

Susumu Kobayashi

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por S. Kobayashi e aprovada pela Comissão Julgadora em 8 de dezembro de 1987.

Campinas, 10 de maio de 1988  
C. I. Z. Mammana

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE CRESCIMENTO EPITAXIAL DE  
SILÍCIO POR REDUÇÃO DE TETRACLORETO DE SILÍCIO

Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica  
Orientador Prof. Dr. Carlos I. Z. Mammana

C. I. Z. Mammana

Novembro de 1987

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica  
Faculdade de Engenharia Elétrica  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Dedico este trabalho " in memorim " ao Prof. Dr. YUKIO ISHIKAWA, meu primeiro orientador.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da Telecomunicações  
Brasileiras S/A, através dos Contratos Unicamp/Telebrás/143/76 e  
Telebrás/Unicamp/FTPT/058/81 e Finep/Funcamp/B/72/81/409/00/00

## Resumo

Foi desenvolvido um sistema de crescimento epitaxial de silício que opera com tetracloreto de silício. O sistema foi inteiramente projetado e construído no Laboratório de Eletrônica e Dispositivos, tendo como objetivos principais a obtenção de camadas epitaxiais de silício em substratos de 2,5 polegadas, aquecidos por efeito Joule em um susceptor de grafite, a temperaturas na faixa de 1150 a 1250 °C. O sistema se baseia na reação do  $\text{SiCl}_4$  com hidrogênio que é introduzido na câmara, depois de purificado. Os gases dopantes são a fosfina, a diborana e o tricloreto de fósforo de forma a se poder obter camadas dopadas tipos N ou P. O projeto foi efetuado buscando-se utilizar preferencialmente materiais disponíveis no mercado local, e todo o desenho foi efetuado buscando-se garantir a segurança do operador tendo em vista que os gases utilizados são altamente tóxicos e explosivos.

O sistema, na sua forma final, mostrou-se versátil, seguro e de fácil operação, permitindo a obtenção de camadas epitaxiais de silício, com condições de temperatura na faixa de 1100 a 1350 °C, taxa de crescimento de 0,14 a 1,10 micra/min, para a vazão de hidrogênio de 9,2 litros por minuto e vazão de tetracloreto de silício com hidrogênio de 790 mililitros por minuto.

Com o sistema permite a utilização de dopantes, com os quais puderam ser obtidas camadas epitaxiais tipo N e tipo P, com resistividade na faixa de 0,0218 a 0,0417 ohms.cm para tricloreto de fósforo ( $\text{PCl}_3$ ), e de 0,0146 a 0,116 ohms.cm para fosfina ( $\text{PH}_3$ ) e de 0,026 a 0,756 ohms.cm para diborana ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). A caracterização cristalográfica, feita por difração de raios X, provou que a camada crescida é monocristalina, seguindo a orientação do substrato.

Foi preparada documentação completa sobre o sistema, sendo que foram produzidos da ordem 300 desenhos técnicos correspondentes a vistas completas, laterais e de topo, detalhes de partes e peças e descrição dos cuidados e exigências na confecção. Esta documentação está disponível para a manutenção e reparos do sistema bem como para sua reprodução por quem interessado.

## INDICE

### Capítulo 1. Tecnologia de Crescimento Epitaxial de Silício

- 1.1. Introdução
- 1.2. Métodos de crescimento epitaxial de silício
- 1.3. Tecnologia de crescimento epitaxial de silício
  - 1.3.1. Crescimento epitaxial de silício por fase gasosa
  - 1.3.2. Mecanismo de crescimento epitaxial de silício e suas condições
  - 1.3.3. Dependência da taxa de crescimento epitaxial com a temperatura do substrato no sistema de  $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$
  - 1.3.4. Dependência da taxa de crescimento epitaxial com a concentração de  $\text{SiCl}_4$
  - 1.3.5. Dopantes para o processo de crescimento epitaxial
  - 1.3.6. Procedimentos para o crescimento epitaxial de silício
  - 1.3.7. Modelos de reatores para crescimento epitaxial
  - 1.3.8. Métodos de caracterização da camada epitaxial
- 1.4. Objetivos deste trabalho

Referências

### Capítulo 2. Projeto e Construção do Reator Epitaxial

- 2.1. Introdução
- 2.2. Projeto do reator epitaxial
- 2.3. Construção do reator epitaxial

- 2.3.1. Sistema geral
- 2.3.2. Fonte de potência e controle de temperatura
- 2.3.3. Câmara do reator
- 2.3.4. Sistema de gases
- 2.3.5. Sistema de refrigeração de água
- 2.3.6. Sistema de elevação da câmara
- 2.3.7. Eliminador de sub-produtos
- 2.3.8. Sistema de exaustão

Referências

### **Capítulo 3. Caracterização do sistema de crescimento epitaxial de silício**

- 3.1. Introdução
- 3.2. Susceptor de grafite como elemento de aquecimento
- 3.3. Calibração da temperatura pelo pirômetro óptico
- 3.4. Tensão, corrente e potência na carga em função da temperatura
- 3.5. Perfil de temperatura do susceptor
- 3.6. Vazão mínima de água necessária para a refrigeração dos eletrodos
- 3.7. Teste de vazamento no sistema de gás e no reator

Referências

### **Capítulo 4. Técnicas experimentais e caracterização do processo de remoção de silício por ácido clorídrico gasoso**

- 4.1. Introdução
- 4.2. Preparação das lâminas de silício e materiais usados no

procedimento

4.2.1. Materiais usados no procedimento

4.2.2. Preparação de lâminas de silício para amostras

4.3. Procedimento de remoção por ácido clorídrico

4.4. Influência da altura do funil na uniformidade e taxa de remoção de silício

4.5. Taxa de remoção em função da temperatura

4.6. Espessura removida em função do tempo, da temperatura e da vazão total de gás

4.7. Taxa de remoção em função da concentração de HCL

Referências

## Capítulo 5. Técnicas Experimentais e Caracterização do Crescimento Epitaxial de Silício

5.1. Introdução

5.2. Preparação de reagentes

5.3. Preparação das amostras

5.4. Procedimento para o crescimento epitaxial

5.5. Uniformidade da espessura da camada epitaxial e taxa de crescimento epitaxial em função da vazão total de gás

5.6. Taxa de crescimento epitaxial em função da temperatura

5.7. Espessura da camada epitaxial de silício em função do tempo

5.8. Taxa de crescimento epitaxial em função da concentração de  $\text{SiCl}_4$

5.9. Concentração de portadores em função da razão P/Si em fase gasosa ( $\text{PCl}_3$ )

5.10. Resistividade em função da fração molar ( $\text{PCl}_3$ )

- 5.11. Concentração de portadores em função da razão de F/Si em fase gasosa ( $\text{PH}_3$ )
- 5.12. Resistividade em função da concentração de  $\text{PH}_3$  em  $\text{H}_2$
- 5.13. Concentração de boro em função da razão de B/Si em fase gasosa
- 5.14. Resistividade em função da concentração de  $\text{B}_2\text{H}_6$  em  $\text{H}_2$
- 5.15. Caracterização cristalográfica da camada epitaxial

## Capítulo 6. Conclusões



## Capítulo 1. Tecnologia de Crescimento Epitaxial de Silício

### 1.1 Introdução

O termo epitaxia (epitaxy) consiste de duas palavras como "epi" em grego, ou "on" em inglês, e taxia ou arranjo, significando o "arranjo sobre", e foi utilizado, pela primeira vez por Royer em 1928 (1-1), para descrever o fenômeno de um cristal, cuja orientação e estrutura coincidem com a orientação e estrutura do substrato. Royer deu uma definição para Crescimento Epitaxial como: "...the oriented growth of one substance on the crystal surface of a foreign substrate...".

O estudo da Epitaxia para aplicações em semicondutores iniciou-se na prática em cerca de 1957 (1-2), sendo retomado em 1960, devido ao interesse em aplicações em dispositivos eletrônicos. Foram feitas inúmeras pesquisas e desenvolvimentos nos vários laboratórios e fábricas do mundo, especialmente desde que foi demonstrado por Theverer (1-3), em 1961, uma possibilidade de confecção de transistores pela utilização de um método de crescimento epitaxial, o que desencadeou o rápido desenvolvimento das tecnologias relacionadas.

O processo de difusão, apesar de estar em pleno uso, apresenta sérias limitações. Por exemplo, em difusões sucessivas, necessárias para a fabricação de um dispositivo com mais de uma junção, ocorre a chamada compensação de portadores (impurezas). Assim, uma região que ficou com condutividade tipo P, por exemplo, em virtude da formação de uma primeira junção, deve ter a sua condutividade mudada para N, através da compensação por um número muito maior de portadores tipo N. Essas compensações aumentam grandemente a quantidade de portadores no semicondutor, o que traz consequências graves, como a diminuição da mobilidade de elétrons e lacunas.

Em contrapartida, o crescimento epitaxial permite obter perfis de portadores que não podem ser obtidos por outras técnicas, como por exemplo, camadas finas de baixa concentração e perfis quase abruptos. O desenvolvimento da tecnologia de epitaxia, eliminou o uso da difusão por longos tempos, necessária, por exemplo, na confecção de dispositivos por triplo-difusão.

dispositivos por triplo-difusão.

A diminuição do tempo de difusão e o melhoramento da uniformidade na distribuição de portadores na pastilha de semiconductor, pelo emprego de camadas epitaxiais, aumentou grandemente o rendimento (yield) na fabricação de dispositivos semicondutores e dos circuitos integrados, além de permitir a obtenção de dispositivos com melhores características. Por exemplo, na fabricação de transistores o rendimento elevou-se de 1 a 5%, em 1962, para 30 a 50% em 1965, graças à introdução da tecnologia epitaxial nas linhas de fabricação.

Na tecnologia moderna de circuitos integrados, por exemplo na fabricação de LSI, as limitações citadas anteriormente são controladas através de combinações de crescimento epitaxial e difusão. O crescimento epitaxial é de suma importância no processo de fabricação de LSI, exercendo grande influência nas características e na qualidade dos dispositivos finais. Especialmente, na fabricação de dispositivos bipolares, a tecnologia de crescimento epitaxial é insubstituível, sendo que a camada crescida deve ser afinada, com alta precisão, e controlada a concentração de dopantes, na medida em que sendo se busca a alta compactação dos circuitos (1-5).

Atualmente os dispositivos que utilizam a tecnologia de crescimento epitaxial são:

- 1) Transistores de potência
- 2) Dispositivos para pequeno sinal
- 3) Memórias bipolares
- 4) Dispositivos lineares ou bipolares
- 5) Dispositivos para micro-ondas
- 6) Sensores de imagens
- 7) Circuitos MOS (V-MOS, CMOS)
- 8) SOS (silício sobre safira)

## 1.2. Tecnologia de Crescimento Epitaxial de Silício

A tecnologia de crescimento epitaxial de silício tem sido bastante investigada na indústria de semicondutores há cerca de dez anos, tendo sido feitos aperfeiçoamentos regulares na produtividade, uniformidade e na fabricação de equipamentos confiáveis.

A produtividade na fabricação, alcançada nos últimos anos, não foi grande. Contudo, os novos desenvolvimentos obtidos na tecnologia de aquecimento por radiação (RF) combinada com a operação a pressões reduzidas (LPCVD), tem criado novas possibilidades, excitantes. A

de crescimento epitaxial de silício, tanto do ponto de vista de seus modelos teóricos como nos seus aspectos práticos, com novas possibilidades para os dispositivos que empregam camadas epitaxiais. Silício epitaxial oferece à engenharia de dispositivos camadas monocristalinas dopadas uniformemente, com alto gradiente de concentração entre elas.

Filmes crescidos por epitaxia podem ser formados em várias espessuras, como por exemplo:

Finos	0.3 a 3 micra
Médios	3 a 10 micra
Espessos	10 a 20 micra
Bastante espessos	> 20 micra

e níveis de dopagem

Extremamente dopados	0.005 a 0.1 ohm/cm
Bastante dopados	0.1 a 0.3 ohm/cm
Moderadamente dopados	0.3 a 1 ohm/cm
Levemente dopados	1 a 10 ohm/cm
Muito levemente dopados	> 10 ohm/cm

A dificuldade do processo aumenta consideravelmente quando se buscam valores extremos de espessura e resistividade, sendo mais comum a produção de camadas epitaxiais tipo N do que tipo P.

Aplicações da tecnologia epitaxial são comuns em dispositivos de potência, de pequeno sinal, em memórias bipolares, em dispositivos lineares, em dispositivos para micro-ondas, em sensores de imagem e em certos dispositivos MOS.

Os parâmetros críticos da camada epitaxial incluem espessura e resistividade, difusão por fora (out diffusion) e defeitos cristalográficos. Esses parâmetros são controlados pelos seguintes fatores: geometria do reator, pressão do reator, método de aquecimento, orientação do substrato, perfeição cristalina do substrato, tecnologia de preparação da camada enterrada, taxa de deposição, temperatura de deposição, pureza do gás principal e química da deposição, entre outras.

### 1.3. Processos de Crescimento Epitaxial de Silício

Podemos classificar os métodos existentes de crescimento epitaxial, pelo método de transporte de átomos de silício até a superfície do

pelo método de transporte de átomos de silício até a superfície do substrato, onde são depositados, como:

- a) Epitaxia no vácuo (Vacuum Epitaxy)
- b) Epitaxia por fase gasosa (Vapor Phase Epitaxy)

A grande diferença que existe entre estes métodos é a do número de átomos transportados à superfície do substrato por tempo unitário, pois a velocidade de crescimento do cristal no vácuo é menor do que a que se obtém na epitaxia por fase gasosa.

- a) Epitaxia no Vácuo

Os processos de deposição por métodos físicos são chamados PVD (Physical Vapor Deposition). Anteriormente vários métodos físicos como evaporação e deposição por erosão catódica (sputtering) foram empregados na obtenção de camadas epitaxiais. No entanto atualmente não estão sendo aplicados os processos citados no crescimento epitaxial de silício devido aos problemas de cristalinidade da camada depositada. Atualmente o método mais moderno de crescimento epitaxial é a Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento devido a exigência de alta vácuo e a baixa taxa de crescimento. Neste método incide-se um feixe de moléculas de Si sobre o substrato numa câmara de alto vácuo ( $10^{-10}$  torr) (1-6). Outro método utilizado é a chamada Epitaxia por Feixe de Ions, no qual a camada epitaxial é formada pelo transporte do material ionizado (1-7).

- b) Epitaxia por fase gasosa

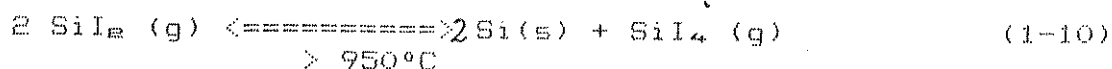
Este método está sendo amplamente usado no laboratório e na indústria ainda hoje, em razão da facilidade de se construir bons sistemas, com alta produtividade e com a possibilidade de se obter camadas epitaxiais com cristalinidade razoável. Os métodos de redução por  $H_2$  e de decomposição térmica de hidratos ou cloretos de silício são ainda empregados no crescimento epitaxial. Maiores detalhes sobre as técnicas de Epitaxia por Fase Gasosa serão dadas em tópico subsequentes.

### 1.3.1. Crescimento Epitaxial de Silício por Fase Gasosa

Os métodos que utilizam reações químicas, chamados de CVD (deposição química a partir de fase vapor) são os seguintes:

- a) Método de reação não homogênea

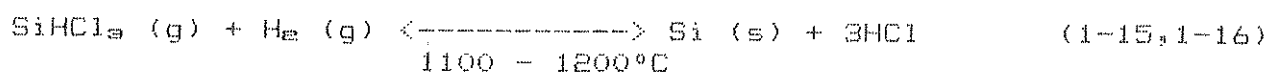
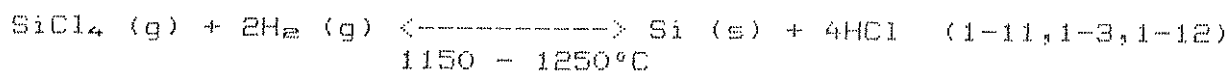
fechados ou abertos, expressa por:



Atualmente este método não está em uso pela dificuldade de se obter uma superfície plana, cristalinidade homogênea e altas taxas de crescimento.

b) Método de redução por  $\text{H}_2$

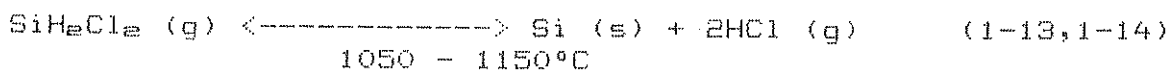
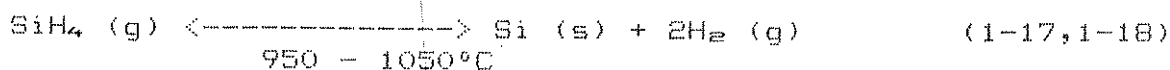
Neste método emprega-se a redução do cloreto de silício pelo  $\text{H}_2$  (1-4), expressa por:



Atualmente este método é mais utilizado industrialmente devido às seguintes vantagens: alta produtividade pela alta taxa de crescimento (1 a 3 micra/min), monocristalinidade, homogeneidade da camada epitaxial e facilidade de obtenção da matéria prima com alta pureza.

c) Método de decomposição térmica.

É um método que utiliza uma reação de decomposição térmica do cloreto e hidreto de silício, expressa por:



Obtêm-se uma camada epitaxial com boa cristalinidade em uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  abaixo do que é normalmente utilizada no método de redução por  $\text{H}_2$ . No método, apesar de ter várias vantagens como menor "auto doping" e boa qualidade, a taxa de crescimento é geralmente baixa e os materiais usados são explosivos e perigosos.

Atualmente na indústria de semicondutores, utilizam-se os métodos de redução por  $H_2$  e decomposição térmica do  $SiH_4$  no processo de epitaxia. Comparando-se os dois métodos, o da redução é mais utilizado, por ser mais econômico e menos perigoso, apesar da qualidade da camada epitaxial ser inferior. Na tecnologia de crescimento epitaxial de silício por fase gasosa existem algumas vantagens e desvantagens.

#### Vantagens:

1. Pode-se obter camadas monocristalinas de baixa concentração de impurezas sobre substrato de alta concentração.
2. Pode-se crescer o cristal de silício em temperatura menor que a de seu ponto de fusão.
3. Há possibilidade de se formar uma camada fina monocristalina (1000 Å a 100 microns).
4. Pode-se formar multicamadas com diferentes concentrações de impurezas e tipos de condução.
5. Há possibilidade de se crescer uma camada epitaxial sobre substrato heterogêneo como SOS (silício sobre safira).

#### Desvantagens:

1. Ocorre o efeito de auto-dopagem (auto doping).
2. A temperatura de crescimento é alta.
3. A homogeneidade e a repetibilidade na espessura e na resistividade ainda deixam a desejar.
4. Formam-se facilmente defeitos cristalográficos.

#### 1.3.2. Mecanismo de crescimento epitaxial de silício e suas condições

A camada crescida com orientação cristalográfica idêntica à orientação do substrato é dita camada epitaxial. Ainda não existe uma teoria completa sobre o mecanismo da epitaxia; no entanto existem alguns modelos significativos propostos para explicar este mecanismo. Os mecanismos de crescimento epitaxial são classificados

como de processo direto e indireto.

- No processo direto de crescimento epitaxial, os átomos de silício, são transferidos diretamente da fonte ao substrato sem a formação de compostos intermediários. Os métodos de evaporação, sublimação e sputtering ( pulverização catódica ) são exemplos de processos diretos. Os átomos de silício colidem com a superfície do substrato formando núcleos pela força de interação dos átomos, como mostrado na figura 1.1. Em condições adequadas, os átomos que chegam ao substrato, deslocam-se sobre este até os núcleos ou ilhas já existentes na superfície do substrato, contribuindo para seu crescimento bi-dimensional. Após a formação de uma camada de átomos de silício o crescimento continua tri-dimensionalmente formando-se novos núcleos sobre a primeira camada.

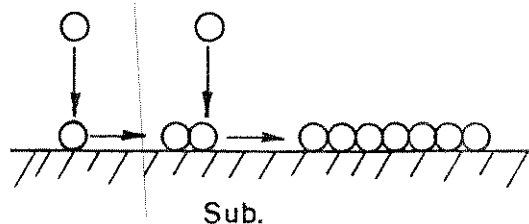


Figura 1.1. Mecanismo de crescimento em processo direto.

O processo indireto, mostrado na figura 1.2, é o processo de crescimento de silício obtido pela decomposição de compostos de silício em fase gasosa sobre a superfície do substrato. A velocidade de formação bi-dimensional de núcleos torna-se maior conforme aumenta a temperatura na superfície do substrato. Esta velocidade depende da concentração dos átomos de silício em fase gasosa fornecidos à superfície do substrato e da energia livre de formação dos núcleos, sendo expressa da seguinte forma:

$$R_n \propto n_0 \exp(-\delta G/kT)$$

onde  $R_n$  é a velocidade de formação bi-dimensional dos núcleos;  $n_0$  é a concentração de silício em fase gasosa;  $G$  é a energia livre de formação de núcleos; e  $k$  é a constante de Boltzmann.

A formação de núcleos ocorre mais facilmente junto a defeitos cristalográficos presentes na superfície do substrato. Isto causa a formação de defeitos na camada epitaxial crescida. Por esta razão exigem-se tratamentos mecânicos e químicos na superfície dos substratos de forma a se reduzir os defeitos cristalográficos nela presentes.

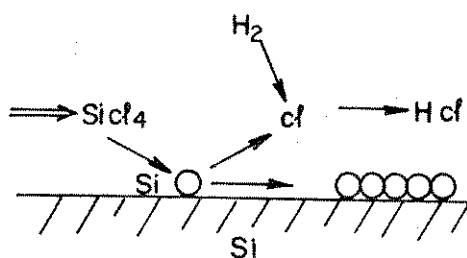


Figura 1.2. Mecanismo de crescimento em processo indireto.

Existem várias teorias sobre como se processam as reações de decomposição que geram os átomos de silício epitaxial. Uma delas, que é a mais provável, é a de que a reação ocorre na superfície do substrato de silício, controlada pelos seguintes processos:

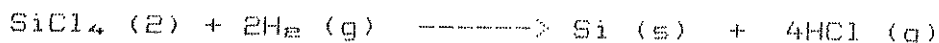
- 1) Transferência dos reagentes para superfície do substrato.
- 2) Absorção dos reagentes na superfície do substrato.
- 3) Reações em série sobre a superfície do substrato.
- 4) Dissociação das moléculas dos subprodutos.
- 5) Transferência das moléculas dos subprodutos para a fase gasosa.



- 6) Fixação dos átomos de silício nos núcleos ou na borda da plataforma já crescida sobre superfície do substrato.

### 1.3.3. Dependência da taxa de crescimento com a temperatura do substrato no sistema de $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$

No sistema de  $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$  podemos considerar que a reação no crescimento epitaxial de silício ocorre simplesmente da seguinte forma:



O que determina esta equação é a transferência de massa do gás reagente para a superfície do substrato e a temperatura deste último, que em outras palavras vai determinar a temperatura em que a reação se processa.

A figura 1.3. mostra-se a dependência da taxa de crescimento com a temperatura do substrato. A curva a) foi obtida no forno horizontal com fluxo de gás de 40 l/min, contendo 7 vol % de  $\text{SiCl}_4$  e a curva b) no forno vertical, com fluxo de gás de 1 l/min, contendo 2.7 vol % de  $\text{SiCl}_4$ . Na região em que a taxa fica constante com a temperatura, a reação é limitada pela transferência de massa, enquanto que na região de gradiente positivo a reação é limitada pela temperatura. Podemos obter o valor da energia de ativação nessa região como sendo de 25 Kcal/mol (1 - 24).

A cristalinidade da camada epitaxial depende muito da temperatura de reação. Geralmente com a mudança da temperatura, de baixa para alta, a camada crescida se transforma do estado policristalino, com uma estrutura de fibras, para monocristalino, com alta densidade de defeitos cristalográficos, e finalmente para monocristalina quase perfeita.

### 1.3.4. Taxa de crescimento epitaxial em função da concentração de $\text{SiCl}_4$ .

A taxa de crescimento geralmente aumenta conforme aumenta a razão molar do reagente  $\text{SiCl}_4$  no gás  $\text{H}_2$ , passando por um valor máximo, como mostrado na figura 1.4. Após passar por este máximo, a taxa de crescimento diminui gradativamente com a ocorrência da reação química de remoção do silício, ultrapassando o ponto da taxa zero de crescimento.

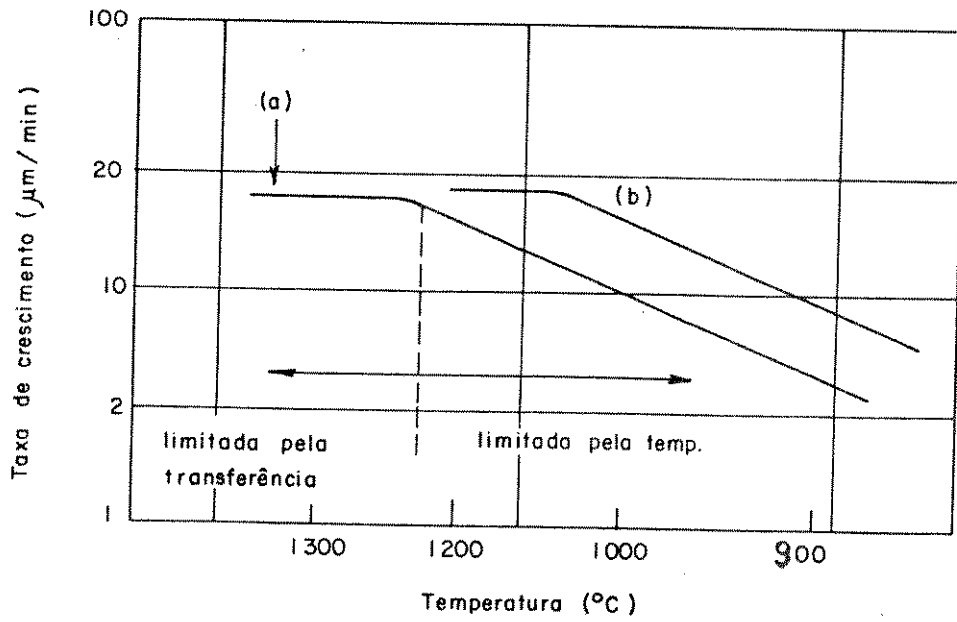


Figura 1.3. Relação entre a taxa de crescimento e a temperatura do substrato.

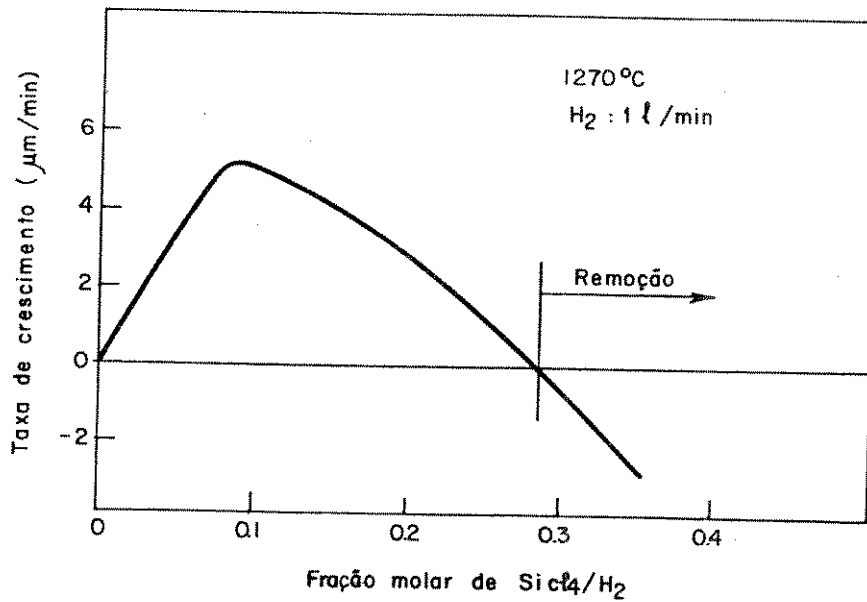


Fig. 1.4. Taxa de crescimento em função da concentração molar do reagente  $\text{SiCl}_4$ .

### 1.3.5 Dopantes para o processo de crescimento epitaxial

O método de introduzir controladamente portadores para determinar o tipo de condutividade e resistividade da camada epitaxial é chamado de dopagem ou "doping" por fase líquida (em geral empregando halóides) ou por fase gasosa (em geral empregando hidratos). No crescimento epitaxial deseja-se ter uma distribuição homogênea dos portadores na camada epitaxial, daí a necessidade de se manter constante a concentração de portadores na fase gasosa, na câmara de reação. No caso da utilização de dopantes líquidos, como halóides, encontra-se certa dificuldade no controle da quantidade de seus vapores, ao mesmo tempo em que pode ocorrer a variação temporária da composição da mistura no líquido, por diferença entre as pressões de vapor de seus componentes. Na câmara de reação os átomos dos portadores são incorporados na camada epitaxial por redução dos halóides ou por decomposição térmica dos hidratos. Os dopantes gasosos são mais fáceis de terem controlada sua vazão, o que facilita o controle de suas proporções na mistura.

No entanto os compostos de hidratos são geralmente altamente tóxicos, obrigando a maiores cuidados no seu manuseio e maior segurança na operação do sistema de crescimento epitaxial. Os dopantes gasosos e líquidos utilizados no processo de crescimento epitaxial de silício são os seguintes:

#### 1) Dopantes gasosos

para tipo N ...  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$

para tipo P ...  $\text{B}_2\text{H}_6$

#### 2) Dopantes líquidos

para tipo N ...  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PoCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$

para tipo P ...  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ .

### 1.3.6. Procedimentos de crescimento epitaxial de silício

O estado da superfície do substrato é muito crítico na formação de defeitos cristalográficos na camada crescida epitaxialmente, os quais são responsáveis pela característica elétrica dos dispositivos

semicondutores construídos com estas camadas. Para obter melhores superfícies nos substratos, com menor densidade de defeitos cristalográficos e maior limpeza, geralmente um processo de ataque da superfície, por gases, com a remoção de algumas camadas atômicas, é efetuado na mesma câmara do reator antes da execução do processo de crescimento epitaxial de silício, além da limpeza química feita no início. Neste processo utiliza-se principalmente o ácido clorídrico anidro (HCl), garantindo-se o bom estado da superfície do substrato. Além de HCl existem vários materiais que servem para a remoção de silício, tais como, hidrato de boro, hidrato de iodo, vapor de água, flúoreto de enxofre, cloro e hidrato de cloro. Maiores detalhes sobre este processo de ataque serão descritos no capítulo 5.

O procedimento completo de crescimento epitaxial consiste de:

- a) preparação do substrato (limpeza inicial por tratamento químico por via úmida);
- b) reação de silício por HCl (limpeza química por gás)
- c) crescimento epitaxial.

### 1.3.7. Modelos de reatores para crescimento epitaxial

Existem vários modelos de reatores desenvolvidos para crescimento epitaxial de silício, os quais são em princípio de geometria horizontal, vertical e de barril.

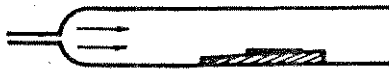
- Geometria das câmaras dos reatores (1-21) (1-22)

A geometria das câmaras dos três modelos de reatores citados é ilustrada na figura 1.5.

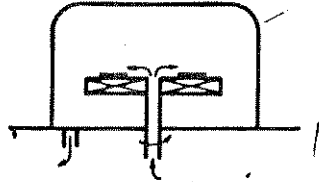
As características dos três modelos são:

- 1) Horizontal - estrutura é simples
  - fácil de construir com grandes dimensões
  - espessura da camada depositada no substrato depende muito da vazão e da forma do fluxo do gás
  - utilizado com baixas pressões (Low Pressure Chemical Vapor Deposition ou LPCVD)

1 - HORIZONTAL



2 - VERTICAL



3 - BARRIL

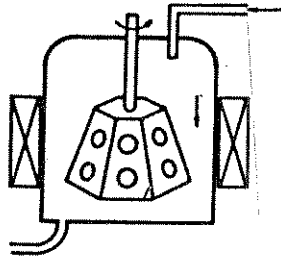


Figura 1.5. Modelos de reatores para crescimento epitaxial.

- 2) Vertical
- uniformidade da espessura da camada depositada é melhor devido à rotação dos substratos e da forma do fluxo do gás injetado no centro do suscepter
  - estrutura do reator e mecanismo de entrada de gases são complexas
  - em geral utiliza aquecimento por RF (rádio frequência) ou lâmpada de infravermelho
  - a bobina de RF, situada sob o suscepter, na câmara do reator, causa contaminações

- 3) Barril
- estrutura do reator é complexa
  - tem grande capacidade de produção
  - uniformidade da espessura da camada crescida depende do fluxo de gás injetado.

- Métodos de aquecimento

Existem, principalmente, três métodos de aquecimento utilizados para reatores epitaxiais, tais como, aquecimento por efeito Joule ou por resistência, por rádio frequência (RF) e por radiação ou lâmpada de infravermelho.

O aquecimento por resistência por fora do reator não é em geral utilizado por suas limitações que causam deposição na parede interna do reator levando a baixo rendimento na deposição sobre os substratos. Tanto o aquecimento por RF como o radiativo (por lâmpadas) são empregados na maior parte dos reatores que operam em grande escala de produção, por suas grandes vantagens, apesar de serem sistemas mais complexos e mais caros. Por estes métodos pode-se aquecer por fora da câmara do reator, o que evita contaminações e facilita a movimentação do suscepter durante a deposição, garantindo maior uniformidade nas camadas depositadas. Facilitam também a elevação e o abaixamento da temperatura do suscepter.

#### 1.3.8. Métodos de caracterização da camada epitaxial

Após o crescimento epitaxial do silício, necessitam-se várias caracterizações da camada epitaxial para avaliação de suas propriedades. Existem vários métodos de caracterização física, química e elétrica aplicáveis à camada epitaxial. Por exemplo:

- 1) Medição da orientação do cristal
  - a) observação de "etch pits" com microscópio
  - b) refletometria óptica
  - c) difratometria por raios X
- 2) Medição de defeitos cristalográficos
  - a) difratometria por raios X
  - b) observação por microscópio

- c) observação com luz infravermelha
- d) observação após corrosão química
- 3) Medição da concentração de impurezas na camada epitaxial
  - a) espectroscopia de massa
  - b) traçador radioativo
  - c) absorção óptica
- 4) Determinação do tipo de condução
  - a) método de termo-eletromotricidade
  - b) método de retificação
- 5) Medição de resistividade
  - a) provador de duas pontas
  - b) provador de quatro pontas
  - c) método de Van der Pauw
  - d) provador de quatro pontas delta
  - e) medição de resistividade sem contato
- 6) Medição de tempo de vida
  - a) decaimento de fotocondutividade
- 7) Medição de concentração de portadores
  - a) método de capacitância versus tensão
  - b) medição do coeficiente de Hall
- 8) Medição da espessura da camada epitaxial
  - a) elipsometria
  - b) interferometria com desbaste em ângulo

- c) interferometria por infravermelho
- d) observação de "etch pits" por microscópio

#### 1.4 Objetivos deste trabalho

- a) Pesquisar bibliografia dos fundamentos científicos e tecnológicos do processo de crescimento epitaxial de silício, salientando-se as características técnicas do sistema que possam contribuir no desenvolvimento do processo.
- b) Projetar e contruir um sistema experimental de crescimento epitaxial de silício, utilizando-se o máximo possível recursos nacionais.
- c) Analizar o desempenho operacional e científico do sistema experimental, estabelecendo-se uma correlação entre as condições necessárias para se atingir o máximo de eficiência no processo.



## REFERENCIAS

- 1-1 M. L. Royer, Bull. Soc. Franc. Mineral., 51, 7 (1928).
- 1-2 R. C. Sangster et al, J. Electrochem. Soc., 104, 317 (1957).
- 1-3 M. C. Theverer, "Epitaxial silicon films by the hydrogen reduction of  $\text{SiCl}_4$ ", J. Electrochem. Soc., 108, 7, 649 (1961).
- 1-4 R. M. Burges and R. P. Donovan, "Fundamental of Silicon Integrated Device Technology", vol. 1.
- 1-5 G. R. Srimivan, "Silicon Epitaxy for High Performance Integrated Circuits", Solid State Technology, 101-110, Nov. 1981.
- 1-6 W. S. Knodle and P. E. Luscher, "Recent Developments in Device Fabrication by MBE", Semiconductor International, Nov. 1980.
- 1-7 R. B. Herring, "Advances in Reduced Pressure Silicon Epitaxy", Solid State Technology, Nov. 1979.
- 1-9 J. Bloem, "Growth of Silicon by CVD - Some Models for Growth at High and Low Temperature",
- 1-10 (  $\text{SiI}_2$  )
- 1-11 C. H. Li, "Epitaxial Growth of Silicon", J. Electrochem. Soc., 109, 10, 952 (1962).
- 1-12 W. Steinmaier and J. Bloem, "Successive Growth of Si and  $\text{SiO}_2$  in Epitaxial Apparatus", J. Electrochem. Soc., 111, 2, 206 (1964).
- 1-13 A. Lekholm, "Epitaxial Growth of Silicon from Dichlorosilane", J. Electrochem. Soc., 119, 8, 1122 (1972).
- 1-14 D. J. Delong, "Advances in Dichlorosilane Epitaxial Technology", Solid State Technology, Oct. 1972.
- 1-15 J. M. Charig and B. A. Joyce, "Epitaxial Growth of Silicon by Hydrogen Reduction of  $\text{SiHCl}_3$  onto Silicon Substrates", J. Electrochem. Soc., 109, 10, 957 (1962).
- 1-16 A. M. Stein, "The Kinetics of Epitaxial Growth of Silicon from the Trichlorosilane-Hydrogen Reaction", J. Electrochem. Soc., 107, 4, 483 (1964).
- 1-17 W. A. Townsend and M. E. Uddin, "Epitaxial Growth of Silicon from  $\text{SiH}_4$  in the Temperature Range 800 - 1150°C", Solid State Electronics, 16, 39 (1973).
- 1-18 B. A. Joyce and R. R. Bradley, "Epitaxial Growth of Silicon from the Pyrolysis of Monosilane on Silicon Substrates", J. Electrochem. Soc., 110, 12, 1235 (1963).
- 1-19 B. A. Joyce et al., "The Epitaxial Deposition of Silicon on Quartz and Alumina", Transaction of the Metallurgical Society of AIME, vol. 233, 556 a 562, 1965.
- 1-20 M. L. Hammond, "Silicon Epitaxy", Solid State Technology, 68 a 75, Nov. 1978.

## Capítulo 2. Projeto e Construção do Reator Epitaxial

### 2.1. Introdução

Neste capítulo descrevemos o projeto e a construção do reator epitaxial objeto deste trabalho, dando detalhes sobre suas partes, sua construção e sobre os materiais empregados.

### 2.2 Projeto do Reator Epitaxial

Existem vários métodos de crescimento epitaxial de silício a partir da fase de vapor, conforme já foi citado no capítulo anterior, tais como a redução por hidrogênio, a decomposição térmica, etc, os quais partem de tetracloreto de silício, triclorosilana, silana, diclorosilana e monoclorosilana. Os três primeiros são os mais pesquisados e usados na indústria de semicondutores.

O projeto do reator epitaxial aqui proposto foi efetuado tendo em vista a utilização de produtos químicos, peças e materiais encontráveis no mercado nacional, buscando-se reduzir a dependência de importações. Passamos a descrever, a seguir, os princípios que nortearam o projeto, a partir da definição dos materiais empregados na reação química, tipo de aquecimento do reator, sistema de gases, faixa de temperaturas de aquecimento, tipos e quantidades de dopantes, etc.

- Materiais empregados na reação química de epitaxia do silício.

Apesar de ser mais vantajoso o método de decomposição de silana no que se refere à temperatura de reação, o método de redução de tetracloreto de silício por hidrogênio foi escolhido por nós para a obtenção de camadas epitaxiais de silício devido à existência deste material já produzido no Brasil. Outra razão foi o fato deste material apresentar menor perigo de utilização no processo de crescimento, do que a silana, por exemplo.

### - Tipo de Aquecimento e Reator.

Para aquecimento dos substratos, escolheu-se o efeito Joule produzido numa placa de grafite sobre a qual se colocam os substratos de silício. O aquecimento por indução ou por radiação de lâmpada de infravermelho, apesar de ter várias vantagens, como por exemplo a menor introdução de impurezas indesejáveis no processo, não pode ser empregado dadas as dificuldades financeiras para a aquisição do sistema. Definido o tipo de aquecimento a ser utilizado fica também definido o tipo de reator que neste caso deve ser vertical, uma vez que se vai usar a barra de grafite, onde se apoiarão os substratos.

### - Sistema de Gases.

O sistema de gases deve ser constituído de cinco linhas de gases: ácido clorídrico para remoção de silício; nitrogénio ou argónio para substituição de ar no reator; hidrogénio para transporte de vapor do reagente para a reação de redução; e linhas de fosfina e diborana como dopantes, contendo dois borbulhadores de tetracloreto de silício puro e com dopantes.

### - Temperatura do Tetracloreto de Silício.

A temperatura do tetracloreto de silício no borbulhador foi escolhida como zero graus devido a facilidade de seu controle apenas utilizando-se gelo, sem necessidade de aparelhos complexos.

### - Dopantes.

Foram escolhidos tricloreto de fósforo (líquido) e fosfina diluída em argónio para crescer silício tipo N, e o tribrometo de boro (líquido) e a diborana (gasosa) diluída no argónio para crescer silício tipo P.

O resumo do projeto apresenta-se na tabela seguinte.

Tabela 2.1

Resumo das opções efetuadas no projeto

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Geometria de reator	Vertical
Pressão de gás no reator	Pressão atmosférica
Modo de aquecimento	Efeito Joule
Taxa de deposição	0,5 ~ 1,5 $\mu\text{m}/\text{min}$
Temperatura de deposição	1150 ~ 1250 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura do $\text{SiCl}_4$	0 $^{\circ}\text{C}$
Tipo de reação química	Redução por $\text{H}_2$
Reagente	$\text{SiCl}_4$
Dopantes	$\text{PCl}_3$ , $\text{BBr}_3$ , $\text{PH}_3$ , $\text{B}_2\text{H}_6$

### 2.3.1. Sistema Geral

A figura 2.1 apresenta um diagrama de blocos do sistema de crescimento epitaxial de silício, construído em nosso laboratório, em que se pode identificar suas funções principais.

O esquema mostrado na figura 2.2 ilustra as diversas partes do sistema e como elas se distribuem no sistema. O sistema consiste de um reator indicado por (5) na figura 2.2 e 2.3; de uma fonte de potência e de um controlador de temperatura (4); do sistema de gás (6) e do eliminador de subprodutos (1). O reator, o sistema de gás e o eliminador de subprodutos estão ligados ao sistema de exaustão (8). O purificador de hidrogênio (7) foi instalado para fornecer hidrogênio bem puro ao sistema de gás. Aparece ainda na figura 2.2 um registrador de temperatura (2) e um medidor de temperatura (3) empregados para verificar e registrar o perfil de temperatura do aquecedor do reator. A figura 2.3 apresenta uma fotografia do sistema depois de construído e já em operação no laboratório.

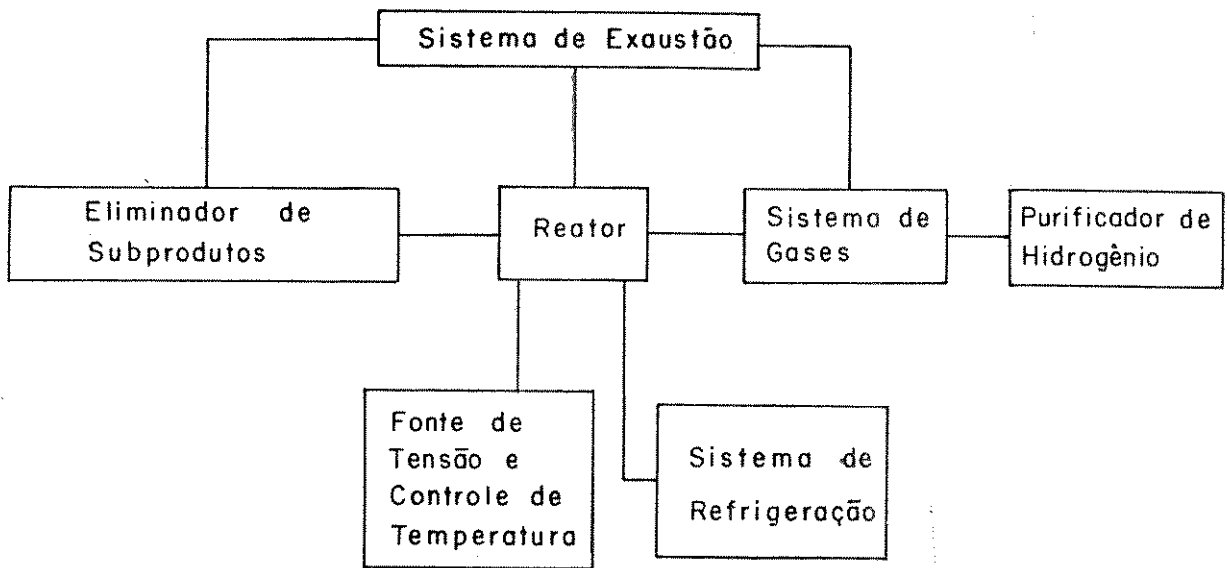


Figura 2.1. Diagrama de blocos do sistema de crescimento epitaxial de silício.

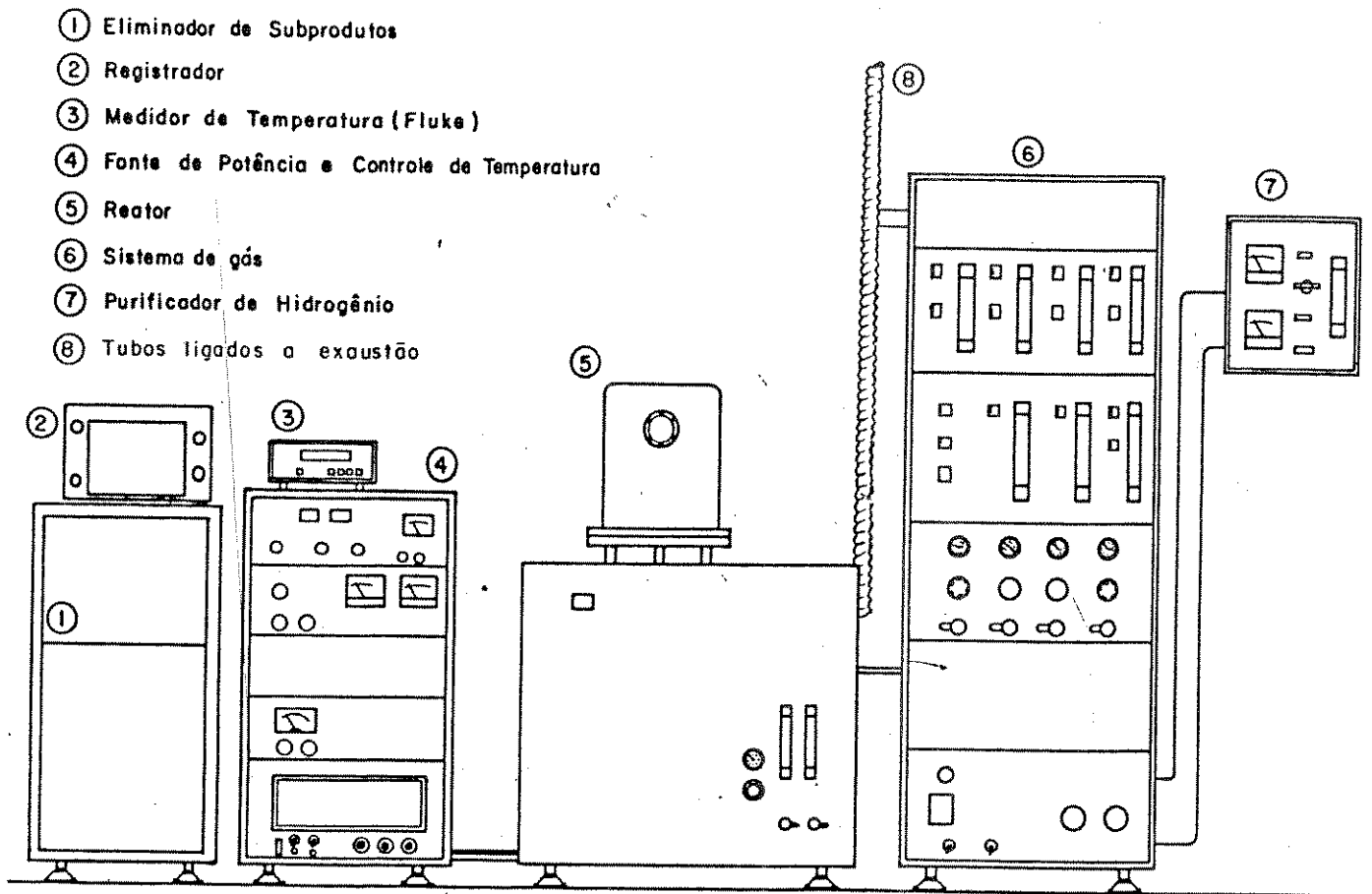


Figura 2.2. Esquema do sistema de crescimento epitaxial de silício.

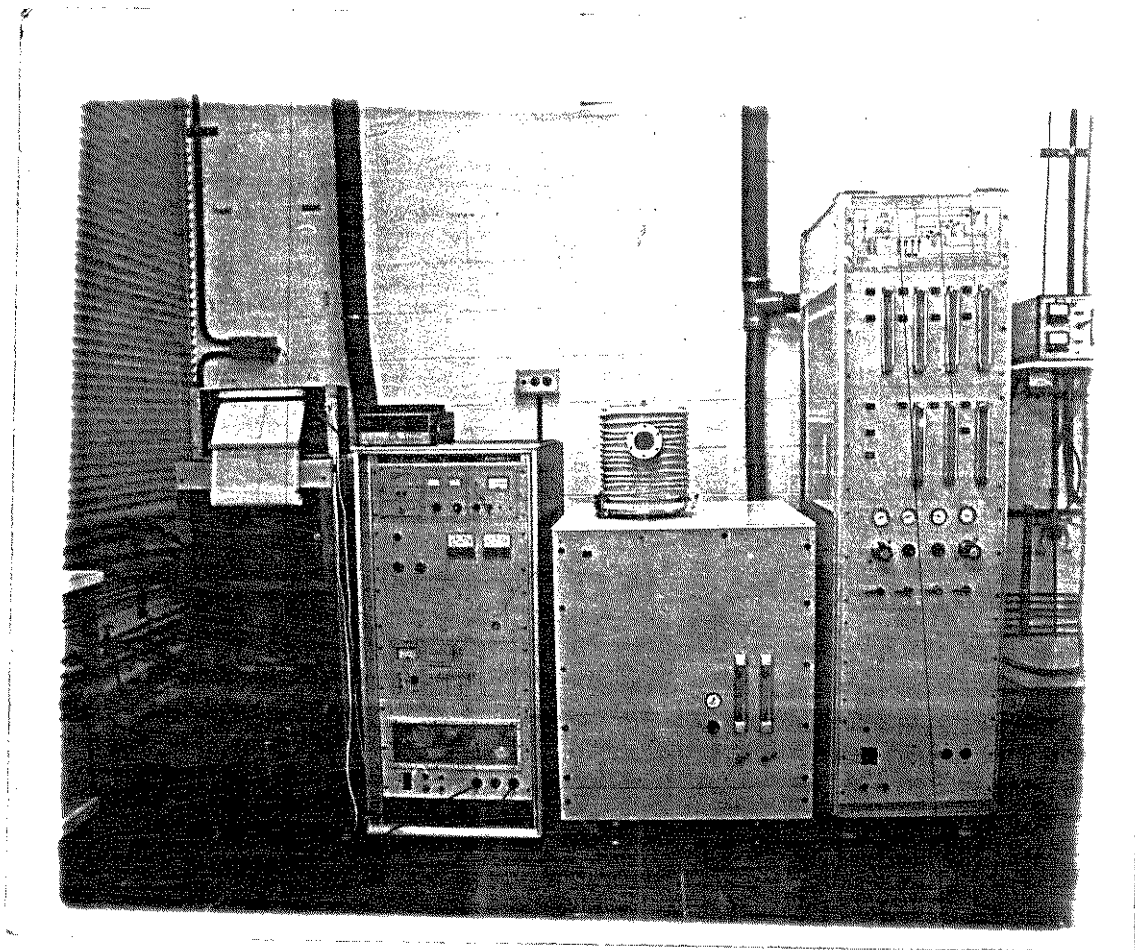


Figura 2.3. Vista geral do sistema de crescimento epitaxial de silício, em operação no laboratório.

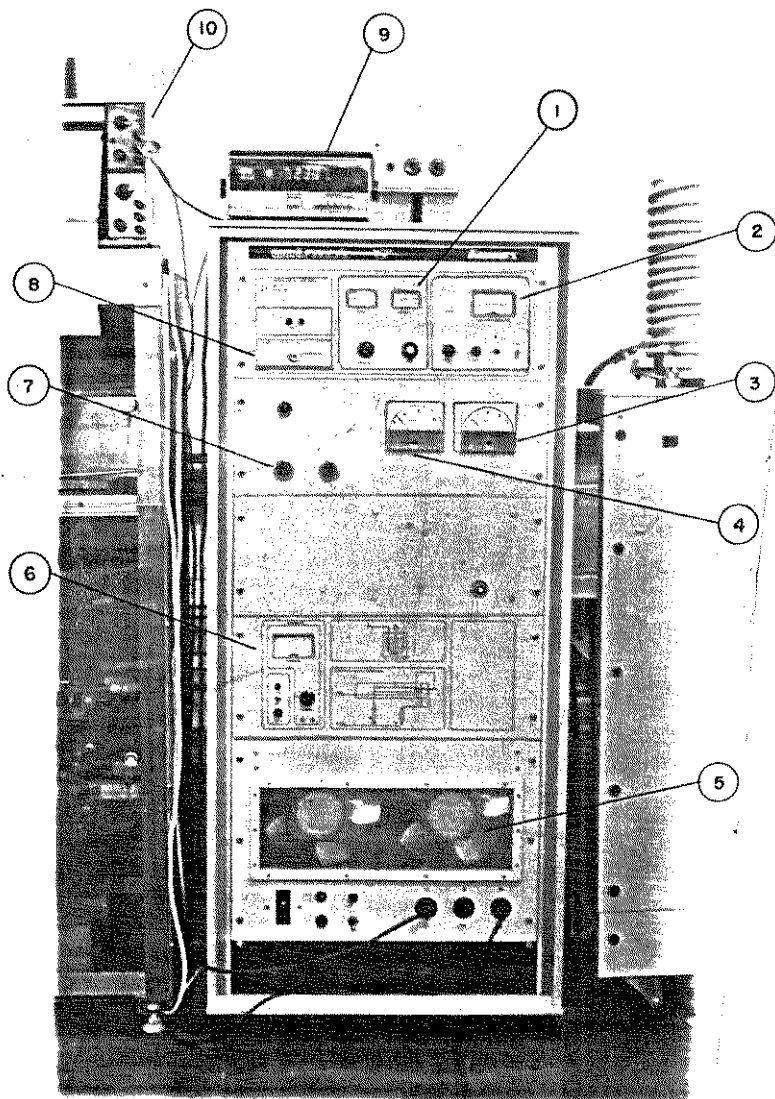
### 2.3.2. Fonte de Potência e Controle de Temperatura

De modo a se fornecer energia suficiente para que ocorra a reação química e o crescimento da camada epitaxial de silício sobre o substrato de silício, utilizou-se uma fonte de potência e um controlador de temperatura, ambos construídos em nosso laboratório, os quais são responsáveis pelo aquecimento dos substratos em temperaturas na faixa de 1150 a 1250°C. A figura 2.4 apresenta uma fotografia do painel da fonte de potência e do controlador de temperatura. A figura 2.5 mostra um esquema do circuito de aquecimento.

O circuito é constituído basicamente por quatro partes: 1) Contator com capacidade de 110 volts e 100 ampères (1) na figura 2.5; 2) Controlador de temperatura (2); 3) Transformador de 6,5 kW (3); 4) Aquecedor por resistência utilizando placas de grafite de grau eletrônico (4); 5) Termopar de Pt-PtRh-13% com diâmetro de 0,2 mm como sensor de temperatura para realimentar o controlador (5). A fonte de potência e o controlador de temperatura foram montados num "rack" (Uni Rack 19 polegadas, Metalurgica TAUNUS Ltda.). O controlador construído de forma a permitir o ajuste de temperatura na faixa de 300 a 1300°C e, o ajuste fino na faixa de 0 a 99°C, possui proteção contra excesso de temperatura, dispondo de um dial que permite um pré-ajuste na faixa de 600 a 1400°C, além do indicador de temperatura. O controlador de temperatura do tipo proporcional-integral-diferencial (PID) foi projetado e construído no laboratório [3.1] para controle dos fornos de difusão, tendo sofrido pequenas modificações devido ao sistema ter menor massa de aquecimento, e por isso empregando menor resistência de aquecimento.

Na figura 2.6 mostra-se o diagrama funcional em blocos do controlador de temperatura enquanto que na figura 2.7 é mostrado o diagrama do circuito empregado. A temperatura do aquecedor é monitorada durante a operação com um medidor de temperatura digital FLUKE 2100 A registrando-se os perfis de temperatura em um registrador HEWLETT-PACKARD 7100 BM com "Plug-in-Unit" 705A.





- (1) Controlador de temperatura
- (2) Protetor contra excesso de temperatura
- (3) Voltímetro
- (4) Amperímetro
- (5) Ventilador
- (6) Medidor de Temperatura da água
- (7) Contator
- (8) PID
- (9) Medidor de Temperatura (FLUKE)
- (10) Registrador

Figura 2.4. Vista geral do painel da fonte de potência e do controlador de temperatura.

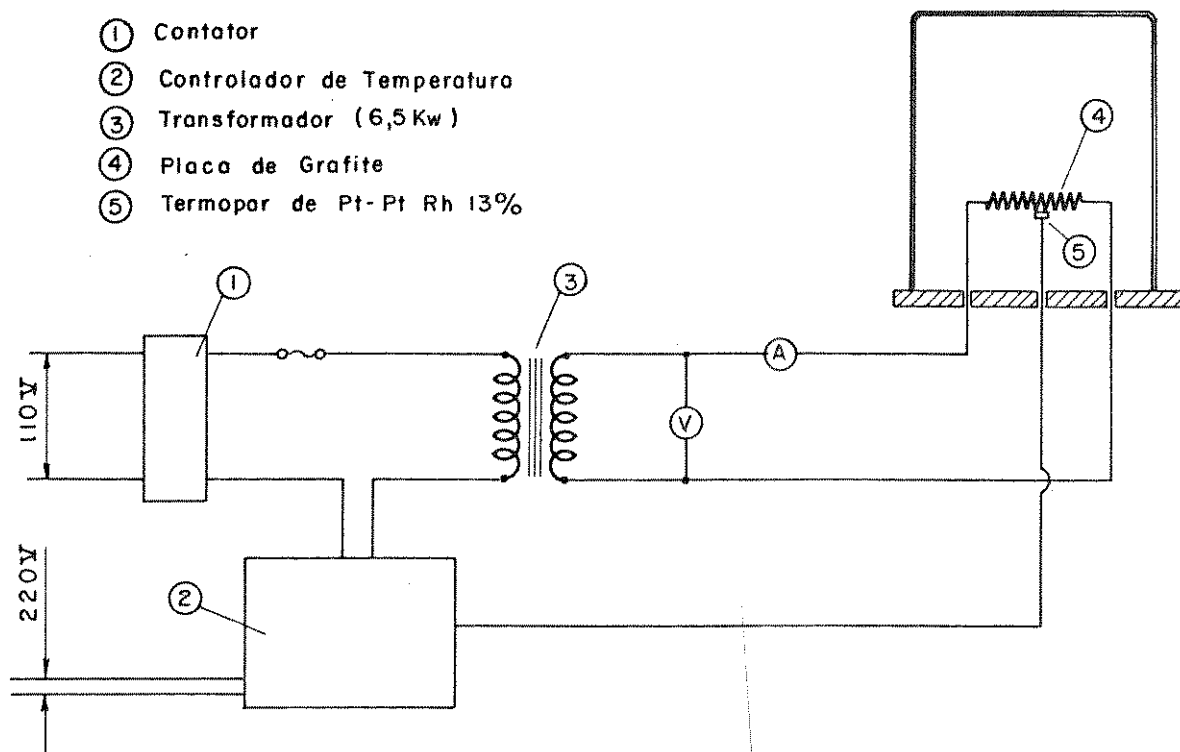


Figura 2.5. Esquema do circuito para aquecimento dos substratos.

### 2.3.3. Câmara do Reator

A figura 2.8 mostra uma vista geral do reator montado sobre uma mesa própria. Já na figura 2.9 apresenta-se uma vista do sistema de aquecimento dos substratos e do sistema de saída de gases montados sobre a base da câmara de reação. A câmara do reator, cujo desenho completo é mostrado na figura 2.10, consiste basicamente de seis conjuntos de peças: 1) a câmara propriamente dita (1); a base (2); 2) dois eletrodos (6); 3) a placa de grafite (4); 4) um funil de entrada de gás (3) e saída de gás (18); e 5) um suporte de termopar (9).

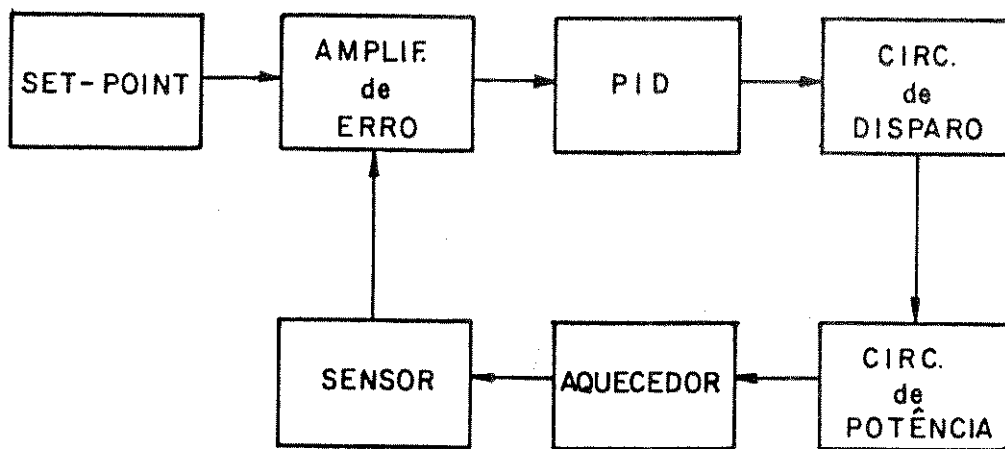


Figura 2.6. Diagrama funcional do controlador de temperatura do aquecedor.

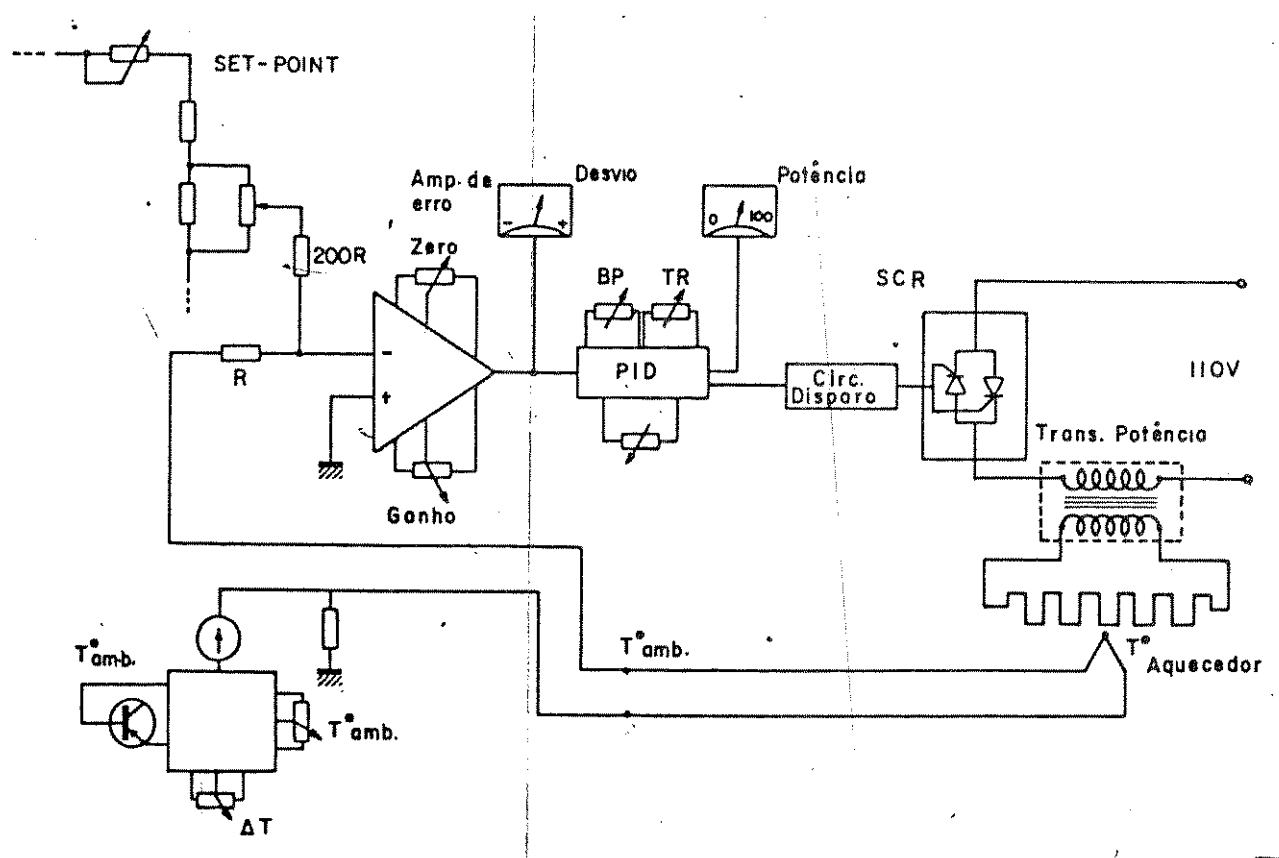


Figura 2.7. Diagrama do circuito do controlador de temperatura do aquecedor.

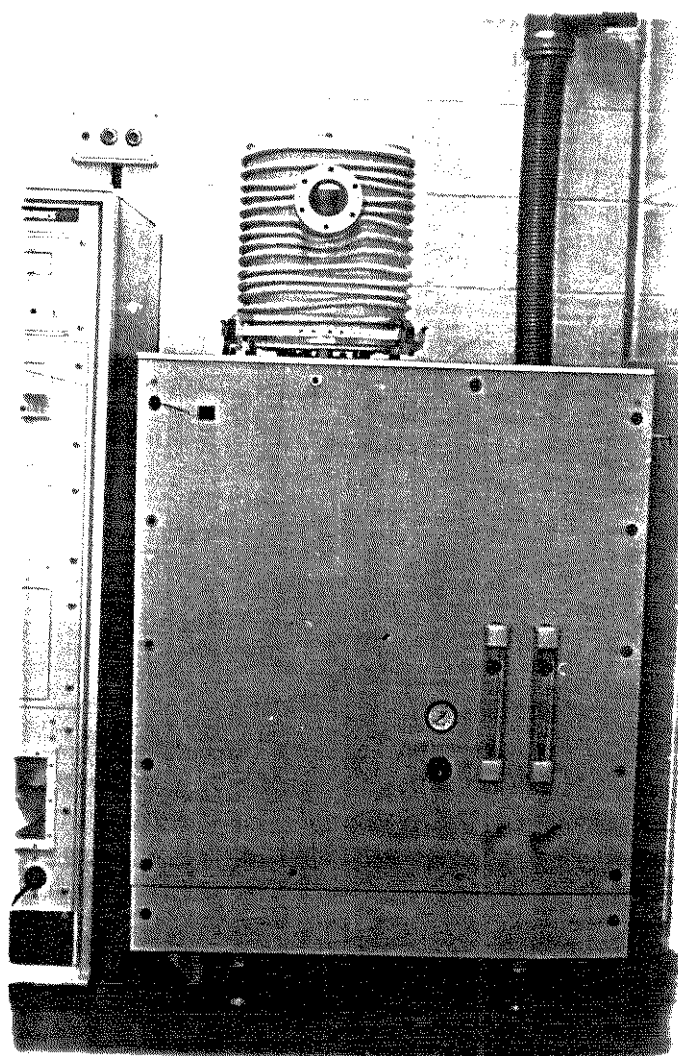


Figura 2.8. Vista geral do reator.

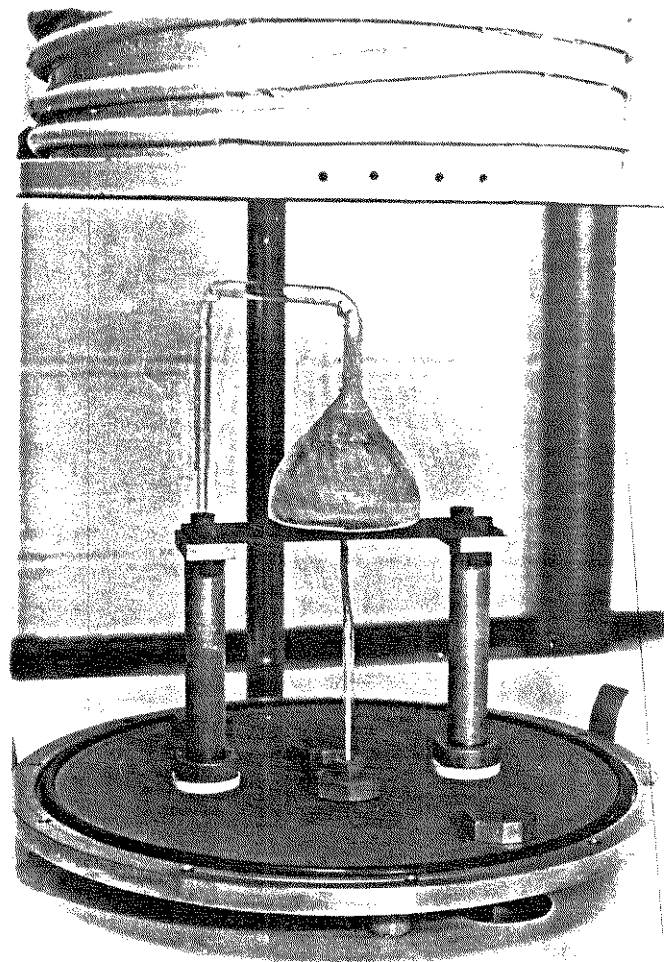


Figura 2.9. Vista do sistema de aquecimento dos substratos e do sistema de saída de gases, montados sobre a base da câmara de reação.

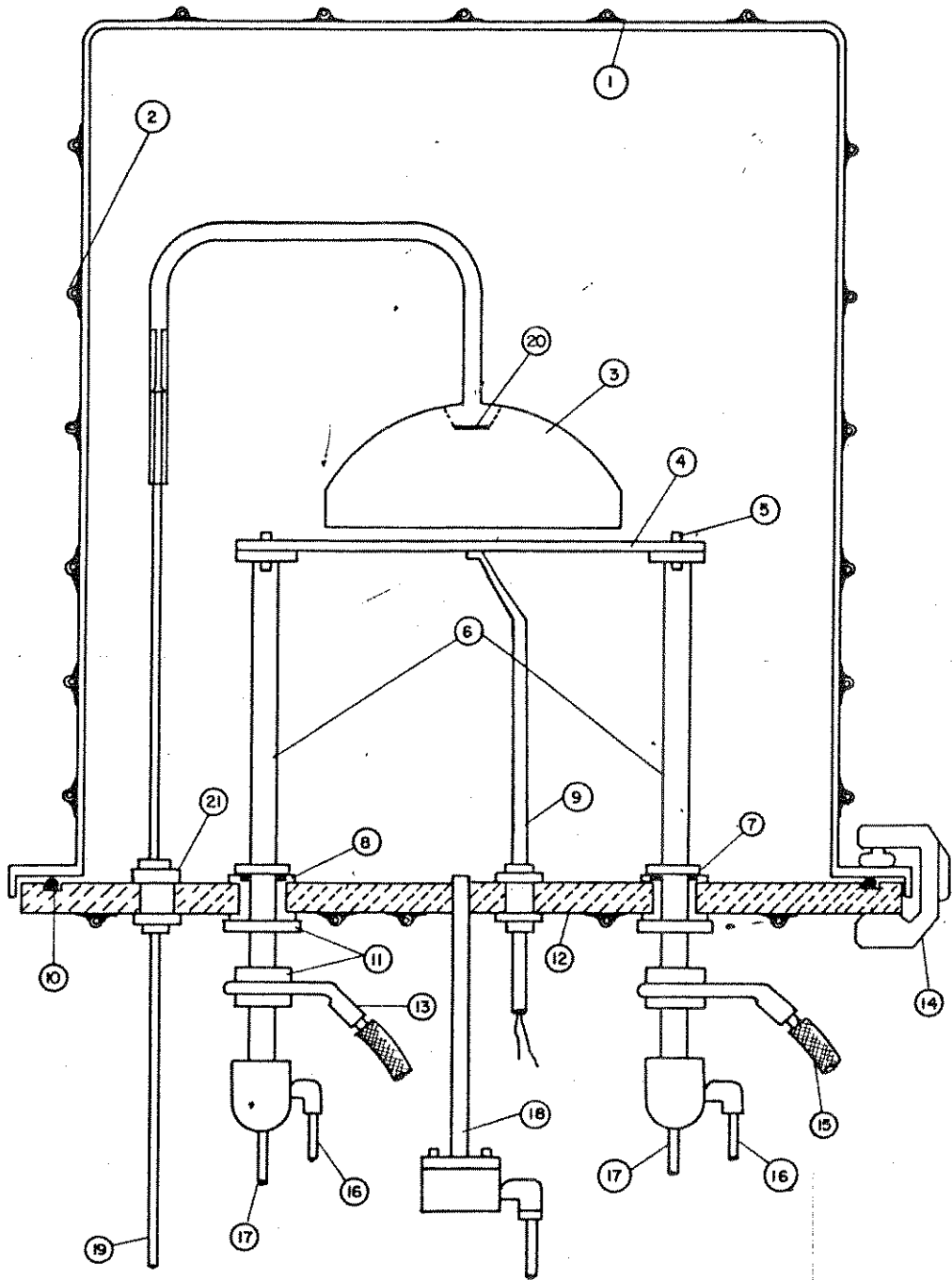


Figura 2.10. Câmara do reator.

Detalhes da câmara do reator (na figura 2.10)

- 1 - Câmara (aço inox)
- 2 - Tubo de cobre para refrigeração de água
- 3 - Funil de quartzo (entrada de gás)
- 4 - Placa de grafite (grau eletrônico)
- 5 - Parafuso e porca de grafite
- 6 - Suporte de grafite (eletrodo)
- 7 - O-ring de borracha
- 8 - Vedação para eletrodo
- 9 - Suporte de termopar de Pt-Pt-rh
- 10 - O-ring de borracha
- 11 - Porca
- 12 - Base de reator
- 13 - Terminal
- 14 - Grampos para prender a câmara
- 15 - Cabo
- 16 - Saída de água de refrigeração
- 17 - Entrada de água de refrigeração
- 18 - Saída de gases
- 19 - Entrada de gases
- 20 - Placa espalhadora de gás
- 21 - Parafuso do espalhador de gás

#### 1) Câmara e Base

A câmara e a base foram construídas totalmente em aço inox, já que este material apresenta resistência a altas temperaturas e à corrosão pelos reagentes e subprodutos, como o tetracloreto de silício e o ácido clorídrico, presente na câmara. A câmara tem uma configuração cilíndrica, com 27 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, tendo uma capacidade de 17 litros de volume interno. Possui uma janela de quartzo de 5,6 cm de diâmetro, soldada com inclinação de 77° em relação a vertical, de modo a permitir a observação do substrato durante a operação. Além disso, existe um tubo de cobre de 1/4 polegadas de diâmetro, soldado de modo a envolver externamente a câmara para refrigeração das paredes da mesma e uma flange de 35 cm de diâmetro, para vedação dos gases.

A câmara pesa aproximadamente 7 kg e é apoiada no eixo do sistema de elevação. A base de 34,5 cm de diâmetro e 12,5 cm de espessura, com um canal para "O-ring (no. 2-452 PERKER), tem como função apoiar os dois eletrodos e o suporte para termopar bem como um funil para entrada de gás e saída dos gases produzidos na reação. Sob a base



encontra-se soldado um tubo de cobre de 1/4 de polegada conformando uma espiral, cuja função é a de resfriar a base, quando se estabelece a circulação de água. A câmara assenta-se sobre a base provendo a vedação necessária através do "o-ring" e utilizando quatro grampos, de aço inox, feitos especialmente para evitar qualquer vazamento de gás.

## 2) Eletrodos

Na figura 2.11, apresenta-se um detalhe dos eletrodos. Os dois eletrodos (4) são construídos de cobre niquelado para serem resistentes à corrosão química, uma vez que operam aquecidos em altas temperaturas. São fixados na base da câmara (7) com porca, a fim de suportar mecanicamente a placa de grafite e fornecer a corrente necessária para aquecimento. O elemento de isolamento elétrico do eletrodo (6) e (8) é constituído de estrutura cilíndrica de teflon, com uma espessura mínima de parede de 2,5 mm que garante uma isolamento para tensões de 25 volts no máximo. Os substratos são conectados com dois cabos de 3/0 13 em AWG garantindo uma corrente máxima de 520 amperes.

## 3) Placa de Grafite

O elemento aquecedor (4), na figura 2.10, constituído de uma placa de grafite de grau eletrônico, altamente puro, é fixado no topo dos eletrodos com parafusos e porcas de grafite (5). Podem ser utilizados três tamanhos diferentes de placas de grafite: uma de 50 x 160 x 3 em milímetro, de fabricação japonesa; outra de 50 x 160 x 4,2, da Union Carbide, ambos para aquecimento de lâminas de silício de 1 1/2 polegadas de diâmetro; e outra de 75 x 160 x 4,2, também da Union Carbide para lâmina de silício de 2 polegadas. A modificação feita na configuração da placa de grafite, a partir da experiência com sua utilização, será descrito no próximo capítulo.

## 4) Funil de Saída de Gases

O funil de quartzo, de 74,5 mm de diâmetro interno, com espalhador de gás, de 8 mm de diâmetro, apoiado na "garganta" do funil mostrado na figura 2.12, e encaixado num tubo de quartzo de 1/4 polegadas de diâmetro, é suportado por ele com distância de 2 ou 3 mm da placa de grafite no reator.

A função deste funil na saída de gases é garantir um fluxo desordenado de gases sobre a lâmina de silício, o que permite obter melhor homogeneidade na espessura da camada crescida.

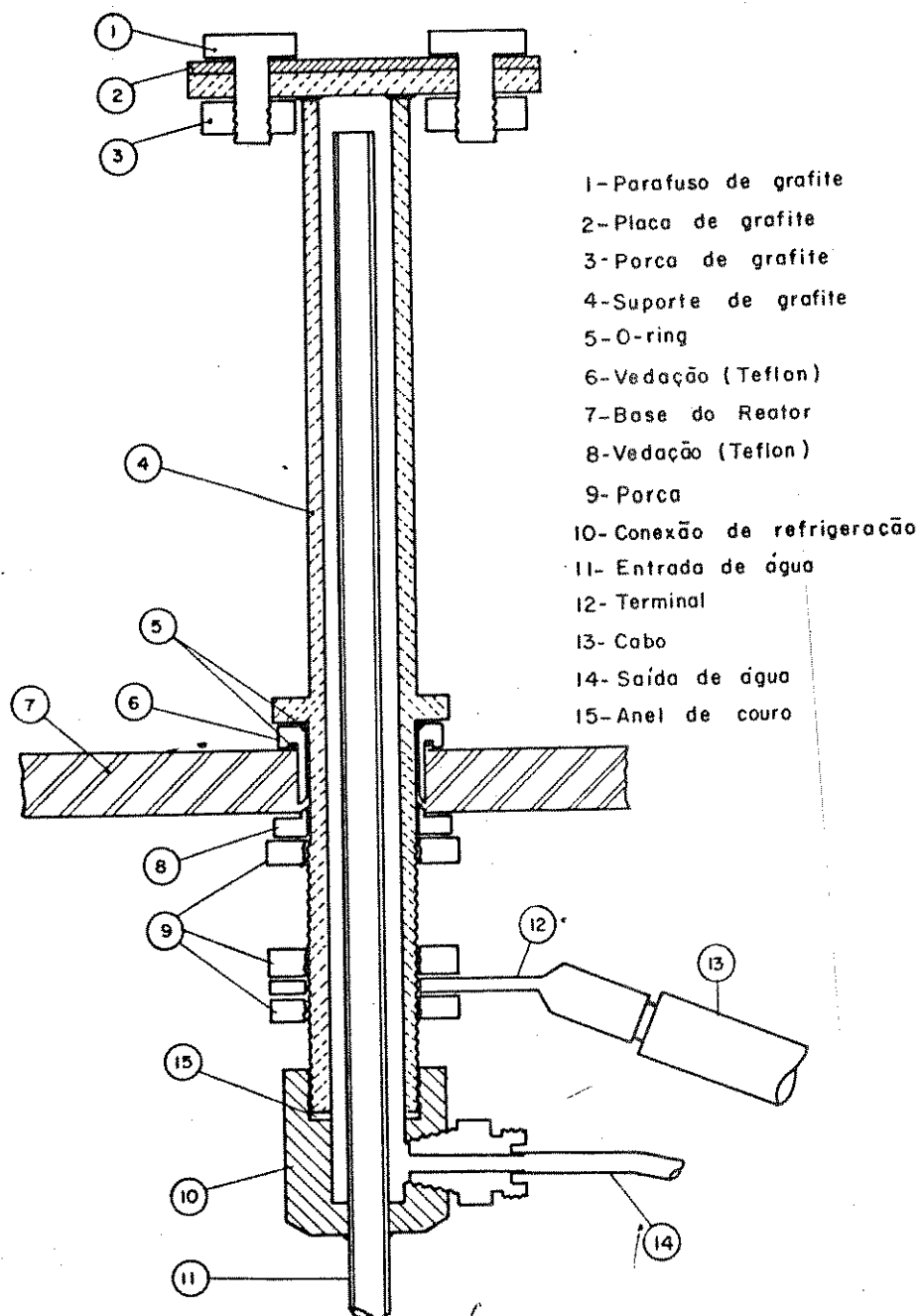


Figura 2.11. Detalhe do eletrodo.

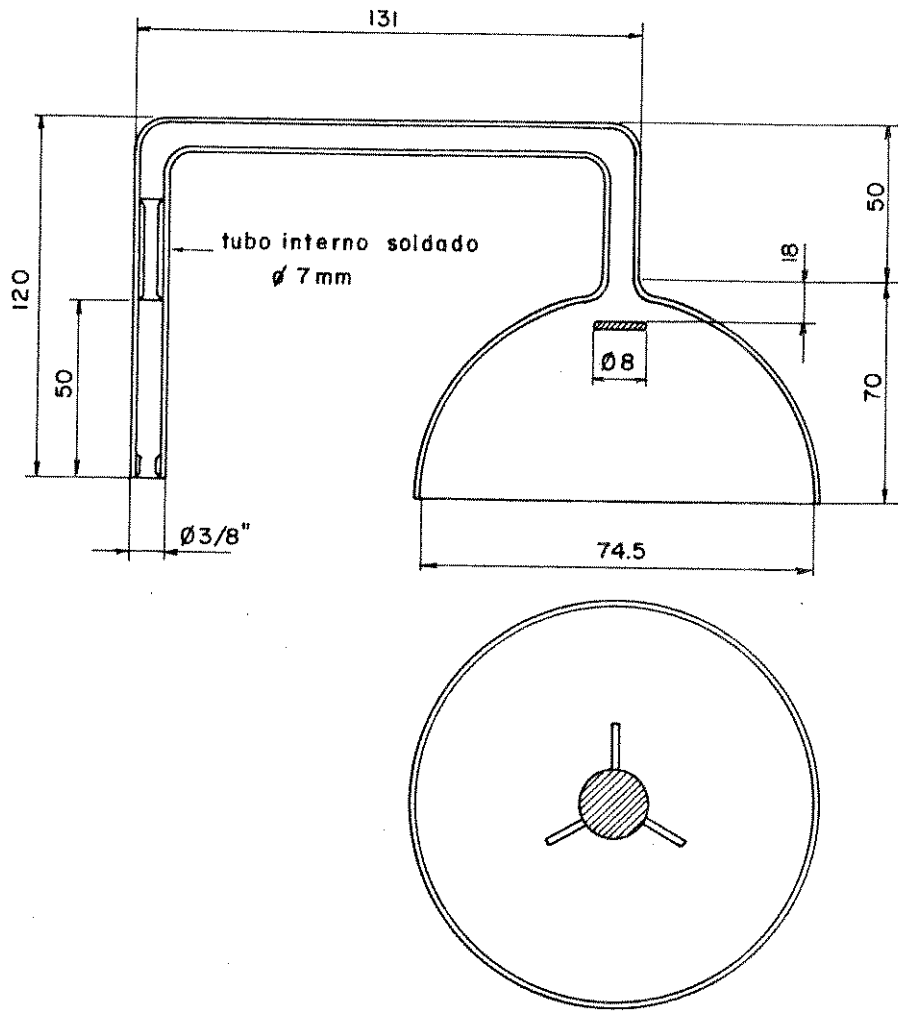


Figura 2.12. Saída de gás (funil).

## 5) Suporte do Termopar

Um suporte de quartzo, de 6 mm de diâmetro, contém dois termopares de Pt-PtRh 13% embutidos no topo do tubo conforme mostrado na figura 2.13. Este suporte é encostado sobre a placa de grafite e utilizado para medir a temperatura do substrato de silício e para realimentar o controlador de temperatura.

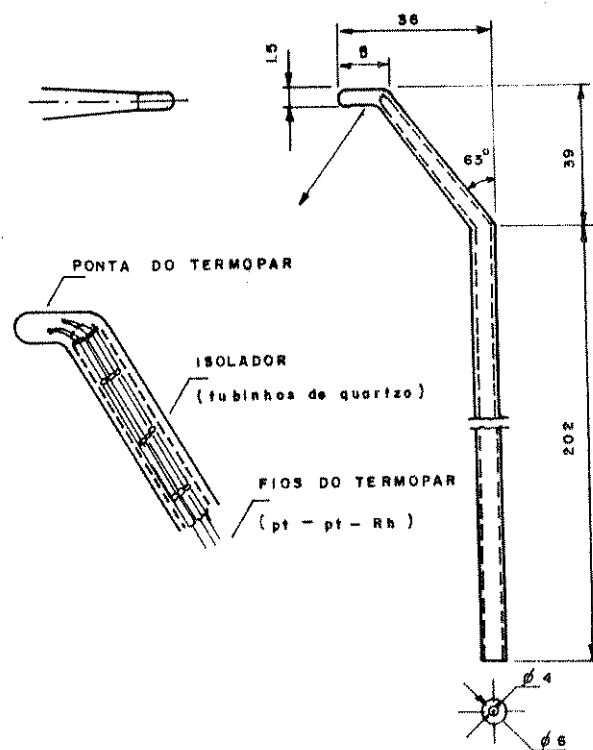


Figura 2.13. Detalhes do suporte de termopar.

### 2.3.4. Sistema de Gases

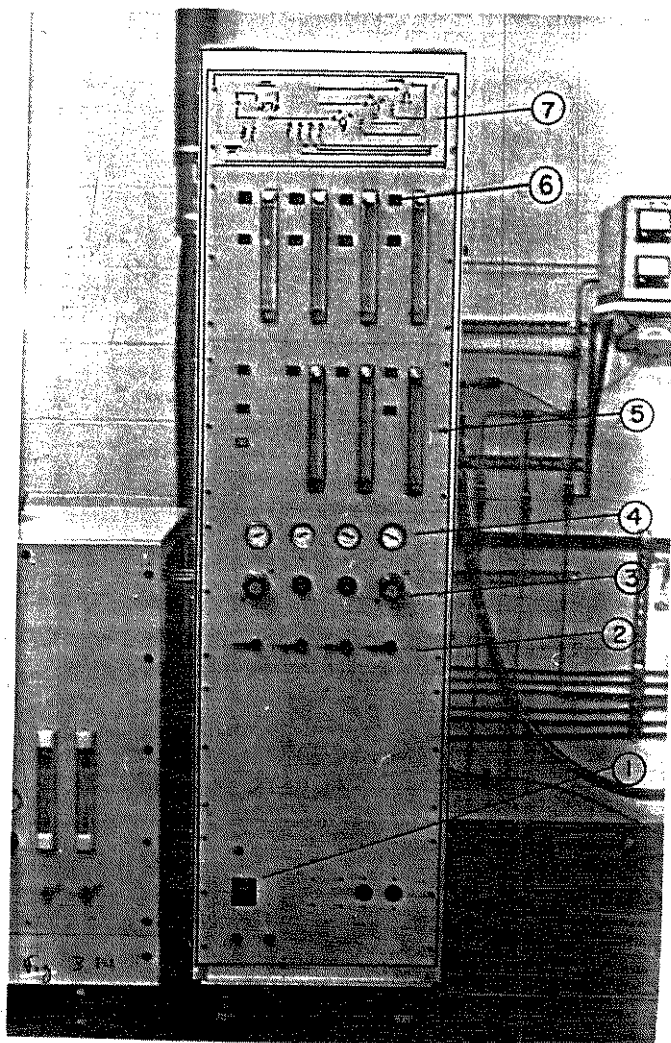
A figura 2.14 apresenta uma vista geral e a figura 2.15 mostra o desenho esquemático do sistema de gases utilizados para as deposições epitaxiais de silício. O sistema de gases desenvolvido consiste de válvulas de esfera (modelos 242 B 263, da Metalúrgica Detroit S.A.), utilizadas como registros gerais para os gases de nitrogênio, argônio, hidrogênio, ácido clorídrico, fosfina e diborana empregados; reguladores de pressão com a finalidade de diminuir a pressão das linhas que são de ordem de 2 a 3 atm; fluxímetros para indicação da quantidade de gás que alimenta o reator; válvulas solenóides (modelo 8262-c-62, da Metalúrgica Detroit S.A.), para abertura e fechamento do gás quando da alimentação do reator; filtros de gás (modelo HAWP 04700, da Millipore); borbulhadores instalados em garrafa térmica com gelo e água para evaporar tanto o tetracloreto de silício puro, como o tricloreto de fósforo ou tricloreto de boro; e um painel ilustrado com esquema do fluxo de gases, instalado acima do "rack" do sistema.

Os reguladores de pressão, mostrados na figura 2.16, para hidrogênio e ácido clorídrico, totalmente feitos de aço inox, foram projetados e construídos no laboratório. Os fluxímetros também foram feitos e calibrados no laboratório à excessão dos tubos de medição que são da marca BROOKS. O tubo Brooks, modelo R2-15B é empregado para fluxos da ordem de litros por minuto, como é o caso dos fluxos de nitrogênio, argônio e hidrogênio. O modelo R2-15D é empregado para fluxos da ordem de mililitros por minuto, para o caso do ácido clorídrico gasoso, e do hidrogênio que vai atravessar o tetracloreto de silício puro e dopado com tricloreto de fósforo. Todas as válvulas solenóides de controle dos gases que entram ou são drenados do reator, bem como a saída e a entrada na câmara do reator podem ser controlados por botões de comando instalados no painel. Na linha de nitrogênio e argônio, logo depois do regulador de pressão, foi instalada uma armadilha (trap), conforme mostrado na figura 2.17, a qual é de aço inox, possuindo 50 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento, e dispendo de um volume de hidratante (molecular sieves de 4 Ångstrons) para absorver a umidade presente nos gases.

Na figura 2.18 apresentam-se os borbulhadores instalados no sistema de gases. A figura 2.19 mostra um borbulhador de gás (4), de pyrex, de 5 cm de diâmetro e 25 de altura, com tampa de teflon (3), colocado na garrafa térmica com gelo e água de modo a manter a pressão parcial de tetracloreto de silício constante (a qual influi no fluxo de vapor da solução carregada por hidrogênio). O tubo de entrada de gás (1) pode ser ajustado à altura do nível da solução de modo a

manter sempre a mesma distância entre o bico do tubo e o nível da solução. O sistema foi construído com materiais resistentes à corrosão, como por exemplo com tubos de aço inox de 316L, teflon de 1/4 polegada de diâmetro e quartzo devido ao problema de corrosão pelos produtos químicos utilizados e de modo a evitar a contaminação por introdução de impurezas nos gases a serem introduzidos no reator.

Ainda com relação ao sistema de gases, foi instalado um purificador de hidrogênio (modelo Hp-100 da Johnson Matthey Inc.)(2.2) com capacidade para 50 l/min para fornecer hidrogênio o mais puro possível ao sistema. Ele se encontra ao lado do sistema de crescimento epitaxial de silício.



- (1) Chave geral
- (2) Válvula de esfera
- (3) Regulador de pressão
- (4) Manômetro
- (5) Fluxímetro
- (6) Botão de comando
- (7) Painel ilustrado com o esquema de fluxo de gases

Figura 2.14. Vista geral do sistema de gases

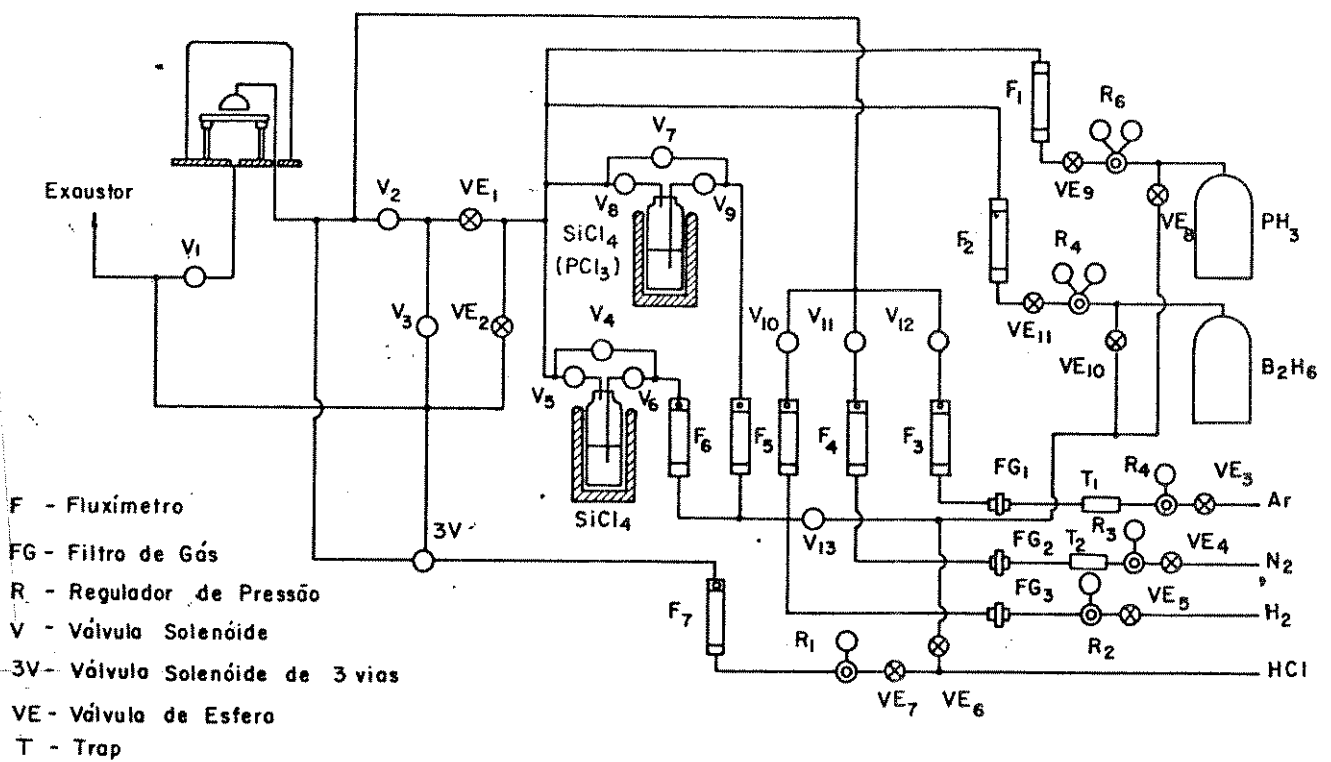
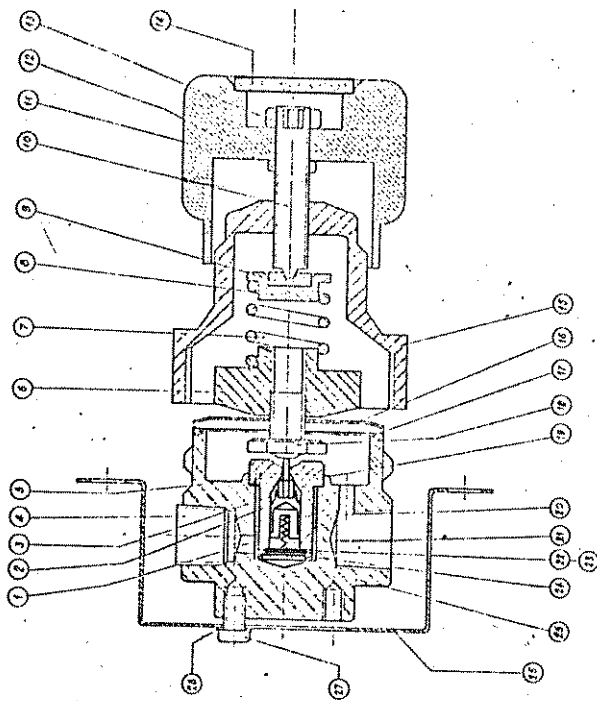


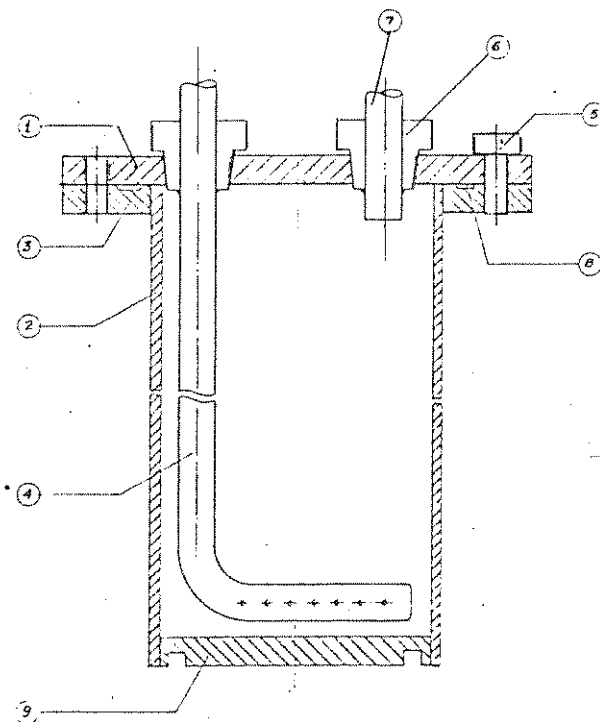
Figura 2.15. Diagrama do sistema de gás



28	Arruela	2			
27	Tornaf. Philips M5 x 6	2			
26	Supporte do Reg. Pressão	1	Aço Inox 304		FA- 1662
25	Corpo Macho N Reg. Pressão	1	Aço Inox 316		FA- 0920
24	Anel Reno	1	Aço Inox 316		FA- 1663
23	Tela	1	Aço Inox 316		FA- 1664
22	Supporte da Tela	1	Aço Inox 316		FA- 1665
21	Mola Pl Reg. de Pressão	1			FA- 1666
20	Tornaf. do Reg. de Pressão	1	Aço Inox 316		FA- 1667
19	Anel de Teflon	1	Teflon		FA- 1668
18	Parafuso de ex. Diafragma	1	Aço Inox 316		FA- 1669
17	Diafragma Teflon	1	Teflon		FA- 1670
16	Diafragma Bronze	1	Bronze fosf.		FA- 1671
15	Corpo Fêmea Reg. Pressão	1	Aço Inox 316		FA- 1672
14	Tampa da Manopla	1	Alumínio		FA- 1673
13	Arca Pl. trava externa	1	Látex		FA- 1674
12	Arca Pl. trava interna	2	Látex		FA- 1675
11	Manopla de Reg. Pressão	1	Alumínio		FA- 1676
10	Eixo do Regulador	1	Látex		FA- 1677
9	Conexão de Cera de Regulador	1	Nylon		FA- 1678
8	Conexão de Mola de Diafragma	1	Látex		FA- 1679
7	Mola Pl. Diafragma	1			FA- 1680
6	Arca de Conexão de Diafragma	1	Aço Inox 316		FA- 1681
5	Eixo Guia	1	Aço Inox 316		FA- 1682
4	Tampão	1	Aço Inox 316		FA- 1683
3	Apoio de Eixo	1	Nylon		FA- 1684
2	Corpo de Apoio da Mola	1	Aço Inox		FA- 1685
1	Apoio da Mola	1	Nylon		FA- 1686
NT	None	Quimp	MATERIAL	MR. BRUTA	DETALHE
LABORATÓRIO DE ELETRÔNICA E DISPOSITIVOS-FEC UNICAMP					LDO CONTRATO 173 CUR/UNICAMP
PROJ.	Suzumu				ESC. - R1
DES.	Liana	ROD/RA			ATIVIDADE
RESP.					17.01A
APROV.					17-0120
CONJUNTO DO REGULADOR DE PRESSÃO					

Figura 2.16. Desenho esquemático do regulador de pressão.





9	Fundo do Trap				F4-1496
8	Anel de Teflon	$\phi 65 \times 7$			F4-1375
7	Tubo de Aço inox	Aço inox 316	$\phi 1/4"$		Comprado
6	Conector Macho		$1/4" \times 1/8"$		Comprado
5	Parafuso Allen		M4 x 0,7 x 10		Comprado
4	Tubo de entrada	Aço Inox 316			F4-1374
3	Flange I	Aço Inox 316	$\phi 65 \times 10$		F4-1373
E	Câmara	Aço Inox 316	$\phi 50 \times 200$		F4-1372
1	Flange II	Aço Inox 316	$\phi 65 \times 10$		F4-1371
NR	NOME	QUANT	MATERIAL	MED BRUTA	DETALHE

Figura 2.17. Desenho esquemático do desumidificador de gás.

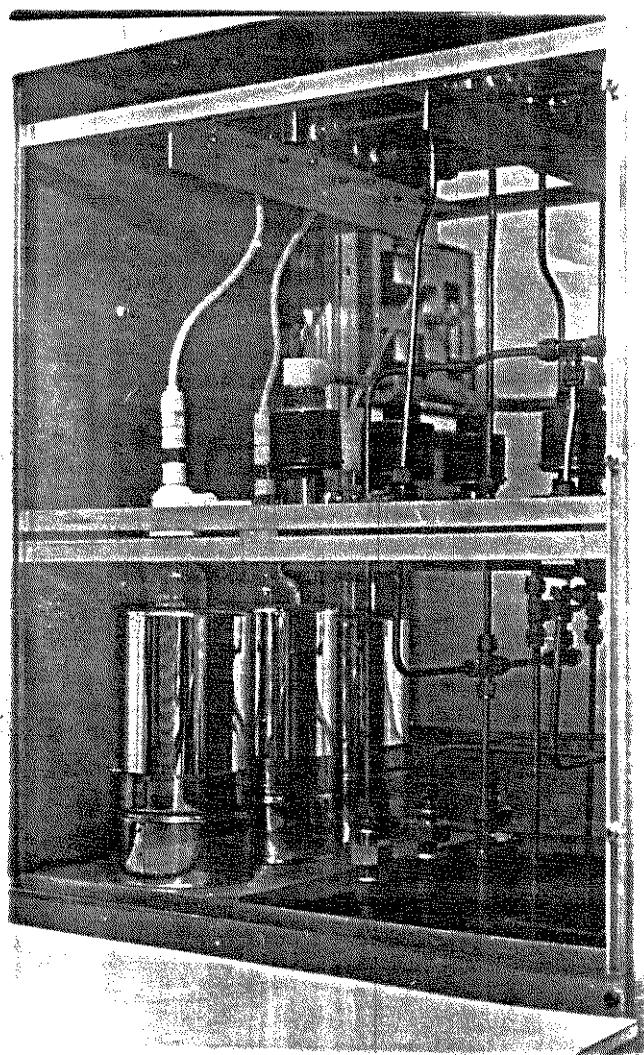


Figura 2.18. Borbulhadores do sistema de gases

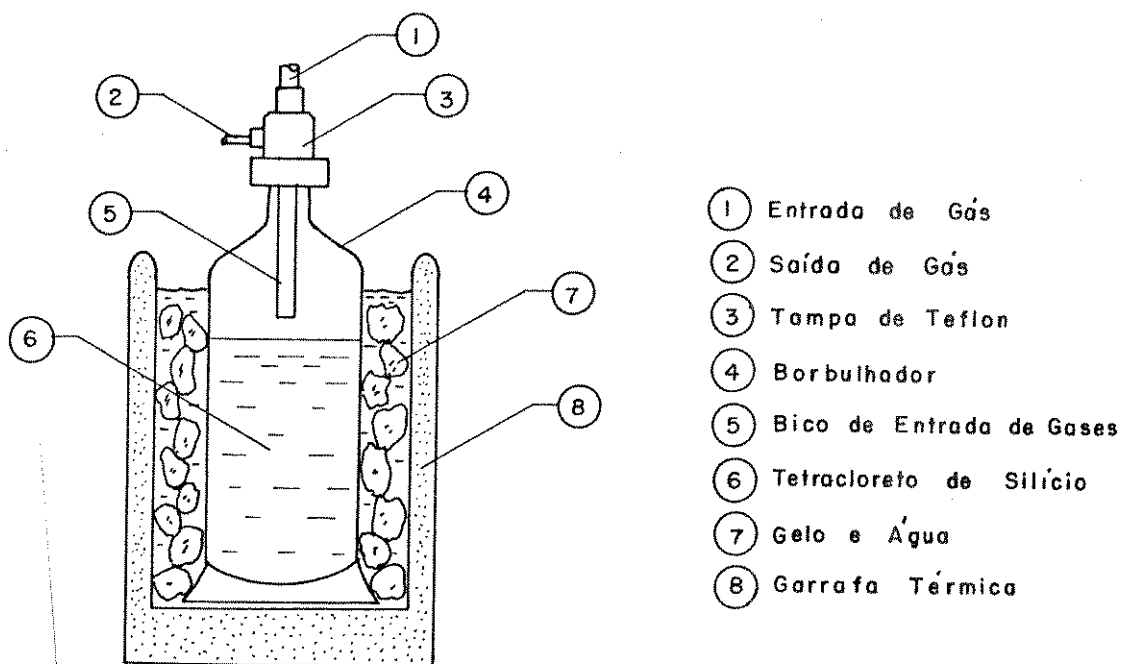


Figura 2.19. Detalhe do borbulhador de gás.

### 2.3.5. Sistema de Refrigeração de Água

A figura 2.20 mostra o sistema do fluxo de água de refrigeração utilizado no reator epitaxial. A câmara, a base do reator e os dois eletrodos montados na base do reator necessitam de refrigeração de modo a proteger os materiais de que são construídos, e de modo a se evitar a ejeção de impurezas para dentro da câmara, as quais são indesejáveis para o crescimento epitaxial, uma vez que os substratos se encontram a altas temperaturas. Para isto utiliza-se uma linha de água filtrada em circuito fechado, acionada por uma bomba de elevação de pressão até 50 lb/pol<sup>2</sup>, mantendo-se a temperatura da água entre 15 e 20 °C por um refrigerador.

O sistema conta com um regulador de pressão, dois fluxímetros de água para cada eletrodo, os quais facilitam o controle do fluxo conforme seja a temperatura de aquecimento e duas válvulas de esfera para a linha de saída da câmara e a base do reator objetivando a regulação

do fluxo de água. Toda a tubulação foi feita com mangueira de plástico do tipo poli-flo de 1/2" de diâmetro.

Transistores são utilizados como sensores de temperatura estando um deles acoplado a tubulação de entrada e vários à tubulação de saída de água, para monitorar a temperatura durante a operação, de modo a se garantir o controle da distribuição de água para cada uma das unidades e se poder prever qualquer comportamento estranho do sistema. O monitor de temperatura com seis seletores foi montado no painel do "rack" da fonte de potência e do controlador de temperatura, anteriormente mostrado na figura 2.4.

### 2.3.6 Sistema de Elevação da Câmara.

O sistema de elevação da câmara do reator, construído para facilitar a operação do reator que pesa cerca de 7 Kg, é mostrado na figura 2.21. O sistema consiste de um cilindro pneumático de ação dupla "JIC" (Schrader) (5), com curso de 30 cm, que funciona com pressão de ar comprimido de 50 a 100 lb/pol<sup>2</sup>, um eixo de aço inox (0 1") (8), uma válvula solenóide de 4 vias (ASCO no 5110-3114-00) (6), uma válvula controladora de vazão, que regula a velocidade de elevação da câmara (7), e um botão de comando, montado no painel frontal da mesa do reator (10). Para alimentação de ar comprimido foi instalado um conjunto de lubrificador (1), regulador de pressão (2), manômetro, com escala até 7 Kg/cm<sup>2</sup> (3) e filtro de ar (4). Toda a tubulação foi feita com mangueiras de plástico do tipo poli-flo de 1/4. O sistema de elevação está ligado a um sistema de segurança para evitar acidentes na operação uma vez que são utilizados gases explosivos, como o hidrogênio, e altas temperaturas de operação. Mesmo apertando-se o botão de comando acidentalmente, o sistema não deve entrar em operação enquanto estiver passando algum gás na câmara.

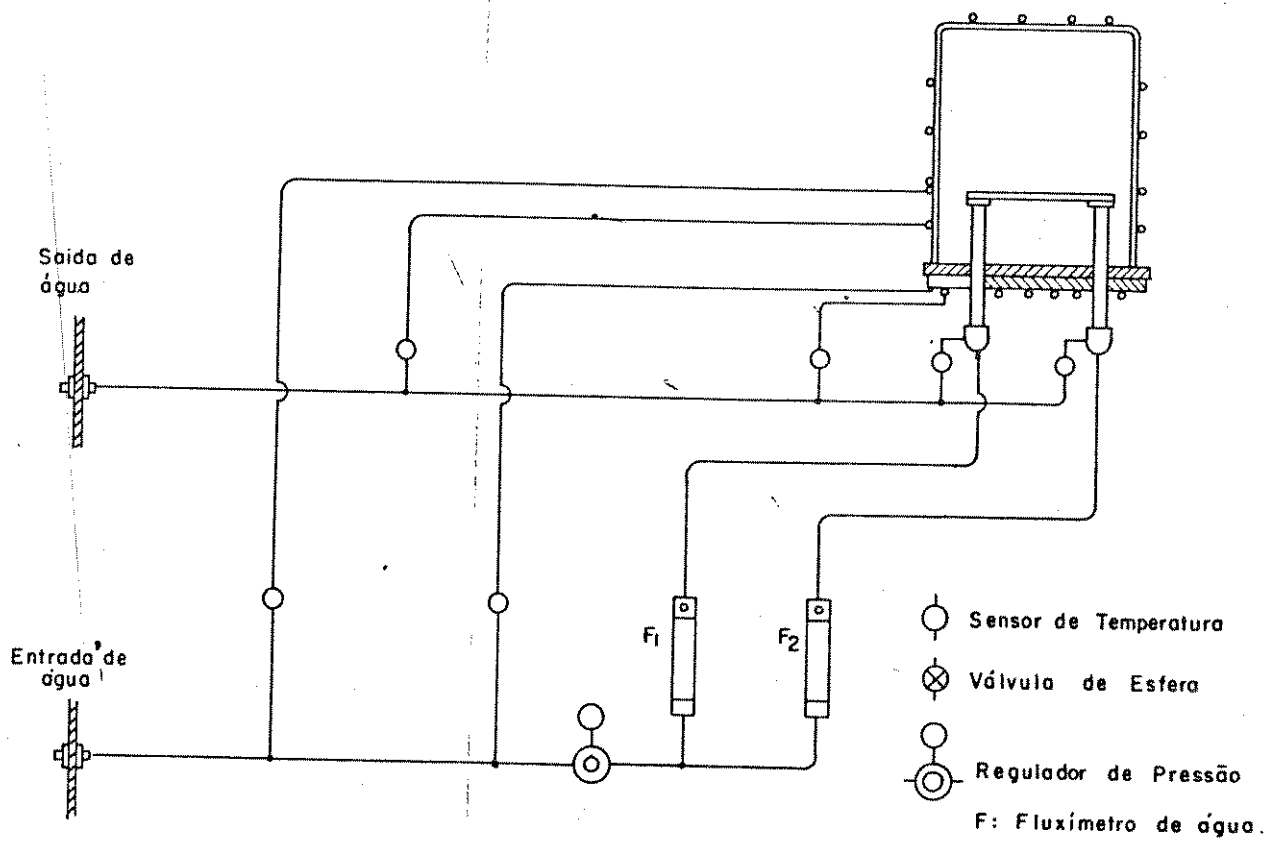


Figura 2.20. Esquema do sistema de refrigeração de água.

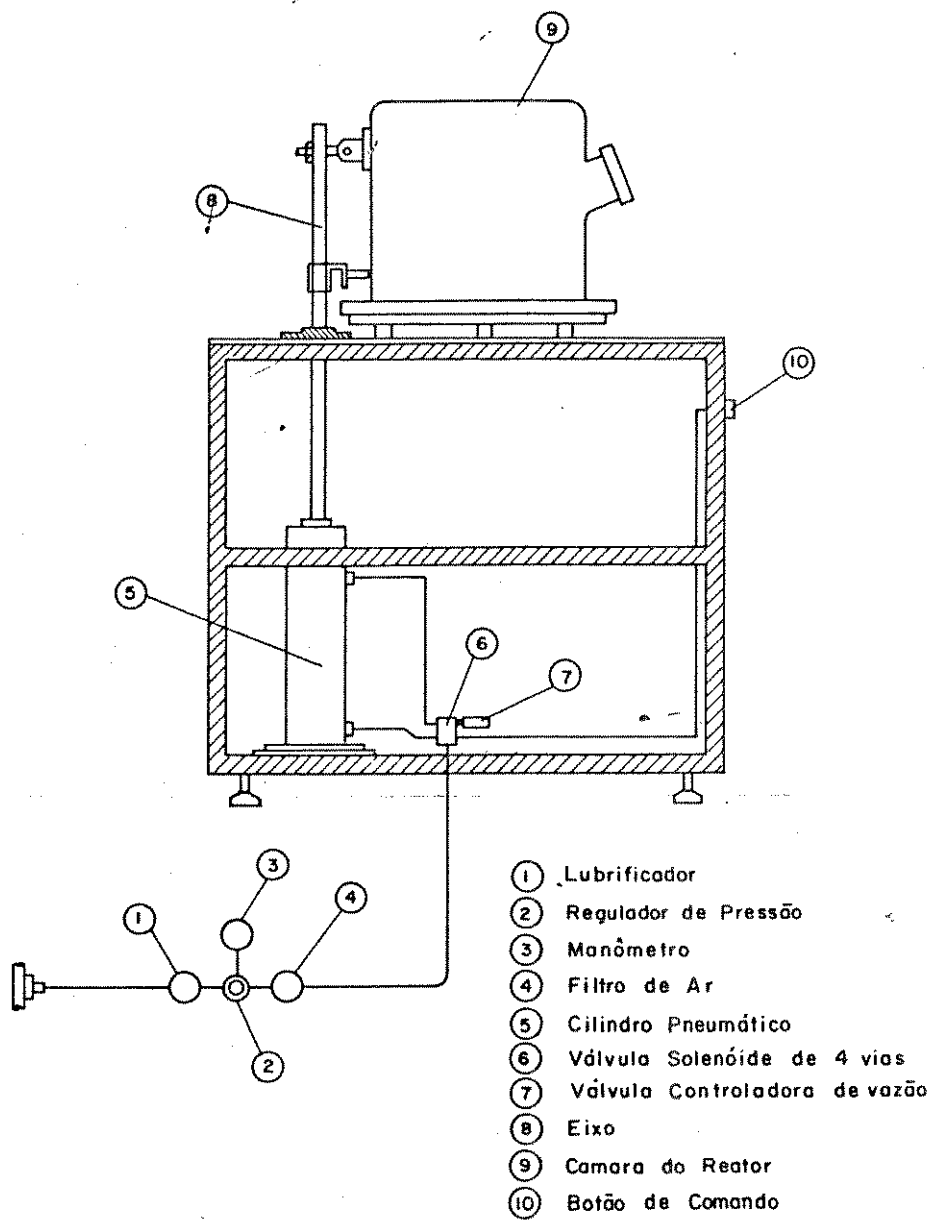


Figura 2.21. Sistema de elevação da câmara.

### 2.3.7 Eliminador de Subprodutos

A figura 2.22 mostra uma vista geral do conjunto do eliminador de subprodutos, instalado numa caixa projetada especialmente para isto, o qual está ligado ao sistema de exaustão. O eliminador de subprodutos é composto por três unidades: 1) Uma armadilha ou "trap", logo na entrada do gás, para proteger do eixo refluxo de solução do condensador, se este ocorrer; 2) Dois condensadores, de 400 ml de conteúdo, mantidos na garrafa térmica com gelo ou gás carbônico; 3) Dois hidrolizadores, também mantidos na garrafa térmica, onde os produtos restantes são transformados em sílica amorfa ou em silicatos. Os gases, depois de terem sofrido este tratamento, podem ser queimados em pequenas quantidades.

### 2.3.8 Sistema de Exaustão

Um sistema de exaustão foi instalado na sala onde se encontra o sistema de crescimento epitaxial de silício, o qual é conectado com a "rack" do sistema de gás, com a mesa do reator, com o eliminador de subprodutos, e com uma caixa onde se armazenam os produtos químicos perigosos como o ácido clorídrico, a fosfina e a diborana. Este sistema deve se encarregar da eliminação dos gases usados no processo e de vazamentos, se houverem. Consta de um exaustor, tipo centrifugo com duas velocidades, instalado na parede externa da sala; de uma mangueira flexível de PVC, com diâmetro de 6 polegadas para o duto principal e 4 polegadas para a distribuição em cada sistema; e de um interruptor.

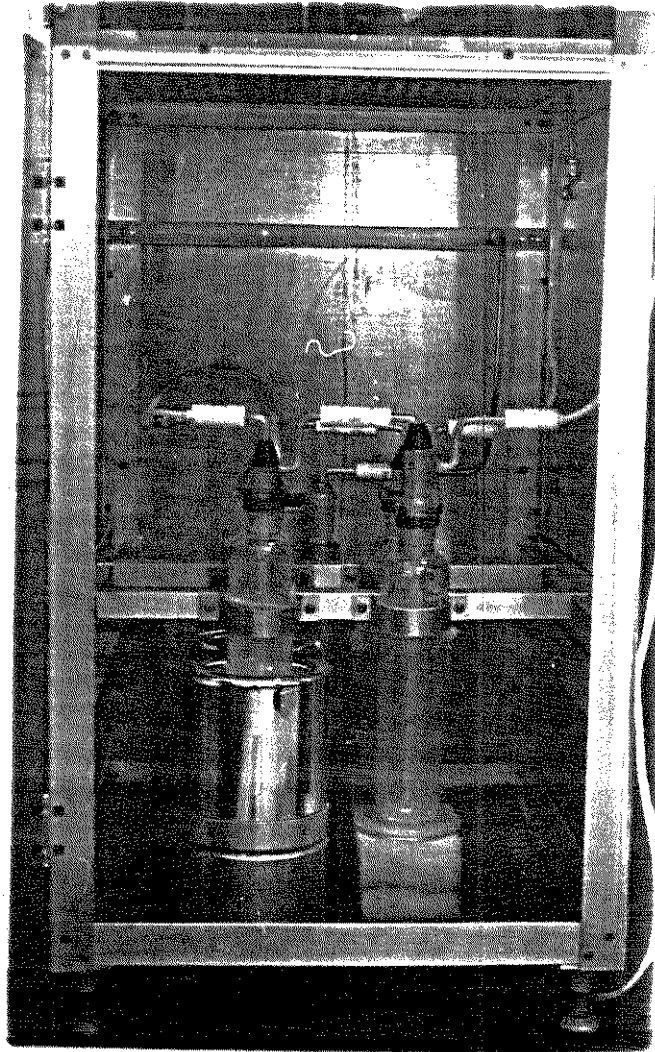


Figura 2.22. Vista geral do eliminador de subprodutos.



### Referências Bibliográficas

2.1. O.V. Avilez Filho, "Projeto e construção de um controlador de temperatura para fornos de difusão". Tese de mestrado, maio de 1978, LED/FEC/UNICAMP.

2.2. Manual de operação do purificador de hidrogênio modelo HP-100, Johnson Matthey Inc.

## Capítulo 3. Caracterização do Sistema de Crescimento Epitaxial de Silício

### 3.1 Introdução

No capítulo anterior foram descritos o projeto e a construção do reator. Agora descreveremos a caracterização do sistema de epitaxia em cada uma de suas partes para definir sua funcionalidade. Nesta fase de caracterização foram feitas diversas modificações no projeto para melhorar suas características de funcionamento, conforme foram sendo identificados problemas em seu desempenho. O controle da temperatura nos substratos é muito importante pois ela influe diretamente no crescimento do silício. A uniformidade da temperatura no aquecedor, uma placa de grafite neste caso, também deve ser controlada para se obter boa uniformidade na espessura da camada epitaxial crescida sobre o substrato de silício.

### 3.2 Susceptor (ou placa) de grafite como elemento de aquecimento

Como o reator epitaxial necessita geralmente de alta temperatura, vários métodos de aquecimento podem ser empregados, entre eles o aquecimento por indução, o aquecimento por lâmpada de infravermelho e o aquecimento por efeito Joule.

Neste reator foi utilizada uma tira de grafite como elemento de aquecimento, por efeito Joule, devido a alta resistência a corrosão química e a altas temperaturas e a facilidade de controle da temperatura pela corrente elétrica aplicada. Outra razão que motivou esta escolha, já mencionada anteriormente, é a facilidade de obtenção no mercado brasileiro.

Os susceptores de grafite que foram utilizadas por nós têm alto grau de pureza, considerado como grau eletrônico, com tamanhos de 3 x 50 x 160 mm (de origem japonesa), 4,2 x 50 x 160 mm (da Union Carbide - USA 1) e 4,2 x 74 x 160 mm (da Union Carbide - USA 2).

As resistências elétricas das tiras de grafites, em temperatura

ambiente, foram respectivamente de 56 miliohms (japonesa), 210 miliohms (U.C. - USA 1) e 142 miliohms (U.C. - USA 2).

O susceptor de grafite (japonesa) comporta uma lâmina de silício com diâmetro de 1.1/2 polegada e sobre o grafite da Union Carbide, USA 1 2 cabe uma lâmina com diâmetro 2 polegadas.

No início dos ajustes do sistema, utilizaram-se diversas formas de susceptores de grafite buscando melhorar a uniformidade da temperatura na superfície e diminuir o consumo de potência devido à limitação da capacidade do transformador, com potência de 6,25 kW, acoplado a fonte de tensão. Nas figuras 3.1 e 3.2 mostram-se as diversas formas de susceptores de grafite ensaiadas.

Na Tabela 3.1 são vistos os resultados obtidos nas experiências com os diversos tipos de susceptores de grafite. A largura entre os eletrodos é de 120 mm, o que significa que a largura da área aquecida é igual a esse comprimento. A temperatura foi medida com um termopar de Pt-PtRh (13%) suportado em um tubo de quartzo e encostado diretamente sobre a superfície da tira de grafite, introduzindo-se hidrogênio na câmara para simular as perdas durante o processamento.

A tensão e a corrente são medidas entre eletrodos. As resistências foram medidas para cada temperatura do susceptor. Nos tipos C e E (figura 3.1), foram feitas modificações na forma da tira tentando-se aumentar sua resistência. Mas apesar de se conseguir o aumento da resistência, piorou a uniformidade de temperatura na superfície do susceptor, mesmo colocando-se uma chapa de quartzo de espessura de 6 mm, do tipo C. O tipo E, desbastado até uma espessura de 1,2 mm, atingiu um valor de resistência pouco acima do esperado.

Após a chegada do outro susceptor de grafite, importado da Union Carbide, USA, cuja espessura foi desbastada até atingir 1,2 e 0,9 mm (tipos F, G, H, na figura 3.2), obtivemos bons resultados de uniformidade e menor consumo de potência para temperaturas de operação de até 1350 °C.

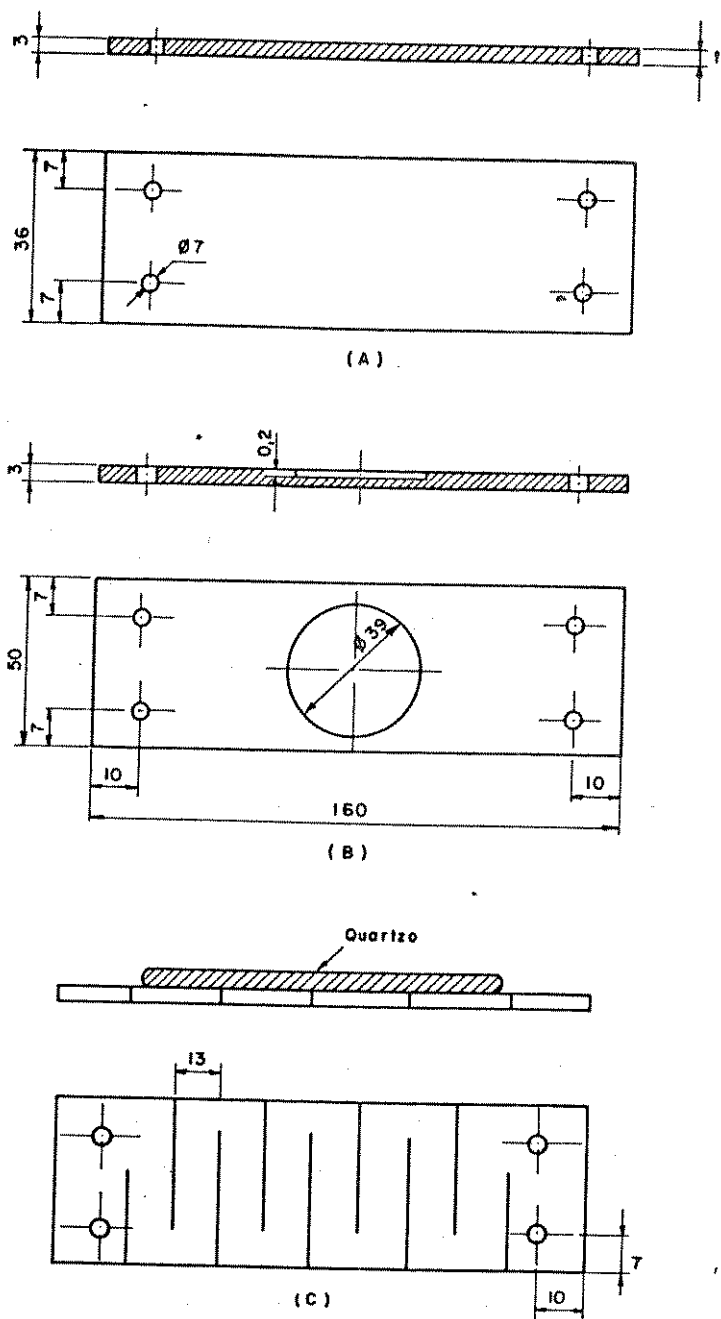


Figura 3.1. Modelos de susceptores de grafite.

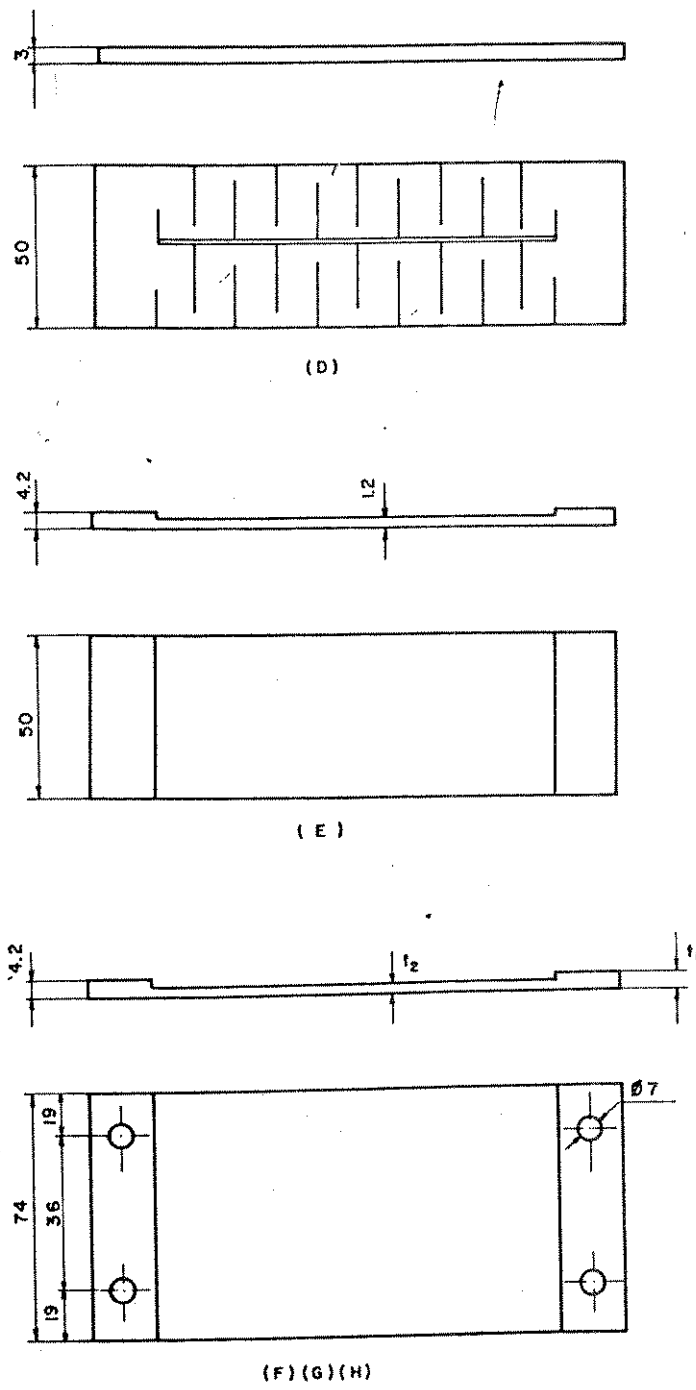


Figura 3.2. Modelos de susceptores de grafite.

Tabela 3.1.  
Medidas elétricas experimentais utilizando  
os susceptores em várias condições.

Tipo	largura	espessura	T(°C max)	V	A	P (KW)	R (m ohm)	OBS. (2)
A	50	3.0	1420	10.3	920	9.5	11.2	(J) Para lâmina de $\phi$ 1/2"
B	50	3.0	1420	10.3	920	9.5	11.2	(J) para $\phi$ 1/2" com rebaixo redondo
C	50	3.0	1335	23.6	149	3.5	158	(J) para $\phi$ 1/2" com corte
D	50	3.0	1500	20.0	300	6.0	66	(J) para $\phi$ 1/2" com corte duplo
E	50	1.2	1300	8.2	515	7.8	15.8	(J) para $\phi$ 1/2"
F	74	2.0	1098	4.1	530	2.2	7.8	(UC) para lâmina de $\phi$ 2"
G	74	1.2	1350	8.5	592	5.0	14.4	(UC) para lâmina de $\phi$ 2"
H	74	0.9	1300	7.7	496	4.8	19.6	(UC) para lâmina de $\phi$ 2"

(2) (J) Japonesa. (UC) União Carbide.

(1) Espessura onde a tira fica entre eletrodos.

### 3.3 Calibração da temperatura pelo pirômetro óptico

Como o controle da temperatura é muito importante no processo de crescimento epitaxial, mediu-se a temperatura da superfície da lâmina de silício sobre o susceptor de grafite empregando-se um pirômetro óptico de comparação (modelo 8627, LEEDS & NORTHRUP, do Instituto de Física, UNICAMP), em ambiente de hidrogênio de 1 l/min, para se obter a curva de calibração da temperatura entre a lâmina de silício e o susceptor de grafite. Conforme o esquema apresentado na figura 3.3, a temperatura do susceptor de grafite foi medida pelo termopar (A) de

Pt-PtRh (13%), embutido num suporte de quartzo juntamente com outro termopar (usado como sensor do controlador), utilizando-se um medidor de temperatura FLUKE (2100 Digital Thermometer no. 4153). Na mesma figura apresenta-se a curva de calibração obtida pela medição de temperatura da lâmina de silício e do susceptor de grafite. Na medição da temperatura pelo pirômetro óptico, utilizaram-se, para correção das medidas, as curvas mostradas na figura 3.4 e a curva da emissividade espectral do silício.

Observou-se que a diferença das temperaturas do susceptor de grafite (medida pelo termopar A) e da superfície da lâmina de silício (termopar B), aumenta conforme ocorre a elevação da temperatura.

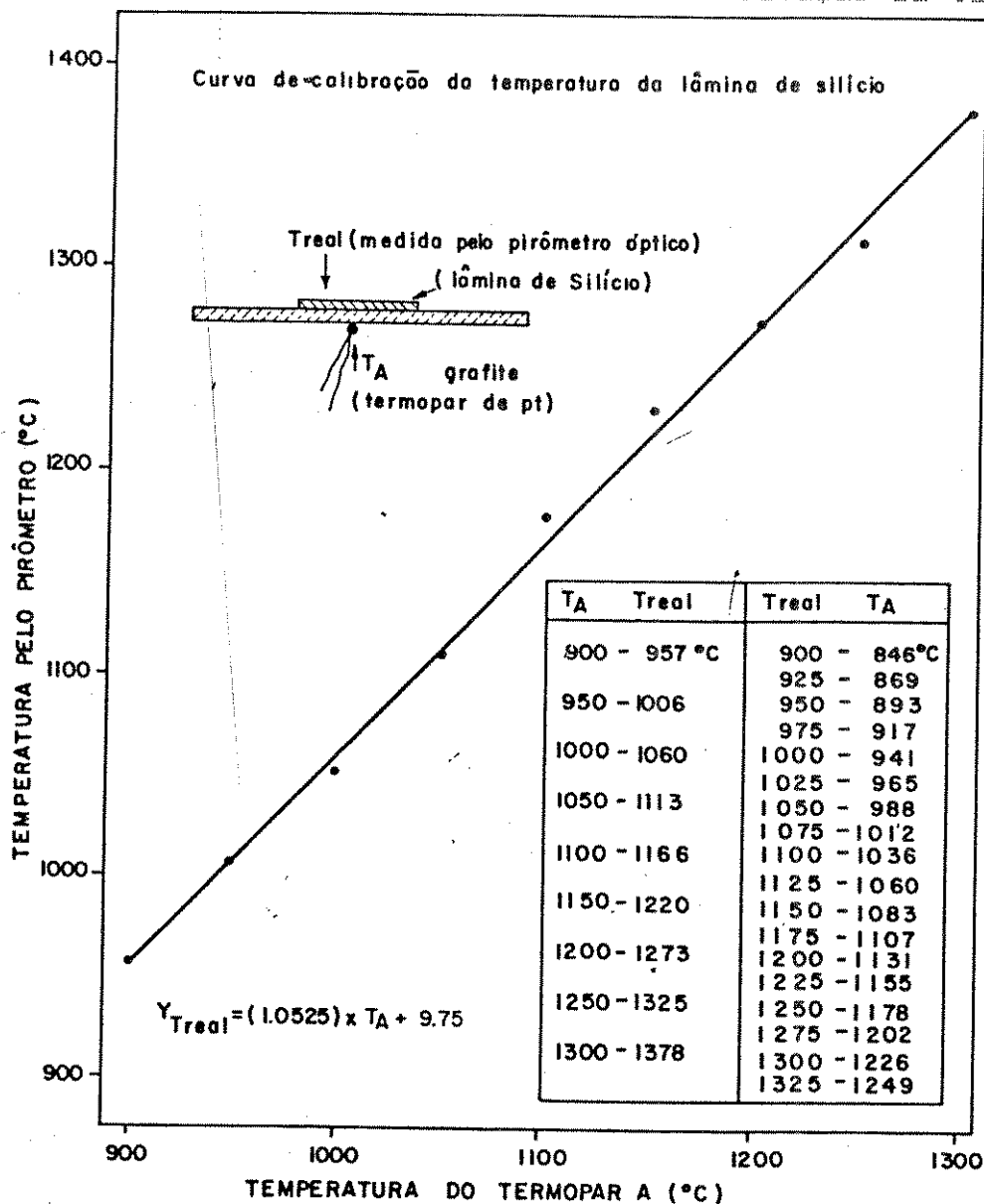


Figura 3.3. Curva da calibração da temperatura da lâmina de silício pelo pirômetro óptico.

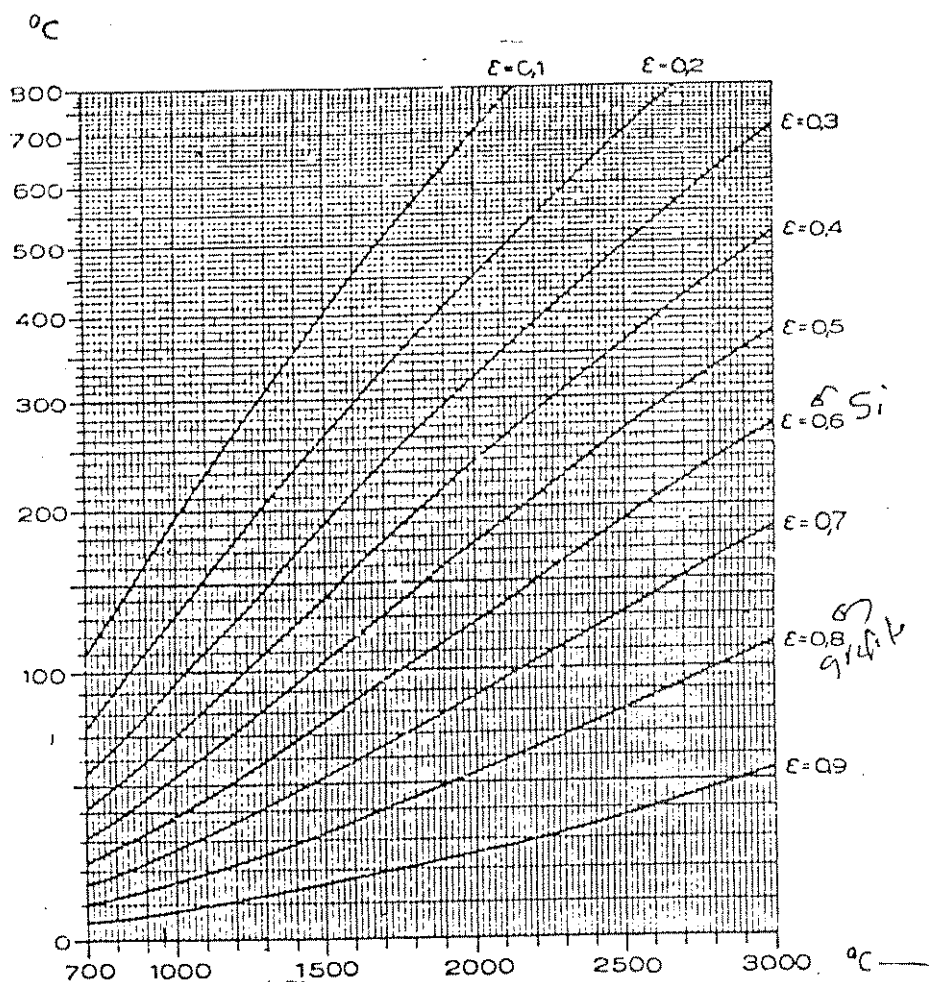


Figura 3.4. Curva de calibração da temperatura de radiação de corpos não negros (3-1, 3-2).

**3.4 Tensão, corrente e potência na carga em função da temperatura**

Objetivando-se diminuir a potência consumida no aquecedor (susceptor de grafite) e melhorar a uniformidade da temperatura, foram tentadas diversas modificações no método de aquecimento citado anteriormente, dada a limitação da capacidade do transformador utilizado.

No reator foi montado um susceptor de grafite, fixado sobre um eletrodo, com parafuso também de grafite, conforme mostrado na figura



anterior 2.9 e 2.10, para caracterização do aquecimento e do controlador de temperatura.

As medições de corrente e tensão na carga foram feitas fornecendo-se corrente alternada ao transformador através do controlador de temperatura e mantendo-se a circulação de água de refrigeração em ambos os eletrodos, fazendo-se passar um fluxo de 1 l/min de hidrogênio na câmara do reator, após substituição do ar por nitrogênio e hidrogênio. As medições foram feitas no ponto onde foi conectado o cabo e o eletrodo, pretendendo-se assim eliminar a influência da queda de tensão nos cabos instalados entre o terminal do secundário do transformador e os eletrodos.

No instante da ligação da fonte, a tensão na carga e a temperatura do susceptor de grafite sobem rapidamente (em menos de 10 minutos) até atingir a temperatura ajustada, devido à menor massa térmica, cerca de 50 a 70 g, e menor resistência elétrica, 7 a 70 m ohm da placa de grafite aplicada como carga, uma vez que a temperatura de operação é ainda baixa.

A figura 3.5 mostra as curvas de tensão nas diversas cargas ensaiadas em função da temperatura, desde 700 até 1380 °C. No caso do susceptor do tipo (F), não foram medidos os valores de tensão em temperaturas acima de 1100 °C, o que implicava num aquecimento consideravelmente excessivo do transformador, ultrapassando seus limites de tolerância.

Nas figuras 3.6 e 3.7 apresentam-se as curvas de corrente e potência no susceptor de grafite em função da temperatura.

Por estas caracterizações, foi escolhido o susceptor do tipo (G) o qual será utilizado nas experiências de crescimento epitaxial de silício devido a sua maior área de aquecimento e menor potência de aquecimento.

Na faixa de temperaturas de 1200 a 1250 °C, geralmente utilizadas no crescimento epitaxial de silício por redução de tetracloreto de silício, a carga do susceptor de grafite consome a potência de 3,5 a 4,25 kW com corrente de 425 a 480 A e a tensão de 8,2 a 9,2 V. O maior consumo dessa energia ocorre por radiação de calor, necessitando-se de um sistema de refrigeração na câmara e na base do reator, o que implica em maior consumo de calor.

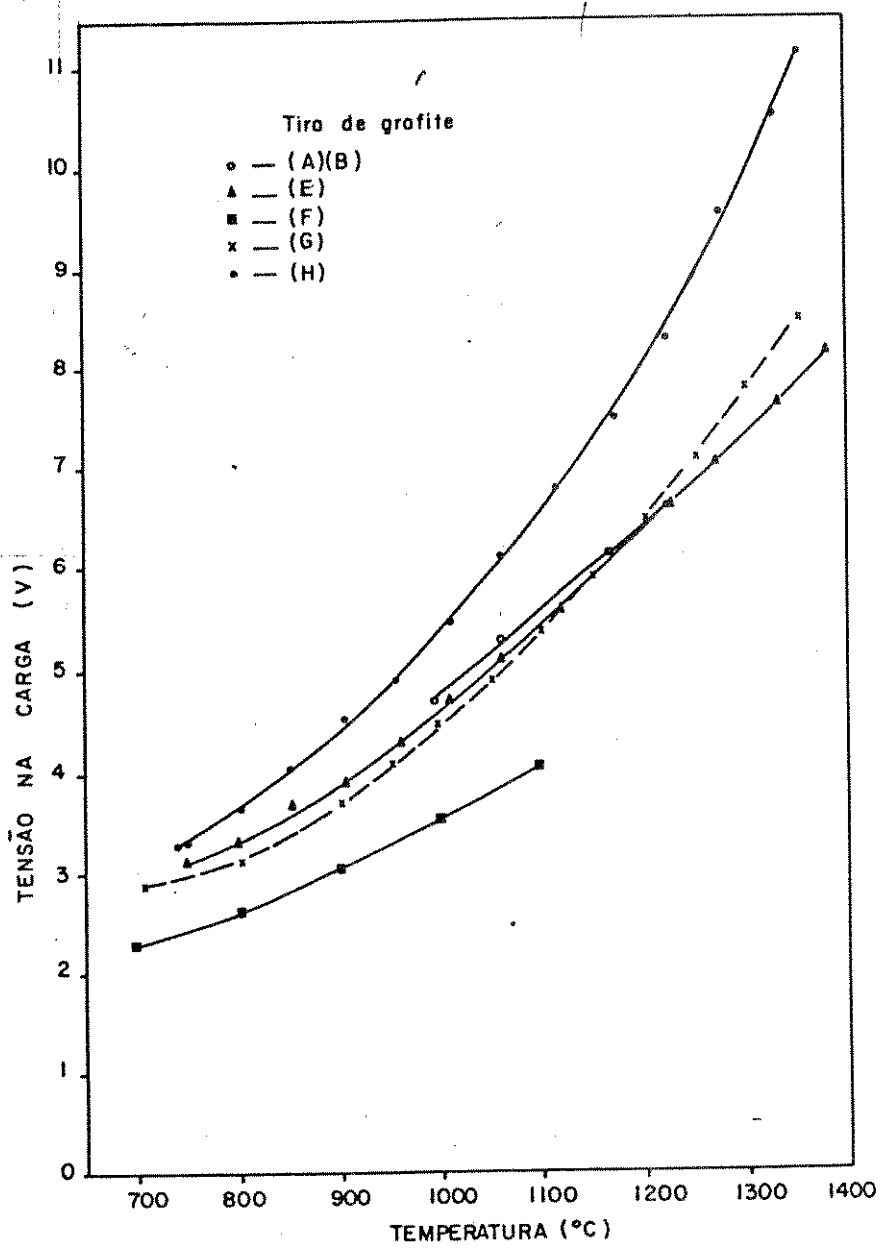


Figura 3.5. Tensão no susceptor de grafite em função da temperatura.

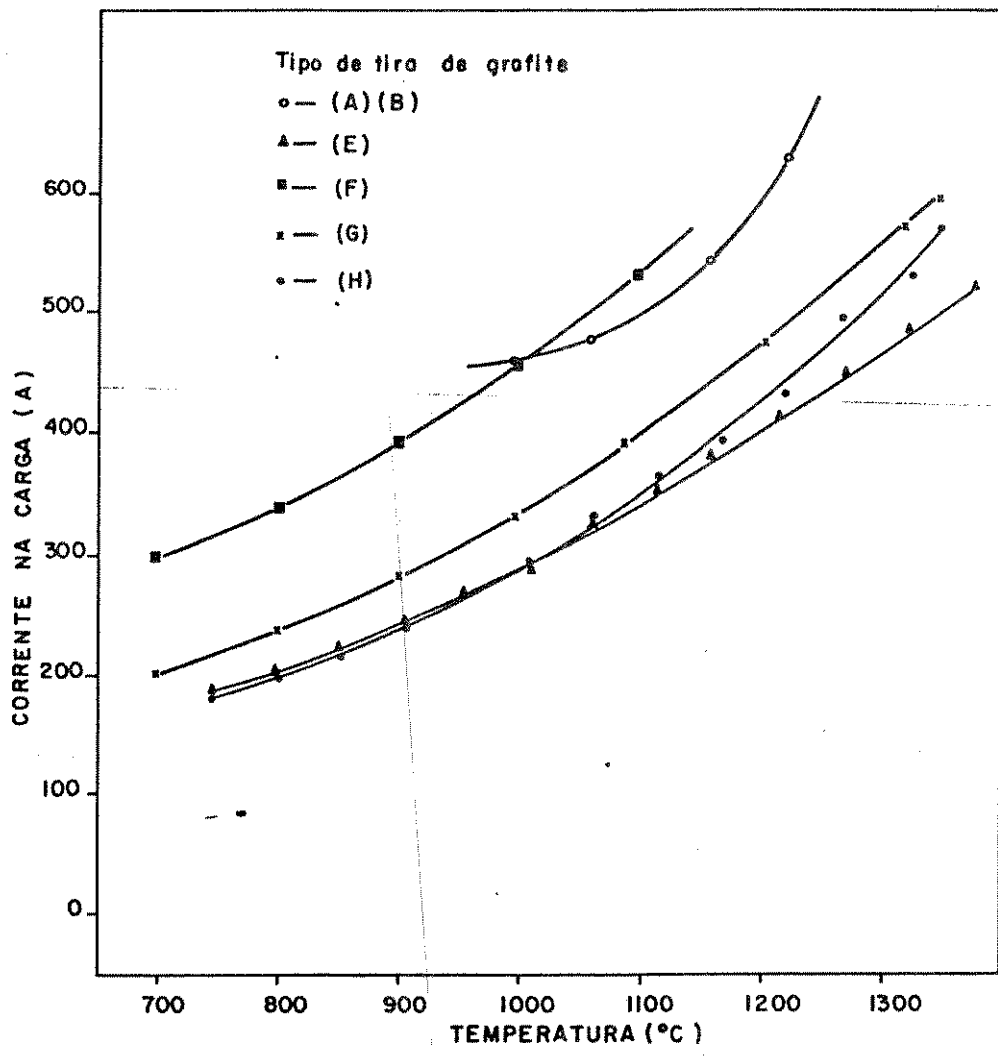


Figura 3.6. Corrente na carga em função da temperatura.

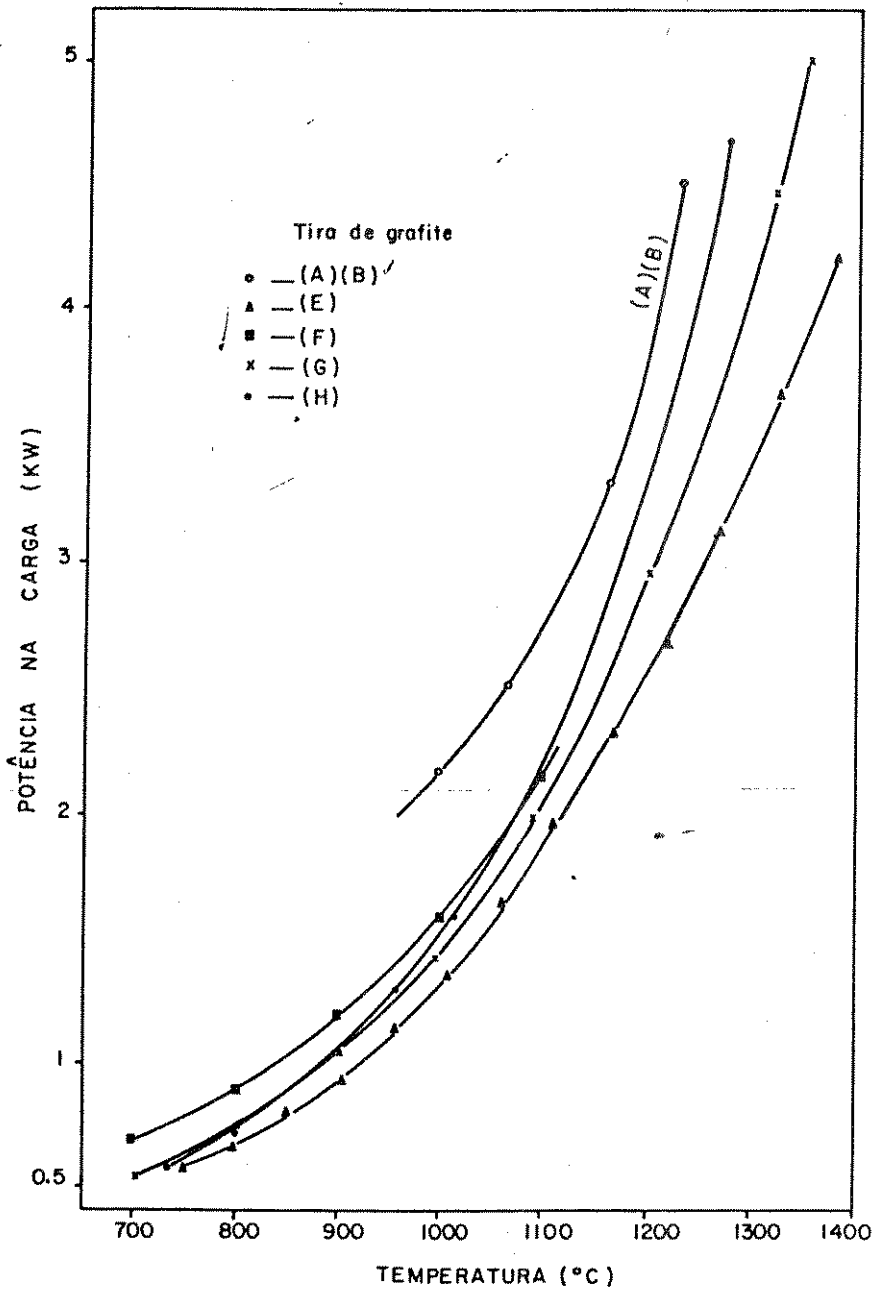


Figura 3.7. Potência no suporte de grafite em função da temperatura.

### 3.5. Perfil da temperatura

Durante a calibração e ajuste do controlador de temperatura tentamos ajustá-lo de modo a tornar o maior possível o tempo de aumento e

diminuição da temperatura de aquecimento, evitando assim o rápido aquecimento, que pode causar o choque térmico na estrutura cristalina dos substratos, o que poderá aumentar as imperfeições e os defeitos das camadas epitaxiais crescidas sobre esses substratos. Apesar de terem sido feitas modificações no circuito do controlador, ainda assim ele não é programável quanto a esses tempos de aumento e diminuição da temperatura. Na figura 3.8, apresenta-se um perfil típico da temperatura de aquecimento ( $T_A$ ) obtido com a tira de grafite (G), em ambiente de hidrogênio, com vazão de 1 l/min, conforme registrado no registrador de rolo.

Observa-se na fase I da figura 3.8, no início do perfil, que, após a ligação do controlador, aumenta automaticamente a temperatura até o ponto  $\alpha$ . Em seguida a temperatura deve ser aumentada manualmente até o ponto  $\beta$ , o que recomenda-se seja feito em cerca de 9 minutos para que se crie um perfil de pequena inclinação garantindo-se assim menor variação de temperatura no substrato. A temperatura continua a aumentar ultrapassando o ponto de 1178 °C ajustado no registrador, se aproximando da temperatura ajustada por oscilações. Em 12 minutos, no caso mostrado na fase II, a temperatura estabelece-se com variação de  $\pm 5$  °C, significando que é o menor que 1 % sua variação. A estabilidade da temperatura obtida nestas condições, por períodos superiores a uma hora, pode ser considerada satisfatória para a operação desejada. Na fase III, após desligarmos o controlador, a temperatura do aquecedor diminui rapidamente devido à massa da placa de grafite ser pequena. Reduzindo a faixa de temperaturas podemos diminuir a inclinação do perfil, conforme apresentado na fase III, que apesar disso ainda apresenta variações.

Devido a grande corrente consumida no aquecimento, houve alguns problemas no cabo utilizado para a ligação entre o transformador e os eletrodos. No início do trabalho, quando da utilização da placa de grafite do tipo A (que é equivalente à do tipo E), foram instalados no sistema dois cabos de 2/0 AWG, os quais suportam a corrente máxima de 225 ampères cada, para cada fase (considerada a densidade de 2 A/mm<sup>2</sup>).

Pela substituição da placa de grafite (F a H), fomos obrigados a trocar o cabo para outro com maior capacidade de corrente, o 3/0 AWG, para corrente máxima de 260 ampères, ou 520 A no total. Neste caso a

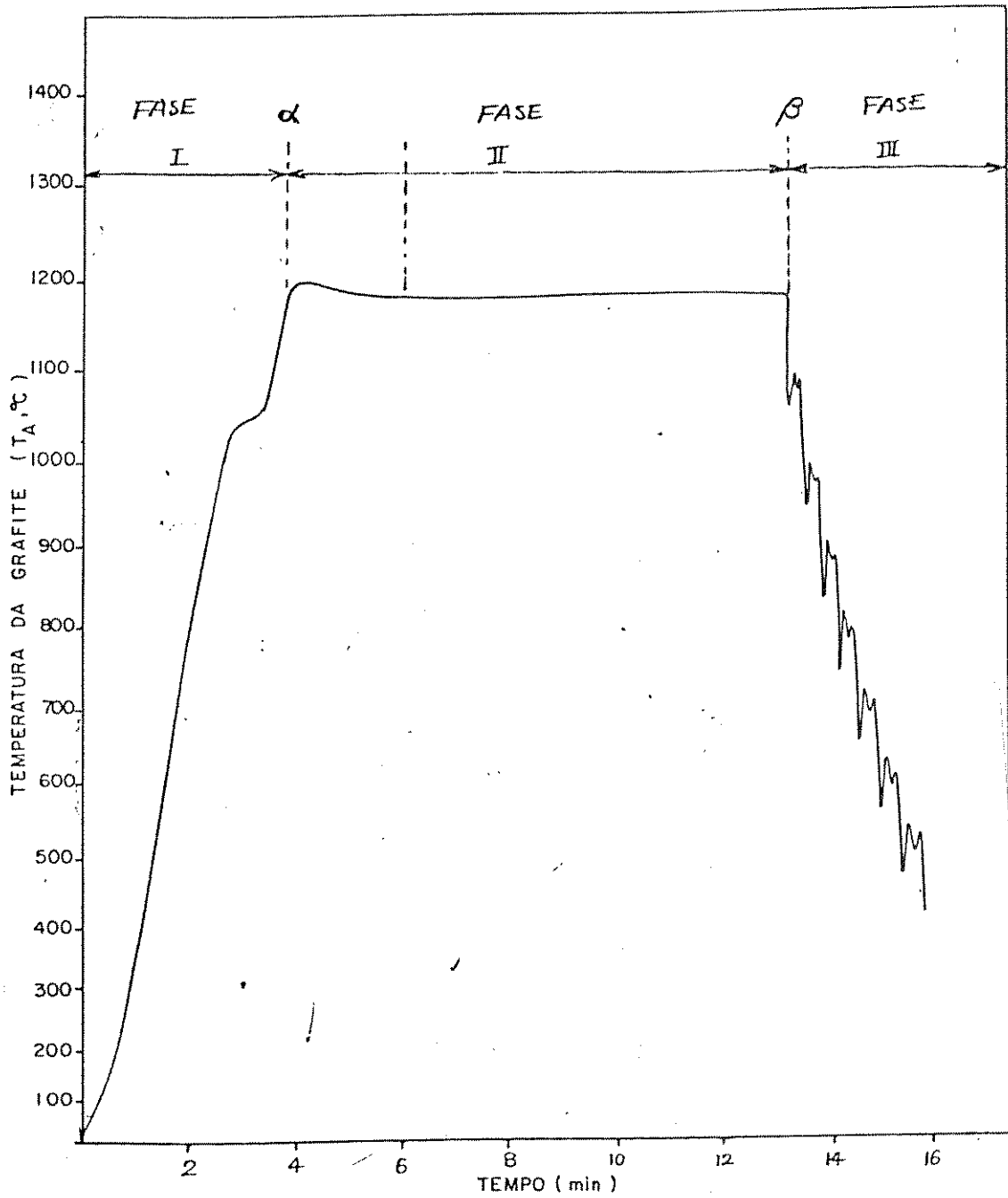


Figura 3.8. Perfil da temperatura do susceptores de grafite.

perda de potência nos cabos é de cerca de 400 watts na temperatura de operação de 1250 °C.

O aumento de corrente nos cabos causou o problema de vibração do cabo levando à instabilidade e ao deslocamento do substrato de silício sobre a placa de grafite, apesar desta estar bem fixa no eletrodo.

Para diminuir a transferência de vibração do cabo para o eletrodo, substituímos cada um dos cabos por seis cordoalhas de alumínio e de cobre com capacidade de 50 ampères, conseguindo assim resolver este problema. As detalhes da modificação feita são mostrados esquematicamente na figura 3.9.

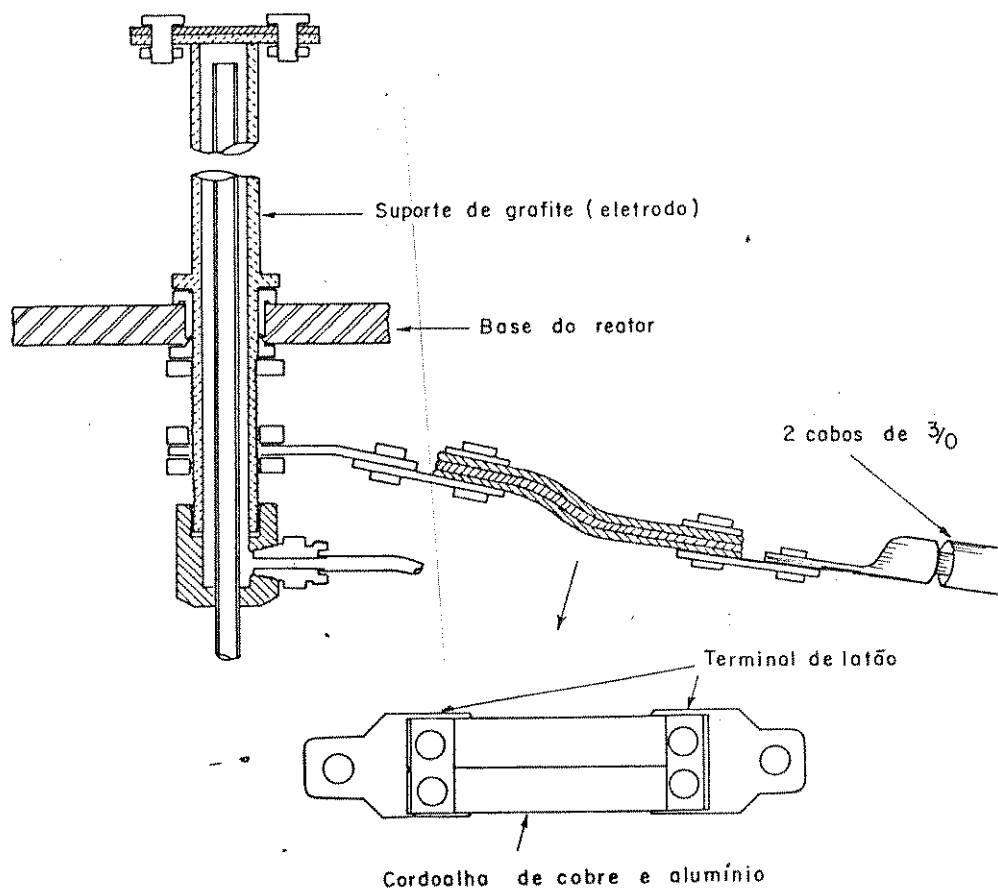


Figura 3.9. Modificação do terminal do eletrodo para cordoalha.

### 3.6. Vazão mínima de água, necessária para a refrigeração dos eletrodos.

A estabilidade da temperatura da placa de grafite depende de vários fatores, como por exemplo da variação da corrente e da tensão da fonte de potência de aquecimento, e da vazão de água de refrigeração nos eletrodos. A circulação de água protege os eletrodos do aquecimento a altas temperaturas por efeito de condução térmica da placa de grafite; portanto a vazão de água deve ser mínima e constante de modo a garantir a estabilidade da temperatura do substrato.

Na figura 3.10 mostra-se uma relação da vazão mínima necessária para a água de refrigeração dos eletrodos, para diferentes temperaturas de operação da placa de grafite (G). Observamos que, durante a operação, produzia-se uma vibração e um barulho no eletrodo, quando a vazão de água era menor que a indicada na curva, o que também influiu na estabilidade da temperatura.

A vazão de água foi mantida constante num valor adequado, conforme a temperatura de operação, sendo monitorada no fluxímetro. A temperatura da água na entrada e na saída do eletrodo era também monitorada, usando-se o indicador de temperatura embutido no painel do "rack" da fonte. Para operação em 1250 °C, a vazão de água deve ser de no mínimo 1.3 l/mim.

#### 1.3.7. Teste de vazamento no sistema de gás e no reator

No processo de crescimento epitaxial de silício, deve ser evitado qualquer vazamento de gás na tubulação e na vedação da câmara do reator, o qual pode causar a formação de defeitos, bem como a alteração da distribuição de portadores na camada crescida. Além disso evitam-se também ocorrências de explosão, vazamento de gases tóxicos e perigosos como o  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  e o  $\text{POCl}_3$  utilizados.

O teste de vazamento foi feito por duas maneiras: pela medida da pressão negativa (vácuo) e da pressão positiva em três pontos como na linha do purificador de hidrogênio, no sistema de gases e no reator.

No teste de vazamento de gás por pressão negativa, o sistema ou a tubulação foi evacuado por uma bomba mecânica até  $3 \cdot 10^{-2}$  torr mantendo-se fechadas as válvulas de saída e entrada. Após a evacuação



mantiveram-se fechadas as válvulas entre a tubulação e a bomba, e monitoraram-se as variações da pressão no manômetro instalado.

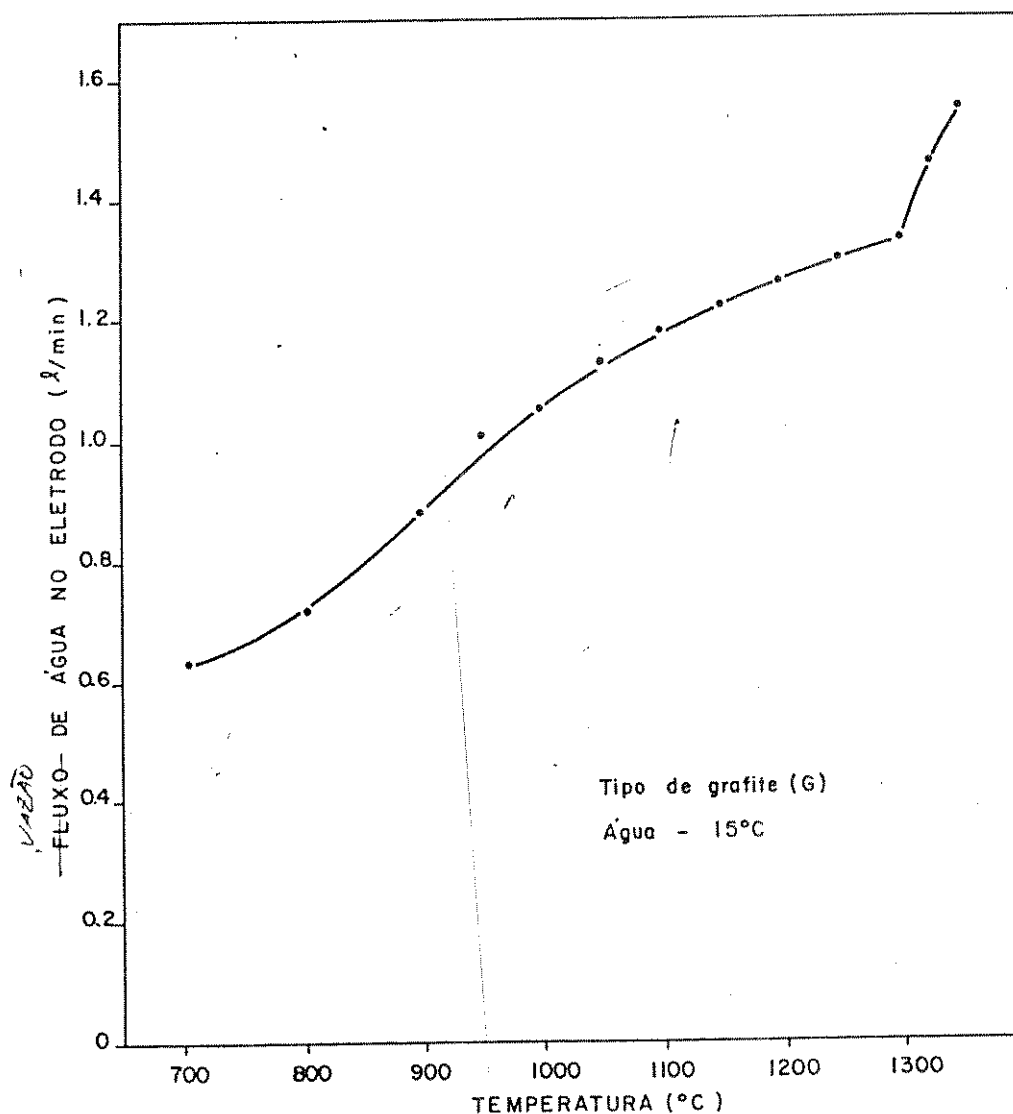


Figura 3.10. Vazão mínima de água de resfriamento dos eletrodos em função da temperatura da placa de grafite.

No teste de vazamento por pressão positiva, o sistema ou a tubulação foi preenchida com hidrogênio à pressão de 4 atmosferas, que é quatro vezes maior do que a pressão operacional do sistema. Após esse preenchimento o decaimento da pressão foi monitorado da mesma maneira

citada anteriormente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.**  
**Resultados obtidos nos testes de vazamento**

Testes	Vazamento negativo ( após 24 hs )	Vazamento positivo ( após 24 hs )
Purificador de He	mantém $5 \times 10^{-9}$	mantém 4 atmosferas
Sistema de gás	mantém $4 \times 10^{-9}$	mantém 4 atmosferas
Câmara do reator	mantém $2 \times 10^{-9}$	mantém 3 atmosferas

### Referências

- 3-1 Y. S. Touloukian, ed., "Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials", American Institute of Physics Handbook, The Macmilan Company, New York, 1967.
- 3-2 F. G. Allen, "Emissivity of 0.65 microns of Silicon and Germanium at High Temperatures", J. Appl. Phys., vol 101, 1676-1678, 1956.

## Capítulo 4. Técnicas Experimentais e Caracterização da Remoção de Silício por Acido Clorídrico Gasoso

### 4.1. Introdução

Na confecção de dispositivos de semicondutor, como por exemplo de transistores MOS, de transistores bipolares e de circuitos integrados, exigem-se elevada perfeição cristalográfica e rigorosa limpeza da superfície do substrato onde se executa crescimento epitaxial de silício e confecção de junções PN por difusão de portadores. No processo de crescimento epitaxial de silício os defeitos cristalográficos existentes na superfície do substrato causam a formação de defeitos de empilhamento na camada epitaxial crescida. Isto influe nas características elétricas da junção PN, razão porque se necessita de tratamentos que eliminem o maior número de defeitos na superfície do substrato antes do processo de crescimento epitaxial.

Os substratos de silício, utilizados na fabricação de semicondutores, são lapidados mecanicamente após serrar a lâmina do tarugo de monocristal, para que a superfície seja plana. Em seguida os substratos são submetidos a um processo de polimento químico para a remoção da camada danificada no tratamento mecânico do corte, do abrasivo que foi incorporado e também dos resíduos de óleo ou de materiais orgânicos usados no processo anterior ( 4-1 , 4-2 ). Apesar do processo de polimento químico garantir a remoção da camada danificada e a limpeza da superfície do substrato, ele pode piorar a planicidade da superfície. A planicidade dos substratos de grande área torna-se cada vez mais importante na tecnologia fotolitográfica para a confecção de dispositivos com grande área, bem como de sensores de imagem e de vários tipos de circuitos integrados de grande escala.

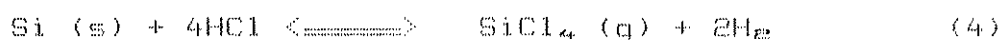
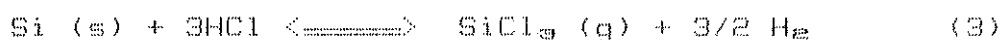
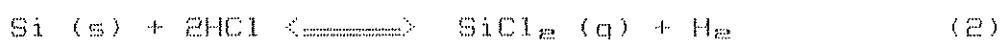
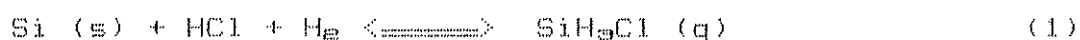
O processo de remoção de silício por fase gasosa garante ainda a diminuição dos defeitos e do excesso de contaminantes na superfície, além de permitir a realização, na mesma câmara e em sequência, do processo epitaxial, evitando a exposição do substrato ao ambiente.

Claro que as impurezas dos gases utilizados, da tubulação, da parede interna do reator, do suscepter e do processo de limpeza química para a preparação do substrato, causam a formação dos defeitos

crystalográficos do substrato no processo de crescimento epitaxial. Portanto deve ser mantida rigorosa limpeza nos materiais utilizados e no sistema, e deve-se ter o máximo cuidado na manipulação do substrato para evitar contaminações. Ao mesmo tempo exige-se a utilização de produtos químicos altamente puros.

Existem vários produtos químicos que têm sido investigados para serem usados no processo de remoção de silício, como por exemplo, hidrato de boro ( HBr ), hidrato de iodo ( HI ), vapor d'água ( 4-3 ), fluoreto de enxofre ( SF<sub>6</sub> ) ( 4-4 ), cloro ( Cl<sub>2</sub> ) ( 4-5 ) e hidrato de cloro ou ácido clorídrico anidro ( HCl ) ( 4-6 , 4-7 , 4-8 ), os quais reagem com o silício formando subprodutos gasosos.

Dos gases citados, o hidrato de cloro é utilizado mais na escala de produção devido à alta taxa de remoção de silício, com valores típicos entre 0,5 e 2,0 μm/min, apesar de apresentar algumas desvantagens, como por exemplo a de empregar produto químico muito corrosivo, difícil de ser obtido com alta pureza e de ser reversível a reação química com o silício, causando redistribuição de portadores na camada epitaxial. As reações químicas do ácido clorídrico com o silício são descritas pelas equações:



Estas reações ocorrem simultaneamente na superfície do substrato aquecido a altas temperaturas, sendo que a proporção entre elas se altera conforme seja a proporção do hidrato de cloro em relação à do hidrogênio, e a temperatura do substrato.

Tipicamente a remoção de silício por vapor de ácido clorídrico é executada como um pré-tratamento para o crescimento epitaxial do silício, na mesma câmara do reator. Devido ao processo se realizar em sequência, protege-se o substrato de contaminações, garantindo-se melhores resultados na qualidade da camada epitaxial, além de se diminuir o tempo de operação. Normalmente, utilizam-se concentrações de ácido clorídrico entre 1 e 5 vol % em hidrogênio puro, obtendo-se taxas de remoção de silício entre 0,5 e 2 μm/min, na temperatura de 1200 °C. Após a remoção do silício pela mistura de hidrogênio e de ácido clorídrico, purga-se o reator injetando-se hidrogênio puro. Em seguida pode ser processado o crescimento epitaxial do silício. A

concentração de ácido clorídrico influencia bastante no processo de remoção do silício, sendo que a temperatura do substrato influencia menos.

A figura 4.1 mostra as relações entre a taxa de remoção de silício e a concentração de ácido clorídrico em hidrogênio, variando-se o fluxo total. Observamos que a taxa de remoção aumenta conforme aumenta o fluxo total.

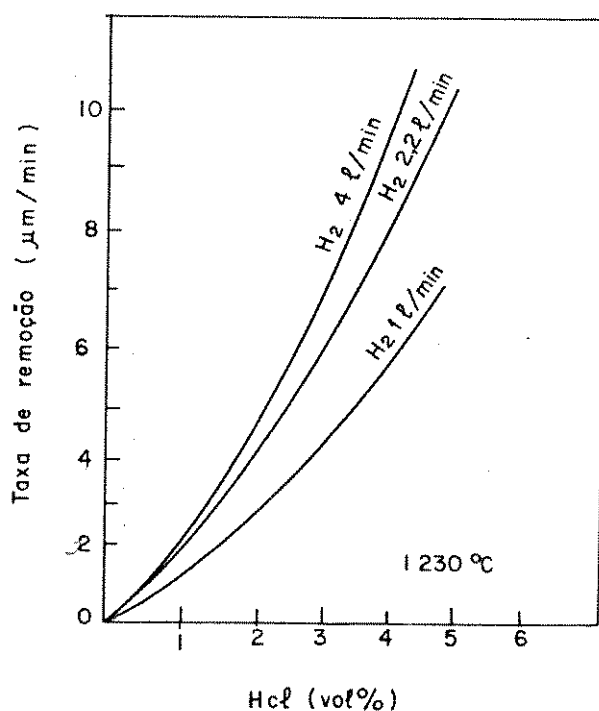


Figura 4.1. Taxa de remoção e concentração de HCl em função da vazão de gás.

A figura 4.2 mostra uma relação entre a área da superfície espelhada e a concentração de ácido clorídrico no hidrogênio. O excesso de concentração do ácido clorídrico causa remoção excessiva, formando defeitos na superfície. A concentração de ácido clorídrico deve ser escolhida numa faixa adequada, em geral ditada pela experiência, para se obter uma superfície lisa e espelhada, sem defeitos.

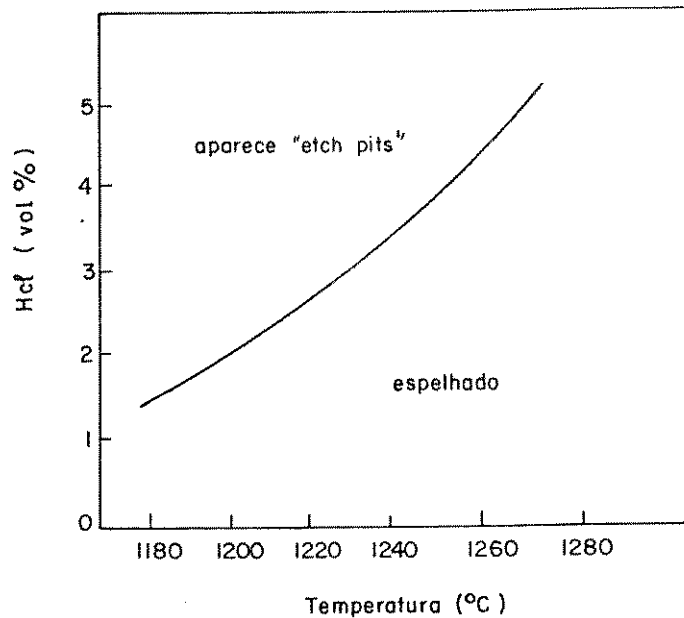


Figura 4.2. Qualidade da superfície espelhada em função da proporção de HCl em  $H_2$  e da temperatura dos substratos.

Se escolhermos condições adequadas para a remoção do silício por fase gasosa, podemos diminuir bastante os defeitos de empilhamento na superfície dos substratos (1-10). No processo de remoção por fase gasosa, exige-se usar ácido clorídrico de alta pureza, apesar das dificuldades em sua purificação. No ácido clorídrico é possível entrar gás carbônico e metano durante seu processo de fabricação, os quais interferem na remoção do silício. O gás carbônico diminui a taxa de remoção e o metano produz subprodutos coloridos sobre a superfície do silício. Assim sendo as quantidades dessas impurezas devem estar abaixo de 0,01 % no ácido clorídrico.

Nitrogênio também deve ser evitado nos gases reagentes devido à sua capacidade de formar compostos como por exemplo  $Si_3N_4$ , os quais causam a formação de policristais na superfície dos substratos.

Resumindo, ao lado das desvantagens no uso do ácido clorídrico, como por exemplo, as dificuldades na utilização e na manutenção do sistema, devido à alta corrosividade desse ácido, e a necessidade de altas temperaturas para se ter elevadas taxas de reação química, há a vantagem do processo de crescimento epitaxial do silício, após o processo de remoção superficial por fase gasosa, poder ser executado sem expor os substratos ao ambiente.

Pudemos constatar que a remoção por ácido clorídrico contribui efetivamente para a perfeição cristalina da camada epitaxial, pela caracterização elétrica dos diodos construídos com essa camada com e sem o processo de remoção citado. Na comparação de tensões reversas de ruptura dos diodos construídos com a camada epitaxial crescida após o processo de remoção, com as dos diodos sem esse processamento, observaram-se curvas mais abruptas de tensão de ruptura, e menores valores para a corrente inversa de saturação.

## 4.2. Preparação das lâminas de silício e materiais usados nos procedimentos

### 4.2.1. Materiais usados nos procedimentos

No procedimento de remoção de silício utilizam-se gases altamente puros, tais como nitrogênio, hidrogênio e ácido clorídrico anidro.

O nitrogênio utilizado para purgação do reator é obtido na linha instalada no laboratório e gerado de nitrogênio líquido armazenado num tanque especial.

O hidrogênio utilizado como reagente e transportador de reagentes é produzido no laboratório de hidrogênio do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, e classificado como ultrapuro, com pureza melhor do que 99,999 %, com uma concentração máxima de oxigênio não excedendo 3 ppm, de água, também não excedendo 3 ppm, e de nitrogênio, não excedendo 5 a 10 ppm.

Um purificador de hidrogênio, modelo HP 8360 da Matheson, com a capacidade de purificar a níveis abaixo de 0,5 ppm para quaisquer resíduos de impurezas, foi utilizado para purificar o hidrogênio antes de entrar no sistema de gás, dado que o processo de crescimento epitaxial de silício e de remoção de silício exigem rigorosamente a utilização de gases reagentes com elevada pureza como citado anteriormente.



O ácido clorídrico anidro utilizado consistia de gás importado, de grau eletrônico ( 99,99 % ), produzido pela Matheson, bem como a fosfina e a diborana, dado que não existe material equivalente nacional. Estes produtos químicos são gasosos e altamente corrosivos, exigindo uma tubulação perfeita, construída de aço inox, e seu manuseio deve ser efetuado com muito cuidado.

#### 4.2.2. Preparação de lâminas de silício para amostras

a) Tipos de lâminas utilizadas e limpeza efetuada.

As lâminas de silício empregadas como substratos para a confecção das amostras são as mesmas usadas para a fabricação de circuitos integrados, com orientações cristalográficas (100) e (111), condutividades tipo P e N, diâmetros de 1 1/2 e 1 5/16 polegadas e faixa de resistividades de 0,12 a 100  $\Omega$ .cm. As lâminas sofreram as seguintes etapas sequenciais de limpeza química, utilizadas normalmente para a limpeza inicial das lâminas na fabricação de circuitos integrados no laboratório. O procedimento de limpeza é o seguinte:

- (1) Tratamento das lâminas em solução de ácido sulfúrico e água oxigenada (  $H_2SO_4$  :  $H_2O_2$  ; 1:1 ) durante 10 a 15 minutos.
- (2) Lavagem com água deionizada corrente durante 5 minutos.
- (3) Tratamento das lâminas em solução aquecida a 60  $^{\circ}$  C, de hidrato de amônia, água oxigenada e água (  $NH_4OH$  :  $H_2O_2$  :  $H_2O$ , 1:1:4 ), durante 10 a 15 minutos.
- (4) Lavagem com água deionizada corrente durante 5 minutos.
- (5) Tratamento das lâminas em solução aquecida a 60  $^{\circ}$  C de ácido clorídrico, água oxigenada e água (  $HCl$  :  $H_2O_2$  :  $H_2O$ , 1:1:4 ) durante 10 a 15 minutos.
- (6) Lavagem com água deionizada corrente durante 5 minutos.
- (7) Tratamento das lâminas em solução de ácido fluorídrico diluída em água (  $HF$  :  $H_2O$ , 1 : 10 ) durante 1 a 2 minutos.
- (8) Lavagem com água deionizada corrente durante 10 minutos.
- (9) Secagem em jato de nitrogênio seco.

b) Preparação das lâminas com grade de  $\text{SiO}_2$ 

Foi construída uma grade de  $\text{SiO}_2$  sobre as lâminas de silício para a medição da espessura da camada de silício removida pelo processo de ataque com ácido clorídrico. A camada de  $\text{SiO}_2$  crescida termicamente no processo de oxidação tem cerca de 7300 Å de espessura. Após oxidação, a lâmina é fotogravada, de modo a se obter degraus de  $\text{SiO}_2$  sobre o silício, como ilustrado na figura 4.3. A espessura do degrau é medida antes e depois do ataque do silício, sua diferença indicando a profundidade da camada removida no silício.

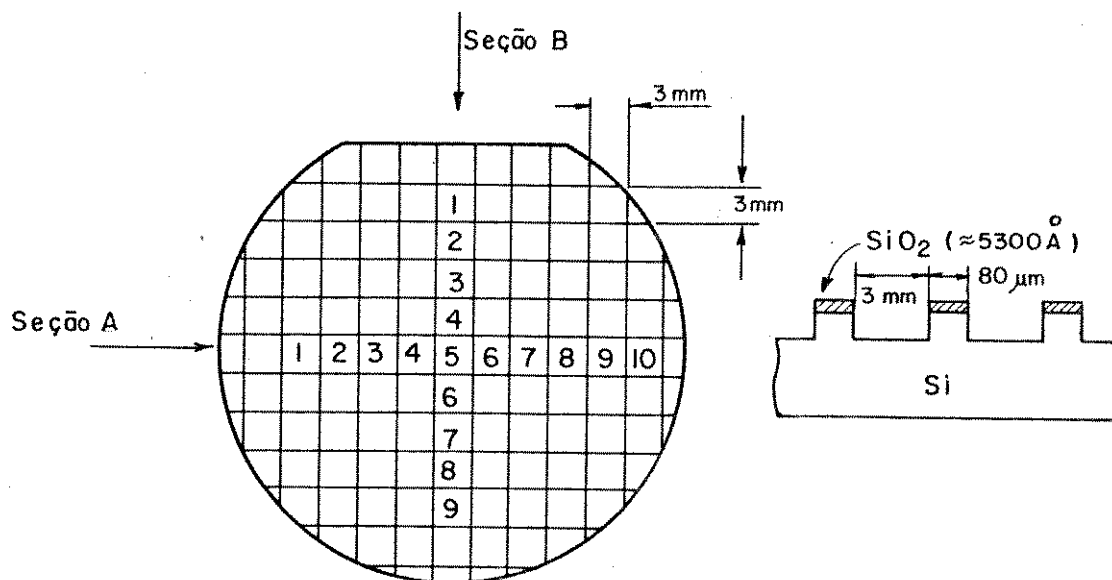


Figura 4.3. Configuração da grade de  $\text{SiO}_2$  na lâmina de silício.

Os procedimentos de confecção de grade de  $\text{SiO}_2$  na lâmina são os seguintes:

- 1) Limpeza inicial da lâmina.
- 2) Oxidação úmida à temperatura de 1200°C durante 60 minutos.

- 3) Aplicação de fotorresiste positivo, do tipo AZ.
- 4) Sensibilização e gravação do resiste.
- 5) Remoção de  $\text{SiO}_2$  pelo HF.
- 6) Remoção de fotorresiste exposto.
- 7) Limpeza final.

#### 4.3. Procedimento de remoção por ácido clorídrico.

O processo de remoção de silício por ácido clorídrico foi realizado no mesmo sistema de crescimento epitaxial de silício. O fluxograma do procedimento completo do crescimento epitaxial de silício, incluindo o processo de remoção do silício, descreve-se na seguinte forma:

- 1) Início do processo..... Limpeza das lâminas de silício.  
Limpeza da placa de grafite e do sistema.
- 2) Preparação da operação..... Rede e exaustor.  
Regular a pressão de gases, da água de refrigeração, do  $\text{SiCl}_4$ , dos dopantes, do HCl, da temperatura do  $\text{SiCl}_4$  e dos dopantes.
- 3) Ajuste e elevação da temperatura.....  $\text{N}_2$  ou Ar,  $\text{H}_2$ .  
Registrador de temperatura.  
Ajustagem do valor desejado no controlador de temperatura.
- 4) Pre-limpeza por  $\text{H}_2$ ..... Regulagem do fluxo de  $\text{H}_2$ .
- 5) Limpeza por HCl..... Regulagem do fluxo de  $\text{H}_2$ , HCl.
- 6) Crescimento epitaxial de silício..... Regulagem do fluxo de  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ .
- 7) Decremento da temperatura..... Furgar com  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou Ar.
- 8) Final do processo..... Retirar as lâminas depositadas.

Desligar eletricidade,  
exaustor, gases e água.

Em seguida, descrevem-se os detalhes de cada etapa do processo completo de remoção por HCl e de crescimento epitaxial. Antes de entrar no regime do procedimento de operação, exigem-se as preparações anteriores, bem como a limpeza das lâminas e do reator, a preparação da solução de  $\text{SiCl}_4$  com ou sem dopantes ( portadores ) no saturador ( borbulhador ) e a operação de purificação de hidrogênio. Os detalhes sobre a preparação da solução de  $\text{SiCl}_4$  estão descritos no próximo capítulo e o método de purificação do hidrogênio encontra-se no manual próprio da fabricante. Realizadas todas as preparações anteriores, podemos iniciar o procedimento de remoção de silício e o crescimento epitaxial de silício, nas seguintes etapas:

- 1) Ligar o exaustor em baixa velocidade.
- 2) Ligar a chave geral da fonte de potência e do controlador de temperatura.
- 3) Ligar a chave geral do sistema de gás e regular a pressão dos gases à uma atmosfera abrindo as válvulas  $\text{VE}_3$ ,  $\text{VE}_4$ ,  $\text{VE}_5$  e ajustando-se as pressões do gás através dos reguladores  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  e  $\text{R}_4$  ( na figura 2.15 ).
- 4) Abrir a válvula  $\text{V}_1$  da saída de gás ( na figura 2.15 ).
- 5) Após ajuste do fluxo de  $\text{N}_2$  ou Ar através do fluxímetro  $\text{F}_4$  ou  $\text{F}_5$ , abrir a válvula solenóide (  $\text{V}_{11}$  ou  $\text{V}_{12}$  ) para purgar o reator pela substituição do  $\text{H}_2$  pelo  $\text{N}_2$  ou Ar, com fluxo de 1 l/min, durante 20 minutos ( na figura 2.15 ).
- 6) Após fechamento do  $\text{N}_2$  ou Ar, retirar os quatro grampos fixados no reator e elevar a câmara do reator apertando o botão de comando ( na figura 3.8 ).
- 7) Colocar a lâmina de silício sobre o susceptor ( placa de grafite da figura 2.10 ), utilizando uma pinça e uma luva para evitar contaminações na lâmina e no interior do reator.
- 8) Fechar a câmara e fixar a base do reator com grampos para não ter vazamento de gás.
- 9) Purgar  $\text{N}_2$  ou Ar para substituir o ar do reator, durante 5 minutos.

- 10) Após fechamento do fluxo de  $\text{N}_2$  ou Ar, purga-se com  $\text{H}_2$ , 1 a 2 l/min, durante 20 minutos.
- 11) Abrir a válvula da água de refrigeração, da câmara do reator e ajustar a pressão e o fluxo de água conforme seja a temperatura operacional de aquecimento ( encontra-se a curva de calibração do fluxo de água de refrigeração em função da temperatura operacional de aquecimento ). Durante a operação as temperaturas da água de entrada e saída no sistema devem ser monitoradas para evitar o super aquecimento que possa levar à fusão do suporte.
- 12) Ligar o ventilador da fonte de potência ( 5 na figura 2.4 ).
- 13) Após verificação das posições dos diais do controlador, ajustá-los nos valores desejados de temperatura utilizando a tabela de conversão da temperatura real do susceptor e a do monitor ( 1 na figura 2.4 ).
- 14) Ligar o registrador e o interruptor da fonte de potência ( 7 na figura 2.4 ). Durante a elevação da temperatura do susceptor deve ser monitorada a temperatura através de registro no "strip chart". No caso de ocorrer um comportamento estranho de elevação da temperatura, devem ser verificados imediatamente o controlador de temperatura, o fluxo da água de refrigeração e o fluxo dos gases no reator.
- 15) Após o estabelecimento da temperatura de trabalho, procede-se à limpeza por  $\text{H}_2$  para remover qualquer óxido presente na superfície da lâmina de silício.
- 16) Em seguida, abrir a válvula de HCl e regular o fluxo, para iniciar o processo de remoção por HCl. Ao mesmo tempo regula-se o fluxo de  $\text{H}_2$  conforme a necessidade.
- 17) Após o término da limpeza por HCl, desligar o fluxo de HCl. O o fluxo de  $\text{H}_2$  é mantido, até que todo o HCl seja removido do funil, na saída de gás sobre susceptor.
- 18) Abrir as válvulas das linhas de  $\text{SiCl}_4$ , de  $\text{SiCl}_4$  com dopantes gasosos, bem como de  $\text{PH}_3$  e  $\text{B}_2\text{H}_6$ , conforme a necessidade, regulando o fluxo de  $\text{H}_2$  da linha principal, do saturador de  $\text{SiCl}_4$  e dos gases dopantes para os valores desejados. O início do tempo de deposição é contado a partir do momento em que se abrem as válvulas. Tanto a monitoração do perfil de

temperatura ao longo do susceptor, como a verificação dos fluxos de gases e do fluxo de água de refrigeração são muito importantes e devem ser feitos com a maior atenção.

- 19) No final da deposição (ou do crescimento epitaxial), fechar a válvula da entrada de  $H_2$  com reagentes, permitindo que flua  $H_2$  para remover todos os reagentes presentes no sistema.
- 20) Logo após o desligamento dos gases, desligar o interruptor de potência ou abaixar manualmente a temperatura pelo dial do controlador para obter o perfil desejado de decaimento de temperatura da lâmina.
- 21) Quando a temperatura do susceptor atingir aproximadamente 50 °C, desligar o fluxo de hidrogênio, permitindo que purgue o  $Ne$  por algum tempo, suficiente para a substituição do  $H_2$ .
- 22) Ao mesmo tempo, desligar o fluxo de água de refrigeração para não condensar a umidade na parede do reator.
- 23) Após a purgação, desligar o fluxo de  $Ne$ .
- 24) Elevar a câmara do reator após a retirada das garras.
- 25) Retirar as lâminas já depositadas do susceptor. Colocar outra lâmina se for continuar o processo de deposição. Caso contrário, fechar a câmara do reator e colocar novamente as garras na flange de sua base.
- 26) Purgar com  $H_2$ , a um fluxo de 1 litro/min, durante 20 min.
- 27) Desligar o fluxo de hidrogênio e fechar as válvulas de saída e de entrada de gases para evitar contaminações na parede interna da câmara do reator.
- 28) Desligar o purificador de hidrogênio.
- 29) Desligar as chaves gerais do sistema de gases, do controlador de temperatura e do exaustor. Fechar o registro de água de refrigeração e das linhas de gases.

Para execução do processo de remoção do silício por ácido clorídrico, deve ser aplicada a sequência de etapas de 1 até 17 e de 19 até 29, do procedimento acima. Antes de colocar o sistema em operação, deve-se verificar os seguintes itens:

- . A pressão, a temperatura e o fluxo de água de refrigeração do sistema.
- . As pressões das linhas de nitrogênio, argônio, hidrogênio, ácido clorídrico, fosfina e diborana.

#### 4.4. Influência da altura do funil na taxa de remoção de silício

A taxa de remoção de silício depende muito do fluxo de gás da concentração de reagente na superfície do substrato, e um pouco menos da temperatura do substrato. Como este sistema de crescimento epitaxial de silício utiliza uma saída de gás, com um regime determinado pela forma do funil de quartzo ilustrada na figura 2.12, e também pela placa de grafite fixadas nos eletrodos, o regime do fluxo de gás depende da altura do funil, da placa de grafite, e da configuração do funil. Logo na garganta do funil, cerca de 18 mm de distância, do que foi soldada uma placa redonda de quartzo, de 8 mm de diâmetro, para espalhar o fluxo de gás injetado.

Para obter uma relação entre a taxa de remoção de silício e a altura do funil, foram utilizados os substrato de tipo n, diâmetro de 1.5 polegadas, orientação de (100) e (111), e resistividade de 0.12 a 3.0 ohm-cm. As condições aplicadas nesta experiência são seguintes: temperatura de 1200 °C, vazão de  $H_2$  de 8 l/min, concentração de HCl de 4 vol%.

Variando a altura do funil, de 3 a 8 mm, obtivemos a curva da taxa de remoção de silício em função da altura do funil sobre placa de grafite (susceptor), mostrada na figura 4.4,

Observe-se que, de acordo com esta curva, a taxa de remoção aumenta conforme diminui a altura do funil. No caso de 8 mm de altura do funil, não foi removido nada. Esta curva deve se modificar conforme varia a vazão total de gás.

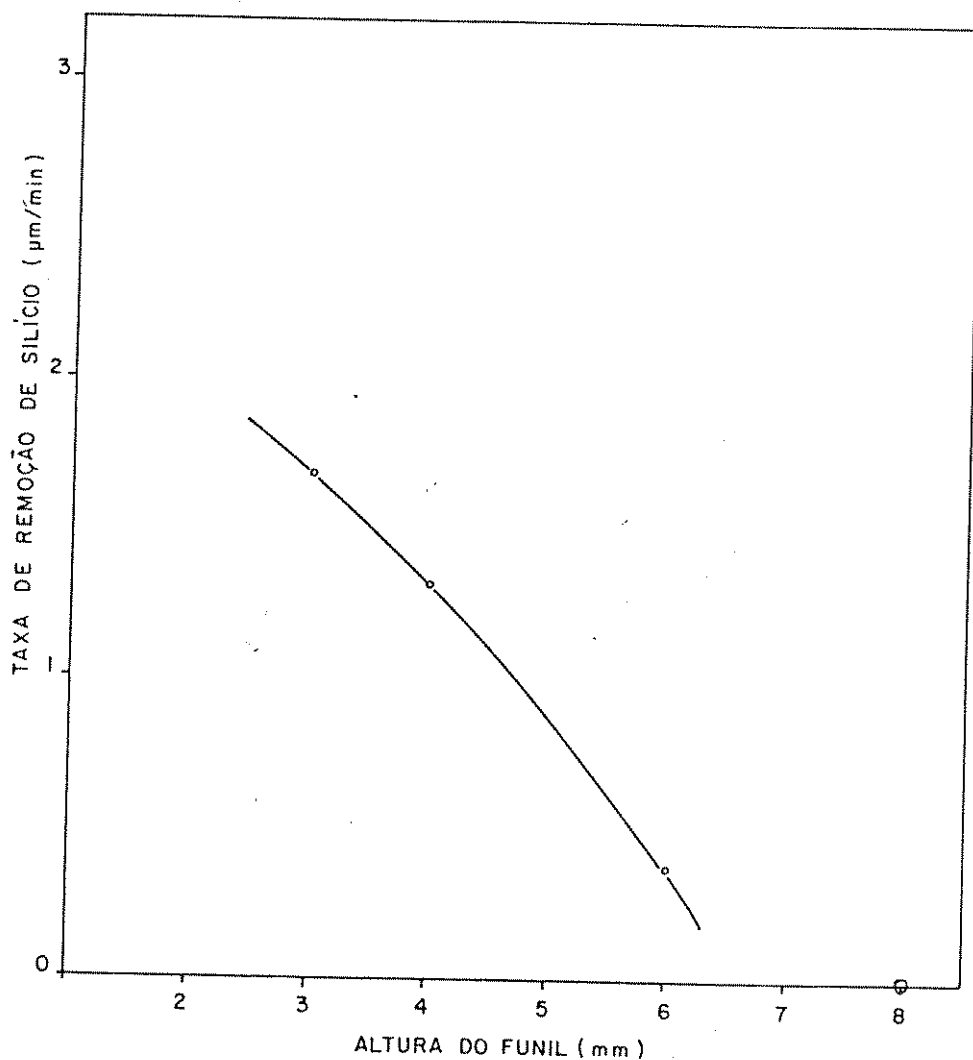


Figura 4.4. Taxa de remoção de silício em função da altura do funil sobre susceptor

#### 4.5. Taxa de remoção em função da temperatura

As taxas de remoção em função da temperatura foram medidas para três pontos de temperatura, 1150, 1200 e 1250  $^{\circ}\text{C}$ , com HCl a 4 vol %, e um fluxo de  $\text{H}_2$  de 8 l/min. A Tabela 4.1 e a figura 4.5 apresentam



os resultados obtidos. Os substratos utilizados foram lâminas polidas de silício, tipo N, orientação (100), diâmetro de 1 1/2", com grade de SiO<sub>2</sub> gravada na superfície.

A variação da altura do funil (funil A) sobre a lâmina de silício, na saída de gás, influe bastante na taxa de remoção, conforme já foi discutido no item anterior, sendo que no caso das medidas acima foi mantida um altura de 3 mm. Como valor da espessura removida do silício foi utilizado o valor médio do centro da lâmina, devido à existência de uma diferença na taxa de remoção no centro e na borda, conforme será discutido no item 4.8.

Os valores obtidos para a taxa de remoção são 1,65, 1,68 e 1,80 microns por minuto para as temperaturas de 1150, 1200 e 1250 °C, respectivamente. Observa-se, nestas medidas, que a variação da taxa de remoção nesta faixa de temperaturas é relativamente pequena ( 9% de diferença entre a menor e a maior taxa ).

Tabela 4.1  
Taxa de remoção em função da temperatura

Nº da lâmina	H <sub>2</sub> l/min	HCl ml/min	tempo min	temperatura °C	espessura remov. µm	taxa de remoção µm/min
E-83	8	333	10	1150	16,5	1,65
E-76	8	333	5	1200	8,4	1,68
E-81	8	333	5	1250	9.0	1,80

Condições: H<sub>2</sub> - 8 l/min

HCl - 4 vol %

# Substrato : lâmina, tipo N, orientação (100), polida,

0,12 a 100 Ωcm, diâmetro 1 1/2", com grade de SiO<sub>2</sub>.

# Altura do funil : 3 mm (funil A).

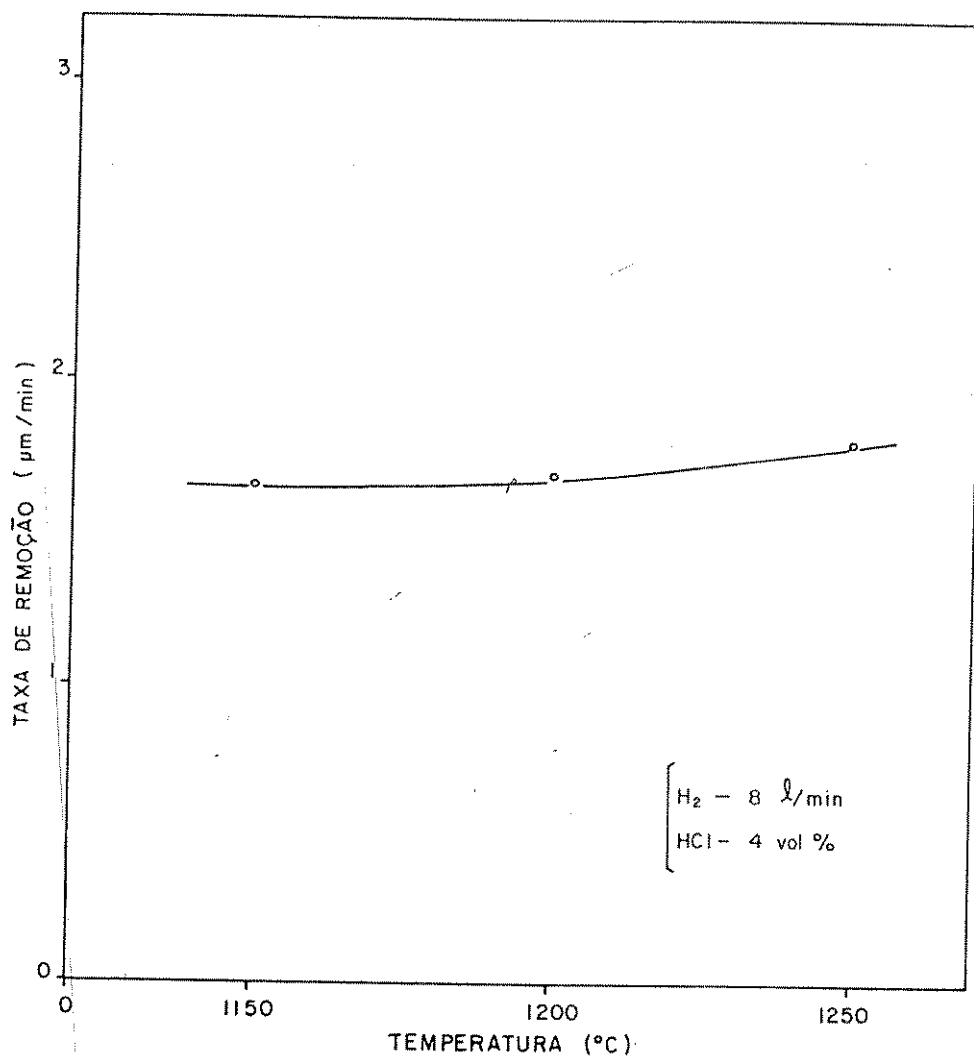


Figura 4.5. Taxa de remoção em função da temperatura.

#### 4.6. Espessura removida em função do tempo, da temperatura e da vazão total de gás

No tópico anterior foi apresentada a relação entre a taxa de remoção do silício e a temperatura no susceptor, para o HCl à concentração de 4 vol %, para uma vazão de 8 l/min de H<sub>2</sub>. Além desta relação, precisamos saber outro fator importante para controlar este processo, bem como devemos conhecer a relação entre a espessura removida, o

tempo de remoção e a vazão total do gás. Neste tópico, descrevemos os resultados obtidos pela experiência de remoção de silício, variando a vazão total de gás e o tempo em dois pontos de temperatura, 1200 e 1250 °C, com uma concentração fixada de HCl, a 4 vol %.

As lâminas de silício utilizadas eram polidas, tipo N, com orientação (100) e (111), diâmetros de 1 5/16" e 1 1/2", algumas com grade de SiO<sub>2</sub> na superfície ( lâminas A-5, 7, 9, 13, 14, 15, 24 ) e outras sem grade ( E-69 e 70).

Na saída do gás foi utilizado o funil de quartzo ( tipo A ) mantido à distância de 3 mm do substrato. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.2, 4.3 e na figura 4.6.

Tabela 4.2

Espessura de silício removida em função do tempo de ataque em temperatura de 1200 °C

Nº da lâmina	He l/min	HCl ml/min	tempo min	espessura removida µm
A-5	8	417	2,5	4
E-70	8	417	5,0	8,4
E-69	8	417	7,5	10,0
A-24	8	417	10,0	16,8
A-7	8	417	12,5	21,0

Condições: He - 8 l/min

HCl - 4 vol %

altura do funil: 3 mm

grade de SiO<sub>2</sub> (7300 Å)

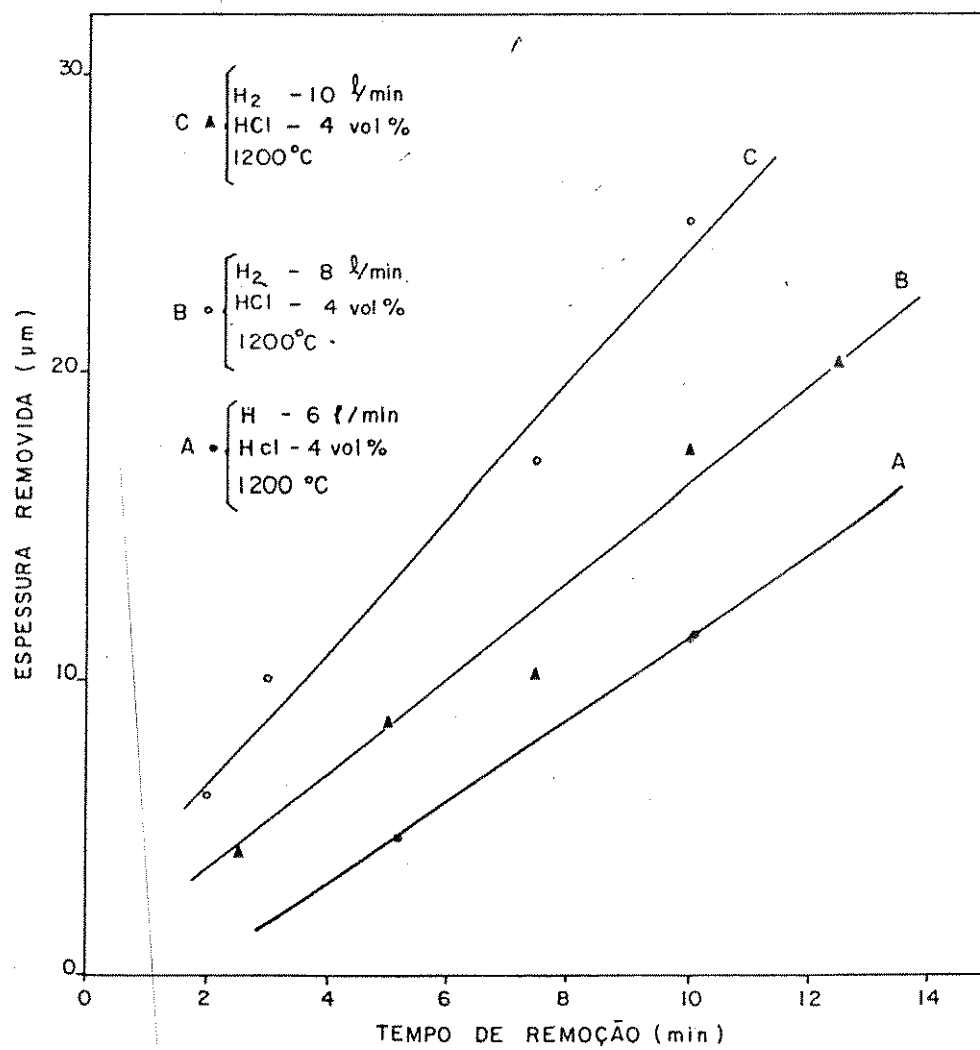


Figura 4.6. Espessura removida em função do tempo e da temperatura.

Tabela 4.3

Espessura de silício removida em função do tempo de ataque em temperatura de 1250 °C

Nº da lâmina	H <sub>2</sub> l/min	HCl ml/min	tempo min	espessura removida µm
A-9	10	417	2,0	6
A-13	10	417	5,0	10
A-15	10	417	7,5	17
A-14	10	417	10,0	25

Condições: H<sub>2</sub> - 10 l/min

HCl - 4 vol %

altura do funil: 3 mm

grade de SiO<sub>2</sub> (7300 A)

Na figura 4.7, observamos que a taxa de remoção de silício aumenta conforme aumenta a vazão de gás. Notamos também que o aumento da vazão de gás prejudica a uniformidade na espessura removida. Isto porque a uniformidade da remoção na superfície do substrato depende da vazão do gás, além de outros fatores, bem como é também afetada pela conformação do fluxo de gás, determinada pela geometria do sistema composto pelo funil.

#### 4.7. Taxa de remoção em função da concentração de HCl

A taxa de remoção de silício por HCl depende muito da concentração de HCl, além de ser função do tempo e da temperatura do suscepter. A figura 4.8 apresenta uma curva da taxa de remoção de silício em função da concentração de HCl. O HCl é diluído no hidrogênio, na faixa de 2 a 7,3 wt %, a temperatura durante a remoção é mantida a 1200 °C e a vazão total de gás é de 8 l/min. As lâminas utilizadas para esta experiência são do tipo N com grade de SiO<sub>2</sub> na superfície. Observa-se que a taxa de remoção aumenta nitidamente conforme aumenta a concentração de HCl.

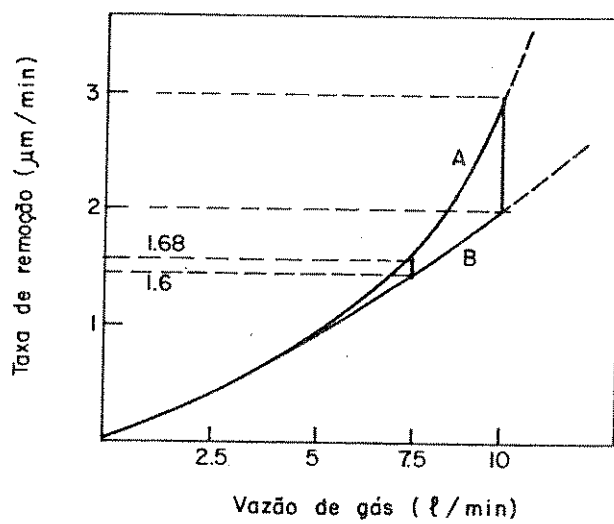


Figura 4.7. Taxa de remoção em função da vazão de gás.

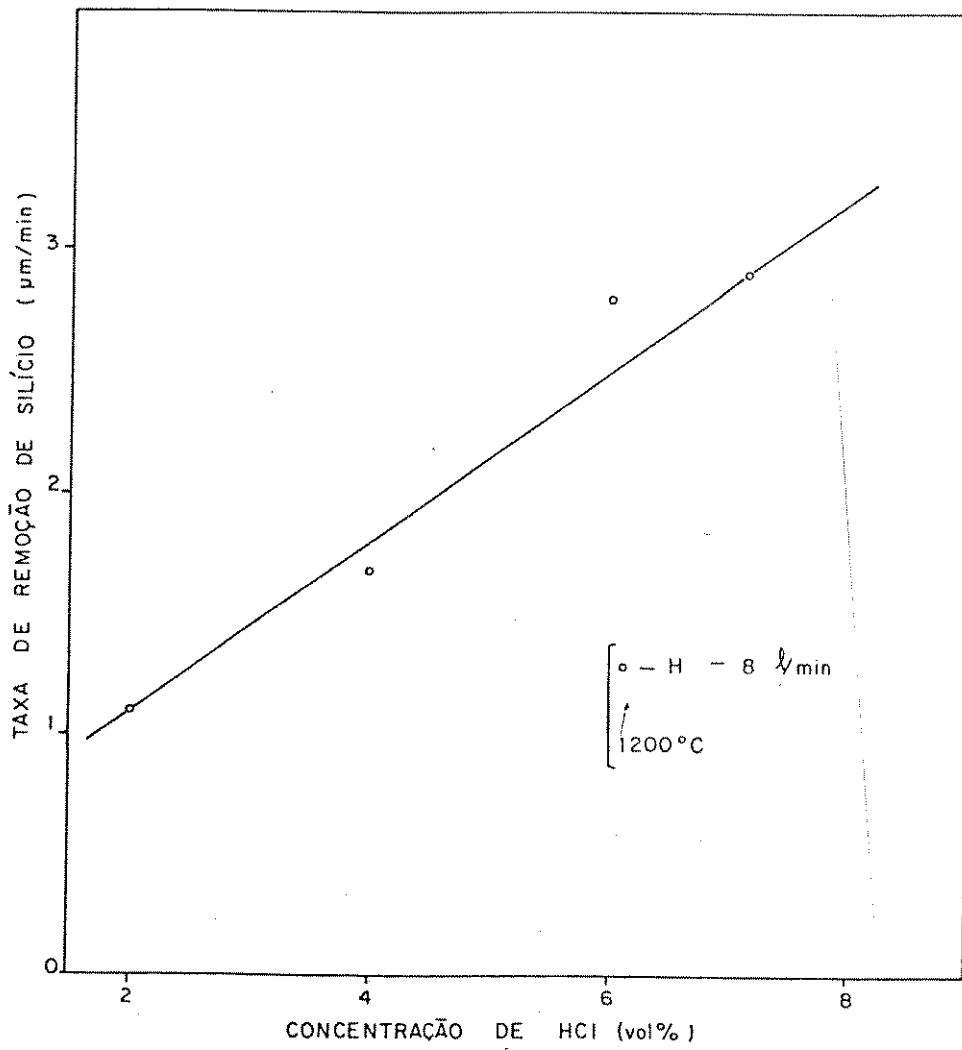


Figura 4.8. Taxa de remoção de silício em função da concentração de HCl.

## Referências

- 4-1. Howard R.Huff and Ronald C. Bracken, "Mechanical Preparation of Silicon Slices and Dislocation Generation", Semiconductor Silicon, The Electrochemical Society (1969), pp. 610-621.
- 4-2. P.Rai-Choudhury, "Substrate Surface Preparation and its Effect on Epitaxial Silicon", J.Electrochem. Soc., vol.118, nº7, pp. 1183-1189.
- 4-3. T.L.Chu and R.L.Tallman, "Water Vapor as an Etchant for Silicon", J. Electrochem. Soc., vol.111, nº 11, pp. 1306-1307.
- 4-4. Shin-Ichi Hasegawa, Kaoru Nomura, Yoshio Komiya, Hiroshi Teshima and Yasuo Tarui, "Epitaxial Growth of High Purity Silicon using SiH<sub>4</sub>", Bulletin of the Electrochemical Laboratory, vol. 36, nºs 1 & 2 (1972).
- 4-5. J.P.Dismukes and R.Ulmer, "Gas-Phase Etching of Silicon with Chlorine", J.Electrochem.Soc., vol. 118, nº 4, pp. 634- 636.
- 4-6. T.L.Chu, G.A.Gruber and R.Stickler, "In Situ Etching of Silicon Substrates Prior to Epitaxial Growth", J.Electrochem. Soc., vol. 113, nº 2, pp. 156-158.
- 4-7. Katsuro Sugawara, "Facets Formed by Hydrogen Chloride Vapor Etching on Silicon Surface through Windows in SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Masks", J.Electroch. Soc., vol. 118, nº 1, pp. 110-114.
- 4-8. T.H.J.M.Kuijjer, L.J.Giling and J.Bloem, "Gas Phase Etching of Silicon with HCl", J.of Crystal Growth 22(1974), pp. 29-33.
- 4-9. R.N.Burger and R.P.Donovan, "Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology", vol. I.
- 4-10. G.A.Lang, "Chemical Polishing of Si with Anhydrous Hydrogen Chloride", RCA Rev., 24, p.499, 1963.
- 4-11. H.Teshima, F.Hosoda and Y.Tarui, "Vapor etching of Silicon and Silicon Dioxide with Anhydrous Hydrogen Chloride", Bulletin fo the Electrochem. Laboratory, vol. 29, nº 1, January 1965.



## Capítulo 5. Técnicas Experimentais e Caracterização do Crescimento Epitaxial de Silício

### 5.1. Introdução

Para avaliar o reator epitaxial construído, procuramos caracterizar os filmes de silício obtidos em função dos parâmetros do sistema bem como das condições do crescimento epitaxial sobre substratos de silício monocristalino. Pela caracterização física e elétrica das camadas crescidas, serão feitas avaliações do desempenho e da capacidade do sistema e identificados os pontos que devem ser modificados para melhorar esse desempenho.

A qualidade da camada epitaxial, ou seja o crescimento cristalino, conforme já foi mencionado depende da temperatura e da orientação do substrato,

da vazão do gás na câmara e da concentração de reagentes, neste caso  $\text{SiCl}_4$ , e de outras condições e parâmetros relacionados com o sistema.

A temperatura do substrato é medida pelo termopar de Pt-PtRh de 13%, encostado e fixado na parte inferior do suscepter, e calibrada através da curva de calibração obtida pela medição da temperatura utilizando um pirômetro óptico.

As medições da espessura da camada epitaxial foram realizadas com um microscópio interferométrico LEITZ, modelo 520-39R e com um eletromicrômetro, do Centro de Tecnologia da UNICAMP.

Para facilitar a medição da camada epitaxial, foi preparado um pedaço de 2 a 3 mm quadrados de uma lâmina de silício, bem polida e com a borda bem definida por clivagem, o qual foi colocado sobre a superfície do substrato de silício, antes do processo de crescimento.

No processo de crescimento epitaxial, o silício crescerá na superfície do substrato e do caco de silício, com espessura de 1 a 10  $\mu\text{m}$  dependendo das condições de operação. Após esse crescimento, o caco será removido do substrato, deixando um buraco com as mesmas dimensões, como ilustrado na figura 5.1.

Com esta pequena preparação do substrato com o caco, podemos saber a espessura da camada epitaxial, medindo as espessuras do substrato nos dois pontos A e B, pelos métodos interferométricos.



Figura 5.1. Preparação de amostra para medição de espessura da camada epitaxial

## 5.2. Preparação de Reagentes

No processo de crescimento epitaxial de silício utilizam-se gases tais como  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$  e  $\text{Ar}$ , os quais são altamente puros, como já foram mencionados no Capítulo 4.2. O  $\text{Ar}$  e o  $\text{Ne}$  são usados para a purgação ou substituição do ar na tubulação do sistema de gás e na câmara do reator.

O  $\text{He}$  é um dos principais reagentes além de ser o gás transportador dos outros reagentes, como o tetracloreto de silício e o tetracloreto de fósforo. As características dos reagentes são:

- Tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ), líquido, sem especificações, produzido pelo IME ( Instituto Militar de Engenharia ).
- Tricloreto de fósforo ( $\text{PCl}_3$ ), líquido, de qualidade pré-análise.
- Fosfina ( $\text{PH}_3$ ), gasosa, com concentração de 43 ppm, diluída no Argônio UHP, de pureza de grau eletrônico, fornecida pelo MATHESON GAS PRODUCTS.
- Diborana ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), gasosa, com concentração de 38 ppm, diluída no argônio UHP com pureza de grau eletrônico, fornecida pelo MATHESON GAS PRODUCTS.

Estes últimos três são utilizados como elementos de dopagem, sendo

que o tricloreto de fósforo e a fosfina são empregadas para a dopagem de tipo N, enquanto que a diborana para a dopagem de tipo P.

#### - Preparação do $\text{SiCl}_4$ e do $\text{PCl}_3$

No caso de utilização de tricloreto de fósforo exige-se a preparação da solução em tetracloreto de silício. No nosso caso foi preparada uma mistura de tricloreto de fósforo de 0.5 ml em 100 ml de tetracloreto de silício. A concentração de tricloreto de fósforo em fase gasosa  $C_v$  é dada pela seguinte equação:

$$C_v = k C_L$$

onde  $C_L$  é a concentração de fase líquida e  $k$  é constante.

A constante  $k$  pode ser calculada pelas pressões de  $\text{PCl}_3$  e  $\text{SiCl}_4$  na temperatura de operação, que foi de  $0^\circ\text{C}$ .

$$k = \frac{P(\text{PCl}_3)}{P(\text{SiCl}_4)} = \frac{34 \text{ mmHg}}{76 \text{ mmHg}} = 0.447 \text{ ( em } 0^\circ\text{C )}$$

A fração molar (%) de  $\text{PCl}_3$  ( $X_{\text{pc13}}$ ) é dada pela seguinte forma:

$$X_{\text{pc13}} = \frac{n_{\text{pc13}}}{n_{\text{sic14}} + n_{\text{pc13}}} * 100 \text{ ( na fase gasosa )}$$

As frações calculadas de  $\text{PCl}_3$  e  $\text{SiCl}_4$ , desta solução, em fase gasosa e fase líquida são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1.

	fase líquida					fase gasosa
	Volume (ml)	D (g/ml)	Peso (g)	mol	X <sub>molal</sub>	X <sub>molal</sub>
PCl <sub>3</sub>	0.5	1.575	0.7875	0.00574	0.655	0.293
SiCl <sub>4</sub>	100	1.48	148	0.871	99.34	99.707

Para variar a concentração de PCl<sub>3</sub> na fase gasosa foram utilizadas duas fontes, bem como SiCl<sub>4</sub> puro e SiCl<sub>4</sub> com PCl<sub>3</sub>. Controlando as vazões de H<sub>2</sub> nas duas fontes ( armazenadas nos borbulhadores de pyrex, mantidos a 0 °C ) é possível obter a variação desejável da concentração de PCl<sub>3</sub> no SiCl<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, apesar de se ter certas limitações na determinação da concentração de portadores da camada crescida.

Portanto, pode ser definida a fração molar de PCl<sub>3</sub> na fase gasosa, X<sub>pc13</sub>, através da seguinte expressão:

$$X_{pc13} = \frac{n_{pc13}(a) * 100}{n_{sic14}(a) + n_{H2}(a) + n_{pc13}(a) + n_{sic14}(b) + n_{H2}(b) + n_{H2}(c)}$$

onde  $n_{pc13}(a)$ ,  $n_{sic14}(a)$  e  $n_{H2}(a)$  são valores de moles dos compostos de PCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> da solução (a) de SiCl<sub>4</sub> com PCl<sub>3</sub>.  $n_{sic14}(b)$  e  $n_{H2}(b)$  são valores de moles de compostos de SiCl<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> da solução (b) de SiCl<sub>4</sub>.  $n_{H2}(c)$  é o valor de H<sub>2</sub> injetado sem passar no borbulhador.

### 5.3. Preparação das amostras ( lâminas de silício )

As lâminas de silício, utilizadas para crescimento de silício têm as

seguintes características:

- Origen ( fornecedor ) : WACKER CHEMTRONIC ROCKWEL
- Característica : monocristalina (polida num lado )
- Orientação : ( 100 ) e ( 111 )
- Tipo de condutividade elétrica : P e N
- Dopantes : Boro, Antimônio e Fósforo
- Diâmetro : 1 3/16, 1 1/4, 1 5/16, 1 1/2, 2 polegadas
- Espessura : 200 a 350  $\mu\text{m}$
- Resistividade : 0.019 a 22  $\text{ohm-cm}$

Estas lâminas sofreram um procedimento de limpeza química, já citado detalhadamente no capítulo 4.2.2. A limpeza das lâminas deve ser bem feita, se não, qualquer sujeira na superfície da lâmina pode causar a formação de defeitos na camada crescida, com prejuízo nas características e na qualidade da camada epitaxial de silício.

Por esta razão, o material orgânico e inorgânico, incluindo os metais, devem ser removidos perfeitamente da superfície da lâmina de silício e, após a limpeza e a secagem, as lâminas de silício devem ser guardadas numa caixa limpa e seu manuseio deve ser feito cuidadosamente utilizando-se luvas e pingas limpas para evitar contaminação.

#### **5.4. Procedimentos de Crescimento Epitaxial de Silício por Redução de $\text{SiCl}_4$**

O procedimento detalhado de crescimento epitaxial de silício já foi descrito no capítulo 4.3. junto com o procedimento de remoção de silício por HCl, devendo-se, para esse fim, seguir toda a sequência descrita, excluídos os itens de nº 16 e 17.

#### **5.5 Uniformidade da camada epitaxial e taxa de crescimento epitaxial em função da vazão total de gás.**

Existem vários fatores que determinam a uniformidade da espessura da camada epitaxial, como por exemplo : 1) a vazão de gás e a fração

molar do reagente ( concentração do reagente ); 2) a forma de saída do gás sobre o substrato; e 3) a uniformidade da temperatura do substrato.

A uniformidade da temperatura do substrato influi bastante na uniformidade da camada crescida. No entanto não temos dados significativos sobre este fenômeno devido à impossibilidade de efetuar o mapeamento da temperatura no substrato com os instrumentos disponíveis. Como o tamanho do suscepter é pequeno, consideramos que o perfil de temperatura na superfície do suscepter garanta a uniformidade da temperatura na superfície da lâmina, e portanto a uniformidade da camada epitaxial. Além disso, a vazão do gás e a forma de saída do gás devem influenciar bastante na uniformidade da camada epitaxial, porque a estrutura da câmara deste reator tem algumas diferenças, como descrito no capítulo 2.

A unidade de saída do gás sobre o substrato tem a forma de um funil apoiado verticalmente sobre o suscepter, a uma distância de 3 mm ( este valor foi determinado pela experiência do capítulo 4 ). Para avaliar a influência da vazão do gás sobre a uniformidade da camada crescida, foram efetuados os crescimentos epitaxiais de silício, variando-se a vazão de gás. As condições efetuadas no processo de crescimento são as seguintes:

- Temperatura do substrato : 1250°C
- $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  : 1 mol%
- $\text{SiCl}_4$  : sem dopantes
- Tipo do suscepter : C
- Tipo do funil : A
- Altura do funil : 3mm
- Diâmetro do substrato : 1 1/2 polegadas  
( lâmina de silício )

A Tabela 5.2 mostra as condições utilizadas no processo e os dados de medição da espessura da camada epitaxial.

Tabela 5.2

## Condições de crescimento epitaxial e a taxa de crescimento

Nº da lâmina	$H_2(SiCl_4)$ (ml/mim)	$H_2$	Vazão (l/mim)	Taxa de total (l/mim)	Taxa de cres. (centro)	Taxa de cres. $\mu m/mim$ (média)
E-54	320		3.70	4.02	0.80	0.85
E-53	437		5.55	6.02	0.76	0.74
E-52	627		7.35	7.98	0.62	0.65
E-50	790		9.25	10.04	0.59	0.64

Para avaliar a uniformidade de espessura da camada crescida, 5 pontos na superfície do substrato foram escolhidos como mostrado na figura 5.2. Executando-se uma série de experiências, obtivemos os resultados para a espessura, mostrados na Tabela 5.3.

Com estes resultados observamos que há diferenças na espessura da camada num mesmo substrato, para todas as amostras. Estes resultados levaram à consideração de que o fluxo de gás na superfície do substrato, mesmo utilizando-se um espalhador no funil de quartzo, não é uniforme, o que causou a diferença na taxa de crescimento epitaxial. Além desta razão, a temperatura do substrato, da qual desconhecemos a uniformidade, também deve ter grande responsabilidade.

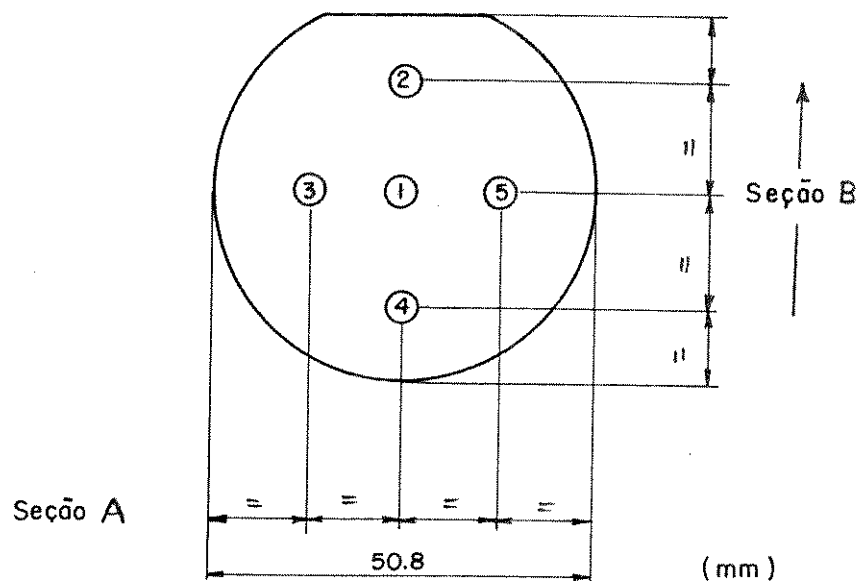


Figura 5.2. Localização do cacos de silício para a medição de espessura na lâmina de silício.

Tabela 5.3.

Medidas obtidas na camada epitaxial

Nº da lâmina	Espessura da camada crescida ( $\mu\text{m}$ )					(média)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
E-54	4.02	3.68	3.82	4.04	5.73	4.26
E-53	5.32	5.46	6.01	4.77	4.39	5.19
E-52	3.10	2.92	3.35	4.62	2.93	3.25
E-50	2.95	3.82	2.70	3.00	3.55	3.20



A figura 5.3 mostra as duas curvas obtidas para a taxa de crescimento epitaxial de silício em função da vazão total de gás. A curva com sinal de triângulo indica o valor médio da espessura da camada epitaxial e a curva com sinal de bolinha foi obtida em pontos no centro do substrato. Notamos que a taxa de crescimento diminui conforme aumenta a vazão total de gás. Analisando estes dados chegamos à conclusão de que o aumento da vazão de gás pode alterar a temperatura na superfície do substrato. Observamos também que, conforme aumenta a vazão de gás, diminui o número de defeitos, como "etch pits" e defeitos de empilhamento, na superfície da camada epitaxial, conforme observado ao microscópio. Concluindo esta experiência, usaremos os valores das medidas da espessura no centro e a vazão total de gás de 10 l/min para todas as experiências daqui em diante.

### 5.6. Taxa de Crescimento Epitaxial em Função da Temperatura

A taxa de crescimento epitaxial de silício por redução de  $\text{SiCl}_4$ , depende muito da temperatura do substrato, da concentração do reagente  $\text{SiCl}_4$ , e da vazão de gás. Para obter uma relação da taxa de crescimento epitaxial em função de temperatura foram feitos vários crescimentos, variando-se a temperatura do substrato, e utilizando-se  $\text{SiCl}_4$  a 1 vol %, sem dopante. A figura 5.4 mostra uma curva obtida com esta experiência. Na Tabela 5.4 encontram-se descritas as condições utilizadas.

Lembramos que a curva (b) do forno vertical da figura 1.3 do capítulo 1, tem um ponto de transição de reação química determinado pela temperatura e pela transferência de massa. No entanto, a curva desta experiência é uma reta e não mostra o ponto crítico. Observamos que a vazão de gás é de cerca de 0.23 l/min/cm<sup>2</sup> enquanto que a vazão da referência é dez vezes menor que esta. Esta vazão maior pode ser devida a condições de fornecimento mais eficiente dos reagentes sobre a superfície do substrato.

Podemos considerar, portanto, que a reação química determinada por temperatura ocorre durante toda a faixa de temperatura experimentada, de 1100 a 1350°C, devido ao fornecimento suficiente dos reagentes sobre a superfície do substrato. O deslocamento da curva da reação química determinada por temperatura, na escala de temperatura como se observa na mesma figura 1.3, também suporta esta conclusão. Isto significa que a vazão do gás e a temperatura do substrato podem determinar o modo de reação química.

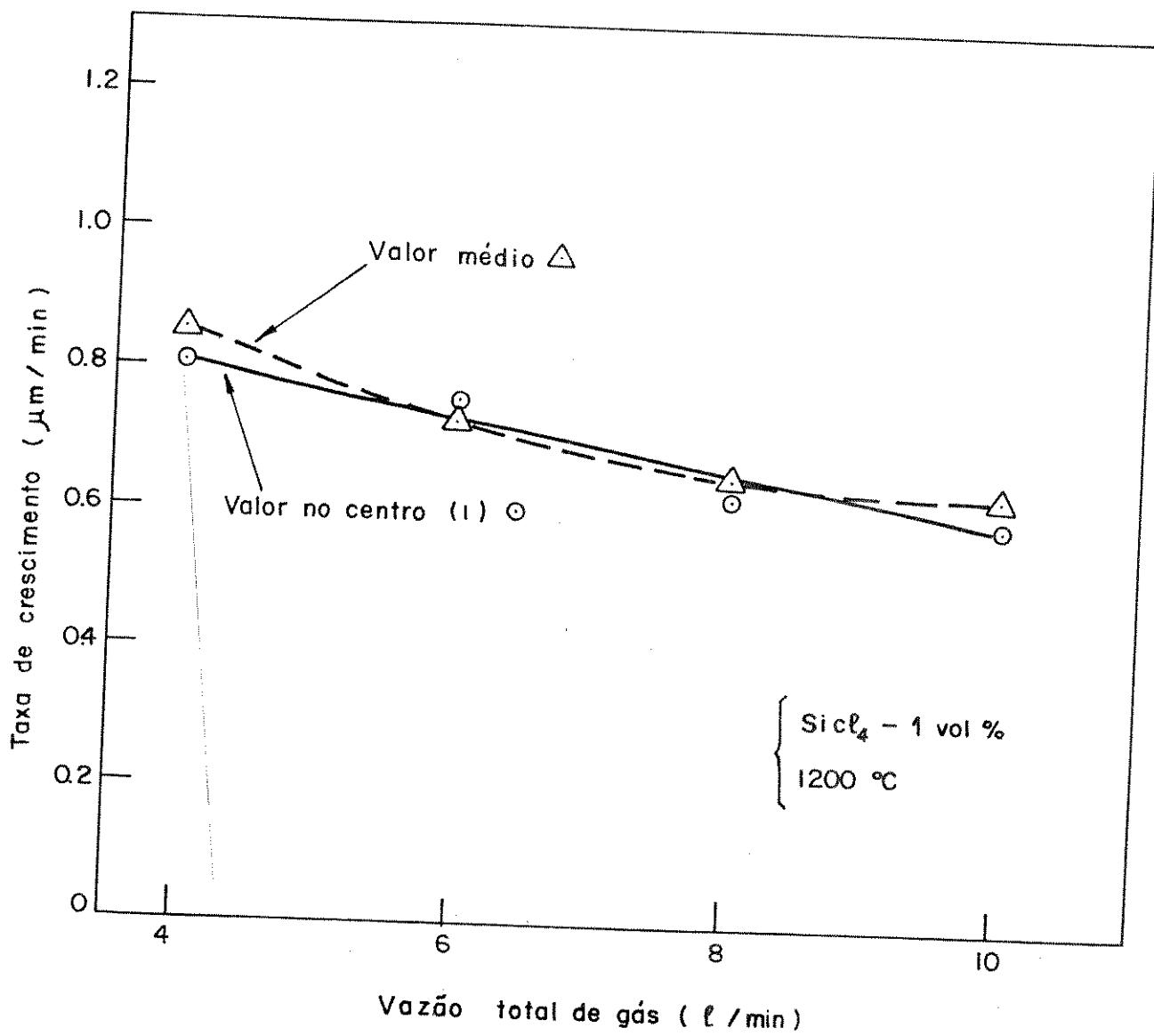


Figura 5.3. Taxa de crescimento epitaxial em função da vazão total de gás.

Tabela 5.4.

Condições e resultados obtidos para a taxa de crescimento epitaxial de silício em função da temperatura do substrato

Nº da lâmina	Temperatura ( °C )	Tempo (min)	Taxa de crescimento ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
E-67	1100	15	0.14
E-68	1150	10	0.30
E-59	1200	7.5	0.57
E-94	1250	5	0.67
E-93	1300	5	0.93
E-91	1350	3	1.10

### 5.7. Espessura da Camada Epitaxial de Silício em Função do Tempo

O crescimento da camada epitaxial de silício depende da concentração de reagente no gás, da vazão do gás e da temperatura, como foi descrito anteriormente. A espessura da camada epitaxial depende do tempo de crescimento incluindo os fatores citados acima. Para determinar a relação entre a espessura da camada epitaxial e o tempo de crescimento foram feitas experiências nas seguintes condições:

- Temperatura do substrato : 1250°C
- Reagentes :  $\text{H}_2$  (  $\text{SiCl}_4$  de 1 vol% sem dopantes )  
de 790 ml/min
- Vazão de  $\text{H}_2$  : 9.2 l/min
- Tempo de crescimento : 2.5 a 15 min

os substratos utilizados foram lâminas de silício com diâmetro de 1½ polegadas, orientação ( 100 ), tipo P e resistividade de 0.03 a 11  $\Omega\text{-cm}$ .

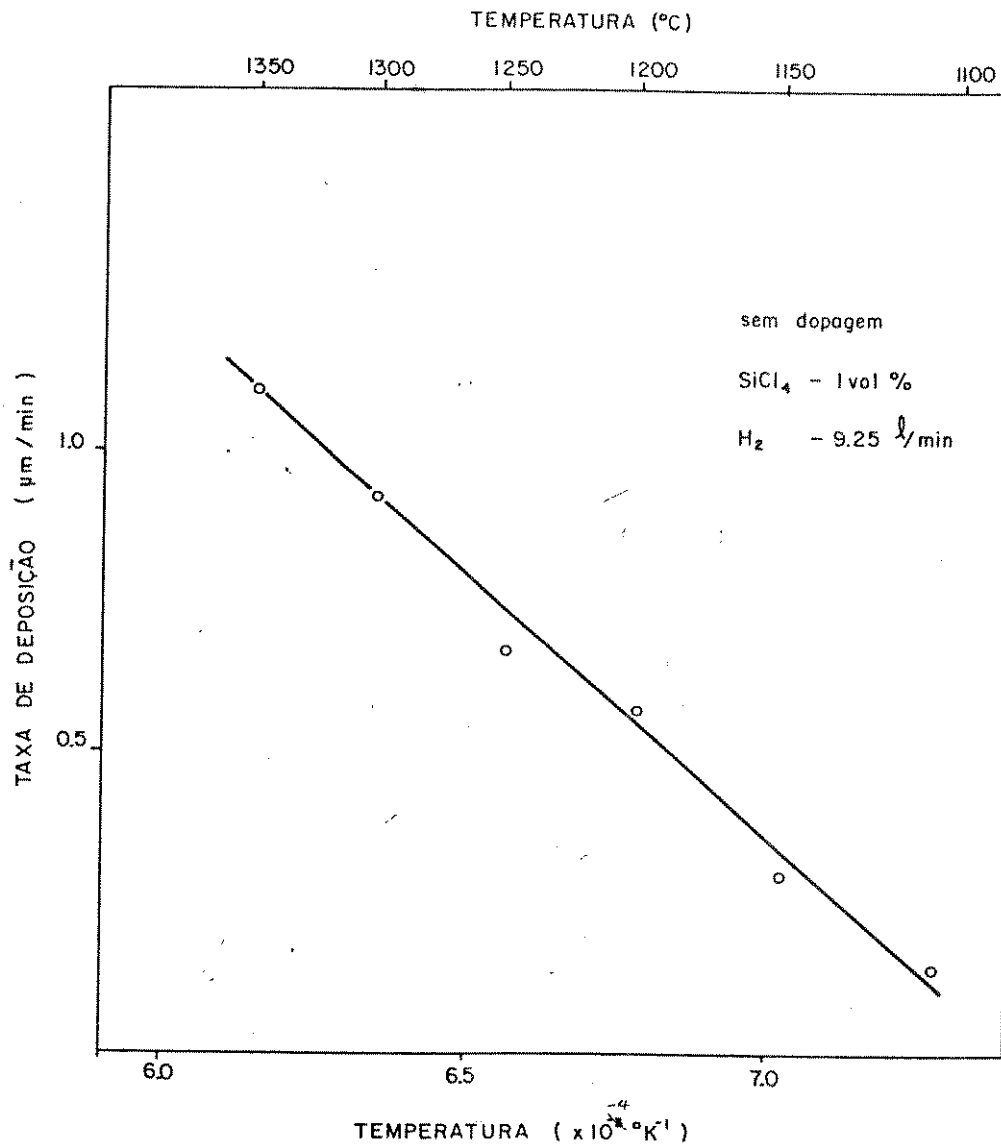


Figura 5.4. Taxa de crescimento epitaxial de silício em função da temperatura.

A tabela 5.5 e a figura 5.5 mostram os resultados obtidos nesta

experiência os quais indicam que a espessura da camada epitaxial aumenta linearmente com o tempo de crescimento epitaxial.

Tabela 5.5

## Condições e resultados do crescimento epitaxial

Nº da lâmina	Tempo de cres. (min)	H <sub>2</sub> (l/min)	H <sub>2</sub> (SiCl <sub>4</sub> ) (ml/min)	Espessura (µm)
E-3	2.5	9.25	790	1.84
E-6	5.0	9.25	790	3.00
E-16	7.5	9.25	790	3.69
AF-1	10.0	9.25	790	6.20
E-25	1.52	9.25	790	7.50
E-26	15.0	9.25	790	8.70

Condições: SiCl<sub>4</sub> (1 %vol)

Temperatura: 1250°C

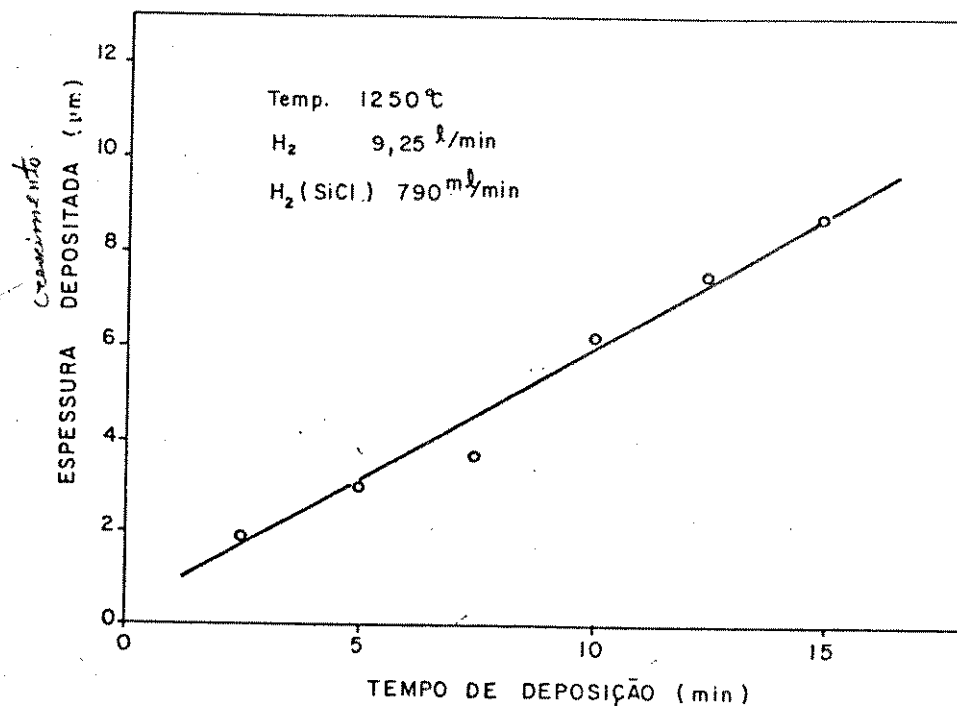


Figura 5.5. Espessura da camada epitaxial de silício em função do tempo.

### 5.8. Taxa de crescimento epitaxial em função da concentração de $\text{SiCl}_4$ em $\text{H}_2$

A taxa de crescimento epitaxial depende da concentração de reagente,  $\text{SiCl}_4$ , neste caso, além da temperatura do substrato, da vazão de água e da geometria da câmara do reator incluindo a geometria da saída de gás que determina o regime do fluxo de gás.

As amostras utilizadas nesta experiência foram tratadas com a temperatura do substrato em  $1250^\circ\text{C}$  e  $\text{SiCl}_4$  sem dopantes. A tabela 5.6 apresenta o conjunto básico de parâmetros utilizados para o crescimento epitaxial em função da concentração de  $\text{SiCl}_4$  em  $\text{H}_2$ . Para concentrações de  $\text{SiCl}_4$  na faixa de 0.083 a 1.50 mol%, a taxa de crescimento aumenta de 0.215 a 0.746  $\mu\text{m}/\text{min}$  com pequena curvatura. A figura mostra a taxa de crescimento epitaxial em função da concentração de  $\text{SiCl}_4$  em  $\text{H}_2$ .

Tabela 5.6

Taxa de crescimento epitaxial em função de concentração de  $\text{SiCl}_4$

Nº da lâmina	$\text{H}_2$ (l/min)	$\text{H}_2(\text{SiCl}_4)$ (ml/min)	Conc. de $\text{SiCl}_4$ (mol/min)	Taxa de cres. ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
846	10.0	65	0.083	0.215
842	10.0	170	0.215	0.442
838	10.0	335	0.416	0.534
E-14	9.34	660	0.844	0.740
839	9.10	790	1.02	0.750
E-15	8.82	1180	1.50	0.746

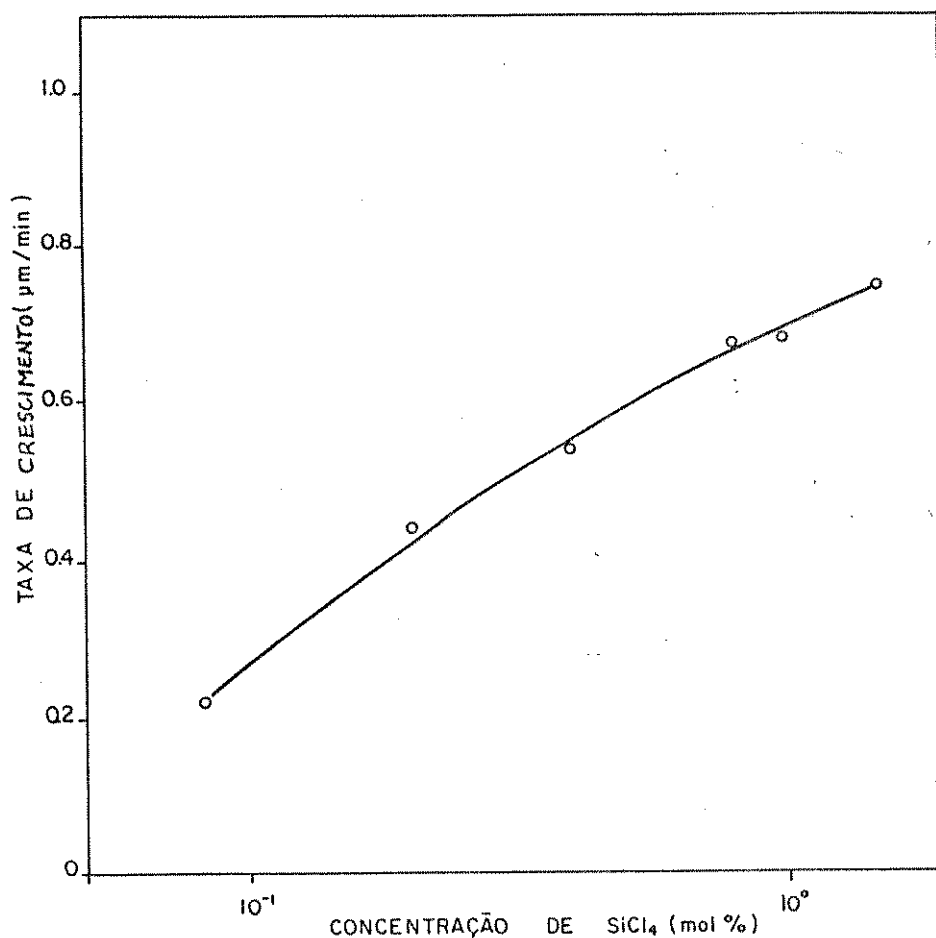


Figura 5.6. Taxa de crescimento epitaxial em função da concentração de SiCl<sub>4</sub> em H<sub>2</sub>.

### 5.9 Concentração de portadores em função de razão P/Si na fase gasosa

Para se obter uma camada de crescimento epitaxial de silício com um tipo de condução elétrica e uma certa resistividade, devemos injetar dopantes, PCl<sub>3</sub>, neste caso, junto com H<sub>2</sub> e SiCl<sub>4</sub>, controlando-se a vazão de H<sub>2</sub> no borbulhador onde é colocada esta mistura. A mistura original de PCl<sub>3</sub> e SiCl<sub>4</sub> tem uma concentração de 0,655 mol%, o que dá o tipo N de condução elétrica da camada crescida.

A tabela 5.7 apresenta o conjunto básico de parâmetros usados para o crescimento epitaxial. As condições usuais nesta experiência são de temperatura de 1250°C e substratos de silício tipo P com resistividade na faixa de 3 a 15 ohm-cm, sendo que as lâminas de silício são polidas.

Tabela 5.7

Concentração de portadores ( $N_D$ ) em função das condições usadas no crescimento epitaxial de P/Si

Nº da lâmina	$H_2(SiCl_4)$ (l/min)	$H_2(SiCl_4+PCl_3)$ (l/min)	P/Si	$N_D$	$N_D$ (atoms/ml)
E-12	0.66	0.20		$5.55 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{17}$
E-18	0.39	0.40		$1.19 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{17}$
E-24	0.19	0.60		$1.83 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{18}$

Condições:  $H_2$ : 9.25 l/min

Temperatura: 1250°C

### 5.10. Resistividade em função de fração molar ( $PCl_3$ )

Para obter uma camada epitaxial de silício com resistividade desejada, ou seja, concentração de portadores desejada através deste método de crescimento epitaxial, varia-se a concentração do dopante  $PCl_3$ , na fase gasosa. As condições de crescimento epitaxial e os valores obtidos de resistividade por medição de quatro pontos são apresentados na Tabela 5.8. A figura 5.8 mostra uma curva do relação entre a resistividade da camada crescida e a fração molar de  $PCl_3$  em fase gasosa. O gráfico mostra que a resistividade da camada crescida cai conforme aumenta a fração molar de  $PCl_3$ .



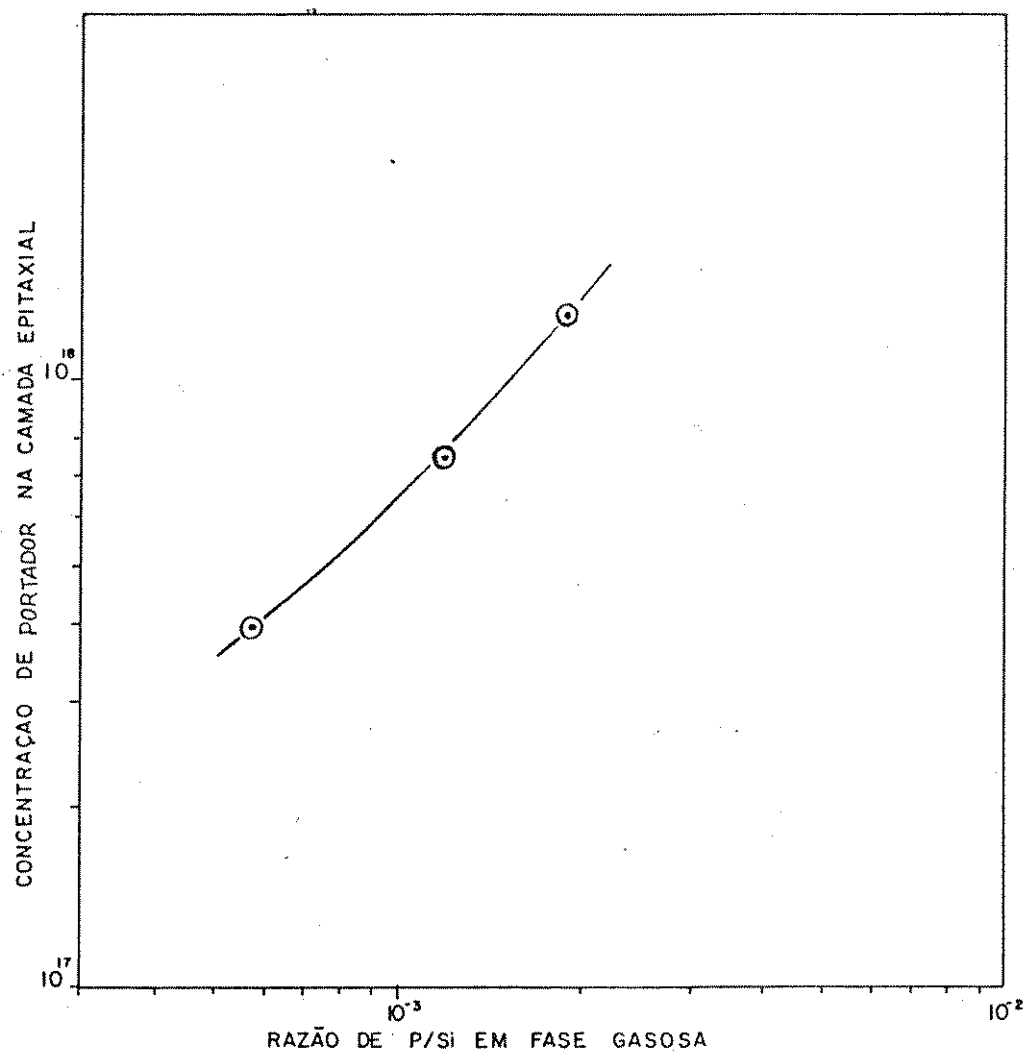


Figura 5.7. Concentração de portadores na camada em função de P/Si ( $PCl_3$ ).

Tabela 5.8

Condições do processo de crescimento epitaxial e resistividades medidas da camada crescida

Nº da lâmina	$H_2$ ( $SiCl_4$ ) (l/min)	$H_2$ ( $SiCl_4 + PCl_3$ ) (l/min)	$X(PCl_3)$ (mol%)	Resistividade (ohm-cm)
E-12	0.66	0.20	$7.42 \times 10^{-4}$	0.0417
E-18	0.39	0.40	$1.49 \times 10^{-3}$	0.0290
E-24	0.19	0.60	$2.21 \times 10^{-3}$	0.0218

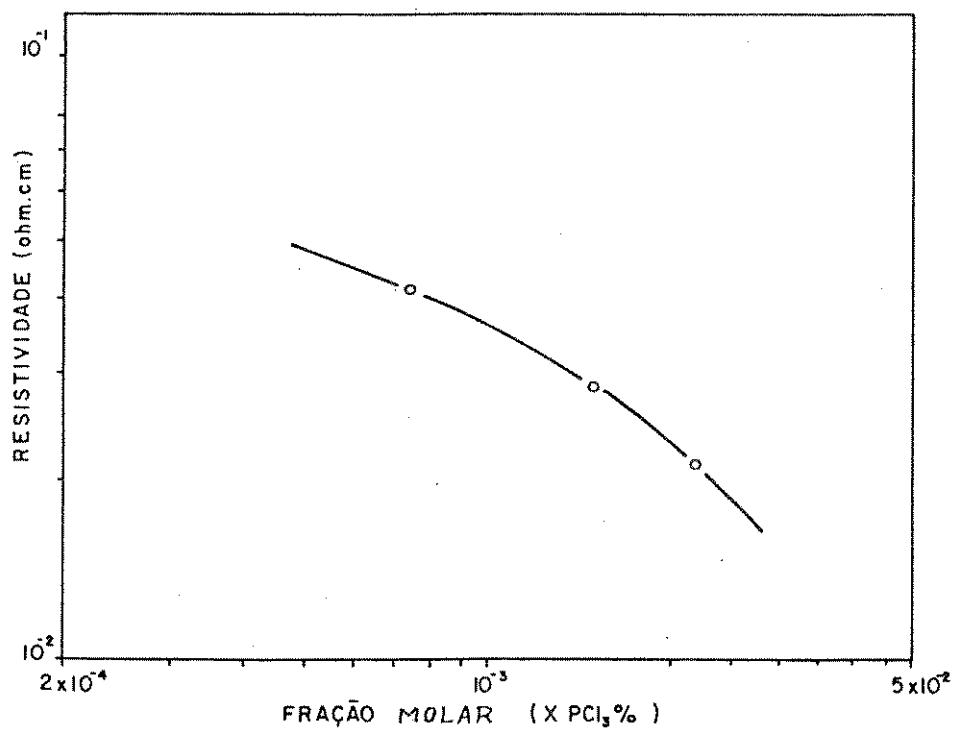


Figura 5.8. Resistividade da camada epitaxial em função da concentração molar de  $PCl_3$  em fase gasosa.

### 5.11. Concentração de portadores na camada epitaxial em função da razão de P/Si em fase gasosa

Utilizando o dopante gasoso de tipo N, neste caso fosfina ( $\text{PH}_3$ ), foram feitos vários crescimentos epitaxiais de silício em condições de temperatura de  $1250^\circ\text{C}$ , vazão de  $\text{H}_2$  com  $\text{SiCl}_4$  de 790 ml/min, e a vazão de  $\text{H}_2$  de 9.25 l/min, variando-se a vazão de  $\text{PH}_3$  diluído no argônio, de 20 a 212 ml/min. A vazão de  $\text{PH}_3$  foi controlada pela válvula do fluxímetro no regulador de gás instalado no próprio botijão de  $\text{PH}_3$ , com a concentração de 43 ppm de argônio. A tabela 5.9 apresenta as vazões utilizadas de  $\text{PH}_3$  como um parâmetro em crescimento epitaxial. A figura 5.9 mostra a relação entre a concentração de portadores na camada epitaxial e a razão de fosfina e silício na fase gasosa.

Comparando com o resultado anterior, de  $\text{PCl}_3$ , a razão de P/Si na fase gasosa, de  $\text{PH}_3$ , é 100 vezes menor que a de  $\text{PCl}_3$  para obter a mesma concentração de portadores na camada crescida. Isto significa que a vazão de  $\text{PH}_3$ , em ml/min, deve ser menor que a de  $\text{PCl}_3$ .

Tabela 5.9

Vazão de gás no crescimento epitaxial e concentrações de portadores na camada crescida

Nº da lâmina	$\text{PH}_3/\text{Ar}$ (ml/min)	$\text{PH}_3$ (mol/min)	M(P)	$N_D$ (atoms/cm <sup>3</sup> )
E-33	20	$7.75 \cdot 10^{-8}$	$7.5 \cdot 10^{-7}$	$7.0 \cdot 10^{16}$
E-36	55	$1.03 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{17}$
E-38	105	$1.97 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{17}$
E-39	212	$3.97 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{18}$

Podemos considerar que esta diferença de incorporação de átomos de fósforo na camada crescida pelo  $\text{PCl}_3$  e  $\text{PH}_3$ , ocorre devido a diferença de energia de ligação dos átomos de P-Cl e P-H (P-H:  $319,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  e P-Cl:  $331,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). O tamanho da molécula de  $\text{PH}_3$  é menor que de  $\text{PCl}_3$  a qual facilita a penetração e incorporação de átomos ou moléculas na camada crescida durante o processo de crescimento epitaxial.

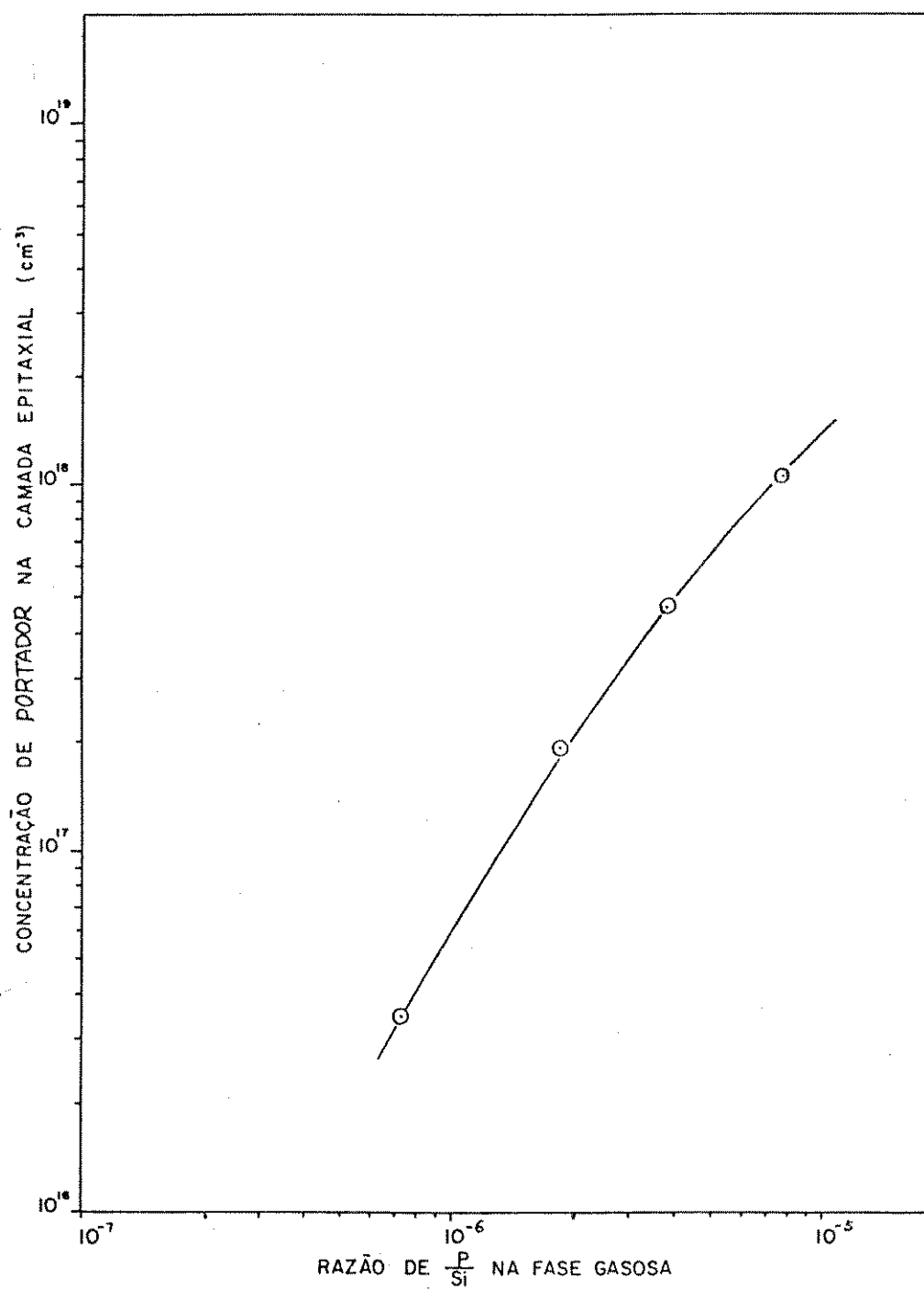


Figura 5.9. Concentração de portadores na camada epitaxial em função de P/Si.

### 5.12. Resistividade em Função da Concentração de $\text{PH}_3$ em Fase Gasosa

Obtemos um gráfico, mostrado na figura 5.10, que mostra a relação da resistividade em função de concentração de  $\text{PH}_3$  na fase gasosa, obtido a partir dos dados do capítulo anterior ( 5-2 ).

Na tabela 5.10 apresentam-se as vazões utilizados de  $\text{PH}_3$  em vol% e as resistividades da camada crescida. Como era de se esperar, como no gráfico obtido para o  $\text{PCl}_3$ , a resistividade da camada epitaxial diminui, conforme aumenta a concentração de  $\text{PH}_3$  na fase gasosa.

Tabela 5.10

Concentração de  $\text{PH}_3$  e resistividade medida da camada epitaxial

Nº da lâmina	$\text{PH}_3/\text{Ar}$ (ml/min)	$\text{PH}_3/\text{H}_2$ (vol%)	Resistividade (ohm-cm)
E-3	20	$8.35 \cdot 10^{-4}$	$1.16 \cdot 10^{-1}$
E-36	55	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$4.35 \cdot 10^{-2}$
E-38	105	$4.34 \cdot 10^{-3}$	$2.61 \cdot 10^{-2}$
E-40	212	$8.68 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-2}$

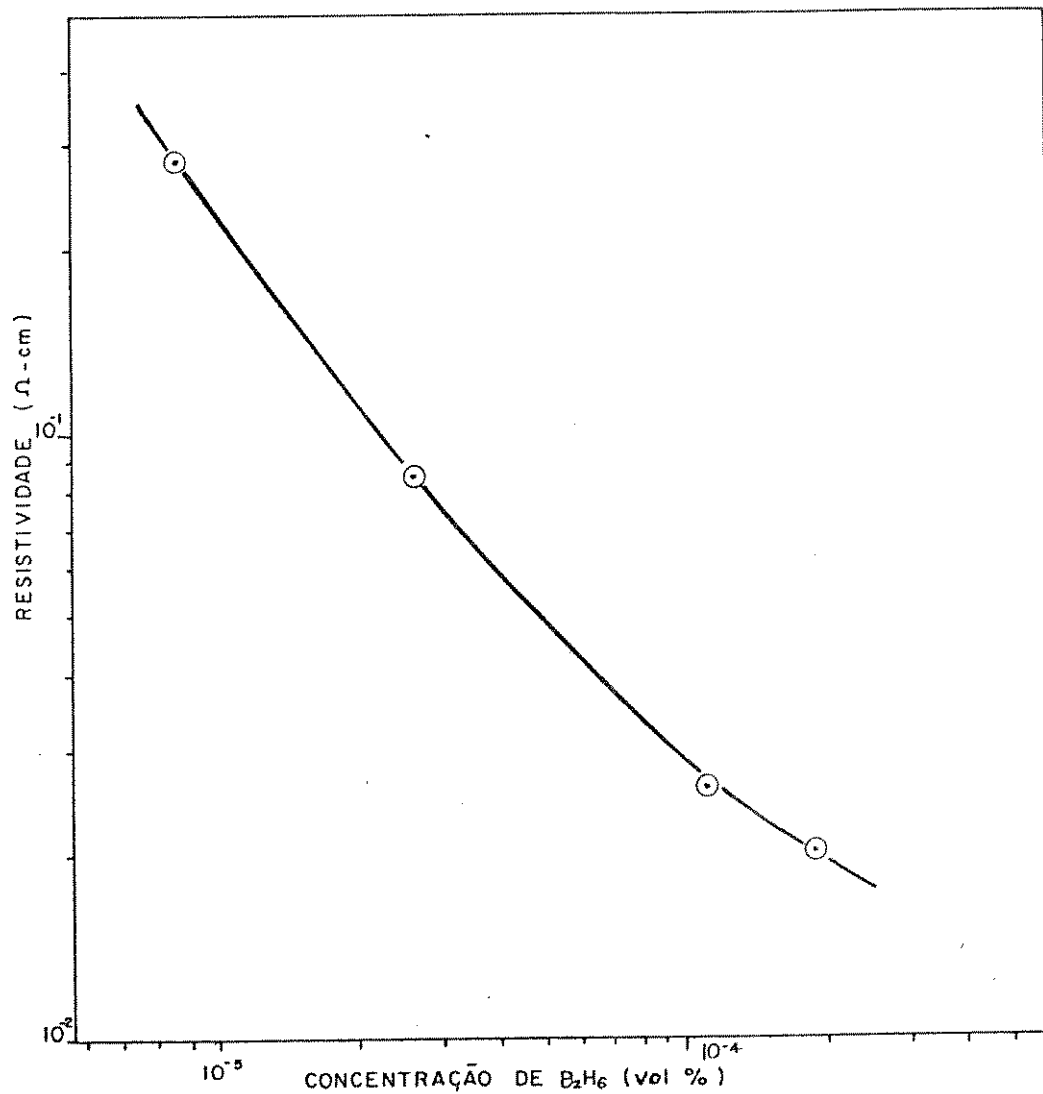


Figura 5.10. Resistividade da camada epitaxial de silício em função da concentração de  $PH_3$  em fase gasosa.

### 5.13. Concentração de Portadores em Função de Razão de B/Si em Fase Gasosa

Para obter a camada epitaxial de silício com condutividade elétrica

tipo P utilizou-se diborana ( $B_2H_6$ ) como dopante gasoso, para o processo de crescimento epitaxial de silício.

As amostras neste crescimento epitaxial foram tratadas à temperatura de  $1250^\circ C$ , vazão de  $H_2$  de 9,25 l/min, vazão de  $H_2$  no borbulhador de  $SiCl_4$  de 790 ml/min, tempo de crescimento de 7 a 8,25 minutos, e vazões de  $PH_3$  diluído no argônio, de 20 a 515 ml/min.

Os substratos utilizados para este crescimento são lâminas de silício de tipo N (fósforo), orientação (100), diâmetro de 2 polegadas e espessura de 900  $\mu m$ , fabricadas pela WACKER CHEMITRONIC.

O dopante  $B_2H_6$  diluído no argônio tem sua concentração de 38 ppm e é introduzido na câmara junto com as vazões de  $H_2$  e  $H_2$  com  $SiCl_4$  através do sistema de gás.

Na tabela 5.11 mostram-se as condições usadas no crescimento epitaxial e as concentrações de portadores, neste caso boro, calculadas a partir dos valores da medição de resistividade.

Tabela 5.11

Concentração de portadores na camada epitaxial em função de  $M(Boro)/M(Silício)$

Nº da lâmina	$B_2H_6/Ar$	$B_2H_6$	$M(B)/M(Si)$	$N_D$
F-11	20	$3.39 \times 10^{-9}$	$7.4 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{16}$
F-10	55	$9.33 \times 10^{-9}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{17}$
F-12	300	$5.09 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{19}$
F-14	515	$8.75 \times 10^{-7}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{19}$

A figura 5.11 mostra o gráfico que expressa a relação entre a concentração de portadores na camada epitaxial e a razão de boro e silício na fase gasosa. Comparando com o resultado anterior de  $PH_3$ , observa-se que a razão de boro contra o silício em fase gasosa é maior cerca de 10 vezes que a de fósforo usada para se obter a mesma concentração de portadores na camada crescida.

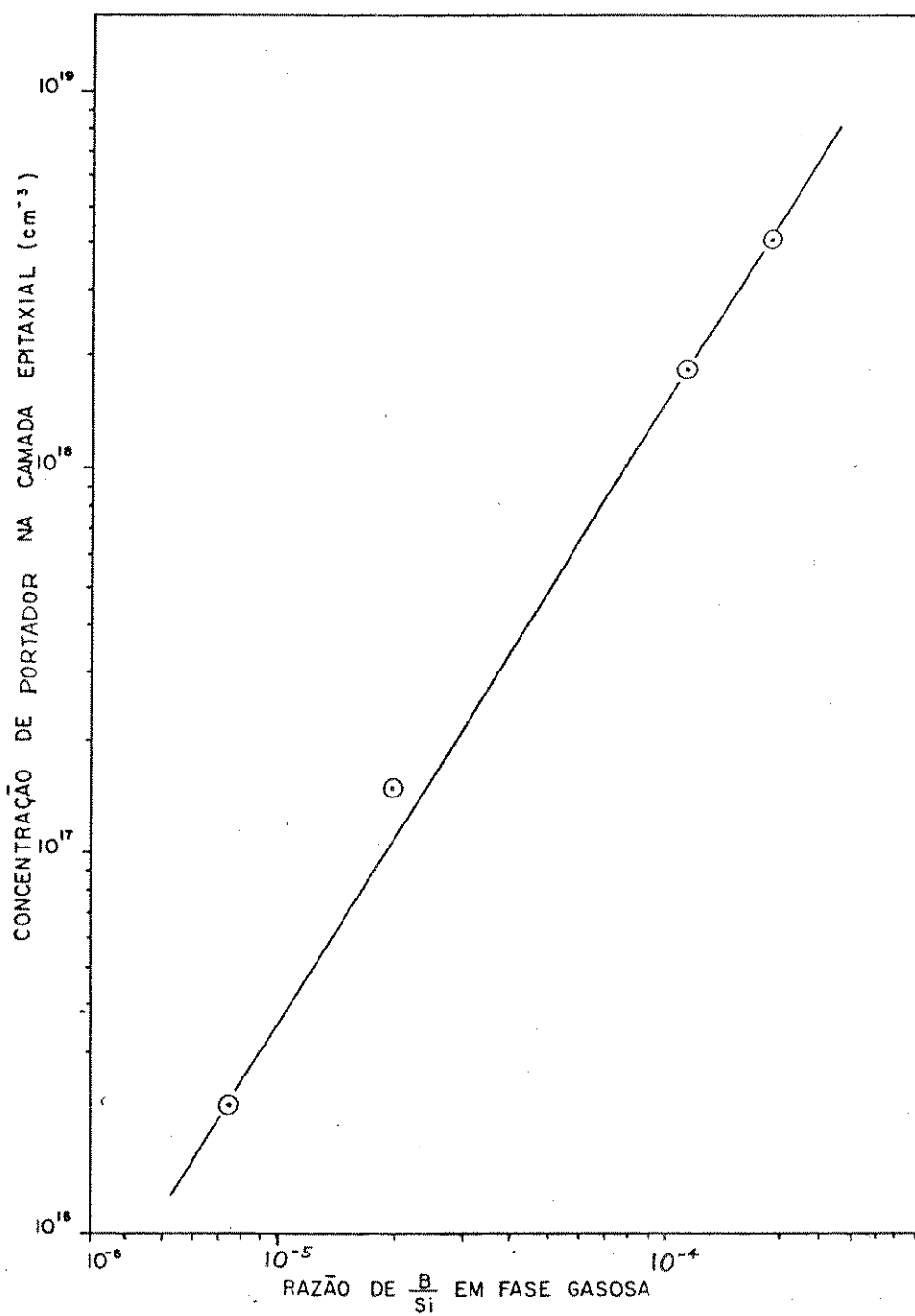


Figura 5.11. Concentração de portadores em função de razão de B/Si em fase gasosa.



#### 5.14. Resistividade em Função de Concentração de $B_2H_6$ em $H_2$

Utilizando os resultados anteriores obtidos para o crescimento epitaxial de silício com dopagem de  $B_2H_6$ , obtivemos a relação entre a resistividade da camada crescida e a concentração de  $B_2H_6$  em vol%, na fase gasosa. A tabela 5.12 mostra as condições para a vazão de  $B_2H_6/Ar$  e os valores de resistividade medidos. A figura 5.12 apresenta o gráfico da resistividade da camada epitaxial de silício em função da concentração de  $B_2H_6$  na fase gasosa.

Tabela 5.12

Concentração de  $B_2H_6$  e resistividade da camada epitaxial

Nº da lâmina	$B_2H_6/Ar$ (ml/min)	$B_2H_6/H_2$ (vol%)	Resistividade (ohm-cm)
F-11	20	$8.31 \cdot 10^{-6}$	0.762
F-10	55	$2.07 \cdot 10^{-5}$	0.250
F-12	300	$1.14 \cdot 10^{-4}$	0.042
F-14	515	$1.96 \cdot 10^{-4}$	0.026

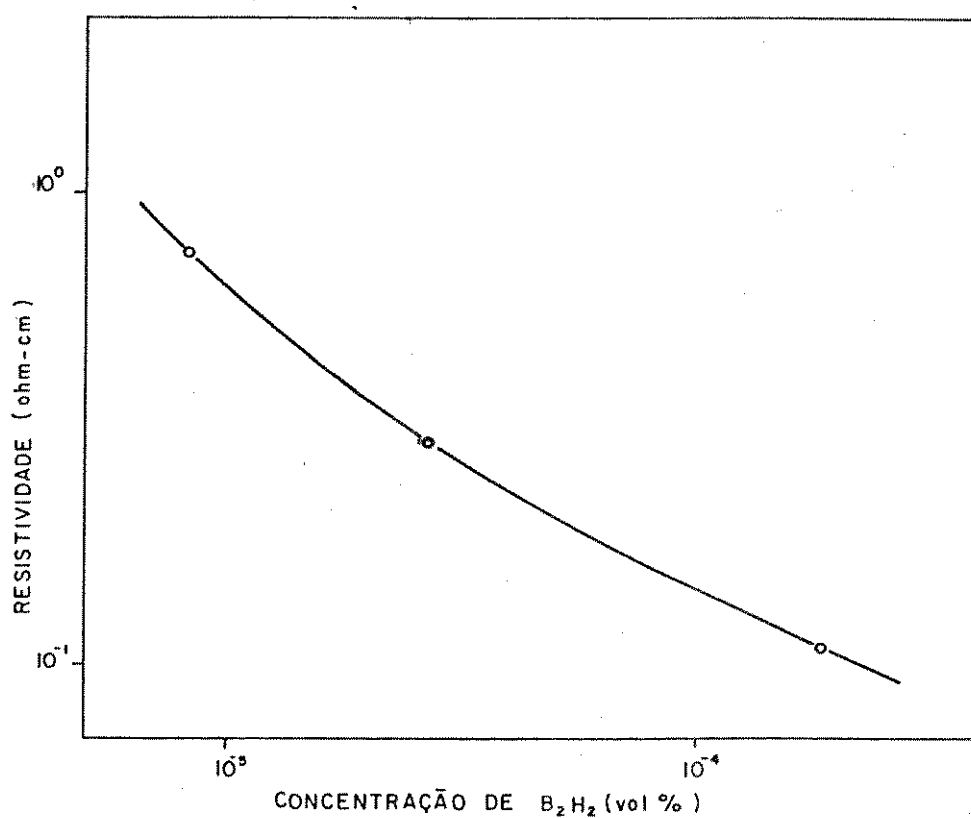


Figura 5.12. Resistividade da camada epitaxial de silício em função da concentração de  $B_2H_2$  na fase gasosa.

### 5.15. Caracterização da Estrutura Cristalina da Camada Epitaxial

A determinação da orientação cristalográfica da camada epitaxial obtida é importante para a caracterização da camada crescida e do sistema desenvolvido. Para este fim foi utilizado o método de Laue de difração de raio X. As amostras com a camada epitaxial foram preparadas com as condições da temperatura de 1250°C sem dopagem, tempo de crescimento de 5 minutos e substratos de silício com as características de orientação (100), resistividade de 8 ohm-cm tipo N, diâmetro de 1,19 polegadas e espessura de 250  $\mu\text{m}$ -cm. A camada crescida mostrou condutividade tipo N, espessura de 11,4  $\mu\text{m}$  e resistividade de 9,2 ohm-cm.

A determinação da orientação cristalográfica da camada epitaxial utilizando o método de Laue por raio X, foi realizada no Departamento de Química da UNESP em Araraquã, com o Prof. Cirano Rocha Leite.

As condições utilizadas na operação do aparelho de raio X foram:

Tensão de aceleração.....	30KV
Corrente de anodo.....	20MA
Anticatodo.....	Cu sem filtro
Tempo de exposição.....	15HS.

A figura 5.13 mostra esquematicamente o princípio do método de Laue por raio X e a figura 5.14 apresenta uma fotografia obtida por este método. Esta fotografia mostra nitidamente que a camada crescida é monocristalina com orientação (100). Isto significa que a orientação da camada epitaxial é igual à do substrato, mostrando que o crescimento é epitaxial.

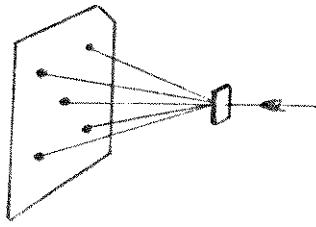


Figura 5.13. Método de Lane para difração de raios X.

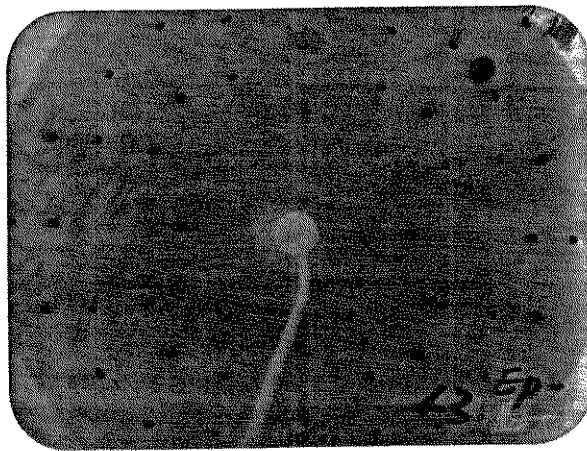


Figura 5.14. Fotografia obtida por raio X, da camada epitaxial sobre lâmina de silício de orientação (100).

## Capítulo 6. Conclusões

O trabalho teve por objetivos o projeto e a construção de um sistema de crescimento epitaxial de silício para a confecção de dispositivos semicondutores e circuitos integrados, tendo em vista a importância do processo epitaxial na obtenção de camadas de resistividade uniforme, monocristalinas e espessuras controladas.

O projeto foi realizado dentro de uma perspectiva de simplicidade, baixo custo, alta segurança, e procurando-se utilizar de preferência materiais disponíveis no mercado local.

O sistema construído foi plenamente utilizado na obtenção de camadas epitaxiais demonstrando sua adequação às aplicações propostas.

A análise dos resultados experimentais obtidos neste trabalho permite que sejam apresentadas as seguintes conclusões:

- a) O reator construído neste trabalho, juntamente com a fonte de potência, o controlador de temperatura, o sistema de refrigeração de água, o sistema de alimentação de gases, o sistema de elevação da câmara, o sistema de exaustão e o sistema de tratamento de subprodutos, mostrou capacidade suficiente para os processos de remoção de silício por HCl e de crescimento epitaxial de silício, para os quais foi proposto.
- b) O sistema de controle da temperatura do suscepter permitiu controlar a temperatura dentro de  $\pm 5^\circ\text{C}$  para a temperatura de operação de  $1250^\circ\text{C}$ . Isto significa que a variação nesta temperatura operacional é de  $\pm 0.4\%$ . Este sistema de controle de temperatura apresentou sua capacidade operacional na faixa de  $700$  a  $1350^\circ\text{C}$  com tensão de  $7$  a  $9$  volts, correntes de  $450$  a  $500$  ampères e potência entre  $3.5$  a  $4.5$  kW.
- c) O sistema de gás permite usar vários gases além de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{HCl}$ , e os dopantes de  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{PH}_3$ , e  $\text{B}_2\text{H}_6$ . O sistema mostrou sua eficiência na operação devido ao controle semi-automatizado feito com as válvulas, o que facilita a operação. Este sistema contém um sistema de segurança contra explosão dos gases, garantindo a segurança do operador.

- d) O sistema do reator epitaxial mostrou-se adequado para a remoção de silício por HCl nas condições descritas para as experiências realizadas, com taxa de remoção de 1.65 a 1.80  $\mu\text{m}/\text{min}$ , pela utilização de  $\text{H}_2$  a um fluxo de 8 l/min, com HCl de 4 vol% e a temperatura operacional de 1150 a 1350  $^\circ\text{C}$ .
- e) O sistema do reator epitaxial permitiu a obtenção de camadas epitaxiais de silício com a taxa de crescimento de 0.14 a 1.10  $\mu\text{m}/\text{min}$  na faixa de temperatura de 1100 a 1350 $^\circ\text{C}$ , com a vazão de 9.2 l/min de  $\text{H}_2$  e a de 790 ml por minuto de  $\text{H}_2$  com  $\text{SiCl}_4$ .

Com a utilização de dopantes, obtivemos camadas epitaxiais de silício de tipo N e P, com resistividade de 0.0218 a 0.0417  $\text{ohm-cm}$  pela utilização de  $\text{PCl}_5$ , de 0.0146 a 0.116  $\text{ohm-cm}$  pela utilização de  $\text{PH}_3$  e de 0.062 a 0.756  $\text{ohm-cm}$  pela utilização de  $\text{B}_2\text{H}_6$ . A caracterização feita por difração de raios X provou que a camada crescida é monocristalina, seguindo a orientação do substrato.

- f) A uniformidade da camada crescida poderá ser melhorada com a modificação da salda de gás.
- e) As caracterizações físicas e elétricas, a presença de defeitos, e a distribuição de portadores na camada epitaxial deverão ser melhor estudadas, ficando aqui como sugestão para um próximo trabalho.