

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FEEC - FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DSIF - DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

“Obtenção de Filmes Finos Isolantes de SiO_2 e Si_3N_4 por Deposição Química a Fase Vapor Auxiliada por Plasma Remoto”

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Autor: William César Mariano
Orientador: Jacobus Willibrordus Swart

CAMPINAS
1996

Este exemplar corresponde à redação final da tese
elaborada por William C. Mariano
e aprovada pela Comissão
 julgadora em 02 / 10 / 96
Jacobus W. Swart
Orientador

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	M3370
V. E.	
T.º	29244
P.º	667/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	05/12/96
N.º CPD	

CM-00095395-2

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

M3370 Mariano, William César
Obtenção de filmes finos isolantes de SiO₂ e Si₃N₄ por deposição química a fase vapor auxiliada por plasma remoto / William César Mariano.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Jacobus Willibrordus Swart.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

1. Filmes finos. 2. Óxidos. 3. Nitreto de silício. 4. Plasma (Gases ionizados). I. Swart, Jacobus Willibrordus. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

William César Mariano

Obtenção de Filmes Finos Isolantes de SiO_2 e Si_3N_4 por Deposição Química a Fase Vapor Auxiliada por Plasma Remoto

À minha filha Marília, minha mulher Renata e minha mãe Vita.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer as inúmeras pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho de mestrado pudesse ser realizado. Entretanto, destaco algumas destas pessoas que na minha opinião merecem um agradecimento especial.

- Aos meus amigos, que me acompanham desde o curso de graduação, Cláudio e Sérgio, pela amizade com que sempre me ajudaram tanto em momentos difíceis como nos melhores momentos, e em especial ao meu amigo Clivaldo, com o qual tive o prazer de trabalhar na primeira fase dos experimentos, as deposições dos filmes de óxido de silício;

- Ao meu orientador Professor Doutor Jacobus Willibrordus Swart da Faculdade de Engenharia Elétrica da Unicamp por sua colaboração acadêmica para com o trabalho, bem como pelo apoio e confiança depositados em mim;

- Ao Professor Doutor Nilton Itiro Morimoto e ao colega Massami, ambos do Laboratório de Sistemas Integráveis da Universidade de São Paulo - USP, pela valorosa ajuda quanto ao funcionamento de equipamentos (Elipsômetro e Medidor de Estresse) utilizados nas etapas de caracterização dos filmes e discussões na análise dos dados;

- A todas as pessoas que trabalham no Laboratório de Microeletrônica - LME da Universidade de São Paulo pela ajuda prestada em discussões e comentários sobre a análise das características dos filmes;

- Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos, Gouveia, Augusto, Márcio, Guilherme, Ricardo Guerra, Xandão, Everson, Professor Peter e Ricardo, pelas incontáveis oportunidades que me foram dadas em debates e comentários pertinentes ao trabalho. Em especial, gostaria de agradecer ao amigo Celso, "que com sua paciência" por diversas vezes auxiliou-me na resolução de problemas relacionados aos equipamentos, além de discussões pertinentes ao trabalho;

- Ao Laboratório de Pesquisa em Dispositivos, LPD, da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP e todas as pessoas que direta ou indiretamente me acompanharam;

- Ao Prof. Ademir Petenate, do Instituto de Matemática da UNICAMP, pelo auxílio prestado na análise dos filmes de nitreto de silício.

Enfim, sou imensamente grato a todas as pessoas que de alguma forma, ajudaram-me e que não foram citadas aqui.

RESUMO

Filmes dielétricos, são usados em um grande número de aplicações em componentes semicondutores. Várias técnicas de deposição auxiliadas por plasma vem sendo estudadas a fim de se conseguir materiais isolantes de qualidade que possam ser empregados no processo de fabricação de dispositivos. Neste trabalho, são realizadas deposições de dois filmes dielétricos distintos, com diferentes técnicas de deposição. Filmes de óxido de silício foram obtidos a partir da combinação de dois gases reagentes: silana (SiH₄) e oxigênio (O₂) ou silana e óxido nitroso (N₂O), com temperatura entre 300 e 600 °C, e a técnica de deposição química a fase vapor auxiliada por plasma remoto RPECVD, enquanto que os filmes de nitreto de silício foram obtidos a partir da combinação de silana e nitrogênio (N₂), com temperatura entre 40 e 90 °C e a aplicação da técnica de deposição química a fase vapor auxiliada por plasma e ressonância ciclotron de elétrons. Como características dos filmes, foram realizadas medidas de: taxa de deposição e corrosão, índice de refração e estequiometria. E finalmente, foi feito um estudo do comportamento das características como função dos parâmetros de processo. As melhores condições de processo foram determinadas. Filmes de óxido de silício com as seguintes características podem ser obtidos: taxa de deposição = 100 Å/min, taxa de corrosão = 170 Å/min, índice de refração = 1,465, estresse tensivo = $1,2 \times 10^{10}$ dyne/cm² e estequiometria = 1,82. No caso dos filmes de nitreto de silício, as melhores características foram: taxa de deposição = 109 Å/min, taxa de corrosão = 190 Å/min, índice de refração = 1,995 e Si/N = 0,75.

ABSTRACT

Dielectric films, are used in a large amount of applications in semiconductors devices. Several plasma enhanced deposition techniques have been studied in order to obtain insulating materials with quality that can be employed in processes of manufacturing of devices. In this work, depositions of two different dielectric films are studied, with two different techniques. Silicon oxide films were deposited by combination of two reactant gases: Silane (SiH₄) and Oxygen (O₂) or Nitrous Oxide (N₂O), in a temperature range from 300 to 600 °C and in a Remote Enhanced Plasma Chemical Vapor Deposition - RPECVD system. Silicon Nitride films were obtained by Silane and Nitrogen (N₂), in temperature range from 40 to 90 °C and in a Electron Cyclotron Resonance Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, ECR - RPECVD system. The characterization of the films were: Deposition rate, Etching rate, Refractive index and Stoichiometry. Finally, the behavior of this characteristics versus process parameters were studied. The best processing conditions were determined Silicon oxide films with the following characteristics can be obtained: Deposition rate = 100 Å/min, Etch rate = 170 Å/min, Refraction index = 1,465, Tensile stress = 1,2 x 10¹⁰ dyne/cm² and Stoichiometry = 1,82. In the case of Silicon nitride, the best characteristics were: Deposition rate = 109 Å/min, Etch rate = 190 Å/min, Refraction index = 1,995 and Si/N = 0,75.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introdução

- 1.1. Deposição química a fase vapor (CVD)
- 1.2. Deposição química a fase vapor auxiliada por plasma remoto (RPECVD)
- 1.3. Ressonância ciclotron de elétrons (ECR)
- 1.4. Dióxido de silício (SiO₂)
- 1.5. Nitreto de silício (Si₃N₄)
- 1.6. Passivação de superfícies
- 1.7. Objetivos do trabalho
- 1.8. Estrutura da dissertação
- 1.9. Referências

Capítulo 2. Processos CVD

- 2.1. Técnica CVD
 - 2.1.1. Equilíbrio Químico
 - 2.1.2. Modelamento de fluxo
- 2.2. Física do Plasma
 - 2.2.1. Parâmetros do plasma
 - 2.2.2. Condição de existência do plasma
 - 2.2.3. Tipos de plasma
 - 2.2.3.1. Plasma térmico
 - 2.2.3.2. Plasma frio
- 2.3. Técnica RPECVD
 - 2.3.1. Princípios de deposição por plasma
 - 2.3.2. Reatores Radio Frequência (RF)
 - 2.3.3. Reatores PECVD tipo Remoto
- 2.4. Técnica ECR
 - 2.4.1. Reatores de microondas
 - 2.4.2. Reatores ECR
 - 2.4.3. Vantagens do plasma ECR
- 2.5. Referências

Capítulo 3. Processo de deposição de SiO₂ por RPECVD

- 3.1. Descrição do sistema
- 3.2. Procedimento experimental
 - 3.2.1. Preparação das amostras
 - 3.2.2. Técnicas de caracterização dos filmes

- a) Espectroscopia FTIR
 - b) Espectrometria RBS
 - c) Elipsometria
 - d) Medida de estresse
 - e) Determinação da taxa de corrosão
 - f) Microscopia ótica para observar defeitos (dots)
- 3.3. Resultados e discussões
- 3.3.1. Filmes de SiO₂ depositados com SiH₄ + O₂
 - 3.3.2. Filmes de SiO₂ depositados com SiH₄ + N₂O
 - 3.3.3. Comparação entre filmes de SiO₂ depositados com O₂ e N₂O
- 3.4. Referências

Capítulo 4. Processo de deposição de Si₃N₄ por ECR - CVD

- 4.1. Descrição e instalação do sistema
- 4.2. Características do equipamento
- 4.3. Procedimento experimental
- 4.4. Resultados e discussões
- 4.5. Referências

Capítulo 5. Conclusões

CAPÍTULO 1

Introdução

O avanço da indústria de semicondutores tem sido muito grande, principalmente nos últimos anos. Surge então, a necessidade de se obter e pesquisar novos materiais, como o GaAs, a fim de satisfazer as exigências do mercado mundial de componentes eletrônicos.

Novas tecnologias são desenvolvidas com o intuito de aprimorar a qualidade dos circuitos integrados, exigidos em aparelhos eletrônicos. Existem várias etapas na confecção de um dispositivo eletrônico e uma destas etapas é a deposição de filmes finos dielétricos.

Existem muitas aplicações de camadas isolantes na fabricação de CI's, como por exemplo:

- camada protetora em GaAs durante um recozimento;
- máscara durante a etapa de corrosão com plasma;
- passivação da superfície de semicondutores.

O objetivo do trabalho é o de estudar processos de deposição de filmes finos de SiO_2 (óxido de silício) e Si_3N_4 (nitreto de silício) empregando-se duas técnicas de deposição: RPECVD (Deposição Química a Fase Vapor Auxiliada por Plasma Remoto) e ECR (Ressonância Ciclotron de Elétrons) e a análise das características dos filmes versus condições de deposição.

Como algumas das características de processo e dos filmes temos:

- taxa de deposição;
- uniformidade do filme;
- estequiometria;
- índice de refração;
- taxa de corrosão (densidade do filme).

Estas características serão determinadas por diferentes técnicas: Elipsometria e Espectroscopia de absorção por infra vermelho.

1.1. Deposição química a fase vapor (CVD)

A utilização da técnica de deposição de filmes através de uma reação química a fase vapor, tem crescido muito rapidamente nas últimas décadas. Aplicações desta técnica, na fabricação de componentes, são agora elementos chave em vários setores da indústria, como por exemplo, a indústria de semicondutores, de optoeletrônicos, ópticos, de fibras, de ferramentas e muitos outros.

O rápido desenvolvimento da tecnologia e a crescente expansão do mercado são pontos importantes na continuidade do sucesso desta técnica no futuro^[1].

A flexibilidade desta técnica, que pode acomodar inúmeras variações, a possibilidade de obtenção de vários tamanhos de filmes, a possibilidade de produção de fibras e o fato de ser economicamente competitiva são algumas das razões do seu sucesso.

Deposição química a fase vapor, pode ser definida como a deposição de um filme fino, sobre uma superfície aquecida, por uma reação química na fase vapor. A técnica CVD pode apresentar várias vantagens importantes que fazem com que ela seja preferida em alguns casos. Entre estas vantagens, temos:

- alta taxa de deposição;
- não utilização de ultra alto vácuo nas deposições;
- a relativa simplicidade na operação do equipamento;
- fácil controle da espessura do filme, uma vez conhecido os parâmetros de processo.

1.2. Deposição química a fase vapor auxiliada por plasma remoto (RPECVD)

A técnica de deposição de filmes isolantes através de uma reação química a fase vapor auxiliada por plasma remoto, além de reunir todas as vantagens relativas a técnica CVD, mencionadas acima, apresenta uma característica própria, relacionada à região de criação do plasma. Nesta técnica, o plasma é formado em uma região isolada da câmara de processo, denominada câmara de plasma.

Em um sistema com características remotas existe a possibilidade de se obter determinadas peculiaridades de processo não disponíveis em sistemas PECVD. O sistema RPECVD permite a ionização de um ou mais gases de processo independente de outros. A ionização de parte

dos reagentes permite um aumento significativo na taxa de deposição, podendo-se desta forma reduzir consideravelmente tanto a temperatura de deposição quanto o tempo de processo. Como o plasma é gerado em região afastada do substrato, consegue-se reduzir os danos provocados pelo bombardeamento de íons^[2]. A estequiometria de filmes de óxido de silício (SiO_x), nitreto de silício (Si_xN_y) e óxinitretos de silício (SiN_xO_y) depositados em sistemas que empregam plasma remoto é praticamente a mesma se comparada com filmes crescidos termicamente^[2-6]. Estas características viabilizam a fabricação de estruturas do tipo MIS (Metal- Isolante-Semicondutor) de alta qualidade em baixas temperaturas^[3]. Novas técnicas de limpeza "in situ" do substrato por plasma remoto e aquecimento rápido, antes da deposição tem permitido alta qualidade na interface isolante/substrato.

1.3. Ressonância ciclotron de elétrons (ECR)

A maior parte dos reatores empregados na produção de plasmas utilizam radio frequência (RF) e/ou microondas (MW).

Uma recente e promissora técnica usada na produção de plasma é a chamada ECR, que combina um campo elétrico e um campo magnético. A ressonância neste sistema é conseguida quando a frequência alternada do campo elétrico se iguala à frequência natural dos elétrons (a análise detalhada desta técnica se encontra no item 2.4). Estes elétrons, descrevem ainda uma orbita circular no interior da câmara devido à presença do campo magnético. A frequência do gerador é de 2,45 GHz que é a frequência padrão de microondas e o campo magnético necessário é de 875 Gauss.

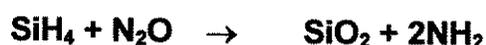
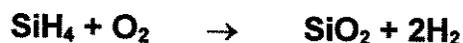
Sistemas CVD com plasma ECR, operam com baixas temperaturas se comparado com um sistema de plasma RF^[1]. A formação de "hillocks" proveniente da recristalização de metais condutores como o alumínio, frequentemente ocorre quando o alumínio é coberto com um dielétrico à temperatura de deposição superior a 400 °C. Como deposições abaixo desta temperatura podem ser realizadas com facilidade em um sistema deste tipo (especialmente no caso de deposições de óxido de silício que são feitas geralmente a 300°C) a possibilidade da formação de hillocks é bem reduzida.

Os sistemas ECR operam com pressões (da ordem de 10⁻³ a 10⁻⁵ Torr). A necessidade de campos magnéticos de alta intensidade elevam os custos destes equipamentos. Nesta técnica existe uma maior dificuldade no controle do processo de deposição devido à presença do campo magnético.

1.4. Dióxido de silício (SiO₂)

Este tipo de filme é usado em grande escala como isolante em muitas aplicações, particularmente na indústria de semicondutores. Ela é amplamente produzida pelo emprego da técnica CVD. Óxido de silício é amorfo e tem uma densidade da ordem de 2,20 g/cm³. Este dielétrico possui ainda

baixa expansão e condutividade térmica, além de ser um excelente isolante elétrico com resistividade de aproximadamente $10^{15} \Omega \text{ cm}$ a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[1]. Muitas reações tem sido usadas na deposição destes filmes. Os critérios adotados na escolha dos parâmetros de deposição dependem da aplicação na qual se empregará o filme, das limitações quanto à temperatura, do equipamento disponível e de outros fatores. As reações de deposição mais comuns se baseiam em combinações de silana e outros gases oxidantes, como mostrado abaixo:



Os filmes de dióxido de silício são empregados em várias aplicações, como:

- camadas de passivação;
- barreiras de decapagem (corrosão);
- superfícies dielétricas;
- fontes de difusão;
- barreiras de dopantes em semicondutores;
- dielétricos intermetálicos.

Um dos mais significativos desenvolvimentos em CVD de filmes de dióxido de silício incluem deposições químicas a fase vapor auxiliada por plasma ECR. Este permite melhor controle da taxa de deposição e ainda a maior qualidade dos filmes, que são equivalentes a óxidos crescidos termicamente^[1].

1.5. Nitreto de silício (Si₃N₄)

Nitreto de silício é um excelente filme usado em passivações já que é relativamente elástico e não é facilmente quebrado. Estes filmes proporcionam uma barreira efetiva contra água e íons de sódio. Possibilitam ainda, boa adesão para alumínio. Sua estequiometria é de difícil controle e a incorporação de hidrogênio proveniente da silana nos filmes é frequente.

O filme de nitreto de silício pode ser obtido como um material amorfo ou na forma de dois cristais hexagonais e sua densidade é da ordem de $3,18 \text{ g/cm}^3$ ^[1]. A condutividade térmica é da ordem de $0.45 \text{ W/cm }^\circ\text{C}$ à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Si₃N₄ é um isolante com resistividade elétrica de $10^{14} \Omega \text{ cm}$ à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, e ainda possui excelentes propriedades mecânicas. Uma reação de deposição muito comum usada em processos de semicondutores, combina amônia e silana.



Com o uso de amônia, há uma tendência de incorporação de hidrogênio no filme, especialmente em temperaturas mais baixas e com a utilização de plasma. A fim de minimizar este fato, utiliza-se nitrogênio em substituição da amônia que é dado pela seguinte reação:



Entretanto, o nitrogênio tem maior energia de ligação se comparada com a amônia. Sendo assim, existe uma maior dificuldade de dissociação das espécies ativas que pode ser compensada pela ativação do plasma com uma alta frequência (13,56 MHz) ou plasma de ECR [6-8]. As principais aplicações destes filmes podem ser resumidas em:

- camadas de passivação;
- barreiras contra difusão;
- máscaras contra oxidação;
- dielétrico para capacitor.

1.6. Passivação de superfícies

No processo de passivação de superfícies, são empregados filmes finos isolantes de SiO_2 e Si_3N_4 . Estes filmes funcionam como uma camada protetora na prevenção de danos mecânicos e químicos durante a montagem e empacotamento de dispositivos.

Em geral, é depositada uma camada de filmes mais espessa em passivações, permitindo assim melhor proteção e resistência a eletromigração do alumínio. Entretanto, filmes depositados por CVD (especialmente filmes de Nitreto de silício) de espessuras maiores tem maior tendência a quebra, tornando-se assim grande limitante para a espessura.

O processo de decapagem de camadas de passivação, pode ser tanto úmido quanto seco, utilização de um plasma.

A técnica PECVD é amplamente empregada na deposição de filmes de nitreto de silício usados em passivações, pois são depositados a baixas temperaturas (aproximadamente 300 °C). Este fator é extremamente importante pois como já foi dito anteriormente existe a necessidade destes filmes serem depositados sobre filmes de alumínio.

As principais propriedades desejadas dos filmes usados em passivações são:

- baixo estresse, preferivelmente compressivo (aproximadamente $5,0 \times 10^8$ dina/cm²);
- cobertura conforme de degrau;
- alta uniformidade de espessura;

- impermeabilidade a átomos de sódio e outras impurezas altamente móveis;
- boa adesão em condutores;
- boa adesão em dielétricos para interníveis de metalização abaixo da última camada de metal;

1.7. Objetivos do trabalho

Esta dissertação tem como principais objetivos a:

* Deposição de filmes finos de dióxido de silício (SiO₂) com a utilização da técnica de deposição química a fase vapor auxiliada por plasma remoto - RPECVD e o uso de dois gases de processo diferentes, oxigênio e óxido nítrico, associados a silana separadamente;

* Caracterização destes filmes de modo a verificar e analisar suas características principais, como: a composição relativa de oxigênio (estequiometria), o índice de refração, o estresse sofrido pelo substrato, incorporação de hidrogênio (proveniente da silana) e nitrogênio (nos casos em que se utiliza o N₂O) através do espectro de absorção no infravermelho, taxa de deposição e de corrosão;

* Deposição de filmes de nitreto de silício (Si₃N₄) empregando-se silana, nitrogênio e a utilização da técnica ECR, além da caracterização destes filmes como no caso dos filmes de SiO₂.

1.8. Estrutura da dissertação

O capítulo (2) traz uma descrição das várias técnicas empregadas nas deposições de filmes finos dielétricos, bem como um estudo do emprego de plasmas nestas técnicas.

Os capítulos três e quatro tratam do processo de deposição de filmes finos de SiO₂ pela utilização da técnica RPECVD e de Si₃N₄ com a utilização da técnica ECR, respectivamente. Estes dois capítulos trazem ainda o estudo das características e peculiaridades das duas técnicas.

No último capítulo (5) são relatadas as conclusões finais que possibilitam a determinação das melhores condições de deposição aliadas às melhores características dos filmes.

1.9. Referências

- [1]. Hugh O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications", Noyes Publications, 1992.
- [2]. R. L. Jackson, J. E. Spencer, J. L. McGuire and A. M. Hoff, "Afterglow Chemical Vapor Deposition of SiO₂", Sol. St. Tech., p. 107, apr 1987.
- [3]. R. Iyer, R.R. Chang and D. L. Lite, "The Growth and in situ characterization of Chemical Vapor Deposited SiO₂", Journal of Chrystal Growth, vol 83, p. 290, 1987.
- [4]. G. Lucovsky and D. V. Tsu, "Plasma Enhanced CVD: Differences between direct an remote plasma excitation", J. Vac. Sci. Technol. A5(4), p. 2231, 1987.
- [5]. G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin and R. J. Markunas, "Deposition of Silicon Dioxide and Silicon Nitride by remote plasma Enhanced CVD", J. Vac. Sci. Technol., A4(3), p. 681, 1986.
- [6]. D.V. Tsu and G. Lucovsky, "Silicon Nitride and Silicon Diimide growth by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", J. Vac. Sci. Technol., A4(3), p. 480, 1986.
- [7]. Chang, M., Wong, J. and Wang, D., "Low Stress, low hydrogen nitride deposition", Solid State Technol., 193 - 195, may 1988.
- [8]. Manabe, Y. and Yamasaki, O., "Silicon Nitride thin films prepared by ECR plasma CVD", Proc. 10th. Int. Conf. on CVD (G. Cullen, Ed), 885 - 893, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1987).

CAPÍTULO 2

Processos CVD

2.1. Técnica CVD

Deposição química a fase vapor (CVD) é uma técnica de deposição de filmes muito versátil e vem sendo empregada pela indústria de semicondutores em grande escala. Uma quantidade considerável de materiais obtidos através desta técnica vem sendo empregados nas várias etapas de processo de fabricação de dispositivos semicondutores, como por exemplo, tungstênio e óxido de silício que são usados na produção de componentes semicondutores.

CVD pode ser definida como a deposição de um sólido sobre uma superfície através de uma reação química na fase vapor^[1].

Historicamente, o desenvolvimento desta técnica pode ser resumido da seguinte forma:

- a introdução da técnica na fabricação de semicondutores em 1960;
- o desenvolvimento do primeiro material organo-metálico para a deposição em Arseneto de gálio (GaAs) em 1968;
- a introdução, em 1974, da técnica RPECVD;
- as primeiras aplicações de baixas pressões na eletrônica em 1976;
- e mais recentemente, a introdução da técnica ECR em processos de deposição química a fase vapor auxiliada por plasma em 1983.

CVD é uma tecnologia muito versátil e dinâmica que vem sendo constantemente expandida. Esta expansão, esta ligada diretamente a esforços tanto da indústria quanto de laboratórios de pesquisa em universidades.

CVD é um processo em que as espécies gasosas reagem na fase vapor perto ou não da superfície do substrato aquecido para formar o filme sólido. Uma vez que as espécies gasosas atingem o substrato, podem ser

adsorvidas ou refletidas do mesmo. Se considerarmos apenas as moléculas adsorvidas, podemos descrever a sequência dos eventos durante um processo CVD de formação do filme sólido da seguinte forma:

- transporte das espécies gasosas para a superfície da amostra;
- adsorção das espécies na superfície;
- reação heterogênea superficial catalizada pela superfície;
- dessorção dos subprodutos gasosos da reação;
- transporte dos subprodutos para fora da região da superfície.

A figura 2.1 abaixo, ilustra estes eventos.

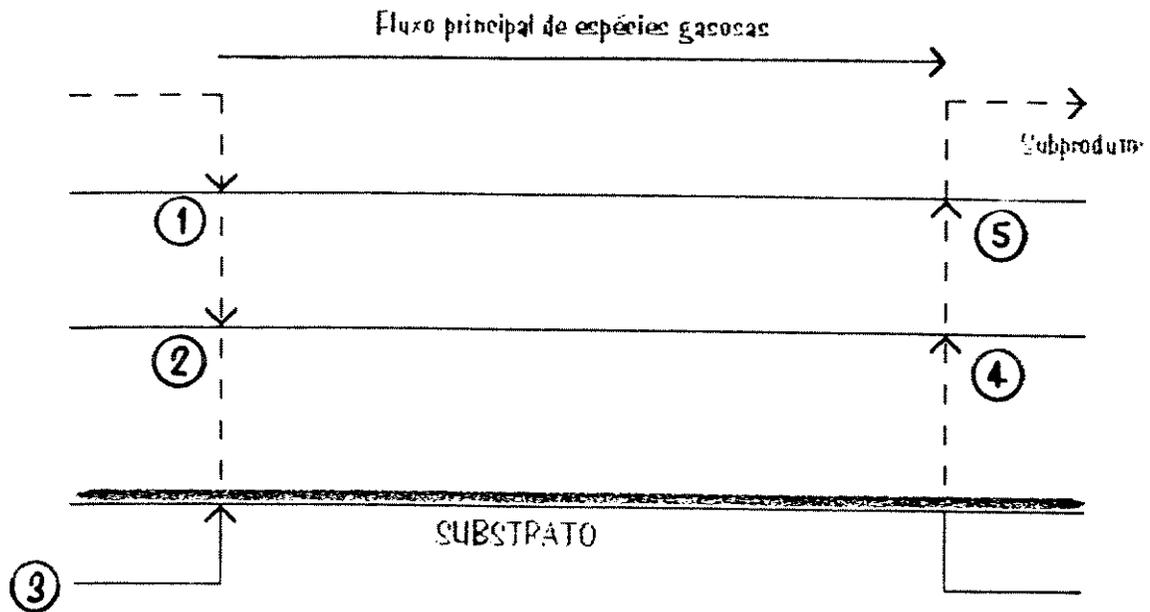


Figura 2.1. Sequência de eventos durante um processo CVD.

As reações químicas usadas em processos CVD são numerosas e incluem decomposição térmica (pirólise), redução, hidrólise, oxidação ou nitretação que podem ser empregadas isoladamente ou em conjunto.

Estas reações podem ser descritas da seguinte forma:

- $\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{g}) =$ pirólise;
- $\text{AB}(\text{g}) + 1/2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{s}) + \text{HB}(\text{g}) =$ redução;
- $\text{AB}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 1/2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AO}(\text{s}) + \text{HB}(\text{g}) + \text{CO} =$ hidrólise;
- $\text{AB}(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{AO}_2(\text{s}) + \text{B}(\text{g}) =$ oxidação;
- $\text{AB}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{AN}(\text{s}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) =$ nitretação.

A figura 2.2 ilustra o processo de formação de um filme de silício a partir da reação de decomposição térmica da silana (SiH_4)^[1].

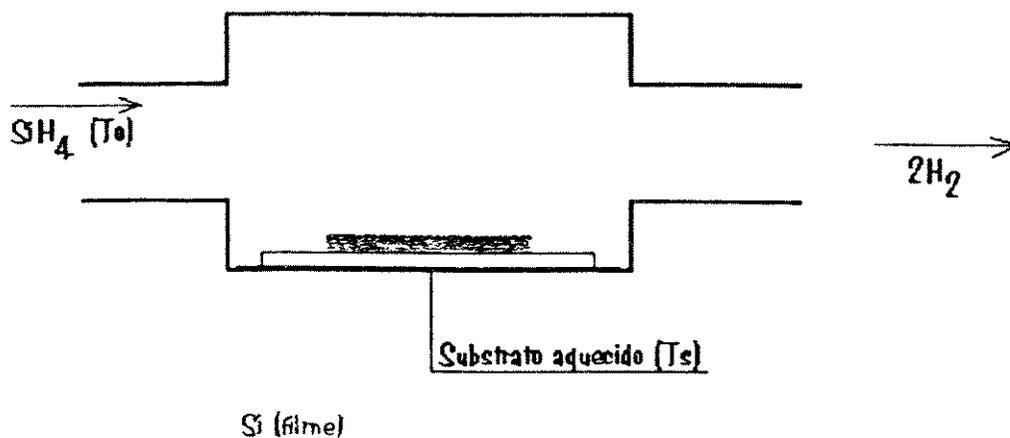


Figura 2.2. Processo de formação de um filme em um reator CVD.

Um fluxo de silana (cuja direção é indicada pela seta na figura), inicialmente à temperatura ambiente, é colocado no interior da câmara de processo. Quando encontra a superfície do substrato, ocorre a reação de pirólise mostrada abaixo:



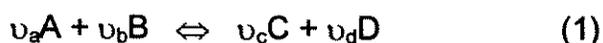
Um filme de silício é então depositado sobre a superfície da amostra. A espessura pode ser interrompida pelo corte no fluxo de gases ou pela redução da temperatura.

2.1.1. Equilíbrio químico

Como o processo CVD envolve mudanças rápidas dos reagentes, usualmente examina-se os casos limites das reações considerando um tempo suficiente para haver o equilíbrio, podendo-se então prever as características do filme depositado. Desta forma, analisa-se o estado final da equação das reações que estão envolvidas. Este estado depende da composição inicial dos reagentes, da temperatura e das pressões finais^[40].

Se utilizarmos a "lei de ação das massas" ^[2], podemos fazer considerações sobre o equilíbrio químico. Esta lei garante a proporcionalidade entre a taxa de reação e as massas ativas dos reagentes. A massa ativa de uma mistura de gases ideais pode ser representada tanto pela densidade de cada um dos reagentes quanto pela sua pressão parcial para uma certa temperatura.

Considerando uma reação típica, temos:



Aplicando-se a lei de ação de massas a equação (1), temos:

$$(p_c)^{\nu_c} (p_d)^{\nu_d} / (p_a)^{\nu_a} (p_b)^{\nu_b} = K_p (T) \quad (2)$$

onde: p é a pressão parcial, ν o coeficiente estequiométrico e K_p a constante de equilíbrio, que é função somente da temperatura.

Muitas vezes utiliza-se em um processo CVD um gás inerte junto aos outros reagentes. Como forma alternativa pode-se também empregar reagentes em excesso. Nestes casos, a pressão parcial mencionada na equação (1), toma a seguinte forma:

$$p_a = (n_a / n) p \quad (3)$$

onde: n_a e n representam o número de moles de uma certa espécie a e o número total de moles, respectivamente. E ainda p , que é a pressão total do sistema. Desta forma, a equação (1) pode ser escrita como:

$$[(n_c)^{\nu_c} (n_d)^{\nu_d} / (n_a)^{\nu_a} (n_b)^{\nu_b}] (p / n)^{\Delta\nu} = K_p (T) \quad (4)$$

onde: $\Delta\nu = (\nu_c + \nu_d) - (\nu_a + \nu_b)$.

Existem então, duas possibilidades para a análise desta equação (4). Se $\Delta\nu$ for positivo, existirão mais moléculas do lado direito da equação de reação. Mantendo-se a pressão constante e adicionando gás inerte à reação, teremos um aumento no número total de moles, que deve ser compensado com a redução de n_a e n_b . Entretanto, se $\Delta\nu$ for negativo teremos o efeito contrário ao anterior. Se ao invés de adicionarmos gás inerte à reação, tivermos um excesso de um dos reagentes os efeitos serão os mesmos.

Em uma reação onde ocorre a formação do filme no substrato (reação heterogênea) as pressões parciais mencionadas na equação (2) representam apenas as pressões dos reagentes gasosos. Nesta situação, o filme (produto sólido) que foi formado permanece em equilíbrio, independentemente da pressão dos outros reagentes, desde que o ponto de fusão não seja ultrapassado.

As reações com um número grande de espécies são um problema complexo (especialmente em altas temperaturas). As pressões parciais nestes casos, podem ser obtidas somente com o auxílio de aproximações por métodos numéricos. A escolha correta das espécies significativas envolvidas, bem como quais as fases a serem formadas limitam a precisão do método empregado.

Todavia, para estes casos pode-se recorrer à um novo método, que permite o cálculo das densidades das espécies em equilíbrio termodinâmico independentemente do número de espécies envolvidas.

A energia livre de Gibbs pode ser expressa como^[4]:

$$G = \sum_{i=1}^m \left[n_i(g) \Delta F_{f_i}^o(g) + RT \ln P + RT \ln \frac{n_i(g)}{N(g)} \right] + \sum_{i=1}^s n_i(c) \Delta F_{f_i}^o(c) \quad (5)$$

onde: m = número de espécies gasosas;

s = número de espécies sólidas;

$n_i(g)$ = número de moles das espécies gasosas i ;

$n_i(c)$ = número de moles das espécies condensadas i ;

$N(g)$ = número de moles total das espécies gasosas;

$\Delta F_{f_i}^o(g)$ = energia livre de formação das espécies gasosas i ;

$\Delta F_{f_i}^o(c)$ = energia livre de formação das espécies sólidas i ;

P = pressão total;

T = temperatura;

R = constante universal dos gases.

Para um valor mínimo da energia livre de Gibbs sabe-se (das leis da termodinâmica)^[3] que um sistema está em equilíbrio. Se expressarmos então esta energia (G) como função dos parâmetros envolvidos na reação podemos minimizar a função. Assim sendo, deve-se encontrar os valores de n_i de tal forma que seja mantido constante o número de átomos de cada um dos elementos. Isto faz com que seja mantido o balanço das massas que pode ser expresso a partir da equação (6):

$$\sum_{i=1}^m a_{ij}(g)n_i(g) + \sum_{i=1}^s a_{ij}(c)n_i(c) = b_j, \quad (j = 1, 2, \dots, q) \quad (6)$$

onde: $a_{ij}(g)$ = número de átomos do elemento j em uma molécula gasosa de espécie i ;

$a_{ij}(c)$ = número de átomos do elemento j em uma molécula sólida de espécies i ;

b_j = número de moles do elemento j na mistura original;

q = número de elementos do sistema.

Portanto, se forem mantidas as condições para o balanço de massa impostas pela equação (6), pode-se determinar o estado de equilíbrio dos reagentes levando-se em conta o equilíbrio termodinâmico, através da minimização da função G . A maneira pela qual se realiza esta minimização é feita com a aplicação de técnicas de métodos numéricos^[12].

2.1.2. Modelamento de fluxo

Na análise de processo de deposição, em sistemas CVD, deve-se levar em conta a não uniformidade do fluxo de gases e a não uniformidade da temperatura. Dois tipos de reações podem ocorrer neste tipo de sistema: as reações heterogêneas, que são as reações superficiais que levam à formação do filme sólido^[40] e as reações homogêneas, que são um outro tipo muito comum de reação nos processos CVD, onde ocorre a formação de produto sólido na fase gasosa, sob a forma de pequenas partículas.

Os sistemas CVD contam com dois processos limitantes distintos com relação à taxa de deposição, levando em conta apenas as reações heterogêneas que são as que interessam no processo de formação do filme.

De forma geral, o primeiro processo ocorre em baixas pressões, que representam alto coeficiente de difusão, e baixas temperaturas do substrato. Nestas condições, o fluxo de reagentes que chega à superfície é grande. Além disso, as reações são lentas devido a baixa temperatura. Portanto, tem-se uma grande quantidade de reagentes chegando à superfície que não são consumidos. Temos então, um regime limitado por reação na superfície da amostra. Na condição inversa, temos altas pressões representando baixos coeficientes de difusão, e altas temperaturas de substrato. A alta temperatura faz com que todo reagente que alcança a superfície da amostra seja consumido de forma rápida e a baixa difusividade dos gases causada pela alta pressão limita a chegada dos reagentes ao substrato além de impedir a saída dos subprodutos gasosos da câmara para o meio. Já que o processo de difusão é muito dependente da pressão tem-se aqui um regime limitado pelo transporte de massa. A temperatura então, apresenta maior influência na taxa de deposição no primeiro caso. Sua influência no segundo regime não é significativa. O comportamento da taxa de deposição com relação ao inverso da temperatura em um sistema CVD para uma certa pressão pode ser observado na figura 2.3 abaixo.

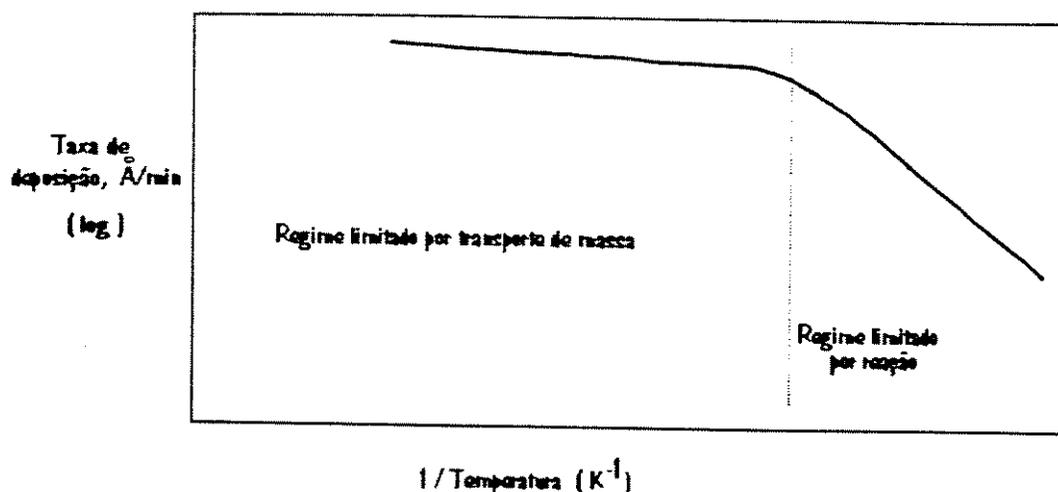


Figura 2.3. Dependência da taxa de deposição com a temperatura.

Um processo CVD, pode ser descrito com precisão a partir do desenvolvimento de um sistema de equações que associe todos os fenômenos envolvidos. Se forem conhecidas algumas características peculiares de um sistema pode-se determinar com razoável precisão a dependência da taxa de deposição com relação a todas as condições de processo^[40].

A taxa de reação do processo CVD tem uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius, ou seja, varia exponencialmente^[1].

$$K_p = e^{-\frac{\Delta F^0}{RT}} \quad (7)$$

onde: R é a constante universal dos gases, ΔF^0 é a diferença entre as energias livres dos reagentes da reação que são tabelados.

A variação sofrida, em cada reação, em um regime limitado por reação, esta diretamente ligado a energia de ativação envolvida^[1].

A relação entre a taxa de deposição e a pressão parcial dos reagentes pode sofrer variações de acordo com o sistema em questão. Geralmente, é tomada uma curva de calibração para cada sistema, parâmetros de processo e tipos de reagentes. Se supormos apenas o regime limitado por reação pode-se determinar a taxa de deposição do filme a partir da relação abaixo^[1]:

$$R = K_s p_a^x p_b^y p_c^z e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (8)$$

onde: R = taxa de deposição;

K_s = constante do sistema determinada experimentalmente;

p_a, p_b, p_c = pressões parciais dos reagentes envolvidos;

x, y, z = coeficientes associados às pressões parciais (normalmente determinados experimentalmente);

E_a = energia de ativação de reação;

K = constante de Boltzmann;

T = temperatura em Kelvin.

Entretanto, se o regime for limitado pelo transporte de massa, a equação (8) perde a validade, já que a taxa de crescimento do filme passa a não mais depender da reação na superfície do substrato.

Quando as pressões parciais dos reagentes podem ser fixadas, a equação (8) pode ser reduzida a:

$$R = K_{sp} e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (9)$$

onde: K_{sp} a nova constante do sistema que incorpora o efeito das pressões parciais dos reagentes.

2.2. Física do plasma

Os termos plasma em baixa pressão (low pressure plasma), plasma frio (cold plasma) e plasma em não equilíbrio (nonequilibrium plasma) representam o mesmo tipo de processo.

O plasma é definido, em termos energéticos, como o quarto estado da matéria. Langmuir (1929) ^[5], foi o primeiro a estudar os fenômenos em um plasma, e o descreveu como sendo gases ionizados. A figura 2.4 abaixo, mostra esquematicamente as faixas de temperatura, ou energia da partícula em que cada uma das quatro formas de matéria que ocorrem na natureza.

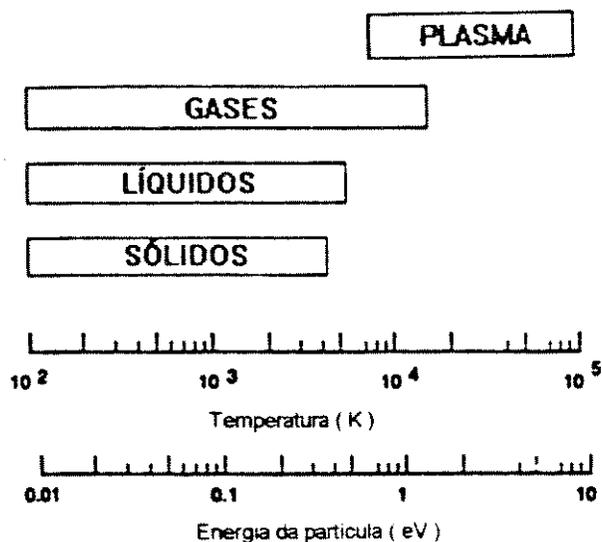


Figura 2.4. Estado da matéria em função da temperatura ou energia da partícula^[36].

Plasma, pode ser definido, no sentido mais rigoroso, como um "gás quase neutro" de partículas carregadas e neutras, caracterizadas por um "comportamento coletivo"^[36]. Os dois termos entre aspas, podem ser definidos, respectivamente, da seguinte forma: A densidade de carga de íons, que é aproximadamente igual à densidade de íons (n_i), na maior parte dos casos, é igual a densidade de elétrons (n_e), fazendo com que o plasma seja eletricamente neutro ($n_i^+ = n_i^- + n_e$). O resultado disto, faz com que o plasma seja considerado como um gás quase neutro. O segundo termo, entre aspas, pode ser explicado pelo movimento de partículas que podem causar uma concentração local de cargas elétricas positivas e negativas. Esta concentração de cargas cria uma longa faixa de campos Coulombianos, que afetam o movimento de partículas carregadas ao longo destas concentrações. Então todas as partículas no plasma se afetam umas às outras, considerando-se

grandes separações, dando ao plasma esta característica de comportamento coletivo.

Se assumirmos que as partículas de um gás neutro podem ser representadas como esferas rígidas de raio (r) e densidade (η), podemos definir a partir da teoria cinética dos gases os termos: área de seção reta para colisões e o livre caminho médio, respectivamente^[36] como:

$$\sigma = \pi r^2 \quad (10)$$

$$\lambda = 1 / (\sigma \eta) \quad (11)$$

A número médio de colisões por segundo que é chamado de frequência de colisões (ν) e o tempo médio entre as colisões são dados por:

$$\nu = v / \lambda \quad (12)$$

$$\tau = 1 / \nu = \lambda / v \quad (13)$$

onde: v representa a velocidade média das moléculas em um gás.

$$v = (kT / M)^{1/2} \quad (14)$$

onde: M = massa da molécula e k = constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K).

Se considerarmos a temperatura do gás como constante, o livre caminho médio das colisões será:

$$\lambda = ct / p \quad (15)$$

onde: ct é uma constante que depende do gás e p é a pressão do gás.

Em algumas condições, o efeito da longa faixa das forças Coulombianas (Campo Coulombiano) sobre o movimento das partículas pode ser mais intenso do que o efeito das colisões entre as partículas. Este efeito é chamado de "collisionless plasma".

A dimensão característica do plasma é dada pelo comprimento de Debye (λ_D) que é definido no item 2.2.2. As concentrações locais de cargas em um plasma são confinadas em volumes de pequenas dimensões, comprimento de Debye. Para a estabilidade do plasma, é necessário que as dimensões do sistema sejam mais largas do que o comprimento Debye.

Um plasma é geralmente obtido quando uma energia suficiente, maior do que a energia de ionização, é fornecida aos átomos de um gás, causando ionização e produção de íons e elétrons. Paralela e concomitantemente à ionização, processos de recombinação entre elétrons e íons podem ocorrer formando átomos neutros ou moléculas.

Em um gás, um plasma é geralmente excitado e mantido através do fornecimento de energia eletromagnética para o gás de

diferentes formas, como por exemplo, corrente direta, radio frequência e microondas. O meio mais comum de se produzir um plasma é passando uma descarga elétrica através do gás.

2.2.1. Parâmetros do plasma

Um plasma, especialmente os que são sustentados através da mistura de vários gases moleculares, contém uma grande variedade de partículas neutras e carregadas. Um grupo de partículas com a mesma identidade em um plasma é comumente chamadas de espécies. O plasma pode ser caracterizado por três parâmetros básicos:

- A densidade de partículas neutras (η_n);
- A densidade de elétrons e íons, (η_e e η_i);
- A distribuição de energia, w , das partículas neutras, $f_n(w)$; íons $f_i(w)$; e elétrons $f_e(w)$.

A densidade do plasma é um importante parâmetro em processos que o envolvem, porque a eficiência do processo depende das condições do plasma e suas taxas de reação, em geral, dependem diretamente da densidade de partículas carregadas. Os elétrons são os principais responsáveis pela transferência de energia do campo elétrico externo para a descarga do gás. Os elétrons e íons do gás, eletricamente carregados, interagem com o campo elétrico externo e são acelerados pela absorção de energia deste campo elétrico. Como os elétrons são as partículas mais leves em um plasma, eles são mais facilmente acelerados e absorvem a maior quantidade de energia do campo elétrico. Os elétrons então transferem energia, através de colisões, para as moléculas do gás e causam sua excitação, ionização e dissociação. A eficiência deste processo aumenta quando se aumenta a densidade de elétrons.

Íons, também tem um importante papel em reações químicas no interior de um plasma. Muitas das reações que ocorrem em um plasma, são controladas ou afetadas pelos íons.

As partículas em um plasma estão em movimento contínuo, induzindo colisões entre elas. Dois tipos de colisões entre estas partículas podem ocorrer. As colisões elásticas ocorrem entre elétrons e partículas neutras ou carregadas, que representam os alvos pesados nos quais os elétrons se chocam, não resultam em uma excitação destas espécies, enquanto que as colisões que induzem a uma excitação das partículas neutras e carregadas são chamadas de colisões inelásticas.

A transferência de energia em colisões elásticas entre um elétron e um alvo pesado é dada por^[36].

$$W_{\text{TR}} = (2 m_e / M) W \quad (16)$$

onde: M e m_e representam a massa de uma partícula pesada e a massa do elétron, respectivamente, e W a energia inicial do elétron.

Os elétrons ganham energia através da aceleração pelo campo elétrico que mantém o plasma e transfere esta energia através de colisões inelásticas com as moléculas neutras do gás. As colisões inelásticas entre elétrons energéticos e espécies pesadas do plasma resultam em excitação, ionização ou dissociação das espécies pesadas, caso sejam multiatômicas.

Em colisões inelásticas entre duas partículas, a transferência de energia é dada por^[36]:

$$W_{TR} = (M / m_{in} + M) W \quad (17)$$

onde: m_{in} é a massa da partícula que esta perdendo energia.

Uma quantidade significativa de energia é transferida em uma colisão entre dois elétrons. Colisões entre dois elétrons tem um papel significativo no processo de transferência de energia no plasma. Sua importância depende do grau de ionização, que será discutido adiante, no plasma. A contribuição deste tipo de colisão para a transferência de energia é insignificante nos casos em que o grau de ionização é menor do que 10^{-10} . Entretanto, quando se utiliza ressonância ciclotron de elétrons em um plasma, onde o grau de ionização pode ser maior que 10^{-3} , colisões entre elétrons dominam^[6].

O grau de ionização é o parâmetro que define a densidade de partículas carregadas no plasma, ou seja, a fração de partículas na fase gasosa que são ionizadas. O grau de ionização, α , é definido como:

$$\alpha = \eta_i / \eta \quad (18)$$

Plasmas mantidos por descargas em baixas pressões, tem valores para o grau de ionização da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} . Descargas elétricas que são confinadas por um campo magnético adicional, como por exemplo, plasmas ECR podem fornecer graus de ionização de 10^{-2} ou maiores.

O grau de ionização em um plasma é função dos elementos constituintes do plasma. A tabela abaixo relaciona algumas das técnicas que empregam plasmas e seu grau de ionização.

Tabela 2.1. Parâmetros para vários plasmas em baixas pressões.

Tipo plasma	Pressão (torr)	Densidade de íons (cm^{-3})	(α)
Dep./Corrosão	< 10	< 10^{10}	10^{-6}
RIE	10^{-2} -- 10^{-1}	10^{10}	10^{-6} -- 10^{-4}
Sputtering	10^{-3} -- 10^{-2}	10^{11}	10^{-4} -- 10^{-2}
ECR	< 10^{-4} -- 10^{-2}	10^{12}	< 10^{-1}

A temperatura do plasma é um parâmetro físico associado ao estado de um gás neutro em equilíbrio termodinâmico, que representa a energia média das moléculas no sistema.

O plasma deve ser considerado, termicamente, como consistindo de dois sistemas. Um contendo somente elétrons e o outro espécies pesadas, que possuem diferentes cargas elétricas e massas, sendo misturados em um plasma.

Os íons e os elétrons em um plasma podem ser caracterizados por suas diferentes temperaturas médias específicas: a temperatura do íon, T_i , e a temperatura do elétrons, T_e .

Existem ainda, em um plasma, outras temperaturas relacionadas às espécies pesadas, que torna o problema mais complicado. Se supormos que não haja a presença de um campo magnético^[7], estas temperaturas podem ser resumidas em: a temperatura do gás, T_g , que caracteriza a energia de translação do gás, a temperatura de excitação, T_{ex} , que caracteriza a energia das partículas excitadas em um plasma, a temperatura de ionização, T_{ion} , e a temperatura de dissociação, T_d , que caracterizam as energias de ionização e dissociação e finalmente, a temperatura de radiação, T_r , que caracteriza a energia de radiação.

O equilíbrio termodinâmico, no plasma, existirá caso a equação (19) abaixo seja satisfeita.

$$T_g = T_{ex} = T_{ion} = T_d = T_r = T_e \quad (19)$$

A temperatura do elétron, T_e , é a mais importante das temperaturas em plasmas onde não se obtém um equilíbrio termodinâmico local em volumes da ordem do comprimento do livre caminho médio^[6]. Os plasmas, onde geralmente este fato ocorre, são aqueles que operam em baixas pressões, produzidos por corrente contínua ou excitação por RF.

A função da distribuição de velocidade $f(v)$ para um sistema de partículas é definido como a densidade das partículas que satisfaz a equação abaixo:

$$\eta(\text{cm}^{-1}) = 4\pi \int f(v) v^2 dv \quad (20)$$

onde: v = velocidade, $f(v)$ é uma função da distribuição de velocidade e η é a densidade de partículas no espaço geométrico.

Se assumirmos um caráter isotrópico para a distribuição de velocidade dos elétrons no plasma, que os efeitos das colisões inelásticas atuam somente como uma perturbação para a isotropia e que os efeitos do campo elétrico podem ser desprezados, então a distribuição de velocidade tem um comportamento Maxwelliano.

A distribuição Maxwelliana assume que a temperatura do elétron se iguala à temperatura do gás, $T_e = T_g$ (normalmente a

$T_e \neq T_g$). Portanto se a distribuição de velocidade dos elétrons assume, por hipótese, um comportamento Maxwelliano então ela pode ser descrita como^[7,8]:

$$f(v) = \eta_e (m_e / 2\pi k T_e)^{3/2} \exp(-m_e v^2 / 2k T_e) \quad (21)$$

A função de distribuição de energia do elétron $f(w)$ está relacionada com $f(v)$ através da relação^[8]:

$$f(w) = 4\pi / m_e v f(v) \quad (22)$$

Portanto, a função da distribuição Maxwelliana de energia para os elétrons é definida por:

$$f(w) = 2,07 W_{av}^{-3/2} W^{-1/2} \exp(-1,5W / W_{av}) \quad (23)$$

onde: W_{av} é a energia média dos elétrons.

Finalmente, a relação entre a energia média dos elétrons e sua temperatura é:

$$W_{av} = 3/2 k T_e \quad (24)$$

2.2.2. Condição de existência do plasma

Para que um plasma seja mantido, duas condições devem ser conseguidas^[36]:

$$\lambda_D \ll L \quad \text{e} \quad N_D \gg 1$$

λ_D e N_D são dois parâmetros importantes em um plasma, equações (25) e (26). λ_D é chamado de comprimento Debye. Se um campo elétrico é criado no plasma, as partículas carregadas reagirão a fim de reduzir os efeitos deste campo. Se o plasma tiver um excesso de partículas positivas ou negativas, este excesso criará um campo elétrico e os elétrons irão se mover para cancelar a carga. N_D representa o número de elétrons em uma esfera cujo raio é igual ao comprimento Debye. L representa as dimensões do sistema. O comprimento Debye é definido e está relacionado à N_D por:

$$\lambda_D = (\epsilon_0 k T_e / n_e e^2)^{1/2} \quad (25)$$

$$N_D = 4/3 \pi n_e \lambda_D^3 \quad (26)$$

onde: ϵ_0 é a permissividade no vácuo, k a constante de Boltzmann, T_e a temperatura do elétron, e a carga do elétron e n_e a densidade de elétrons no interior do plasma.

Embora o corpo do plasma seja considerado como tendo um comportamento quase neutro, perturbações locais de neutralidade podem ocorrer em volumes muito menores do que o volume Debye. Como os elétrons possuem massa muito menor do que os íons, eles respondem mais rapidamente as forças elétricas provocadas pelas perturbações da neutralidade do plasma. A resposta a estas perturbações será dada na forma de oscilações.

A frequência com que os elétrons oscilam é chamada de frequência de Langmuir, ω_p e é dada por^[7]:

$$\omega_p = [(n_e e^2) / (m_e \epsilon_0)]^{1/2} \quad (27)$$

Pode-se então relacionar a frequência do plasma ao comprimento Debye, através da relação^[36]:

$$\lambda_D \omega_p = (k T_e / m_e)^{1/2} \approx v_{e,med} \quad (28)$$

onde: $v_{e,med}$ representa a velocidade térmica média dos elétrons no plasma.

A equação (28), nos mostra que os elétrons podem se mover a uma distância de um comprimento Debye durante o período de oscilação do plasma. Isto indica, que se uma frequência de perturbação, ω , menor que a frequência de oscilação do elétron, ω_p , estiver ocorrendo no plasma, os elétrons respondem então suficientemente rápido a esta perturbação a fim de manter a neutralidade do plasma.

A frequência de oscilação dos íons é muito pequena, devido à sua grande massa. Portanto, somente os elétrons são capazes de manter seu próprio equilíbrio térmico no plasma.

Além das duas condições ($\lambda_D \ll L$ e $N_D \gg 1$), é necessário também que uma terceira condição seja satisfeita a fim de que um gás se torne um plasma. Esta condição esta relacionada com a frequência de colisões em um plasma. Se a frequência de colisões entre partículas carregadas e átomos neutros for muito grande, o movimento das partículas carregadas será preferivelmente controlado por forças hidrodinâmicas ordinárias e as forças eletromagnéticas adquirem um papel secundário.

Sob estas condições o comportamento coletivo (definido anteriormente) não é satisfeito, e o gás não se torna um plasma. Se chamarmos τ como o tempo médio de colisões entre partículas carregadas e átomos neutros, o produto $\omega\tau$ tem que ser maior que 1 para que o gás comporte-se como um plasma e não como um gás neutro.

Desta forma, além das duas condições descritas acima, a terceira condição pode ser descrita como:

$$\omega\tau > 1$$

2.2.3. Tipos de plasma

O estado do plasma pode ser criado sob condições únicas para diferentes propósitos. A densidade dos elétrons dentro de um plasma pode variar entre 1 e 10^{20} cm^{-3} , enquanto que a temperatura destes elétrons variam de 10^{-2} a 10^5 eV.

Dentro de uma grande variedade de parâmetros, os plasmas podem ser classificados em inúmeras categorias:

- Plasmas em equilíbrio termodinâmico completo ou CTE, que são plasmas onde todas as temperaturas são iguais. Este tipo de plasma não tem importância prática pois eles não podem ser controlados em condições usadas habitualmente em laboratórios.

- Plasmas em equilíbrio termodinâmico local ou "thermal plasmas" que tem todas as temperaturas iguais em um pequeno volume do plasma, exceto a temperatura de radiação, T_r .

- Plasmas que não estão em equilíbrio termodinâmico local ou plasmas frios.

Os dois últimos tipos de plasma são bastante empregados em laboratório e serão discutidos adiante.

2.2.3.1 Plasma térmico

Este tipo de plasma pode existir sob duas circunstâncias: (1) quando as partículas pesadas tem alta energia, neste caso suas temperaturas estão entre 10^6 e 10^8 K, que corresponde a 10^2 e 10^4 eV, e (2) quando sob condições de pressão atmosférica, todas as temperaturas são menores de 6000 K.

Aumentos de pressões em um plasma causam um aumento no número de colisões entre elétrons e partículas pesadas. O resultado disso é que, quando a pressão no sistema aumenta na direção do valor atmosférico, os dois sistemas tendem a alcançar o equilíbrio termodinâmico, que pode ser visto na figura 2.5 abaixo.

Nos plasmas que operam a pressões de aproximadamente 1,0 atm, os elétrons tem temperatura aproximadamente igual à temperatura do gás, ou seja, $T_e = T_g$. A temperatura do gás no centro deste plasma pode chegar a valores da ordem de 20.000 a 30.000 K. Plasmas com características de equilíbrio termodinâmico local (LTE) operando a pressões atmosféricas são chamados de plasmas térmicos. Suas propriedades os fazem adequados para a utilização em microeletrônica.

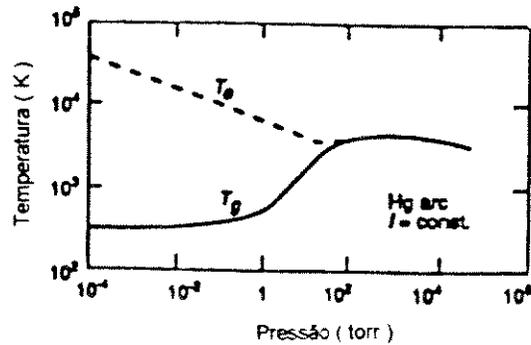


Figura 2.5. Temperatura dos íons e elétrons como função da pressão^[9].

2.2.3.2. Plasma frio

Em descargas a baixas pressões não se consegue obter o equilíbrio termodinâmico entre os elétrons e as partículas pesadas. Estes plasmas são chamados plasmas frios^[36]. Neste tipo de plasma a temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura das partículas pesadas e ainda, $T_e \gg T_i > T_g > T_{ex}$. Os elétrons podem alcançar temperaturas da ordem de 10^4 a 10^5 K, que equivale a aproximadamente de 1 a 10 eV, enquanto que a temperatura do gás pode ser tão baixa quanto a temperatura ambiente. Os plasmas frios tem sido desenvolvidos especificamente com base em suas propriedades de não equilíbrio e também devido à sua capacidade de causar reações químicas e físicas com o gás em temperaturas relativamente baixas.

2.3. Técnica RPECVD

A técnica CVD é uma técnica chave para a fabricação de dispositivos e circuitos integrados. Esta técnica, assistida por um plasma vem sendo muito empregada nas deposições de diferentes filmes, devido às vantagens apresentadas se comparada à técnica de crescimento de filmes pelo processo térmico.

Enquanto que em um processo térmico, a reação é ativada através da energia térmica e a temperatura de deposição deve ser muito alta, no processo assistido por plasma a reação é, obviamente, ativada por um plasma. Como resultado, a temperatura do substrato pode ser consideravelmente menor, que se mostra em muitos casos uma grande vantagem.

2.3.1. Princípios de deposição por plasma

Em um plasma ocorrem três eventos, que podem ser descritos na seguinte sequência^[36]:

- na presença de campo elétrico de alta frequência, os gases são ionizados (cargas negativas e positivas). Os elétrons, que são consideravelmente mais leves do que outras partículas, são rapidamente acelerados a níveis mais altos de energia correspondendo a temperaturas de 5000 K ou mais. Como os elétrons tem menor massa, eles não elevam apreciavelmente a temperatura do plasma;
- os íons mais pesados com sua grande inércia, não podem responder às rápidas mudanças na direção do campo, em contraste com seu comportamento em campo com baixas frequências. Como resultado, sua temperatura e a do plasma permanecem baixas (por isto o nome de plasma não isotérmico);
- a alta energia dos elétrons que colide com as moléculas do gás resulta na dissociação e geração de espécies químicas reativas e dá início a reação química.

A frequência geralmente empregada em radio frequência (RF) é da ordem de 13,56 Mhz.

2.3.2. Reatores Radio Frequência (RF)

Os geradores de RF operam com frequências específicas determinadas através de acordos internacionais. Além da frequência padrão de 13,56 MHz, algumas vezes emprega-se geradores com frequências de 27,12 MHz e 40.68 MHz^[37]. Os geradores RF são projetados para operar com uma impedância de saída constante e igual a 50 Ω . Entretanto, esta impedância é geralmente muito maior, além de variar dependendo dos parâmetros de processo. Emprega-se então, dispositivos que realizem o casamento de impedância entre a potência de RF fornecida pelo gerador e o reator^[36].

Fisicamente, os dispositivos casadores de impedância são colocados tão próximos quanto possível dos eletrodos de potência. Em alguns reatores, os dispositivos de impedância são montadas sobre flanges que suportam os eletrodos de potência. Costuma-se empregar dispositivos automáticos no ajuste da impedância, pois, estes dispositivos mantêm a impedância na saída do gerador de potência constante (50 Ω), independentemente de mudanças que possam ocorrer nas condições do plasma.

Quando se emprega um gerador de potência que utiliza alta frequência, é possível transferir a energia ao plasma sem que seja

necessário a colocação de eletrodos dentro do reator. Dependendo do modelo do reator, este deve ser construído de um material dielétrico como por exemplo o quartzo ou pyrex.

Alguns eletrodos usados em plasmas com estas características podem ser vistos na figura 2.6. Estes eletrodos são caracterizados pelos dois tipos de ligação que eles representam: (1) a ligação indutiva onde se conecta uma espira ao redor de um reator; (2) a ligação capacitiva, em que a potência de RF é transferida entre dois eletrodos separados, montados na parte externa do reator.

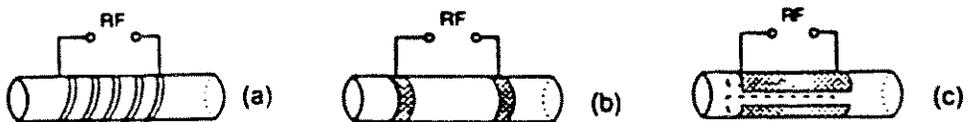


Figura 2.6. Ligações RF em reatores onde não existem eletrodos em seu interior.

O reator do tipo tubular^[36], mostrado na figura 2.6 (a), tem como característica principal a não uniformidade do campo elétrico ao longo do reator. Como consequência disto, a posição do substrato no interior do reator torna-se um parâmetro importante que pode afetar o resultado do processo e pode também ser controlado a fim de obter-se as propriedades desejadas^[10,11]. Neste tipo de reatores, os substratos são geralmente posicionados com suas superfícies perpendiculares ao eixo do reator.

Os reatores do tipo tubulares são frequentemente chamados de reatores tipo barril. São normalmente usados em processos de decapagem na indústria de microeletrônica e em processos de deposição onde a uniformidade não é um parâmetro crítico. A figura 2.7 abaixo, mostra o diagrama de um reator barril.

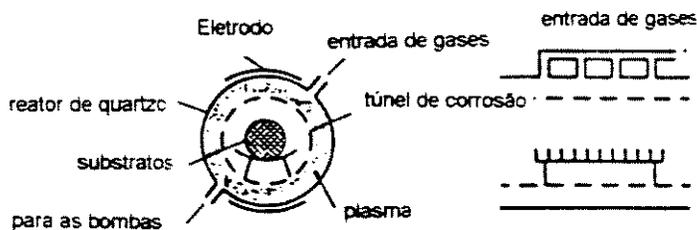


Figura 2.7. Diagrama de um reator barril.

Um outro tipo de sistema, empregado na indústria, utiliza dois eletrodos paralelos inseridos no interior do reator^[36]. Nestes reatores um dos eletrodos é geralmente aterrado juntamente com as paredes do reator, como é mostrado esquematicamente na figura 2.8 abaixo.

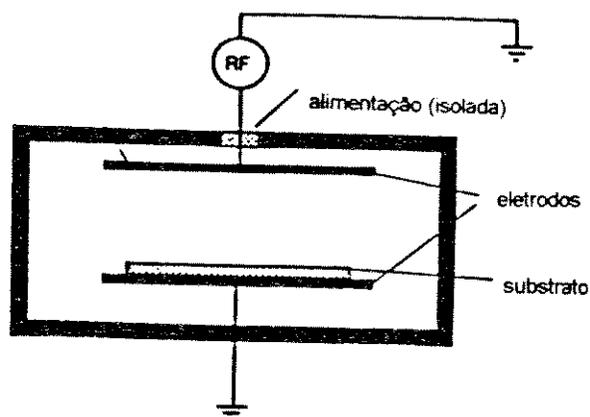


Figura 2.8. Diagrama de um reator de placas paralelas^[36].

A interação entre o plasma e os eletrodos podem resultar em contaminação do plasma com átomos que são arrancados através de processos de "sputtering" ou corrosão química dos eletrodos.

A escolha certa do material a ser empregado na construção dos eletrodos é fundamental, especialmente em processos de microeletrônica onde a prevenção contra contaminações é importantíssima. Os eletrodos são geralmente feitos de aço inoxidável e os reatores construídos a partir de aço inoxidável, alumínio ou quartzo.

Este sistema de eletrodos de placas paralelas no interior do reator garantem a uniformidade do campo elétrico externo, fazendo com que seja possível a obtenção de uma alta uniformidade em grandes áreas nos processos. Entretanto, a uniformidade do campo elétrico isolado não é suficiente para garantir a uniformidade dos resultados em processos PECVD quando estão envolvidos gases reativos.

Uma variação dos reatores de placas paralelas em relação ao anterior, é feita quando se isola os dois eletrodos das paredes do reator. Este tipo de reator é chamado de reator triodo. Tanto os eletrodos quanto as paredes do reator podem ser ligadas ou aterradas independentemente. A figura 2.9 abaixo, ilustra o diagrama deste tipo de reator.

Neste tipo de reator, os dois eletrodos de placas paralelas são isolados das paredes. Em um reator do tipo triodo, cada um dos eletrodos e mais as paredes do reator podem ser ligados ou "aterrados" separadamente. Enquanto que nos reatores de placas paralelas, a densidade obtida através da potência de RF deve ser limitada pela máxima tensão permitida sobre o eletrodo que sustenta o substrato, esta limitação é eliminada nos reatores planares do tipo triodo.

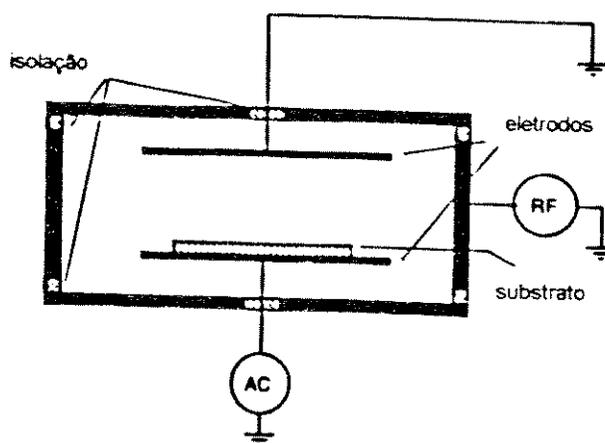


Figura 2.9. Diagrama de um reator tipo triodo^[36].

Os eletrodos em um reator tipo triodo podem ser ligados através de diferentes combinações de potência fornecida, como por exemplo, rádio frequência e microondas, rádio frequência e tensão contínua, e rádio frequência e tensão alternada. A densidade do plasma é controlada por potência que sustenta o plasma, enquanto que a energia de bombardeamento dos íons sobre o substrato é controlada diretamente através da potência fornecida pelo gerador para o eletrodo que sustenta o substrato.

Algumas vezes, a descarga elétrica em um reator planar, é feita através de emissão termoiônica de elétrons através de um filamento quente, este tipo de reator é também chamado de reator tipo triodo.

2.3.3. Reatores PECVD tipo Remoto.

Nos processos CVD onde as amostras são colocadas diretamente em contato com o plasma, criado a partir da inserção dos gases no interior da câmara, dá-se o nome a estes processos de PECVD diretos. Um tipo diferente de processo, onde a amostra não fica em contato direto com o plasma. Este é um tipo especial de processo e chama-se PECVD Remoto^[13] ou também chamado de "dowstream processing".

Uma distinção entre estes dois tipos de processos é feita primeiramente com base em qual gás é diretamente excitado pelo plasma, os reagentes ou os gases diluentes. Nos processos diretos, todos os gases de processo são expostos ao plasma, em adição, as amostras são colocadas diretamente em contato com a descarga no plasma.

Nos processos remotos, nem todos os gases reagentes são necessariamente excitados pelo plasma, e o substrato é colocado em um lugar fora da região de descarga do plasma. Os gases podem ser introduzidos dentro da câmara simultaneamente na região de descarga do plasma ou na região da câmara de reações, frequentemente perto do substrato.

Este tipo de processo (remoto) reduz o número de reações fora da região de interesse, fazendo com que o controle do processo ou a estequiometria dos filmes depositados seja melhor^[13]. Os efeitos físicos do plasma sobre os substratos processados podem ser reduzidos em reatores remotos, minimizando ou eliminando completamente os danos causados por radiação.

A figura abaixo 2.10, mostra um reator do tipo remoto. Neste sistema alguns dos gases de processos (diluentes e/ou reagentes) são excitados no plasma mantido por uma ligação RF indutiva, enquanto que os outros gases reagentes são introduzidos diretamente na câmara através de anel que dispersa os gases na região do substrato. O processo a ser realizado sobre o substrato é feito fora do plasma.

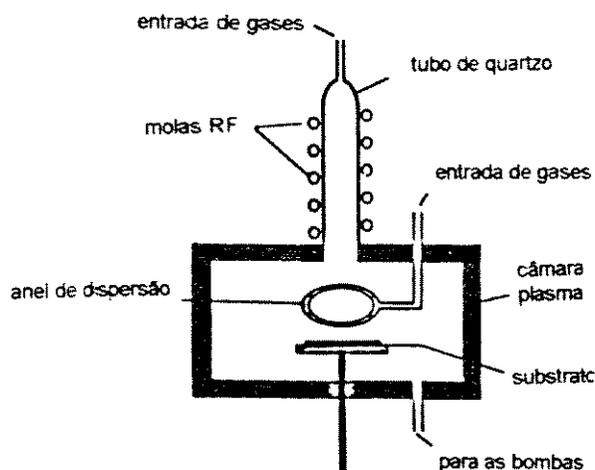


Figura 2.10. Reator e fonte de um plasma RF para processos PECVD Remotos^[36].

Os reatores remotos vem sendo combinados mais recentemente com fontes tipo ECR, que serão discutidos no próximo item. Neste sistema, o substrato também não fica exposto diretamente ao plasma. Um exemplo deste procedimento pode ser usado na deposição de filmes isolantes de nitreto de silício. Neste processo, o nitrogênio é introduzido na câmara do plasma, a fonte ECR, enquanto que silana entra diretamente na câmara de reação, próximo do substrato^[14].

Esta técnica tem também uma influência positiva sobre a composição ou incorporação de diferentes radicais no filme^[15].

Na deposição química a fase vapor auxiliada por plasma, o estudo das espécies geradas pelo plasma torna-se mais simples, já que apenas um reagente é ionizado^[16]. Desta forma, existe uma menor probabilidade de ocorrência de reações homogêneas^[17].

Muitos trabalhos reportam a técnica RPECVD na utilização de deposição de filmes isolantes e semicondutores, em especial, dióxido e nitreto de silício^[4,15,17 - 20].

A estequiometria dos filmes obtidos através desta técnica possuem valores próximos aos crescidos termicamente, além de baixa incorporação de radicais de hidrogênio, como por exemplo, SiH, OH, NH.

Em sistemas de plasma remoto, a distância entre a região de geração do plasma e a de processo é muito importante. À medida que esta distância cresce, ocorre uma diminuição de radicais ativos que estão presentes na região de deposição, pois, o processo de recombinação entre as espécies ativas tem maior tempo para ocorrer. Este processo de recombinação depende da pressão utilizada no sistema. Quanto maior a pressão, maior a probabilidade de colisões entre radicais aumentando a taxa de recombinação na fase gasosa.

2.4. Técnica ECR

Em processos de fabricação de dispositivos semicondutores, as técnicas CVD que utilizam um plasma gerado através de Rádio Frequência (RF) e baixas temperaturas tem tornado-se uma importante área de pesquisa. Métodos de deposição que empregam microondas e transporte do plasma com o auxílio de um campo magnético também tem sido reportados^[21 - 24].

Como os dispositivos tem se tornado cada vez mais sensíveis a danos elétricos e térmicos, processos que utilizam baixas energias são requeridos. Esquemas de metalização de multi-camadas em dispositivos requerem também baixas temperaturas de deposições. Estas necessidades tem feito com que seja dada especial atenção à técnica ECR - CVD (Ressonância cíclotron de elétrons - Deposição química a fase vapor) devido à sua praticidade em acomodar todas estas exigências citadas acima.

A técnica ECR utiliza uma fonte de energia de microondas com frequência igual a 2,45 GHz, empregada na geração de um campo elétrico que pode ser combinado com um campo magnético de aproximadamente 875 Gauss que ioniza as moléculas dos gases pela ressonância de elétrons livres.

Os aparelhos de deposição que empregam plasma ECR permitem deposições de filmes finos de alta qualidade em temperaturas ambiente. Estas características são obtidas devido à eficiência de excitação do plasma e à extração do plasma pelo campo magnético divergente^[25], como mostra a figura 2.11.

A excitação do plasma através de microondas é similar à excitação empregada em RF, a diferença básica de um tipo de excitação para outro esta na faixa de frequências empregada. Em um plasma típico gerado a partir de microondas, o campo elétrico gerado é de cerca de 30 V/cm.

A componente perpendicular dos campos magnético e elétrico, (e este último gerado pela frequência de microondas) permitem a produção de elétrons, seguindo uma orbita circular, em uma fonte de íons.

Quando a frequência do elétron em resposta aos campo magnético atinge o mesmo valor da frequência do campo elétrico, ocorre a ressonância. A utilização de pressões menores resulta em uma ressonância mais intensa.

Pode-se estabelecer uma relação de potência média fornecida ao plasma com a presença do campo magnético, normalizado em relação à potência fornecida na ausência deste campo ($\omega_e = 0$), dada pela equação^[26] (29):

$$P_{med} = P/(P_{\omega_e = 0}) = [1 + (\omega/v_e)^2] / [1 + (\omega/v_e - \omega_e/v_e)^2] \quad (29)$$

onde: v_e = frequência de colisões do elétron;

ω = frequência do campo elétrico aplicado;

ω_e = frequência do elétron em resposta ao campo magnético aplicado.

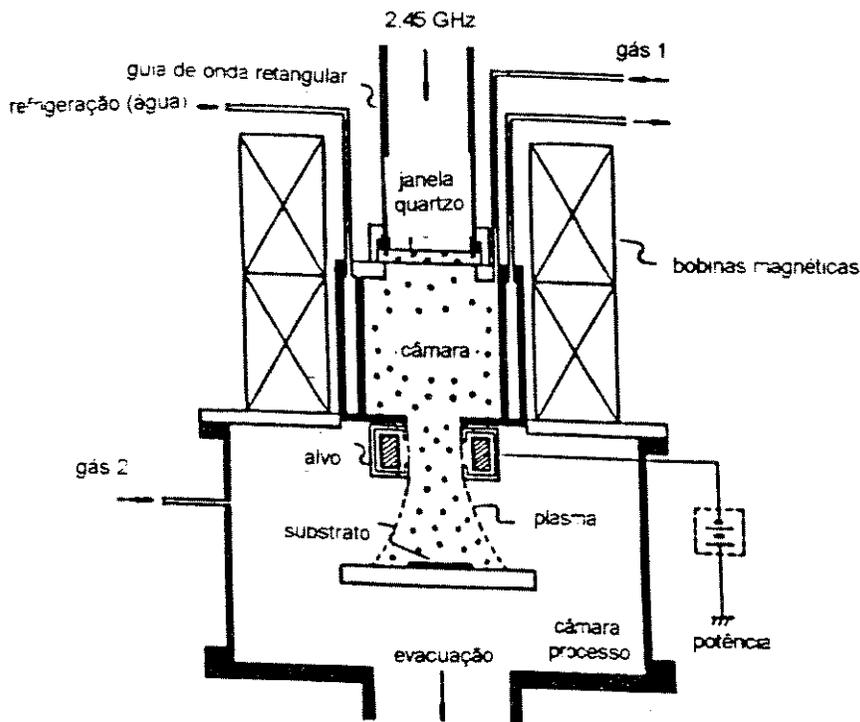


Figura 2.11. Esquema de um equipamento de deposições de filmes finos por plasma ECR^[26].

A figura 2.12 mostra um gráfico de P_{med} para diferentes valores de ω/v_e . Quando a frequência do elétron em resposta ao

campo magnético aplicado é exatamente igual à frequência do campo elétrico, ocorre a ressonância.

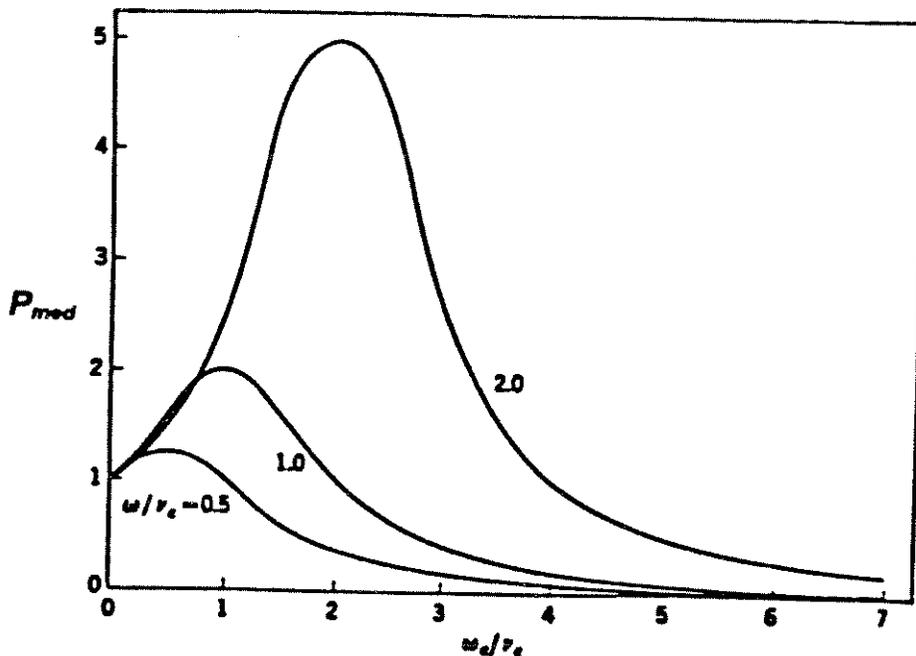


Figura 2.12. Potência do plasma na presença do campo magnético estável.

Além disso, nos casos em que a frequência do campo elétrico é maior se comparada com a frequência das colisões dos elétrons no plasma, a ressonância é mais intensa^[27]. A potência absorvida pelo plasma se aproxima de zero em condições onde são raras as colisões, ou seja, quando $\nu \ll \omega$, e para colisões frequentes, quando $\nu \gg \omega$.

Valores de campo elétrico muito altos são necessários a fim de se manter as descargas de microondas em pressões muito baixas, menores que 7,5 mtorr para o qual $\nu \cong 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ^[36].

Se um campo magnético é aplicado ao sistema do plasma, as partículas carregadas ficam sujeitas a um movimento giratório ao redor das linhas de campo com um raio r_L (raio de Larmor) e uma frequência angular ω_c (frequência angular cíclotron) que é diretamente proporcional à carga da partícula carregada e o campo magnético aplicado e inversamente proporcional à massa da partícula carregada.

Desta forma, pode-se perceber que esta frequência, também chamada de frequência Larmor, é independente da velocidade individual das partículas carregadas. A frequência cíclotron do elétron é portanto um parâmetro característico do sistema.

Em condições ECR, a componente normal da velocidade do elétron na presença do campo magnético, aumenta

continuamente e os elétrons adquirem então um movimento giratório e espiralado ao longo das linhas do campo.

O raio do caminho descrito pelo elétron é limitado pelas colisões com as outras partículas, com as paredes do reator ou com o movimento dos elétrons que estão fora da região ECR.

No caso de ressonância, os elétrons são continuamente acelerados pelo campo magnético e a potência média absorvida pelos elétrons é máxima. Um drástico ganho da potência transferida para o plasma é portanto obtido em condições muito próximas da ressonância, especialmente em baixas frequências de colisões.

A figura 2.13, mostra a potência absorvida como função da frequência de colisões ($\nu = \nu_e$ e $\omega = \omega_e$). Esta figura é similar a figura 2.12 apresentada anteriormente, contudo, a figura abaixo destaca duas regiões possíveis: as regiões onde ocorrem a ressonância e as regiões onde a ressonância não ocorre.

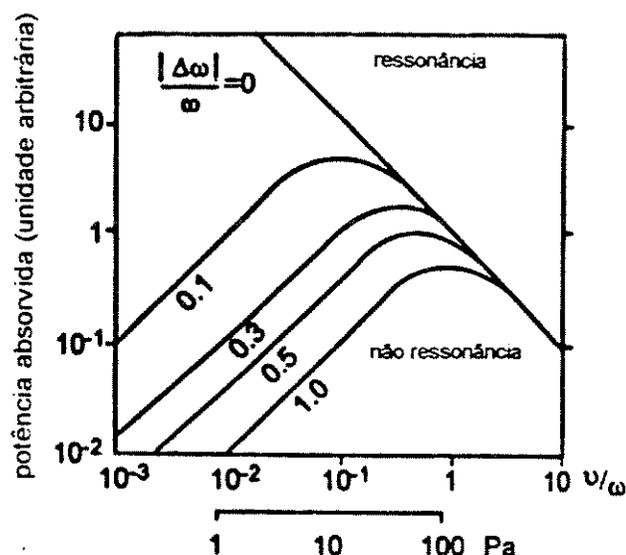


Figura 2.13. Potência de microondas absorvida como função da frequência de colisões.

No caso de ressonância, quando $\Delta\omega = \omega = 0$, os elétrons são continuamente acelerados pelo campo magnético e portanto a potência média absorvida pelos elétrons é máxima. Um drástico ganho de potência transferida para o plasma é em consequência disto obtida, próximo da condição de ressonância, especialmente em baixas frequências de colisões, figura 2.13. Para a frequência de microondas de 2,45 GHz e próximo a condição de ressonância, que corresponde a $\Delta\omega/\omega = 0.1$, a máxima absorção de potência é conseguida para uma pressão de 75 mtorr (10 Pa). Portanto, em baixas pressões, a potência absorvida é muito mais alta do que em condições de não ressonância. A energia de absorção em um plasma ECR é da ordem de 70% para uma pressão de aproximadamente 10^{-4} torr^[33 - 35].

Em condições de ressonância, os elétrons dentro do plasma são extraídos da fonte de íons na direção do substrato pela interação com o gradiente do campo magnético. A extração dos elétrons produz uma região de carga negativa que é neutralizada pelos íons da fonte ECR. Assim, estes íons são também extraídos da fonte de ECR via divergente de campo magnético. A energia dos íons nesta etapa é da ordem de 15 a 20 eV, que permite um adequado bombardeamento sobre a superfície do substrato^[28].

O processo de deposição opera em temperaturas menores que as temperaturas empregadas em processos convencionais como por exemplo PECVD que incorporam fontes RF.

Um outro fator importante do sistema ECR - CVD é a sua versatilidade. Equipamentos deste tipo podem combinar simultaneamente processos de deposição e corrosão. Os sistemas ECR operam com pressões menores do que os sistemas convencionais, como por exemplo, PECVD.

A máxima amplitude do movimento do elétron em frequências de microondas é de 10^{-3} cm, e uma energia máxima adquirida pelo elétron durante um ciclo de aproximadamente $3,0 \times 10^{-2}$ eV^[36].

Esta energia é mais do que suficiente para manter o plasma ativo, entretanto descargas de microondas são mais difíceis de se sustentar quando se utiliza baixas pressões, menores de 1,0 torr. A absorção da potência de microondas é função da frequência de colisão dos elétrons com as espécies pesadas, dependendo desta forma da pressão na descarga.

Plasmas combinados com ressonância cíclotron de elétrons (ECR), tem a capacidade de operar em pressões menores (da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} Torr) que as pressões empregadas em RF além de criar plasmas com maior densidade, que corresponde a mais altos graus de ionização (maiores que 10% em alguns casos)^[32].

Entretanto, em sistemas ECR - CVD, o número de parâmetros de processo a serem controlados é maior. Inclui ajustes do campo magnético, da fonte de microondas e da estabilidade do plasma.

Neste método, filmes finos de Si₃N₄ com alta qualidade podem ser obtidos. Esta qualidade está diretamente ligada à pressão de processo. Em pressões acima de 3,0 mTorr a incorporação de hidrogênio no filme é maior, alterando assim a composição do filme, além de afetar o índice de refração.

2.4.1. Reatores de microondas

Sinais de microondas são facilmente absorvidas ou refletidas pela maioria dos materiais e não podem ser transmitidas por meio de cabos sem uma significativa perda. Cabos coaxiais podem ser empregados na transmissão de baixas potências de microondas (valores menores que 200 W). Estes cabos consistem de dois condutores concêntricos separados por meio de um dielétrico. Para níveis de alta potência, emprega-se guias de onda, que são tubos retangulares que tem como característica uma alta condutividade elétrica.

Um sistema de fornecimento de potência de microondas para um gerador de plasma ECR é ilustrado na figura 2.14.

Este sistema consiste de:

- Uma fonte para baixas potências de microondas fornecida com frequência constante mas potência variável;
- um circulador, que tem a função de proteger o gerador da potência refletida que existe nos casos de cargas não bem casadas, como os plasmas;
- medidores para o monitoramento tanto da potência incidente quanto da refletida;
- um dispositivo casador de impedância, manual ou automático, usado em diferentes e variadas condições do plasma e um outro dispositivo semelhante ao anterior que é utilizado no casamento da impedância da onda refletida.

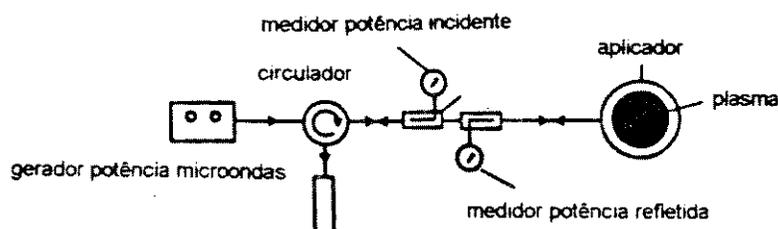


Figura 2.14. Diagrama de um sistema de potência de microondas para plasmas frios^[36].

Existem três tipos básicos de condutores de microondas: (1) as guias de onda (tubos retangulares), que representam o meio mais simples de transferir a potência de microondas para o plasma fazendo com que a componente axial do reator coincida com a posição de mais alto campo elétrico na guia de onda, facilitando a aceleração dos elétrons pelo sinal de microondas (figura 2.15). O diâmetro do reator de microondas é limitado, no caso onde se emprega guias de onda na transferência de potência para o plasma, pelo tamanho das guias de onda cuja largura é igual a 7,21 cm.; a (2) cavidade ressonante representa um outro modo de aplicação do sinal de microondas ao plasma. Esta cavidade ressonante é empregada essencialmente em baixas potências através de cabos coaxiais (figura 2.16). No caso das cavidades ressonantes o diâmetro do reator é limitado a menos de 2,0 cm. Estas especificações valem para o caso onde se emprega uma frequência padrão de 2,45 GHz; e (3) os aplicadores coaxiais que permitem a ligação da potência de microondas ao plasma através de um condutor central que está diretamente ligado ao plasma e geralmente é refrigerado com água. Existe um isolante que separa o condutor central de um externo que permite uma vedação

perfeita em sua entrada no reator a fim de obter-se uma condição satisfatória de vácuo (figura 2.17). No caso coaxial, o reator é indicado para corrosão de polímeros em grandes áreas^[38,39] e combina um longo e estreito aplicador do sinal de microondas ($42 \times 7.5 \text{ cm}^2$) com um movimento translacional do substrato, na direção perpendicular do aplicador.

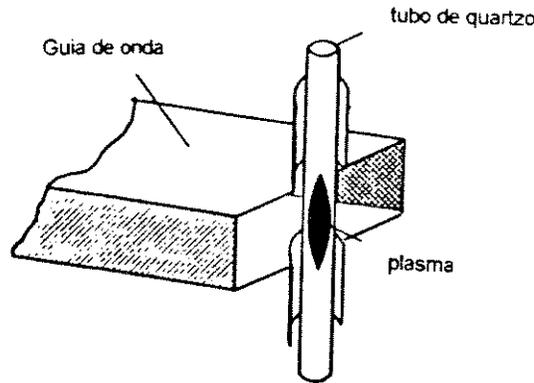


Figura 2.15. Guia de onda para microondas^[29].

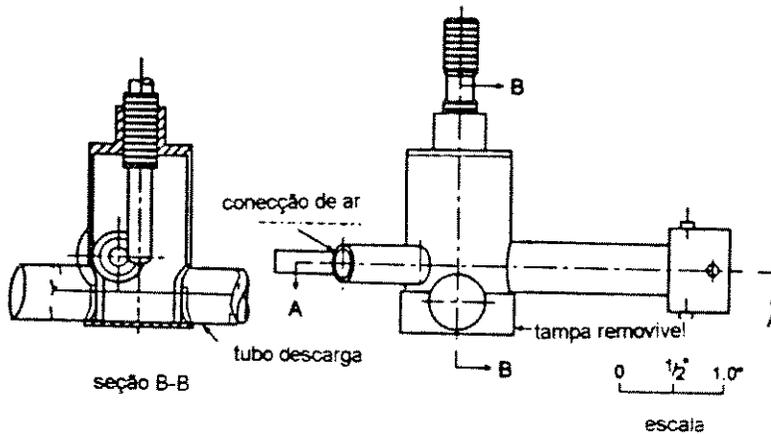


Figura 2.16. Cavidade ressonante coaxial de um quarto de onda^[29].

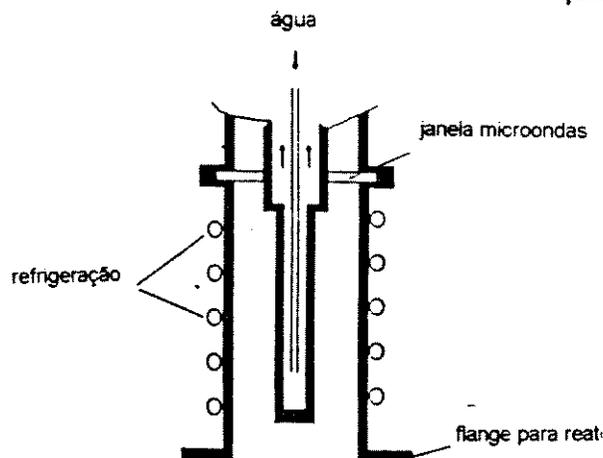


Figura 2.17. Ligação coaxial entre a potência de microondas e o plasma^[29].

2.4.2. Reatores ECR

Inúmeras configurações vem sendo desenvolvidas para fontes ECR com o uso de plasmas frios. Um destes sistemas é do tipo campo magnético divergente que pode ser visualizado na figura 2.17 abaixo^[30]. A parte à direita da figura 2.18, ilustra a distribuição do campo magnético ao longo do plasma.

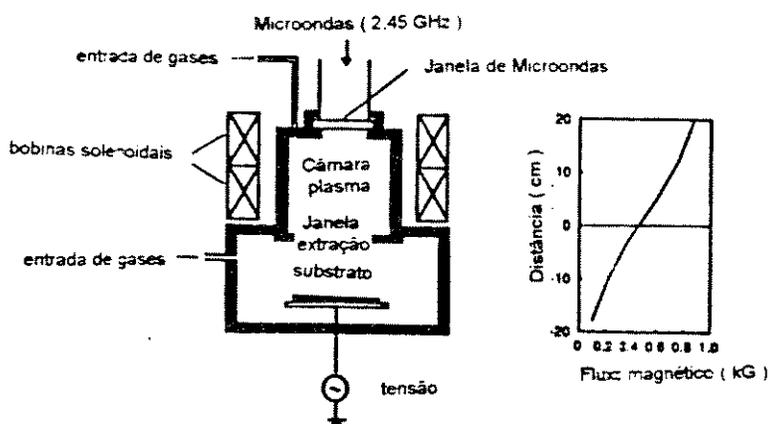


Figura 2.18. Reator ECR do tipo campo magnético divergente e distribuição do campo magnético ao longo do plasma.

Neste sistema, a potência de microondas é alimentada pela guia de onda até a cavidade ECR, através de uma janela de quartzo ou alumina. Bobinas eletromagnéticas com formato solenoidal, criam um campo magnético de 875 Gauss na fonte que divergem para fora da mesma.

Os elétrons são difundidos mais rapidamente do que os íons para dentro da câmara de processo ao longo das linhas de campo magnético divergentes, criando desta forma, um campo elétrico que causa a extração dos íons.

Algumas vezes, bobinas magnéticas adicionais são inseridas do lado de fora da fonte ECR. A colocação destas bobinas, permitem a formação de um campo magnético na vizinhança do substrato. Este campo magnético adicional possibilita que o controle e o confinamento do plasma seja melhor.

Estas bobinas magnéticas também agem no sentido de assegurar com que haja uma boa uniformidade com relação à perpendicularidade dos íons que chegam à superfície da amostra.

A incidência normal de íons sobre o substrato é importante em processos que envolvem corrosão, pois o bombardeamento de íons contribui para a formação de uma corrosão anisotrópica. Na deposição de filmes, a incidência normal dos íons é essencial para a prevenção da formação de buracos^[14].

Um outro tipo de sistema de plasma ECR, é chamado de ECR multipolar, como pode ser visto abaixo, figura 2.19^[31]. A alimentação da

potência de microondas é feita internamente através de bastões (antenas de microondas) localizadas no interior do reator próxima às paredes do reator. Magnetos posicionados do lado externo do reator e opostos às antenas de microondas, criam campos ressonantes próximos a elas. Neste tipo de reator, o plasma é difundido para fora da região ECR, criando um plasma uniforme no interior do reator. A região interna do plasma está praticamente livre de campos magnéticos. A configuração do campo magnético minimiza a perda de partículas para as paredes do reator auxiliando a manutenção de uma alta densidade do plasma.

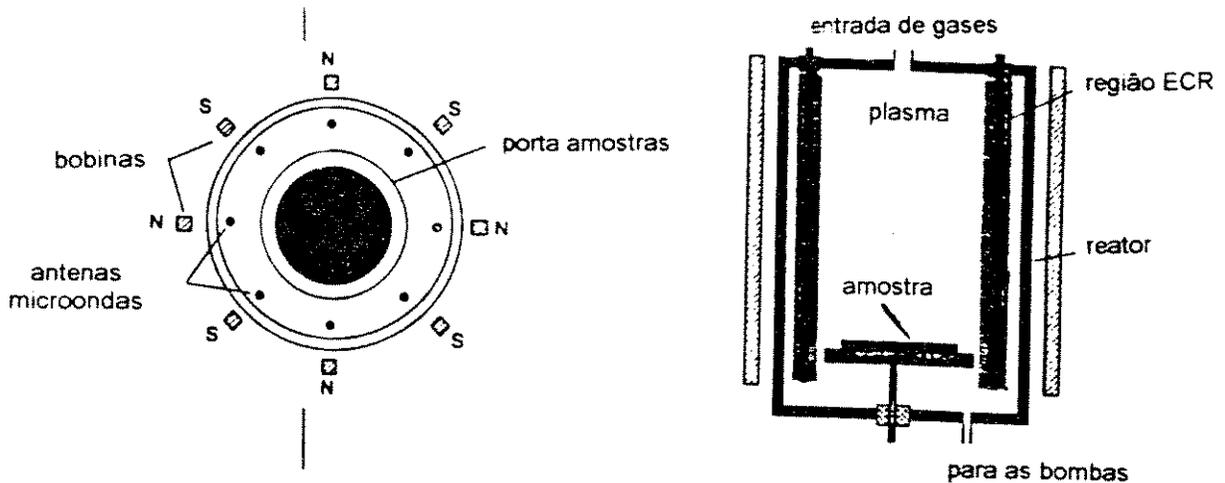


Figura 2.19. Reator de plasma ECR^[36].

Os plasmas ECR são caracterizados por seu alto grau de ionização, podem produzir alta densidade do plasma para uma grande variação de pressão. As energias dos íons são intrinsecamente baixas nos plasmas ECR, mas podem ser aumentadas. Reactores ECR, produzem grandes fluxos de íons com baixa energia, que são caracterizados pelas altas taxas de processo. São ainda usados no processamento de uma única lâmina para corrosão ou deposição de filmes.

2.4.3. Vantagens do plasma ECR

Plasmas ECR vem sendo muito empregados em processos de decapagem e deposição na indústria microeletrônica devido à sua possibilidade de manter plasmas altamente ionizados sem que se induza danos sensíveis ao substrato pelos íons energéticos como nos plasmas RF.

A energia do fluxo de íons fora da região da fonte ECR é da ordem de 10 a 25 eV. O confinamento magnético em um plasma ECR possibilita um alto grau de ionização, que permite com que os processos possam ser operados com valores baixos de pressão, que podem variar de 10^{-5} até 10^{-3} torr.

A combinação de baixas pressões de operação com utilização de sinais de microondas, geram mais altas temperaturas dos elétrons (aproximadamente 5,0 eV) em plasmas do tipo ECR do que nos plasmas que não utilizam campos magnéticos.

Plasmas com características ECR podem ser comparados a outros tipos de plasmas, como por exemplo, plasmas gerados a partir de rádio frequência e descargas do tipo DC, por possuírem algumas peculiaridades:

- (1) alta eficiência de ionização;
- (2) possibilitam a realização de decapagem anisotrópica;
- (3) operam em menores e mais amplas faixas de pressão;
- (4) energia intrínseca dos íons com nível abaixo de valores que podem induzir danos por radiação.

2.5. Referências

- [1]. A. Sherman, "Chemical Vapor Deposition for Microelectronics", Noyes Publications, 1987.
- [2]. S. Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", Princeton, NJ, D. Van Nostrand, 1946.
- [3]. W. B. White, S. M. Johnson and G. B. Dantzig, "Chemical Equilibrium in complex mixtures", J. Chem. Physics, vol. 28, p. 751, 1958.
- [4]. G. Eriksson, "Thermodynamics studies of high temperature equilibria", ACTA Chem. Scand., vol. 25, p. 2651, 1971.
- [5]. I. Langmuir, "Physical Review", vol. 33, p. 954, 1929.
- [6]. Cecchi, J. L., in Handbook of plasma processing technology, eds. Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo, and William D. Westwood, p.14. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1990.
- [7]. Chen, F. F., "Introduction to plasma physics and controlled fusion", 2nd ed. New York: Plenum Press, 1984.
- [8]. Bell, A. T., "in Techniques and applications of plasma chemistry", eds. John R. Hollahan and Alexis T. Bell, p. 1, New York: John Wiley and Sons, 1974.

- [9]. Bell, A., "in The application of plasmas to chemical processing", eds. Raymond F. Baddour and Robert S. Timmins, Cambridge, MA: MIT Press, 1967.
- [10]. Mayo, N., U. Carmi, I. Rosenthal, R. Avni, R. R. Manory and A. Grill, *Journal Applied Physics*, 55: 4404 (1984).
- [11]. Grill, A., A. Raveh and R. Avni, *Surf. Coat. Technology*, 43/44: 745 (1990).
- [12]. Chapman, I. B., *Glow discharge processes: Sputtering and plasma etching*. New York: J Wiley and Sons, 1980.
- [13]. Lucovsky, G., D. V. Tsu and R. J. Markunas, In *Handbook of plasma processing technology*, eds. Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo and William D. Westwood, p. 387. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1990.
- [14]. Denison, D. R., M. S. Chang and T. Ebata, *Microelectronics Manufact. Test.*, 22 (July 1990).
- [15]. G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin and R. J. Markunas, "Deposition of Silicon Dioxide and Silicon Nitride by remote plasma Enhanced CVD", *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(3), p. 681, 1986.
- [16]. S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo and W.D. Westwood, "Handbook of plasma processing technology", Noyes Publications, 1990.
- [17]. G. Lucovsky and D. V. Tsu, "Plasma Enhanced CVD: Differences between direct and remote plasma excitation", *J. Vac. Sci. Technol.* A5(4), p. 2231, 1987.
- [18]. R. L. Jackson, J. E. Spencer, J. L. McGuire and A. M. Hoff, "Afterglow Chemical Vapor Deposition of SiO₂", *Sol. St. Tech.*, p. 107, apr 1987.
- [19]. R. Iyer, R.R. Chang and D. L. Lite, "The Growth and in situ characterization of Chemical Vapor Deposited SiO₂", *Journal of Chrystal Growth*, vol 83, p. 290, 1987.
- [20]. D.V. Tsu and G. Lucovsky, "Silicon Nitride and Silicon Diimide growth by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(3), p. 480, 1986.
- [21]. A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and S. E. Haszko, *J. Electrochem. Soc.*, 125, (1978), 601.
- [22]. W. A. Lanford and M. J. Rand, *J. Appl. Physics*, 49, (1978), 2473.

- [23]. A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio and R. E. Smith, J. Electrochemical Soc., 128, (1981), 1545.
- [24]. T. Tsuchimoto, J. Vac. Sci. Technology, 15, (1978), 70.
- [25]. Handbook of thin film deposition processes and techniques, edited by Klaus K. Schumegraf, Chapter 5, "Microwave Electron Cyclotron Resonance plasma CVD." by Seitaro Matsuo, p. 148, Noyes Publications.
- [26]. Kathleen M. Kearney, "Electron Cyclotron Resonance finds Applications in CVD", Semiconductor International, March, 1989.
- [27]. "Chemical Vapor Deposition for Microelectronics, principles, Tecnology and applications", By Arthur Sherman, p.47, Noyes Publications.
- [28]. "ECR system", Anelva Corporation, brochure.
- [29]. Mc Taggart, F. K., Plasma chemistry in eletrical discharges. Amsterdam: Elsevier, 1967.
- [30]. Matsuo, S. and M. Kiuchi, Journal Applied Physics, 22: L210 (1983).
- [31]. Burke R. R. and C. Pomot, Solid State Technology, 31(2): 67 (1988).
- [32]. Holber, W., "In Handbook of ion beam processing technology. Principles, Deposition, film modification and synthesis", eds. Jerome J. Cuomo, Stephen M. Rossnagel and Harold R. Kaufman, p.21 Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1989.
- [33]. Geisler, M., J. Kieser, E. Rauche and Wilhelm, J. Vac. Sci. Technol., A8: 908 (1990).
- [34]. Sakamoto, Y., Jpn. J. Applied Phys., 16: 1993 (1983).
- [35]. Mejia, S. R., R. D. Mcleod and K. C. Dao, Rev. Sci. Instrum., 57: 443 (1986).
- [36]. Alfred Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication: from fundamentals to applications", IEEE Press, 1993.
- [37]. U.S. Federal Communications Commission Rules and Regulations. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1964.
- [38]. Lamontagne, B., A. M. Wrogel, G. Jalbert and M. R. Wertheimer, J. Phys. D., 20: 844 (1987).

[39]. Wrogl, A. M., B. Lamontagne and M. R. Wertheimer, Plasma Chem. Plasma Process. 8:315 (1988).

[40]. Marlio J. Couto Bonfim, Tese de Mestrado, "Desenvolvimento de um sistema RP/RTCVD para deposição de filmes finos isolantes e metálicos", Agosto 1992.

Capítulo 3

Processo de deposição de SiO₂ por RPECVD

3.1. Descrição do sistema

O sistema de deposição de filmes finos (equipamento RT/RPECVD) foi desenvolvido dentro da Unicamp e destina-se a pesquisa de processos de obtenção de filmes isolantes e metálicos^[40]. O ponto alto deste equipamento é sua versatilidade. O sistema pode ser operado em baixas pressões que permitem uma boa cobertura de degraus em pequenas estruturas^[1,2]. O sistema "loadlock" (antecâmara) que é usado no carregamento das amostras isola a câmara de reações do ambiente, permitindo maior pureza do processo e menor tempo de carga da amostra.

A motivação deste tipo de sistema na deposição de filmes isolantes pode ser descrita como: o alto custo de equipamentos comerciais equivalentes; várias vantagens do sistema RPECVD demonstrada em inúmeras publicações^[3 - 7, 8 - 17]; a crescente utilização da técnica CVD na deposição de filmes finos dielétricos, semicondutores e metálicos; a flexibilidade do sistema quanto ao controle de temperatura; o plasma remoto; a quantidade de gases de processo e o emprego de antecâmara muito usado em pesquisa de processos de deposição.

Poucas alterações foram feitas no sistema com relação ao modelo original. Entre estas alterações estão: a troca do gerador RF, que agora opera com uma frequência de 500 KHz (o gerador antigo operava com uma frequência de 100 KHz) e a instalação de uma linhas metálicas (aço inox) entre os cilindros de gases e o sistema, que permite maior segurança na operação do equipamento.

A descrição das principais partes integrantes deste sistema de deposições será omitida, já que a referência [40, dissertação de mestrado] traz a descrição detalhada do equipamento.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Preparação das amostras

Nos experimentos de deposição de filmes finos de óxido de silício foram utilizadas lâminas de silício de diâmetro igual a 75 mm ($3''$) e orientação cristalográfica (100).

Individualmente em cada lâmina, realizou-se antes de cada deposição uma limpeza com o auxílio de produtos químicos de grau eletrônico. Lava-se as lâminas com a seguinte seqüência:

- tricloroetileno (C_2HCl_3);
- acetona (CH_3COCH_3);
- álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

Os filmes foram depositados em condições de processo formados por uma combinação das variáveis como mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Variáveis de processo usadas na deposição dos filmes de SiO_2 .

Variáveis de processo	Valores
Fluxo de SiH_4 / Ar (sccm)	500 e 1000
Fluxo de O_2 ou N_2O (sccm)	50 e 100
Potência RF (W)	50 e 100
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	300, 400 e 600

No interior da câmara durante o processo de crescimento do óxido, acontece a reação chamada de oxidação, figura (3.1). Inicialmente os gases SiH_4 e O_2 ou N_2O à temperatura ambiente são introduzidos na câmara de reação.

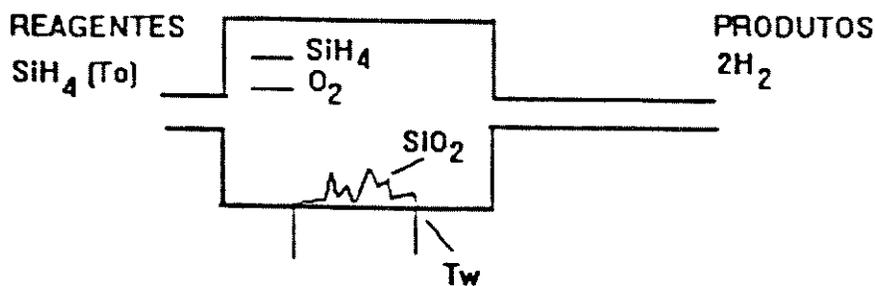


Figura 3.1. Esquema de um reator CVD de fluxo aberto.

Ao encontrar a superfície sólida aquecida (substrato), ocorre a seguinte reação:



ou



Forma-se então sobre a superfície aquecida uma camada de SiO_2 , que terá sua espessura variada de acordo com o tempo de processo, com a interrupção do fluxo dos gases ou redução da temperatura.

O número elevado de deposições requer uma limpeza periódica do equipamento, mais especificamente, do interior da câmara de reação. Tal procedimento se faz necessário devido ao acúmulo de resíduos da reação nas paredes da câmara.

3.2.2. Técnicas de caracterização dos filmes

Todos os óxidos depositados sobre os substratos de silício foram caracterizados de forma a possibilitar a verificação das várias características dos filmes. Várias técnicas foram empregadas nesta etapa e partir delas pode-se medir as seguintes características: espessura, índice de refração, composição relativa de oxigênio (x), estresse sofrido pelo filme e defeitos nos filmes.

a) Espectroscopia FTIR

Começamos pelo *Espectrômetro FTIR (Fourier Transform Infrared)* modelo FTS-40 BIO-RAD, da Universidade de São Paulo - USP, Laboratório LME, que é empregado na determinação de ligações químicas desconhecidas, composição do filme e determinação de concentrações de componentes.

A maioria dos compostos apresentam absorção no Infra vermelho nas regiões dos diferentes comprimentos de onda λ . Esta é a base desta técnica. O instrumento é analítico e rápido, além de não destrutivo. O funcionamento se baseia no Interferômetro de Michelson^[27], e como o próprio nome sugere, o equipamento realiza uma transformada de Fourier que faz com que o sinal do espectro de absorção seja filtrado, eliminando possíveis ruídos, tornando desta forma mais limpo o sinal. O tratamento matemático necessário para a interpretação da transformada de Fourier^[27] não será realizado, por ser complicado e tedioso, além de fugir do objetivo do trabalho.

Os picos de absorção detectados por esta análise, correspondem aos modos de vibração das moléculas de oxigênio - silício (O--Si-O) presentes no filme analisado. Na figura (3.2) vemos os três principais modos de vibração da molécula^[28].

O pico principal, representa o modo de vibração chamado de "stretching", o pico à direita do principal é chamado "bending" e o último pico "rocking".

Em um filme estequiométrico, onde $x = 2,00$, os valores destes picos correspondem a 1080 cm^{-1} , 810 cm^{-1} e 450 cm^{-1} respectivamente^[29]. Se o filme não for estequiométrico, ou seja, x é menor ou maior que 2,00 estes

picos sofrem um deslocamento lateral fazendo com que haja uma variação dos valores citados acima.

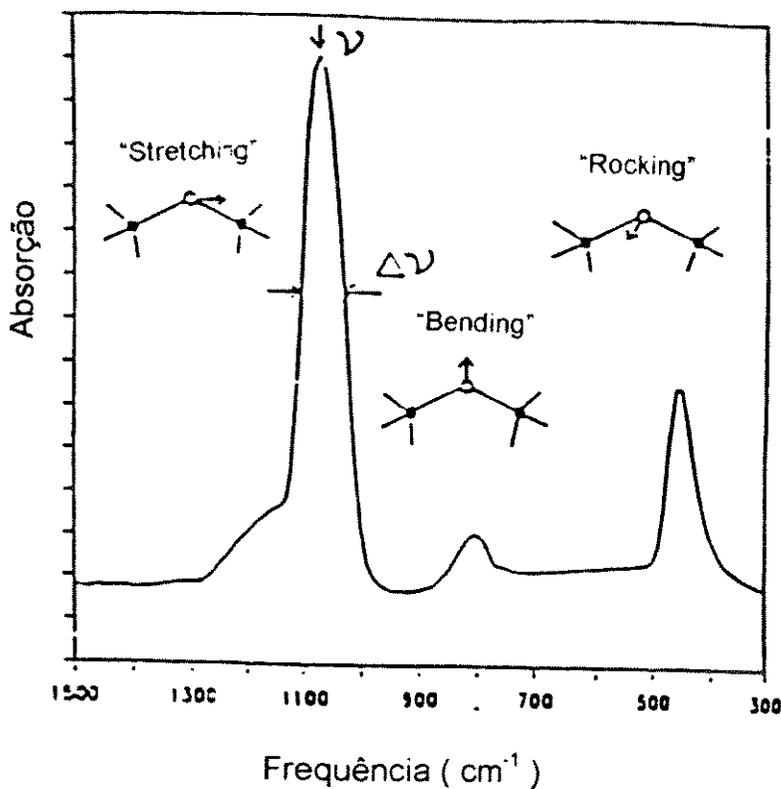


Figura 3.2. Absorção como função do número de onda^[28,29]

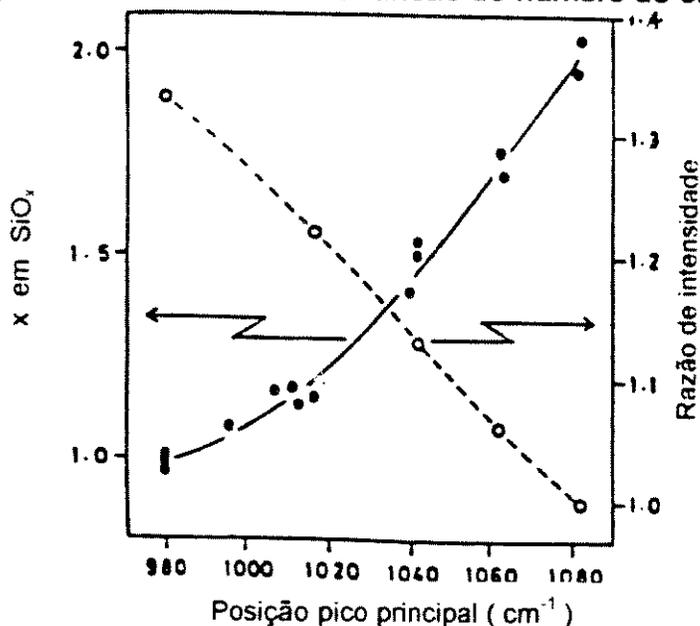


Figura 3.3. Dependência da composição relativa de oxigênio (x) em um filme de SiO_x como função do número de onda^[11,28,29]

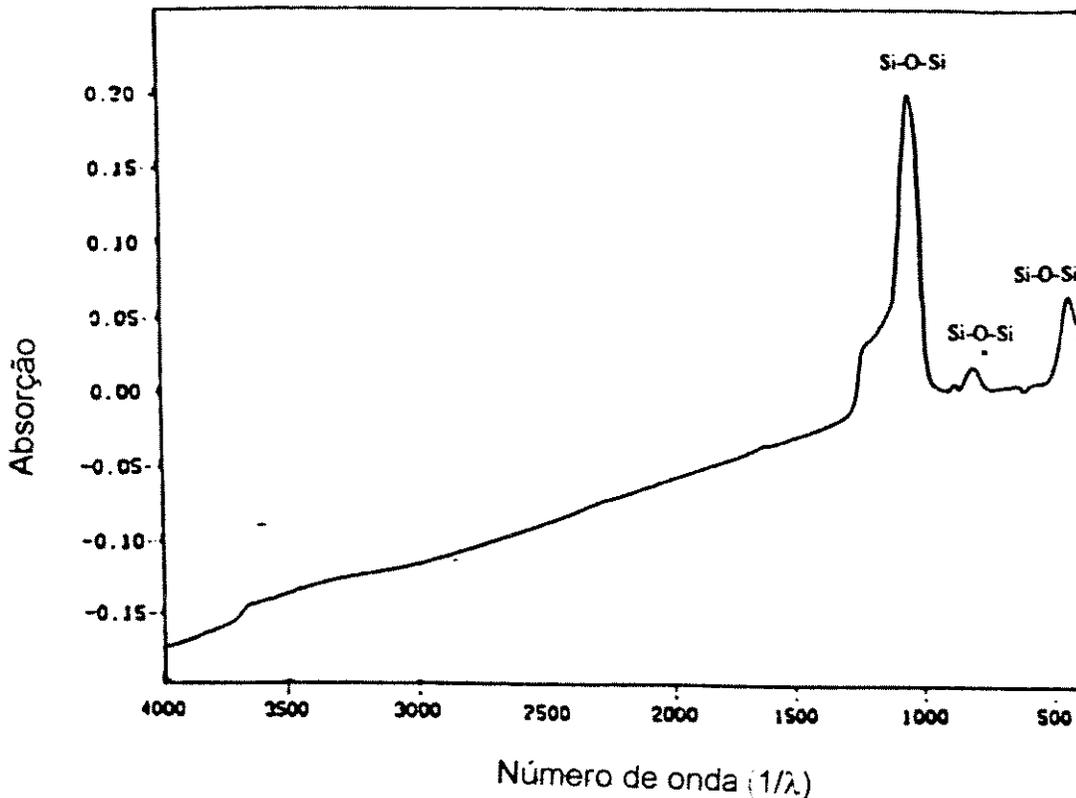


Figura 3.4. Absorção em função do número de onda. As coordenadas do pico principal (maior) são $(1056,07 \text{ cm}^{-1}, 0,2029 \text{ cm}^{-1})$.

A composição relativa de oxigênio (x) de um filme de SiO_x , pode ser obtido a partir do número de onda do pico principal, mostrado na figura (3.3)^[29].

A figura 3.4, ilustra a dependência da absorção de um óxido depositado de SiO_2 como função do número de onda que é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

Como exemplo determinaremos a estequiometria deste óxido através das figuras 3.3 e 3.4.

Inicialmente pega-se o valor correspondente do pico principal ($1056,07 \text{ cm}^{-1}$), figura 3.4, e localiza-se este valor no eixo das abcissas no gráfico (3.3). Em seguida obtém-se o valor da composição relativa de oxigênio no filme (este valor é localizado na curva contínua do gráfico). Neste caso, o valor encontrado é de $x = 1,63$, com um erro de aproximadamente 0.24. Isto significa que temos um filme do tipo $\text{SiO}_{1,63}$, ou ainda, um filme não estequiométrico. Um tratamento mais detalhado desta e de outras técnicas de caracterização serão mostrados no próximo item.

b) Espectrometria RBS

Outro equipamento utilizado em caracterizações de óxidos é a *Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)* com acelerador tipo TANDEN modelo 55DH/NEC de 1,7 MeV, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Esta técnica permite a determinação da composição de camadas mais externas de sólidos^[30].

Dois fenômenos mutuamente excludentes podem ocorrer ao dirigir-se um feixe de íons monoenergético na direção da amostra. No primeiro, ocorre a penetração de partículas incidentes no material, havendo uma perda de energia cinética a uma taxa que depende dos elementos componentes do sólido e sua composição. Ou ocorre, no segundo fenômeno, a interação entre íons e os núcleos dos átomos da amostra. Estes íons são espalhados e perdem energia numa dependência da razão entre as massas dos íons e dos átomos do material.

Conclui-se então que as informações sobre a natureza do sólido sob análise são dadas através da distribuição das energias dos íons espalhados.

Ao incidir na amostra, o feixe de íons passa por um processo majoritário no qual ocorre a penetração desses íons no material. De cada 10⁴ íons incidentes na amostra, um é retroespalhado, o que torna o espalhamento improvável, todavia as informações são retiradas deste íon espalhado. Tais informações podem ser:

- as energias dos íons incidentes;
- os ângulos de incidência do feixe e de espalhamento da partícula;
- o número de átomos presentes na amostra;
- a razão entre as massas dos núcleos dos íons e dos átomos da amostra;
- o possível alinhamento do feixe incidente com direções preferenciais de rede cristalina do material;
- a perda média de energia dos íons incidentes no seu trajeto através da amostra.

As figuras (3.5) e (3.6) mostram a geometria do processo elementar envolvido no espalhamento e o sistema experimental de espectroscopia por espalhamento de íons, respectivamente.

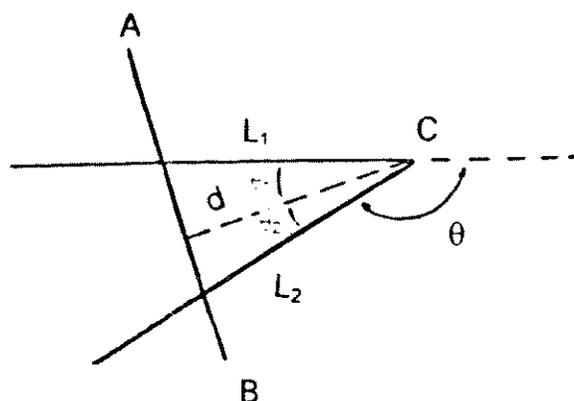


Figura 3.5. Geometria do espalhamento, onde AB representa a superfície da amostra, C o ponto de impacto a uma profundidade d , L_1 e L_2 trajetórias de entrada e saída, respectivamente formando os ângulos θ_1 e θ_2 com a normal e θ o ângulo de espalhamento.

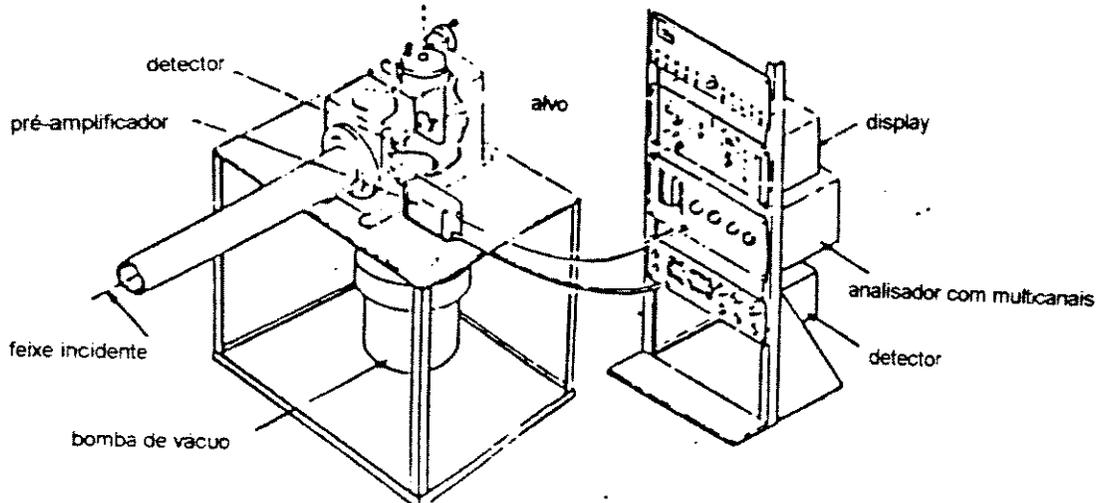


Figura 3.6. Esquema da aparelhagem utilizada no espalhamento de íons.

O íon incidente atinge a superfície da amostra (alvo) formando um ângulo θ_1 com relação à normal a este plano, depois de penetrar na amostra, desenvolve a trajetória L_1 até que haja a interação com o núcleo localizado em C a uma profundidade d na figura (3.5).

A partícula é então desviada da trajetória inicial de um ângulo θ . Se o ângulo θ_2 for $<$ do que 90° a partícula poderá retornar à superfície.

O objetivo desta técnica é o de se fazer com que um feixe de íons incida na amostra e com isso medir a distribuição de energia dos íons retroespalhados em um determinado ângulo.

O espectro de retroespalhamento é então obtido e plotado, como mostra a figura (3.7) abaixo. Suas alturas são designadas como:

$$H_{Si}^{SiO_2}, H_O^{SiO_2}$$

com valores determinados do espectro sendo 1500 e 980 contagens respectivamente.

As amostras são analisadas com um feixe incidente de $^4He^+$ com energia de 2.0 MeV, uma corrente de 15 nA e uma dose total de 10 μC .

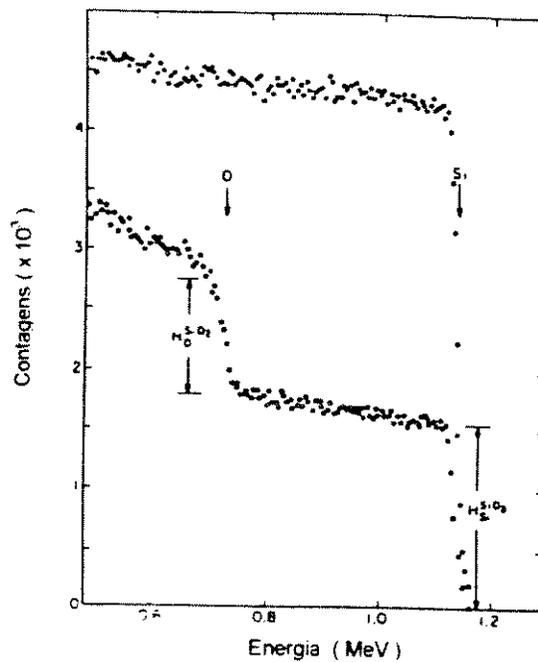


Figura 3.7. Espectro de retroespalhamento de amostra de Si e outra de SiO_2 .

A figura (3.8) mostra a seção de choque para os dois métodos. As alturas do espectro para o composto de SiO_2 , por exemplo, são dadas por:

$$H_O^{SiO_2} = \frac{N_O^{SiO_2}}{N^{SiO_2}} \sigma_0 \Omega Q \frac{E}{[\epsilon]_0^{SiO_2}} \quad (30)$$

onde: $(N_O^{SiO_2} / N^{SiO_2}) = 2$ desde que existam dois átomos de oxigênio por molécula de SiO_2 . O valor de $[\epsilon]_0^{SiO_2} = 213 \times 10^{-15} \text{ eV cm}^2 [31]$.

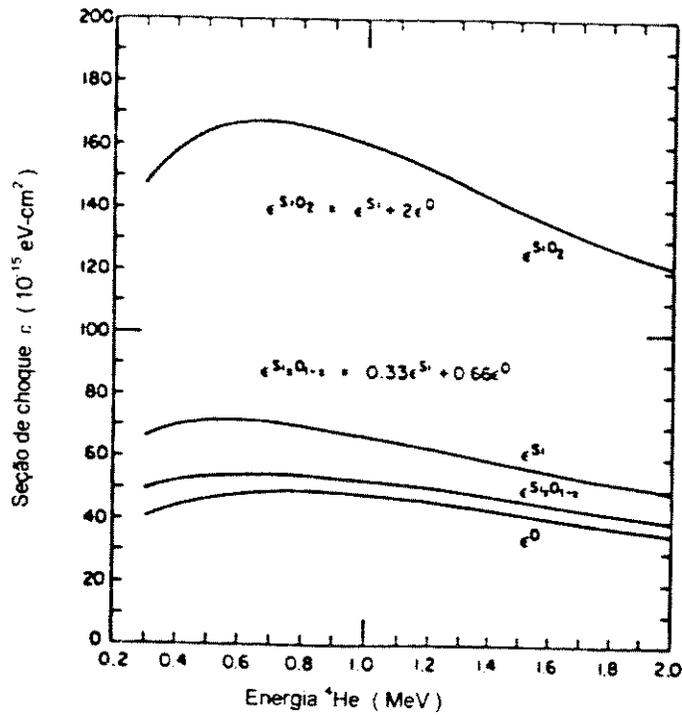


Figura 3.8. Seção de choque.

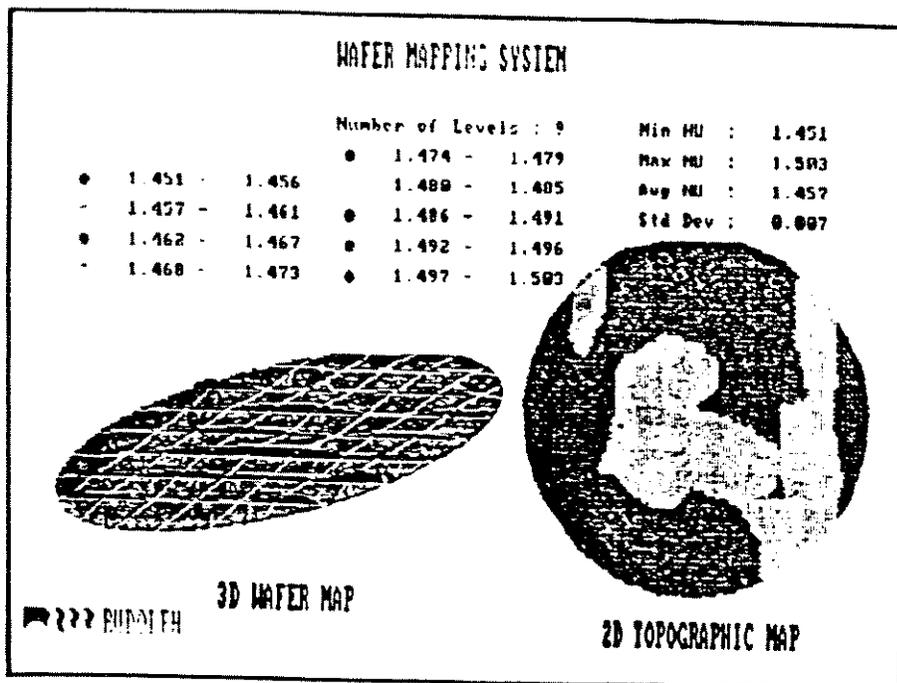


Figura 3.9. Ilustração das variações do índice de refração em uma lâmina de silício de 75 mm de diâmetro com óxido depositado na superfície.

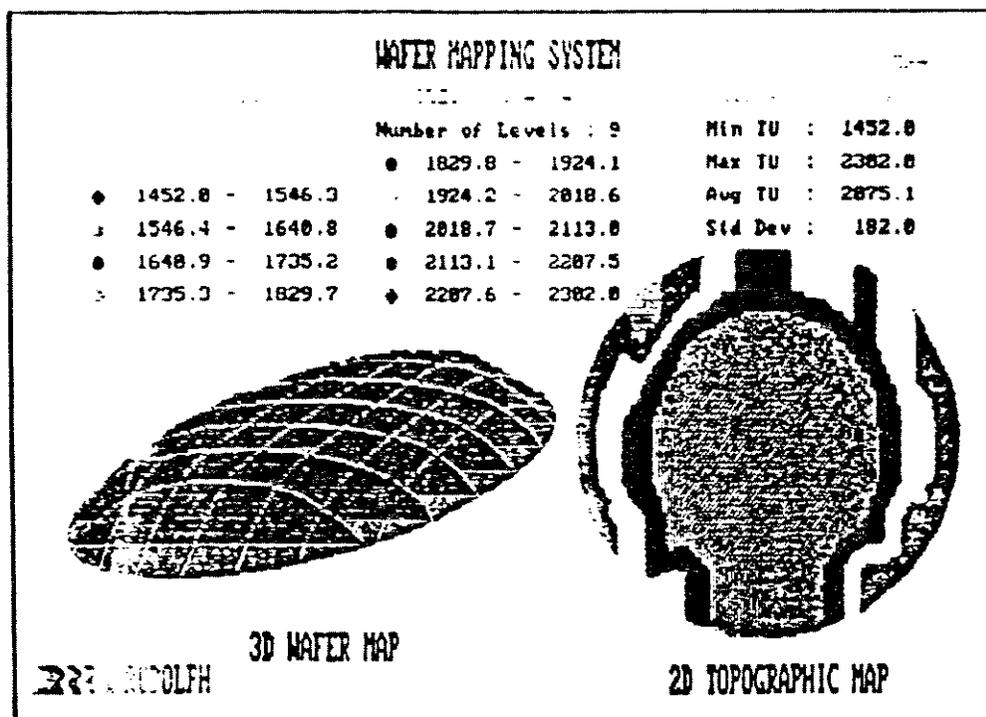


Figura 3.10. Ilustração das variações de espessura em uma lâmina de silício de 75 mm de diâmetro com um óxido depositado na superfície.

c) Elipsômetria

O *Elipsômetro* modelo Auto-El-NIR 3 da Rudolph Research, do Laboratório de Sistemas Integráveis - LSI na Universidade de São Paulo - USP também foi utilizado nas caracterizações.

O Elipsômetro é um aparelho que permite medir o índice de refração (NU) e a espessura (TU) de um filme fino (óxido ou nitreto) depositado sobre um substrato em qualquer região da superfície. Este equipamento é bastante versátil e possui também algumas características próprias, como: rapidez no processamento das medidas, é automático, permite a visualização das imagens da superfície da amostra. As figuras (3.9) e (3.10) acima, ilustram as variações típicas de índice de refração e espessura de um filme depositado.

O elipsômetro mede a mudança no estado de polarização de um feixe refletido por um sistema óptico. Sua importância está ligada ao fato de que a partir desta mudança, informações a respeito do sistema óptico podem ser obtidas. Um arranjo tradicional de um elipsômetro pode ser descrito como ^[32-35] segue.

Um feixe de luz monocromático (L) incide em um polarizador (P), que produz luz de polarização conhecida e controlada. O feixe interage com o sistema óptico (S) e tem seu estado de polarização alterado. O feixe resultante é então medido por um analisador (A) e captado em seguida pelo

fotodetector (D). O aparelho, determina então os ângulos elipsométricos e fornece a medida de espessura e índice de refração do filme.

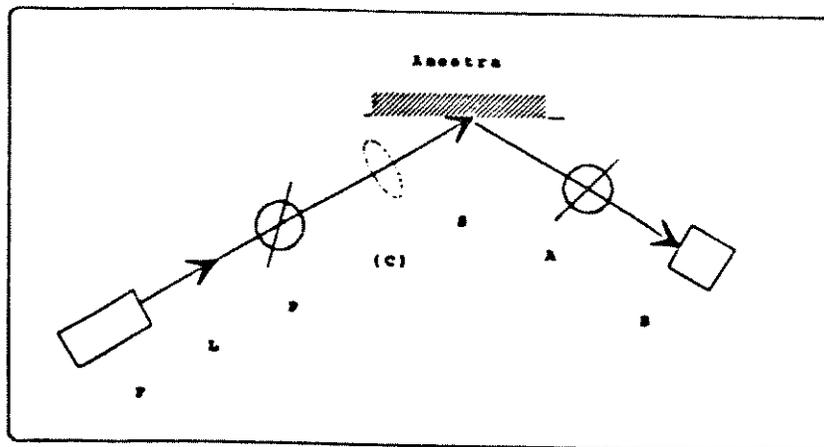


Figura 3.11. O elipsômetro.

d) Medida de Estresse

A figura (3.12) mostra o efeito de um "estresse" do tipo compressivo. A lâmina encurvada após a deposição exerce uma compressão no filme, tentando voltar a sua posição original. Se tivéssemos um encurvamento contrário da lâmina teríamos um estresse do tipo tensivo.

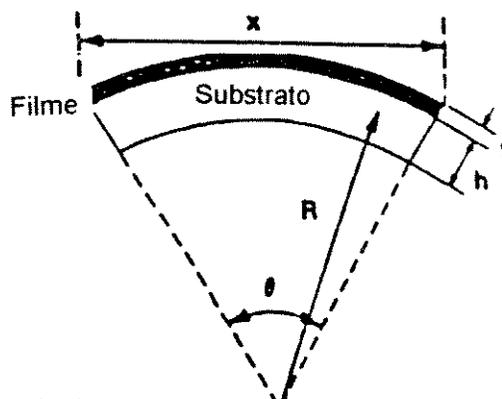


Figura 3.12. Substrato submetido a um estresse compressivo, após a deposição de um óxido.

Deformações em lâminas, com ou sem óxido, podem ser detectadas com o auxílio de um *medidor de Estresse* (modelo FLX 2400 da Tencor Instruments). Quando um filme é depositado sobre a superfície de uma lâmina ele pode sofrer uma tensão (deformação), ou seja, poderá haver uma

variação no raio de curvatura desta lâmina. Na figura (3.12), isto pode ser verificado.

O aparelho, totalmente automatizado, exibe em um gráfico a deformação da lâmina, além do valor numérico do estresse.

Para filmes muito menores do que a espessura do substrato, o estresse no filme é calculado com base no raio de curvatura do substrato criado pelo filme^[36].

$$\sigma_{ff} = E_s h^2 / 6 R t \quad (31)$$

onde: σ_{ff} é o estresse no filme (Pa), $E_s = E / (1 - \nu)$ é o módulo biaxial elástico do substrato, E é o módulo de Young do substrato (Pa), ν a razão de Poisson, h a espessura do substrato (m), R o raio de curvatura do substrato (m) e t a espessura do filme (m).

A distribuição do estresse entre um filme e o substrato é esquematicamente mostrada na figura 3.13 abaixo. Um filme em compressão é mostrado sobre um substrato ($\sigma < 0$) com uma compressão média no filme de σ_0 .

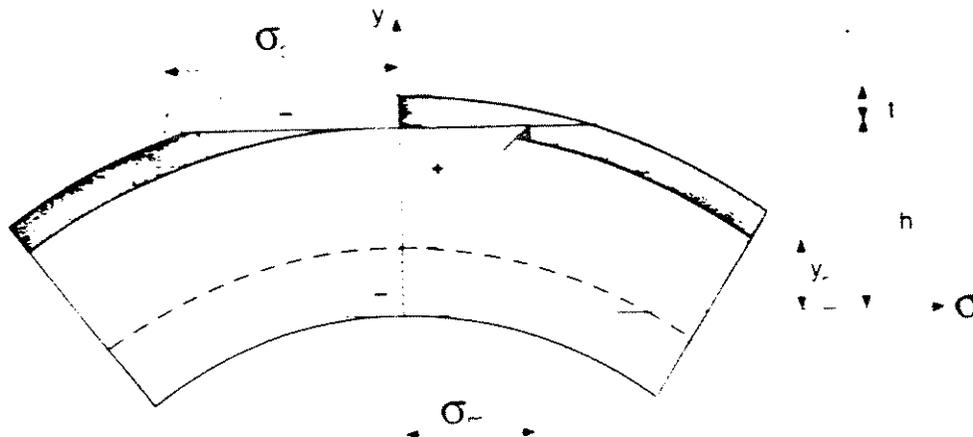


Figura 3.13. Distribuição do estresse em um filme fino e um substrato.

A equação para a distribuição do estresse sobre um filme e um substrato é:

$$\sigma_0 = \sigma_{ff} [1 + (E_f / E_s) (t/h)^3] / (1 + t/h) \quad (32)$$

onde: E_f é igual ao módulo biaxial para o filme e σ_0 representa a compressão média sobre o filme.

Quando medimos a espessura do filme e ainda esta espessura é substancialmente menor do que a espessura do substrato, a equação de σ_0 se reduz a $\sigma_0 = \sigma_{ff}$ que é exatamente igual a primeira equação, como era de se esperar.

O máximo estresse do substrato pode ser calculado por^[36]:

$$\sigma_{in} = -3\sigma_{ff} t/h (1 + \sigma_o / 3\sigma_{ff}) \quad (33)$$

e) Determinação da taxa de corrosão

Uma outra característica medida nas lâminas foi a taxa de corrosão. Emprega-se um elipsômetro a fim de se obter os valores das novas espessuras e dos índices de refração após a corrosão.

O procedimento utilizado em tal etapa consiste na corrosão dos óxidos (etch). Inicialmente em um grande becker coloca-se um líquido chamado BHF (Bufered HF), que tem a seguinte composição:



Para que a corrosão dos óxidos não seja muito rápida, pois não poderíamos fazer o controle, é feita uma diluição em água DI na seguinte proporção:



Com o auxílio de uma pinça própria coloca-se a lâmina dentro do Becker, este procedimento é feito lâmina à lâmina, e agita-se a mesma por um certo tempo que será controlado por um cronômetro. A lâmina é então retirada de dentro do becker e lavada por um minuto em água DI. É realizada uma nova medida da espessura e do índice de refração com o auxílio do elipsômetro.

f) Microscopia Óptica para observar defeitos (dots)

Foi utilizado um Microscópio óptico, marca Olympus, modelo DX 60 M, do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos, do Instituto de Física da Unicamp, na verificação de defeitos sobre a superfície dos substratos.

Em todas as amostras foram verificadas defeitos (dots) na superfície do substrato. Esta análise foi realizada, em todas as amostras, tanto nos filmes de óxido de silício quanto nitreto de silício. A última coluna na tabela 3.3, traz a classificação dada aos defeitos.

3.3. Resultados e discussões

3.3.1. Filmes de SiO₂ depositados com SiH₄ + O₂

A tabela (3.2) mostra as condições dos parâmetros de processo utilizadas nas deposições e a identificação das amostras.

TABELA 3.2. Amostras processadas e seus respectivos parâmetros de processo.

Amostras	Temperatura (°C)	Pressão (torr)	SiH ₄ (sccm)	O ₂ (sccm)	Potência (W)	tempo (min)
01	300	2.0	1000	50	100	10
02	400	2.0	500	50	50	10
03	400	2.0	1000	50	50	10
04	300	2.0	500	50	50	10
05	300	1.0	1000	100	50	10
06	300	1.0	1000	100	50	18
07	400	2.0	500	100	50	10
08	300	2.0	1000	100	50	18
09	400	2.0	1000	100	50	10
10	400	2.0	500	50	100	15
11	300	2.0	1000	50	50	15
12	400	2.0	1000	50	100	15
13	300	2.0	500	100	50	15
14	300	2.0	500	100	50	15
15	600	2.0	1000	100	100	10
16	400	2.0	500	100	100	10
17	300	2.0	500	100	50	15
18	400	2.0	500	100	50	10
19	600	2.0	500	50	50	15
20	600	2.0	1000	50	50	10
21	600	2.0	500	100	50	10
22	300	2.0	500	50	100	10
23	300	2.0	1000	100	100	10
24	600	2.0	1000	100	50	10
25	300	2.0	1000	100	100	10
26	600	2.0	500	50	100	15
27	600	2.0	1000	50	100	05
28	600	2.0	500	100	100	05
29	300	1.0	1000	50	100	10
30	300	1.0	1000	100	50	15
31	300	1.0	1000	50	50	20
32	300	1.0	500	100	50	23
33	300	1.0	1000	100	100	15
34	400	1.0	1000	50	100	10
35	400	1.0	1000	100	50	15
36	400	1.0	1000	50	50	20
37	400	1.0	500	100	50	20
38	400	1.0	1000	100	100	15
39	600	1.0	1000	50	100	10
40	600	1.0	1000	100	50	15

TABELA 3.3. Características medidas dos filmes.

* T = Tensivo ou C = Compressivo

A = poucos , B = médio e C = muitos (defeitos)

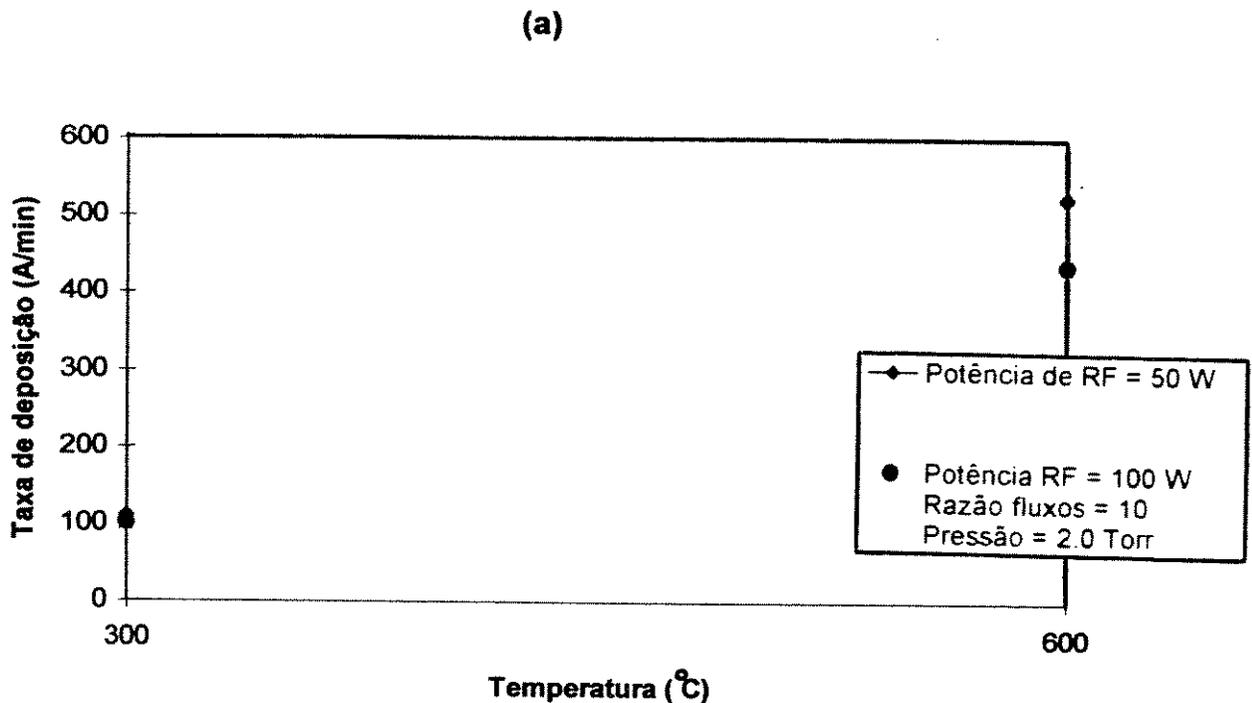
Amostras	Taxa Depos. (Å/min)	η	Estequiometria (x)	Estresse* (E10 dyne/cm ²)	n° defeitos*
01	145	1,463	1,63	5,117 T	A
02	169,2	1,468	1,55	0,802 T	B
03	190,5	1,457	1,67	0,518 T	C
04	116,1	1,451	1,67	2,940 T	A
05	98,1	1,469	1,58	0,889 T	A
06	88,5	1,472	1,63	-1,152 C	A
07	66,4	1,447	1,58	0,206 T	B
08	194,2	1,475	1,68	-0,488 C	A
09	153,2	1,464	1,55	1,436 T	B
10	89,3	1,457	1,59	1,482 T	B
11	133	1,463	1,63	2,548 T	A
12	172	1,773	1,68	6,669 T	B
13	108,7	1,464	1,67		A
14	123,9	1,463	1,75	1,092 T	A
15	416,4	1,412	1,56	0,376 T	C
16	95,8	1,455	1,56	3,209 T	A
17	77	1,468	1,63		A
18	248,8	2,062	1,63	1,540 T	B
19	233,2	1,464	1,67	0,531 T	B
20	102,2	1,457	1,72	1,754 T	C
21	176,0	1,458	1,59	0,954 T	B
22	109,7	1,463	1,68	2,338 T	B
23	195,7	1,445	1,68	0,833 T	C
24	515,0	1,765	1,74	0,407 T	B
25	98,2	1,472	1,61	2,000 T	A
26	131,6	1,549	1,66	2,692 T	C
27	279,6	1,461	1,66	2,741 T	B
28	279,8	1,461	1,68	1,748 T	A
29	49,6	1,478	1,56	6,842 T	B
30	45,4	1,481	1,57	5,950 T	A
31	44,1	1,476	1,58	0,996 T	A
32	63,3	1,475	1,55	1,054 T	B
33	95,7	1,472	1,55	1,020 T	B
34	107,5	1,468	1,67	0,653 T	B
35	107,5	1,470	1,66	-0,876 C	B
36	81,1	1,470	1,66	3,730 T	B
37	88,1	1,469	1,63	2,433 T	A
38	268,4	1,553	1,72	0,763 T	C
39	283,0	1,617	1,65	1,134 T	B
40	324,5	1,620	1,73	1,611 T	C

A tabela (3.3) acima, mostra a taxa de deposição, o índice de refração (η), a estequiometria do filme (x, determinada a partir de FTIR), o estresse, a espessura (TU) e a classificação de densidade de defeitos medidos.

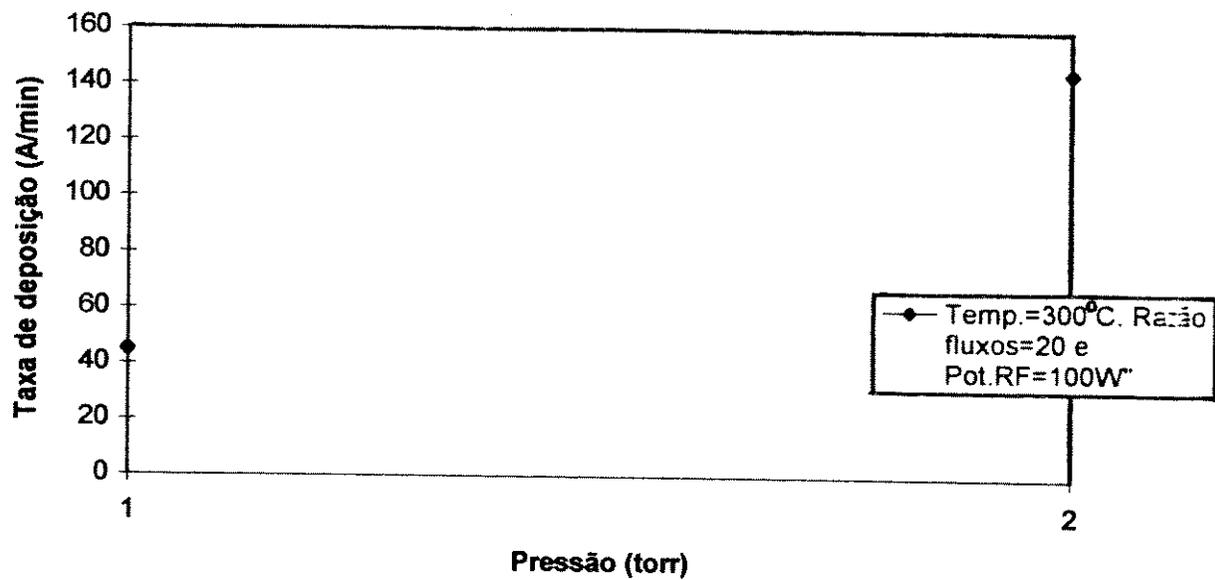
A espessura do óxido e o índice de refração indicados na

tabela (3.3), representam valores médios entre 50 diferentes pontos sobre a superfície dos substratos.

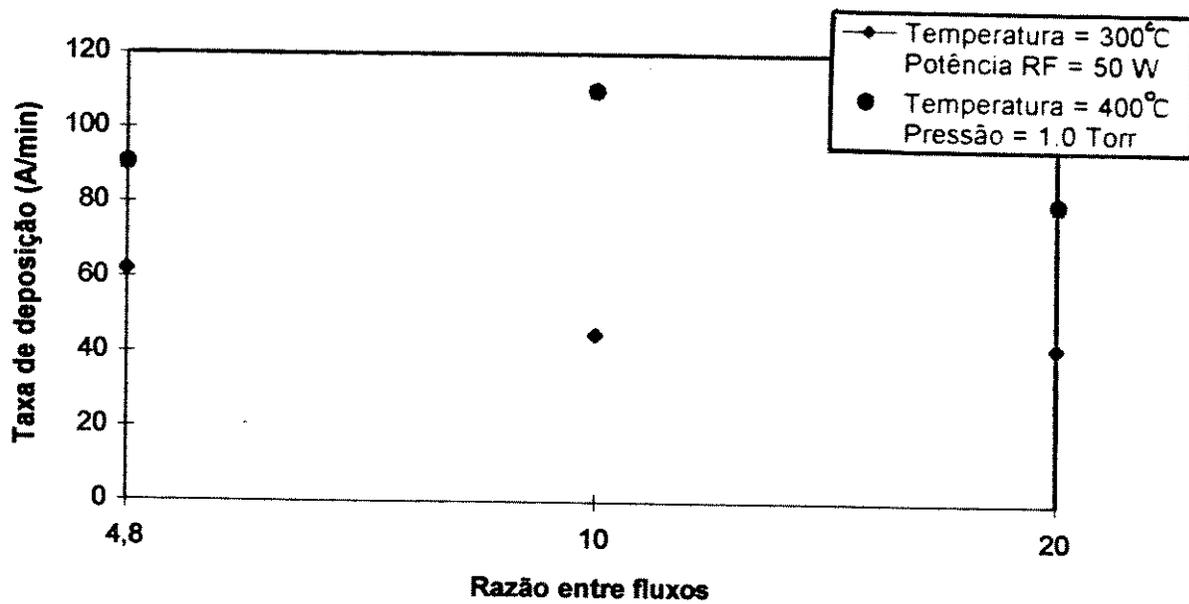
A figura 3.14, mostra alguns dos resultados da taxa de deposição em função dos parâmetros de processo: a) temperatura, b) pressão, c) razão entre os fluxos de silana e oxigênio e d) potência de RF. Os dois números indicados em cada ponto da figura, representam o índice de refração e a estequiometria, respectivamente. A estequiometria dos filmes foi determinada por FTIR e uma dada curva de calibração^[11,29], mostrada no item 3.2.2.



(b)



(c)



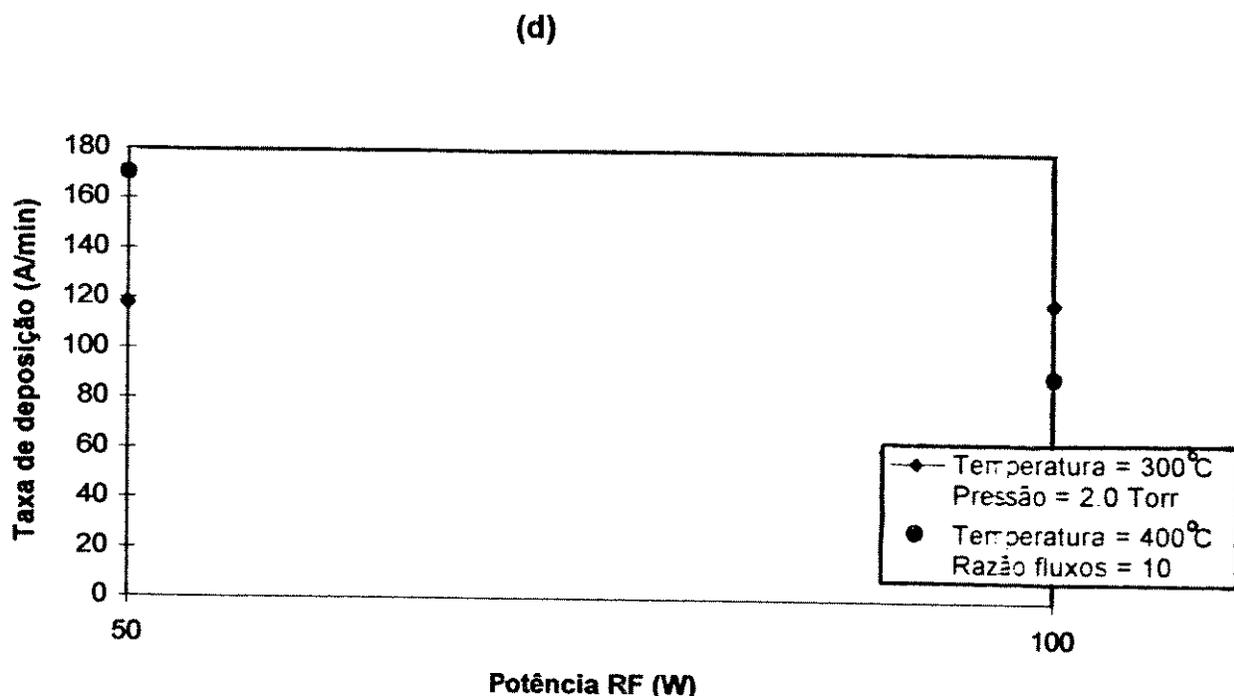


Figura 3.14. Taxa de deposição em função dos parâmetros de processo com mistura de SiH_4 e O_2 . a) temperatura, b) pressão, c) razão fluxo de SiH_4 e O_2 e d) potência de RF.

Através destas figuras e curvas similares para outras condições, é observado que a taxa de deposição aumenta com o aumento da temperatura (3.14 a). Este é um comportamento do tipo Arrhenius com uma energia de ativação positiva, indicando um processo limitado por reação. Entretanto, taxas de deposição em temperaturas iguais a 600 °C, apresentam uma pobre reprodutibilidade e um efeito memória. Isto pode ser explicado pelo fato de que em temperaturas maiores, pode ocorrer um aquecimento das partes internas, (isto é, unidade distribuidora de gás, câmara de plasma remoto, suporte de amostras), da câmara. Quando estas partes são aquecidas, transferem energia para o gás, induzindo à ocorrência de reações na fase do gás, ou reações homogêneas, reduzindo a reação na superfície da amostra e a taxa de deposição.

Uma reação heterogênea nestas superfícies aquecidas pode também ser uma fonte de depleção das espécies reativas e ser uma segunda causa da redução na taxa de deposição sobre a amostra.

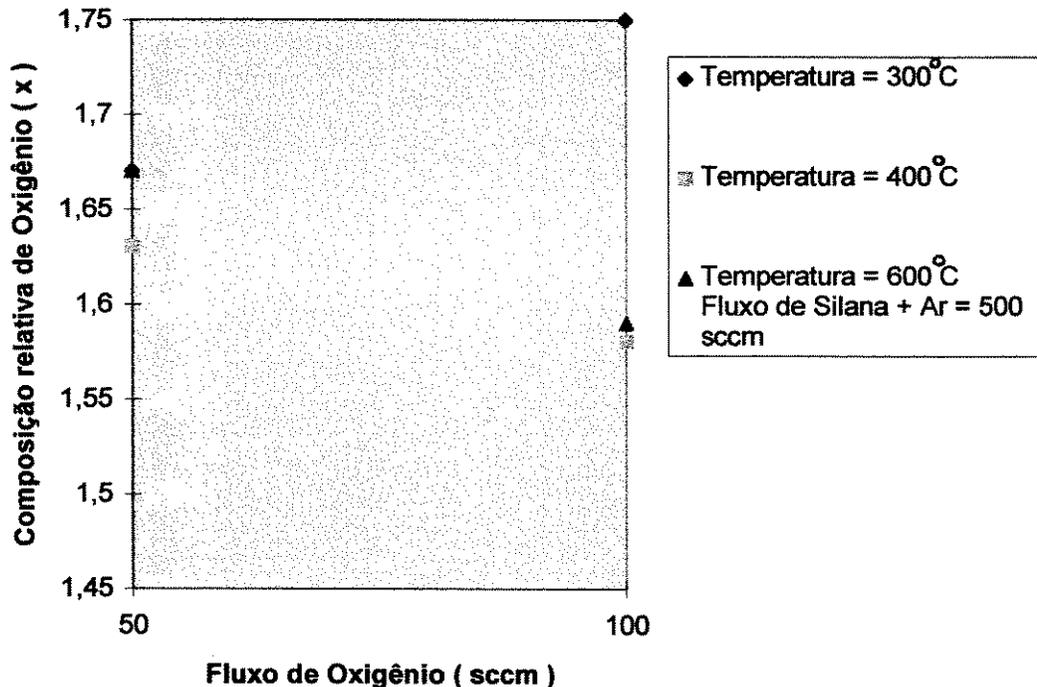
Um aumento da pressão total (figura 3.14 b) resulta em um aumento da taxa de deposição. Este é um comportamento padrão, uma vez que a reação é proporcional à concentração de espécies reativas na superfície.

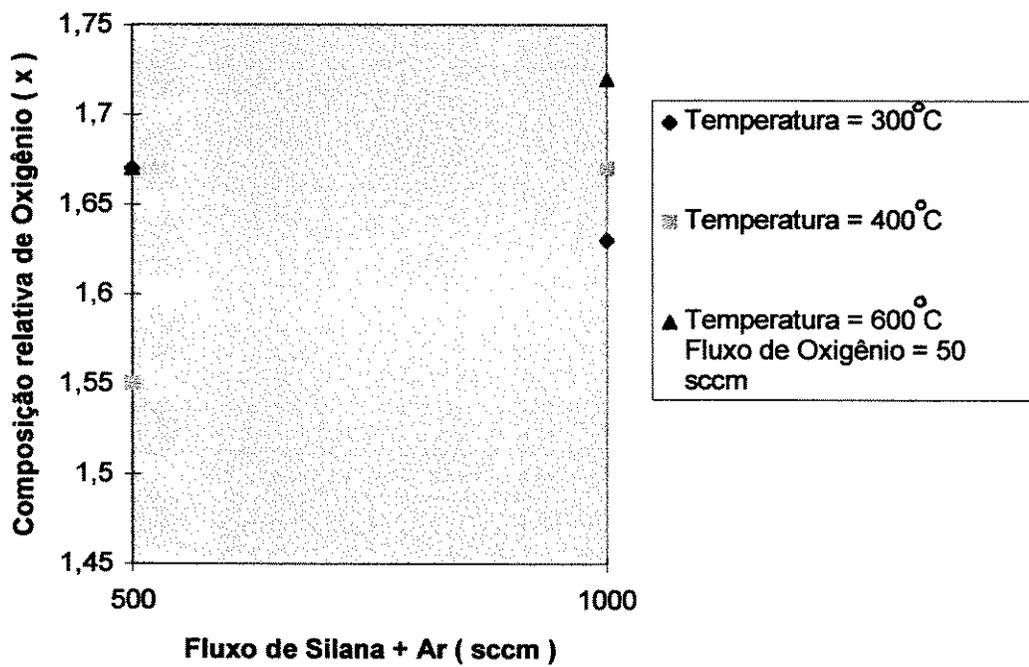
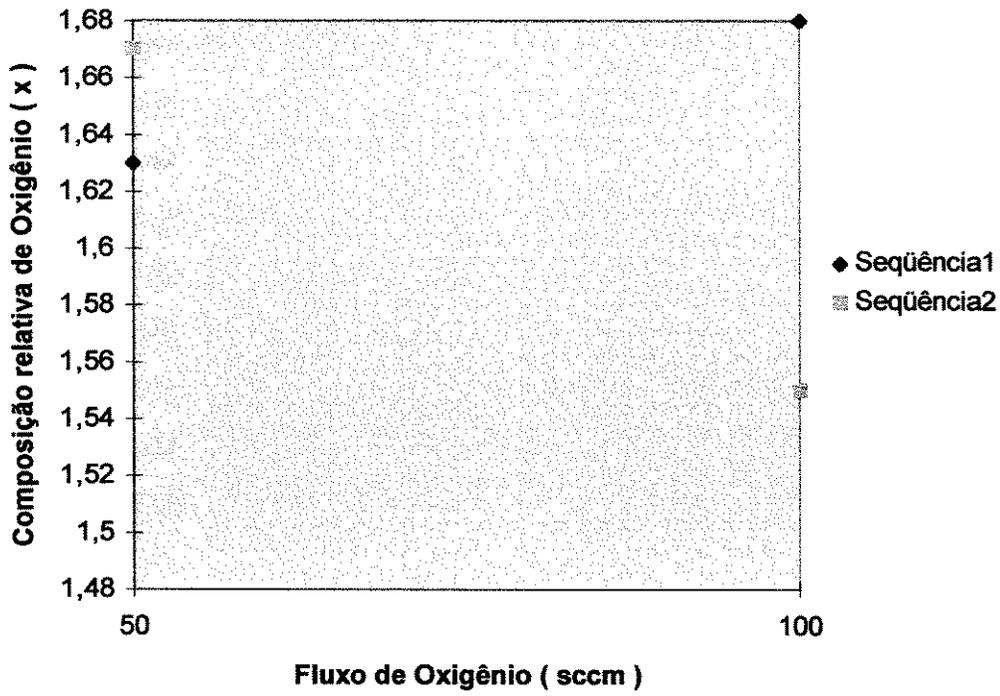
A razão entre o fluxo de silana e o fluxo de oxigênio, dentro da faixa usada (figura 3.14 c), não causa muita influência sobre a taxa de deposição para o caso do oxigênio ser utilizado como gás oxidante.

Entretanto, com o aumento da potência de RF, um decréscimo da taxa de deposição é observado, especialmente para altas temperaturas (3.14 d). Este comportamento não é padrão. Com o aumento da potência, há um aumento na densidade de espécies excitadas, isto deveria resultar no aumento da taxa de reação. Todavia este fato, pode resultar também no aumento da taxa de reação na fase do gás, aumentando o número de espécies reativas depletadas da superfície do substrato, e diminuindo a taxa de deposição. Este efeito é maior nos casos em que uma temperatura mais elevada é usada, como explicado anteriormente.

Um índice de refração igual a 1,46 indica um filme estequiométrico. Índices de refração maiores que o valor estequiométrico, está associado à um filme rico em silício, enquanto que índices de refração menores que 1,46 representam um filme poroso^[38].

Os melhores valores para os índices de refração, são verificados quando se emprega fluxos intermediários de gases. Para uma mistura rica em silana, em geral, obtém-se um índice maior que 1,46, enquanto que valores menores são obtidos para misturas ricas em oxigênio.





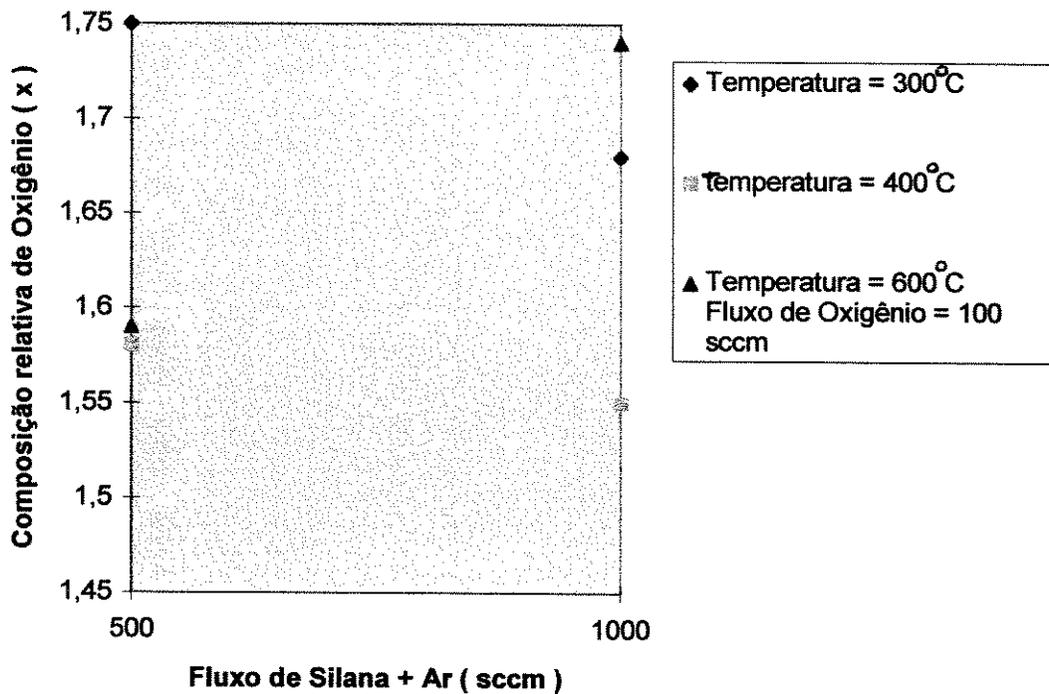


Figura 3.15. Estequiometria do filme em função dos fluxos de silana e oxigênio.

Os gráficos da figura 3.15, referem-se a composição relativa de oxigênio (x), ou estequiometria, obtidas pela técnica FTIR como função dos fluxos de O_2 e SiH_4 respectivamente.

Na maioria dos casos, uma melhor estequiometria no filme ($x=2,00$) é verificada, à medida que a razão entre os fluxos de silana e oxigênio é maior. Este resultado concorda com os valores obtidos para o índice de refração.

Nas medidas por espectroscopia RBS, obteve-se os espectros de cinco amostras. Entretanto, como os espectros das amostras são muito parecidos, apenas o espectro de uma das amostras é mostrado, figura 3.16. O valor da composição relativa de oxigênio (x) dos filmes de óxido de silício foram obtidos a partir do espectro RBS. O cálculo da estequiometria é feito com o auxílio de um programa de computador que se encontra na Universidade de São Paulo, no Laboratório de Sistemas Integráveis.

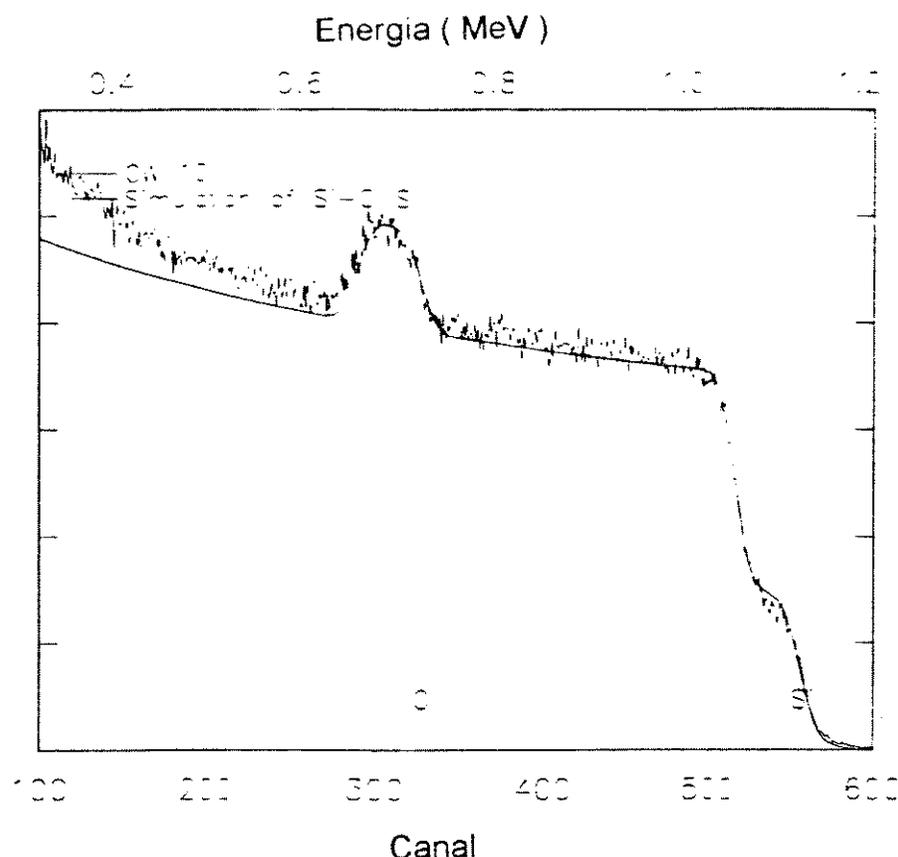


Figura 3.16. Espectro RBS de uma lâmina (amostra 03).

Os filmes das cinco amostras apresentaram uma estequiometria maior que 2.0, como indicado na tabela 3.4.

Os valores da estequiometria destes cinco filmes foram comparados com os valores obtidos a partir de Espectroscopia de Infravermelho - FTIR.

Tabela 3.4. Valores de estequiometria SiO_x obtidos por RBS e FTIR.

Amostras	Valor de x por RBS	Valor de x por FTIR
03	2.2	1.67
04	2.0	1.67
10	2.1	1.59
12	2.4	1.68
23	2.25	1.68

Pode-se perceber claramente através dos dados mostrados na tabela acima, que existe uma grande diferença entre a estequiometria dos filmes obtidos a partir das duas técnicas. Todavia, os valores da estequiometria dos filmes obtidos a partir da técnica RBS são mais confiáveis, pois, existe um

erro de $\pm 0,23$ associado a cada medida feita por FTIR, já que o cálculo da estequiometria é feito a partir de uma dada curva de calibração^[29].

O valor do estresse apresentado na tabela (3.3) é calculado com o auxílio das equações mostradas no item anterior.

A figura 3.17, mostra um gráfico da medida da deflexão (μm) de uma lâmina ao longo de seu diâmetro, após a deposição.

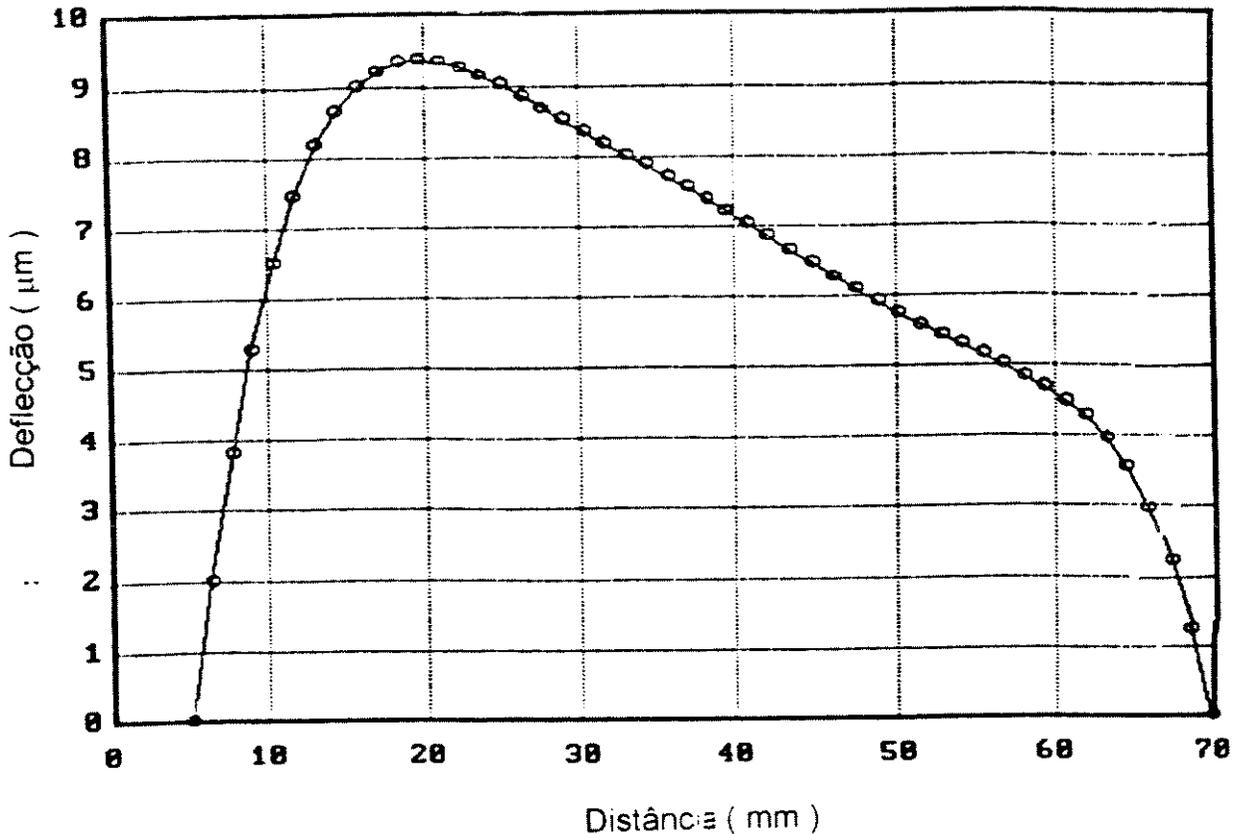


Figura 3.17. Ilustração do estresse apresentado por uma das lâminas depositadas.

A distância citada acima representa a faixa sobre a lâmina em que foram coletados os dados. É exibida a deformação sofrida pelo substrato após a deposição do filme ($R = -50,456$) e ainda o valor máximo de "estresse" na amostra ($1,686\text{E}10$ dyne/cm², tensivo) que representa um valor excessivamente alto. Pode-se perceber que a deformação sofrida pelo substrato depois de depositado o filme foi grande^[39].

As condições de processo nas quais foi obtido o menor estresse foram: fluxo de $\text{SiH}_4 = 500$ sccm, fluxo de $\text{O}_2 = 100$ sccm, temperatura = 400°C , pressão = $2,0$ Torr e potência = 50 W.

Pequenos defeitos são observados frequentemente em filmes de SiO_2 através de um microscópio ótico. A densidade de defeitos é muito menor para as condições de deposição, nas quais não foram observadas a

presença de reações homogêneas, ou seja, em baixas temperaturas e potências de RF.

Para o cálculo da taxa de corrosão, subtrai-se do valor inicial da espessura do óxido, o valor da espessura após a corrosão, e divide-se este coeficiente pelo tempo de corrosão, como mostra a equação abaixo:

$$\text{TAXA DE CORROSÃO} = \frac{(\text{espessura inicial} - \text{espessura após corrosão})}{(\text{tempo de corrosão})}$$

Foi realizada uma classificação das diferentes taxas de corrosão da seguinte maneira:

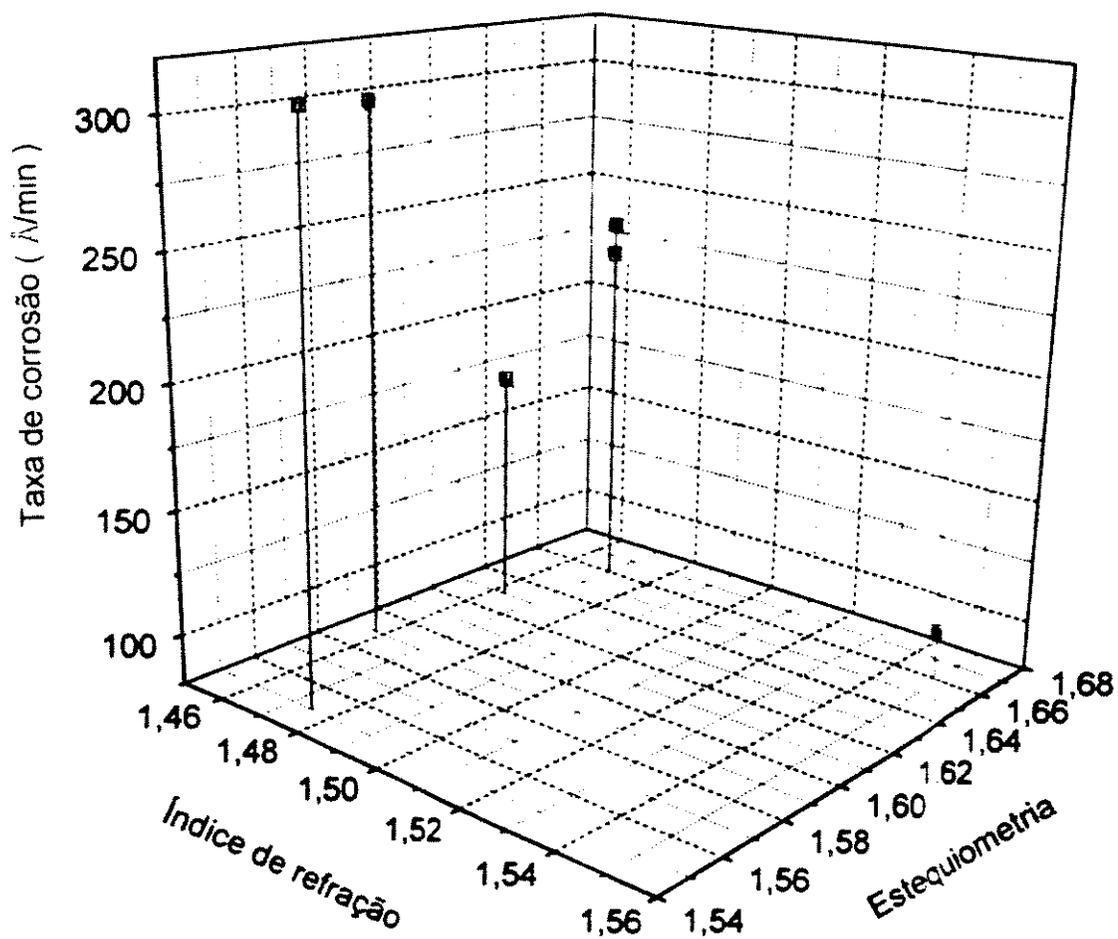
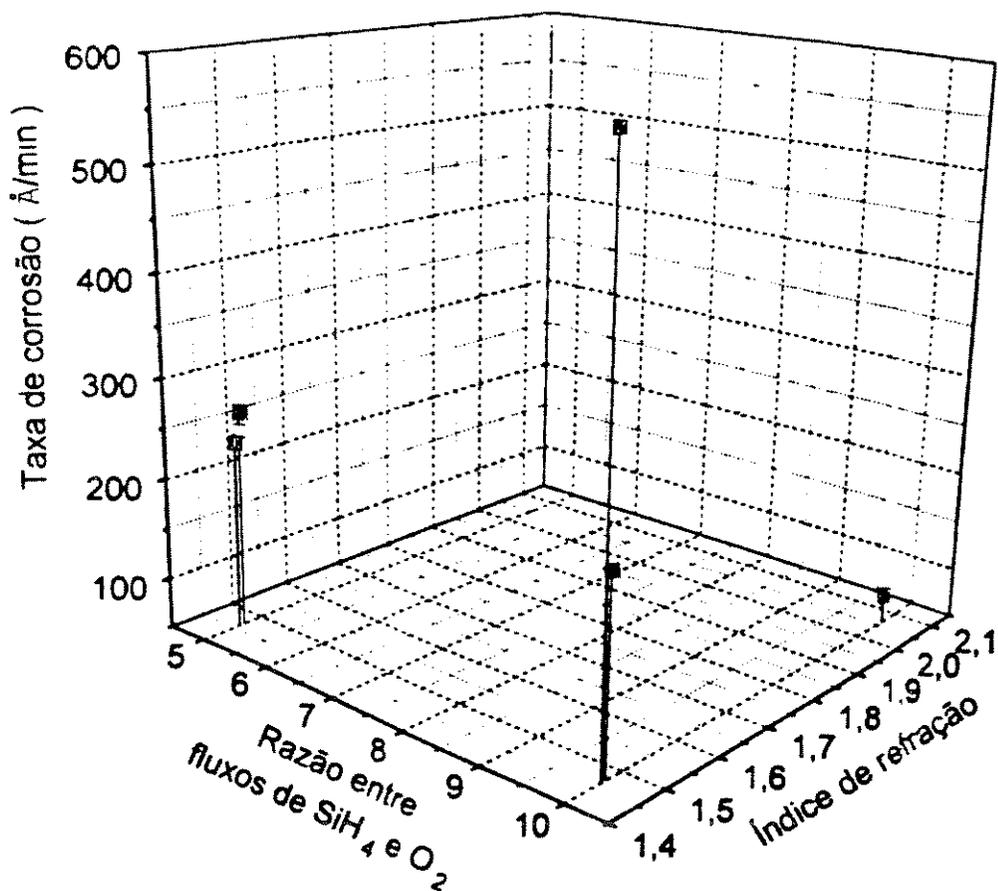
- (*) quando $0 < \text{taxa de corrosão} < 100 \text{ \AA}/\text{min}$
- (#) quando $100 \text{ \AA}/\text{min} < \text{taxa de corrosão} < 200 \text{ \AA}/\text{min}$
- (+) quando $200 \text{ \AA}/\text{min} < \text{taxa de corrosão} < 500 \text{ \AA}/\text{min}$
- (o) quando $500 \text{ \AA}/\text{min} < \text{taxa de corrosão} < 850 \text{ \AA}/\text{min}$

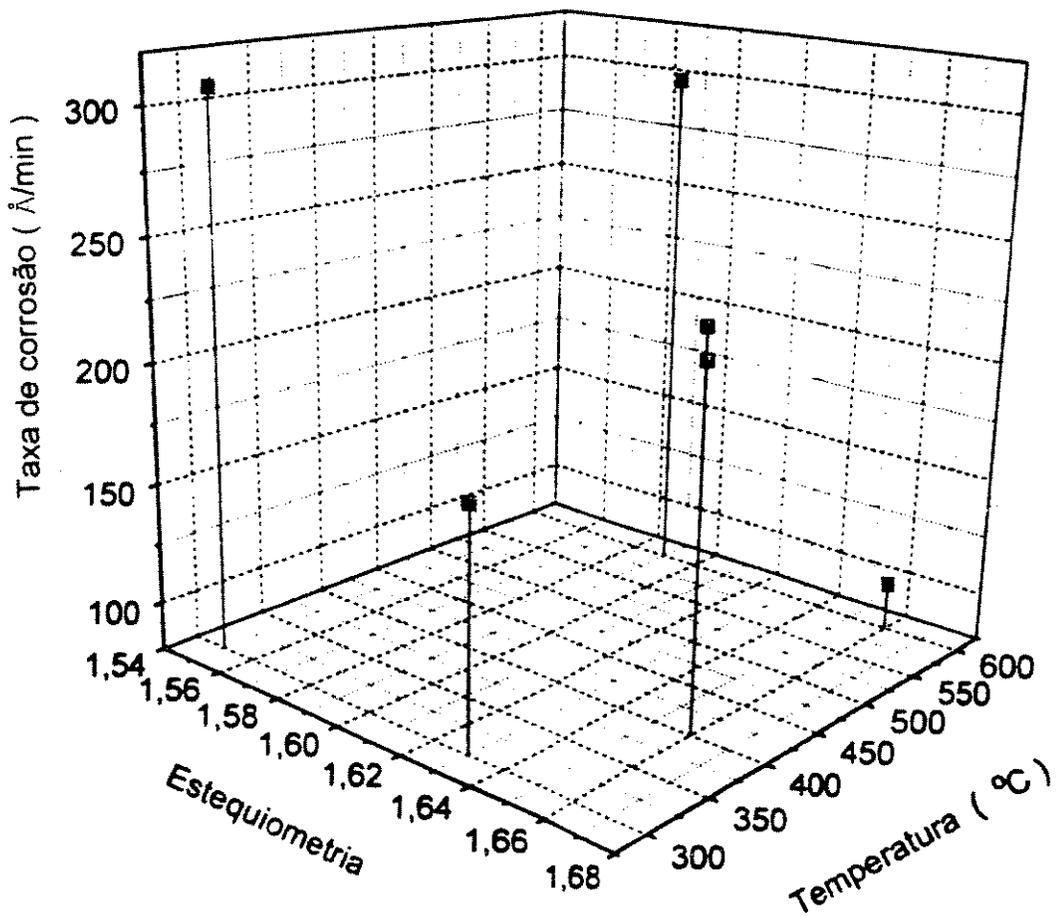
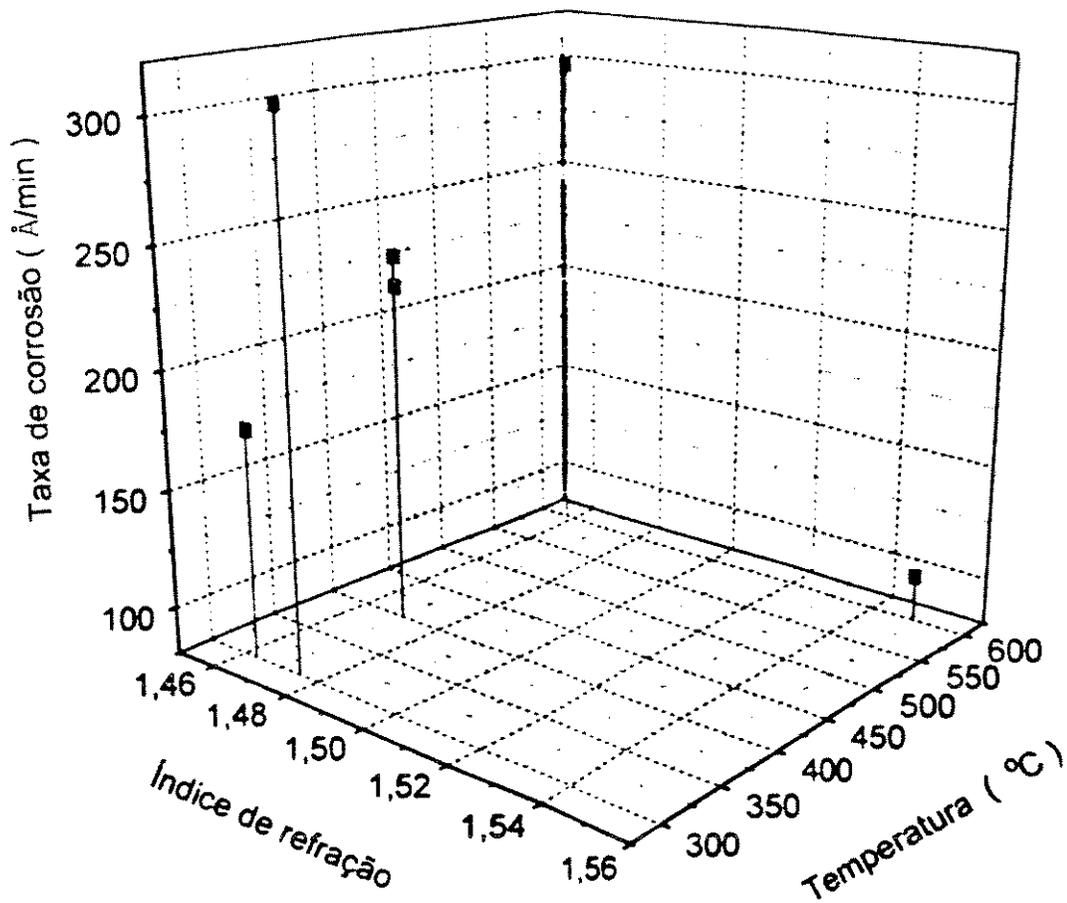
A tabela (3.5) abaixo, mostra a taxa de corrosão, tempo de corrosão, e a classe de taxa de corrosão(•) dada acima e as outras características dos filmes, já ilustradas anteriormente, de vinte e duas amostras nas quais foram realizadas a taxa de corrosão.

TABELA 3.5. Taxa de corrosão de 22 amostras.

Amostras	Taxa Corrosão (Å/min)	Tempo Corrosão (min)	(•)	SiH_4 / O_2	Temp. (°C)	Defeitos	Estequiometria (x)	η
01	176,56	2	#	20	300	A	1,63	1,463
02	140,63	2	#	10	400	B	1,55	1,468
06	154,13	2	#	10	300	A	1,63	1,472
09	196,19	2	#	10	400	B	1,55	1,464
15	738,95	5	o	10	600	C	1,56	1,412
18	78,83	3	*	10	400	B	1,63	2,062
19	589,19	4	o	10	600	B	1,67	1,464
21	298,25	2	+	05	600	B	1,59	1,458
24	667,11	5	o	10	600	B	1,74	1,765
26	99,65	2	*	10	600	C	1,66	1,549
27	82,75	2	*	20	600	B	1,66	1,461
28	235,94	2	+	05	600	A	1,68	1,461
32	307,30	2	+	05	300	B	1,55	1,475
33	234,94	2	+	10	300	B	1,55	1,472
35	224,75	2	+	10	400	B	1,66	1,470
36	237,06	2	+	20	400	B	1,66	1,470
37	246,43	2	+	05	400	A	1,63	1,469
38	692,53	4	o	10	400	C	1,72	1,553
39	833,55	2	o	20	600	B	1,65	1,617
40	628,71	5	o	10	600	C	1,73	1,620
43	645,21	6	o	10	600	B	1,56	1,477
44	265,38	3	+	05	300	A	1,63	1,469

Nota: (•) representa uma classificação de faixas de taxa de corrosão.





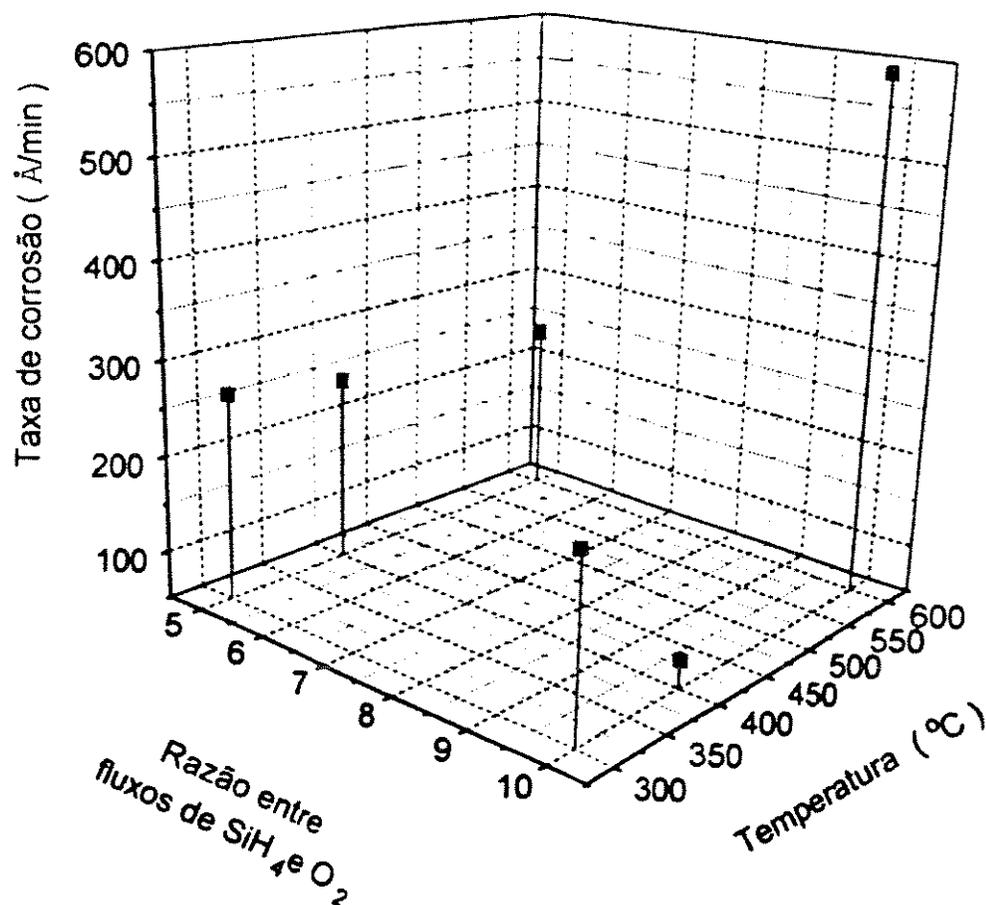


Figura 3.18. Taxa de corrosão como função das outras características das lâminas.

Os gráficos da figura (3.18), ilustram as taxas de corrosão como função da razão entre fluxos de SiH_4 e O_2 e índice de refração, taxa de corrosão como função do índice de refração e estequiometria, taxa de corrosão como função do índice de refração e temperatura, taxa de corrosão como função da estequiometria e temperatura, taxa de corrosão como função dos fluxos de SiH_4 e O_2 e temperatura, respectivamente.

Estes gráficos mostram uma diferença significativa entre os valores nas taxas de corrosão de uma amostra em relação à outra.

Em algumas lâminas, obteve-se um valor grande para esta taxa, enquanto que em outras este valor é extremamente baixo (compare por exemplo as amostras 43 e 26), além de valores intermediários.

Estas variações encontradas, estão relacionadas aos parâmetros de processo nas quais as lâminas foram inicialmente crescidas, como temperatura e fluxos de SiH₄ e O₂.

Ao relacionarmos as taxas de corrosão com as outras características das lâminas, percebemos que os filmes depositados a temperaturas mais elevadas apresentam taxas de corrosão maiores (entre 400 e 850 Å/min).

Altas temperaturas propiciam a uma maior ocorrência de reações homogêneas, devido ao aquecimento das partes internas da câmara de processos.

Além disso, em temperaturas mais elevadas, os resíduos incorporados nas paredes da câmara provenientes de muitas deposições se soltam e vão se incorporar ao filme, aumentando a quantidade de resíduos no filme e conseqüentemente aumentando a taxa de corrosão.

As melhores condições de deposição dos filmes de óxido de silício, são obtidas, de uma forma geral, quando se utiliza baixos valores de pressão, potência e temperatura.

Razão entre os fluxos de gases intermediário também é preferida.

Desta forma, melhores filmes de SiO₂, depositados a partir da combinação de silana e oxigênio são obtidos a partir das condições de deposição enunciadas abaixo:

Fluxo de SiH₄ (diluída em 98% Ar) = 500 sccm;
Fluxo de O₂ = 100 sccm;
Pressão de processo = 1,0 Torr;
Potência de RF = 50,0 W;
Temperatura de processo = 300 °C.

3.3.2. Filmes de SiO₂ depositados com SiH₄ + N₂O

Nas seis primeiras colunas da tabela 3.6 são ilustradas os parâmetros de processo no qual os filmes foram depositados. O tempo gasto em cada uma das deposições (que não é ilustrado na tabela) foi de 25 minutos.

As colunas restantes mostram as características de cada uma das amostras que serão analisadas separadamente.

TABELA 3.6. Parâmetros de processo e características das amostras.

* A = poucos, B = médio e C = muitos (número de defeitos)

T = Tensivo e C = Compressivo

AMOS- TRAS	TEMP. (°C)	PRES. (torr)	SiH_4 (sccm)	N_2O (sccm)	RAZÃO FLUXOS $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$	POT. (W)	DOTS *	(SiO_2)	η	ESTRES SE # ($\text{E}10\text{dyne}$ $/\text{cm}^2$)	TAXA CORR. ($\text{Å}/\text{min}$)	TAXA DEP. ($\text{Å}/\text{min}$)
01	300	2.0	1000	70	14.3	100	A	1.82	1.49	2.60 T	123.5	49.6
02	600	1.0	500	70	7.1	50	C	1.73	1.97	-1.40 C	32.5	68
03	300	1.0	500	70	7.1	100	A	1.92	1.49		420	104.8
04	600	1.0	500	70	7.1	100	C	1.90	1.49		188	79.4
05	300	1.0	500	70	7.1	50	A	1.67	1.48	-2.29 C	168	39.2
06	600	1.0	1000	70	14.3	50	A	1.74	1.48	-2.97 C		70.2
07	300	1.0	1000	70	14.3	100	C	1.73	1.47	-3.69 C	213	86.8
08	600	1.0	1000	70	14.3	100	A	1.90	1.44		114	166
09	300	1.0	500	140	3.8	50	A	1.73	1.48	-0.76 C	162	66.2
10	600	1.0	500	140	3.8	50	C	1.80	1.45		158	78
11	300	1.0	500	140	3.8	100	A	1.93	1.47		153.5	67.6
12	600	1.0	500	140	3.8	100	C	1.73	1.47		32.5	94.8
13	300	1.0	1000	140	7.1	50	A	1.74	1.48		101	78
14	600	1.0	1000	140	7.1	50	A	1.81	1.79		221	100.8
15	300	1.0	1000	140	7.1	100	B	1.73	1.34	-0.64 C	168.5	57
16	600	1.0	1000	140	7.1	100	A	1.88	1.53		272	97.6
17	300	2.0	500	70	7.1	50	A	1.80	1.48		91	62.8
18	600	2.0	500	70	7.1	50	B	1.81	1.47	1.03 T	129	127
19	300	2.0	500	70	7.1	100	B	1.88	1.46	-0.55 C	248.5	82.8
20	600	2.0	500	70	7.1	100	B	1.95	1.43		266	138.8
21	300	2.0	1000	70	14.3	50	B	1.73	1.49	-0.95 C	174	59.6
22	600	2.0	1000	70	14.3	50	B	1.82	1.55	-1.40 C	199	156.4
23	300	1.0	1000	70	14.3	50	B	1.80	1.47		181	86.6
24	600	2.0	1000	70	14.3	100	C	1.81	1.46		144	132
25	300	2.0	500	140	3.8	50	C	1.98	1.3	-1.43 C		82
26	600	2.0	500	140	3.8	50	B	1.95	1.55			107.4
27	300	2.0	500	140	3.8	100	C	1.87	2.22	1.61 T	137	81.6
28	600	2.0	500	140	3.8	100	C	1.96	1.45		126	74.4
29	300	2.0	1000	140	7.1	50	C	1.74	1.48	-0.21 C	153	86.4
30	600	2.0	1000	140	7.1	50	C	1.72	1.54	-0.69 C		15.2
31	300	2.0	1000	140	7.1	100	B	1.95	1.46		179	88
32	600	2.0	1000	140	7.1	100	B	1.90	1.46		119	40.4
33	300	1.5	750	105	7.1	75	C	1.82	1.47	-1.75 C		74
34	450	1.5	750	105	7.1	75	B	1.66	1.51		122	85.6
35	450	1.5	750	105	7.1	50	A	1.73	1.48	-4.09 C	151.5	79
36	450	1.5	750	105	7.1	100	B	1.68	1.46	0.89 T		34
37	450	1.5	500	105	4.8	75	C	1.73	1.46	0.48 T	104.5	85.2
38	450	1.5	1000	105	9.5	75	B	1.68	1.47	-0.34 C	252	70
39	450	1.5	750	70	10.7	75	B	1.72	1.45	-1.90 C	126	102
40	450	1.5	750	140	5.4	75	B	1.71	1.53	0.89 T	380	106.4
41	450	1.0	750	105	7.1	75	A	1.65	1.52		231	127.2
42	450	2.0	750	105	7.1	75	B	1.73	1.46	1.16 T		32
43	450	1.5	750	105	7.1	75	C	1.89	1.49	-0.86 C	146.5	70.4

As figuras 3.19, 3.20 e 3.21 mostram a dependência da taxa de deposição como função da razão entre o fluxo de gases ($\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$), pressão e potência de RF, respectivamente.

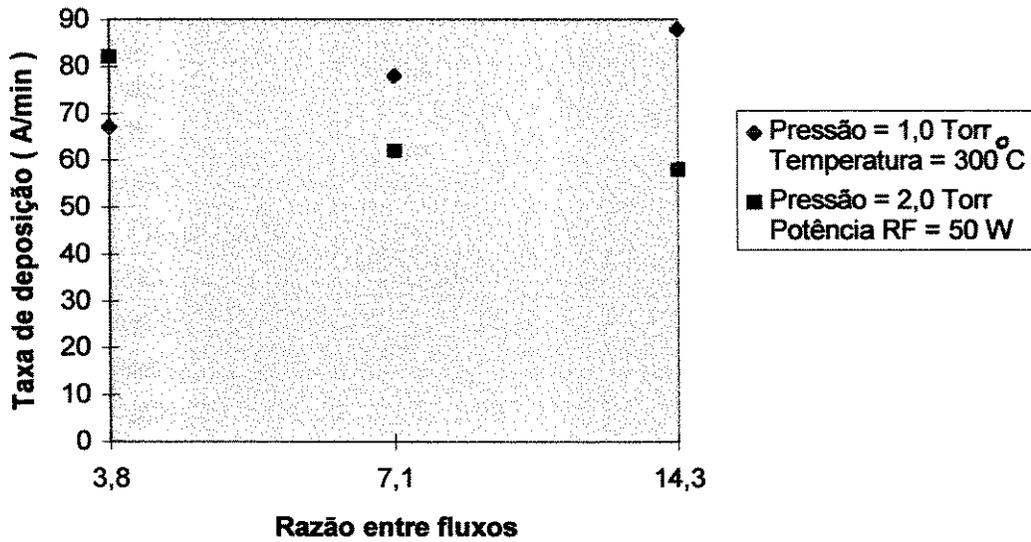


Figura 3.19. Taxa de deposição em função da razão entre os fluxos ($\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$).

(b)

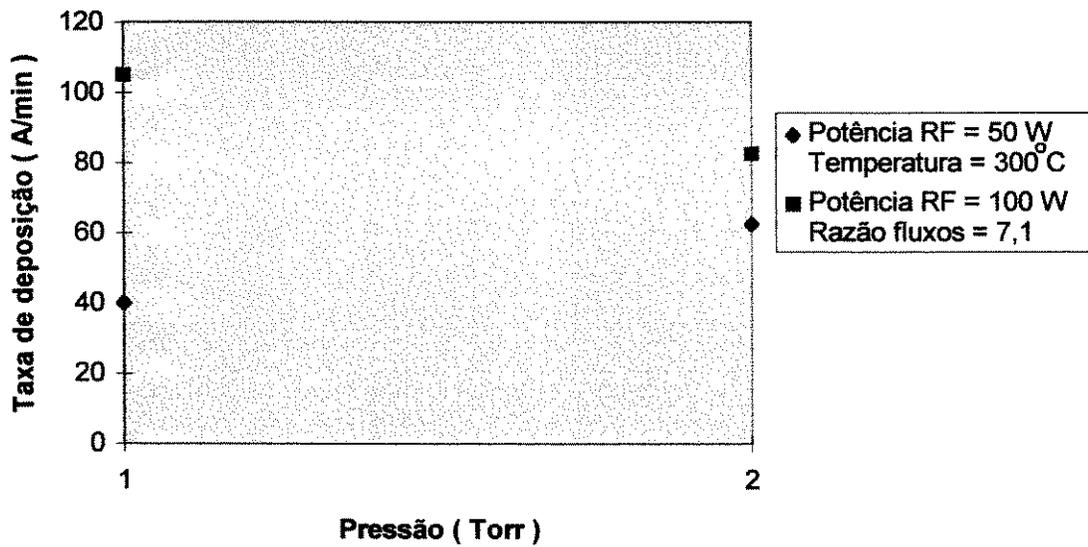


Figura 3.20. Taxa de deposição como função da pressão na câmara.

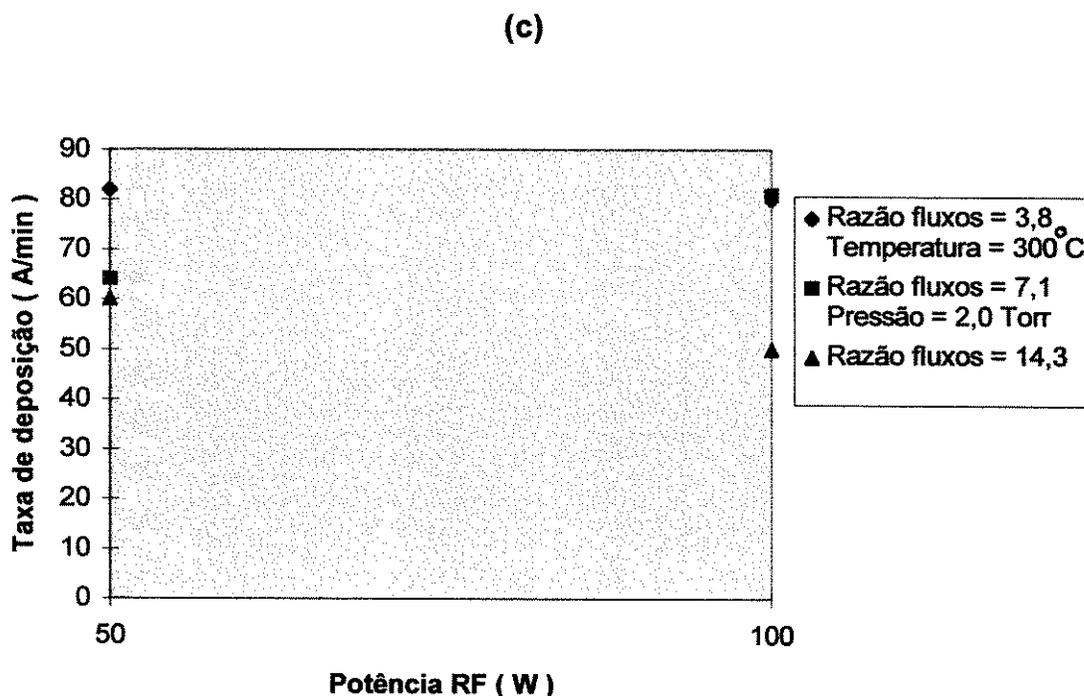


Figura 3.21. Taxa de deposição com função da potência de RF.

A dependência da taxa de deposição como função da razão entre os fluxos de gases, apresenta um comportamento complexo dependendo dos outros parâmetros (figura 3.19). Em pressões menores (1,0 torr) verifica-se que o fluxo de silana é o fator limitante na reação. Quanto maior o fluxo de silana com relação ao fluxo de óxido nítrico, maior a taxa de deposição. Contudo, quando se emprega pressões maiores (2,0 torr) o fator limitante na reação passa a ser o fluxo de óxido nítrico.

A figura 3.20, mostra que a taxa de deposição tem comportamentos diferentes dependendo da potência utilizada. A uma potência igual a 50 W, observa-se que a taxa aumenta com a pressão, que é um comportamento padrão, uma vez que a taxa de reação é proporcional à concentração de espécies reativas na superfície, mas quando se eleva a potência a um valor de 100 W observa-se que ocorre um decréscimo na taxa de deposição. Tal fato pode ser atribuído ao aumento do efeito de reações homogêneas com a pressão, que acontecem mais facilmente em altas potências quando as espécies oxidantes estão no estado excitado.

A potência parece não ter grande influência na taxa de deposição. Um pequeno decréscimo na taxa de deposição é observado quando são usados pequenos (3,8) ou grandes (14,3) razões de fluxo de gases (figura 3.21).

Todavia, para razões intermediárias (7,1) ocorre um aumento na taxa de deposição com a potência. Isto indica que o aumento no

número de espécies excitadas geradas pelo aumento da potência tem maior contribuição para a ocorrência de reações homogêneas quando estas espécies estão em excesso (alta razão entre fluxos) ou falta (baixa razão entre fluxos).

O comportamento da taxa de deposição como função da temperatura é padrão, ou seja, sempre ocorre um aumento da taxa com a temperatura. Além disso, o problema da deposição em altas temperaturas, mencionado na análise dos filmes de óxido de silício depositados com o uso de O_2 , também é verificado nesta série de deposições.

O índice de refração dos filmes é diretamente influenciado pelo parâmetros de processo. A potência e a pressão, são os dois parâmetros que mais influenciam nas características do índice. Tanto a potência quanto a pressão quando aumentadas, possibilitam melhores valores do índice de refração independentemente dos outros parâmetros.

Os filmes desta série de deposições apresentam um valor médio para a composição relativa de oxigênio igual a 1,82.

A tabela abaixo, mostra os valores médios de composição relativa de oxigênio nos filmes (x), relacionados com os índices de refração (η).

Tabela 3.7. Índices de refração e estequiometria média.

η	$x (\pm 0,23)$
< 1,46	1,86
= 1,46	1,81
> 1,46	1,78

Estes dados mostram que os óxidos cujo índice de refração são menores que 1,46 (indicando assim um filme poroso)^[38] apresentam uma estequiometria mais próxima de 2,0. Isto vem mostrar que apesar destes óxidos não serem perfeitamente estequiométricos, existe a coerência entre estas duas características que indicam maior quantidade de oxigênio incorporado ao filme se comparados com os outros índices de refração e estequiometria exibidas na mesma tabela. Índices de refração maiores que o padrão indicam filmes ricos em silício, ou seja, filmes com menor incorporação de oxigênio. Este fato pode ser comprovado quando se observa o valor de $x = 1,78$ na tabela que também indica uma falta de O_2 na composição do filme.

Os valores de esquiometria (SiO_x) na tabela 3.6, foram obtidos com o auxílio do valor do número de onda ($= 1/\lambda$) do pico principal de um espectro de absorção (obtido em um equipamento de espectroscopia de infra vermelho) e uma dada curva de calibração^[28,29]. Existe uma incerteza quanto ao valor absoluto obtido devido à alta dispersão incluída na curva de calibração. Medidas por Rutherford Backscattering (RBS), indicam valores estequiométricos melhores (mais próximos de 2,0), além disso a técnica é mais confiável.

À medida que a razão entre os fluxos de gases diminui, nota-se que o valor da composição do filme aproxima-se de 2,0. Na condição em que a razão entre os fluxos é igual a 3,8, ou seja, fluxo de silana igual a 500 sccm e fluxo de óxido nitroso igual a 140 sccm encontra-se uma estequiometria no melhor dos casos de 1,94. Um aumento na razão implica em grande quantidade de silana na reação, conseqüentemente o fluxo de óxido nitroso é baixo, propiciando em um filme rico em silício, reforçando assim a utilização de razões de fluxo mais baixas.

Um outro parâmetro que influencia a estequiometria do filme é a potência. Com a sua diminuição consegue-se filmes mais estequiométricos.

Assim como os dois parâmetros anteriores, a temperatura parece influenciar a composição do filme que se aproxima do valor ideal com a diminuição da temperatura.

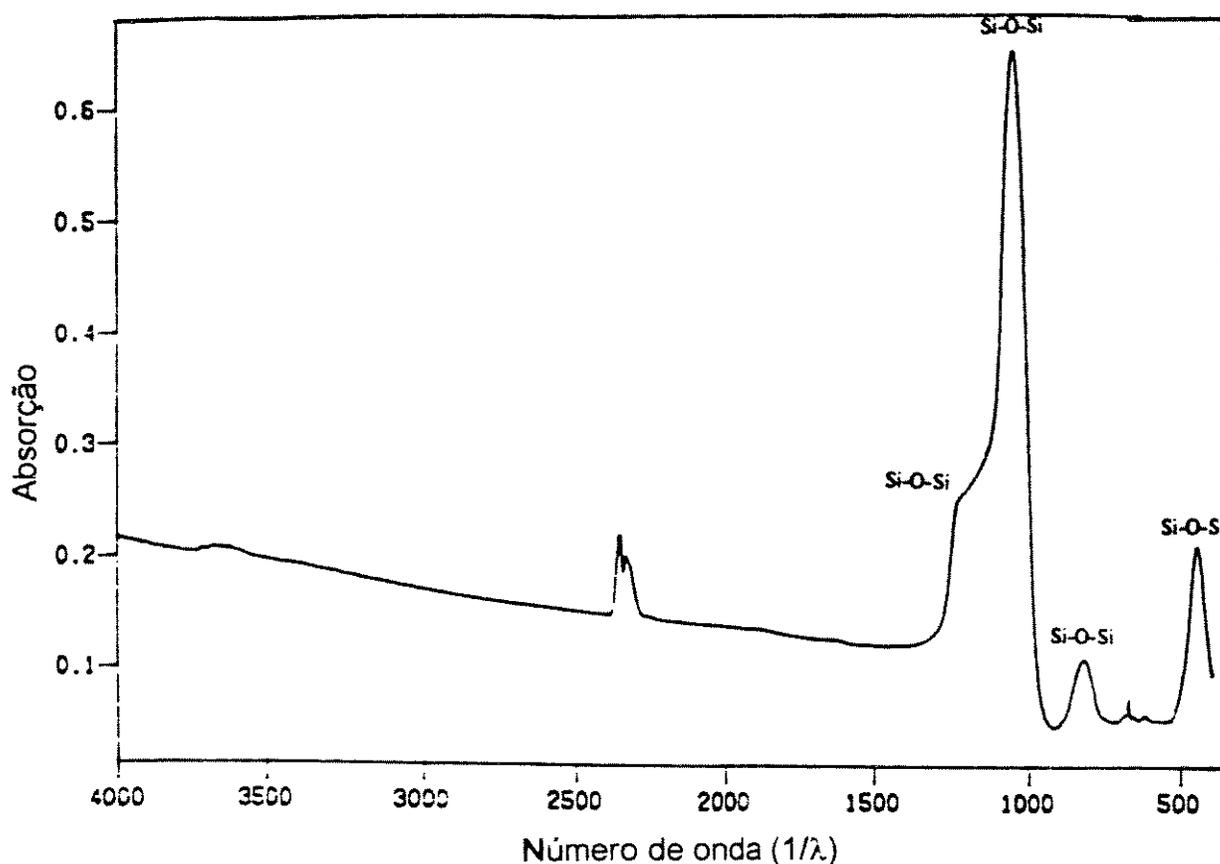


Figura 3.22. Absorção como função do número de onda.

A figura 3.22 mostra os três picos principais do espectro de absorção de uma lâmina. Pode-se notar que não ocorreram a incorporação de grupos SiOH, SiH ou nitrogênio neste filme, assim como em todo o restante das lâminas desta série de deposição. Este fato vem reforçar o emprego da técnica RPECVD que tem como uma das características principais a baixa incorporação de hidrogênio nos filmes se comparado com a técnica PECVD^[6].

A coluna **defeitos** mostra a classificação feita de acordo com o número de “dots” (pontos) observadas na superfície da lâmina (A corresponde a densidade mínima). Embora tenha sido utilizado nesta série as mesmas letras que na classificação anterior, notou-se que o número destes pontos é muito menor, ou seja, a letra C nesta série corresponde a letra A da primeira série.

Quando se aumenta a pressão na câmara, ocorre um aumento na quantidade de lâminas com maior número de defeitos. Com o aumento da pressão temos uma maior concentração de espécies reativas no interior da câmara e com isto um aumento na quantidade de reação homogênea (reações ocorridas na fase gasosa) fazendo com que ocorra: a) uma diminuição na taxa de deposição e b) aumento da incorporação de partículas ou defeitos no filme.

A razão entre os fluxos de gases parece afetar a presença dos “dots”. Observa-se que diminuindo esta razão, aumenta-se o número de lâminas com menos defeitos.



Ou seja, uma alta razão de SiH_4 favorece a reação homogênea, aumentando a densidade de ‘dots’.

Os valores de estresse verificados nesta série de deposições são altos se comparados com valores da literatura ^[39] que apresenta números da ordem de 10^9 dina / cm^2 .

Em aproximadamente 70% das lâminas o estresse medido foi do tipo tensivo, com um valor médio maior que os casos onde o estresse foi compressivo.

A taxa de corrosão não apresenta um comportamento padrão com relação ao fluxo de N_2O . Quanto menor o índice de refração do filme, maior a taxa de corrosão. Índices de refração maiores representam baixa incorporação de oxigênio nos filmes, ou ainda corresponde a baixo fluxo de N_2O com relação ao fluxo de silana. Desta forma pode-se constatar novamente a necessidade de se utilizar razões entre os fluxos de silana e óxido nitroso intermediárias a fim de não se obter taxas de corrosão muito altas ou filmes porosos.

Melhores filmes de SiO_2 , obtidos a partir da combinação de silana e óxido nitroso podem ser resumidos através das condições de processo enunciadas abaixo:

Fluxo de SiH_4 (diluída em 98% Ar) = 500 sccm;

Fluxo de N_2O = 70 sccm;

Pressão de processo = 1,0 Torr;

Potência de RF = 50,0 W;

Temperatura de processo = 300 °C.

3.3.3. Comparação entre filmes de SiO_2 depositados com O_2 e N_2O .

Esta comparação leva em conta os dados apresentados nos itens 3.3.1. e 3.3.2. que trataram das séries de deposições dos filmes utilizando-se o oxigênio e óxido nitroso.

A taxa de deposição dos filmes crescidos com o segundo gás (N_2O) é menor com relação aos filmes da primeira série, aproximadamente a metade.

Embora isto seja uma desvantagem, existem alguns pontos positivos como por exemplo a melhor uniformidade do filme, mostrando ser menos dependente dos parâmetros de processo. Além disso, a estequiometria destes filmes são melhores.

O número de "dots" em cada série de deposição é diferente. A quantidade destes defeitos incorporados em cada filme esta diretamente relacionado aos parâmetros de processo.

Os filmes de óxido depositados a partir da reação do oxigênio e a silana, apresentaram uma quantidade de defeitos muito superior. Os filmes que depositados com óxido nitroso apresentaram uma incorporação de defeitos muito menor que os filmes da outra série.

Os índices de refração das duas séries são bem parecidos, o que mostra que a influência das condições iniciais de processo sobre o índice de refração é a mesma independente do gás empregado.

Nas duas séries de deposições não foram detectados grupos OH por FTIR. A tabela 3.8 abaixo, resume estas características bem como as outras medidas. Estes valores são médios.

Tabela 3.8. Características dos dois gases oxidantes.

Características médias	O_2	N_2O
Taxa de deposição (T=300 °C)	200 Å/min	≅ 100 Å/min
Uniformidade	52 / 78 %	65 / 96 %
Estequiometria	≅ 1,70	≅ 1,82
Densidade de dots	>	<<
Grupos SiOH, SiH ou N	não	não
Índice de refração	1,465	1,469
Taxa de corrosão	≅ 200 Å/min	≅ 170 Å/min
Estresse (tensivo)	≅ $1,4 \times 10^{10}$ dina/cm ²	≅ $1,2 \times 10^{10}$ dina/cm ²

* A uniformidade foi calculada com o auxílio da equação abaixo:

$$U (\%) = \{ 100 - [(V/M) * 100] \} \quad (34)$$

onde: V = variância,
M = média dos valores da espessura (50 pontos diferentes).

Na obtenção dos valores de uniformidade mostrados à esquerda na tabela (52 e 65%), foram consideradas as medidas de espessura em toda a superfície da amostra, inclusive nos pontos próximos as bordas. Já a uniformidade à direita na tabela (78 e 96%), foi obtida com a retirada de 10% das medidas de espessura. Estes valores de espessura desprezados se encontravam próximos a borda da amostra.

3.4. Referências

- [1]. A. Sherman, "Chemical Vapor Deposition for Microelectronics", Noyes Publications, 1987.
- [2]. S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon processing for the VLSI Era", vol. 1, Lattice Press, 1986.
- [3]. R. L. Jackson, J. E. Spencer, J. L. McGuire and A. M. Hoff, "Afterglow Chemical Vapor Deposition of SiO₂", Sol. St. Tech., p. 107, apr 1987.
- [4]. R. Iyer, R.R. Chang and D. L. Lite, "The Growth and in situ characterization of Chemical Vapor Deposited SiO₂", Journal of Chrystal Growth, vol 83, p. 290, 1987.
- [5]. G. Lucovsky and D. V. Tsu, "Plasma Enhanced CVD: Differences between direct an remote plasma excitation", J. Vac. Sci. Technol. A5(4), p. 2231, 1987.
- [6]. G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin and R. J. Markunas, "Deposition of Silicon Dioxide and Silicon Nitride by remote plasma Enhanced CVD", J. Vac. Sci. Technol., A4(3), p. 681, 1986.
- [7]. D.V. Tsu and G. Lucovsky, "Silicon Nitride and Silicon Diimide growth by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", J. Vac. Sci. Technol., A4(3), p. 480, 1986.
- [8]. M. C. Ozturk, F. Y. Sorrell and J. J. Wortman, "Manufacturability issues in rapid thermal CVD", IEE Trans. on Semic. Manuf., vol. 4, n° 2, p. 155, 1991.
- [9]. Y. I. Nissim, J. R. Regolini, D. Bensahel and G. Post, "Deposition of silicon dioxide layers on InP by flash CVD for MISFET applications", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 126, 1988.

- [10]. W. Thing, P. C. Li, G. Q. Lo, L. Lee and D. L. Kwong, "Metal Oxide semiconductor characteristics of rapid thermal CVD SiO₂ gate dielectrics", *Sol. State Elect.*, vol. 34, n° 4, p. 385, 1991.
- [11]. E. Kodeba, M. Kellam and C. M. Osburn, "Rapid thermal annealing of low temperature CVD oxides", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n° 6, p. 1846, 1991.
- [12]. M. Sanganeria, D. T. Grider, M. C. Ozturk and J. J. Wortman, "Rapid thermal Chemical Vapor Deposition of in situ boron doped polycrystalline Si_xGe_{1-x}", *J. Elect. Materials*, vol 21, p. 61, 1992.
- [13]. X. Ren, M. C. Ozturk, J. J. Wortman, C. Blat and E. Niccolian, "A comparison of MOS gate structures formed by depositing polycrystalline Si on thin oxides using conventional LPCVD and rapid thermal CVD", *J. Elect. Materials*, vol.20, p. 251, 1991.
- [14]. J. C. Liao, J. L. Crowley and T. I. Kamins, "Chemical Vapor Deposition of polycrystalline silicon in a rapid thermal processor", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 146, 1989.
- [15]. L. F. T. Kwakman, W. J. C. Vermeulen and E. H. A. Granneman, "In situ plasma etching as a tool for reproducible tungsten CVD", *Workshop on tungsten and other refrac. Met. for VLSI App.*, proceedings, 1986.
- [16]. T. Hsu, B. Anthony, R. Qian, J. Irby, D. Kinosky, A. Mahajan, S. Benerjee, C. Magee and A. Tasch, "Advances in remote plasma enhanced CVD for low temperature in situ H₂ plasma clean and Si and Si_{1-x}Ge_x epitaxy", *J. Elect. Mat.*, vol. 21, p. 65, 1992.
- [17]. T. Arakawa, H. Fukuda and S. Ohno, "Novel hydrogen annealing for forming SiO₂ film by rapid thermal processing", *IEEE Elect. Dev. Let.*, vol. 12, p. 66, 1991.
- [18]. MKS Instruction manual, type 2259C, Mass flow controllers.
- [19]. J. F. Gibbons, L. D. Hess, T. W. Singmon eds, "Laser and Electron beam solid interactions and materials processing", *Mat. Res. Soc. Proc. 1*, North Holland, 1981.
- [20]. J. C. C. Fan, N. M. Johnson eds, "Energy beam solid interactions and transient thermal processing", North Holland, 1984.
- [21]. M. Kawano, Tese de Mestrado, LSI - EPUSP, São Paulo, Brasil, 1988.
- [22]. Chih-Shih Wei, "Rapid thermal annealing of transition metal silicides", Tese de doutorado, Universidade da Pensilvânia, 1986.

- [23]. C. Hill, S. Jones, D. Boys, "Rapid thermal annealing - theory and practice", Proc. Red. Therm. Proces. for ULSI", Plenum Press, Nato ASI Series, vol. 207, 1988.
- [24]. T. Sato, Japan Journal Applied Physics, vol. 6, p. 339, 1967.
- [25]. J. E. J. Schmitz, J. L. G. Suijker and M. J. Buiting, "Wafer temperature in cold wall reactors", Phillips Research Laboratories, Netherlands, MRS IV, p. 211, 1989.
- [26]. B. R. Pelly, "Thyristors phase controlled converters and cyclonverters, operation", Control and performance, New York, John Wiley and Sons, 1971.
- [27]. Eugene Butkov, "Física Matemática", Ed. Guanabara, 1988.
- [28]. E. Kobeda, M. Kellam and C.M. Osburn, "Rapid Thermal annealing of low temperature CVD oxides", J. Electrochemical Soc., vol. 138, nº 6, p.1846, 1991.
- [29]. M. Nakamura, Y. Mochizuki and K. Usami, "Infrared, Raman and X-Ray diffraction studies on silicon oxide films formed from SiH₄ and N₂O Chemical Vapor Deposition", J. Electrochemical Soc., p.482, 1985.
- [30]. W. K. Chu, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, 1978.
- [31]. J. W. Mayer et al., "Backscattering analysis with ⁴He ions", p. 333, 1977.
- [32]. G. A. Bootsma, F. Mayer, Ellipsometry in the sub-monolayer region", Surf. Sci., vol. 14, p. 52 - 76, 1969.
- [33]. R. M. R. Azzan, N. M. Bashara, "Ellipsometry and light", Amsterdam, North - Holland, 1977.
- [34]. B. O. Seraphin (Ed), "Optical properties of solids: New developments", North - Holland Pub. Comp., 1976.
- [35]. F. A. Jenkins, H. E. White, "Fundamentals of optics", McGraw-Hill, 3- ed, ch. 24, 1957.
- [36]. Tencor Instruments. "Tencor FLX-2410 thin film measurement", Mountain View, 1993. (User manual # 248614 - 27).
- [37]. Tencor Instruments. "Linear thermal expansion coefficient and biaxial modulus", Mountain View, 1993. 4p.(Film stress applications note #3).
- [38]. S. M. Sze, editor, "VLSI Technology", McGraw Hill, p. 119, 1984.

[39]. Bharat Bhushan and S.P. Murarka. "Stress in Silicon Dioxide films deposited using CVD techniques and the effect of annealing on these stresses", J. Vac. Sci. Technol. B8 (5), Sep/Oct 1990.

[40]. Marlio J. Couto Bonfim, Tese de Mestrado, "Desenvolvimento de um sistema RP/RTCVD para deposição de filmes finos isolantes e metálicos", Agosto 1992.

Capítulo 4

Processo de deposição de Si₃N₄ por ECR - CVD

A formação dos filmes de nitreto sobre a superfície dos substratos ocorre a partir da combinação dos gases inseridos no interior das câmaras de processo e plasma. No caso de deposição de filmes de nitreto de silício, são empregados silana (que pode ser pura ou estar diluída em um gás inerte, Ar ou He) e nitrogênio sob uma variedade de condições de plasma e temperatura dos substratos.

Algumas vezes, emprega-se amônia (NH₃) em substituição ao nitrogênio. Contudo, existem vantagens e desvantagens na utilização deste gás. A amônia tem energia de ligação entre suas moléculas menor que a do nitrogênio, resultando assim maior facilidade no processo de quebra de suas moléculas, aumentando taxa de reação com a silana que geralmente acarreta em maior taxa de deposição.

A principal desvantagem apresentada pela amônia em relação ao nitrogênio, esta ligada diretamente à incorporação de radicais de hidrogênio no filme. A amônia por ter em sua molécula três átomos de hidrogênio ligados a um átomo de nitrogênio, faz com que aumente a possibilidade de incorporação de radicais do tipo N - H e Si - H nos filmes.

O emprego de nitrogênio, ao invés de amônia, em deposições, exige uma potência cinco vezes maior para tornar ativa as reações deste gás com a silana^[2].

Filmes depositados a partir da utilização de nitrogênio, em geral, contém menor incorporação de hidrogênio do que os filmes depositados a partir de amônia, entretanto, possuem pior qualidade^[2].

As reações que ocorrem entre estes dois gases pode ser definida como:



Esta incorporação de hidrogênio nos filmes de nitreto de silício mostram que estes filmes não são estequiométricos ($x:y \neq 3:4$)^[18]. A

proporção de silício com relação ao nitrogênio, pode variar de 0,7 a valores superiores a 4,0, mas geralmente aproximam-se de 1,0.

A estequiometria dos filmes esta relacionada diretamente à proporção de gases precursores empregados na reação.

Filmes de Si₃N₄ depositados a partir de plasma remoto são amorfos. A quantidade de hidrogênio incorporado ao filme pode ultrapassar a 35% nos casos em que se utiliza o plasma^[3].

A razão Si/N dos filmes, depende dos parâmetros de deposição, como por exemplo, a pressão e a potência. Os filmes de nitreto de silício ricos em nitrogênio (uma razão Si/N menor que 0,75), apresentam, em geral, melhores características do que os filmes ricos em silício^[4].

A quantidade de hidrogênio incorporado ao filme tem um papel muito importante na verificação das propriedades dos filmes. A concentração de hidrogênio nos filmes pode ser reduzida através do aumento da taxa de dessorção do hidrogênio durante a deposição através do aumento da temperatura do substrato^[5].

Além disso, a redução da quantidade de hidrogênio no filme pode ser conseguida com a adição de argônio a mistura de silana e nitrogênio^[6].

Esta redução pode ser explicada pela extração das moléculas de hidrogênio adsorvidas sobre a superfície da amostra no crescimento do filme através do bombardeamento com íons de argônio.

No processo de deposição do filme, no interior da câmara, mistura-se nitrogênio a um gás inerte, geralmente argônio, que é dissociado em um plasma RF^[7] ou em um plasma de microondas^[8].

As espécies quimicamente ativas do nitrogênio são transportadas até a região do substrato onde são misturadas à silana que é inserida fora da região do plasma.

A silana reage heterogeneamente sobre o substrato com as espécies reativas para formar o filme de nitreto, com porcentagem de incorporação de hidrogênio muito menor que os filmes crescidos a partir de técnicas convencionais de deposição química a fase vapor auxiliadas por plasma - PECVD^[7].

4.1. Descrição e instalação do sistema

Um outro equipamento foi empregado na deposição dos filmes de nitreto de silício, diferentemente da máquina empregada na obtenção dos filmes de óxido de silício. Foi adquirido e instalado um sistema "single wafer" ECR - CVD da série SLR770 da Plasma Therm, Inc.

Este sistema permite a deposição de filmes finos isolantes e processos de corrosão em substratos de tamanhos que podem variar entre duas e quatro polegadas. As figuras 4.1 e 4.2 mostram a vista frontal e traseira além das principais partes integrantes do equipamento.

Na câmara principal são realizados os processos de deposição de filmes finos isolantes e corrosão. A antecâmara possibilita a colocação das amostras a serem processadas sem que seja necessário a abertura da câmara principal. Desta forma, reduz-se a contaminação da câmara, melhorando assim a qualidade dos filmes depositados.

A fonte de ECR é colocada na parte superior da câmara de processos e é responsável pela ionização das moléculas dos gases.

Em situações de emergência utiliza-se o botão EPO localizado na parte frontal a direita do equipamento que possibilita a interrupção do funcionamento do sistema, inclusive as bombas de vácuo.

Existe também um "recinto elétrico" que fica na parte frontal, embaixo à direita no painel onde são colocados todos os pontos de distribuição de energia elétrica para o sistema. As conexões e cabos ligados às várias partes do equipamento são feitas pela parte traseira da máquina.

O computador do tipo 80486, com frequência de "clock" igual a 33,0 MHz permite a comunicação entre o operador e as várias partes do equipamento. A facilidade de operação do aparelho é extremamente simplificada.

O gerador de RF situado na parte frontal embaixo à esquerda do equipamento utiliza uma frequência de 13,56 Mhz. Seu sinal é aplicado ao eletrodo de suporte da lâmina e tem como função é a de auxiliar no confinamento do plasma à região do substrato.

O controle automático de pressão localizado acima do gerador de RF, possibilita o controle da pressão no interior da câmara através de uma válvula controladora (regulador de pressão).

O controlador automático de casamento de rede na parte superior à direita realiza o controle automático dos capacitores do gerador de RF, ou seja, realiza o casamento de impedância entre a câmara e a saída do amplificador de RF que esta diretamente ligado à estabilidade do plasma.

O painel de acesso pneumático localizado à direita, acima do painel de gases na parte traseira é usado para o armazenamento dos solenóides do sistema.

Nos painéis de entrada de fluídos (do sistema e dos magnetos), na parte de trás do equipamento estão colocados todas as conexões de fluídos, entradas pneumáticas e o sistema de resfriamento das bobinas eletromagnéticas.

No painel de gases atrás da máquina estão colocados os MFCs (Mass Flow Controllers) responsáveis pelo controle do fluxo de gases empregados nos processos.

Existem ainda quatro módulos no sistema que estão localizados fora do gabinete principal do sistema:

- (1) O gabinete de instrumentos, onde estão acomodados a instrumentação de microondas, o sistema de controle, o sintonizador de

microondas, bem como o gerador de potência de microondas (que opera com uma frequência de 2,45 GHz), além das bobinas magnéticas;

- (2) Uma caixa, presa à parede onde são colocados os disjuntores e demais componentes necessários para o fornecimento de energia elétrica para o sistema;

- (3) "Heat exchanger" que controla a temperatura na câmara de processo (temperatura de processo, que pode variar de -40 a 150 °C);

- (4) o sistema de bombas de vácuo, composto por duas bombas mecânicas e uma turbo.

A primeira necessidade que surge quanto à instalação do equipamento diz respeito à localização. A parte do aparelho (cabinete principal) onde se encontram a câmara de processo, a antecâmara (loadlock), a fonte de ECR, os geradores de potência de microondas e RF, os controladores de corrente nas bobinas magnéticas e o computador devem localizar-se dentro de uma sala limpa (classe 100). As demais partes do equipamento como por exemplo, as bombas de vácuo ficam fora desta sala. A figura 4.3, ilustra este esquema, bem como, as dimensões do aparelho.

O perfeito funcionamento do aparelho requer ainda várias ligações como: 80 - 90 psi de ar comprimido seco e limpo, 5 - 7 psi de nitrogênio para a purga do sistema de gases (painel de entrada dos fluídos), 15 - 20 psi de nitrogênio usado na quebra do vácuo, instalação de até oito linhas de gases, 30 - 60 psi de água com temperatura entre 20 °C e 25 °C, além das ligações entre o sistema de bombas de vácuo e as câmaras. A figura 4.4, ilustra estas conexões.

4.2. Características do equipamento

As características do equipamento podem ser descritas a partir da *câmara de processo*, onde podem ser realizados diferentes processos, simultaneamente, sem que a amostra precise ser retirada do seu interior, ou seja, programa-se o equipamento a fim de que ele realize todos os processos, inclusive carregamento e retirada da amostra até a antecâmara.

A *antecâmara* tem vital importância em processos de microeletrônica, onde a limpeza é fundamental para a obtenção de bons resultados. Todos os processos são realizados a partir da colocação da amostra sobre um suporte situado no interior da antecâmara. A pressão base de trabalho da antecâmara é da ordem de 100 mtorr. Após fechada a antecâmara, o *sistema de transporte de amostras (braço mecânico)* é acionado automaticamente, conduzindo a amostra até a câmara de processos. Entre estas duas câmaras existe uma válvula de vedação que separa as duas câmaras.

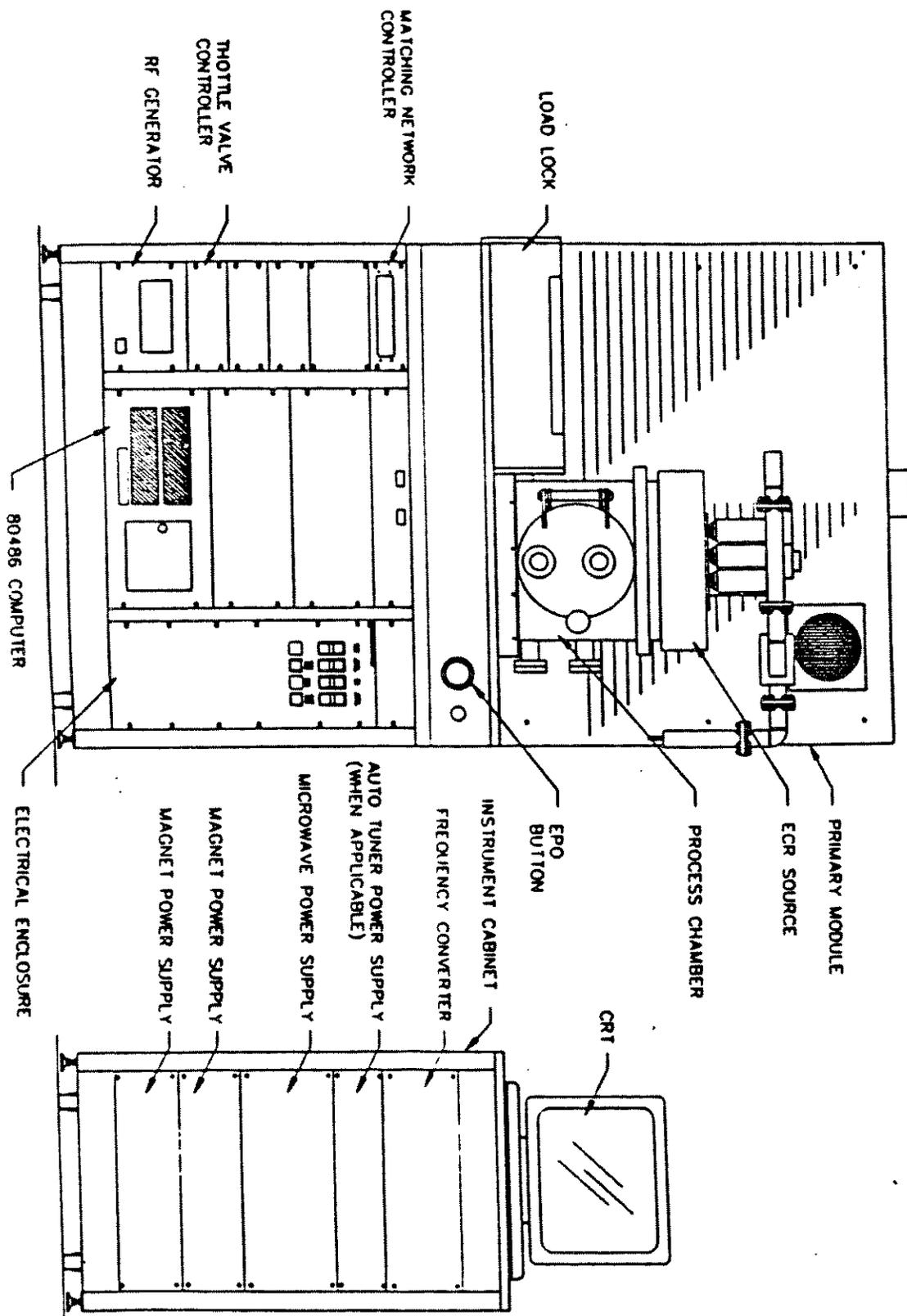


Figura 4.1. Vista frontal do equipamento ECR.

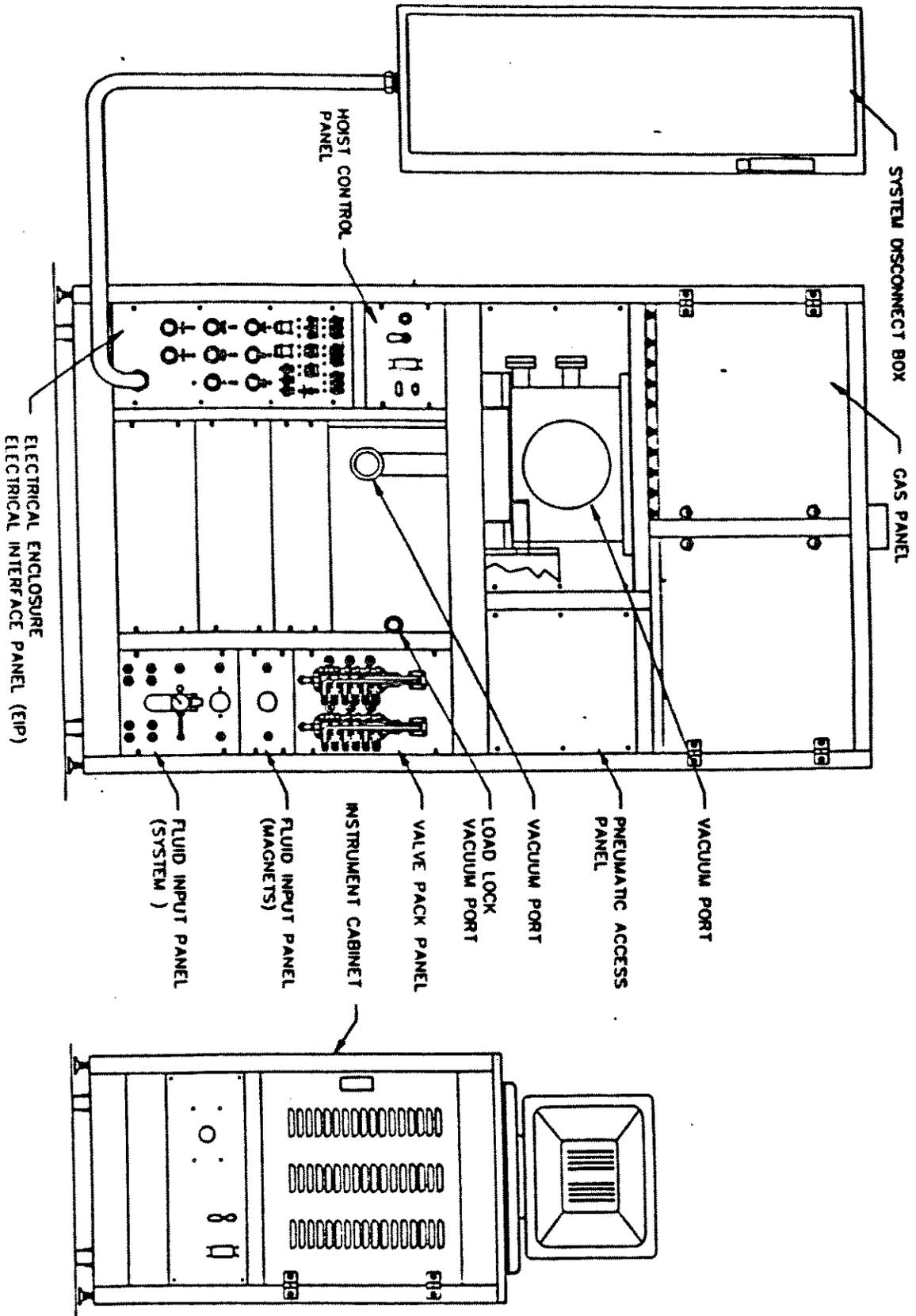


Figura 4.2. Vista traseira do equipamento ECR.

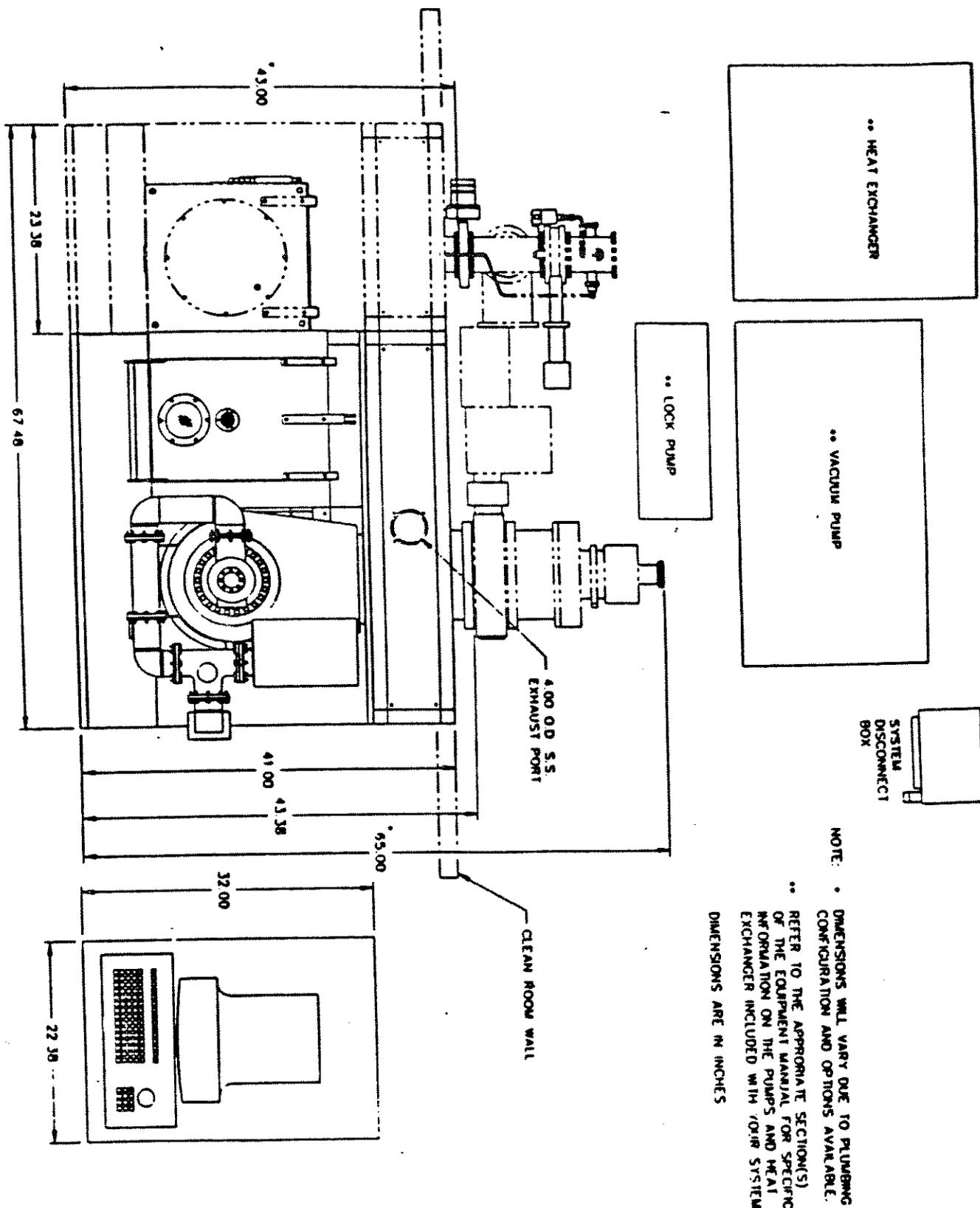
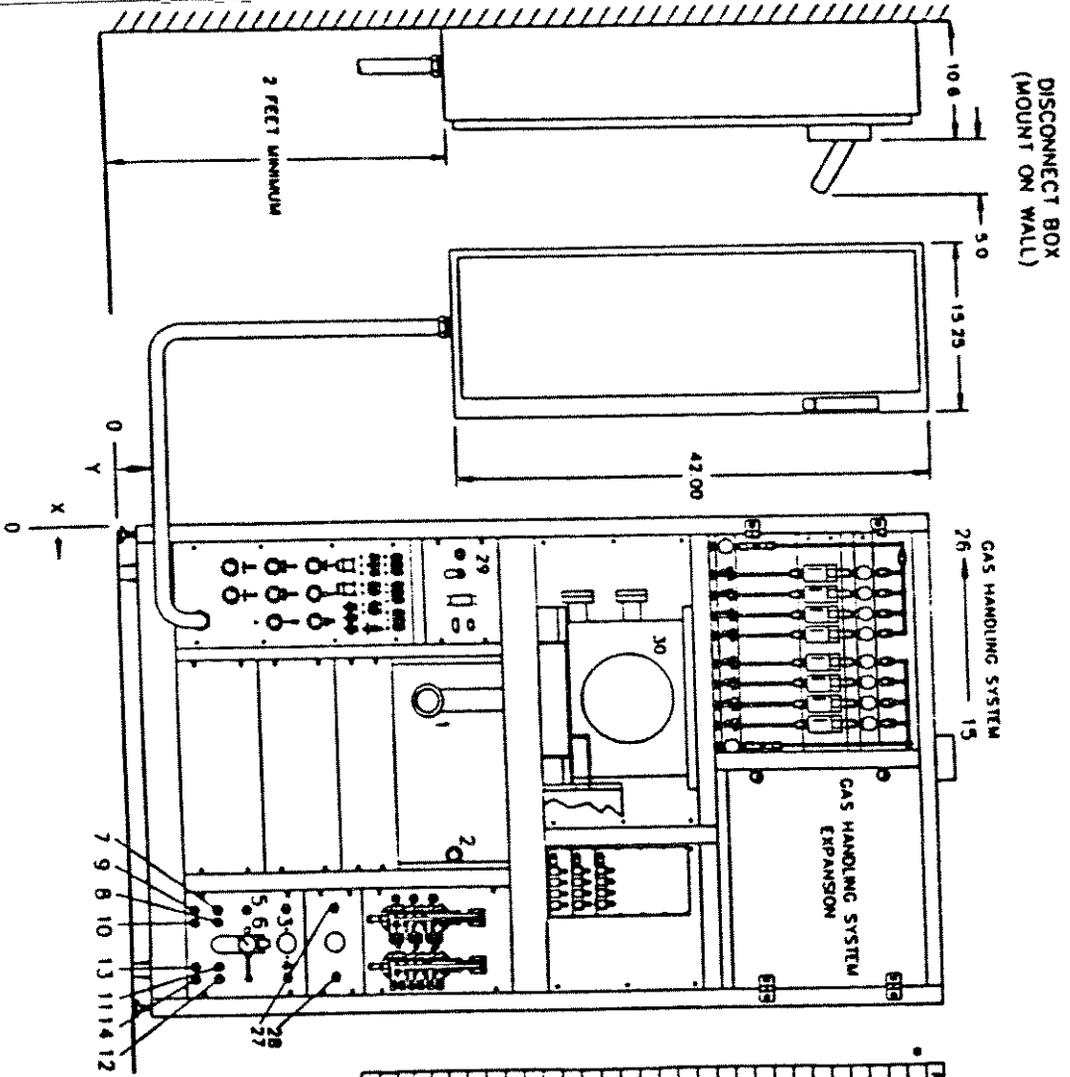


Figura 4.3. Arranjo típico da instalação do equipamento (vista de cima).

Filmes isolantes de SiO_2 e Si_3N_4 por RPECVD e ECR - CVD



REF.	X	Y	VALVE/TYPED
1	18.32	37.50	3mm ISO-NF
2	30.10	28.20	1/4 SWAGelok
3	34.87	13.54	1/4 SWAGelok
4	40.88	13.54	1/4 SWAGelok
5	35.82	10.04	1/4 SWAGelok
6	38.48	10.04	1/4 SWAGelok
7	34.82	7.54	1/4 VCR
8	35.74	7.54	3/8 SWAGelok
9	34.82	5.54	3/8 SWAGelok
10	35.74	7.54	3/8 SWAGelok
11	38.74	7.54	3/8 SWAGelok
12	40.84	5.54	3/8 SWAGelok
13	38.74	5.54	3/8 SWAGelok
14	40.86	5.54	1/4 VCR
15	20.43	53.34	1/4 VCR
16	18.58	53.34	1/4 VCR
17	18.32	51.34	1/4 VCR
18	18.87	51.34	1/4 VCR
19	13.01	51.34	1/4 VCR
20	11.75	51.34	1/4 VCR
21	10.48	51.34	1/4 VCR
22	8.64	51.34	1/4 VCR
23	8.78	51.34	1/4 VCR
24	4.83	51.34	1/4 VCR
25	3.87	51.34	1/4 VCR
26	2.41	51.34	1/4 VCR
27	14.63	18.125	3/8 SWAGelok
28	10.84	18.125	3/8 SWAGelok
29	3.03	28.37	1/4 SWAGelok
30	18.22	45.31	250 mm (12" O)

* SIZE DEPENDENT UPON CONFIGURATION AND OPTIONS AVAILABLE

Figura 4.4. Esquema de ligações das conexões do sistema.

Um computador tipo 486, possibilita comunicação entre o operador e as várias partes do equipamento. Existem duas opções de controle do equipamento: Na primeira opção, pode-se acompanhar todas as etapas envolvidas nos vários processos (inclusive o carregamento e retirada da amostra de uma câmara à outra), verificação e controle dos parâmetros de deposição e/ou corrosão previamente escolhidos e constatação de qualquer problema que possa ocorrer com o equipamento, durante os experimentos. A segunda opção, assemelha-se a opção anterior. Contudo, a diferença está no controle das partes integrantes do equipamento, como por exemplo, geradores de potência, que podem ser controlados manualmente.

Sistema de entrada de gases de processo através de MFC. Este sistema, permite que os gases possam ser inseridos diretamente na câmara de processo ou na câmara do plasma (localizada acima da câmara de processo). Todos os MFC existentes no equipamento estão calibrados para o uso de nitrogênio. Emprega-se um MFC calibrado para este gás como padrão pois seu fator de correção é igual a 1,0. O fundo de escala destes MFC é igual a 50 e 200 sccm. Dependendo do gás a ser utilizado, pode-se alterar o fundo de escala.

Este procedimento requer a alteração do fator de correção do gás (GCF) que é um número usado para indicar a razão das taxas de fluxo dos diferentes gases que produzirá a mesma tensão de saída para um MFC. O fator de correção entre os diferentes gases é função do calor específico do gás para o qual se quer fazer a conversão (C_p , cal/g°C), da densidade do gás a ser convertido (d_x , à 0°C g/l), da estrutura molecular deste mesmo gás (S, que depende da natureza do gás, monoatômico, diatômico, etc), além da densidade e calor específico do gás para qual o MFC foi construído. No caso de nitrogênio este valor é de 0,3106. Os demais valores descritos acima são encontrados em tabelas prontas^[11].

Os gases que entram no interior da câmara pela parte superior serão ionizados a fim de formarem o plasma, enquanto que os gases que entram diretamente na parte inferior da câmara de processo, através de um distribuidor em anel, são misturados com os primeiros (os ionizados).

O sistema de vácuo possui três bombas: duas bombas mecânicas, que realizam o bombeamento primário dos gases e vapores da câmara e da antecâmara. Estas duas bombas do tipo palheta rotativa, lubrificadas por óleo, podem alcançar valores de pressão da ordem de 5×10^{-4} torr dependendo da quantidade de resíduos nas paredes da câmara de processo. A terceira bomba, do tipo turbo, da Leybold, realiza o bombeamento final do sistema, podendo atingir pressões da ordem de 10^{-10} bar ($7,5 \times 10^{-8}$ torr). A velocidade de bombeamento (em um ambiente de nitrogênio, em volume) é de 850 a 1150 l/ sec). A refrigeração é feita através de água a uma temperatura que deve estar entre 10 e 25 °C^[11].

O sistema de controle de pressão é totalmente automatizado, e seu performance é determinada por parâmetros que são divididos em duas categorias: os fixos, que dependem dos componentes do sistema de vácuo, como por exemplo, o volume da câmara de processos, a

velocidade de bombeamento, dos sensores, da posição do regulador de pressão (gate valve) e os variáveis, que dependem das condições de vácuo exigidas como por exemplo, a pressão e o fluxo de gases.

Inicialmente o sistema realiza uma leitura das condições iniciais do equipamento (parâmetros fixos e variáveis). Desta forma, pode-se constatar a posição da válvula reguladora de pressão, bem como, a quantidade de gases a serem empregados no processo. O sistema envia então, um sinal que torna possível a abertura ou o fechamento da válvula de pressão a fim de permitir que se estabeleça a pressão pré-estabelecida para o processo.

O equipamento conta com três dispositivos de muita importância. Os geradores de RF e microondas que operam em frequência padrão de saída iguais a 13,56 MHz e 2,45 GHz e potência máxima iguais a 500 e 1000 W, respectivamente. Estes geradores de potência, são utilizados no fornecimento de energia às moléculas do gás, no interior da câmara.

O terceiro dispositivo é chamado de fonte de ECR que é formada pelas bobinas magnéticas posicionadas ao redor da câmara de plasma.

Ao se aplicar uma corrente neste dispositivo, cria-se um campo magnético que possibilita a ressonância ciclotron de elétrons. A fonte de ECR permite a obtenção de alta performance em se tratando de corrosão (isotrópicos e anisotrópicos) de semicondutores com dimensões submicron, aplicações que envolve alta pureza, baixa temperatura e deposições químicas a fase vapor auxiliadas por plasma - PECVD.

Uma visão geral do equipamento é mostrada na figura 4.5.

4.3. Procedimento experimental

O procedimento de caracterização destes filmes foi realizado segundo os mesmos critérios e equipamentos (descritos no item 3.2.) adotados nos filmes de óxido de silício.

Nos experimentos de deposição dos filmes de nitreto de silício, foram empregadas lâminas de silício de quatro polegadas, dopadas com boro, tipo p, com orientação cristalográfica <100>, resistividade entre 10 - 30 Ω cm e espessura entre 485 e 565 μ m.

Antes das deposições, os substratos foram submetidos a uma limpeza (piranha).

Na limpeza, a amostra é mergulhada em uma solução de H₂SO₄ + H₂O₂ na proporção de 1:4 e aquecida a uma temperatura de 70 °C por dez minutos no interior de um becker de vidro. Realiza-se então a lavagem da amostra com água deionizada e a secagem com um jato de nitrogênio.

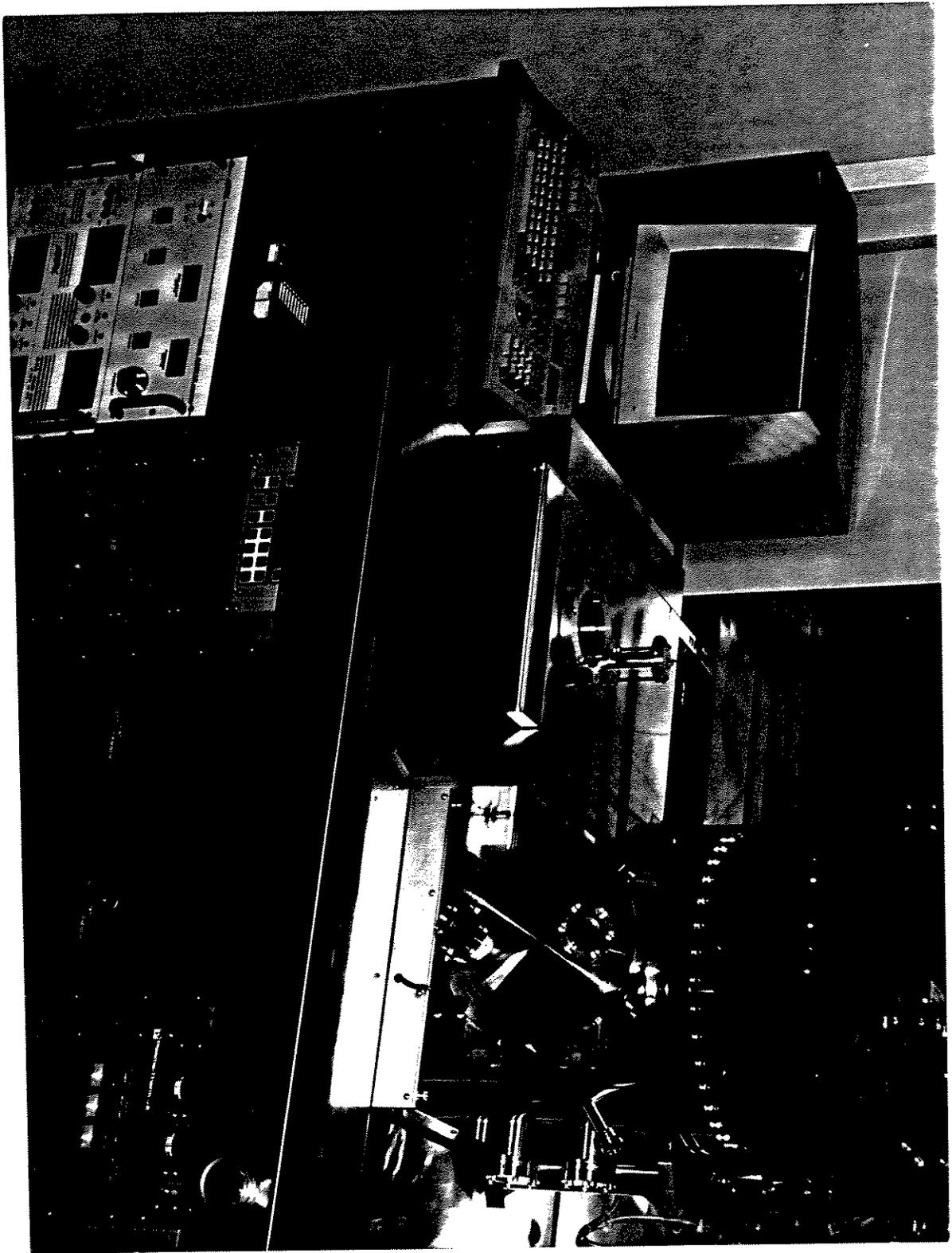


Figura 4.5. Foto frontal do sistema ECR - CVD.

A partir dos dados obtidos por pesquisa bibliográfica^[12 - 16] e de condições de processo sugeridas pelo fabricante, escolhemos os seguintes valores das variáveis de processo para o estudo do processo de deposição de filme de nitreto de silício:

Fluxo de SiH₄ (diluída em 98% de Ar) = 200 sccm;
Fluxos de N₂ = 5, 12.5 e 20 sccm;
Fluxos de Ar = 10, 15 e 20 sccm;
Pressão de processo = 3.5, 6.75 e 10 mtorr;
Potência de microondas = 500, 750 e 1000 W;
Potência de RF = 1.0, 25.5 e 50 W;
Temperatura de processo = 40, 65 e 90 °C.

Dos gases citados acima, somente a silana é inserida diretamente no interior da câmara de processo, via distribuidor em anel. O nitrogênio e o argônio são utilizados na criação do plasma.

O fluxo de silana, foi mantido fixo em todos os processos. Portanto, a razão entre os fluxos dos gases foi alterada através da variação do fluxo de nitrogênio empregado. Um outro parâmetro muito importante em processos de deposições de filmes dielétricos é a pressão base da câmara. Esta pressão, esta diretamente relacionada à limpeza dos processos. O valor empregado em todas as etapas de deposição dos filmes foi de $1,0 \times 10^{-6}$ torr.

O equipamento permanece ligado ininterruptamente em uma condição chamada de "Standby". Esta condição, permite que as partes integrantes do equipamento fiquem ligadas em tempo integral, inclusive o sistema de bombeamento primário, feito pelas bombas mecânicas.

O procedimento de deposição dos filmes deve seguir duas etapas. A preparação do equipamento para a deposição (primeira etapa) é constituída de:

- (a) acionamento da bomba turbo;
- (b) abertura de uma válvula colocada entre a saída da câmara e a entrada da bomba turbo, a fim de realizar o bombeamento inicial;
- (c) teste de vazamento nesta válvula de vedação, uma vez estabelecida a pressão de deposição, não pode ocorrer nenhuma variação desta pressão, que acarretaria em variações na concentração de espécies reativas durante a deposição;
- (d) calibração dos MFC.

A segunda etapa, consiste da escolha dos parâmetros de processo e a criação e/ou abertura de um arquivo (ambiente windows) armazenado na memória do computador. Neste arquivo, constam todas as informações pertinentes a um determinado processo, seja ele uma deposição ou uma corrosão. No caso dos filmes de nitreto de silício aqui depositados, foi

criado um novo arquivo no qual constam todos os parâmetros de processo, citados acima, necessários à deposição dos filmes.

Além disso, foi criado nestes arquivos uma etapa que possibilita o carregamento da amostra da antecâmara para a câmara de processo e a abertura da antecâmara no final da deposição.

O número de etapas em cada um dos arquivos de processo pode variar de acordo com os critérios adotados pelo operador.

A razão Si/N dos filmes depositados a partir de técnicas de plasma remoto pode ser relacionada a razão Si/N dos filmes crescidos termicamente. O valor Si/N para filmes estequiométricos, é igual a 0,75. Filmes cuja razão Si/N é menor que 0,75 são ricos em nitrogênio enquanto que filmes com Si/N maior que 0,75 são ricos em silício.

Filmes de Si_xN_y são considerados como material heterogêneo formado pela mistura de silício amorfo, a-Si, e nitreto de silício, Si_3N_4 . A concentração de átomos de nitrogênio e silício existente no nitreto de silício e a concentração de átomos de silício no silício amorfo são iguais a $4,8 \times 10^{22}$, $3,6 \times 10^{22}$ e $5,0 \times 10^{22}$ átomos cm^{-3} , respectivamente^[9].

Estas concentrações permitem o cálculo da densidade do filme de nitreto de silício como sendo igual a $2,8 \text{ g cm}^{-3}$, valor citado na literatura como o ideal para este tipo de filme^[10].

A partir do valor dos índices de refração dos filmes de silício amorfo e nitreto de silício que são respectivamente iguais a 4,0 e 2,0, pode-se determinar a estequiometria do filme, x, ou razão Si/N, como função do índice de refração, η , através da fórmula^[9]:

$$\text{razão N / Si} = x = - [(22\eta^4 - 336\eta^2 - 768) / (7\eta^4 + 352\eta^2 - 224)] \quad (35)$$

4.4. Resultados e discussões

Após a instalação do equipamento, foram realizados alguns experimentos preliminares que serviram para a familiarização com a técnica e o equipamento.

No início dos experimentos foram realizadas deposições em cinco amostras. A deposição destes filmes foi feita a partir de valores de parâmetros fornecidos pelo fabricante. Estes parâmetros de processo podem ser resumidos da seguinte forma:

Fluxo de SiH_4 (diluída em 98% Ar) = 70 sccm;
Fluxos de N_2 = 1,4 sccm;
Pressão de processo = 3,0 mtorr;
Potência de microondas = 500 W;
Potência de RF = 1,0 W;
Temperatura de processo = 100 °C.

O nitrogênio empregado nestas deposições é inserido diretamente na fonte de ECR, enquanto que a silana é colocada na região próxima do substrato, no interior da câmara de processo.

Em todas os substratos foram depositados aproximadamente 2000 Å. A taxa de deposição destes filmes foi cerca de 25 Å/min, que pode ser considerado um valor muito baixo para algumas aplicações.

Na solução do problema de baixa taxa de deposição, substituiu-se o MFC calibrado para silana com fundo de escala igual a 70 sccm por um MFC com fundo de escala de 280 sccm, a fim de que pudesse ser aumentado o fluxo total de silana no processo. Além disso, foi adicionado argônio às deposições. O fluxo de argônio é introduzido no experimento juntamente com o nitrogênio na câmara de plasma. Este fluxo de argônio é adicionado ao plasma a fim de ajudar na quebra das moléculas, facilitando assim a reação entre as espécies reativas no interior da câmara.

A substituição do MFC não alterou a taxa de deposição, enquanto que a adição de argônio aos experimentos resolveu satisfatoriamente o problema da baixa taxa de deposição dos filmes, elevando-a à aproximadamente 90 Å/min. A adição de argônio nas deposições de filmes de nitreto de silício utilizando plasma é amplamente sugerida em publicações^[6].

Estas amostras foram ainda submetidas a uma corrosão utilizando um equipamento RIE, no Laboratório de Sistemas Integráveis da USP, a uma pressão de 150 mtorr, uma potência de 50 W, 25 sccm de SF₆ e 1,25 sccm de N₂. Esperava-se nestas condições, uma taxa de corrosão igual a 500 Å/min^[17]. Todavia, os resultados foram totalmente adversos. Numa das amostras, o filme foi totalmente corroído em 20 s, em duas outras lâminas, em 4 min, em uma quarta amostra a corrosão do filme não aconteceu e a última amostra teve somente uma de suas metades corroída em cinco minutos, além da total desuniformidade do filme.

A partir destas deposições iniciais, pôde-se constatar que existia um sério problema associado à deposição dos filmes, ou seja, como todas as amostras foram depositadas na mesma condição esperava-se que as taxas de corrosão para cada uma delas fossem aproximadamente iguais.

Na solução do efeito de memória, foi feita a limpeza da câmara de processos, pois já apresentava um acúmulo considerável de resíduos em suas paredes proveniente de um grande número de deposições.

A limpeza da câmara é feita em duas etapas distintas:

- Na primeira limpeza, remove-se os resíduos de deposição da câmara, através de um plasma de SF₆, O₂ e Ar que são inseridos diretamente na fonte de ECR. Em 10 minutos de plasma, remove-se 1,0 μm (10000 Å).

Os parâmetros de processo empregados nesta etapa de limpeza são:

Fluxo de SF₆ = 10 sccm;
Fluxo de O₂ = 2,5 sccm;
Fluxo de Ar = 2,5 sccm;
Pressão de processo = 10,0 mtorr;
Potência de microondas = 1000 W;
Potência de RF = 20,0 W;
Temperatura de processo = 10 °C;
tempo de processo = 28 min.

• A segunda etapa de limpeza tem a finalidade de remover os resíduos de flúor que permaneceram na câmara provenientes da utilização de SF₆ na etapa anterior. Tanto o hidrogênio, quanto o argônio utilizados nesta etapa são ionizados, ou seja, são colocados na fonte de ECR. Os parâmetros de processo empregados agora são:

Fluxo de H₂ = 20 sccm;
Fluxo de Ar = 20 sccm;
Pressão de processo = 10,0 mtorr;
Potência de microondas = 1000 W;
Potência de RF = 20,0 W;
Temperatura de processo = 10 °C;
tempo de processo = 10 min.

Uma sensível piora da pressão base na câmara de processo foi observado. Este problema, foi resolvido com a ajuda de um plasma de argônio, nas condições abaixo. O plasma de argônio remove os resíduos na câmara provenientes dos processos de limpeza com plasma anteriores.

Fluxo de Ar = 40 sccm;
Pressão de processo = 10,0 mtorr;
Potência de microondas = 1000 W;
Potência de RF = 20,0 W;
Temperatura de processo = 10 °C.

A pressão alcançada na câmara após o plasma de argônio foi de $9,0 \times 10^{-8}$ torr.

Cinco novas deposições, sob as mesmas condições de processo nas quais foram depositados os filmes das cinco amostras citadas no início, foram realizadas. Contudo, foi adicionado as condições de deposição destes novos filmes, um fluxo de argônio mostrado a seguir.

Fluxo de SiH_4 = 200 sccm;
 Fluxo de N_2 = 4,0 sccm;
 Fluxo de Ar = 10 sccm;
 Pressão de processo = 3,0 mtorr;
 Potência de microondas = 500 W;
 Potência de RF = 1,0 W;
 Temperatura de processo = 100 °C.

Nestas amostras foram feitas medidas de taxa de deposição, índice de refração e taxa de corrosão que são mostradas na tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1. Características dos filmes na etapa de repetibilidade.

Amostras	taxa de deposição (Å/min)	η	taxa de corrosão RIE (Å/min)
01	96,8	1,792	852
02	92,5	1,803	838
03	92,1	1,804	860
04	93,3	1,776	900
05	92,4	1,790	845

Conforme mostram os resultados acima, pode-se verificar um aumento significativo da taxa de deposição dos filmes, com relação aos filmes depositados no início dos experimentos. A corrosão dos filmes foi feita com o auxílio de um plasma tipo RIE, na Unicamp. As condições de corrosão empregadas foram: pressão igual a 150 mtorr, potência de 50 W, 10,0 sccm de SF_6 por um tempo de 30 s. Os valores das taxas de corrosão são muito parecidas, como era de se esperar. Isto mostra que o acúmulo de resíduos nas paredes da câmara pode provocar uma piora do filme, como ocorreu nas deposições anteriores. Portanto, a limpeza da câmara de processo após sucessivas deposições é fundamental no controle da taxa de corrosão do filme.

Apesar dos valores dos índices de refração destas amostras serem muito diferentes do esperado (2,0), não nos preocupamos nesta etapa com esta característica. Estes filmes foram usados ainda na realização do teste de *repetibilidade* do sistema, indispensável para a continuidade das deposições.

A tabela 4.2, ilustrada abaixo, exibe as 36 condições nas quais foram obtidos os filmes de nitreto de silício. As condições de processo apresentadas nesta tabela foram determinadas a partir de um programa estatístico de projeto de experimentos, chamado "Estatística". As condições de deposição são previamente estabelecidas. O programa realiza a combinação

Tabela 4.2. Parâmetros de processo utilizados para obtenção dos filmes de Si_3N_4 .

Amostras	N2 (sccm)	Ar (sccm)	Pressão (mtorr)	Pot. $\mu\omega$ (W)	Pot. RF (W)	Temperatura (°C)
01	20	20	10	1000	50	90
02	20	20	10	500	1	90
03	20	20	3.5	1000	1	90
04	20	20	3.5	500	50	90
05	20	10	10	1000	1	90
06	20	10	10	500	50	90
07	20	10	3.5	1000	50	90
08	20	20	10	1000	1	40
09	20	20	10	500	50	40
10	20	10	10	1000	50	40
11	20	10	10	500	1	40
12	20	20	3.5	1000	50	40
13	20	20	3.5	500	1	40
14	20	10	3.5	1000	1	40
15	5	20	10	1000	50	40
16	5	20	10	500	1	40
17	5	10	10	1000	1	40
18	5	10	10	500	50	40
19	20	10	3.5	500	1	90
20	5	20	3.5	1000	50	90
21	5	20	3.5	500	1	90
22	5	10	3.5	1000	1	90
23	5	10	3.5	500	50	90
24	20	10	3.5	500	50	40
25	5	20	3.5	1000	1	40
26	5	20	3.5	500	50	40
27	5	10	3.5	1000	50	40
28	5	10	3.5	500	1	40
29	12.5	15	6.75	750	25.5	65
30	12.5	15	6.75	750	25.5	65
31	12.5	15	6.75	750	25.5	65
32	12.5	15	6.75	750	25.5	65
33	5	20	10	1000	1	90
34	5	20	10	500	50	90
35	5	10	10	1000	50	90
36	5	10	10	500	1	90

destas condições e fornece os valores favoráveis para a realização dos experimentos. Nestas deposições foram mantidos inalterados o fluxo de 2% SiH_4 + 98% Ar em 200 sccm, representando um fluxo total de 4 sccm de SiH_4 , e pressão base menor que $1,0 \times 10^{-6}$ torr.

Em todas as amostras, foram realizadas as seguintes medidas:

- taxa de deposição;
- índice de refração, η ;
- espectroscopia de infra vermelho, FTIR, a fim de se determinar a concentração de hidrogênio incorporado ao filme;
- razão Si/N dos filmes através da equação (35)^[9];
- taxa de corrosão com Buffered HF, diluído em H_2O , na proporção de 1:50.

A tabela 4.3, mostra os valores da taxa de deposição e corrosão, o índice de refração e a razão Si/N dos filmes.

Tabela 4.3. Características das amostras.

Amostras	η	taxa deposição (Å/min)	Si/N	taxa de corrosão em BHF (Å/min)
02	2,277	57,0	0,93	540
03	2,120	65,2	0,82	
05	2,017	76,5	0,75	
08	1,890	84,5	0,67	
11	1,751	92,1	0,58	340
13	2,249	94,9	0,91	
14	2,194	61,2	0,87	
16	1,695	109,0	0,54	490
17	1,863	97,1	0,65	240
19	2,232	100,0	0,90	315
21	1,936	76,2	0,70	205
22	1,995	77,3	0,73	
25	1,995	77,8	0,73	
28	1,991	76,7	0,73	
29	1,858	89,9	0,64	550
30	1,867	89,1	0,65	540
31	1,882	87,8	0,66	550
32	1,912	80,7	0,68	540
33	1,884	94,2	0,66	190
36	1,753	102,8	0,58	585

As condições de processo das amostras 29, 30, 31 e 32 são as mesmas. Este procedimento é realizado a fim de se verificar a repetibilidade nas características dos filmes.

Todas as amostras cuja potência de RF empregada nas deposições era igual a 50 W foram descartadas. Após *análise visual* foi verificado uma coloração "leitosa", esbranquiçada, sobre a superfície da amostra. Esta coloração é proveniente de *reação homogênea*, são reações que ocorrem na fase do gás, no interior da câmara, antes de alcançarem a superfície do substrato.

A taxa de deposição sofre uma variação para diferentes condições de deposição. As figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram a dependência da taxa de deposição em função da pressão e fluxo de N_2 , da temperatura e fluxo de Ar, da potência de microondas e pressão e da temperatura e pressão, respectivamente. Os parâmetros de processo não citados nas figuras, apresentam uma influência desprezível sobre a característica que esta sendo analisada em cada gráfico. Desta forma, as características dos filmes são relacionadas apenas aos parâmetros de processo mais influentes. Esta consideração também é pertinente na análise do índice de refração, figuras 4.11 e 4.12.

Taxa de deposição versus Pressão

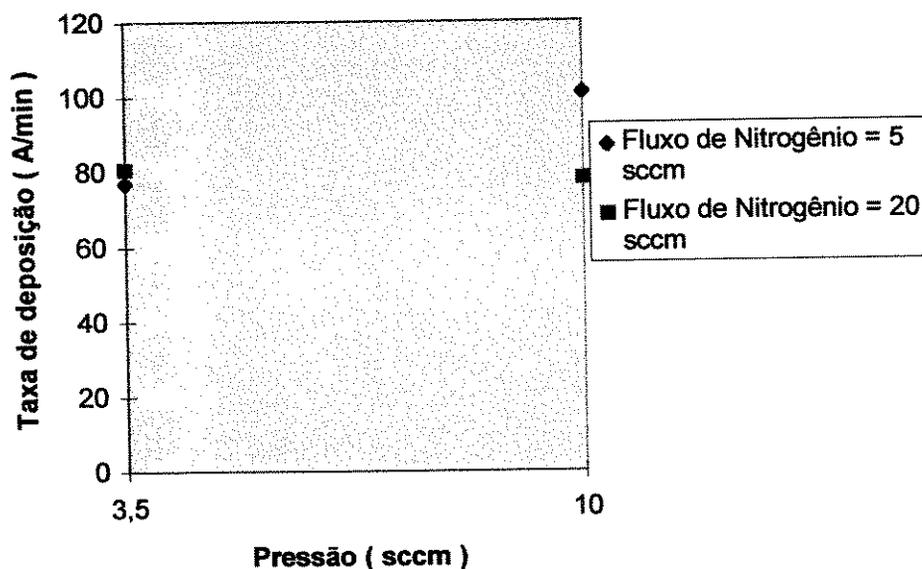


Figura 4.6. Taxa de deposição em função da pressão e do fluxo de N_2 .

Taxa de deposição versus Temperatura

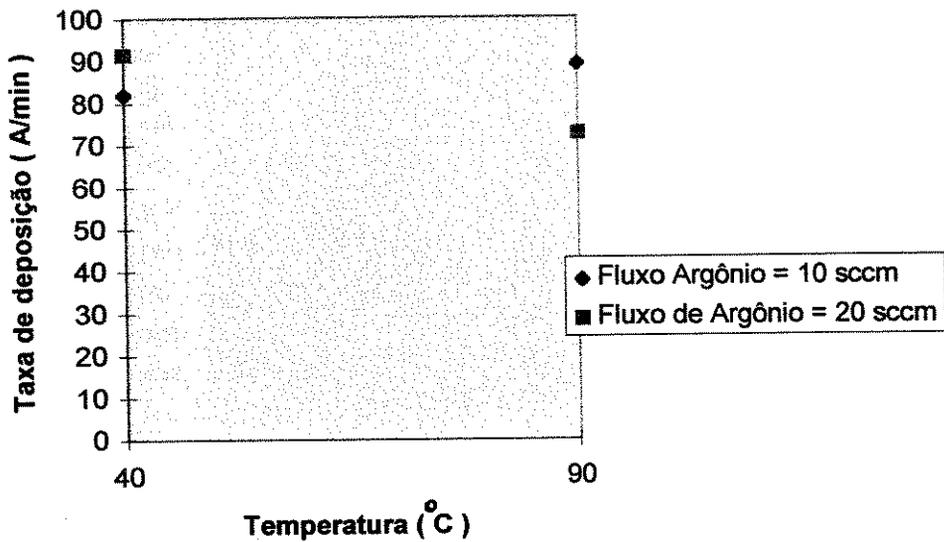


Figura 4.7. Taxa de deposição em função da temperatura e do fluxo de Ar.

Taxa de deposição versus Potência microondas

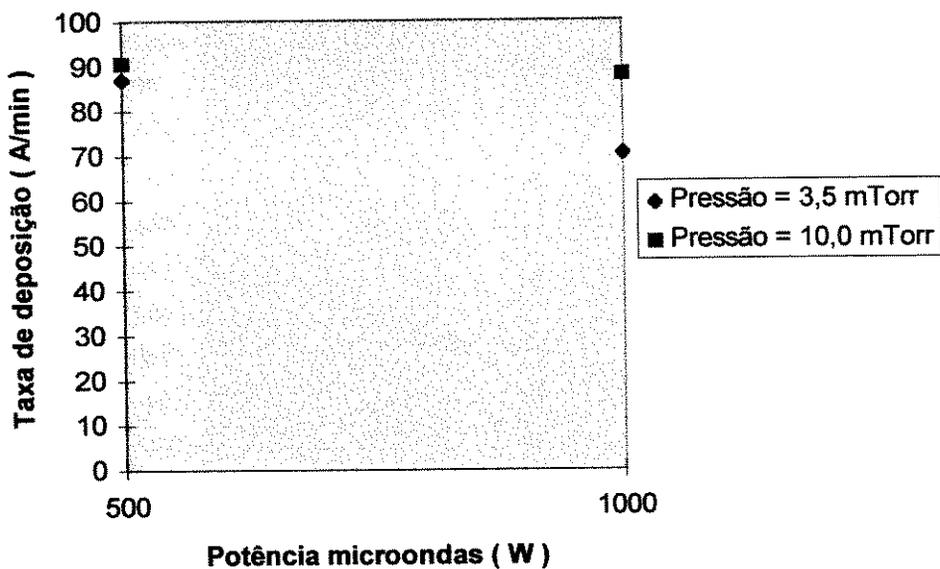


Figura 4.8. Taxa de deposição em função da potência microondas e pressão.

Taxa de deposição versus Temperatura

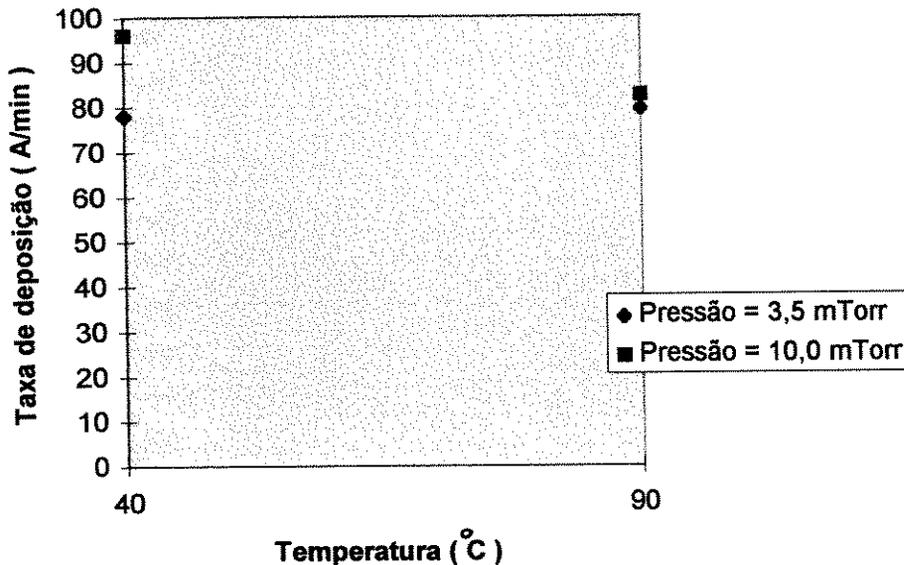


Figura 4.9. Taxa de deposição em função da temperatura e pressão.

A figura 4.6, mostra o comportamento da taxa de deposição em função de dois parâmetros de processo: a pressão e o fluxo de N_2 .

Um aumento da pressão total resulta em um aumento da taxa de deposição, para um fluxo de N_2 de 5 sccm. Este comportamento é padrão, já que a taxa de reação é proporcional a concentração de espécies reativas sobre a superfície do substrato. Entretanto, um comportamento inverso é observado quando se emprega um fluxo de N_2 igual a 20 sccm. Como o fluxo total de gases é maior, o número de reações no interior da câmara também é maior. A diminuição da taxa de deposição após o aumento da pressão, pode ser atribuída então à maior quantidade de reações homogêneas, em relação às heterôgeneas, ocorridas nas reações.

O comportamento da taxa de deposição com o fluxo total de gases é complexo. Para uma pressão de 3,5 mtorr, o fluxo de N_2 é o fator limitante, enquanto que o fluxo de SiH_4 é o fator limitante da reação, para uma pressão maior, 10 mtorr. Além disso, com o aumento da pressão, a quantidade de argônio que chega a superfície da amostra é reduzida (devido ao aumento da concentração com a pressão) diminuindo a taxa de dessorção das espécies na superfície da amostra.

A figura 4.7, ilustra a dependência da taxa de deposição em função da temperatura e do fluxo de argônio.

Quando o fluxo de argônio é igual a 10 sccm, observa-se um aumento da taxa de deposição com a temperatura. Este comportamento é

esperado, do tipo Arrhenius, onde o processo de deposição é limitado por reação caracterizado por uma energia de ativação positiva.

Para um fluxo de argônio igual a 20 sccm, há uma redução da taxa de deposição com o aumento da temperatura. Esta redução está associada ao aumento na taxa de dessorção de radicais reativos que é favorecida pelo aumento da temperatura e o aumento no fluxo total de gases, proveniente da adição de um fluxo maior de argônio.

A uma temperatura constante igual a 40 °C, nota-se um aumento na taxa de deposição com o aumento do fluxo de argônio de 10 para 20 sccm. A adição de argônio na reação ajuda na quebra das moléculas de N₂, que podem se reagir mais facilmente com a SiH₄ adicionada na região próxima ao substrato, aumentando a taxa de deposição.

Na figura 4.8, pode-se verificar a influência da potência de microondas e pressão sobre a taxa de deposição.

A taxa de deposição sofre uma diminuição com o aumento da potência de microondas, independente da pressão utilizada. Este comportamento não é esperado. Com o aumento da potência, ocorre um aumento na excitação das espécies reativas. Como é adicionado argônio a deposição, o número destas espécies é alto, gerando um número maior de íons de argônio incidindo na superfície. Nos casos em que a pressão é maior (10,0 mtorr), aonde a concentração de espécies aumenta, a diminuição taxa é menor.

Quando a pressão é aumentada, ocorre um aumento da taxa de deposição, para qualquer potência empregada, já que para uma maior pressão, a concentração de espécies aumenta.

A figura 4.9, mostra o comportamento da taxa de deposição como função da temperatura e pressão.

Para uma pressão de 3.5 mtorr, a taxa de deposição sofre um aumento com a temperatura, caracterizado por um comportamento do tipo Arrhenius. Entretanto, o decréscimo da taxa de deposição com a temperatura, para uma pressão de 10 mtorr, está associado a concorrência entre as reações na fase do gás e reações heterogêneas.

O aumento da taxa de deposição com o aumento da pressão de 3,5 à 10 mtorr, independente da temperatura utilizada, pode ser relacionado ao aumento na concentração de espécies reativas dentro da câmara.

A análise dos gráficos acima, foi realizada com base no estudo de outros trabalhos. Desta forma, todas as explicações apresentadas são baseadas em hipóteses, uma vez que não se conhece claramente a natureza do plasma. Portanto, um estudo do plasma, que vem sendo realizado, pode auxiliar em futuras análises de filmes.

No futuro, o comportamento complexo do plasma dentro da câmara, bem como suas características como função dos parâmetros de processo, poderá contribuir para a solução de diversos problemas encontrados neste trabalho.

A figura 4.10, mostra o espectro (FTIR) de absorção como função do número de onda (inverso do comprimento de onda) de uma amostra (05).

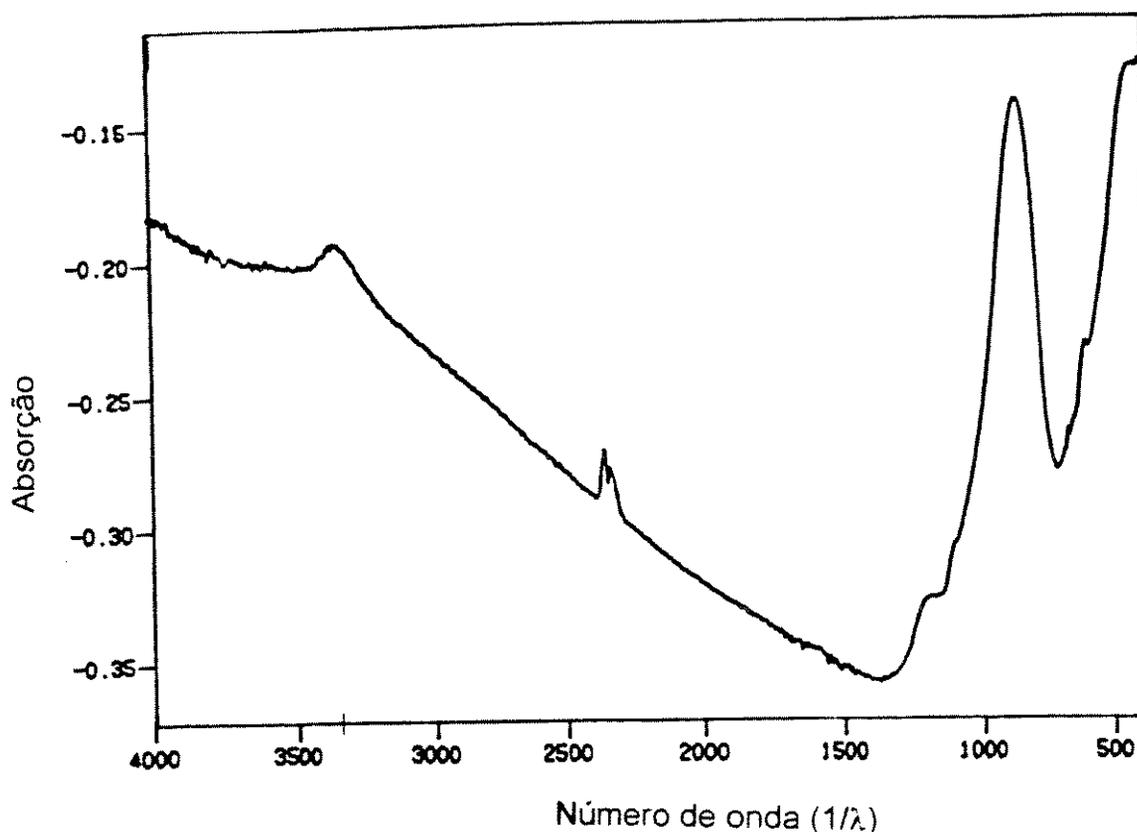


Figura 4.10. Espectro de absorção em função do número de onda.

Para um filme estequiométrico, crescido termicamente, os valores dos picos principais são: 880 (ligações de Si-N), 2200 (incorporação de radicais tipo Si-H) e 3340 cm^{-1} (incorporação de radicais tipo N-H). Após a análise do espectro da amostra acima, pode-se verificar que a incorporação de radicais do tipo Si-H não foram detectadas. Entretanto, o valor do número de onda igual a $3321,30 \text{ cm}^{-1}$, indica a presença de radicais N-H.

O índice de refração está intimamente ligado a qualidade do filme. Através de sua obtenção, pode-se determinar a estequiometria do filme.

Utiliza-se, para efeito de análise de outros filmes, um índice de refração igual a 2,0, como sendo o valor padrão (estequiométrico). O número de onda correspondente à este valor em um espectro FTIR é igual a $830 \mu\text{m}^{[9]}$. Filmes dielétricos de nitreto de silício crescidos termicamente apresentam este índice.

Índices de refração menores que o valor estequiométrico estão associados a filmes ricos em nitrogênio, enquanto que filmes cujo índice de refração é maior que 2,0 são identificados como ricos em silício.

As figuras de 4.11 e 4.12, mostram o comportamento do índice de refração em função do fluxo de N_2 e pressão, respectivamente.

Comportamento do Índice de Refração versus Fluxo de Nitrogênio

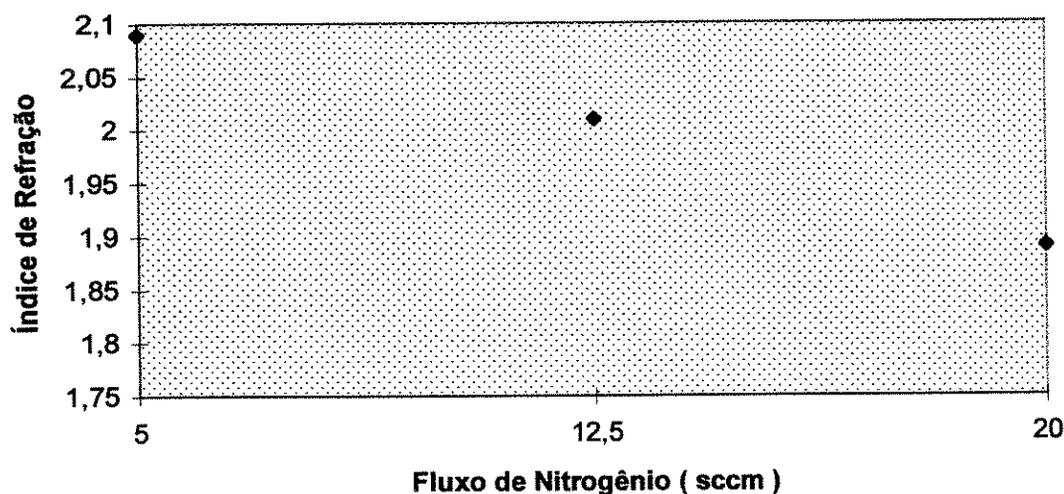


Figura 4.11. Índice de refração em função do fluxo de N_2 .

Comportamento do índice de Refração versus Pressão

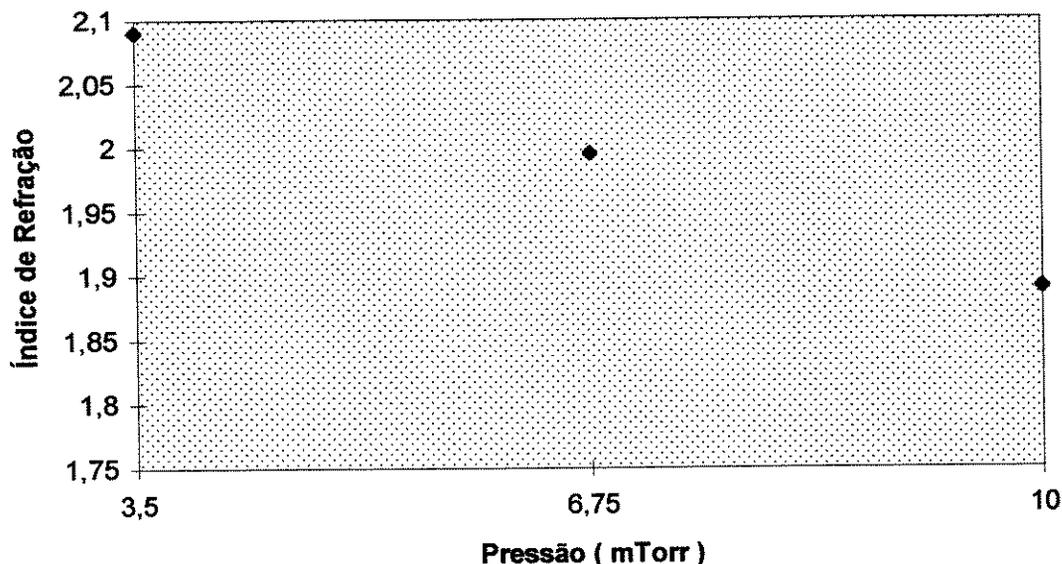


Figura 4.12. Índice de refração em função da pressão.

Na figura 4.11, podemos notar que o índice de refração sofre um aumento quando há um aumento no fluxo de N_2 . Um aumento no fluxo de nitrogênio, acarreta em um aumento da razão N_2/SiH_4 , uma vez que o fluxo de SiH_4 é mantido constante.

Para um fluxo de N_2 de 5 sccm, menor valor empregado nas deposições, a quantidade de SiH_4 na reação é maior, isto proporciona um filme rico em silício. Filmes ricos em silício apresentam índice de refração maior que o estequiométrico (2,0). Para um fluxo intermediário de N_2 , o índice de refração tem um valor próximo de 2,0. À medida que o fluxo de N_2 aumenta em relação ao fluxo de SiH_4 , ocorre uma diminuição no fluxo de SiH_4 , que passa a ser menor, indicando um filme rico em nitrogênio, com índice de refração elevado (> 2,0).

Na figura 4.12, pode-se perceber uma diminuição do índice de refração com o aumento da pressão. Em qualquer condição de deposição, o fluxo de nitrogênio (5, 12.5 e 20 sccm) é sempre maior que o fluxo de silana (4 sccm). Com o aumento da pressão, ocorre um aumento na concentração de espécies reativas (densidade de espécies na câmara), elevando o número de colisões entre as moléculas dos gases. Como o fluxo de N_2 é sempre maior que o de SiH_4 , a quantidade de SiH_4 nas reações será sempre menor, independente da razão N_2/SiH_4 empregada. Desta forma, a quantidade de nitrogênio predominará nas reações. Filmes com esta característica são ricos em nitrogênio e portanto apresentam menor índice de refração. Isto explica, a diminuição do índice com o aumento da pressão.

A figura 4.13, mostra a relação existente entre o índice de refração e o fluxo de N_2 e pressão.

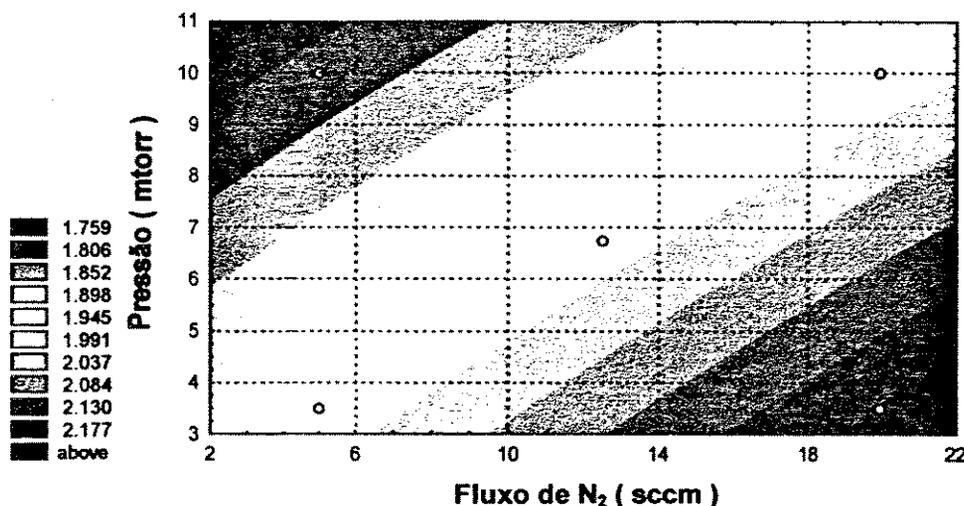


Figura 4.13. Variação do índice de refração de filme de nitreto de silício versus pressão e fluxo de N_2 .

Esta figura ilustra a faixa na qual deve ser mantida a pressão e fluxo de N_2 , a fim de que possa ser obtido o melhor valor do índice de refração (próximo de 2,0). Como mencionado anteriormente, apenas a pressão e o fluxo de nitrogênio influenciam de forma significativa o índice de refração. A influência dos outros parâmetros existe, mas pode ser desprezada.

As melhores condições de deposição dos filmes de Si_3N_4 são:

Fluxo de $\text{SiH}_4 = 200$ sccm;
 Fluxo de $\text{N}_2 = 5$ sccm;
 Fluxo de Ar = 10 sccm;
 Pressão de processo = 10,0 mtorr;
 Potência de microondas = 500 W;
 Potência de RF = 1,0 W;
 Temperatura de processo = 40 °C.

4.5. Referências

[1]. Plasma processing system, SLR 770 series, equipment manual, volume two.

- [2]. Smith, D. L., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 165:69 (1990).
- [3]. Chow, R., Landford, W. A. and Rossler R. S., Journal Appl. Phys., 53: 5630 (1982).
- [4]. Kanicki, J., IBM Report RC 13750. Yorktown, NY:IBM Research Division, 1988.
- [5]. Kiermaz, A. and K. Beekman, Semicond. Int., 108 (June 1990).
- [6]. Quinn, W. E., B. G. Bagley, B. J. Wilkens, B. M. Gallois and D. L. Flamm, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 165: 107 (1990).
- [7]. Lucovski, J., D. V. Tsu and R. J. Markunas, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 68, 323 (1986).
- [8]. Landheer, D., N. G. Skinner, T. E. Jackman, D. A. Thompson, J. G. Simmons, D. V. Stefanovic and D. Khatamian, Journal Vac. Sci. Technol., A9: 2594 (1991).
- [9]. E. Dehan et al., Optical and Structural properties of SiO_x and SiN_x materials, Thin Solid Films, 266 (1995), 14 - 19.
- [10]. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd edn., Wiley - Interscience, New York, 1981, p. 582.
- [11]. MKS Instruction manual, type 2259C, Mass flow controllers.
- [12]. Seitaro Matsuo and Mikiho Kiuchi, "Low Temperature Chemical Vapor Deposition Method Utilizing an Electron Cyclotron Resonance Plasma", Jap. J. of Applied Phys., vol. 22, n^o 4, April, 1983.
- [13]. Takashi Hirao et al., "Influence of Deposition Conditions on the Properties of Silicon Nitride Films Prepared by the ECR Plasma CVD Method", Jap. J. of Applied Phys., vol. 26, n^o 12, December, 1987.
- [14]. Takashi Hirao et al., "Hydrogen Concentration and Bond Configuration in Silicon Nitride Films Prepared by the ECR Plasma CVD Method", Jap. J. of Applied Phys., vol. 27, n^o 1, January, 1988.
- [15]. S. Y. Shapoval et al., "Electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition of large area uniform silicon nitride films", J. Vac. Sci. Technol., A9 (6), Nov/Dec, 1991.

[16]. K. A. Buckie, J. Rodgers and K. Pastor, "Electron cyclotron resonance plasma deposition of silicon nitride: Effect of very low rf substrate bias", Appl. Phys. Lett. 60 (21), 25 May 1992.

[17]. Informações prestadas pelo Prof. Dr. Patrick B. Verdonck, do Laboratório de Sistemas Integráveis da Universidade de São Paulo.

[18]. Alfred Gill, "Cold Plasma in Materials Fabrication, from fundamentals to applications", IEEE Press, 1993.

Capítulo 5

Conclusões

Deposição de filmes finos de óxido de silício através de um sistema de deposição química a fase vapor auxiliada por plasma remoto (RPECVD) e a utilização de silana combinada com oxigênio ou óxido nitroso, vem sendo sendo amplamente empregada.

A técnica RPECVD, tem um especial interesse pela possibilidade da redução de danos causados por radiação sobre a superfície do substrato e pela diminuição na porcentagem de radicais de hidrogênio incorporados no filme.

É clara a existência de diferenças significativas entre os filmes depositados com oxigênio e os filmes depositados com óxido nitroso.

Melhores filmes de SiO_2 , são obtidos a partir das condições de deposição enunciadas abaixo:

Fluxo de SiH_4 (diluída em 98% Ar) = 500 sccm;

Fluxo de N_2O = 70 sccm;

Pressão de processo = 1,0 Torr;

Potência de RF = 50,0 W;

Temperatura de processo = 300 °C.

A comparação entre as características dos filmes de SiO_2 a partir da combinação da silana e oxigênio ou óxido nitroso pode ser resumida por:

Características	O_2	N_2O
Taxa de Deposição	200 Å/min	$\approx \frac{1}{2} \text{O}_2$
Estequiometria	$\approx 1,70$	$\approx 1,82$
Densidade de "dots"	>	<<
Grupos OH (FTIR)	não	não

As taxas de deposição apresentam um comportamento complexo com os parâmetros de processo. Este comportamento complexo, pode ser explicado pela concorrência entre os processos limitados por reação (reações heterogêneas) e os processos limitados por transporte de massa (reações homogêneas).

Baixas temperaturas e pressões reduzem a ocorrência de reações homogêneas e garantem boa qualidade dos filmes.

Óxido nitroso é preferido se comparado com o oxigênio. Apesar da mais baixa taxa de deposição consegue-se maior uniformidade e maior qualidade dos filmes.

Frequências iguais a 100 e 500 KHz, não influenciam nas características dos filmes. Estas foram as frequências dos geradores de RF utilizados nas deposições dos filmes de óxido de silício com a utilização de oxigênio e óxido nitroso, respectivamente. A utilização destas frequências nas deposições foi mencionada anteriormente no item 3.1.7. Taxas de deposição obtidas com esta frequência são comparáveis a valores reportados da literatura onde empregam-se equipamentos com frequência padrão igual a 13,56 MHz.

As melhores características dos filmes depositados nas condições de deposição mencionadas na página anterior são: taxa de deposição igual a 100,0 Å/min, taxa de corrosão = 170 Å/min, índice de refração igual a 1,465, estresse tensivo = $1,2 \times 10^{10}$ dina/cm² e estequiometria = 1,82.

A técnica de deposição química a fase vapor com ressonância ciclotron de elétrons (ECR - CVD), possibilita a obtenção de filmes finos isolantes de nitreto de silício de muito boa qualidade. Estas qualidades permitem a utilização de tais filmes em várias aplicações da indústria de semicondutores.

Esta técnica, apresenta alguns pontos chave de grande importância, como por exemplo: A alta densidade do plasma e o emprego de temperaturas de processo extremamente baixas, se comparadas às técnicas convencionais de deposição (PECVD).

As melhores condições de deposição dos filmes de Si_3N_4 são:

Fluxo de SiH_4 = 200 sccm;
Fluxo de N_2 = 5 sccm;
Fluxo de Ar = 10 sccm;
Pressão de processo = 10,0 mtorr;
Potência de microondas = 500 W;
Potência de RF = 1,0 W;
Temperatura de processo = 40 °C.

As melhores características dos filmes depositados nas condições de deposição são: taxa de deposição igual a 109,0 Å/min, índice de refração igual a 1,995 e estequiometria Si/N = 0,75.

Altas potências de RF (50 W), na deposição dos filmes de nitreto proporcionam a formação de reações homogêneas sobre a superfície do substrato.

A utilização de argônio nas deposições auxilia na quebra das moléculas dos outros gases, aumentando a taxa de deposição.

A limpeza da câmara de processos com a utilização de um plasma, mencionado no item 4.4 é extremamente importante, pois melhora sensivelmente as condições de vácuo do sistema. Através de espectroscopia de infravermelho, pode-se detectar apenas radicais de hidrogênio do tipo N-H (3340 cm^{-1}). Os radicais Si-H (2200 cm^{-1}) não foram detectados.

Algumas sugestões para futuros trabalhos são relacionadas a seguir. Estas sugestões estão relacionadas aos sistemas de deposição RPECVD e ECR - CVD, bem como aos filmes de óxido e nitreto de silício.

- melhorias em algumas partes integrantes do sistema RPECVD, como por exemplo, o sistema de transporte de amostras e o difusor de gases no interior da câmara;
- incorporação de um microcomputador ao sistema RPECVD a fim de melhorar as condições de controle dos processos de deposição;
- colocação de um número maior de MFC no sistema ECR - CVD, possibilitando o emprego de mais gases de processo;
- um estudo mais detalhado das características do plasma nos dois sistemas;
- um estudo mais aprofundado das características dos filmes de óxido e nitreto como função dos parâmetros de processo;
- estudo da influência de outros processos, como por exemplo recozimento dos filmes, a fim de que se possa obter melhores filmes;
- deposições de filmes de óxido de silício utilizando-se o equipamento ECR;
- processos de corrosão de filmes de óxido e nitreto de silício no sistema ECR.