição, dois tipos de estruturas cristalinas: W fase β (β -W) ou W fase α (α -W)^{42,11}.

Os espectros apresentados abaixo mostram a presença da fase α -W. Filmes com fase- β sempre apresentam uma alta resistividade. Portanto a resistividade alta dos filmes depositados é devida provavelmente à contaminação por partículas e formação de óxido.

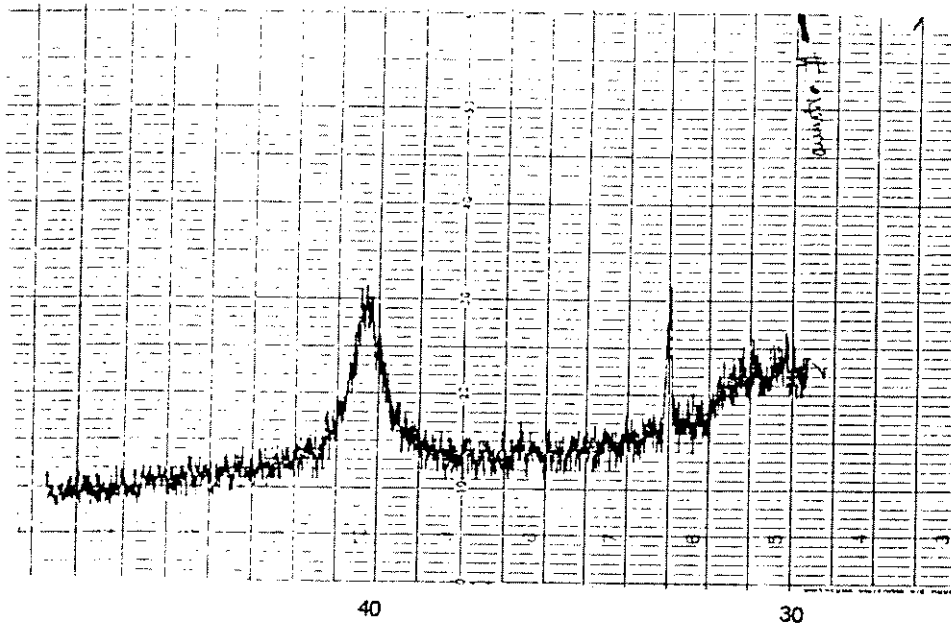


fig. 4.3 Espectro de raio-x da amostra 2

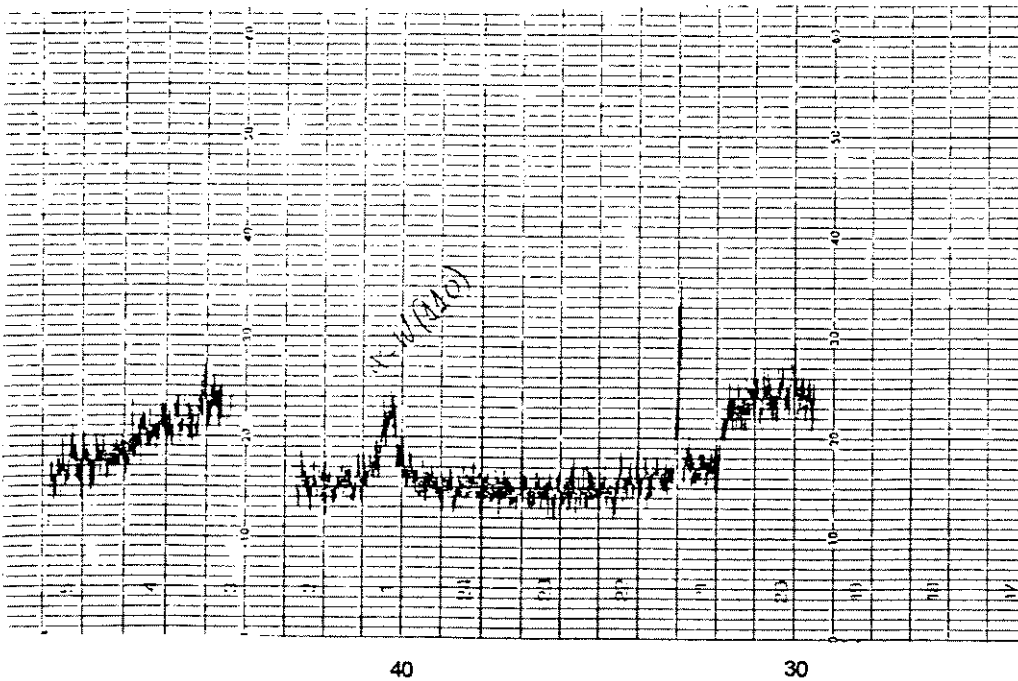


fig. 4.4 Espectro de raio-x da amostra 7

Os picos nos quais o α -W aparece pode ser vistos a pouco mais de 40° .

4.4-CONCLUSÕES

Os filmes depositados apresentam estrutura cristalina α -W. Portanto a resistividade deveria ser baixa¹⁹. No entanto isto não aconteceu provavelmente devido a contaminação com oxigênio e a incorporação de partículas provenientes de reação na fase gasosa. A reação na fase gasosa foi constatada pela deposição de W nas paredes da câmara.

No entanto, o trabalho demonstrou a viabilidade da deposição de W no equipamento utilizado, para potências de 100 W. Uma rotina que garanta mesmas condições iniciais de deposição com certeza levará a resultados mais coerentes e repetitivos. Uma rotina de freqüentes limpezas do sistema, operação da câmara com gases neutros (sem amostra) e uma cuidadosa verificação de vazamento poderia diminuir a possível contaminação com oxigênio. A otimização dos fluxos, razão de fluxos e temperatura de substrato pode minimizar a reação na fase gasosa, levando a uma diminuição da resistividade.

4.5-SUGESTÕES

Com os resultados obtidos podemos sugerir a continuidade do trabalho nos seguintes itens:

- Melhorar o equipamento de RP/RTCVD de acordo com as considerações apresentas;

- O filme pode ser aplicado para o preenchimento de vias e janelas de contatos em dispositivos;

- Utilizar o filme na fabricação de alguns dispositivos que utilizem tungstênio depositados por outras técnicas e compará-los;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) K. Shenai, *VLSI Metalization: Physics & Technologies*, Artech House, Norwood, MA (1991)
- (2) S. Wolf, *Silicon Processing for the VLSI Era*, vol2, Lattice Press, Sunset Beach, California (1990).
- (3) M.L. Green, Y. S. Ali, T. Boone, B. A. Davidson, L. C. Fildman e S. Nakahara, *The Formation and Structure of CVD-W Films Produced by the Si Reduction of WF₆*, J. Electrochem. Soc., 134, 2285, 1987.
- (4) E. K. Broadbent, C. L. Ramiller, *Selective Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten*, J. Electrochem. Soc., 131, 1427, 1984.
- (5) R. A. Levy, M. L. Green, *Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten and Aluminium for VLSI Application*, J. Electrochem. Soc., 134, 37C, 1987.
- (6) W. T. Stacy, E. K. Broadbent, M. H. Norcott, *Interfacial Structure of Tungsten Layers Formed by Selective Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, J. Electrochem. Soc., 132, 444, 1985.
- (7) A. E. T. Kuiper, M. F. C. Willemsen, J. E. J. Schmitz, *Chemical Effects in Cold-Wall LPCVD of Tungsten*, Applied Surface Science, 38, 338, 1989.
- (8) A. Katz, A. Feingold, S. J. Pearton, E. Lane, S. Nakahara, M. Geva, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 260, Material Research Society, 1992.
- (9) P. B. Ghate, *Electromigration-Induced Failures in VLSI Interconnects*, Solid State Technology, 113-120, Março, 1983.
- (10) J. E. J. Schmitz, R. C. Ellwanger, A. J. M. van Dijk, *Characterisation of Process Parameters for Blanket Tungsten Contact Fill*, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications III, Material Research Society, p. 55, 1988.
- (11) J. E. J. Schmitz, *Chemical Vapor Deposition of Tungsten and Tungsten Silicides for VLSI/ULSI Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1992).
- (12) C. M. McConica, K. Krishnamani, *The Kinetics of LPCVD Tungsten Deposition in a Single Substrate Reactor*, J. Electrochem. Soc., 133, 2542, 1986.
- (13) R. S. Rosler, J. Mendonça, M. J. Rice Jr., *Tungsten Chemical Vapor Deposition Characteristics using SiH₄ in a Single Substrate System*, J. Vac. Sci. Technol. B 6, 1721, 1988.
- (14) S. M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill, 1988.

- (15) *MKS Instruction Manual*, type 2259 C, Mass Flow Controllers.
- (16) P. Chaudhari, *Hillock Growth in Thin Films*, Journal of Applied Physics, 45, 4339, 1974.
- (17) S. K. Lahiri, *Stress Relief and Hillock Formation in Thin Lead Films*, Journal of Applied Physics, 41, 3172, 1970.
- (18) A. K. Sinha, T. T. Sheng, *The Temperature Dependence of Stresses in Aluminium Films on Oxidized Silicon Substrates*, Thin Solid Films, 48, 117, 1978.
- (19) M. Favoretto, *Deposição e Caracterização de Filmes Finos de W e WSi_x e Estudo da Estabilidade Térmica do Contato Schottky sobre GaAs*, Tese da FEE, Maio de 1992.
- (20) J. R. Black, *Electromigration - A Brief Survey and Some Recent Results*, IEEE Transactions on Electron Devices, ED - 16, 338, 1969.
- (21) J. K. Howard, R. F. Ross, *Electromigration Effects in Aluminum Film on Silicon Substrates*, Applied Physics Letters, 11, 85, 1967.
- (22) P. B. Ghate, *Some Observations on the Electromigration in Aluminum Films*, Applied Physics Letters, 11, 14, 1967.
- (23) M. J. C. Bonfim, *Desenvolvimento de um Sistema RP/RTCVD para Deposições de Filmes Finos Isolantes e Metálicos*, Tese da FEE, Agosto de 1992.
- (24) R. S. Blewer, T. J. Headley, M. E. Tracy, *Conditions for Tunnel Formation in LPCVD Tungsten Films on Single Crystal Silicon*, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications III, Material Research Society, p. 115, 1988.
- (25) S. Zirinsky, B. L. Crowder, J. Electrochem. Soc., 124, 338C, 1977.
- (26) B. L. Crowder, S. Zirinsky, IEEE J. of Solid-State Circuits SC-14, 198, 1979.
- (27) Application Note, *Four-Point Probe Measurements - Geometrical Considerations*, Resistivity Probe, nº 304, Veeco.
- (28) F. M. Smits, *Measurements of Sheet Resistivity with the Four-Point Probe*, The Bell System Technical Journal, p. 711, May, 1958.
- (29) S. Wolf and R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era*, vol 1, Lattice Press, Sunset Beach, California (1986).
- (30) W. E. Duckworth, *Statistical Techniques in Technological Research*, 1968.
- (31) S. R. Wilson et.al., *Rapid Annealing Technology for Future VLSI*, Solid State Technology, p. 185, June, 1985.
- (32) A. S. Lujan, *Difusão de Enxofre em Arseneto de Gálio por Processamento Térmico Rápido*, Tese de Mestrado, Instituto de Física, UNICAMP, 1991.

- (33) E. K. Broadbent et. al., *Grow of Selective Tungsten on Self-Aligned Ti and PtNi Silicides by Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, J. Electrochem. Soc., 133, 1715, 1986.
- (34) A. Reisman et. al., *Selective Tungsten on Silicon by the Alternating Cyclic, AC, Hydrogen Reduction of WF_6* , J. Electrochem. Soc., 137, 722, 1990.
- (35) D. Srinivas, R. Foster, S. Marcus, R. Arora, H. Rebenne, *Nucleation of Tungsten on Titanium Nitride with Hydrogen Reduction of Tungsten Hexafluoride*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 282, Materials Research Society, 1993.
- (36) J. T. Wang, C. B. Cao, H. Wang, *On the Formation of Defects and Morfology during Chemical Vapor Deposition of Tungsten*, J. Electrochem. Soc., Vol.141, Nº 8, August 1994.
- (37) M. Delfino, D. Choe, *Chemical Vapor Deposition of Tungsten onto Polyimide, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications IV*, 57, Materials Research Society, 1989.
- (38) A. T. Howe, J. T. Niccum, *Chemical Vapor Deposition of Tungsten on Hydrogenated Amorphous Silicon, and Selectivity with Respect to Glass, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications IV*, 77, Materials Research Society, 1989.
- (39) A. Katz, A. Feingold, S. J. Pearton, E. Lane, S. Nakahara, M. Geva, *W and Related Alloys Deposited onto InP by RT-LPCVD*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 260, Materials Research Society, 1992.
- (39) A. Kepten, A. Reisman, M. Ray, P. L. Smith, D. Temple, F. Tapp, *Studies of the Possible Reaction of WF_6 with SiO_2 and Si_3N_4 at Several Temperatures*, J. Electrochem. Soc., 139, 1992.
- (40) S. Sivaram, M. L. A. Dass, C. S. Wei, B. Tracy, R. Shukla, *Comparison of Mechanical and Microstructural Properties of Hydrogen and Silane Reduced Low Pressure Chemical Vapor Deposited Tungsten Films*, J. Vac. Sci. Technol. A 11(1), 1993.
- (41) P. Mogyorósi, J. Carlsson, *Growth Characteristics of Photolytic Laser-Induced Chemical Vapor Deposition of Tungsten from WF_6* , J. Vac. Sci. Technol. A 10(5), 1992.
- (42) D. C. Paine, J. C. Bravman, C. Y. Yang, *Observations of β -Tungsten Deposited by Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, Appl. Phys. Lett. 50 (9), 1987.

- (43) Y.T. Kim, C. W. Lee, C. W. Han, J. S. Hong, S. Min, *Characteristics of Plasma Deposited Tungsten Schottky Contacts to GaAs*, Appl. Phys. Lett. 61 (10), 1992.
- (44) D. R. Bradbury, T. I. Kamins, *Effect of Insulator Surface on Selective Deposition of CVD Tungsten Films*, J. Electrochem. Soc., 133, 1986.
- (45) T. I. Kamins, S. S. Laderman, D. J. Coulman, J. E. Turner, *Interaction Between CVD Tungsten Films and Silicon during Annealing*, J. Electrochem. Soc., 133, 1986.
- (46) T. I. Kamins, D. R. Bradbury, T. R. Cass, S. S. Laderman, G. A. Reid, *Structure of LPCVD Tungsten Films for IC Applications*, J. Electrochem. Soc., 133, 1986.
- (47) A. J. Learn et. al., J. Appl. Phys., 58 (5), 2003, 1985.
- (48) M. S. Haque et. al., *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Blanket Tungsten Films on Silicon Substrates for Integrated Circuit Applications*, Journal of Electronic Materials, 24 (6), 761, 1995.
- (49) Y. Pauleau, *Chemical Vapour Deposition of Tungsten Films for Metallization of Integrated Circuits*, Thin Solids Films, 122, 243, 1984.
- (50) E. W. Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, John Wiley & Sons Inc., 1966.
- (51) W. C. Mariano, C. Oliveira, J. W. Swart, P. J. Tatsch, *Silicon Oxide Deposition by Low Frequency Remote Plasma CVD with SiH_4 and O_2 or N_2O Gas Mixtures*, 10th Congress of the Brazilian Microelectronics Society/ 1st Ibero American Microelectronics Conference, 401 - 409, 1995.
- (52) C. Oliveira, J. W. Swart, P. J. Tatsch, *Remote Plasma Chemical Vapor Deposition of Tungsten*, 11th Congress of the Brazilian Microelectronics Society, 1996.