

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – FEEC
Departamento de Eletrônica e Microeletrônica – DEMIC
Laboratório de Plasma

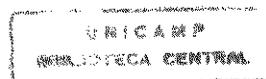
CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO E CORROSÃO DOS FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO (*a*-C:H) POR PLASMA DE RF

Aluno Olga Viatcheslavovna Balachova
Orientador Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação de Campinas da UNICAMP
como requisito parcial à obtenção do título de “Mestre
em Engenharia Elétrica”

- 1998 -

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida por Olga Viatcheslavovna
Balachova perante a Comissão
Julgada em 19 / 6 / 98
Edmundo da Silva Braga
Orientador



9818434

UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	UNICAMP		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	34998		
PROC.	395198		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	11/09/98		
N.º CPD			

CM-00115895-1

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

B18c

Balachova, Olga Viatcheslavovna

Caracterização da deposição e corrosão dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a -C:H) por plasma de RF. / Olga Viatcheslavovna Balachova.-- Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Edmundo da Silva Braga

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Carbono. 2. Filmes finos. 3. Plasma (Gases ionizados). I. Braga, Edmundo da Silva. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Aos meus pais

Iraída Davydova e Viatcheslav Davydov

Agradecimentos

Ao professor Dr. Edmundo da Silva Braga pela oportunidade de realizar esse trabalho, pela orientação e apoio durante as atividades profissionais.

Ao Marco Antônio pela ajuda na parte experimental, discussões e críticas feitas na parte profissional e a valiosa colaboração na correção do texto.

Ao Godoy pela valiosíssima cooperação na realização da parte experimental.

A todos do DEMIC, do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (IFGW), do Laboratório de Óptica (IFGW) pela cooperação e ótimo ambiente de trabalho.

Ao CNPQ, FAPESP, FINEP, CAPES pela bolsa de estudo e financiamento do projeto.

RESUMO

Os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) foram fabricados através da técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma de rádio frequência (RF), em um reator de placas paralelas, utilizando como fonte gasosa o metano (CH_4). Os filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) foram depositados sobre substratos de silício (Si), óxido de silício (SiO_2) e quartzo de espessuras diferentes. Foram obtidas as curvas características da taxa de deposição dos filmes de carbono em função da potência de RF e da espessura do substrato.

Foi estudado o comportamento dos filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) no plasma de oxigênio (O_2) e tetrafluoreto de carbono (CF_4) e foram obtidas as curvas de taxas de corrosão correspondentes. Também como resultado das experiências foram obtidas as curvas de taxa de corrosão de Si e SiO_2 no plasma de CF_4 .

Foram determinados também os valores da taxa de corrosão do fotorresistivo Az 5214 no plasma de O_2 e CF_4 .

RESUMO.....3

CAPÍTULO 1 *INTRODUÇÃO.....6*

OBJETIVO DO TRABALHO.....8

CAPÍTULO 2 *INTRODUÇÃO TEÓRICA.....9*

- 2.1. CARACTERÍSTICA GERAL DO PLASMA.....10
- 2.2. ASPECTOS FÍSICOS E ELÉTRICOS DO PLASMA.....11
- 2.3. ASPECTOS QUÍMICOS DA CORROSÃO.....13
- 2.4. MECANISMO DA DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*).....16
- 2.5. CARACTERIZAÇÃO DE UM PROCESSO DE CORROSÃO POR PLASMA DE OXIGÊNIO E TETRAFLUORETO DE CARBONO.....19
- 2.6. PROPRIEDADES DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*).....22
 - 2.6.1. COMPOSIÇÃO.....22
 - 2.6.2. ADERÊNCIA E STRESS.....23
 - 2.6.3. DUREZA.....24
 - 2.6.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS.....25
 - 2.6.5. RESISTÊNCIA QUÍMICA.....25

CAPÍTULO 3 *PARTE EXPERIMENTAL.....26*

- 3.1. SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....27
- 3.2. SISTEMA DE CORROSÃO.....28
- 3.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....29
- 3.4. PROCESSO FOTOLITOGRAFICO.....30
- 3.5. MÉTODOS DAS MEDIDAS.....31
 - 3.5.1. TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*).....31
 - 3.5.2. TAXA DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*) POR PLASMA DE OXIGÊNIO.....32
 - 3.5.3. TAXA DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*) POR PLASMA DE TETRAFLUORETO DE CARBONO.....33

CAPÍTULO 4 *RESULTADOS E ANÁLISES.....35*

- 4.1. TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*) EM FUNÇÃO DA RF E DA ESPESSURA DO SUBSTRATO.....36
- 4.2. TAXA DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*) POR PLASMA DE O₂ EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE RF E DA ESPESSURA DO SUBSTRATO.....38
- 4.3. TAXA DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*) NO PLASMA DE O₂ E CF₄.....40
- 4.4. SELETIVIDADE DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a-C:H*) E DO FOTORESISTE Az 521441

4.5. TAXAS DE CORROSÃO DO Si e SiO₂ NO PLASMA DE CF₄.....43

4.6. ESTRUTURA DE TESTE.....44

CONCLUSÕES.....48

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....49

A área de rádio e telecomunicações sofreu nos últimos anos um crescimento significativo. Essa rede com o espectro de 100 MHz a 6 GHz inclui *paggers*, telefones celulares, navegação, comunicação via satélite e várias formas de comunicação de bancos de dados. O desenvolvimento de sistemas novos (por ex., por motivo do crescimento do número de usuários dos sistemas de comunicações móveis e particulares) conduz à saturação do espectro de frequências de operação e, portanto, à necessidade de uso de filtros com alta resolução. Particularmente, existe uma crescente necessidade em filtros que protejam os usuários da interferência dos canais próximos e filtros que restrinjam a largura de faixa de ruído transmitido.

O princípio do funcionamento dos dispositivos desse tipo é baseado na utilização das velocidades de fase extremamente altas das ondas acústicas superficiais (OAS), que se observam em alguns materiais. E o melhor destes materiais é o diamante que possui a maior velocidade de propagação do som entre todos os materiais conhecidos (~ 11 km/s) [1], [2].

O progresso perceptível [3], [4] na obtenção dos filmes semelhantes ao diamante ou filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$)¹ sobre substrato de silício torna a combinação desses materiais muito atraente para aplicação na área de microeletrônica e fabricação de dispositivos baseados nas OAS.

Essa aplicação de filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) não é a única. Devido às suas outras características - dureza, alta resistividade ao desgaste mecânico, alta resistividade elétrica, alta condutividade térmica e baixo coeficiente de fricção [5], [6] - eles podem ser usados como camadas termocondutoras e mecanoprotetoras (inclusive nos *microchips*). A transmitância no infravermelho e a possibilidade de controlar o índice de refração, variando as condições da deposição dos filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) [7], tornam-os excelentes candidatos para aplicações na área de óptica.

São conhecidos os sucessos obtidos no uso dos filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) no processo litográfico positivo [8], [9]. Neste caso a sua aplicação é baseada na estabilidade térmica e boa resistência ao ataque químico [5], [10].

Os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) podem ser obtidos através da técnica de deposição química no plasma de hidrocarbonetos (metano, etano, butano, propano etc.). Esses filmes podem ser depositados sobre vários substratos: metais, cerâmica, semicondutores.

1. Daqui para frente para simbolizar os filmes semelhantes ao diamante nós vamos usar os termos "filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$)" ou "filmes finos de carbono ($a\text{-C:H}$)" porque eles descrevem de maneira correta a composição e a estrutura dos filmes e são utilizados em nosso laboratório.

OBJETIVO DO TRABALHO

O interesse crescente nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) por parte da indústria de microeletrônica estimula as pesquisas nessa área. Na literatura científica encontram-se muitas publicações a respeito da obtenção desses filmes sobre vários substratos, sua estrutura, composição, propriedades e suas possíveis aplicações.

O estudo dos filmes finos de carbono ($a\text{-C:H}$) começou a ser feito recentemente. Em nosso laboratório o primeiro trabalho foi dedicado à obtenção desses filmes sobre vários substratos (silício, quartzo, cromo (Cr), alumínio (Al) e níquel (Ni)) num reator de placas paralelas utilizando como fonte gasosa o metano e a mistura do metano e tetrafluoreto de carbono ($\text{CH}_4 - \text{CF}_4$) [11]. Paralelamente, junto com o Laboratório de Óptica (IFGW), foram publicados trabalhos sobre as características ópticas e elétricas dos filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) e sobre a aplicação desses filmes em diodos MIS [12], [13], [14]. A realização dessas pesquisas tornou-se possível devido a uma etapa preparatória que durou vários anos - o desenvolvimento e instalação de equipamento experimental.

O objetivo desse trabalho é a determinação das seguintes características dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$):

- a) taxas de deposição sobre os substratos de Si , SiO_2 e quartzo de espessuras diferentes no plasma de CH_4 no intervalo de frequências baixas (de 100 a 400 kHz),
- b) taxa de corrosão no plasma de O_2 ,
- c) taxa de corrosão no plasma de CF_4 .

Para obtenção dos filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) nós usamos o método de deposição química por plasma de RF (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*). Como fonte gasosa foi usado o CH_4 .

Foi estudada também a utilização dos filmes de carbono como máscara para os processos de corrosão do Si em um plasma de CF_4 .

Nas últimas décadas os processos de deposição e corrosão por descarga luminosa (plasma) são muito usados na fabricação de dispositivos e circuitos para microeletrônica (corrosão seca de fotorresistes [15]; remoção de resistes e outros filmes orgânicos ou inorgânicos [16], [17]; corrosão de vários substratos [18], [19]; deposição de filmes [5], [19], [20]). Neste capítulo faremos uma análise sucinta dos conceitos básicos dos mecanismos da corrosão de materiais e mecanismo da deposição dos filmes de carbono em um plasma de RF. Está incluída também uma parte dedicada aos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado e à variação das suas características em função das condições da deposição.

2.1 CARACTERÍSTICA GERAL DO PLASMA

Um gás parcialmente ionizado e composto de elétrons, íons e espécies neutras (átomos, radicais livres e moléculas) denomina-se de plasma. Geralmente, o plasma é formado através da aplicação de um campo elétrico intenso ao volume gasoso. As temperaturas extremamente altas também podem ser aplicadas para a obtenção do plasma, mas esses métodos não são usados na microeletrônica.

O plasma, usado em microeletrônica para deposição (corrosão) dos filmes finos, é uma descarga luminosa de baixa pressão produzida geralmente por campo elétrico de RF ou microondas. Este plasma [21] caracteriza-se pelo intervalo de pressões de 0,1 mTorr a 10 Torr (de $1,3 \times 10^{-4}$ mbar a $1,3 \times 10^{-2}$ mbar), concentração dos elétrons, n_e , dentro dos limites 10^8 - 10^{13} cm^{-3} e energia cinética média dos elétrons, κT_e , (onde κ é a constante de Boltzmann e T_e - temperatura do elétron) de 1 a 10 eV. O plasma está em desequilíbrio termodinâmico porque a temperatura dos elétrons é maior do que a temperatura dos íons, T_i , ou temperatura do gás, T_g . O volume principal do plasma é quase neutro, i.e. tem as concentrações das cargas negativas e positivas quase iguais. Este plasma é de ionização fraca: a proporção de n_e em relação à concentração de espécies neutras encontra-se no intervalo 10^{-6} - 10^{-4} . Em outras palavras, os átomos, radicais livres e moléculas estão presentes no plasma em maiores concentrações do que os íons e são os principais responsáveis pelas reações de crescimento ou corrosão de filmes.

Embora os processos físicos e químicos ocorridos em descargas luminosas sejam extremamente complexos, o plasma realiza duas funções básicas. A primeira - os elétrons do plasma acelerados pelo campo elétrico são capazes de quebrar as ligações químicas por colisões com as moléculas do gás quimicamente inerte, superando desse modo as limitações cinéticas que podem existir nos processos ativados termicamente. Neste caso, as espécies altamente reativas que participam na deposição e/ou corrosão são produzidas até em temperaturas baixas (por ex., a temperatura ambiente). A segunda - a descarga luminosa fornece uma radiação energética (íons, partículas metaestáveis, elétrons, fótons) que faz o bombardeamento das superfícies e desta forma altera as reações químicas superficiais durante o processo de deposição (corrosão).

2.2 ASPECTOS FÍSICOS E ELÉTRICOS DO PLASMA

Nas últimas décadas utilizaram-se vários tipos de reatores de plasma de diferentes geometrias e várias fontes de excitação, como por exemplo, RF, microondas etc. [5], [22], [23], [24]. Apesar da variedade de configurações dos reatores existentes, a maioria dos fenômenos físico-químicos ocorridos é comum para todos. Por exemplo, no reator de placas paralelas o plasma é formado entre os dois eletrodos, um dos quais está sob potencial e outro está aterrado. Os elétrons do plasma são responsáveis pela ionização e dissociação dos gases usados. Eles são acelerados pelo campo elétrico aplicado e através dos impactos com as moléculas do gás produzem átomos, radicais e íons reativos.

A energia dos íons e dos elétrons que bombardeiam as superfícies em uma descarga luminosa é determinada pelos potenciais médios no tempo distribuídos na câmara de reações: o potencial do plasma (potencial da região luminosa), V_p , e o potencial da superfície que situa-se no plasma e não está aterrada ou sob tensão, V_{dc} (fig. 1).

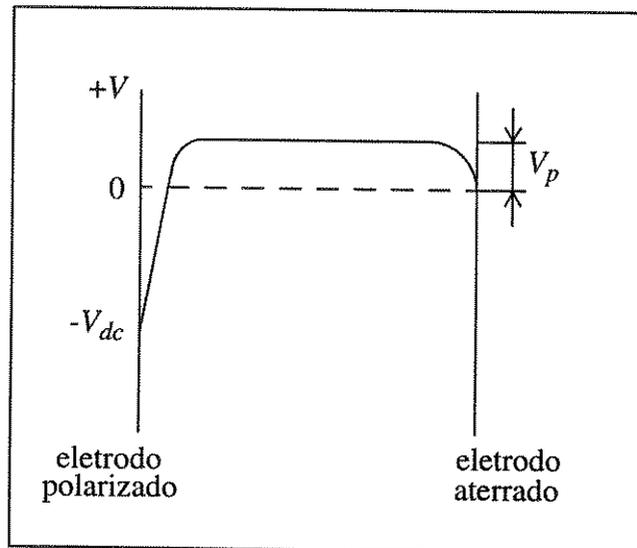


FIGURA 1. Distribuição do potencial em um plasma de RF no reator de placas paralelas [25].

Essa distribuição dos potenciais pode ser explicada considerando as mobilidades dos íons e dos elétrons. Durante o primeiro semiciclo do campo elétrico um eletrodo é negativo e atrai os

íons positivos enquanto o outro é positivo e atrai os elétrons. Como a mobilidade dos elétrons é maior do que a mobilidade dos íons (e para as frequências de 50 kHz a 40 MHz [26]), os primeiros se deslocam em direção a um eletrodo polarizado positivamente em quantidades maiores do que os íons, causando um aumento do potencial do plasma. Durante o segundo semiciclo um grande fluxo dos elétrons se desloca em direção ao eletrodo que recebia antes um fluxo fraco dos íons positivos. Como a corrente contínua não consegue passar devido a um capacitor acoplado geralmente entre o gerador de RF e o eletrodo, uma carga negativa acumula-se nos eletrodos durante cada semiciclo subsequente, repelindo os elétrons e atraindo os íons positivos em direção às superfícies que estão em contato com o plasma até que o fluxo dos íons e o fluxo dos elétrons fiquem iguais. Em resultado vão ser estabelecidos os seguintes potenciais médios no tempo: “mais positivo” no volume principal do plasma [25], [27] e negativos nos eletrodos, sendo que o valor do potencial que surge no eletrodo acoplado a fonte de RF, $|-V_{dc}|$, é maior que o valor do potencial no eletrodo aterrado.

O volume principal do plasma é separado dos eletrodos pela camada de baixa concentração dos elétrons, chamada região de sombra ou *sheath* (fig. 2).

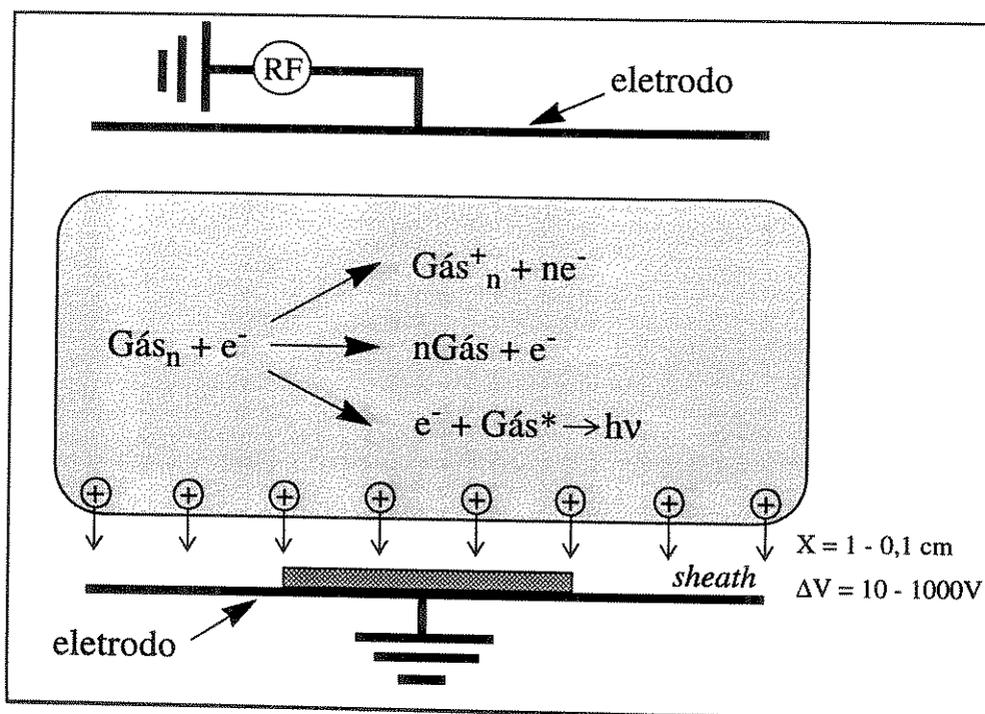


FIGURA 2. O corpo do plasma e as regiões dos eletrodos. Os símbolos X e ΔV representam a largura e o potencial da região de eletrodo.

Essa região torna-se relativamente mais escura devido à falta de excitação eletrônica através das colisões. A largura dessa região é uma função da tensão, pressão e composição do gás e até do tempo [28], [29], [30], mas geralmente é comparável com o comprimento de Debye, $\lambda_D = (\kappa T_e / \epsilon_0 n_e)^{1/2}$, onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo. A largura típica da região de sombra é de λ_D a $10 \lambda_D$ e diminui com aumento da densidade do plasma. Os íons positivos que atingem as bordas da região luminosa são acelerados pelo *sheath* e bombardeiam a superfície do eletrodo ou do substrato.

Os parâmetros do plasma têm influência sobre as características elétricas da descarga luminosa. Por exemplo, uma variação da potência de RF na entrada altera os potenciais do plasma e dos eletrodos. Também, a frequência da excitação tem uma influência na energia cinética média dos íons que bombardeiam as superfícies que estão em contato com o plasma [31], [32]. Dependendo da mobilidade dos íons e da intensidade do campo elétrico, entre outros fatores, existe uma frequência (frequência superior da transição dos íons - FSTI) tal que acima dela os íons não conseguem mais seguir a uma variação da tensão, porque o campo elétrico muda sua direção muitas vezes antes de um íon atravessar a região escura. Acima dessa frequência os íons respondem ao potencial médio no tempo (veja fig. 1), que atinge um valor de V_{dc} / π [31], [33]. Para as frequências mais baixas os íons respondem já diretamente ao campo oscilante e, em uma frequência denominada frequência inferior da transição dos íons (FITI), a maioria deles atravessa o *sheath* durante 1/4 do ciclo do campo elétrico. Esses íons são acelerados pelo potencial máximo no *sheath*, V_{dc} . Portanto, para o mesmo valor do potencial na região escura as energias do bombardeamento dos íons são maiores para as frequências baixas. Entre esses dois limites - FSTI e FITI - a energia máxima dos íons está dentro do intervalo de V_{dc} / π a V_{dc} .

2.3 ASPECTOS QUÍMICOS DA CORROSÃO

Um modelo proposto para o processo da deposição por plasma pode ser dividido em seis etapas (fig. 3). Se uma etapa intermediária não for concluída, o ciclo vai ser interrompido.

A primeira etapa é o aparecimento das espécies reativas (átomos, moléculas, íons). Essa fase é muito importante porque a maioria dos gases (por ex., CF_4) não reage espontaneamen-

te com a superfície dos substratos (por ex., Si) sem uma dissociação prévia e uma ionização dissociativa.

As partículas reativas (por ex., CF_3) difundem à superfície do material e são adsorvidas pela mesma. Em [34] sugeriu-se que os radicais livres têm o coeficiente de adesão melhor em comparação com as moléculas relativamente inertes (por ex., CF_4). Neste caso a adsorção ocorre com facilidade. A próxima etapa é a quimiossorção desses radicais livres que reagem com a superfície do sólido [34], formando algumas moléculas novas. Essas moléculas e radicais adsorvidos são capazes de difundir na camada superficial.

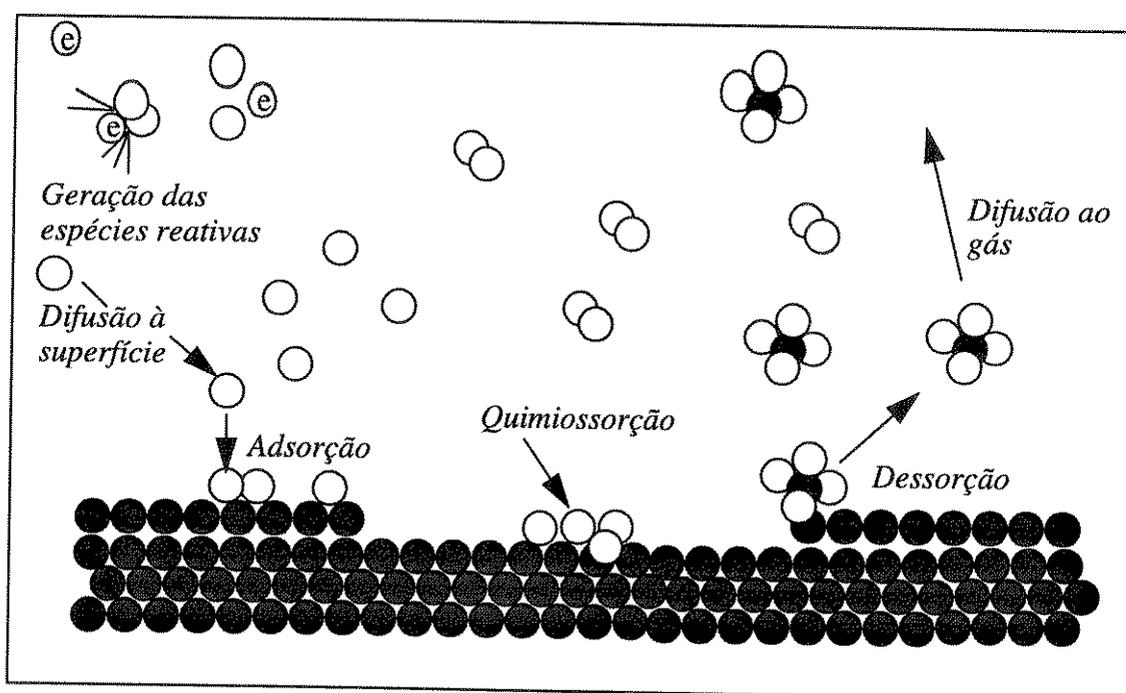


FIGURA 3. Processos principais ocorridos no plasma.

A dessorção do produto da quimiossorção é uma fase muito importante porque um radical livre tem a possibilidade de reagir rapidamente com a superfície do sólido, mas não haverá a corrosão a não ser que os produtos resultantes atinjam uma pressão suficiente para escaparem da superfície a ser corroída.

Geralmente as reações químicas ocorridas em descargas luminosas são complexas mas podem ser divididas em dois tipos: colisões homogêneas na fase gasosa e interações heterogêneas superficiais. As colisões homogêneas na fase gasosa representam uma maneira de produ-

ção dos radicais reativos, partículas metaestáveis e íons. Dependendo da energia dos elétrons os impactos eletrônicos com as moléculas do gás resultam em várias reações, como por exemplo, excitação, captura dissociativa, dissociação, ionização e ionização dissociativa [27], [35].

A taxa dessas reações, T_R , via impactos dos elétrons com as moléculas do gás é determinada pelas concentrações dos elétrons e espécies reativas, n ,

$$T_R = k \cdot n_e \cdot n, \quad (1)$$

onde k é a constante de proporcionalidade.

O segundo tipo das colisões homogêneas na fase gasosa são colisões tanto entre as espécies geradas nessas reações (radicais reativos, partículas metaestáveis e íons) como entre essas espécies e as moléculas do gás [36], [37]. Temos de novo os processos de dissociação e ionização, mas neste caso prevalecem as reações de recombinação e redistribuição das moléculas. Também é válida a expressão (1).

Com relação aos processos heterogêneos, quando as superfícies são expostas a uma descarga luminosa [34], [37], [38], [39], [40], ocorrem os seguintes mecanismos

- a) interações do tipo “íon - superfície” (passivação e emissão dos elétrons secundários, bombardeamento, reações induzidas pelos íons);
- b) interações do tipo “elétron - superfície” (emissão dos elétrons secundários, reações induzidas pelos elétrons);
- c) interações do tipo “radical ou átomo - superfície” (corrosão da superfície, deposição do filme).

2.4 MECANISMO DA DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CARBONO (α -C:H)

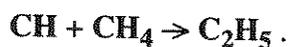
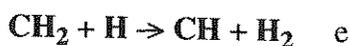
Com relação aos trabalhos dedicados aos métodos de deposição dos filmes de carbono (α -C:H), na literatura foram encontrados poucos estudos sobre o mecanismo da deposição desses filmes [41], [42], [43], [44], [45].

Levando em conta os resultados dos experimentos e processos físicos e químicos ocorridos em um plasma de RF, sugere-se que a contribuição do bombardeamento dos íons na deposição e propriedades dos filmes deve ser o assunto principal da discussão [43], [45].

Durante a primeira etapa do processo de deposição dos filmes de carbono (α -C:H), as moléculas de CH_4 decompõem-se em radicais neutros CH_n ($n=1, 2, 3$) e átomos H , através das colisões inelásticas entre as moléculas de CH_4 e elétrons [46], [47], [48], [49], [50], [51]:



Os radicais neutros, CH e CH_2 , são removidos do plasma através das reações secundárias:

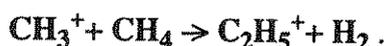
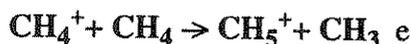


Os radicais CH_3 e C_2H_5 têm um tempo de vida longo (o tempo de difusão dos radicais à superfície do substrato é muito menor do que o tempo da reação de recombinação) e podem ser os elementos principais para a deposição do filme de carbono.

As principais espécies iônicas geradas no plasma de CH_4 são CH_4^+ , CH_3^+ , CH_5^+ e C_2H_5^+ [46], [47], [48], [49], [50], [51]. As colisões entre os elétrons e as moléculas de CH_4 também produzem os íons CH_4^+ e CH_3^+ :



que, por sua vez, reagem com as moléculas de CH_4 produzindo os íons CH_5^+ e C_2H_5^+ :



A relação entre esses dois grupos das espécies iônicas (CH_3^+ - CH_4^+ e CH_5^+ - C_2H_5^+) depende muito da pressão do gás [48], [52]. Para baixas pressões prevalecem os íons CH_3^+ e CH_4^+ . Com o aumento da pressão as taxas de reações dos últimos com as moléculas de CH_4 aumentam também [53] e a densidade dos íons CH_3^+ e CH_4^+ diminui enquanto a densidade dos íons CH_5^+ e C_2H_5^+ cresce. A pressão crítica, quando as densidades destes grupos dos íons ficam comparáveis, é igual 2 mTorr ($2,7 \times 10^{-3}$ mbar) no plasma de metano de 17 MHz [48] (fig. 4) e 50 mTorr ($6,7 \times 10^{-2}$ mbar) no plasma de metano de 50 MHz [52]. Em uma pressão de aproximadamente 100 mTorr ($1,3 \times 10^{-1}$ mbar) no plasma de metano de 13,56 MHz prevalecem os íons CH_5^+ e C_2H_5^+ [45]. As densidades médias no tempo destas espécies iônicas podem ser três ordens de magnitude a menos do que as densidades de espécies neutras.

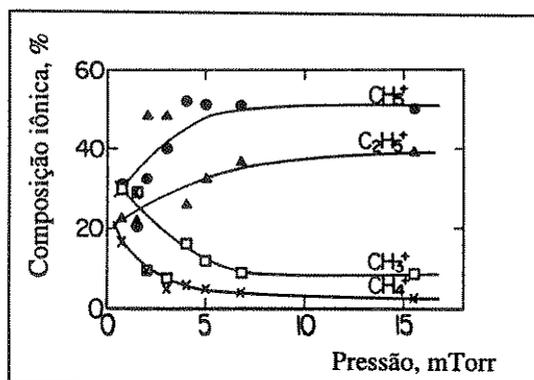


FIGURA 4. Composição iônica do plasma de CH_4 (RF = 13,56 MHz) em função da pressão [48].

A taxa da deposição, $T_{dep.}$, dos filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) no plasma de metano pode ser calculada através da densidade do fluxo incidente, $\Phi (CH_3)$, e a probabilidade efetiva de adesão, A , do radical CH_3 ao substrato como

$$T_{dep.} = \Phi (CH_3) \cdot A \cdot m/\rho, \quad (2)$$

onde ρ é a densidade do filme e m é a sua massa. Para ambos tipos dos filmes de carbono - semelhantes ao polímero e semelhantes ao diamante - os valores m/ρ são comparáveis e iguais $\sim 1 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ [45], isso significa que a diferença entre as taxas de deposição nas diferentes regiões do plasma depende do coeficiente A .

Há uma dependência quase linear entre este coeficiente de adesão e a densidade das ligações insaturadas $C\text{-}$ na superfície a ser depositada [54] e, como sugere-se em [55], os íons principais no plasma - CH_5^+ e $C_2H_5^+$ - aceleram-se e bombardeiam a superfície, produzindo as ligações insaturadas através das reações de eliminação do H na camada superior do filme depositado. Os radicais CH_3 , ao mesmo tempo, são adsorvidos por essas ligações, formando o filme.

A taxa de geração das ligações insaturadas, T , é aproximadamente proporcional ao produto da densidade, Φ_i , e a energia cinética dos íons no plasma, E_i :

$$T \sim \Phi_i \cdot E_i, \quad (3)$$

Na fig. 5 é mostrado esquematicamente o mecanismo da deposição dos filmes ($a\text{-C:H}$).

As propriedades dos filmes depositados dependem também da energia cinética dos íons - os íons com energias cinéticas maiores que várias dezenas de Volts provocam a formação dos filmes duros, semelhantes ao diamante.

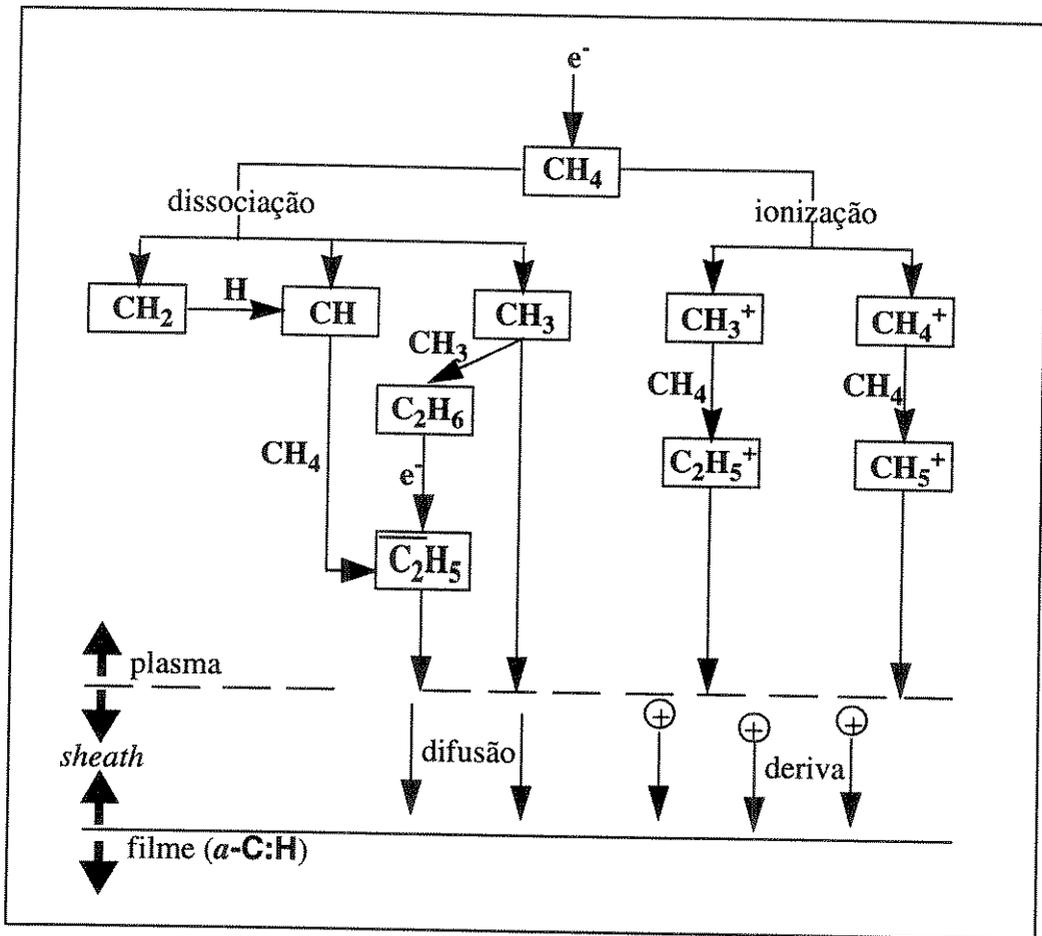
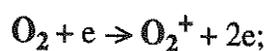


FIGURA 5. Mecanismo da deposição dos filmes de carbono (*a-C:H*).

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE UM PROCESSO DE CORROSÃO POR PLASMA DE OXIGÊNIO E TETRAFLUORETO DE CARBONO.

De um modo geral, a ionização em uma descarga do gás molecular ocorre, predominantemente, através dos impactos de elétrons. Reações deste tipo incluem [19], [56]

a) ionização:

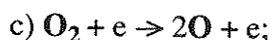


b) ionização dissociativa:

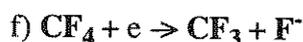
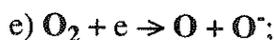


Os potenciais de ionização dos átomos e moléculas normalmente encontram-se no intervalo de 8 a 20 eV. Esses valores superam significativamente a energia média de elétron na descarga luminosa usada para a corrosão. Desta maneira, só os elétrons de alta energia têm uma possibilidade de participar nas reações acima. Como as reações de dissociação através das colisões exigem energias menores dos elétrons, as reações do tipo

dissociação



captura dissociativa



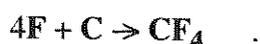
tornam-se fonte principal dos átomos, radicais livres e íons negativos no plasma [19], [56]. As reações c) e e) são importantes para remoção do fotorresiste e corrosão dos filmes de carbono por plasma de oxigênio, e reações d) e f) - para corrosão de Si e SiO₂ por plasma de CF₄. O oxigênio atômico O reage facilmente com materiais orgânicos, formando CO, CO₂ e H₂O [57], [58], enquanto o flúor atômico F é uma espécie mais ativa no processo da corrosão de Si e SiO₂ em descargas de CF₄ [18], [59], [60], [61].

Segundo Winters *et al.* [56], os processos dissociativos no plasma de CF₄ produzem as espécies primárias CF₃⁺, CF₃, F e F⁻. Os íons negativos F⁻ normalmente não fazem contribuição na corrosão porque o potencial positivo do plasma não lhes permite chegar à superfície (veja p. 2.2). Por outro lado em [62] e [63] foi mostrado que o radical CF₃ e o íon CF₃⁺ reagem facilmente com o silício puro. A probabilidade da reação para CF₃⁺ é igual aproximada-

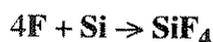
mente 1, enquanto para CF_3 esse valor é igual 0,25. Portanto, a presença de CF_3^+ e de CF_3 deveria influenciar a corrosão de uma maneira significativa, mas esse processo está impedido pelo carbono gerado no processo da adsorção dissociativa:



Esse carbono se deposita sobre a superfície durante a corrosão e pode ser removido pelo fluor atômico [18]:

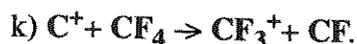
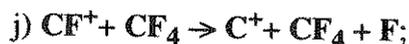
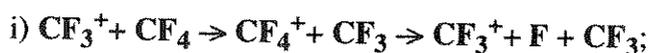
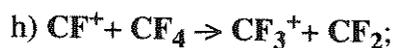
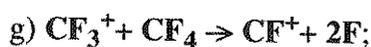


Como o fluor do radical CF_3 é usado também para formação de SiF_4 na superfície do silício:



o carbono liberado em resultado da adsorção dissociativa diminui a taxa da corrosão do material.

As reações secundárias do tipo “íon - molécula” no plasma de CF_4 ocorrem na região do eletrodo. Os exemplos são apresentados abaixo:



Aqui, as reações g) e h) vão produzir CF_2 , a reação i) vai produzir CF_3 e as reações g), j), k) - CF . Como em resultado deste conjunto das reações os íons originais são obtidos novamente,

esta série das reações pode ser repetida várias vezes, produzindo vários radicais por um único íon de entrada.

2.6 PROPRIEDADES DOS FILMES DE CARBONO (α -C:H)

2.6.1 Composição

Até hoje foi realizada uma grande variedade de trabalhos dedicados aos métodos de deposição dos filmes de carbono e às características dos filmes obtidos. Os hidrocarbonetos que podem ser usados em um plasma de RF para obtenção dos filmes de carbono (α -C:H) são os seguintes: CH_4 [41], [42], [43], [64], [65], [66], [67], [68], C_2H_2 [69], C_2H_4 [68],[70], C_2H_6 [41], [64], C_3H_8 [41], [64], C_4H_{10} [41], [64], [71], [72], C_6H_6 [42], [45], [68], [73], [74], $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ [74], $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ [75], $\text{C}_6\text{H}_{6-m}\text{F}_m$ [73], [74]. As pesquisas mostraram que a estrutura e as propriedades dos filmes de carbono (α -C:H) não dependem muito da escolha de uma fonte do gás [41], [68].

O fator que influencia de uma maneira determinante nas propriedades dos filmes de carbono é a energia dos íons no plasma [45], [76]. Os filmes podem ser classificados em três tipos em função da energia dos íons que atingem o substrato: semelhantes ao polímero, semelhantes ao grafite e semelhantes ao diamante. Nos plasmas de RF o bombardeamento do substrato pelos íons tem uma relação direta com a tensão V_{dc} . Com aumento de energia, os filmes de carbono se transformam de moles e semelhantes ao polímero ($V_{dc} < 100 \text{ V}$), com alta porcentagem de hidrogênio, para os duros e semelhantes ao diamante ($100 \text{ V} < V_{dc} < 600 \text{ V}$) e, finalmente, para os moles e semelhantes ao grafite ($V_{dc} > 600 \text{ V}$). Para Zou *et al.* [69] essa transição do filme semelhante ao polímero para o filme duro e semelhante ao diamante ocorre na região onde $V_{dc} < 50 \text{ V}$.

Os filmes duros de carbono contêm menos hidrogênio do que os filmes semelhantes ao polímero, mas neles o conteúdo de carbono com as ligações de hibridização na forma sp^3 (coordenação tetraédrica) é maior. O estudo da estrutura desses filmes pelos métodos de espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear mostrou a presença dos grupos de

CH, CH₂ e CH₃ com prevalência das ligações sp³ [77]. Pelos dados de Dischler *et al.* [78] praticamente 2/3 dos átomos de carbono formam as ligações sp³, 1/3 deles formam as ligações hibridizadas na forma sp² (coordenação trigonal) e cerca de 2% - as ligações sp¹ (coordenação linear). O conteúdo total de hidrogênio nos filmes obtidos em um plasma de RF varia no intervalo de 20% at. [84] a 42% at. [79]. A microestrutura dos filmes finos de carbono é amorfa [77], [80], [81], [82]. A densidade dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (*a-C:H*) situa-se no intervalo de 1,3 g/cm³ a 2,4 g/cm³ [41], [83], [84].

2.6.2 Aderência e stress

Para os filmes de carbono (*a-C:H*) serem usados como camadas protetoras, eles devem possuir uma boa aderência ao substrato. A melhor aderência é constatada em substratos que formam carbetos (silício, ferro (Fe), titânio (Ti)). Também bons resultados são obtidos em substratos de germânio (Ge) e quartzo. Camadas metálicas de cobalto (Co), Cr, molibdênio (Mo) e Ni não aderem bem aos filmes [80], [85], [86].

O principal problema na obtenção dos filmes de carbono (*a-C:H*) em um plasma de RF é o alto stress compressivo intrínseco [85], [87], [88], [89], [90], [91], que na maioria dos casos resulta em má aderência. O valor do stress está no intervalo de 0,1 a 5,0 GPa. O stress excessivo limita a espessura do filme de carbono (*a-C:H*): quanto mais fina a camada, tanto melhor fica a aderência, e ao contrário, os filmes relativamente espessos não aderem bem ao substrato. Esse limite de espessura é diferente para vários substratos e condições de deposição. Por exemplo, Hauert *et al.* [92] obtiveram os filmes de carbono (*a-C:H*) de espessura aproximadamente 3 μm sobre os substratos de alumínio pelo método da deposição por feixe de íons, enquanto que Lee *et al.* [93] não conseguiram atingir boa aderência desses filmes de espessura um pouco maior do que 1 μm com relação a substratos de Al ou Si (plasma de RF - 13,56 MHz, 100 V < V_{dc} < 500 V).

Existe uma correlação entre o stress e a relação sp³: sp² das ligações hibridizadas de carbono no filme: quando o primeiro atinge seu valor máximo, o segundo fica no seu mínimo local.

A adição de hidrogênio ao hidrocarboneto durante o processo de deposição pode ser um dos métodos de redução do stress compressivo intrínseco [90]. As pesquisas revelaram que, com o aumento da porcentagem de H_2 até 40% na mistura gasosa, o stress fica dez vezes menor (fig. 6). Supõe-se que o hidrogênio seja o responsável pela flexibilidade relativa a rede rígida [90], [94].

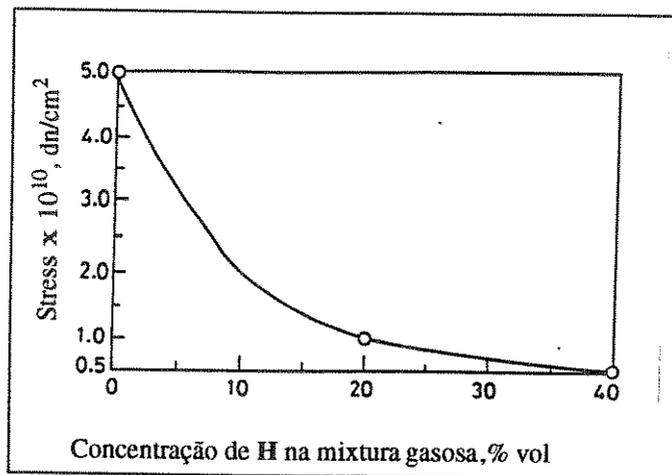


FIGURA 6. Stress compressivo intrínseco dos filmes de carbono ($a-C:H$) versus concentração do hidrogênio [90].

O stress compressivo intrínseco diminui também com aumento da pressão da fonte gasosa no processo da deposição do filme [67], [69].

Os trabalhos experimentais mostraram que um dos modos de redução do stress e manutenção de uma boa adesão do filme de carbono ($a-C:H$) ao substrato é um tratamento térmico logo após do processo de deposição do filme [11].

2.6.3 Dureza

O alto grau de dureza dos filmes ($a-C:H$) é uma das suas mais importantes características. Dureza, tal como o stress compressivo intrínseco, depende das condições de obtenção dos filmes. Particularmente, a dureza diminui com aumento de V_{dc} negativo. Zou *et al.* [69] interpreta isso como uma transformação do filme de carbono duro (“semelhante ao diamante”) ao filme semelhante ao grafite, como foi verificado experimentalmente. O valor de dureza dos filmes ($a-C:H$) está no intervalo de 3000 kg/mm^2 a 5000 kg/mm^2 [95].

2.6.4 Propriedades ópticas e elétricas.

Os filmes densos de carbono são caracterizados pelo alto índice de refração, n (ν), com dispersão relativamente baixa. O índice de refração é uma função da densidade do filme de carbono ($a\text{-C:H}$) e, portanto, da concentração atômica de hidrogênio, $[\text{H}]$. Foi obtido [84] que para $\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$ ($[\text{H}] \sim 40\% \text{ at.}$) o índice de refração é aproximadamente igual a 1,9 e para $\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$ ($[\text{H}] \sim 20\% \text{ at.}$) n (ν) $\sim 2,3$.

A fig. 7 mostra o espectro de absorção do filme típico ($a\text{-C:H}$), obtido por plasma de RF, no infravermelho [96].

Os filmes de carbono obtidos em um plasma de RF possuem alta resistividade elétrica à temperatura ambiente ($10^2 - 10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$) [97] e a constante dielétrica dos filmes ($a\text{-C:H}$) está no intervalo de 8 a 12 [97]. A tensão de ruptura atingi 10^6 V/cm [98].

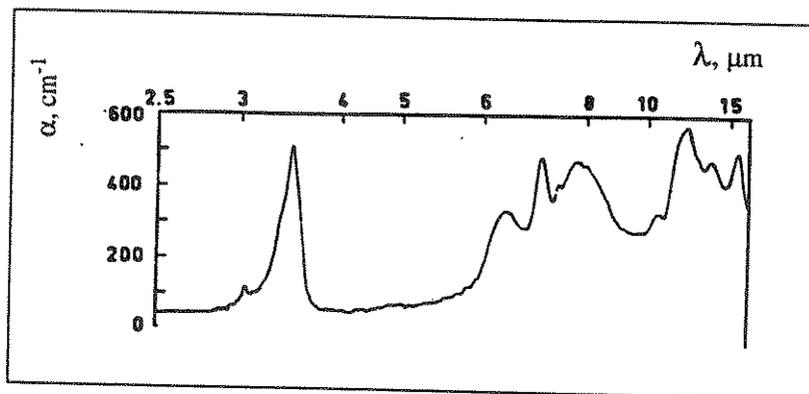


FIGURA 7. Espectro de absorção dos filmes de carbono ($a\text{-C:H}$) [96].

2.6.5 Resistência química

Os filmes finos de carbono ($a\text{-C:H}$) são inertes a solventes orgânicos e ácidos inorgânicos incluindo HF (resistência ao ácido HF é aproximadamente de 40 horas) [5], [90]. Esses filmes estão sujeitos à corrosão em um plasma de O_2 ou CF_4 .

Neste capítulo é dada uma descrição do equipamento experimental e dos métodos de medidas.

3.1 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Os trabalhos com relação a deposição de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) e corrosão das amostras por plasma foram realizados no Laboratório do Plasma da FEEC.

Para deposição dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) nós utilizamos um reator de placas paralelas, onde a descarga luminosa no metano foi produzida através da aplicação de um campo elétrico de RF. O sistema experimental é apresentado na fig. 8.

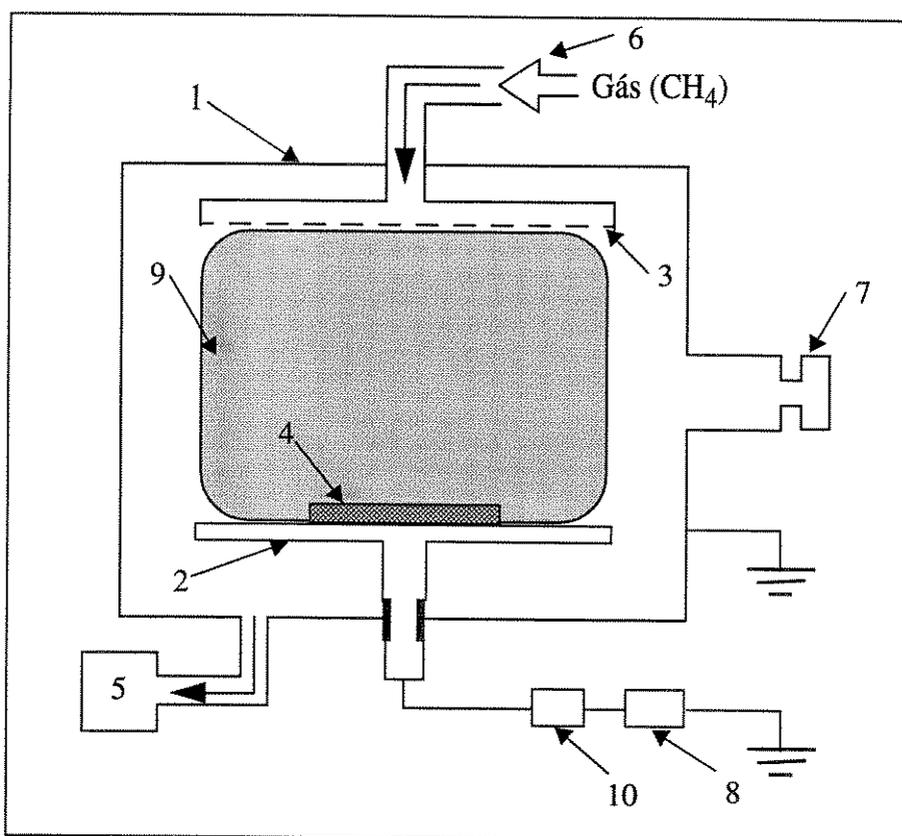


FIGURA 8. Esquema do sistema de deposição (as explicações estão no texto).

A câmara das reações (1) é um cilindro projetado e fabricado [11] em aço inoxidável com o diâmetro interno ~ 20 cm e altura das paredes ~ 14 cm, onde se situam os dois eletrodos horizontais e paralelos (2) e (3) de aproximadamente 9 cm de diâmetro. A amostra (4) é normalmente colocada sobre o eletrodo inferior (2). O corpo da câmara e o eletrodo superior (3) são aterrados. O gás utilizado é introduzido na câmara pelos orifícios na superfície do eletrodo

superior e os produtos finais são bombeados pela bomba mecânica (E2M-30-Edwards) (5). A pressão no interior da câmara é controlada pela válvula agulha (6) e medida pelo sensor de vácuo (PR10-S-Edwards) (7). O campo elétrico entre os eletrodos é criado pelo gerador de rádio frequência variável (ENI LPG-6A / 90 KHz - 400KHz) (8). Esse campo ioniza o gás (9), criando as condições para crescimento dos filmes na superfície dos substratos. A potência no plasma é medida pelo wattímetro (10) do gerador de RF.

Para o controle visual do processo foram construídas duas janelas de vidro transparente nas paredes da câmara. Essas janelas também podem ser utilizadas para análise espectral do plasma.

Para fazer o tratamento térmico dos substratos com o filme de carbono depositado em nosso sistema experimental providenciou-se um sistema de aquecimento controlado para o eletrodo inferior.

3.2 SISTEMA DE CORROSÃO

O sistema experimental para corrosão dos materiais por plasma é semelhante ao sistema de deposição dos filmes (fig. 9).

Aqui (1) é a câmara de reações construída de aço inoxidável com o diâmetro interno ~ 30 cm e altura das paredes ~ 14 cm,

(2) e (3) são os eletrodos inferior e superior de diâmetro ~14 cm,

(4) é a amostra a ser corroída.

Como o processo de corrosão ocorre em uma pressão $P = 8 \times 10^{-2}$ mbar (em contraste ao processo de deposição que ocorre em uma pressão $P = 5,8$ mbar) e a bomba mecânica não permite atingir esse valor, o sistema de vácuo é composto de duas bombas: mecânica (Trivac D16 BCS-Leybold) (5) e turbomolecular (Turbovac 151C-Leybold) (6). Isso nos permite atingir a pressão dos gases residuais $P < 1 \times 10^{-3}$ mbar.

(7) é a válvula tipo agulha que regula a entrada do gás,

(8) é o sensor de vácuo (CM10-Leybold).

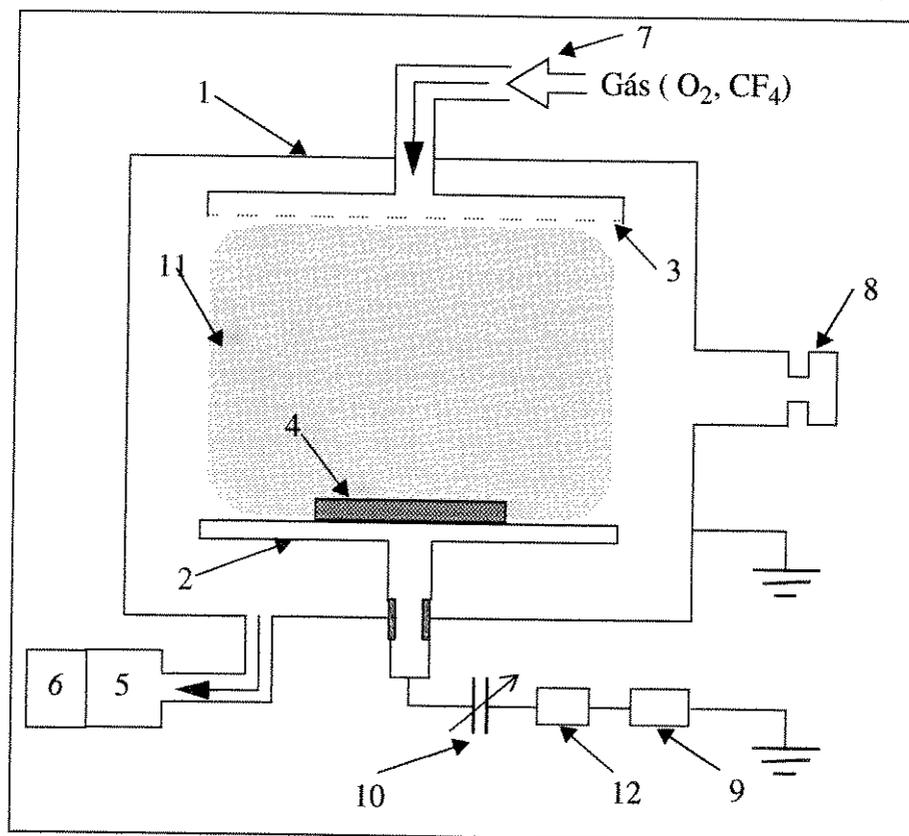


FIGURA 9. Esquema do sistema de corrosão (as explicações estão no texto).

O campo elétrico entre os eletrodos é criado pelo gerador de rádio frequência fixa (ENI OEM-1250 / 13,56 MHz) (9). Esse gerador está acoplado ao eletrodo inferior através de um casador de impedâncias (ENI MW-25D-04 / 13,56 MHz) (10)¹.

(11) é a região do gás ionizado e

(12) é o watímetro para a medida de potência do sistema.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em nossos experimentos foram usadas lâminas de quartzo de espessura 3 mm e 1 mm e lâminas de silício e óxido de silício de espessura 0,3 mm.

1. Na fig. 9 mostra-se apenas o capacitor.

Antes de serem colocadas na câmara, as amostras foram submetidas às seguintes etapas de limpeza:

- a) imersão em tricloroetileno aquecido (10 min.),
- b) imersão em acetona aquecida (10 min.),
- c) imersão em propanol aquecido (10 min.),
- d) secagem em fluxo de nitrogênio,
- e) secagem em estufa a $T=120^{\circ}\text{C}$ durante 30 min.

Esse método de limpeza das amostras (com e sem filmes de carbono ($a\text{-C:H}$)) foi usado também no processo de fotolitografia.

3.4 PROCESSO FOTOLITOGRÁFICO

A fotolitografia foi feita no Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (IFGW).

Uma etapa necessária para nosso trabalho experimental foi a obtenção de estruturas sobre as lâminas de **Si**, **SiO₂** e quartzo (com filme de carbono ($a\text{-C:H}$) depositado antecipadamente e sem ele) através da técnica de fotolitografia. Como fotomáscara foi escolhida uma rede com os seguintes parâmetros: largura da linha - 50 μm , distância entre as linhas - 50 μm .

O processo de gravação de imagem foi composto das seguintes etapas:

- a) limpeza da superfície (veja p. 3.3),
- b) deposição do fotorresiste (**Az 5214** (concentrado) e **Az 1518** (diluído 2:1)) sobre a lâmina.

Estes materiais permitem obter boa uniformidade e boa resolução das bordas de imagem depois da revelação. A rotação do *spiner* foi de 6000 rpm (35 - 40 s) para **Az 5214** e 4800 rpm (35s) para **Az 1518**.

c) pré- cozimento a $T= 90^{\circ} \text{C}$: 35s para **Az 5214** e 20s para **Az 1518**,

d) exposição à radiação ultravioleta (UV) à energia 10 mW/ cm^2 : 25s para **Az 5214** e 65s para **Az 1518**,

e) revelação no revelador **Az 400** diluído (1:4): 90 s para **Az 5214** e (10s +10s) para **Az 1518**,

f) pós- cozimento: 118°C x 20s para **Az 5214** e 90°C x 15s para **Az 1518**.

Depois da revelação a espessura da camada do fotorresiste situava-se no intervalo 12000 - 15000 Å para **Az 5214** e cerca de 6000 Å para **Az 1518**.

3.5 MÉTODOS DAS MEDIDAS

3.5.1 Taxa de deposição dos filmes de carbono (*a-C:H*)

As medidas dos perfis foram feitas no Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (IFGW) com utilização do perfilômetro.

O processo de medida da taxa de deposição dos filmes de carbono (*a-C:H*) constitui-se de quatro etapas (fig. 10).

Na primeira etapa - deposição do filme (fig. 10.a) - nós controlamos as duas variáveis do processo - a frequência do campo (100 kHz, 200 kHz e 400 kHz) e a espessura do substrato (foram escolhidas as lâminas de quartzo de espessura 3 mm e 1 mm e de silício de espessura de 0,3 mm). A espessura do filme obtido situava-se no intervalo de 3000 Å a 5000 Å. Depois de gravação da rede sobre a superfície do filme de carbono (*a-C:H*) (fig. 10.b) as amostras foram atacadas por plasma de O_2 . Sabe-se que o plasma de oxigênio corroi o carbono e materiais orgânicos (fotorresiste) sem reagir com o silício, óxido de silício e quartzo. Por isso o resiste foi aplicado considerando a seletividade da corrosão destes materiais (veja p. 4.4) e a sua espessura situava-se no intervalo de 12000 Å a 15000 Å. A fig. 10.c mostra a rede formada sobre a superfície do substrato. Depois da remoção por acetona do resiste residual, foram feitas as medidas de altura, h_o , do degrau obtido (fig. 10.d). Sabendo o tempo de pro-

cesso de obtenção do filme, $\tau_{dep.}$, calculamos as taxas, $T_{dep.}$, de deposição dos filmes de carbono (α -C:H) pela fórmula:

$$T_{dep.} = h_o / \tau_{dep.} \quad (4)$$

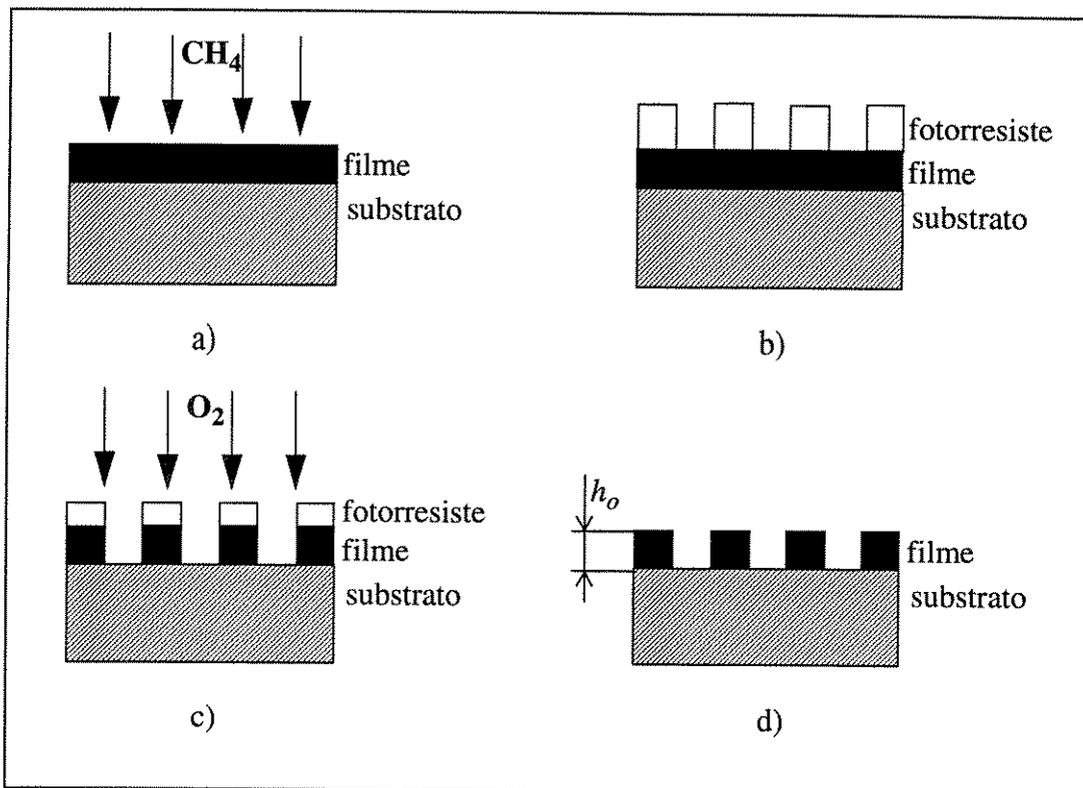


FIGURA 10. Sequência das operações para determinação da taxa de deposição dos filmes de carbono: a) deposição do filme; b) gravação da rede; c) corrosão de amostra por plasma de O_2 ; d) remoção do fotorresiste e medidas do degrau.

3.5.2 Taxa de corrosão dos filmes de carbono (α -C:H) por plasma de oxigênio

Nessa etapa nós trabalhamos com as lâminas de quartzo de espessura 3 mm e 1 mm e de silício de espessura 0,3 mm.

Depois que todas as operações, descritas no p. 3.5.1, foram completadas, as amostras foram submetidas à corrosão seca por plasma de O_2 (fig. 11).

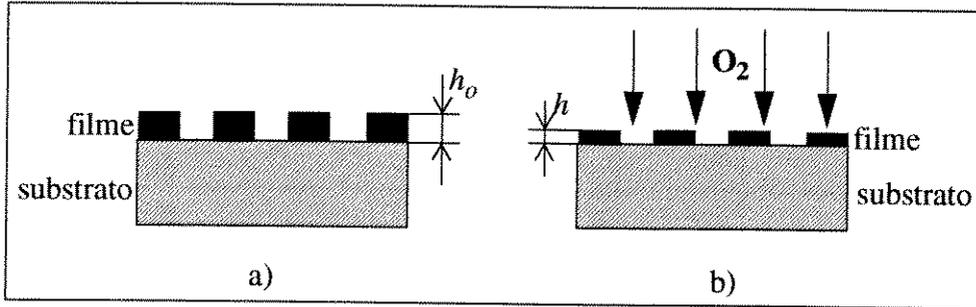


FIGURA 11. Corrosão do filme de carbono (*a-C:H*) por plasma de O_2 : a) amostra antes de corrosão; b) amostra depois de corrosão.

Sabendo a espessura da camada de carbono (*a-C:H*) antes, h_o , e depois, h , de corrosão e a duração do processo, τ_{cor} , podemos calcular a taxa de corrosão do filme, $T_{cor} (filme-O_2)$, pela fórmula:

$$T_{cor} (filme - O_2) = (h_o - h) / \tau_{cor}. \quad (5).$$

3.5.3 Taxa de corrosão dos filmes de carbono (*a-C:H*) por plasma de tetrafluoreto de carbono

As taxas de corrosão dos filmes (*a-C:H*) no plasma de CF_4 foram obtidos para os substratos de Si e SiO_2 de espessura 0,3 mm.

A fig. 12 mostra o substrato antes e depois do ataque por plasma de CF_4 .

Considerando que o plasma de CF_4 reage com os filmes de carbono (*a-C:H*) e com o substrato ao mesmo tempo, a fórmula para taxa de corrosão dos filmes neste caso é dada por

$$T_{cor} (filme - CF_4) = (h_o - h) / \tau_{cor} = [h_o - (h_{tot} - h_{sub.})] / \tau_{cor}. \quad (6).$$

Aqui as grandezas h_o e h_{tot} . (profundidade total da corrosão) são obtidas através da perfilometria. Sabemos também o valor de τ_{cor} . A profundidade de corrosão do substrato, $h_{sub.}$, da equação (6) é um valor incógnito que pode ser obtido pela expressão:

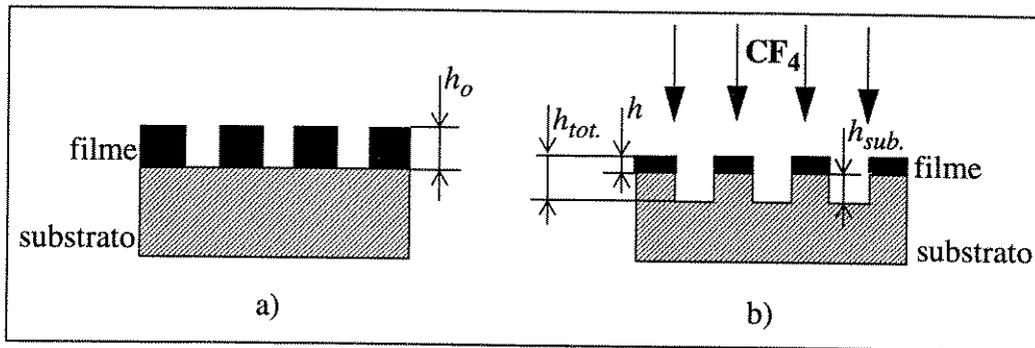


FIGURA 12. Corrosão da amostra por plasma de CF_4 : a) amostra antes de corrosão; b) amostra depois de corrosão.

$$h_{sub.} = T_{cor. (sub.- CF_4)} \tau_{cor.} \quad (7),$$

onde $T_{cor. (sub.- CF_4)}$ é a taxa de corrosão do material do substrato por plasma de CF_4 . Fórmula (6) passa a ser:

$$T_{cor. (filme- CF_4)} = [h_o - (h_{tot.} - T_{cor. (sub.- CF_4)} \tau_{cor.})] / \tau_{cor.} \quad (8)$$

ou

$$T_{cor. (filme- CF_4)} = (h_o - h_{tot.}) / \tau_{cor.} + T_{cor. (sub.- CF_4)} \quad (9).$$

*RESULTADOS E
ANÁLISES*

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1 TAXA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CARBONO (α -C:H) EM FUNÇÃO DA RF E DA ESPESSURA DO SUBSTRATO

Os filmes de carbono (α -C:H) foram obtidos sobre o silício (0,3 mm de espessura) e o quartzo (1 mm e 3 mm de espessura). A deposição foi feita durante 25-30 min. no plasma de metano a uma pressão de 5,8 mbar para três frequências diferentes: 100 kHz, 200 kHz e 400 kHz. As taxas de deposição são mostradas na fig. 13 e fig. 14.

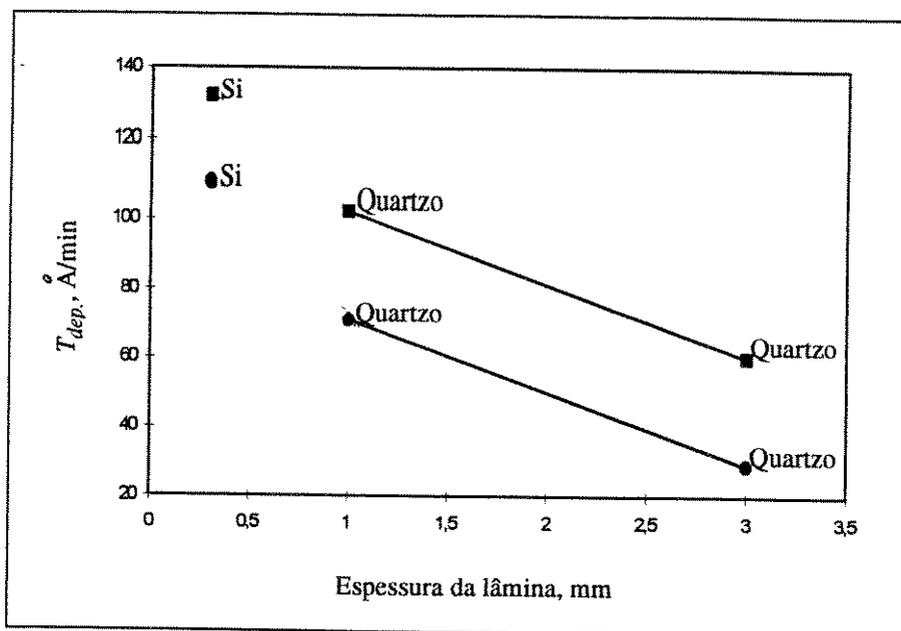


FIGURA 13. Taxa de deposição dos filmes de carbono (α -C:H) por plasma de CH_4 em função da espessura e do material do substrato. RF: 100 kHz e 200 kHz (-■-) e 400 kHz (-●-), P = 5,8 mbar, potência - 30 W.

Como já foi dito anteriormente (veja p. 2.4), a energia cinética dos íons que bombardeiam o substrato determina o crescimento dos filmes de carbono (α -C:H) no plasma de CH_4 e as suas propriedades [43], [45], por isso a explicação do comportamento dos gráficos pode ser feita, levando em consideração essa afirmação.

Podemos ver (fig. 13), que as taxas da deposição dos filmes de carbono diminuem com o aumento da espessura do substrato: a T_{dep} sobre a lâmina de silício de 0,3 mm de espessura é maior que a T_{dep} sobre a lâmina de quartzo de 1 mm de espessura a qual, por sua vez, é maior que a T_{dep} sobre a lâmina de quartzo de 3 mm de espessura. Sabendo que a largura do *sheath*

é de aproximadamente 10 mm e todas as amostras situaram-se dentro dessa região durante a deposição, podemos supor que para uma frequência fixa a energia cinética média dos íons que atingem a superfície do substrato mais espesso seja menor porque neste caso os íons percorrem a menor distância da borda superior do *sheath* até a colisão com a superfície. Uma energia menor dos íons causará uma taxa menor de formação das ligações insaturadas na superfície do substrato e, portanto, uma taxa menor de adsorção dos radicais CH_3 pelas essas ligações que resulta em uma taxa menor de deposição dos filmes de carbono ($\alpha\text{-C:H}$) para os substratos mais espessos.

Sabe-se também, que a energia cinética dos íons no plasma é determinada pelos potenciais estabelecidos dentro da câmara das reações. Como mostraram Mutsukura *et al.* [45], as taxas da deposição dos filmes ($\alpha\text{-C:H}$) sobre o silício são maiores que as taxas da deposição dos filmes sobre o quartzo para os substratos da mesma espessura, pois o primeiro é semicondutor e o segundo é isolante. Isto significa que, teoricamente, $T_{dep.}$ sobre a lâmina de quartzo de 0,3 mm de espessura deve ser menor que $T_{dep.}$ sobre a mesma de Si e situar-se no intervalo de 100 Å/min a 130 Å/min para as frequências 100 kHz e 200 kHz e de 70 Å/min a 110 Å/min para uma frequência de 400 kHz.

Foi obtido também (fig. 14), que para cada substrato escolhido, as taxas da deposição dos filmes de carbono ($\alpha\text{-C:H}$) nas frequências de 100 kHz e 200 kHz são iguais entre si e maiores que $T_{dep.}$ na frequência de 400 kHz. Em termos da teoria de bombardeamento do substrato pelos íons [43], [45] podemos supor, que a energia cinética média do bombardeamento, aumentando com a diminuição da frequência, atinge o máximo na frequência inferior da transição dos íons, que em nosso caso, encontra-se dentro do intervalo de 400 kHz a 200 kHz.

Nos filmes de carbono ($\alpha\text{-C:H}$) de espessura $\sim 3500 - 4000 \text{ \AA}$ foi observada a delaminação parcial, que na maioria das vezes começava nas bordas dos substratos ou em defeitos e foi provocada pelo stress compressivo intrínseco (a descrição completa do processo é dada em [11]).

Com o tratamento térmico na atmosfera de argônio à temperatura $250\text{-}300^\circ\text{C}$ logo após da deposição nós conseguimos diminuir o stress e obter os filmes de espessura $\sim 5000 \text{ \AA}$. Mas este método não é suficiente para obtenção dos filmes de carbono ($\alpha\text{-C:H}$) mais espessos. Nos

filmes de carbono de espessura menor que 3500 Å, que foram obtidas à temperatura ambiente sem o tratamento térmico, a posterior delaminação não foi observada.

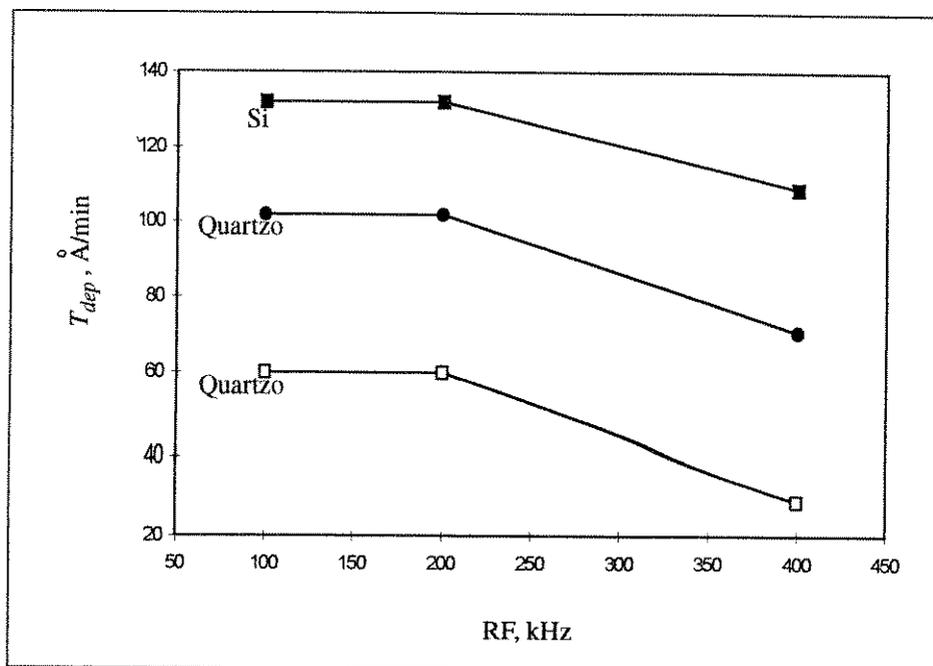


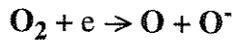
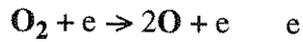
FIGURA 14. Taxa de deposição dos filmes de carbono (*a*-C:H) em função da RF. P = 5,8 mbar, espessura dos substratos: 0,3 mm (-■-), 1 mm (-●-) e 3 mm (-□-), potência - 30 W.

Os resultados das experiências mostram que o grau da uniformidade dos filmes de carbono (*a*-C:H) é determinado pelos parâmetros do equipamento (dimensões dos eletrodos, distância entre os eletrodos) e do plasma (pressão do gás, velocidade do fluxo gasoso).

4.2 TAXA DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO (*a*-C:H) NO PLASMA DE O₂ EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE RF E DA ESPESSURA DO SUBSTRATO

As taxas da corrosão no plasma de O₂ (RF = 13,56 MHz) dos filmes de carbono (*a*-C:H) depositados sobre as lâminas de quartzo de espessura 3 mm e 1 mm aumentam com o aumento da potência de RF de 20 W a 70 W (fig. 15).

Para explicar esse comportamento dos gráficos é necessário lembrar que a corrosão dos materiais no plasma de O₂ ocorre devido ao oxigênio atômico liberado nas reações da dissociação e da captura dissociativa:



e portanto, a concentração de O deve ser um dos fatores que influenciam a taxa de corrosão.

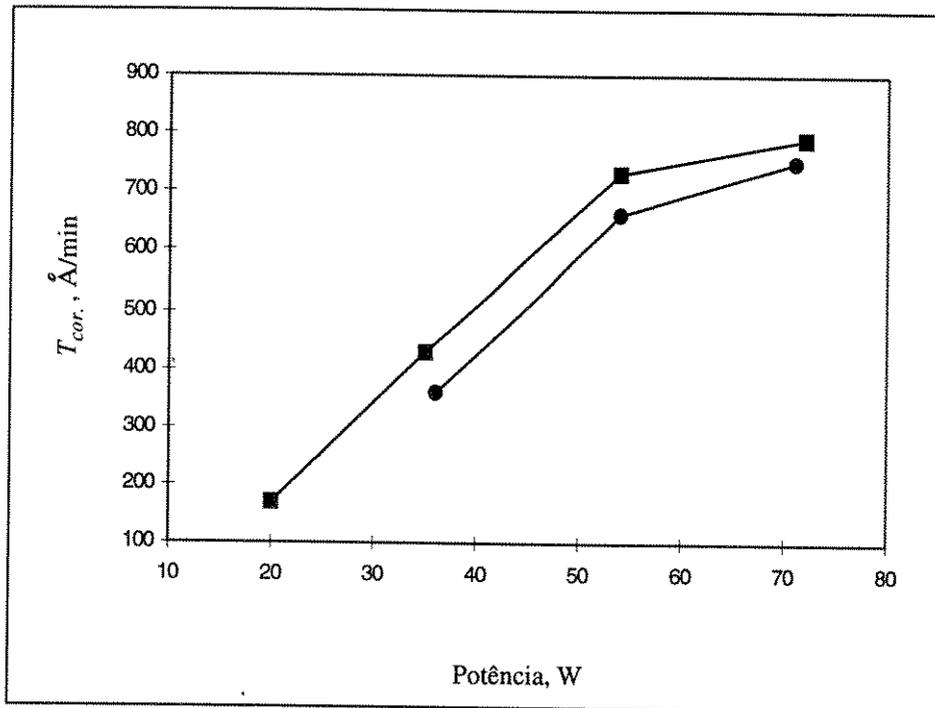


FIGURA 15. Taxas de corrosão (plasma de O_2) dos filmes de carbono depositados sobre os substratos de quartzo de 3 mm (-■-) e de 1 mm (-●-) de espessura . $P = 8 \times 10^{-2}$ mbar, RF = 13,56 MHz.

Em uma pressão fixa com aumento da potência de RF, o número dos elétrons em condições de participar nas reações acima também aumenta, que resulta no crescimento da concentração de O . Sabendo, que a perda dos átomos neutros no plasma ocorre através da recombinação, podemos escrever:

$$N_{\text{tot.}} - N_{\text{rec.}} = N_{\text{cor.}}$$

onde $N_{\text{tot.}}$ é o número dos átomos de oxigênio liberado nas reações da dissociação e captura dissociativa,

$N_{\text{rec.}}$ é o número dos átomos de oxigênio que recombinaaram,

$N_{cor.}$ é o número dos átomos de oxigênio que participaram na corrosão.

Podemos supor, que com a variação da potência de 20 W a 50 W (região linear do gráfico na fig. 15), $N_{tot.}$ aumenta linearmente, mas a recombinação ainda é insignificante ($N_{rec.} \ll N_{tot.}$) e quase todos os átomos de oxigênio participam na corrosão ($N_{tot.} \sim N_{cor.}$).

Com o posterior aumento da potência de RF, $N_{tot.}$ continua crescendo, mas ao mesmo tempo cresce bastante a recombinação ($N_{rec.} \gg 0$). Neste caso $N_{tot.} > N_{cor.}$, e a característica $T_{cor.}$ (filme - O_2) versus potência deixa de ser linear (região de 50 W a 70 W na fig. 15).

Foi obtido também, que com a variação da potência de 20 W a 70 W, as taxas de corrosão dos filmes de carbono ($a-C:H$), depositados sobre as lâminas de quartzo de espessura 3 mm, são maiores que para os filmes, depositados sobre as lâminas de quartzo de espessura 1 mm. Nós achamos, que neste caso a estrutura e/ou a composição dos filmes de carbono sejam o fator determinativo da corrosão. Provavelmente, os filmes obtidos sobre os substratos mais finos (que situaram-se na região mais próxima do catodo durante a deposição e foram bombardeados pelos íons com energias cinéticas médias maiores) sejam mais densos devido a um número maior dos átomos de carbono hibridizados na forma sp^3 . Então os filmes obtidos sobre os substratos mais espessos sejam menos densos, e a sua taxa da corrosão seja maior para os valores fixos da energia de RF no plasma de O_2 .

4.3 TAXA DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO ($a-C:H$) NO PLASMA DE O_2 E CF_4

Nós estudamos os filmes de carbono ($a-C:H$) obtidos sobre os substratos de Si de espessura 0,3 mm no plasma de CH_4 a uma pressão $P = 5,8$ mbar e RF = 100 kHz e atacados por plasma de O_2 a uma pressão $P = 8 \times 10^{-2}$ mbar e por plasma de CF_4 em uma pressão $P = 8 \times 10^{-2}$ mbar. As curvas características $T_{cor.}$ no plasma de O_2 e no plasma de CF_4 versus potência são apresentadas na fig. 16.

Podemos observar, que as taxas da corrosão dos filmes de carbono ($a-C:H$), obtidos nas mesmas condições, aumentam com o aumento da potência de 20 W a 90 W. Os filmes são

mais resistentes a corrosão no plasma de CF_4 que no plasma de O_2 : $T_{cor.}(\text{filme} - \text{O}_2) / T_{cor.}(\text{filme} - \text{CF}_4)$ encontra-se dentro do intervalo de 2,0 a 3,6.

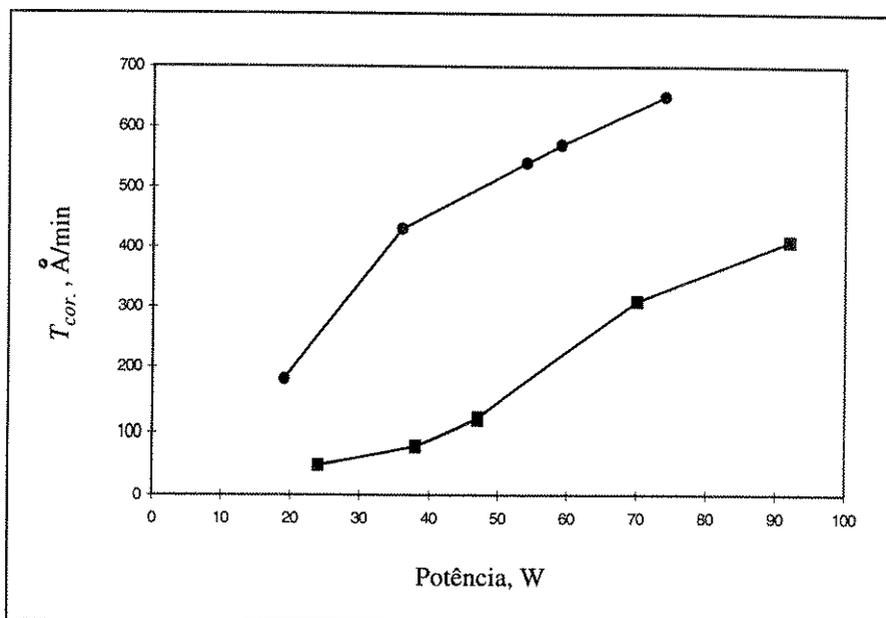


FIGURA 16. Taxa de corrosão do filme de carbono por plasma O_2 (-●-) e CF_4 (-■-). $P = 8,0 \times 10^{-2}$ mbar, $\text{RF} = 13,56$ MHz, espessura da lâmina de Si - 0,3 mm.

Provavelmente, esta seletividade é determinada pelos diferentes mecanismos da corrosão dos filmes ($\alpha\text{-C:H}$) no plasma de O_2 e CF_4 . Enquanto o oxigênio atômico - a principal espécie reativa no plasma de O_2 - ataca os filmes de carbono, formando as combinações voláteis CO , CO_2 e H_2O , os processos ocorridos no plasma de CF_4 são mais complexos devido à formação das várias espécies reativas, como por exemplo, CF_3 , CF_3^+ , F etc.

4.4 SELETIVIDADE DE CORROSÃO DOS FILMES DE CARBONO ($\alpha\text{-C:H}$) E DO FOTORRESISTE Az 5214

Para o cálculo das taxas de deposição dos filmes de carbono no plasma de CH_4 foi necessário saber a taxa de corrosão do fotorresiste no plasma de O_2 para nós escolhermos a potência e a duração do processo na obtenção do degrau h_o (veja p. 3.5.2). Esses valores foram obtidos experimentalmente e são mostradas na fig. 17 junto às taxas de corrosão dos filmes ($\alpha\text{-C:H}$).

As taxas de corrosão do fotorresiste Az 5214 e dos filmes (α -C:H) no plasma de CF_4 são mostradas na fig. 18.

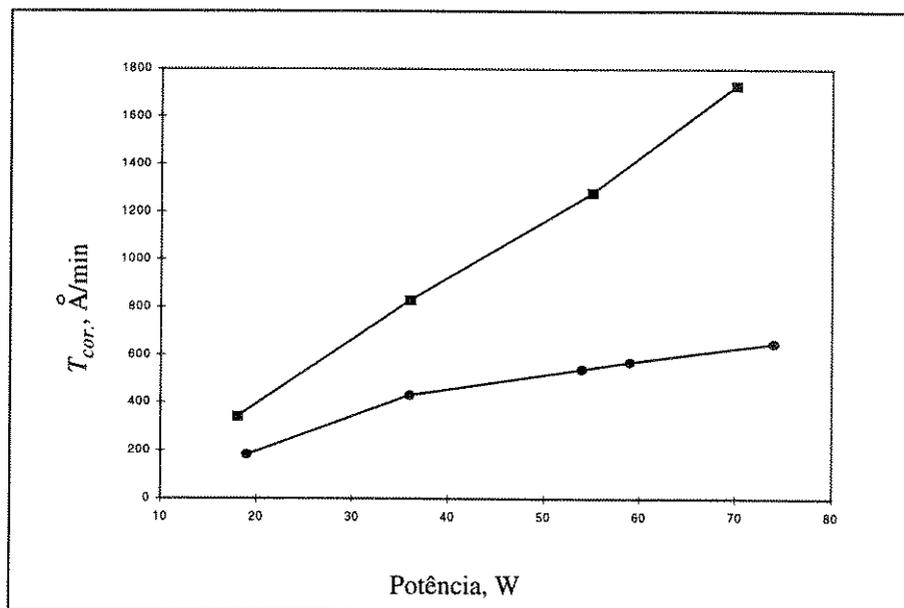


FIGURA 17. Taxas de corrosão do resiste Az 5214 (-■-) e filme de carbono (-●-) por plasma de O_2 . $P = 8,0 \times 10^{-2}$ mbar, RF = 13,56 MHz, espessura dos substratos de Si - 0,3 mm.

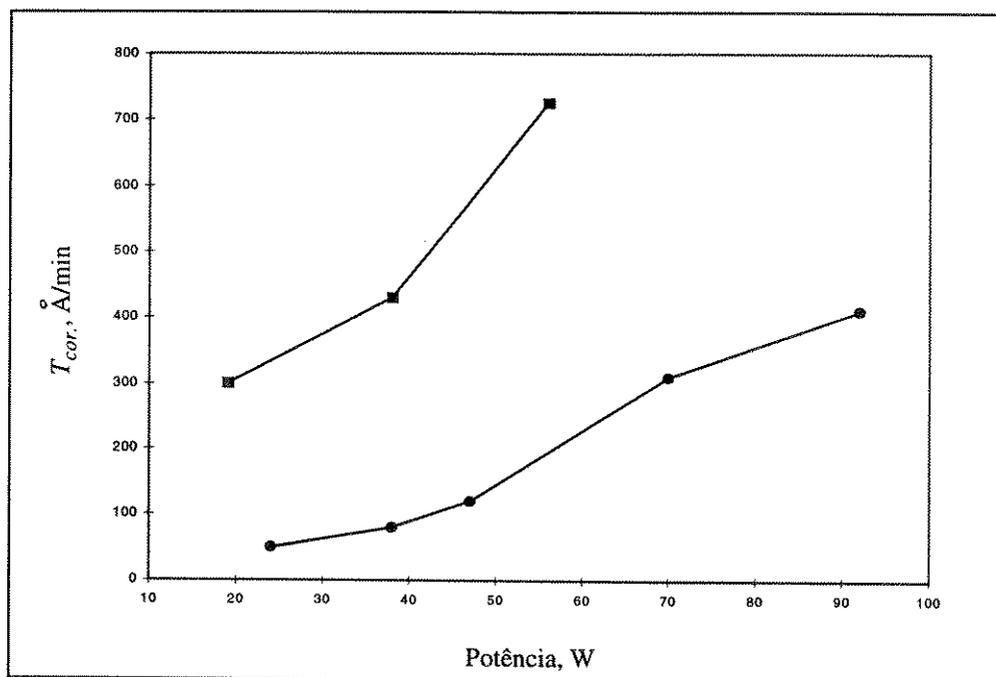


FIGURA 18. Taxas de corrosão do resiste Az 5214 (-■-) e filme de carbono (-●-) por plasma de CF_4 . $P = 8,0 \times 10^{-2}$ mbar, RF = 13,56 MHz, espessura dos substratos de Si - 0,3 mm.

Podemos constatar, que os filmes de carbono são mais resistentes a corrosão que o fotorresiste **Az 5214** tanto no plasma de O_2 quanto no plasma de CF_4 . Pois nós consideramos que a utilização dos filmes de carbono ($a-C:H$) como máscara para fabricação dos dispositivos (veja p. 4.6) será uma das principais áreas da sua aplicação, este resultado é importante, porque mostra a possibilidade de trabalhar com as máscaras mais finas na obtenção de estruturas com linhas menores do que $1 \mu m$.

4.5 TAXAS DE CORROSÃO DO Si e SiO_2 NO PLASMA DE CF_4

Para o cálculo das taxas da corrosão dos filmes de carbono no plasma de CF_4 foi necessário saber as taxas da corrosão do material do substrato (veja p. 3.5.3). Esses valores foram obtidos experimentalmente para os substratos de Si e SiO_2 de espessura 0,3 mm e são mostradas na fig. 19.

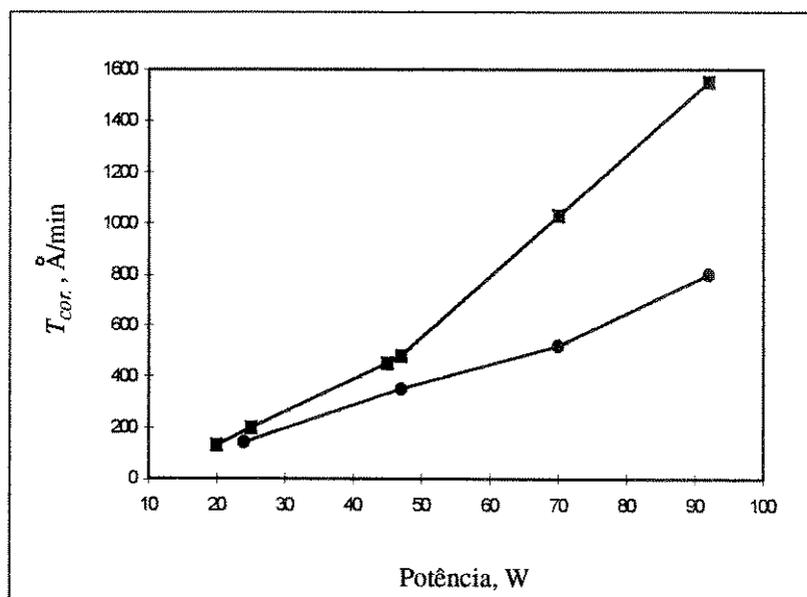


FIGURA 19. Taxas de corrosão do Si (-■-) e SiO_2 (-●-) por plasma de CF_4 . $P = 8,0 \times 10^{-2}$ mbar, RF = 13,56 MHz, espessura das lâminas - 0,3 mm.

4.6 ESTRUTURA DE TESTE

Para demonstrar a utilização dos filmes de carbono (α -C:H) como máscara, foi obtida pelo método *lift-off* uma estrutura sobre o substrato de Si de espessura 0,3 mm.

Nós usamos uma fotomáscara com os seguintes parâmetros: largura de linhas 1,0 μm , 1,5 μm e 3,0 μm com precisão - 0,1 μm ; sendo a distância entre as linhas igual a sua largura. Essa fotomáscara foi fabricada¹ através da técnica de litografia óptica. Na primeira etapa a imagem foi gravada² sobre o substrato de Si utilizando o fotorresiste Az 5214 (fig. 20.a). Na segunda etapa foi feita a deposição do filme de carbono (α -C:H) sobre essa imagem (fig. 20.b). Depois da remoção do fotorresiste por acetona (fig. 20.c), o substrato foi atacado por plasma de CF_4 durante 30 min. a uma pressão de $8,0 \times 10^{-2}$ mbar e potência 25 W (fig. 20.d). Sabendo as taxas de corrosão dos materiais para essas condições ($\sim 50 \text{ \AA}/\text{min}$. para o filme (α -C:H) (fig. 16) e $\sim 200 \text{ \AA}/\text{min}$. para o silício (fig. 19)), nós calculamos a profundidade das ranhuras, que atingiu $\sim 5500 \text{ \AA}$. Na etapa final o resto do filme de carbono (α -C:H) foi removido por plasma de O_2 (fig. 20.e) e foram feitas as fotografias³ da estrutura obtida (fig. 21, fig. 22, fig. 23).

As fotografias mostram a boa qualidade do perfil da estrutura: as paredes são verticais e as bordas das linhas e ranhuras não apresentam defeitos.

Para fazer uma análise quantitativa, foram calculados o período e a largura da imagem obtida. Estes dados e os parâmetros da fotomáscara são mostrados na tab. 1.

TABELA 1.

Figura	Período esperado, μm	Período obtido, μm	Largura da linha esperada, μm	Largura da linha obtida, μm
21	2,0	1,98	1,0	0,91
22	3,0	3,02	1,5	1,54
23	6,0	5,96	3,0	2,61

1. Na empresa PPM (Canadá).

2. No CPqD da TELEBRÁS.

3. No microscópio eletrônico no Laboratório de Óptica (IFGW).

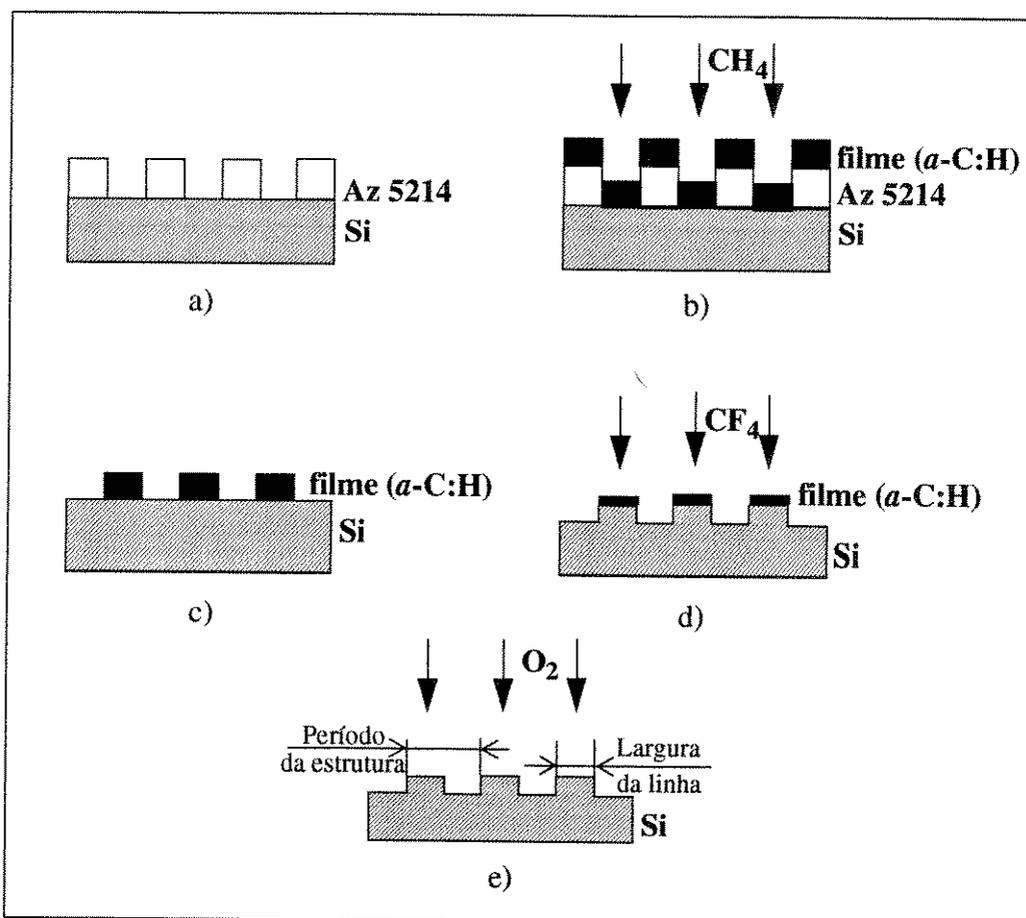


FIGURA 20. Obtenção da estrutura de teste sobre o substrato de Si: a) imagem na camada do fotorresiste, b) deposição do filme de carbono ($a\text{-C:H}$) sobre a máscara gravada, c) o substrato depois da remoção do fotorresiste por acetona, d) corrosão por plasma de CF_4 , e) estrutura final depois da limpeza no plasma de O_2 .

Geralmente a reprodutibilidade do período “linha-intervalo” das fotomáscaras é muito boa. Ela é determinada pelo posicionamento do feixe de luz no processo de fabricação da fotomáscara, e para a máscara usada deve ser igual ou menor que $0,05 \mu\text{m}$ (50nm). A análise dos dados da tabela mostra que a diferença entre o período esperado e período obtido encontra-se no intervalo de $0,02$ a $0,04 \mu\text{m}$ ($20\text{-}40 \text{nm}$).

Há dois processos que influenciam a reprodutibilidade das linhas:

a) corrosão excessiva (*overetching*) no processo da fabricação da fotomáscara (o erro é $\sim 0,1 \mu\text{m}$);

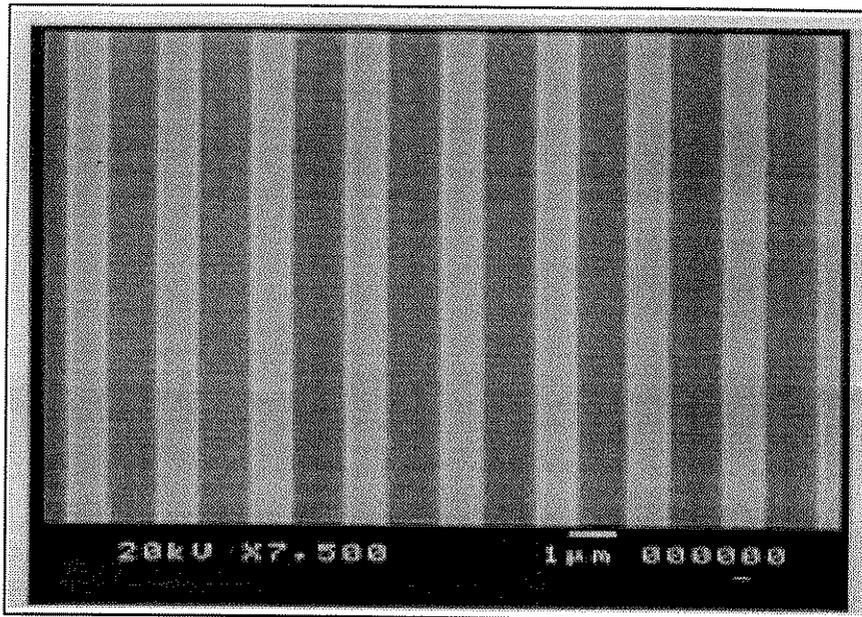


FIGURA 21. Estrutura com as linhas de 1,0 μm .

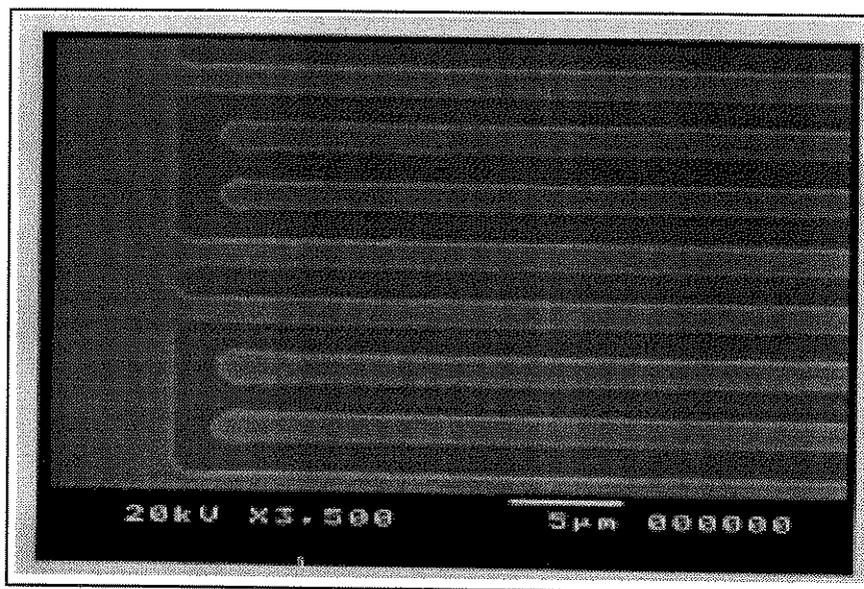


FIGURA 22. Estrutura com as linhas de 1,5 μm .

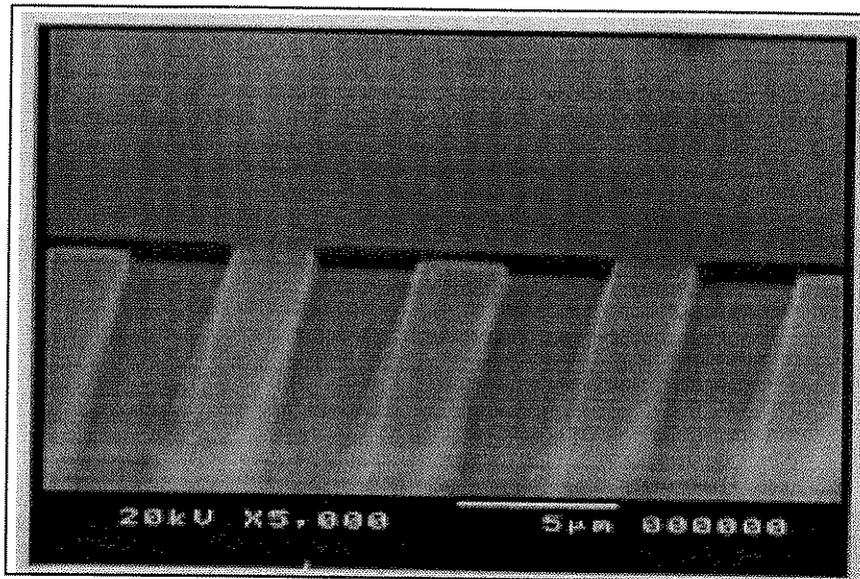


FIGURA 23. Estrutura com as linhas de 3,0 μm .

b) corrosão excessiva do Si por plasma de CF_4 que se torna um parâmetro crítico na obtenção das linhas mais finas que 1 μm .

Pelos dados da tabela as linhas foram obtidas com uma variação de 0,09 μm (para as linhas de 1 μm de largura) a 0,39 μm (para as linhas de 3,0 μm de largura).

CONCLUSÕES

Os processos de deposição e de corrosão dos filmes de carbono (*a-C:H*) foram caracterizados no intervalo das espessuras que são de maior interesse para a área da microeletrônica. Baseando-se nos resultados obtidos, podemos concluir que a técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma de RF em um reator de placas paralelas, utilizando como fonte gasosa o metano, permite obter com bastante precisão os filmes de carbono (*a-C:H*) de diferentes espessuras variando as condições do processo.

Devido a grande vantagem de se obter o filme em temperatura ambiente, torna-se desnecessário o recozimento térmico logo após a deposição, evitando dessa forma defeitos ou contaminações provocados pelos processos que envolvam as temperaturas elevadas.

Devido às suas características físicas, elétricas e químicas, os filmes finos de carbono (*a-C:H*) apresentam uma série de perspectivas de aplicação e de pesquisa. Dentro as mesmas podemos citar:

- desenvolvimento de processos para utilização dos filmes como máscaras devido a sua melhor resistência as corrosões úmidas e secas do que a apresentada pelo fotorresiste orgânico;
- estudo dos defeitos causados por implantação iônica nos processos de fabricação de dispositivos semicondutores;
- estudo dos processos de deposição, que eliminem ou diminuam o stress compressivo intrínseco para os filmes com espessura maior do que 5000 Å;
- estudo dos processos que envolvam a delaminação dos filmes;
- desenvolvimento de processos de fabricação de estruturas com múltiplas camadas.

Referências Bibliográficas

1. Nakahata, H.; Higaki, K.; Fujii, S.; Hachigo, A.; Kitabayashi, H.; Tanabe, K.; Seki, Y.; Shikata, S. Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. **1995**, 361.
2. Adler, E.L.; Solie, L. Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. **1995**, 341.
3. Shikata, S.; Nakahata, H.; Higaki, K.; Hachigo, A.; Fujimori, N.; Yamamoto, Y.; Sakairi, N.; Takahashi, Y. Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. **1993**, 277.
4. Nakahata, H.; Hachigo, A.; Higaki, K.; Fujii, S.; Shikata, S.; Fujimori, N. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. and Freq. Contr. **1995**, vol. UFFC- 42 (2), 362.
5. "Plasma Deposited Thin Films", Mort, J.; Jansen, F., Eds.; CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. **1986**.
6. Möller, W. Appl. Phys. **1993**, A 56, 527.
7. Bubbenzer, A.; Dischler, B.; Brandt, G.; Koidl, P. J. Appl. Phys. **1983**, 54, 4590.
8. Kakuchi, M.; Hikita, M.; Tamamura, T. Appl. Phys. Lett. **1986**, 48, 835.
9. Seth, J.; Babu, S.V.; Ralchenko, V.G.; Kononenko, T.V.; Ageev, V.P.; Strel'nitsky, V.E. Thin Solid Films. **1995**, 254, 92.
10. Tsai, H.-C.; Bogy, D.B. J. Vac. Sci. Technol. **1987**, 5, 3287.
11. Alves, M.A.R. "Deposição de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado (α -C:H) por Plasma de RF", tese de doutorado, Unicamp-Campinas, **1996**.
12. Alves, M.A.R.; Braga, E.S.; Cescato, L.; Frejlich, J. Vacuum. **1995**, 46, 1461.
13. Alves, M.A.R.; Braga, E.S.; Cescato, L.; Frejlich, J. Vacuum. **1996**, 47, 225.
14. Amorim, H.A.; Alves, M.A.R.; Braga, E.S.; Frejlich, J.; Cescato, L. Brazilian Journal of Chemical Engineering. **1995**, 12, 126.
15. Koretsky, M.D.; Reimer, J.A. J. Appl. Phys. **1992**, 72 (11), 5081.
16. Colombo, L.; Illuzi, F. Solid State Technol. **1990**, 33 (2), 95.
17. Choe, D.H.; Knapp, C.; Jacob, A. Solid State Technol. **1985**, 28 (3), 165.
18. Coburn, J.W.; Winters, H.F. J. Vac. Sci. Technol. **1979**, 16 (2), 391.
19. "Thin Film Processes", Vossen, J.L.; Kern, W., Eds.; Academic Press: New York-San Francisco-London. **1978**.
20. Spear, W.E. "Amorphous and Liquid Semiconductors", Stude, J.; Brenig, W., Eds.; Taylor & Francis, London. **1974**, 1.
21. Gottscho, R.A. Phys. World. **1993**, 6 (3), 39.
22. Flamm, D.L. Solid State Technol. **1991**, 34 (3), 47.
23. Lieberman, M.A.; Gottscho, R.A. "Physics of Thin Films", Francombe, M.; Vossen, J., Eds.; Academic Press: Orlando, FL, **1993**.
24. Flamm, D.L.; Herb, G.K. "Plasma Etching: An Introduction", Manos, D.M.; Flamm, D.L., Eds.; Academic Press: Orlando, FL. **1989**, pp. 64-71.
25. Vossen, J.L. J. Electrochem. Soc. **1979**, 126, 319.
26. "Introduction to Microlithography", Thompson, L.F.; Willson, C.G.; Bowden, M.J., Eds.; American Chemical Society, Washington, DC. **1994**, pp. 378- 408.
27. Chapman, B.N. "Glow Discharge Processes", Wiley: New York. **1980**.

28. Biehler, S. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54, 317.
29. Mutsukura, N.; Kobayashi, K.; Machi, Y. *J. Appl. Phys.* **1990**, 68, 2657.
30. Economou, D.J.; Evans, D.R.; Alkire, R.C. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135,756.
31. Flamm, D.L. *J. Vac. Sci. Technol.* **1986**, A 4, 729.
32. Donnelly, V.M.; Flamm, D.L. *J. Appl. Phys.* **1985**, 58, 2135.
33. Bruce, R.H. *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 7064.
34. Winters, H.F. "Plasma Chemistry III"; Topics in Current Chemistry Series 94; Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, **1980**; p. 69.
35. Bell, A.T. *Solid State Technol.* **1978**, 21 (4), 89.
36. McDaniel, E.W.; Cermak, V.; Dalgarno, A.; Ferguson, E.E.; Friedman, L. "Ion Molecule Reactions", Wiley: New York, **1970**.
37. Kondratiev, V.N. "Chemical Kinetics of Gas Reactions", Addison Wesley: Reading, MA, **1964**.
38. Carter, G.; Colligan, J.S. "Ion Bombardment of Solids", Elsevier: New York, **1969**.
39. Takagi, T. *J. Vac. Sci. Technol.* **1984**, A 2, 382.
40. Hess, D.W. *J. Vac. Sci. Technol.* **1990**, A 8, 1677.
41. Andersson, L.P.; Berg, S.; Norstrom, H.; Olaison, R.; Towta, S. *Thin Solid Films.* **1979**, 63, 155.
42. Catherine, Y.; Couderc, P. *Thin Solid Films.* **1986**, 144, 265.
43. Kobayashi, K.; Mutsukura, N.; Machi, Y. *Thin Solid Films.* **1988**, 158, 233.
44. Wagner, J.; Wild, C.; Pohl, F.; Koidl, P. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 106.
45. Mutsukura, N.; Inoue, S.; Machi, Y. *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 43.
46. Adams, N.G.; Smith, D.; Alge, E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 1778.
47. Kline, L.E.; Partlow, W.D.; Bies, W.E. *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 70.
48. Toyoda, H.; Kojima, H.; Sugai, H. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54, 1507.
49. Tachibana, K.; Mukai, T.; Yuuki, A.; Matsui, Y.; Harima, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, 29, 2156.
50. Kojima, H.; Toyoda, H.; Sugai, H. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1292.
51. Tachibana, K.; Nishida, M.; Harima, H.; Urano, Y. *J. Phys.* **1984**, D 17, 1727.
52. Studniarz, S.A.; Franklin, J.L. *J. Chem. Phys.* **1969**, 49, 2652.
53. Durden, D.A.; Kebarle, P.; Good, A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 805.
54. Kushler, M.J. *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 4763.
55. McCaughey, M.J.; Kushler, M.J. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54, 1642.
56. Winters, H.F.; Coburn, J.W.; Kay, E. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 4973.
57. Irving, S.M. *Solid State Technol.* **1971**, 14 (6), 47.
58. Battley, J.F. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 147.
59. Abe, H.; Sonobe, Y.; Enomoto, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1973**, 12, 154.
60. Horiike, Y.; Shibagaki, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, 15 (suppl.), 13.
61. Mogab, C.J.; Adams, A.C.; Flamm, D.L. *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 3796.
62. Winters, H.F. *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 5165.

63. Coburn, J.W.; Winters, H.F.; Chuang, T. J. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 3532.
64. Vora, H.; Moravec, T.J. *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 6151.
65. Angus, J.C.; Stultz, J.E.; Shiller, P.J.; McDonald, J.R.; Mirtich, M.J.; Domitz, S. *Thin Solid Films.* **1984**, 118, 311.
66. Lamb, J.D.; Woollam, J.A. *J. Appl. Phys.* **1985**, 57, 5420.
67. Zou, J.W.; Reichelt, K.; Schmidt, K.; Dischler, B. *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3914.
68. Bubenzer, A.; Dischler, B.; Nyaiesh, A. *Thin Solid Films.* **1982**, 91, 81.
69. Zou, J.W.; Schmidt, K.; Reichelt, K.; Dischler, B. *J. Appl. Phys.* **1990**, 67, 487.
70. Enke, K. *Thin Solid Films.* **1981**, 80, 227.
71. Holland, L.; Olja, S.M. *Thin Solid Films.* **1979**, 58, 107.
72. Berg, S.; Andersson, L.P. *Thin Solid Films.* **1979**, 58, 117.
73. Sah, R.E.; Dischler, B.; Bubenzer, A.; Koidl, P. *Appl. Phys. Lett.* **1985**, 46, 739.
74. Jochi, A.; Gangal, S.A.; Kulkarni, S.K. *J. Appl. Phys.* **1988**, 62, 6668.
75. Nyaiesh, A.R.; Holland, L. *Vacuum.* **1984**, 34, 523.
76. Robertson J. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1789.
77. Nadler, M.P.; Donovan, T.N.; Green, A.K. *Thin Solid Films.* **1984**, 116, 241.
78. Dischler, B.; Bubenzer, A.; Koidl, P. *Solid State Commun.* **1983**, 48, 195.
79. Lee, K.- R.; Baik, Y.- J.; Eun, K.- Y. *Diamond and Related Materials.* **1993**, 2, 218.
80. Weissmantel, C.; Bewilogua, K.; Breuer, K.; Dietrich, D.; Ebersbach, U.; Erler, H.- J.; Rau, B.; Reisse, G. *Thin Solid Films.* **1982**, 96, 31.
81. Fink, J.; Müller - Heinzerling, T.; Pfluger, J.; Schreerer, B.; Dischler, B.; Koidl, P.; Bubenzer, A.; Sah, R.E. *Phys. Rev., B* **1984**, 30, 4713.
82. Wesner, D.; Krummacher, S.; Carr, R.; Sham, T.K.; Strongin, M.; Eberhardt, W.; Weng, S.L.; Williams, G.; Howells, M.; Kampas, F.; Heald, S.; Smith, F.W. *Phys. Rev., B.* **1983**, 28, 2152.
83. Couderc, P.; Catherine, Y. *Thin Solid Films.* **1987**, 146, 93.
84. Vogel, M.; Stenzel, O.; Grünwald, W.; Barna, A. *Thin Solid Films.* **1992**, 209, 195.
85. Weissmantel, C.; Schürer, C.; Fröhlich, F.; Grau, P.; Lehmann, H. *Thin Solid Films.* **1979**, 61, L 5.
86. Grill, A.; Meyerson, B.; Patel, V. J. *Mater. Res.* **1988**, 3, 214.
87. Gille, G.; Rau, B. *Thin Solid Films.* **1984**, 120, 109.
88. Nir, D. *Thin Solid Films.* **1984**, 112, 41.
89. Matuda, N.; Baba, S.; Kinbara, A. *Thin Solid Films.* **1981**, 81, 301.
90. Iyer, S.B.; Harshavardhan, K.S.; Kumar, V. *Thin Solid Films.* **1995**, 256, 94.
91. Enke, K. *Thin Solid Films.* **1981**, 80, 227.
92. Hauert, R.; Patscheider, J.; Tobler, M.; Zehringer, R. *Surf. Sci.* **1993**, 292, 121.
93. Lee, J.H.; Kim, D.S.; Lee, Y.H.; Farouk, B. *Thin Solid Films.* **1996**, 280, 204.
94. Angus, J.C.; Jansen, F. J. *Vac. Sci. Technol. A.* **1988**, 6, 1778.
95. Gambino, R.G.; Thompson, J.A. *Solid State Commun.* **1980**, 34, 15.
96. Dishler, B., Bubenzer, A., Koidl, P. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 42, 636.

97. Angus, J.C. Thin Solid Films. **1992**, 216,126.

98. Anderson, L.P. Thin Solid Films. **1981**, 86, 193.