

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

"DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA RP/RTCVD
PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS
ISOLANTES E METÁLICOS"

Este trabalho foi aprovado para a defesa e eleição final da tese
defendida por MARLIO J. Couto
BONFIM e aprovada pela Comissão
Ju gadora em 03.08.92 -
Jacobus W. Swart
Orientador

AUTOR: Márlío J. Couto Bonfim

ORIENTADOR: Jacobus W. Swart

Jacobus W. Swart

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica da UNICAMP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Agosto de 1992

À minha companheira, Guida e aos
meus pais, Aurélio e Marlene

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Jacobus W. Swart, pela efetiva e constante orientação, dedicação e interesse durante este trabalho.

À minha companheira, Guida, pela paciência, apoio e carinho.

Ao Patrick Verdonck e ao Renato Franzin, pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao Rodrigo e ao Cristian, pela grande ajuda na montagem e caracterização do sistema.

Ao LPD-DFA-IFGW, pelas facilidades oferecidas na implementação do sistema.

Ao LSI da EPUSP, pela colaboração na aquisição de partes integrantes do sistema e pelo uso de suas facilidades de caracterização de filmes finos.

Ao LED-FEE, pelo uso do sistema de medida de espessura dos filmes.

Ao prof. Cisneiros do Laboratório de Óptica do IFGW, pelo uso do sistema de espectroscopia de infra-vermelho.

Aos colegas do "Lab. 39", Celso, Cris, Xandão, Ricardo, Juscelino, Augusto, Guilherme, Márcio, pelo companheirismo e ajuda no decorrer do trabalho.

Ao Laerte da oficina mecânica, pela dedicação e capricho na confecção das partes mecânicas do sistema.

A todo o pessoal do LPD, pela acolhida amiga.

Ao Jorge, do Centro de Comunicações da UNICAMP, pelos trabalhos de gravação e edição de vídeo.

À Janete, pela valiosa ajuda na editoração e impressão final do texto.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro das seguintes entidades:

FAPESP

CPqD - TELEBRÁS

FAEP - UNICAMP

UFPR

CAPES

RESUMO

A técnica de deposição de filmes finos por CVD (Chemical Vapor Deposition) é de grande interesse atual, especialmente na microeletrônica. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sistema RT/RPCVD (Rapid Thermal / Remote Plasma CVD) para deposição de filmes isolantes e metálicos, voltado para aplicações em micoreletrônica. O sistema possui alta versatibilidade, devido principalmente às características de aquecimento rápido e disponibilidade de plasma-remoto. A câmara de reação é isolada do meio ambiente através de uma antecâmara, o que torna o processo menos susceptível a contaminantes externos, bem como permite a automação da sequência de processo, entre outras vantagens. Um estudo preliminar da deposição de Óxido de Silício foi efetuado para caracterização e validação do equipamento. Foi avaliada a dependência do processo com as variáveis temperatura, tempo, pressão, fluxo de reagentes e potência de plasma. As características dos filmes obtidos foram determinadas a partir de medidas de espessura, uniformidade, espectroscopia de Infra Vermelho, microscopia óptica e eletrônica. Taxas de deposição entre 10 nm/min e 1000 nm/min foram obtidas em determinadas condições de processo, enquanto que a uniformidade de deposição situou-se entre 2% e 5%. A partir das análises por espectroscopia de Infra Vermelho, os filmes demonstraram estequiometria $\text{SiO}_{1,7-1,9}$, e baixa incorporação de outros elementos mesmo em deposições auxiliadas por plasma.

ABSTRACT

Thin film deposition by means of Chemical Vapor Deposition (CVD) has been of a great interest, specially in microelectronics. This work shows the development of a RT/RPCVD (Rapid Thermal / Remote Plasma CVD) systems for thin film deposition of dielectrics and metals, for use on microelectronics applications. It is a very flexible system because of its capabilities of Remote Plasma and Rapid Thermal Processing. It's reaction chamber is isolated from environment through a load-lock, making the process less susceptible to external contaminants and allowing automated loading, and other advantages. A preliminary study of Silicon Dioxide deposition was used to characterize and validate the system. The process dependency with temperature, time, pressure, flow of reactants and plasma power was evaluated. Film thickness and uniformity measurements, Infra Red spectroscopy, optical and electronics microscopy were performed to characterize the films. Deposition rates between 10 nm/min and 1000 nm/min were achieved in selected process conditions, while the uniformity of the film was from 2% to 5%. Film stoichiometry was $\text{Si}_{1,7-1,9}$ with low incorporation of strange elements, even under plasma assisted depositions.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1.1
1.1 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	1.1
1.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES POR CVD	1.2
1.3 TIPOS DE REATORES CVD	1.2
1.4 ESCOLHA DO TIPO DE REATOR E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO PROPOSTO	1.3
1.5 OBJETIVOS DO TRABALHO	1.5
1.6 ESTRUTURA DO TEXTO	1.5
2. TEORIA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR CVD	2.1
2.1 FUNDAMENTOS DE CVD TÉRMICO	2.1
2.1.1 Etapas envolvidas no processo CVD	2.1
2.1.2 Equilíbrio Químico	2.3
2.1.3 Modelamento de fluxo e cinética química	2.6
2.2 FUNDAMENTOS DO CVD ASSISTIDO POR PLASMA	2.12
2.2.1 Teoria de Plasmas	2.13
2.2.2 Formas de geração de Plasmas	2.15
2.2.3 Influência da frequência nas características do Plasma AC	2.16
2.2.4 Plasma Direto e Plasma Remoto	2.19
2.3 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SiO ₂	2.21
2.3.1 Características do SiO ₂ depositado por CVD	2.22
2.3.2 Processo de deposição de SiO ₂ por CVD	2.22
2.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE SiO ₂	2.24
2.4.1 Medidas físicas	2.24
2.4.2 Medidas Elétricas	2.25

3. PROJETO E CONSTRUÇÃO DO SISTEMA RP/RTCVD	3.1
3.1 CÂMARA DE REAÇÃO	3.2
3.1.1 Difusor de vácuo	3.5
3.2.2 Janela de quartzo	3.5
3.2.3 Suporte de amostras aquecido	3.6
3.1.4 Distribuição dos gases de entrada	3.7
3.1.5 Trilhos do porta amostras	3.8
3.2 ANTECÂMARA	3.8
3.3 PORTA AMOSTRAS	3.10
3.4 SISTEMA DE VÁCUO E CONTROLE DE PRESSÃO	3.14
3.4.1 Bombas de vácuo	3.15
3.4.2 Medidor de pressão	3.16
3.4.3 Válvula e controlador de pressão	3.17
3.5 SISTEMA DE GASES E CONTROLE DE FLUXOS	3.18
3.6 SISTEMA DE AQUECIMENTO E CONTROLE DE TEMPERATURA	3.20
3.6.1 Fontes de energia utilizadas	3.21
3.6.2 Suporte de amostras aquecido	3.25
3.6.3 Projeto e montagem do banco de lâmpadas	3.28
3.6.4 Medida de temperatura	3.30
3.6.5 Controlador de temperatura e temporizador	3.32
a) Sistema de controle analógico	3.34
b) Sistema de controle digital	3.37
3.7 GERADOR DE RF E CONTROLE DE POTÊNCIA DO PLASMA	3.40
3.8 MONTAGEM GERAL DO SISTEMA	3.43

4. CARACTERIZAÇÃO E TESTES DO SISTEMA	4.1
4.1 PRESSÃO	4.1
4.1.1 Pressão base na câmara	4.2
4.1.2 Taxa de vazamento do sistema	4.3
4.1.3 Calibração do medidor de pressão na câmara	4.4
4.1.4 Limites de fluxos, pressão e vazão da bomba	4.5
4.2 TEMPERATURA	4.6
4.2.1 Calibração e ajustes	4.6
4.2.2 Características finais de temperatura obtidas	4.8
4.2.3 Temporizador de processo	4.10
4.2.4 Determinação de uniformidade de temperatura	4.10
4.2.5 Melhorias futuras	4.12
4.2.6 Observações gerais do sistema de aquecimento	4.16
4.3 FLUXOS DE GASES	4.19
4.3.1 Calibração e ajustes dos controladores de fluxo de massa (MFC)	4.20
4.3.2 Uniformidade de fluxo de gases no interior da câmara	4.22
4.4 PLASMA	4.24
4.5 OUTROS TESTES EFETUADOS	4.25
4.5.1 Porta Amostras	4.25
4.5.2 Mecanismo de transporte do porta amostras	4.26
4.6 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA	4.27

5. ESTUDO DE UM PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE SiO_2	5.1
5.1 GASES UTILIZADOS E REAÇÕES ENVOLVIDAS	5.2
5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	5.4
5.3 MEDIDAS EFETUADAS NOS FILMES	5.5
5.3.1 Medidas de espessura, uniformidade e índice de refração	5.6
5.3.2 Medida de composição e presença de outros elementos	5.7
5.3.3 Cobertura de degraus	5.9
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	5.11
5.4.1 Deposição térmica	5.11
5.4.2 Deposição auxiliada por plasma	5.22
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	6.1
6.1 CONCLUSÕES	6.1
6.2 PERSPECTIVAS	6.4
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	R.1
ANEXOS	
A.1 CIRCUITO DE ACIONAMENTO DA VÁLVULA CÂMARA/ANTECÂMARA	A.1
A.2 CIRCUITO DO MECANISMO DE TRANSPORTE DE AMOSTRAS	A.2
A.3 CIRCUITO DE CONTROLE DE TEMPERATURA ANALÓGICO	A.4
A.4 CIRCUITO DE CONTROLE DE TEMPERATURA DIGITAL	A.7
A.5 CIRCUITO DO GERADOR DE RF	A.10

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Grande parte dos avanços tecnológicos atuais são devidos ao rápido desenvolvimento da microeletrônica nos últimos anos. A alta densidade de integração e maiores velocidades conseguidas, têm levado a constante redução de custos e aumento na capacidade e qualidade dos Circuitos Integrados. Estas melhorias estão diretamente ligadas ao desenvolvimento de novos equipamentos e materiais, que permitem o surgimento de novas técnicas de fabricação e novas estruturas.

1.1 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Entre as etapas fundamentais de fabricação de CI's está a deposição de filmes finos. São necessários desde filmes condutores e isolantes, até filmes semicondutores crescidos epitaxialmente. Basicamente três técnicas de deposição de filmes finos são utilizadas em microeletrônica: Evaporação Térmica, "Sputtering" e Deposição por Fase Vapor (CVD).

Na Evaporação Térmica, a fonte do material a ser depositado é aquecida até produzir vapores que vão condensar no substrato. O aquecimento da fonte pode ser obtido através de um filamento de metal refratário ou por feixe de elétrons. É utilizada na deposição de metais e isolantes, sendo inviável para deposição de materiais refratários.¹

A técnica de deposição por "Sputtering", utiliza um gás ionizado acelerado por um campo elétrico para produzir um vapor do material através de colisões gás-sólido. Necessita de altas potências de plasma para alcançar taxas de deposições aceitáveis. A energia fornecida ao plasma pode ser DC ou AC, sendo esta última utilizada para deposição de materiais isolantes. Pode-se depositar dielétricos, metais e ligas, e materiais refratários. Os filmes obtidos por estas técnicas resultam em uma estrutura amorfa ou policristalina.¹

1.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES POR CVD

Na técnica de deposição por CVD (Chemical Vapor Deposition), o filme sólido é formado a partir de reação de gases que contêm o elemento a ser depositado. Esta reação é basicamente promovida por temperatura e ocorre preferencialmente sobre o substrato a ser depositado, que é aquecido. Podem ser crescidos filmes amorfos, policristalinos ou monocristalinos (epitaxiais), dependendo das condições de deposição.

A deposição de filmes finos por CVD vem sendo largamente utilizada em várias etapas do processamento de CI's, devido às vantagens apresentadas com relação às outras técnicas. Dentre estas vantagens encontra-se a boa cobertura de degrau, alta taxa de deposição, fácil controle da estequiometria do filme, ausência de radiação ionizante (CVD térmico), deposição seletiva, crescimento de camadas epitaxiais e deposição de refratários a baixas temperaturas.^{1,2}

1.3 TIPOS DE REATORES CVD

Entre os sistemas desenvolvidos temos:

- CVD Térmico: energia térmica é fornecida aos reagentes gasosos para deposição do filme sólido;
- RTCVD (Rapid Thermal CVD): CVD térmico com rápido aquecimento/resfriamento do substrato.
- PECVD (Plasma Enhanced CVD): a reação de deposição é auxiliada por plasma na região do substrato;
- RPCVD (Remote Plasma CVD): os gases são ionizados em uma região distante do substrato;
- PCVD (Photo CVD): o substrato é exposto a fótons provenientes de laser ou fonte de UV, auxiliando a reação;

O CVD Térmico pode ainda ser classificado como APCVD (pressão atmosférica) e LPCVD (baixa pressão). O uso de baixa pressão tem como motivação principal o aumento no coeficiente de difusão dos reagentes, levando a uma

melhor cobertura de degraus, maior uniformidade de deposição e menor consumo de reagentes.²

Quanto ao tipo de câmara de deposição, esta pode ter paredes quentes (hot wall) ou frias (cold wall) e capacidade de processar uma (single wafer) ou várias lâminas (batch) por vez. No sistema parede quente, a reação de deposição ocorre também nas paredes do reator, havendo maior perda de reagentes e necessidade de limpeza frequente.

Apesar do reator tipo "batch" apresentar em geral maior capacidade de produção (lâminas/hora) que o tipo lâmina única, existe uma tendência atual em se utilizar reatores parede fria-lâmina única, devido a maior controlabilidade obtida. O sensoreamento "in situ" possível nesses sistemas, melhora consideravelmente sua reprodutibilidade. O tamanho e custo de sistemas com parede quente e várias lâminas, aumenta sensivelmente com o incremento no diâmetro das lâminas de processo, favorecendo a opção por sistemas de parede fria e lâmina única.³

1.4 ESCOLHA DO TIPO DE REATOR E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO PROPOSTO

O sistema proposto tem por finalidade a pesquisa de processos de obtenção de filmes finos de vários materiais, visando a otimização de suas características para cada caso tratado. Assim sendo, tomamos como parâmetro fundamental no desenvolvimento do sistema a sua alta versatilidade.

Optamos por um reator do tipo lâmina única, pois neste caso é fundamental a controlabilidade das características do sistema, não sendo necessária alta produtividade. Quanto às paredes do reator, foi escolhido o tipo parede fria pelo menor consumo de reagentes, baixa contaminação por partículas, menor frequência de limpeza e facilidade de adaptação à uma antecâmara.⁴

A escolha por um sistema com características RP/RT (Plasma remoto/aquecimento rápido), levou em conta a possibilidade de se obter determinadas características peculiares de processo não disponíveis em sistemas CVD convencionais:

- Aquecimento rápido do substrato (RT): permite um controle do tempo de processamento através da temperatura, uma vez estabelecidos fluxos de gases e pressão. Em sistemas convencionais, o tempo de processo é normalmente determinado pelo fluxo de reagentes no interior da câmara. O controle do processo por temperatura leva a uma maior estabilidade e repetibilidade do processo, podendo-se atingir em poucos segundos a temperatura final do substrato, minimizando o pacote térmico³ (energia térmica total gasta com o processo). Além disso permite o recozimento do filme depositado "in situ", após sua deposição, possibilitando também o tratamento térmico rápido de dopantes implantados para formação de junções rasas. Materiais compostos que sofrem degradação superficial a altas temperaturas e longos períodos, sofrem menor degradação se utilizados por curtos períodos.⁵
- Plasma remoto (RP): permite a ionização de um ou mais gases do processo independente dos demais, em região afastada do substrato. A ionização de parte dos reagentes, permite um aumento significativo na taxa de deposição, podendo-se reduzir consideravelmente a temperatura e/ou tempo de processo. Devido ao plasma estar localizado em região afastada do substrato, este não sofre os danos provocados pelo bombardeamento dos íons, o que acontece em sistemas PECVD.⁶ Tem-se observado que a estequiometria dos filmes isolantes (SiO_2 , Si_3N_4 , SiN_xO_y) depositados por plasma remoto, é praticamente a mesma obtida por filmes crescidos termicamente.⁶⁻¹⁰ Estas características viabilizam a fabricação de estruturas MIS (metal-isolante-semicondutor) de alta qualidade a baixas temperaturas.⁷ Novas técnicas de limpeza "in situ" do substrato por plasma remoto e aquecimento rápido, antes da deposição, têm permitido alta qualidade na interface filme/substrato.¹⁶⁻¹⁸

Além dessas características, a configuração adotada opera em baixa pressão e possui antecâmara para introdução de amostras. O processamento em baixa pressão permite uma boa cobertura de degraus em pequenas estruturas^{1,2}, enquanto que a antecâmara isola a câmara de reação do ambiente, permitindo maior pureza do processo e menor tempo de carga da amostra.

A motivação do trabalho proposto baseia-se nos seguintes pontos:

- A crescente utilização da técnica CVD na deposição de filmes finos de isolantes, semicondutores e metais (W, Silicetos, Al, Cu e outros) na fabricação de Circuitos Integrados¹⁹;
- As várias vantagens de um sistema RTCVD e RP/RTCVD como demonstrado por publicações recentes^{3, 5-18};
- O alto custo de equipamentos comerciais equivalentes;
- Um sistema bastante flexível quanto ao controle de temperatura, opção de plasma remoto, vários gases de processo, uso de antecâmara, é muito atrativo do ponto de vista de pesquisa em processos de deposição, entre outras aplicações. Esta flexibilidade normalmente não é encontrada em sistemas comerciais, projetados para produção em larga escala de Circuitos Integrados.

1.5 OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos propostos neste trabalho são:

- Projetar e construir um sistema RP/RTCVD bastante flexível para deposição de filmes finos de diversos materiais, como justificado no item 1.4.
- Caracterizar o sistema quanto aos parâmetros de controle do processo: temperatura, pressão, fluxo de gases e potência de plasma.
- Caracterizar o sistema como um todo e demonstrar sua funcionalidade pelo estudo de um processo de deposição de filmes de SiO₂.

1.6 ESTRUTURA DO TEXTO

No capítulo 2 apresentamos uma introdução teórica do crescimento de

filmes por técnica CVD, analisando as etapas envolvidas no crescimento do filme, cinética dos gases e reações, e modelamento do processo. Também são apresentados fundamentos do CVD assistido por plasma e suas modalidades, assim como processos de deposição e caracterização de filmes de SiO₂.

O capítulo 3 versa sobre o projeto e construção do sistema proposto, analisando em detalhe as principais partes do sistema, incluindo dimensionamento e premissas para obtenção dos resultados desejados.

O capítulo 4 descreve a caracterização, calibração e testes efetuados no sistema, bem como os métodos utilizados para tal.

No capítulo 5 apresentamos um estudo experimental de um processo de deposição de filmes de Óxido de Silício utilizando o sistema proposto. Esse estudo envolve uma varredura em todas as condições de deposição do processo, bem como análise de parâmetros físicos e químicos do filme obtido.

No capítulo 6 apresentamos as conclusões obtidas com o trabalho, e perspectivas de uso e melhorias futuras do sistema.

CAPÍTULO 2

2. TEORIA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR CVD

2.1 FUNDAMENTOS DE CVD TÉRMICO

O processo de deposição de filmes finos por fase vapor (CVD) consiste na reação de uma ou mais espécies gasosas sobre uma superfície sólida, tendo como subproduto um material em fase sólida. A superfície sólida (substrato) é aquecida a uma temperatura tal que provoque a reação e consequente deposição do filme sólido. O restante dos subprodutos gasosos são levados para fora do substrato.

2.1.1 Etapas envolvidas no processo CVD

Uma vez que os reagentes gasosos atingem o substrato, podem ser refletidos ou adsorvidos ao mesmo. Considerando as moléculas adsorvidas, temos os seguintes passos no processo de formação do filme sólido:

- 1-Transporte dos reagentes gasosos para a superfície
- 2-Absorção ou quimissorção das espécies na superfície
- 3-Reação heterogênea superficial catalizada pela superfície
- 4-Dessorção dos subprodutos gasosos da reação
- 5-Transporte dos subprodutos para fora da superfície

A Fig. 2.1 ilustra o processo de formação de um filme de Silício a partir da reação de pirólise da Silana (SiH_4)². Inicialmente o gás SiH_4 à temperatura ambiente é introduzido na câmara de reação, havendo um fluxo no sentido indicado pela seta. Ao encontrar a superfície sólida aquecida (substrato), sofre a seguinte reação de pirólise :

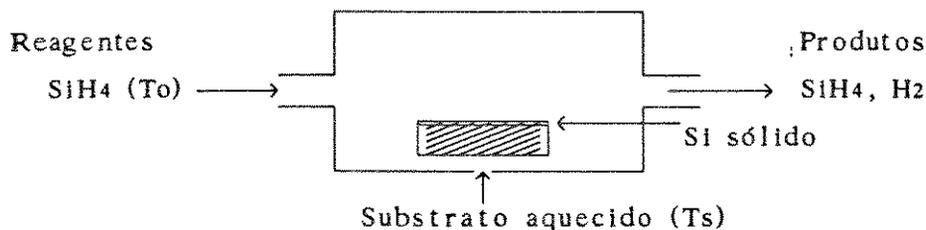
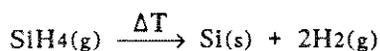


Fig. 2.1 Esquema de um Reator CVD de fluxo aberto



O Si sólido é então depositado na superfície aquecida, formando um filme cuja espessura cresce com o tempo, até que seja interrompido o fluxo de reagentes ou reduzida a temperatura. O gás na câmara está em estado de quase-equilíbrio nas regiões afastadas do substrato aquecido, e em forte desequilíbrio na região próxima a este. A mudança de uma condição para outra, ocorre em uma região denominada "camada estagnante", onde a temperatura, velocidade e concentração das espécies variam rapidamente. O comportamento dessa camada estagnante é determinado pelas propriedades de transporte dos gases (viscosidade, condutividade térmica) e pela cinética da fase gasosa e coeficientes de difusão envolvidos.

Na análise das reações envolvidas, é importante reconhecer o tempo de ocorrência dos vários processos. O processo mais lento irá controlar a taxa de reação e todos eles dependem da natureza e condições da fase gasosa e do substrato.

Vários tipos de reação química podem ocorrer na deposição por CVD, dependendo da natureza e densidade dos reagentes, temperaturas e pressões envolvidas, presença de outras fontes de energia (plasma, UV), etc. As reações podem ser:

- Decomposição: $\text{AB}(\text{g}) \xrightarrow{\Delta E} \text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{g})$
- Redução: $\text{AB}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta E} \text{A}(\text{s}) + \text{HB}(\text{g})$
- Oxidação: $\text{AB}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta E} \text{AO}_2(\text{s}) + \text{B}(\text{g})$
- Hidrólise: $\text{AB}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta E} \text{AO}(\text{s}) + \text{HB}(\text{g}) + \text{CO}$
- Nitretação: $\text{AB}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \xrightarrow{\Delta E} \text{AN}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$
- Desproporção: $2\text{AB}(\text{g}) \xrightarrow{\Delta E} \text{A}(\text{s}) + \text{AB}_2(\text{g})$
- Síntese: $\text{AB}(\text{g}) + \text{CD}(\text{g}) \xrightarrow{\Delta E} \text{AC}(\text{s}) + \text{BD}(\text{g})$

As condições essenciais de qualquer sistema CVD que devem ser conhecidas são:

- Natureza do filme sólido, dados reagentes
- Taxa de deposição do filme sólido
- Uniformidade de deposição em toda superfície de interesse
- Morfologia do filme sólido

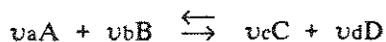
A caracterização de um sistema CVD deve levar em conta os vários parâmetros de processo (temperatura, pressão, fluxo de reagentes) para obtenção dessas condições.

2.1.2 Equilíbrio Químico

Apesar do processo CVD envolver mudanças rápidas nos reagentes, é usual examinar os casos limites das reações considerando tempo suficiente para haver o equilíbrio, como forma de prever as características do filme depositado. Para tal é analisado o estado final de equilíbrio das reações envolvidas, que depende da composição inicial dos reagentes e da temperatura e pressão finais.

Tendo como base a "Lei de Ação das Massas"²⁰, faremos considerações sobre o equilíbrio químico. Esta lei afirma que a taxa de reação é proporcional às massas ativas dos reagentes. A massa ativa para uma mistura de gases ideais é representada pela densidade de cada um dos reagentes, ou pela pressão parcial dos mesmos, para uma dada temperatura.

Tomando uma reação típica:



da "Lei de Ação de Massas" temos:

$$\frac{(p_c)^{\nu_c} (p_d)^{\nu_d}}{(p_a)^{\nu_a} (p_b)^{\nu_b}} = K_p (T) \quad (1)$$

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

É comum em sistemas CVD termos um gás inerte adicionado aos reagentes ou termos um dos reagentes em excesso. Para analisar esta situação, reescrevemos a pressão parcial vista na equação (1) como:

$$p_a = \frac{n_a}{n} p$$

sendo n_a o número de moles da espécie a , n o número total de moles e p a pressão total do sistema. A equação (1) fica:

$$K_p = \frac{(n_c)^{v_c} (n_d)^{v_d}}{(n_a)^{v_a} (n_b)^{v_b}} \left(\frac{p}{n} \right)^{\Delta v} \quad (2)$$

onde:

$$\Delta v = (v_c + v_d) - (v_a + v_b)$$

Se Δv é positivo, ou seja, existem mais moléculas no lado direito da equação de reação, a adição de um gás inerte, mantendo constante a pressão, resultará em um aumento de n , que deve ser compensado por uma redução em n_a e n_b . Ou seja, a reação tenderá para a direita. Para um Δv negativo, ocorre o efeito inverso. O excesso de um dos reagentes provoca o mesmo efeito.

Quando é considerada uma reação heterogênea (formação de produto sólido no substrato), a pressão parcial tomada na equação (1) é somente a dos reagentes gasosos. Neste caso o produto sólido formado permanece em equilíbrio, independente da pressão dos outros reagentes gasosos, desde que não seja ultrapassado o seu ponto de fusão.

A constante de equilíbrio K_p para cada reação em função da temperatura pode ser determinada experimentalmente. Outra forma de se obter K_p é através da mudança na energia livre da reação, pela relação²⁰:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta F^0}{RT}} \quad (3)$$

onde R é a constante dos gases, ΔF^0 é a diferença entre as energias livres dos produtos e reagentes da reação, tendo valores tabelados determinados experimentalmente, em função da temperatura. O valor dessa energia para elementos simples é por definição zero.

Quando analisamos reações com múltiplas espécies, especialmente em altas temperaturas, o problema torna-se cada vez mais complexo, podendo-se calcular as pressões parciais das espécies apenas por métodos numéricos aproximados. A precisão do método fica limitada à escolha correta das espécies significativas envolvidas, assim como quais fases serão formadas, o que nem sempre é possível.

Para esses casos de reações mais complexas, um novo método foi desenvolvido para cálculo das densidades de espécies em equilíbrio termodinâmico, sem limite para o número de espécies.

Das leis da termodinâmica²¹, é sabido que um sistema está em equilíbrio quando a Energia Livre de Gibbs tem um valor mínimo. Assim sendo é suficiente expressar a Energia Livre de Gibbs (G) em função dos parâmetros da reação e minimizar a função. A Energia Livre de Gibbs pode ser expressa como²²:

$$G = \sum_{i=1}^m \left(n_i(g) \Delta F_{fi}^{\circ}(g) + RT \ln P + RT \ln \frac{n_i(g)}{N(g)} \right) + \sum_{i=1}^s n_i(c) \Delta F_{fi}^{\circ}(c) \quad (4)$$

onde:

m = número de espécies gasosas

s = número de espécies sólidas

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

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

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

$\Delta F_{fi}^{\circ}(g)$ = energia livre de formação das espécies gasosas i

$\Delta F_{fi}^{\circ}(c)$ = energia livre de formação das espécies sólidas i

P = pressão total

T = temperatura

R = constante universal dos gases

Os valores de n_i 's que minimizem G devem ser encontrados, mantendo-se constante o número de átomos de cada elemento (mantendo o balanço de massas). O balanço de massas pode ser obtido da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij}(g) n_i(g) + \sum_{i=1}^s a_{ij}(c) n_i(c) = b_j \quad (j=1, 2, \dots, q) \quad (5)$$

onde:

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

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

b_j = número de moles do elemento j na mistura original

q = número de elementos do sistema

A determinação do estado de equilíbrio dos reagentes considerando o equilíbrio termodinâmico, é encontrada então pela minimização da função G , respeitando as restrições do balanço de massas imposta pela equação (5). Esta minimização é feita utilizando-se técnicas de métodos numéricos²².

Esta técnica apresenta-se de grande valor por considerar sistemas completos, sem desprezar nenhuma das espécies presentes. Pode-se assim identificar todas as espécies potencialmente importantes num dado sistema.

2.1.3 Modelamento de fluxo e cinética química

Em um sistema CVD prático, é necessário analisarmos as reações considerando não uniformidades de fluxos de gases e temperatura. Deve-se também considerar as reações superficiais que levarão a formação do filme sólido, chamadas reações heterogêneas. Pode também existir a formação de produto sólido na fase gasosa, sob forma de pequenas partículas, o que denomina-se de reação homogênea.

Em algumas situações especiais é possível avaliar o fenômeno da deposição fazendo uso apenas do equilíbrio químico, mas em geral faz-se necessário considerações de cinética química, para uma representação mais acurada do processo.

Duas situações distintas ocorrem em sistemas CVD, relacionadas ao processo limitante da deposição. Uma delas ocorre quando temos baixas pressões (altos coeficientes de difusão) e baixas temperaturas de substrato, quando então há um grande fluxo de reagentes chegando à superfície reagindo lentamente devido a baixa temperatura. Existe então uma grande quantidade de reagentes que chegam à superfície e não são consumidos. Nestas condições temos o regime de deposição "controlado por reação superficial", onde a taxa de deposição é

principalmente controlada pela temperatura do substrato, tendo pouca importância o que ocorre no interior do gás.

No outro extremo, temos altas pressões (baixos coeficientes de difusão) e altas temperaturas de substrato. Nessas condições todo reagente que chega ao substrato é consumido rapidamente formando o filme sólido, devido à alta temperatura presente. A baixa difusividade dos gases causada pela alta pressão, é então o limitante da chegada de reagentes à superfície e da saída dos subprodutos gasosos da superfície para o meio. Como o processo de difusão nos gases é pouco dependente da temperatura (comparado à dependência com a pressão), este regime de deposição é denominado "controlado por transporte de massa", tendo a temperatura do substrato uma menor influência na taxa de deposição do filme.

Na Fig. 2.2 podemos observar o comportamento típico da temperatura na taxa de deposição em um sistema CVD, para uma dada pressão, tendo presente os dois regimes de deposição.

Para analisarmos os fenômenos de difusão de reagentes gasosos para o substrato, é essencial conhecermos o comportamento dinâmico dos fluidos²³. Particularmente temos o conceito já descrito anteriormente de "camada estagnante", como sendo uma região próxima ao substrato onde as condições de velocidade, temperatura e concentração de reagentes sofrem mudanças significativas.

Quando um fluido escoia paralelamente a uma superfície sólida, a sua velocidade na superfície é zero. A região na qual a velocidade do fluido muda de seu valor nominal para o valor zero na superfície, é então denominada de "camada estagnante". A Fig. 2.3 ilustra este fenômeno.

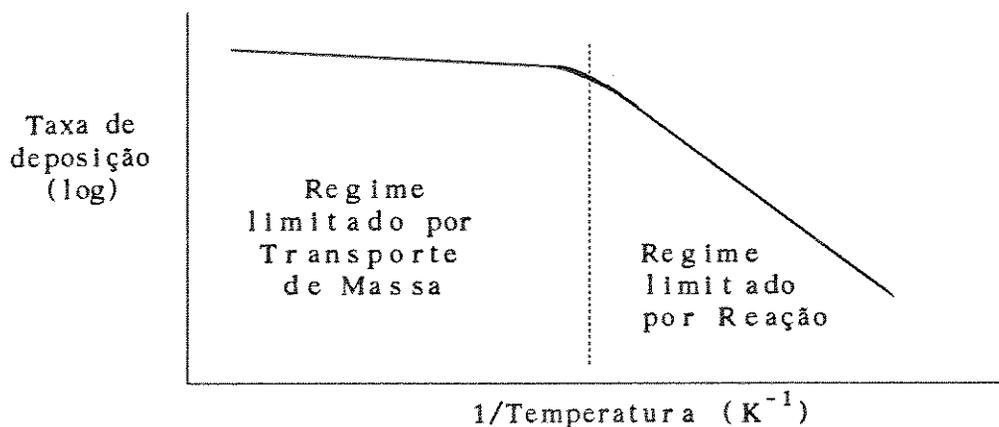


Fig. 2.2 Dependência da taxa de deposição com a temperatura.

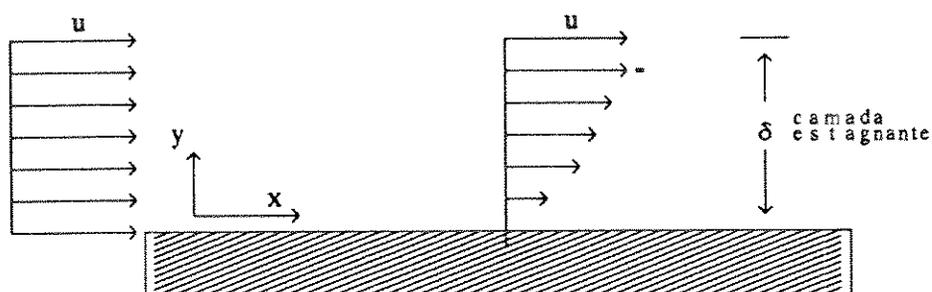


Fig. 2.3 Ilustração da camada estagnante de um fluido escoando sobre uma superfície sólida.

Para fluxos de alta velocidade, a espessura da camada de transição, δ , é bem pequena e pode ser aproximada por²³:

$$\delta = \sqrt{\frac{x}{Re}} \quad (6)$$

onde:

$$Re = \frac{\rho u x}{\mu} \quad (\text{número de Reynolds})$$

ρ = densidade de massa do fluido

u = velocidade do fluxo

x = distância na direção do fluxo

μ = viscosidade do fluido

Regiões de transição similares existem para temperatura e concentração de espécies.

Tomando uma mistura ideal de gases e analisando a camada estagnante da concentração de reagentes, temos que a difusão das espécies i do corpo do gás para a superfície sólida é governada pela Lei de Fick²⁰:

$$J = D \frac{d\rho}{dy} \quad (7)$$

onde:

J = fluxo de massa

D = coeficiente de difusão das espécies i

ρ = densidade local das espécies i

y = distância perpendicular à superfície sólida

Expressando J em termos de gradiente de pressão, a partir da lei dos gases perfeitos, $\rho = p/RT$, e assumindo que a pressão varia linearmente através da camada estagnante, temos:

$$J = \frac{D}{RT} \frac{\Delta p}{\Delta y} = \frac{D}{RT} \frac{(p_b - p_s)}{\delta} \quad (8)$$

onde:

p_b = pressão parcial das espécies i no gás

p_s = pressão parcial das espécies i na superfície sólida

δ = espessura total da camada estagnante

Quando a deposição é controlada por transporte de massa, da equação (8) vemos que variações na espessura da camada estagnante, δ , influenciam o fluxo de massa devido à difusão das espécies, e consequentemente a taxa de deposição. Quanto menor o δ , maior a taxa de deposição. Na prática, normalmente há variação na espessura da camada estagnante ao longo do substrato (distância x na eq. (6)). Para compensar essa variação, pode-se aumentar a velocidade do gás ao longo do substrato, pela redução na secção transversal perpendicular ao sentido do fluxo. Isso provoca um aumento no número de Reynolds, compensando a variação de δ ao longo de x .

Ao atravessarem a camada estagnante, as espécies reagentes podem ser criadas ou destruídas devido às reações químicas próximas à superfície aquecida (reação homogênea na fase gasosa). As espécies reagentes que conseguirem atingir o substrato, podem então ser adsorvidas e decompostas, formando o filme sólido (reação heterogênea no substrato). Uma forma de descrever este fenômeno é em termos do coeficiente de transferência de massa. Podemos expressar então o fluxo de massa que chega ao substrato como:

$$J = \frac{k_D}{RT} (p_s - p_{eq}) \quad (9)$$

onde p_{eq} é a pressão parcial das espécies i que estão em equilíbrio à temperatura do substrato, e k_D é o coeficiente de transferência de massa.

Para situações controladas por transporte de massa, a equação (8)

mostra que a diferença de pressão das espécies i entre o meio gasoso e o substrato, é a responsável pelo fluxo de massa para a superfície. Para situações controladas por reação superficial, temos na equação (9) $p_s > p_{eq}$, havendo mais moléculas de reagentes disponíveis na superfície do que as que podem reagir.

Para descrever com precisão o processo CVD, devemos desenvolver um sistema de equações englobando todos os fenômenos envolvidos. Isso inclui uma representação apropriada das reações que ocorrem na fase gasosa, da cinética na superfície, e da dinâmica da mistura dos gases reagentes.

Uma vez conhecidas determinadas características de um particular sistema CVD, é possível determinar com razoável precisão a taxa de deposição do filme sólido para várias condições de processo. É sabido que a taxa das reações químicas envolvidas no processo tem uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius, ou seja, uma variação exponencial (eq. (3)). O grau de variação de cada reação no regime limitado por reação superficial, depende da energia de ativação envolvida. Valores de energia de ativação para as reações mais usuais são conhecidos², podendo também serem determinados experimentalmente, a partir da inclinação da curva de taxa de deposição em função da temperatura.

A relação da taxa de deposição com a pressão parcial dos reagentes envolvidos, pode tomar várias formas dependendo do sistema em questão. Normalmente é tomada uma curva de calibração para cada sistema, parâmetros de processo e tipos de reagentes em particular.

Quando se opera um sistema em regime limitado por reação superficial, pode-se determinar a taxa de deposição do filme sólido a partir da seguinte relação:

$$R = K_s p_a^x p_b^y p_c^z e^{\left(\frac{-E_a}{KT}\right)} \quad (10)$$

onde:

R = taxa de deposição

K_s = constante do sistema determinada experimentalmente

p_a, p_b, p_c = pressões parciais dos reagentes envolvidos

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

Ea = energia de ativação da reação

K = constante de Boltzman

T = temperatura em Kelvin

Para operação em regime limitado por transporte de massa, essa equação perde a validade, pois a taxa de crescimento do filme passa a não mais depender da reação na superfície, mas da difusão dos reagentes através da camada estagnada até a superfície.

Quando se tem fixadas as pressões parciais dos reagentes, a equação (10) pode ser reduzida a:

$$R = K_{sp} e^{\left(\frac{-E_a}{KT}\right)} \quad (11)$$

sendo Ksp a nova constante do sistema que incorpora o efeito das pressões parciais dos reagentes.

A título de exemplificação, consideramos a deposição de Tungstênio a partir da reação $WF_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HF$. Segundo Broadbent²⁴, a taxa de deposição de W pode ser descrita como:

$$R_W = K_s p_{WF_6}^0 p_{H_2}^{1/2} e^{\left(\frac{-E_a}{KT}\right)}$$

onde Ks é uma constante do sistema determinada experimentalmente. Observamos que a pressão parcial de WF6 não tem influência na taxa de deposição, enquanto que a pressão parcial de H2 altera a taxa com a potência 1/2. Esse comportamento do H2 é coerente com o que foi descrito pela "Lei de Ação das Massas", a partir da equação (2). O valor de Δv para a reação é:

$$\Delta v = (v_c + v_d) - (v_a + v_b) = (0 + 6) - (3 + 1) = 2$$

Aumentar a pressão parcial de H2, equivale a adicionar um gás inerte à reação. Sendo Δv > 0, este aumento provoca uma tendência da reação para o lado dos produtos (lado direito), resultando numa maior taxa de deposição de W sólido.

O valor da energia de ativação da reação é conhecido, estando em torno de 0.7eV.

Essa equação tem validade limitada para pressões parciais de WF_6 acima de determinado valor, pois para $p_{WF_6} = 0$ não há deposição de Tungstênio. Isso pode ser melhor observado na Fig 2.3.1.³⁷

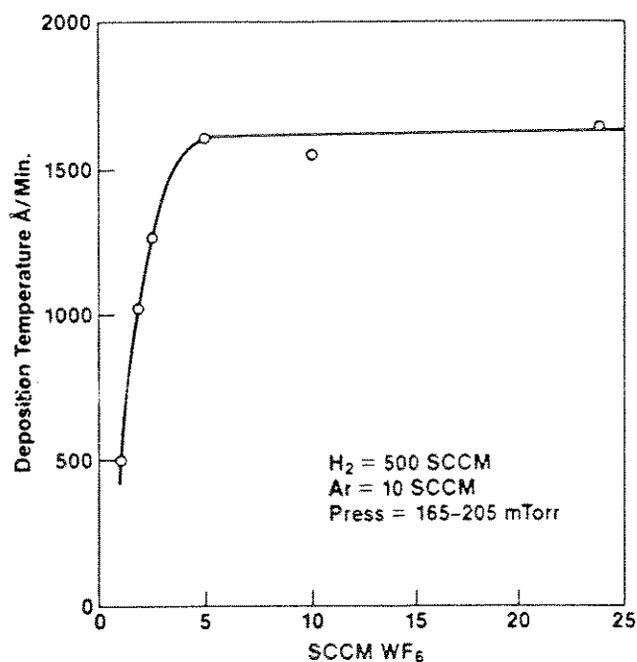


Fig. 2.3.1 Taxa de deposição de Tungstênio em função do fluxo de WF_6 ³⁷ (diretamente relacionado à pressão parcial).

2.2 FUNDAMENTOS DO CVD ASSISTIDO POR PLASMA

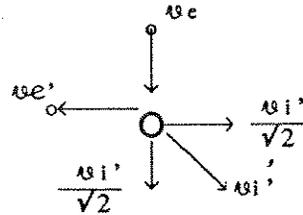
A deposição de determinados materiais por CVD térmico (p.ex. Si_3N_4 , TiN), requer temperaturas elevadas para que sejam obtidas taxas de deposição aceitáveis². Do ponto de vista da microeletrônica, tais temperaturas podem ser proibitivas ($800-1000^\circ C$) devido aos danos provocados nos processos anteriores, como metalização de Al, junções rasas, etc.

Uma solução encontrada para este problema foi o uso da ionização dos reagentes gasosos por plasma, criando assim uma quantidade de radicais livres superior à do equilíbrio.²⁶ O fluxo de tais radicais para a superfície sólida a relativamente baixas temperaturas, é então suficiente para se obter taxas de deposição aceitáveis.

2.2.1 Teoria de Plasmas

Um plasma é definido como um gás parcialmente ionizado que tem igual número de elétrons e íons, sendo eletricamente neutro na sua totalidade.² Quando um plasma é submetido a um campo elétrico externo, os elétrons podem atingir altas velocidades, criando mais radicais livres pelas colisões com partículas maiores (moléculas, átomos, íons) do que os produzidos apenas por temperatura.

A temperatura dos elétrons em plasmas pode ser extremamente elevada (da ordem de 20000 K ou mais), enquanto que a temperatura do gás como um todo permanece próxima à do ambiente. Este fenômeno pode ser analisado pela conservação de energia e momentum numa dada colisão de partículas. Consideremos um elétron de alta velocidade colidindo com uma partícula mais pesada, como na ilustração a seguir (caso particular).



A partir da conservação de energia e do momentum axial do sistema, podemos escrever²:

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{1}{2} m_e v_e'^2 + \frac{1}{2} m_i v_i'^2 \quad (12)$$

e

$$m_e v_e = m_i \frac{v_i'}{\sqrt{2}} \quad (13)$$

onde: $v_i' = \sqrt{2} \frac{m_e}{m_i} v_e$

Substituindo v_i' na equação (12) e rearranjando os termos de uma forma melhor reconhecível, temos:

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 - \frac{1}{2} m_e v_e'^2 = \left(\frac{2m_e}{m_i} \right) \frac{1}{2} m_e v_e^2 \quad (14)$$

de onde vemos que a energia que um elétron perde em uma colisão elástica com uma partícula mais pesada é $(2m_e/m_i)$ vezes sua energia inicial. Como a massa do elétron (m_e) é muito menor que a massa das outras partículas no plasma (m_i), vemos que o elétron perde uma quantidade mínima de energia em cada colisão. Analisando a situação em termos de continuidade de energia térmica, a energia média da partícula será $3/2 kT$, onde k é a constante de Boltzman. Então a energia perdida por um elétron na colisão é:

$$\Delta \epsilon = \frac{2m_e}{m_i} \left(\frac{3}{2} k T_e - \frac{3}{2} k T \right) \quad (15)$$

onde T_e é a temperatura do elétron e T a temperatura da partícula.

O ganho de energia de um elétron sob a ação de um campo elétrico é igual à força sobre ele vezes a distância percorrida. Em um certo tempo τ , uma partícula de massa m sob a ação de uma força F irá mover-se uma distância x dada por:

$$x = \left(\frac{F}{m} \right) \frac{\tau^2}{2} \quad (16)$$

A força de um campo elétrico E sobre um elétron de carga e é dada por $F = E e$. A distância percorrida sob a ação de um campo é:

$$x = \left(\frac{E e}{m_e} \right) \frac{\tau^2}{2} \quad (17)$$

Então a energia ganha pelo campo elétrico entre as colisões é:

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{2} \frac{(E e)^2}{m_e} \tau^2 \quad (18)$$

Igualando as equações (4) e (7) obtemos:

$$\frac{1}{2} \frac{(E e)^2}{m_e} \tau^2 = \frac{2m_e}{m_i} \frac{3}{2} k (T_e - T) \quad (19)$$

Para altos valores de E ou τ , teremos $T_e \gg T$. Em sistemas de plasma de baixa

pressão, temos altos valores de τ , correspondentes aos tempos médios entre colisões, associados a altos valores E , devido aos potenciais elétricos elevados. Isso leva a valores de T_e da ordem de 20000 K ou mais.

Várias interações (colisões) entre as partículas de um plasma provocam alterações no estado inicial do meio gasoso. As principais interações e consequências importantes para o processo CVD são^{26,29}:

- Interações com elétrons: podem provocar formação de partículas em estado metaestável, ionização, dissociação, recombinação.
- Interações com partículas neutras: podem provocar ionização ou reação química.
- Interações com íons: podem provocar transferência de cargas entre partículas, reação química e neutralização.

A ionização, dissociação, reação química e formação de partículas metaestáveis aumenta a formação de precursores gasosos responsáveis pela reação de formação do filme sólido. Com isso temos um aumento na taxa de deposição do filme, mas também uma maior probabilidade de formação de partículas sólidas no meio gasoso (reação homogênea).

A recombinação de elétrons e a neutralização de íons reduz a quantidade de espécies ativas no plasma. Esses processos tomam um certo tempo para ocorrer, e seu efeito é mais significativo nas regiões fora da ação do campo elétrico gerador do plasma. O tempo de recombinação depende basicamente da pressão, temperatura e espécies reativas.

2.2.2 Formas de geração de Plasmas

A principal forma de geração de plasma em ambiente gasoso a baixa pressão, é através da aplicação de um campo elétrico por meio de eletrodos paralelos no interior de uma câmara (Fig. 2.4).

O campo elétrico aplicado pode ser DC ou AC. Para campos DC o processo de formação do plasma inicia-se pela aceleração de um pequeno número de elétrons e íons presentes no gás, gerados por processos de fotoionização ou emissão por campo.²⁶ As interações dos elétrons e íons acelerados com as partículas neutras do gás, com os eletrodos e com as paredes da câmara, geram novos íons e elétrons, dando início a um processo de multiplicação por avalan-

che. O sistema atinge um equilíbrio quando os processos de perda de elétrons se iguala aos de geração, o que depende diretamente do campo elétrico externo aplicado. A distribuição de potencial elétrico entre os eletrodos, se encontra fortemente concentrada na região próxima ao eletrodo negativo (catodo). O potencial desenvolvido na região de descarga luminescente é relativamente pequeno, por ser esta uma região de alta condutividade elétrica, devida basicamente aos elétrons (possui alta densidade de elétrons).

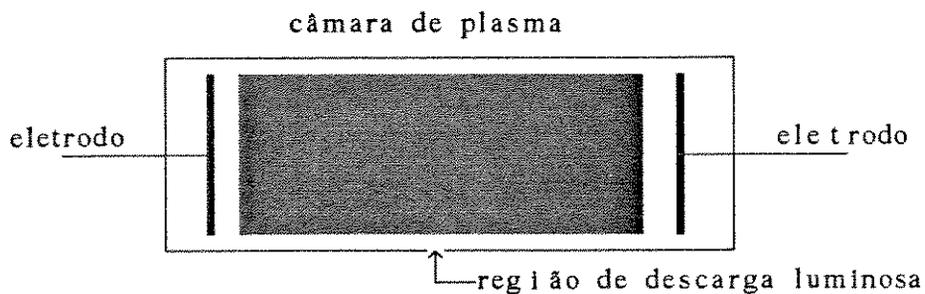


Fig. 2.4 Sistema básico de geração de plasma

A aplicação de campos AC em frequências baixas ($<1\text{KHz}$), resultam em um processo semelhante ao campo DC, com a troca periódica da polaridade dos eletrodos. Para campos AC de frequência mais elevadas ($>10\text{KHz}$), as partículas carregadas (elétrons e íons) têm cada vez menos tempo para se deslocarem de um eletrodo ao outro, permanecendo basicamente na região de descarga luminescente. O processo de formação de plasma ocorre pela ionização por choques de elétrons, sem a participação direta dos eletrodos.²⁶

2.2.3 Influência da frequência nas características do Plasma AC

Parte dos mecanismos de perda de elétrons se dá pelos choques com os eletrodos e paredes da câmara. Com o aumento da frequência, poucos elétrons atingem os eletrodos, reduzindo assim os mecanismos de perda, o que aumenta a taxa de ionização do gás. Isso provoca também uma redução na tensão de ruptura do meio gasoso, reduzindo o potencial externo aplicado para uma mesma potência^{2, 26, 29}(Fig. 2.5).

Em sistemas CVD de paredes isolantes, o uso de altas frequências permite que os eletrodos sejam colocados externamente à câmara de deposição,

reduzindo possíveis contaminações do filme pelo material do eletrodo.² Neste caso o acoplamento de RF pode ser também do tipo indutivo, ao invés de capacitivo. É utilizada uma bobina em torno da câmara onde é aplicado o potencial de RF, o que induz um potencial elétrico alternado no interior da câmara, produzindo a descarga (Fig. 2.6).

Com o uso de frequências de microondas (GHz), campos magnéticos estáticos e baixas pressões (em torno de 0.1mTorr), é possível obter-se condições de ressonância dos elétrons no interior do campo. O campo magnético aplicado perpendicularmente ao sentido do campo elétrico, faz os elétrons produzirem trajetórias helicoidais. Devido a baixa pressão e alta frequência do campo elétrico aplicado, o elétron pode girar várias vezes sem sofrer colisões, aumentando sua energia. Aplicando-se um campo magnético de valor adequado, atinge-se uma condição de ressonância denominada "Electron Cyclotron Resonance" (ECR). Nessa condição, o campo elétrico necessário para produzir a descarga fica bastante reduzido (Fig. 2.7). Altas taxas de ionização do gás são conseguidas, resultando em possibilidades de deposição de filmes a temperatura ambiente.^{28,29}

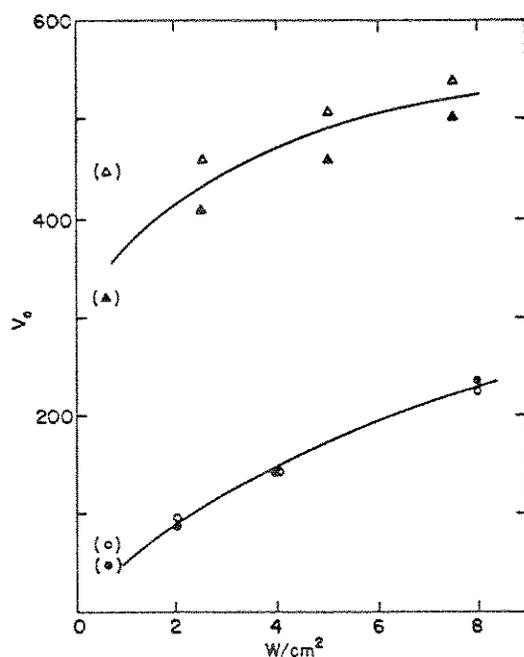


Fig. 2.5 Influência da frequência no potencial aplicado V_c : triângulos = 100kHz; círculos = 27MHz.

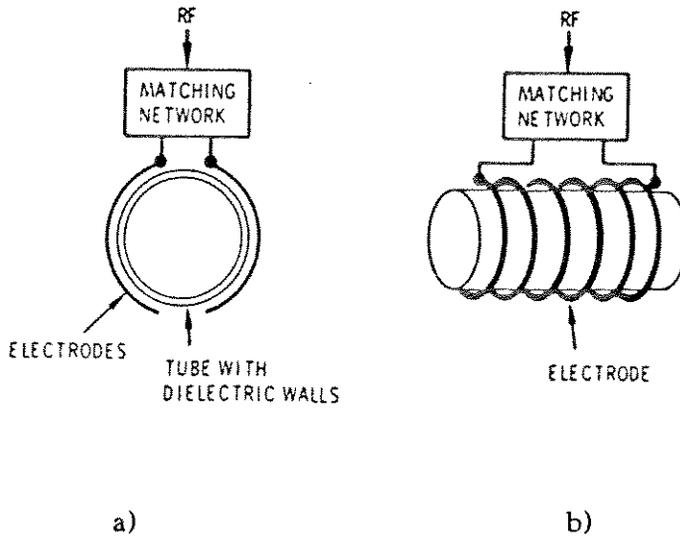


Fig. 2.6 Sistema de plasma tubular de paredes isolantes: a)acoplamento capacitivo; b)acoplamento indutivo.

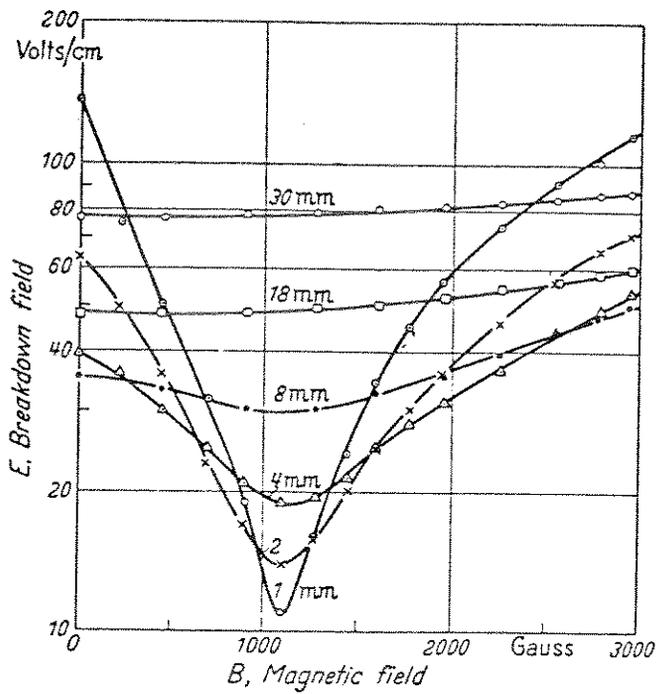


Fig. 2.7 Campo elétrico de ruptura para He+Hg em função do campo magnético B , para várias pressões em mm de Hg (1 mmHg = 1 Torr).

2.2.4 Plasma Direto e Plasma Remoto

Em sistemas CVD, duas modalidades de plasma podem ser utilizados para auxiliar a reação:

- Plasma direto (PECVD): a descarga é efetuada na região de deposição, ficando o substrato imerso no plasma. Todos os gases que participam do processo são ionizados.
- Plasma remoto (RPCVD): a descarga ocorre em região afastada da região de deposição. Normalmente apenas um dos reagentes é ionizado, sendo posteriormente misturado com outros gases de processo e transportados para a região de deposição.

Grande parte dos sistemas ainda hoje utilizados, operam com plasma direto, devido à maior facilidade de implementação, disponibilidade de equipamentos comerciais e bom conhecimento das características do processo. Devido a todos os reagentes sofrerem a ação do plasma, há uma grande quantidade de espécies ativas que participam posteriormente na formação do filme, sendo pouco conhecida a natureza dessas espécies bem como a forma de incorporação de impurezas no filme.⁸ Além disso, como a probabilidade de ionização e quebra das moléculas ocorre em proporções diferentes para espécies distintas, há um desequilíbrio na concentração relativa de espécies ativas. Ou seja, espécies mais facilmente ionizáveis existem em maior quantidade que as menos ionizáveis. Há também grande probabilidade de ocorrência de reação homogênea.⁸

Outro problema que se torna crítico no processamento de dispositivos de pequenas dimensões, é o bombardeio iônico a que está sujeito o substrato durante a deposição,⁶ pois o mesmo está imerso na região de plasma. Isto pode ocasionar a geração de cargas de interface em óxidos e provocar danos de superfície no semicondutor, causando degradação nas características dos dispositivos.

Esta técnica é amplamente utilizada na deposição de Nitreto e Óxido de Silício, Silício amorfo, entre outros.^{2,29} Os filmes obtidos apresentam alta incorporação de subprodutos da reação (p.ex. Hidrogênio), e estequiometria em geral bem diferente dos filmes crescidos termicamente.⁸ Devido a baixas características elétricas, os dielétricos depositados por esta técnica não se prestam ao uso como isolante de porta em transistores MIS e MOSFET.⁷ Sua maior uti-

lização é na isolação intermetálica e passivação final de Circuitos Integrados.²

A técnica CVD por plasma remoto é relativamente recente, havendo dados significativos na literatura a partir da década de 80^{5-10,29}. Os sistemas hoje utilizados estão em fase de desenvolvimento, não havendo ainda uma tecnologia sedimentada para aplicação à indústria de alta produção.²

Devido ao plasma ser gerado em local afastado da região de deposição, uma vantagem imediata é a ausência de danos provocados no substrato pelo bombardeio iônico e a baixa probabilidade de formação de cargas na interface de óxidos. A formação de precursores da reação de deposição, também se efetua em região fora do plasma, a partir da interação de uma espécie ionizada com outra neutra. O estudo das espécies geradas pelo plasma assim como dos precursores, torna-se assim bem mais simples, devido a ionização de apenas um dos reagentes²⁹. Há então menor probabilidade de ocorrência de reação homogênea.⁸

A maioria dos trabalhos reportados utiliza esta técnica na deposição de dielétricos e semicondutores, especialmente Óxido e Nitreto de Silício.^{5-10,29} Os filmes obtidos possuem estequiometria bem próxima aos crescidos termicamente, com baixa incorporação de subprodutos da reação (H₂, OH, NH). As demais características físicas e elétricas são comparáveis aos filmes térmicos, podendo então ser utilizados como isolante de porta em dispositivos MIS e MOSFET,⁷ além de isolante entre níveis metálicos e passivação final de circuitos. O plasma gerado em sistemas ECR é do tipo remoto, sendo reportado deposições de Si₃N₄ a temperatura ambiente com características próximas aos filmes térmicos.²⁸ Filmes de Tungstênio, Silicetos e Nitreto de Titânio também são depositados utilizando esta técnica, mostrando boas características a baixas temperaturas.³⁰⁻³²

Um fator importante a ser observado em sistemas de plasma remoto, é a distância entre a região de geração de plasma e a região de deposição. Quanto maior essa distância, menor a quantidade de radicais ativos presentes na região de deposição, pois o processo de recombinação entre as espécies ativas tem maior tempo para ocorrer. Esse processo de recombinação também depende da pressão utilizada no sistema, pois quanto maior a pressão, maior a probabilidade de colisões entre radicais aumentando a taxa de recombinação na fase gasosa.

2.3 Processo de Deposição de Filmes de SiO₂

Filmes de Óxido de Silício são largamente utilizados em todas as áreas de fabricação de CI's. Devido a suas ótimas características elétricas é o dielétrico mais utilizado como isolante de porta em dispositivos MIS e MOSFET.^{1,7} A sua alta compatibilidade com a tecnologia do Silício, levou a um grande conhecimento de suas características assim como das suas técnicas de obtenção. O seu uso na microeletrônica vai desde a isolação entre dispositivos no substrato até como máscara de proteção de regiões contra Implantação Iônica.

As técnicas utilizadas para obtenção de filmes de SiO₂ são Evaporação Térmica, "Sputtering", Oxidação Térmica e CVD. Devido ao seu alto ponto de fusão ($\approx 1700^{\circ}\text{C}$), há necessidade de uso de feixe de elétrons na Evaporação Térmica, o que pode provocar danos ao substrato devido a sua exposição à radiações de alta energia. Além disso o filme depositado normalmente não é estequiométrico, havendo redução de Oxigênio devido a sua maior pressão de vapor.

A deposição por "Sputtering", além de também expor o substrato a radiações do plasma, possui baixa taxa de deposição e resulta em filmes não estequiométricos e porosos.^{1,29} Outro problema relativo a estas duas técnicas, é a pobre cobertura de degraus, que as inviabiliza para o uso em estruturas de pequenas dimensões com alta razão de aspecto.

A técnica até agora mais amplamente utilizada para obtenção de óxido em substratos de Silício é a Oxidação Térmica. A formação do SiO₂ na superfície do Si se dá pela reação do mesmo com o Oxigênio ou vapor de água presentes no ambiente de oxidação. A reação ocorre a altas temperaturas a uma taxa relativamente baixa ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$, $0.5 \mu\text{m/h}$).¹ A qualidade do óxido obtido é normalmente excelente, sendo a forma mais utilizada para obtenção de isolantes de porta em tecnologia MOS. As desvantagens dessa técnica são a alta temperatura necessária (incompatível com difusões rasas de dopantes), altos tempos de processo, consumo do Si do substrato e impossibilidade de crescimento em outros substratos.

2.3.1 Características do SiO₂ depositado por CVD

A técnica de deposição por CVD traz uma série de vantagens com relação às outras técnicas, podendo, em determinadas condições, serem obtidos filmes com qualidade equivalente aos crescidos termicamente.

Entre as vantagens obtidas, temos:

- boa cobertura de degraus
- estequiometria comparável ao óxido térmico
- boas características elétricas
- deposição a relativamente baixas temperaturas (300-500°C)
- altas taxas de deposição ($\approx 0.1 \mu\text{m}/\text{min}$)
- não há consumo do substrato
- possibilidade de deposição em qualquer material de substrato
- compatibilidade com compostos III-V

2.3.2 Processo de deposição de SiO₂ por CVD

A reação de deposição de SiO₂ é obtida a partir da oxidação de algum composto gasoso de Si. As mais utilizadas são:

- $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$
- $\text{SiH}_4 + 2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{N}_2$
- $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + \text{CH}_4$
- $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{N}_2$
- $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} + 3^{1/2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$

Basicamente três tipos de sistemas CVD são utilizados na deposição de SiO₂: APCVD, LPCVD e PECVD.

Os primeiros processos de deposição de SiO₂ por CVD eram efetuados à pressão atmosférica (APCVD),^{1,2} a partir de SiH₄ + O₂ diluídos em gás inerte a temperaturas em torno de 400°C. Devido à baixa difusividade dos gases nesta pressão, o processo é basicamente controlado por transporte de massa, sendo crítica a distribuição de reagentes para obter-se boa uniformidade de deposição. Ainda devido à alta pressão, não é conseguida boa cobertura de degraus em estruturas pequenas.² Grande probabilidade de ocorrência de reação

homogênea é também observada. Os filmes obtidos normalmente possuem incorporação de impurezas, sendo utilizados basicamente na isolação entre níveis condutores e na passivação final de circuitos integrados.

A deposição por CVD a baixa pressão (LPCVD), trouxe uma série de vantagens em relação à APCVD.^{1,2} A alta difusividade dos gases nas pressões utilizadas, permite que o processo seja controlado por reação superficial, não sendo tão crítica a uniformidade de distribuição de gases.² Por outro lado, a uniformidade de temperatura necessária para ter-se boa uniformidade de deposição, é relativamente fácil de ser atingida. Boa cobertura de degraus é conseguida e a probabilidade de reação homogênea é reduzida. As taxas de deposição obtidas são inferiores ao APCVD. Os filmes obtidos possuem menor incorporação de impurezas e qualidades elétricas comparáveis ao óxido térmico, em certas condições de processo. Além do uso como passivação e isolação intermetálica, podem ser utilizados na formação de isolante de porta em dispositivos MIS e MOSFET,⁵⁻⁷ como alternativa para o processo de oxidação a altas temperaturas.

Com o uso de sistemas PECVD, algumas características peculiares podem ser obtidas em função do novo parâmetro de processo (plasma). Uma redução significativa na temperatura de deposição é conseguida ($\approx 250^{\circ}\text{C}$), mantendo taxas de deposição relativamente altas ($100\text{\AA}/\text{min}$). Em função dos parâmetros de deposição (potência de plasma, pressão parcial e total dos reagentes), é possível um controle nas características do filme como "stress" (desde tenso até compressivo), composição (SiO_xN_y), constante dielétrica, etc. As características elétricas em geral são inferiores às do óxido térmico, não se prestando a aplicação como isolante de porta de dispositivos. Os filmes possuem alta incorporação de Hidrogênio, além de radicais OH, NH, etc.²⁹ São utilizados basicamente na isolação intermetálica e passivação final de CI's.

A alternativa de uso de plasma remoto (RPCVD), tem mostrado suprir as deficiências na qualidade do filme obtido por plasma direto.^{5-10,29} Neste caso apenas o agente oxidante (O_2 , N_2O) é ionizado, sendo em seguida misturado ao composto de Si (normalmente SiH_4). Devido à não ionização direta da Silana, as reações ocorridas na fase gasosa são essencialmente as de formação de precursores do SiO_2 (disiloxana, silazana, etc).^{29,33} A quebra direta da Silana por plasma, leva a formação de compostos (SiH , SiH_2 , SiH_3 , H, etc)^{33,34} que são incorporados no filme, degradando sua qualidade. Os filmes obtidos por plasma remoto, apresentam normalmente traços de Hidrogênio não detetáveis por técnicas convencionais, estequiometria essencialmente igual ao óxido térmico e

alta densidade.⁶⁻⁸

A alta qualidade e baixa temperatura obtidos com plasma remoto, levam à possibilidade de uso do SiO₂ como isolante de porta em dispositivos MIS e MOSFET, especialmente em compostos III-V, onde altas temperaturas não são toleráveis.^{6,7,26}

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE SiO₂

2.4.1 Medidas físicas

As principais características físicas de um filme de SiO₂ depositado são: espessura, uniformidade de deposição, índice de refração, adesão ao substrato e "stress".

Um método convencional de medida de espessura de filmes finos é pela observação da altura de um degrau entre filme e substrato, obtido por sombreamento do filme durante a deposição, ou por corrosão seletiva do filme após a deposição. A altura do degrau é então avaliada por métodos de interferometria ou perfilometria.

Devido ao SiO₂ ser um material transparente, a medida de espessura pode ser efetuada também por métodos ópticos. Técnicas de elipsometria e comparação de cor (espectrofotometria) são utilizadas para avaliação da espessura, sem necessidade de formação de degraus no filme.² A elipsometria é também utilizada para determinação do índice de refração do filme. Uma primeira aproximação da espessura do filme, pode ser obtida pela coloração observada comparada a filmes anteriormente avaliados ou a partir de valores tabelados. Esta técnica pode ser utilizada para uma observação "in-situ" do crescimento do filme.

A uniformidade de espessura é avaliada tomando-se a espessura do filme em várias regiões do substrato, comparando-se a espessura média com os menores e maiores valores obtidos. Uma das formas de se obter o valor da uniformidade (U) em % é:

$$U\% = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{t_{\max} + t_{\min}} \cdot 100$$

onde t_{max} e t_{min} são respectivamente as espessuras máximas e mínimas encontradas no filme.

A observação da mudança de coloração do filme ao longo do substrato, fornece uma avaliação qualitativa imediata da uniformidade de filmes com espessura superior a 1000Å.

A medida de adesão do filme ao substrato normalmente não é efetuada de forma quantitativa. Uma primeira observação visual ao microscópio, revela a presença ou não de rachaduras ou flambagens na superfície do filme. O método da fita adesiva é utilizado para avaliar de forma comparativa a adesão do filme. O método consiste em colar e puxar uma fita adesiva sobre o filme, observando ou não o desprendimento de partes do filme após a retirada da fita. Outros métodos de medida de adesão são a arrancagem direta e a riscagem.³⁶ Um fator que muito afeta a adesão é a pré limpeza do substrato antes da deposição. Os filmes de SiO₂ depositados sobre substrato de Si normalmente apresentam excelente adesão, devido a formação de ligações químicas na interface Si-SiO₂.

O "stress" em filmes finos pode ser de tração ou compressão, dependendo da técnica e condições de deposição. Na deposição de SiO₂ por LPCVD, normalmente o filme está tensionado, podendo apresentar "stress" compressivo na deposição por PECVD. Altas tensões de tração ou compressão, associadas a baixa adesão são responsáveis pelo aparecimento de rachaduras ou desprendimento do filme do substrato.³⁶

2.4.2 Medidas Elétricas

As principais características elétricas dos filmes de SiO₂ são: constante dielétrica, tensão de ruptura, resistividade, cargas de interface. Essas características estão diretamente ligadas à composição química (estequiometria) e à incorporação de impurezas do filme.

A constante dielétrica pode ser determinada através da medida de capacitância de um filme com espessura α , depositado sobre uma superfície metálica de área A, recoberto com um filme metálico. A medida de capacitância é efetuada entre os dois eletrodos metálicos, e a constante dielétrica pode ser expressa por:

$$\varepsilon = \frac{C \alpha}{A}$$

onde C é a capacitância medida em Farads.

A medida da tensão de ruptura é efetuada com montagem semelhante à da medida de capacitância, aplicando-se uma tensão crescente entre os eletrodos e monitorando-se a corrente. A tensão de ruptura é determinada quando observa-se um aumento repentino na corrente pelo capacitor. O campo elétrico máximo pode ser achado a partir da tensão de ruptura e da espessura do óxido.

Devido à alta resistividade do SiO₂, esta medida nem sempre é simples de ser efetuada. Tomando-se a mesma montagem da medida de capacitância, é monitorada a corrente entre os dois eletrodos a partir de uma tensão conhecida. Esta medida deve ser tomada com valores de tensão bem abaixo da tensão de ruptura, e espessura do óxido relativamente grande para serem desprezíveis os efeitos Quânticos de tunelamento de elétrons. A resistividade pode ser expressa por:

$$\rho = \frac{V A}{I \alpha}$$

sendo I e V a corrente e tensão medidas, A a área dos eletrodos e α a espessura do óxido.

As cargas na interface óxido-semicondutor estão presentes devido a fatores como ligações incompletas Si-O, impurezas presentes durante a deposição, etc. Estas cargas podem ser determinadas através da curva de capacitância em função da tensão de polarização de uma estrutura MOS (Metal-Óxido-Semicondutor).

CAPÍTULO 3

3. PROJETO E CONSTRUÇÃO DO SISTEMA RP/RTCVD

No desenvolvimento do sistema em questão tomamos como parâmetro fundamental a versatilidade do mesmo, visto que seria utilizado para pesquisa e desenvolvimento de uma série de processos.

Como características essenciais do sistema, necessárias ao alcance dos objetivos propostos, temos:

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

Com base nessas características, iniciamos o projeto do sistema, estabelecendo os limites a partir de cálculos efetuados ou baseados em sistemas anteriormente desenvolvidos e conhecidos. As principais partes do sistema projetadas e/ou especificadas a serem descritas são:

- Câmara de reação
- Antecâmara
- Porta-amostras
- Sistema de vácuo e controle de pressão
- Sistema de gases e controle de fluxos
- Sistema de aquecimento e controle de temperatura
- Sistema de geração e controle de plasma

3.1 CÂMARA DE REAÇÃO

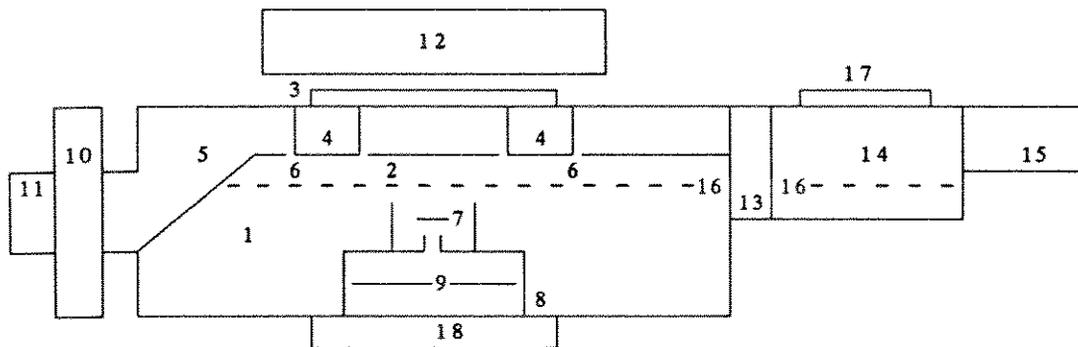
A câmara de reação é uma das partes mais importantes em um sistema de deposição CVD, pois no seu interior é colocada a amostra, sendo feita a passagem dos gases de processo e subsequente deposição do filme. Impurezas presentes na câmara ou reação dos gases de processo com as paredes da mesma, levam a um pobre controle das características dos filmes depositados.

Devido às características de baixa pressão de trabalho do sistema proposto, faz-se necessário um dimensionamento tal das paredes da câmara que suporte a pressão atmosférica exterior, sem sofrer deformações. A configuração com paredes frias, torna necessário um sistema de resfriamento da câmara, devido ao calor provocado pelo aquecimento da amostra.

Como material de construção foi utilizado o aço inox 304 L, devido à sua disponibilidade, alta resistência mecânica, baixa reatividade com os gases utilizados e facilidade de soldagem das partes com as técnicas disponíveis (comparativamente ao aço inox 316, temos que o aço 304 é mais resistente aos compostos clorados enquanto que o 316 é mais resistente aos fluorados⁶⁰).

A soldagem das partes foi efetuada pela técnica TIG (Tungsten Inert Gas), usando Argônio como gás inerte. Nesta técnica as duas partes a serem soldadas são fundidas pelo aquecimento localizado, provocado por arco elétrico formado entre um bastão de Tungstênio e as partes. Um jato de gás inerte é utilizado na região de soldagem para evitar oxidação local provocada pela alta temperatura. Este tipo de solda é indicado para alto vácuo, pois as partes unidas do mesmo material, sofrem uma fusão no local da soldagem, formando uma camada sólida e compacta de alta resistência mecânica e alta confiabilidade em relação a vazamentos. O aço inox utilizado é soldado com facilidade por esta técnica, devido à sua baixa condutividade térmica.

O formato escolhido para a câmara foi o de um cilíndrico vertical, apoiado por uma das bases. As dimensões levaram em conta o tamanho da amostra máxima de 4" (100mm), além das conexões de várias tomadas laterais para vácuo, antecâmara, etc (Fig. 3.1).



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

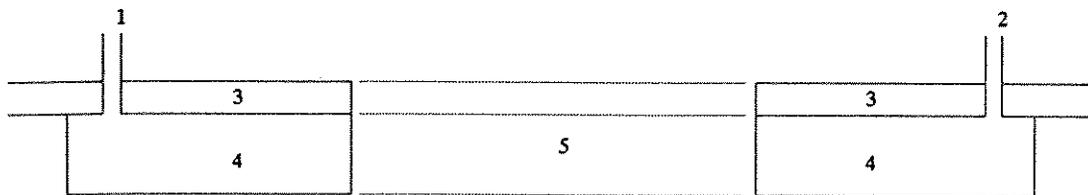
Fig.3.1. Representação esquemática geral do sistema de deposição (corte transversal).

A parede lateral é formada por chapa com 2mm de espessura, calandrada e soldada de forma a obter-se um cilindro de 130mm de altura e 360mm de diâmetro (Fig. 3.1). Dois anéis com 10mm de espessura e 400mm de diâmetro externo são soldados nas bases desse cilindro, para maior resistência mecânica e fixação posterior das tampas.

Duas tampas circulares com 10mm de espessura e 400mm de diâmetro, são utilizadas para fechar o cilindro formado pela parede lateral, fixadas por oito parafusos cada, nos anéis da parede lateral. A vedação para vácuo é feita por anéis de Viton (o'rings), material polimérico bastante inerte e resistente a temperaturas de até 230°C.⁶¹

A tampa superior da câmara possui um furo central de 150mm de diâmetro por onde passa a radiação responsável pelo aquecimento da amostra, através de uma janela de quartzo. A refrigeração da tampa é feita por água

gelada que circula através da parede dupla formada em sua parte interna (Fig. 3.2). A tampa inferior possui refrigeração externa através de serpentina de cobre em contato com a mesma, por onde circula água gelada. A refrigeração da parede lateral é feita por duas ventoinhas direcionadas à mesma, pois o aquecimento nesta região é pequeno.



- 1- Entrada de água
- 2- Saída de água
- 3- Tampa superior da câmara
- 4- Parede dupla interna
- 5- Abertura central da tampa

Fig. 3.2 Vista lateral em corte da refrigeração da tampa superior.

A parede lateral possui:

- tomada para vácuo de 100mm de diâmetro, com flange de saída padrão ISO 100;
- janela frontal para observação com 60mm de diâmetro padrão ISO 63;
- flange lateral retangular para conexão da antecâmara de 200mm X 100mm, com abertura de 150mm X 12.5mm;
- dois tubos de 1/4" em aço inox para entrada de gases;
- flange para conexão do medidor de pressão KF 10;
- entrada para conexão de RF tipo BNC.

3.1.1 Difusor de vácuo

Internamente a câmara possui um difusor de vácuo, em forma tubular de seção retangular, conectado à tomada lateral de vácuo, para uniformizar a saída dos gases. Este tubo possui 64 furos de 3mm distribuídos uniformemente ao redor do suporte de amostras. A área de sua seção reta é bem superior à área total dos furos ($3300\text{mm}^2 \times 430\text{mm}^2$), de forma que a impedância dos furos seja dominante no processo de transferência de gases do interior para o exte-

rior. Isso garante boa uniformidade de distribuição no fluxo de gases de saída da região de deposição.

3.1.2 Janela de quartzo

A janela de quartzo fixa ao centro da tampa superior, é responsável pela passagem da radiação das lâmpadas para o interior da câmara, isolando os ambientes interno e externo. O quartzo foi escolhido devido a sua alta transparência e resistência mecânica, além de suportar altas temperaturas sem sofrer deformações. O dimensionamento da janela levou em conta parâmetros de resistência mecânica do quartzo, associados ao "stress" sofrido pela janela devido ao diferencial de pressão entre o interior e o exterior da câmara.

Tem-se, da resistência dos materiais, que o "stress" sofrido por um disco apoiado pelas bordas, em presença de um diferencial de pressão entre as faces, é máximo em sua região central e vale³ :

$$\sigma = k_1 \left(\frac{d}{t} \right)^2 \Delta p \quad (1)$$

onde:

σ : máximo "stress" sofrido pelo disco no centro

k_1 : fator de "stress" associado ao material

d : diâmetro do disco

t : espessura do disco

Δp : diferencial de pressão entre as faces

Para o quartzo fundido $k_1 = 0.1875$ e o "stress" de trabalho permitido situa-se entre 100 e 260 kgf/cm^2 ³. O diferencial máximo de pressão sofrido pela janela, com o interior da câmara em vácuo, é igual à pressão atmosférica ($\Delta p = 1 \text{ kgf/cm}^2 = 15 \text{ psi}$). A abertura central na tampa superior para passagem da radiação possui 150mm de diâmetro, sendo esse o diâmetro de apoio da janela. Tomando um fator de segurança de 2 e o menor valor do "stress" máximo permitido, temos:

$$\frac{100}{2} = 0.1875 \left(\frac{15}{t} \right)^2 \cdot 1 \quad \implies \quad t = 0.844 \text{ cm}$$

A espessura da janela deveria então ser de no mínimo 8.44 mm.

Outro fator que provoca um "stress" adicional na janela, é o gradiente térmico existente entre a região central e as bordas. As bordas permanecem sempre mais frias, pois estão em contato com a tampa superior refrigerada; enquanto que a região central, devido à baixa condutividade térmica do quartzo, possui sempre uma temperatura mais elevada. Esse gradiente de temperatura é difícil de ser medido, pois qualquer elemento de medida colocado na região central da janela, receberia radiação direta das lâmpadas, fornecendo uma medida irreal da temperatura. Dificuldades em se conseguir uma formulação adequada para o problema também foram encontradas. Optou-se por utilizar um fator de segurança de 3 (ao invés de 2) no cálculo anterior, chegando-se a uma espessura final da janela de aproximadamente 12,5mm.

A vedação para vácuo entre a janela de quartzo e a câmara é feita através de um "o'ring". Caso a radiação das lâmpadas o atinjam, pode haver um aquecimento excessivo provocando danos no material comprometendo a vedação. Para evitar esse problema, foi tomado um diâmetro da janela bem superior ao da região por onde passa a radiação (150mm), de modo que o "o'ring" não receba radiação direta das lâmpadas. As dimensões finais da janela de quartzo são 200mm de diâmetro e 12,5mm de espessura.

3.1.3 Suporte de amostras aquecido

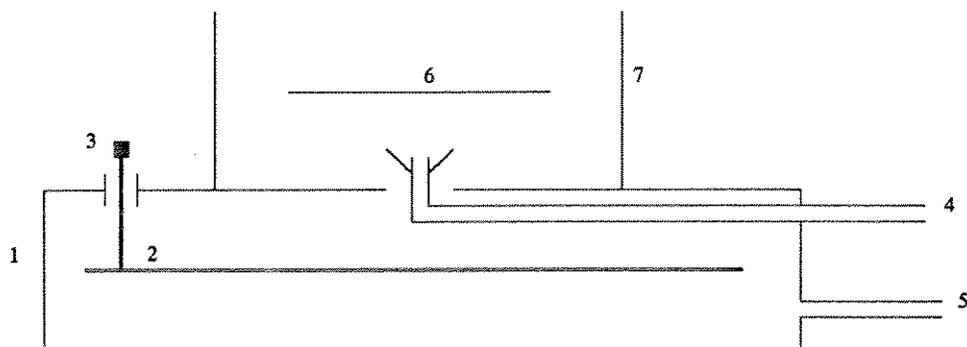
Como suporte de amostras, foi utilizado uma lâmina de Silício de 6" (150mm) de diâmetro e 0.5mm de espessura, presa pelas bordas por quatro pinos de quartzo fixos na abertura central da tampa superior. O Silício possui boa condutividade térmica ($1.5 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$), garantindo boa transferência de calor e uniformidade de aquecimento. Os pinos de quartzo que suportam a lâmina, por sua vez, possuem baixa condutividade térmica e uma pequena área de contato com a mesma, reduzindo as perdas por condução. A lâmina de Silício é aquecida por radiação a partir de um banco de lâmpadas situado no exterior da câmara. A amostra a ser processada é posta em contato com a lâmina aquecida, recebendo calor por condução. Esta etapa de aquecimento é detalhada posteriormente no ítem 3.6.

A face da amostra a ser depositada fica voltada para baixo, visando uma menor contaminação por queda de partículas e redução das correntes de convecção próximas à superfície.³⁹ Essas correntes de convecção podem provocar

desuniformidades de deposição. No caso da lâmina estar voltada para cima, essas correntes seriam mais intensas devido ao aquecimento dos gases relativamente frios que chegam à superfície quente da amostra.

3.1.4 Distribuição dos gases de entrada

Os gases de processo chegam na câmara através de dois tubos independentes, sendo que um deles passa por uma câmara de pré-ionização antes de atingir a região de deposição (Fig. 3.3). Esta câmara de pré-ionização consiste de um cilindro de aço inox com 126mm de diâmetro e 35mm de altura, situada na região central inferior da câmara, sob o suporte de amostras (Fig. 3.1-8). Internamente possui um eletrodo de alumínio em forma de disco com 100mm de diâmetro, isolado eletricamente da câmara, e conectado à entrada de RF. Os gases de processo que passam por esta pré-câmara podem então ser ionizados, através da aplicação de potencial adequado ao eletrodo.



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

Fig. 3.3. Câmara de pré-ionização em corte transversal

A partir daí os gases ionizados saem por um orifício no centro da tampa superior da câmara de pré-ionização, sendo misturados com os gases não-ionizados. O fluxo é então disperso pelo difusor, enquanto que o cilindro limitador reduz o raio de dispersão, evitando que os gases sejam perdidos para uma região da câmara fora da região de deposição (Fig. 3.3).

O disco difusor e o cilindro limitador são construídos em vidro Pirex, com o objetivo de reduzir as perdas de íons por recombinação com elétrons das paredes, caso fossem metálicos.²⁹ O fluxo de gases segue então no sentido vertical para a região de deposição, ou seja, para o suporte de amostras aquecido. A partir daí o sentido do fluxo torna-se radial ao longo do suporte de amostras, saindo pelos furos do homogeneizador de vácuo.

Um segundo disco difusor de fluxo de gases é utilizado no porta amostras (ítem 3.3), para fins de melhoria na uniformidade de deposição em lâminas superiores a 2". Como o porta amostras tem fácil acesso externo através da antecâmara (ítem 3.2), esse disco pode ser modificado (trocado) de acordo com o tamanho da lâmina utilizada.

Na região superior do suporte de amostras, entre este e a janela de quartzo, é passado um fluxo de gás inerte (N₂ ou Ar) para evitar que haja deposição nesta região. A deposição na janela de quartzo reduziria a quantidade de radiação transmitida e aumentaria o aquecimento indesejado da mesma. Por sua vez a deposição na superfície do suporte de amostras, modificaria as condições de absorção de radiação, levando a perdas de uniformidade e erros de temperatura.

3.1.5 Trilhos do porta amostras

Dois trilhos de aço inox estão dispostos paralelamente de um lado a outro da câmara, por onde se desloca o porta amostras descrito posteriormente no ítem 3.3. São dispostos simetricamente em relação ao centro da câmara, de modo que o porta amostras fique centralizado ao atingir a região de deposição.

3.2 ANTECÂMARA

A finalidade principal do uso de antecâmara para introdução da amostra a ser processada, é devido a uma maior limpeza do processo, pelo fato de não se expor a câmara de deposição ao ambiente a cada ciclo. Esta redução de contaminantes no processo, tanto por partículas como gases presentes na atmosfera, melhora a repetibilidade e reduz o tempo morto de purga necessário para

cada início de processo.³³⁻³⁵ Dessa forma, a câmara de deposição permanece sempre em vácuo, quando o sistema não está em operação.

Como outras vantagens de uso de antecâmara pode-se citar o menor tempo para evacuar ou elevar a pressão até a atmosférica, devido ao seu menor volume comparado ao da câmara de deposição (aprox. 7 vezes). Esse procedimento se faz necessário a cada início e final de processo de deposição, sendo considerado como tempo morto. A contaminação do ambiente externo pelos gases de processo, muitas vezes tóxicos, é também consideravelmente reduzida, pois durante a deposição a antecâmara permanece isolada da câmara, não havendo contato direto da mesma com os gases de processo.

A antecâmara é construída em aço inox 304, pelos mesmos motivos citados anteriormente na escolha do material para a construção da câmara. Possui formato quadrado com 200mm de lado e 80mm de altura. Em sua face superior existe uma abertura circular com tampa, por onde são introduzidas as amostras, com vedação para vácuo por anel de Viton. Possui conexões para vácuo e pressurização (N₂) em tubos de 1/4" e conexão KF10 para medidor de pressão.

A comunicação entre antecâmara e câmara é feita por uma válvula retangular modelo 6568 da Brooks Automation, acionada por motor elétrico. Possui vedação para vácuo em ambos sentidos e abertura retangular de 150mmX12.5mm, para passagem da amostra. A sua abertura somente é efetuada quando a pressão da antecâmara é aproximadamente a mesma da câmara. O controle de acionamento é feito de forma que o motor para automaticamente, caso a passagem seja obstruída e a abertura ou fechamento da válvula interrompidos. Isto é conseguido pelo sensoreamento da corrente no motor, que quando ultrapassa determinado valor (determinado experimentalmente), desativa o circuito que fornece alimentação para o motor, impedindo a válvula de continuar neste sentido. O acionamento é liberado no sentido contrário, para que a válvula possa voltar à posição inicial (diagrama elétrico no anexo 1). Esta válvula também serve de suporte mecânico para a antecâmara, acoplada à câmara por meio de parafusos.

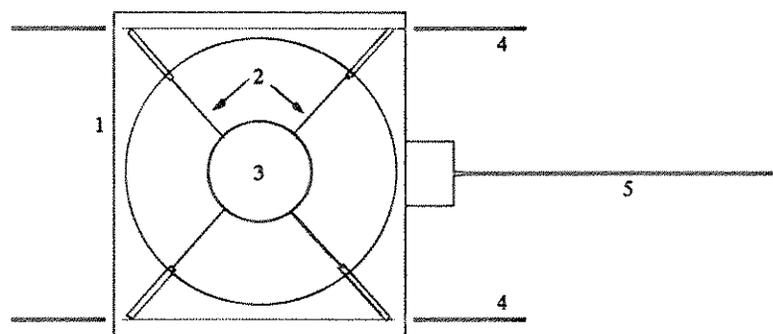
Dois trilhos semelhantes aos da câmara, estão fixos no interior da antecâmara, de forma a permitir o deslocamento do porta-amostras entre estas. Os trilhos são descontínuos na região da válvula de passagem, porém essa distância é menor que a metade do porta amostras, o que permite sua passagem sem problemas.

3.3 PORTA AMOSTRAS

A variedade de tamanhos e formatos de lâminas de semicondutores usados em laboratórios de pesquisa, torna impraticável o uso de sistemas que comportam apenas um ou poucos tamanhos e formatos. A opção pela deposição da amostra na face voltada para baixo, impede o uso da força de gravidade para o contato da amostra com o substrato aquecido. Ainda, pelo uso de antecâmara, não há possibilidade de colocação da amostra na posição de deposição de forma manual, havendo a necessidade de transporte automático da mesma entre câmara e antecâmara.

Tendo em vista estes fatores, foi desenvolvido um porta amostras que permitisse o uso de diversos tamanhos e formatos de amostras, possibilitasse a sustentação da lâmina apoiada no suporte de amostras com a face de deposição voltada para baixo, e ainda permitisse o transporte automático das amostras.

O porta amostras é construído em aço inox 304, da mesma forma como a câmara e antecâmara. É formado por um bloco quadrado com 140mm de lado e 9mm de espessura, possuindo um furo central de 130mm de diâmetro (Fig 3.4).



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

Fig. 3.4 Representação esquemática do porta amostras (vista superior).

Em cada um dos vértices do quadrado é fixado um pequeno tubo metálico, possuindo movimento de rotação em torno de uma extremidade, de forma que a outra extremidade possa ser levantada. Nesses tubos são encaixados pinos

cilíndricos de quartzo com 1.6mm de diâmetro e comprimento ajustável, que sustentam a amostra. A extremidade dos pinos possui um perfil reduzido, de forma a causar pouca perturbação de temperatura e fluxo nas bordas da lâmina de processo (Fig 3.5). A área estimada de contato entre pino e lâmina de processo é de 0.4mm^2 , para cada um dos quatro pinos. Molas pressionam os pinos para cima, de forma que na posição de processo a amostra tenha um bom contato térmico com o suporte de amostras aquecido. Um sistema de abaixamento dos pinos os mantém na posição de repouso quando o porta amostras está na antecâmara ou em deslocamento para a câmara.

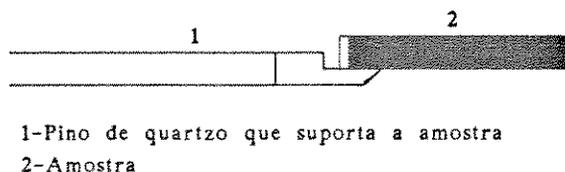


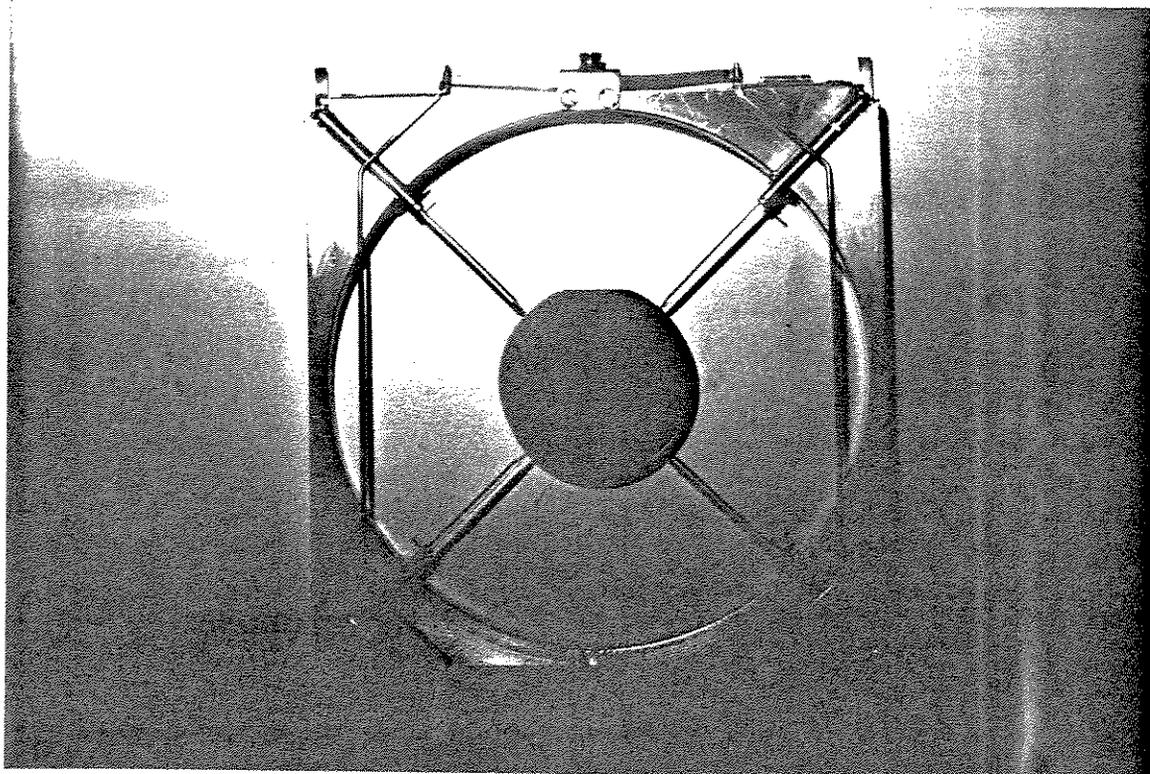
Fig. 3.5 Formato dos pinos que suportam a amostra.

Os pinos de quartzo possuem ajuste de tamanho de acordo com a amostra utilizada, podendo ser facilmente trocados por outros de tamanho adequado, caso o ajuste não seja suficiente. Podem ser operadas amostras de formatos diversos, com dimensão mínima de 20 mm e máxima de 100mm. Caso a amostra seja menor que a dimensão mínima, esta pode ser colada a um substrato maior com adesivo à base de prata resistente à temperatura utilizada no processo (o adesivo utilizado foi testado em temperaturas de até 900°C).

O porta amostras desliza sobre os trilhos fixos entre câmara e antecâmara, passando pela abertura da válvula retangular que as une. O deslocamento do mesmo é feito através de um bastão de transporte, o qual também transfere o movimento giratório responsável pelo levantamento dos pinos de quartzo, e consequentemente da amostra.

Estes movimentos são efetuados automaticamente pelo mecanismo de transporte (Fig.3.7) situado no exterior da antecâmara. O mesmo é composto de motores, engrenagens de redução, fio de aço para o movimento de translação, sensores ópticos de final de curso e circuitos eletrônicos de acionamento e controle (vide anexo 2 e 3).

a)



b)

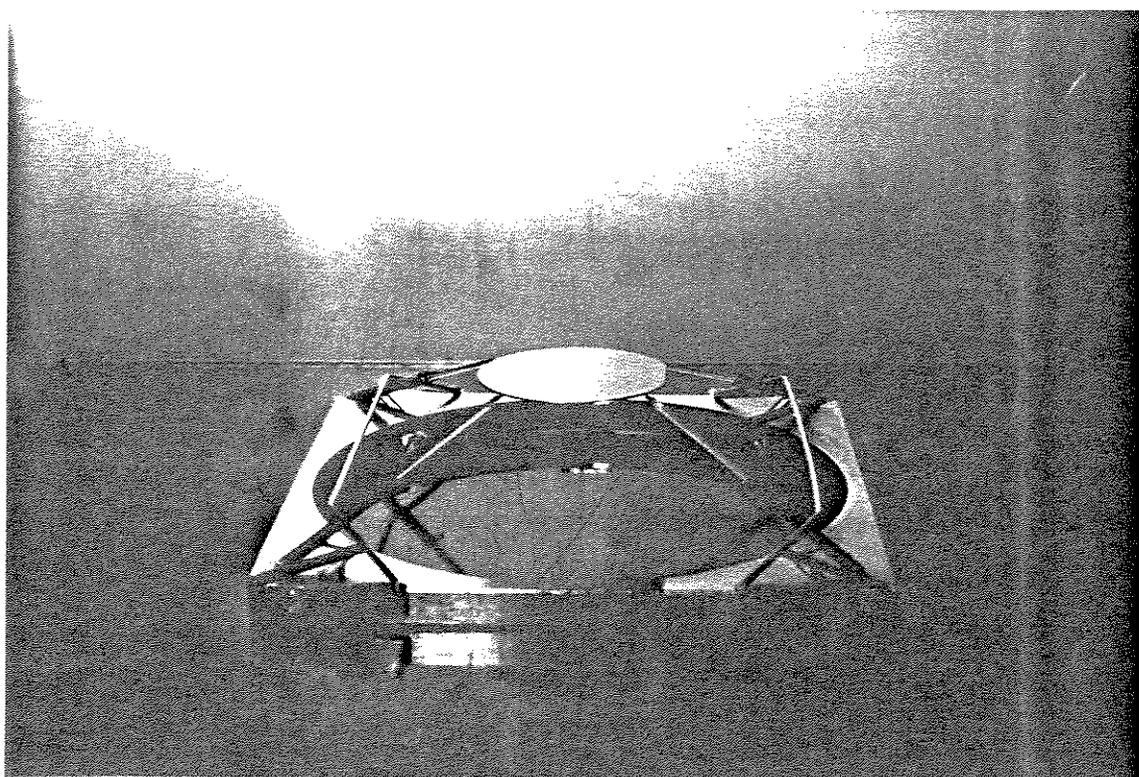


Fig. 3.6 Foto do porta amostras: a) vista superior em posição de repouso; b) vista frontal em posição de deposição (amostra levantada).

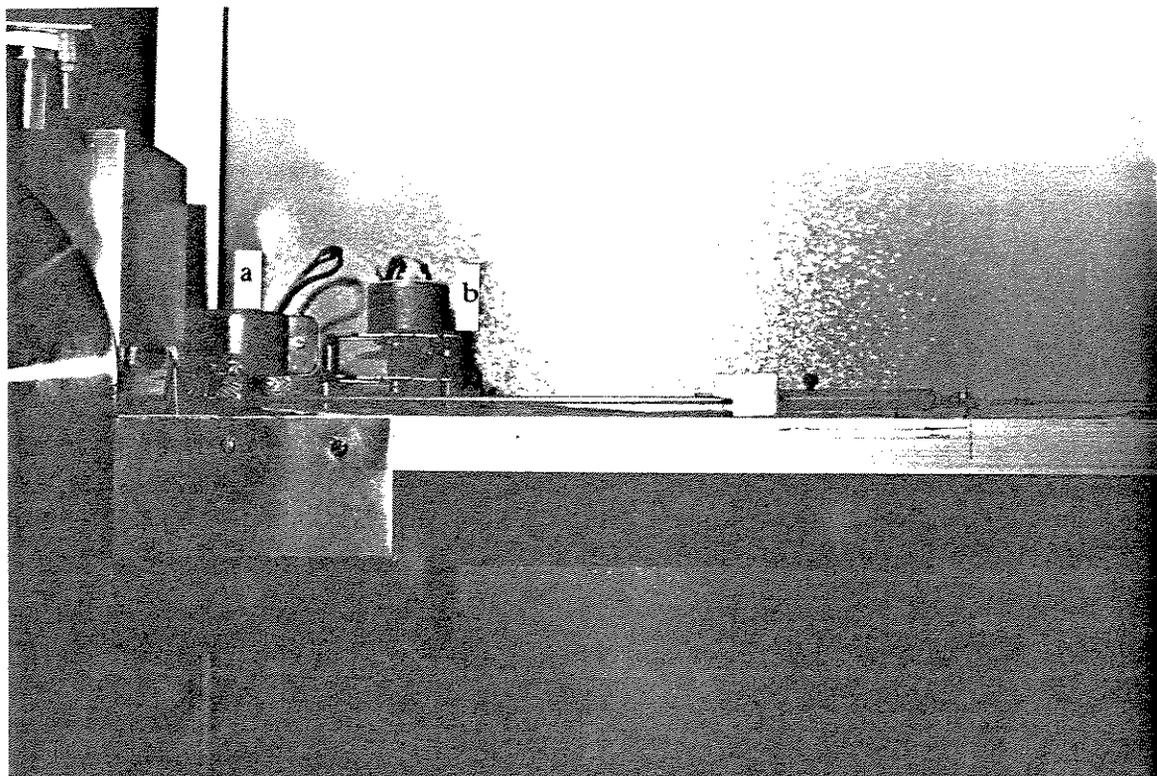


Fig. 3.7 Foto do sistema de acionamento do porta amostras: a) mecanismo de rotação; b) mecanismo de translação.

O sistema é acionado pelo operador a partir de chaves elétricas, possuindo indicações luminosas de movimento e posição final. Durante o movimento de translação do porta amostras, os pinos devem permanecer abaixados, existindo intertravamento elétrico para que não ocorra a situação inversa.

O transporte da amostra entre câmara e antecâmara se dá da seguinte forma: inicialmente, com a antecâmara aberta, a amostra é pousada sobre os quatro pinos de quartzo, com tamanho pré-ajustado para o tipo da amostra uti-

lizada. A seguir é fechada a antecâmara e efetuada a abertura da válvula de vácuo. Quando a pressão atinge um valor próximo à da câmara (aprox.1min), a válvula retangular entre câmara e antecâmara é aberta, e o mecanismo de translação acionado para transferência do porta amostras para a região de deposição na câmara. Ao chegar na posição final no interior da câmara, é acionado o mecanismo de rotação, que provoca o levantamento da amostra até tocar no suporte de amostras, onde permanecerá durante o processo de deposição. Nesta situação, o bastão de transporte é automaticamente liberado do porta amostras, sendo então acionado o mecanismo de translação que trará o bastão de volta para a antecâmara. A partir daí a válvula retangular que separa os dois ambientes é fechada e dado início o procedimento de deposição. Esta etapa de carga da amostra leva aproximadamente 2 minutos para ser efetuada, incluindo tempo para evacuar a antecâmara.

Após terminado o processo, o inverso do procedimento de carga é feito para retirada da amostra até o ambiente, o que leva em torno de 1.5 minutos (o tempo de purga da antecâmara é inferior ao tempo de evacuação).

Os acionamentos descritos nesta etapa são efetuados pelo operador, a partir das chaves elétricas referentes a cada operação. Uma melhoria futura prevê todos os acionamentos automáticos a partir de um computador de controle.

3.4 SISTEMA DE VÁCUO E CONTROLE DE PRESSÃO

A faixa de pressões e fluxos de gases utilizados nos processos a serem desenvolvidos, necessitam de um sistema de bombeamento de vácuo capaz de manter pressões da ordem de 0.5Torr com fluxos em torno de 1000sccm. Outro fator importante do sistema de bombeamento é a pressão final alcançada, o que implicará diretamente na pureza do processo possível de ser alcançada.

A vazão mínima necessária na saída da câmara para manter as condições de pressão e fluxo de gases desejados ($P = 0.5\text{Torr}$; $F = 1000\text{sccm}$), pode ser obtida por:

• da equação geral dos gases: $P V = n R T$

onde:

P: pressão do gás

V: volume

n: número de moléculas (quantidade de massa)

R: constante universal dos gases

T: temperatura

- mantendo constante a temperatura(T) e a quantidade de massa (n):

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

- sendo o fluxo $F = V / t$ (tempo): $P_1 F_1 = P_2 F_2$

$$F_1 = 1000\text{sccm} \implies P_1 = 1\text{atm} = 760\text{Torr}$$

$$P_2 = 0.5\text{Torr}$$

$$F_2 = 1000 \cdot 760 / 0.5 = 1.52 \cdot 10^6 \text{sccm} = 1.52 \cdot 10^6 \text{cm}^3/\text{min}$$

$$F_2 = 91.2 \text{m}^3/\text{hora}$$

O sistema de bombeamento deve ser tal que produza uma vazão na saída da câmara de no mínimo $91.2 \text{m}^3/\text{hora}$. Considerando as perdas na velocidade de bombeamento devidas à impedância das linhas entre bomba e câmara, a vazão da bomba deve ser superior ao valor mínimo encontrado.

3.4.1 Bombas de vácuo

O sistema escolhido foi um conjunto de bombas "Roots Blower" acoplada a uma bomba mecânica rotativa, fornecidas pela Edwards High Vacuum, modelo Superpump EH500/EM80s. O conjunto fornece, segundo o fabricante, uma vazão total em torno de $350\text{m}^3/\text{h}$ e uma pressão final de $5 \cdot 10^{-4}\text{Torr}$.

A capacidade de vazão do sistema é aproximadamente quatro vezes superior ao valor mínimo encontrado, sendo essa margem suficiente para suprir as perdas introduzidas no sistema pelas tubulações e válvulas. A pressão mínima alcançada é suficiente para grande parte dos processos de deposição de filmes amorfos e policristalinos, estando dentro do objetivo inicial do projeto. Filmes epitaxiais e superfícies altamente limpas, isentas de oxigênio e outros contaminantes gasosos, normalmente requerem pressões base da ordem de 10^{-6} -

10^{-7} Torr. Prevê-se no futuro a aquisição de um sistema de bombeamento turbomolecular, compatível com estas pressões.

A bomba Roots é montada entre a mecânica e o sistema a ser evacuado, sendo responsável pela grande vazão do sistema, enquanto que a bomba mecânica é responsável pela pressão final. Ambas trabalham com óleo Fomblim como lubrificante, garantindo alta pureza do processo. Devido a natureza altamente reativa de alguns gases de processo, o uso de óleos convencionais levariam a contaminações do sistema e necessidade frequente de troca de óleo e limpeza.

A lubrificação da bomba mecânica é feita por uma bomba de óleo externa acoplada a um filtro químico e de partículas. Esse procedimento aumenta a eficiência de lubrificação e elimina a necessidade de retirada do óleo da bomba periodicamente, para filtragem externa. Um indicador de pressão no filtro informa a necessidade de troca do mesmo.

Para recuperar vapores de óleo presentes na saída da bomba, existe um sistema de condensação de vapores composto de várias placas verticais paralelas. O óleo condensado deposita-se no fundo das placas, podendo ser reciclado periodicamente de volta para a bomba.

O conjunto possui uma flange ISO 100 na entrada (100mm diâmetro interno) e a saída em tubo de 1". O acoplamento à câmara de deposição é feito por meio de um tubo sanfonado flexível de aço inox 304, com 100mm de diâmetro interno e 1.5m de comprimento. O uso de tubo flexível possibilita uma redução na vibração transmitida à câmara pelo sistema de bombas, que poderia provocar queda da amostra durante seu transporte, assim como erros de leitura nos medidores de pressão e fluxo.

3.4.2 Medidor de pressão

A pressão da câmara em processos normais de deposição pode ir desde 0.3Torr a 10Torr. O medidor de pressão escolhido é do tipo membrana capacitiva (Baratron) da MKS Instruments, modelo 127A, com fundo de escala de 10Torr e resolução de 1mTorr. Esse tipo de medidor é indicado para processos que utilizam gases corrosivos, que é o caso de alguns gases utilizados, pois as partes expostas ao interior da câmara são de aço inox 316. O sinal de saída é um valor de tensão analógico entre 0 e 10V, correspondendo este último à pressão de 10Torr.

Este tipo de medidor é baseado na variação da capacitância entre uma membrana de metal flexível e um disco rígido, paralelo à mesma. Um dos lados da membrana está exposto ao ambiente cuja pressão se deseja medir, enquanto que o outro é mantido em uma pressão fixa conhecida. Uma variação na pressão do ambiente provoca uma variação na força sobre a membrana, modificando a distância entre esta e o disco rígido, que é sentida pela capacitância entre estes. Este tipo de medidor possui boa estabilidade e repetibilidade, principalmente se for mantido sempre na mesma faixa de pressões, o que é o caso da câmara que permanece sempre em vácuo.

3.4.3 Válvula e controlador de pressão

Para controle de pressão na câmara, optamos pelo uso de uma válvula tipo borboleta, entre a câmara e a tubulação de vácuo. O modelo escolhido foi o 253A da MKS Instruments, com diâmetro interno de 100mm e condutância variável entre 0.75 a 950 l/seg (2.7 a 3420 m³/h). O acionamento da válvula é automático, através de motor que varia o ângulo do disco interno entre 0 e 90°, possibilitando assim uma variação na condutância da linha e conseqüentemente na vazão de bombeamento.

Um controlador de pressão da MKS Instruments, modelo 252C é utilizado para ajustar a posição da válvula borboleta a partir de um valor de pressão pré-ajustado. O controle é feito comparando-se este valor de pressão com o valor lido pelo "Baratron", corrigindo-se o erro por um algoritmo do tipo PID (Proporcional-Integral-Diferencial). A unidade de controle dispõe também de ajustes externos de ganho e constante de tempo da realimentação do controle, a fim de evitar instabilidades em certas regiões de fluxo e pressão. O valor de pressão na câmara é indicado por um mostrador digital de 3¹/₂ dígitos, situado no painel frontal do sistema.

Esse sistema de vácuo é também utilizado para a antecâmara, através de uma tomada feita anteriormente à válvula borboleta. Ao se evacuar a antecâmara, esta válvula é fechada para que se mantenha a pressão na câmara em valores baixos.

3.5 SISTEMA DE GASES E CONTROLE DE FLUXOS

Um dos principais fatores para se conseguir boas e repetitivas características de processo em sistemas CVD, é a controlabilidade dos fluxos de gases. A estequiometria, dentre outras características importantes dos filmes obtidos, é diretamente afetada pela razão entre os fluxos dos gases de processo.

Para que se obtenham tais características de controlabilidade de fluxo dos gases, foram utilizados 4 dispositivos controladores de fluxo de massa, para controle independente de até quatro gases de processo simultâneos. O modelo escolhido foi o 2259C da MKS Instruments, juntamente com a unidade de controle e leitura modelo 247C. A precisão desses controladores é melhor que 0.5% do fundo de escala, e sua repetibilidade em torno de 0.1%⁵⁸. O princípio de funcionamento desses controladores se baseia no fato de que um fluxo de gás em regime laminar, para ser aquecido, necessita de uma quantidade de energia que é proporcional ao fluxo de massa desse gás. Medindo-se a diferença de temperatura entre a fonte de aquecimento e a região de fluxo gasoso laminar, tem-se um valor que é função da quantidade de gás que flui por esta região. A medida de temperatura é convertida em sinal elétrico e condicionada de forma a fornecer uma tensão linearmente proporcional ao fluxo de gás a ser controlado. Este sinal é comparado com um valor pré-fixado e através de um controle PID (Proporcional-Integral-Diferencial), aciona uma válvula agulha tipo solenóide, de forma a manter o fluxo de gás dentro do valor pré estabelecido (Fig. 3.8).

A energia necessária para aquecer uma determinada quantidade de moléculas de um gás a uma determinada temperatura, não é a mesma para todos os gases, dependendo dos fatores: calor específico, densidade e estrutura molecular do mesmo. Para que os controladores de fluxo de massa possam ser utilizados com diferentes gases, devem ser calibrados com fatores de correção que consideram as grandezas acima.

As características dos quatro controladores utilizados são:

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

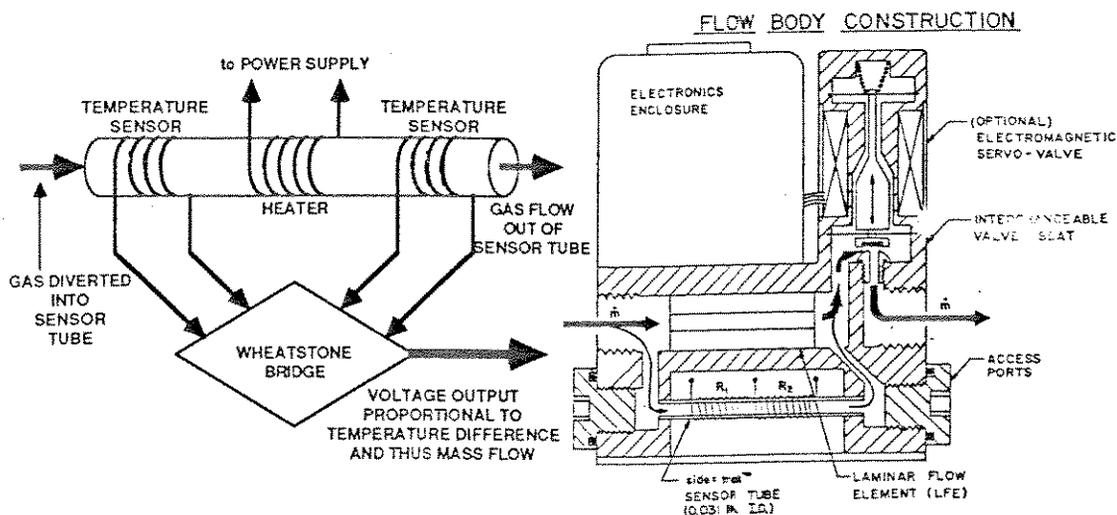


Fig. 3.8 Esquema básico de um controlador de fluxo de massa.

O pré-ajuste do valor de fluxo desejado é efetuado independentemente para cada um dos controladores, através da unidade de leitura e controle, com indicação do valor de fluxo em um "display" de $3\frac{1}{2}$ dígitos. Uma vez ajustado o fluxo desejado, este se mantém desde que haja um diferencial de pressão entre entrada e saída do controlador maior que 3psi.

A tubulação usada para os gases não tóxicos é do tipo "Polyflo", à base de matéria plástica altamente inerte, com adaptações para conexão VCR nas unidades controladoras de fluxo. Este tipo de tubulação se mostrou viável devido ao seu baixo custo, alta flexibilidade e fácil manuseio. Uma desvantagem é a sua relativa fragilidade, o que o torna pouco confiável para o uso com gases tóxicos, e possível contaminação dos gases (por difusão através das paredes, por solventes presentes no material plástico ou pela vedação das conexões).

Para os gases tóxicos foi adotado o uso de tubulação metálica de aço inox 316 de $\frac{1}{4}$ ", com conexões VCR em suas terminações. Este tipo de tubulação e conexões por serem totalmente em aço inox, possuem baixíssima reatividade mesmo com gases altamente reativos, além de alta resistência mecânica. Isso leva a uma alta pureza das linhas com alta confiabilidade. Uma certa desvantagem é a rigidez dos tubos, o que dificulta sua instalação e manutenção. A soldagem das conexões VCR na tubulação é feita pelo processo TIG já descrito anteriormente no item 3.1.

Um esquema simplificado da distribuição e controle dos gases de processo é mostrado na Fig. 3.9.

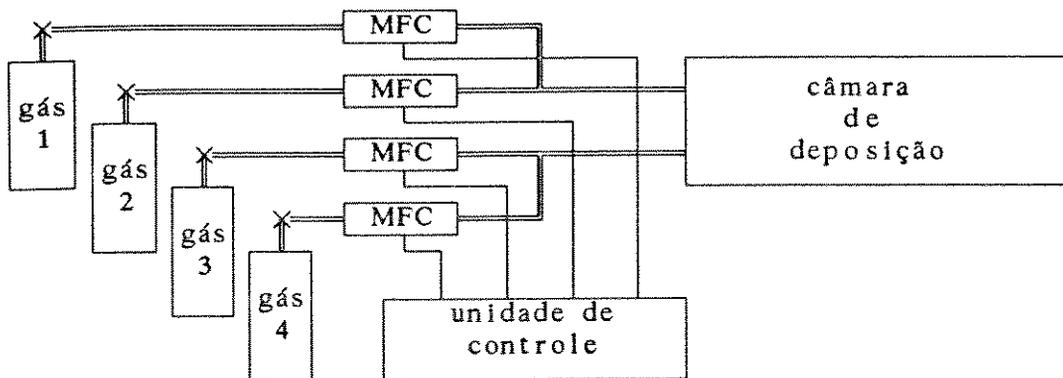


Fig. 3.9 Esquema simplificado das linhas de gases.

3.6 SISTEMA DE AQUECIMENTO E CONTROLE DE TEMPERATURA

A taxa de crescimento do filme em sistemas CVD segue um comportamento do tipo Arrhenius, ou seja, possui variação exponencial com a temperatura. Esse fato justifica a importância dada a um controle preciso e repetitivo da temperatura da amostra, assim como sua uniformidade em toda a área de deposição.

Devido à característica de aquecimento rápido adotada para o sistema, inicia-se o processo preferencialmente por temperatura, uma vez estabelecidas as outras variáveis (pressão, fluxo de gases, potência de plasma). Dessa forma tem-se um início bem definido e repetitivo do processo, pois os tempos envolvidos na estabilização de temperatura são inferiores aos das outras variáveis de processo.

3.6.1 Fontes de energia utilizadas

Várias formas de aquecimento rápido de substrato são atualmente utilizadas tais como laser de alta potência,⁴⁶ feixe de elétrons ou íons,⁴⁷ resistência de grafite,⁴⁸ lâmpadas de arco ou filamento.⁴² A primeira técnica de processamento térmico rápido de Silício reportada, utilizava laser para fabricação de diodos⁴⁰, no final dos anos 60. Até o fim do anos 70, a técnica de aquecimento por laser foi praticamente a única estudada. A partir daí novas técnicas começaram a ser pesquisadas, buscando formas mais simples e eficientes de aquecimento.

O aquecimento por feixe de laser, elétrons ou íons possui a característica de alta densidade de potência localizada em uma pequena área. Para atingir toda a área de uma lâmina de processo, faz-se necessário uma varredura do feixe. Este processo gera altas tensões mecânicas localizadas, devido ao rápido aquecimento de pequenas regiões (da ordem de milissegundos), enquanto que o restante da lâmina permanece em temperaturas inferiores. Essas tensões normalmente provocam defeitos na rede cristalina e descolamento ("peeling") de filmes anteriormente depositados.⁴¹ Outra desvantagem desses sistemas é o alto custo e tecnologias envolvidas, sendo que para o caso de feixe de íons e elétrons, a lâmina deve ser processada em ambiente de alto vácuo.

Em alguns casos onde se deseja aquecimento ou outra forma de radiação em apenas regiões selecionadas, esses sistemas com varredura e chaveamento do feixe são de grande utilidade. Como exemplo de utilização dessas técnicas temos a recristalização localizada de Si sobre dielétricos e a técnica de deposição PCVD seletiva por indução de feixe de laser ultra-violeta.⁴⁹

A técnica de aquecimento por resistência de grafite utiliza uma resistência elétrica deste material, em proximidade ou contato com a lâmina de processo. Faz-se circular uma corrente elétrica pela resistência, provocando calor pelo efeito Joule e conseqüentemente aquecendo a lâmina. Este processo possui taxas de aquecimento relativamente baixas, devido à grande inércia térmica da resistência, além de problemas de não uniformidade de aquecimento na lâmina.⁴² Outro problema é a contaminação do ambiente de processo que pode ser provocada por elementos incorporados no interior ou superfície do grafite, que são liberados pela alta temperatura. Atmosferas reativas não podem ser utilizadas, limitando o seu uso a alguns processos em atmosferas inertes. Este método apesar da sua simplicidade e baixo custo, tem sido pouco utilizado no procesamento de semicondutores, devido às limitações citadas.

A técnica atualmente mais amplamente utilizada é o aquecimento por lâmpadas. Esta técnica pode produzir altas densidades de potência distribuída com grande uniformidade em todo o substrato, alcançando-se altas taxas de subida e altas temperaturas finais. As tensões mecânicas geradas na lâmina são minimizadas pela boa uniformidade de distribuição de radiação, incluindo compensação de temperatura nas bordas. O aquecimento do substrato se dá pela absorção da radiação luminosa incidente, proveniente de lâmpadas localizadas fora do ambiente do substrato.

Basicamente dois tipos de lâmpadas são utilizadas para aquecimento rápido de substratos: as lâmpadas de arco voltaico e as de Tungstênio-halogêneo.

As lâmpadas de arco consistem de um tubo de quartzo preenchido com gás a alta pressão (Hg, Kr ou Xe), com eletrodos metálicos em suas extremidades.⁴² Uma corrente elétrica passando pelos eletrodos produz uma descarga luminosa de alta intensidade, com espectro concentrado na faixa de 0.2 a $1\mu\text{m}$ ⁴² (Fig 3.11). Estas lâmpadas possuem uma baixa inércia térmica e são encontradas com potências na faixa de 5 a 10kWatts. Um refletor apropriado é utilizado para distribuir a radiação de forma uniforme em todo o substrato. O uso dessas lâmpadas para aquecimento direto de substratos de Silício, resulta em uma alta eficiência de transferência de potência, devido ao casamento entre a faixa de radiação emitida e o espectro de absorção do Silício⁴³ (Fig 3.10). Uma única lâmpada pode ser utilizada para elevar a temperatura de substratos de 8" a valores da ordem de 1200°C.

Um dos problemas de uso deste tipo de lâmpada é a construção do refletor, que deve fornecer uma distribuição de radiação altamente uniforme em toda a lâmina, para que seja alcançada boa uniformidade de temperatura. O custo dessas lâmpadas também é relativamente alto, além de necessitar de fonte de alimentação apropriada, elevando ainda mais o seu custo.

A outra alternativa para uso de lâmpadas são as de Tungstênio-halogêneo. Estas consistem de um filamento de Tungstênio no interior de um tubo de quartzo, contendo uma pequena quantidade de um halogêneo (Bromo ou Iodo), sólido a temperatura ambiente. O filamento é aquecido pela passagem de corrente elétrica atingindo temperaturas de até 3000°C, tornando o halogêneo gasoso. O Tungstênio eventualmente evaporado do filamento reage com o halogêneo, formando um composto gasoso, que ao atingir o filamento decompõe-se novamente em Tungstênio sólido, que deposita neste, e em halogêneo

gasoso. O ciclo se processa desde que a temperatura do bulbo de quartzo mantenha-se acima de valores em torno de 300°C , pois em temperaturas inferiores ocorre condensação dos vapores no quartzo. Esse processo de redeposição permite um significativo aumento na vida útil do filamento e temperaturas de operação mais elevadas, além de evitar deposição

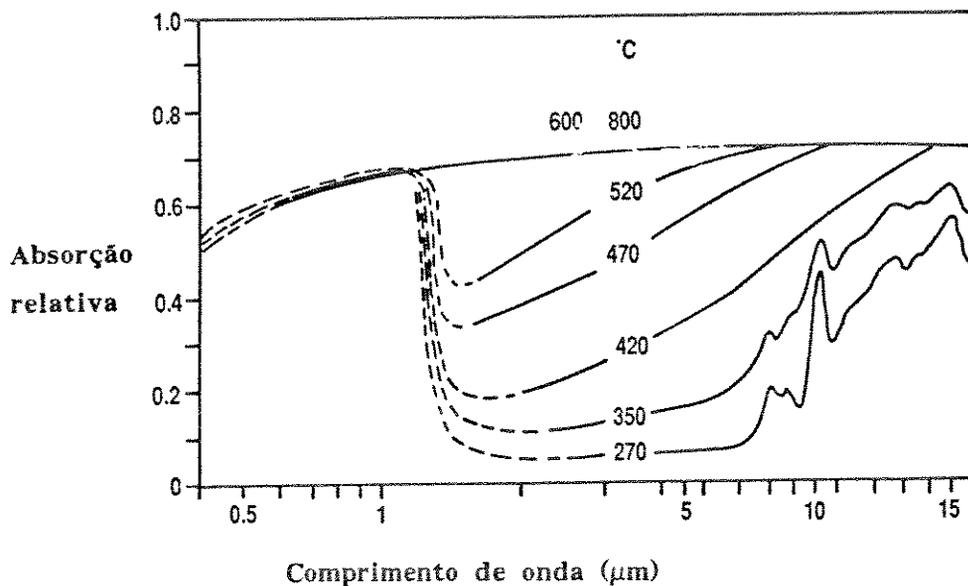


Fig. 3.10 Espectro de absorção do Si para várias temperaturas.⁴³

O filamento possui uma pequena inércia térmica, atingindo sua temperatura final em tempos normalmente inferiores a 1 seg. (valor obtido experimentalmente). O espectro emitido por essas lâmpadas, visto na Fig. 3.11, casa parcialmente com o espectro de absorção do Si (Fig. 3.10) para temperaturas baixas, havendo uma grande melhoria para temperaturas do Si acima de 600°C .

A faixa de potência disponível vai de centenas de watts até kWatts. Normalmente se faz necessário um conjunto de lâmpadas montadas em proximidade para se obter temperaturas da ordem de 1000°C na lâmina de processo. Também é necessário o uso de refletores, que neste caso tornam-se menos críticos devido à distribuição de potência já existente na fonte (arranjo de várias lâmpadas). Devido ao grande uso desse tipo de lâmpada em sistemas de iluminação para ambientes e filmagens, existe uma grande variedade de modelos disponíveis no mercado a preços bastante acessíveis.

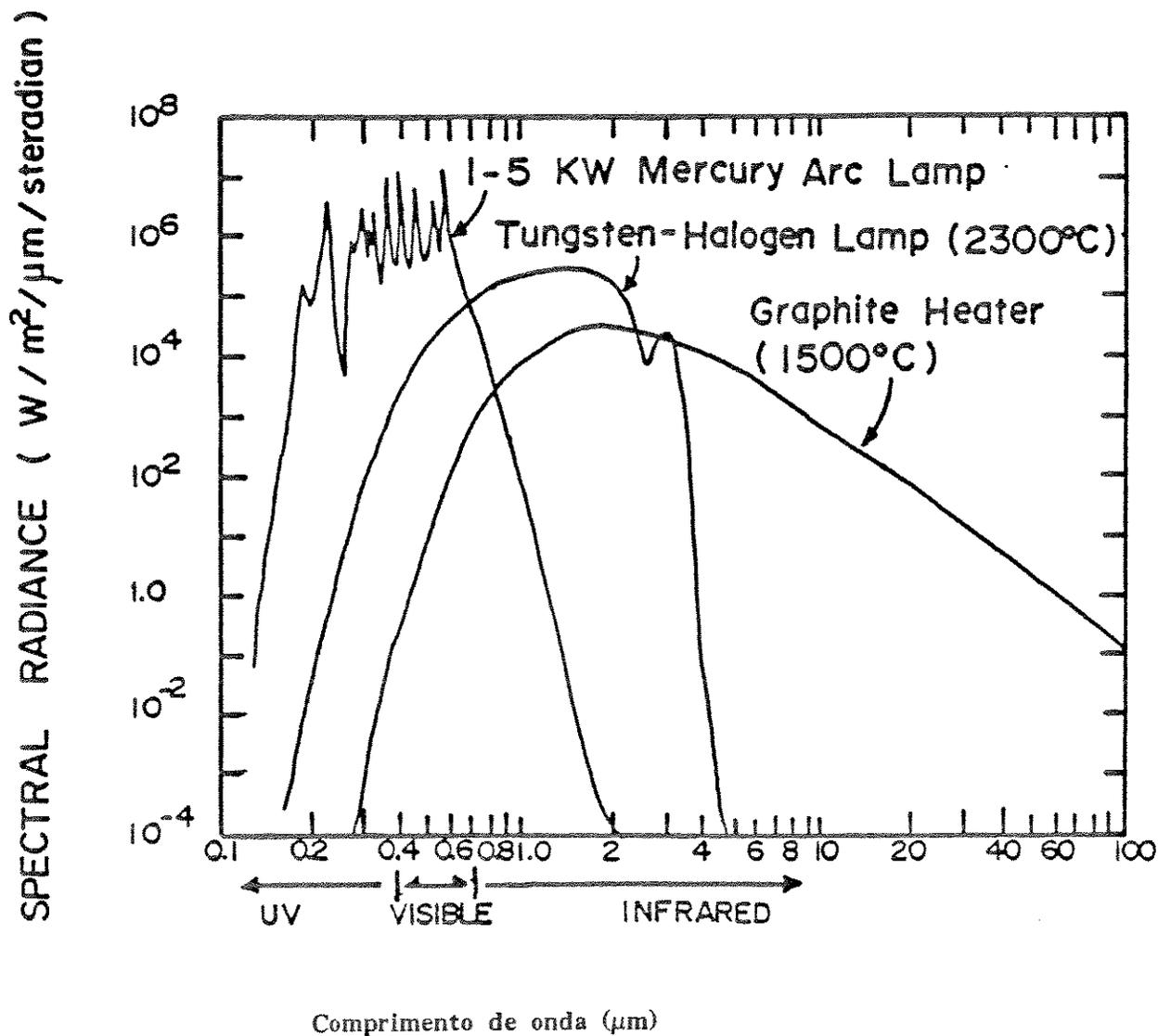


Fig. 3.11 Espectro de emissão de: a) lâmpada de arco de Mercúrio a 5kWatts; b) lâmpada de Tungstênio-halogêneo a 2500°C; c) resistência de grafite a 1500°C.⁴²

Pelo que foi apresentado, optou-se pelo uso de um banco de lâmpadas de Tungstênio-halogêneo situado no exterior da câmara.

As lâmpadas utilizadas possuem 1000Watts de potência, para tensões de 220V. Possuem formato cilíndrico de 10mm de diâmetro e 180mm de comprimento total, com aproximadamente 150mm de comprimento útil de filamento (Fig. 3.12).

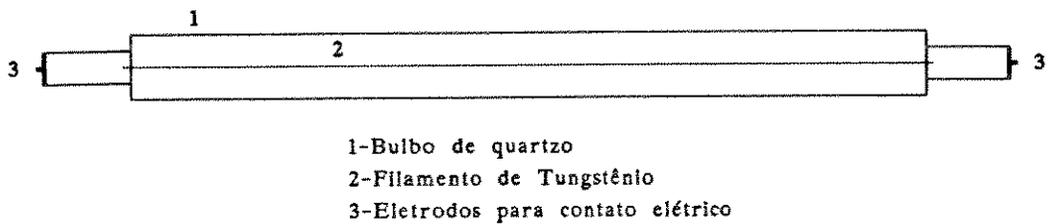


Fig. 3.12 Desenho esquemático da lâmpada utilizada.

O tempo de vida útil especificado pelo fabricante é de 1000 horas de uso, desde que sejam observadas as precauções de manter o bulbo de quartzo a temperaturas superiores a 250°C e os bornes dos eletrodos abaixo de 350°C . Outro cuidado que deve ser tomado é com relação à inclinação máxima de 5° com relação à horizontal, caso contrário a redeposição do Tungstênio se dará de forma não uniforme no filamento.⁶²

3.6.2 Suporte de amostras aquecido

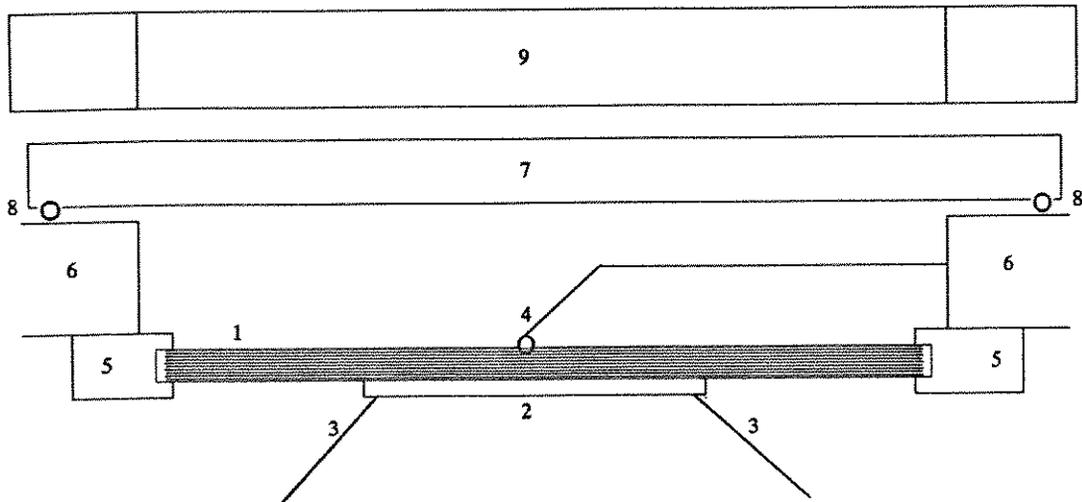
Como já foi citado anteriormente na descrição da câmara, a amostra a ser processada tem a face frontal voltada para baixo, sendo pressionada contra o suporte de amostras pelos pinos de quartzo do porta amostras. Dessa forma a face posterior da lâmina de processo fica em contato térmico com o suporte de amostras, sendo aquecida basicamente por condução.

Para que haja um contato bastante íntimo e uniforme, é necessário que as duas superfícies sejam planas e polidas. As lâminas de semicondutores utilizadas na fabricação de circuitos integrados, possuem superfície altamente plana com uma das faces perfeitamente polida. Optamos então por utilizar uma lâmina de Silício como suporte de amostras, devido a estas e outras características. O Silício possui alta rigidez mecânica, boa condutividade térmica ($1.5\text{W}/\text{cm}^{\circ}\text{C}$), e absorvância aceitável na faixa de comprimentos de onda emitidos pelas lâmpadas de Tungstênio⁴¹ (Fig. 3.10 e 3.11). Além disso sua aquisição é relativamente fácil e de baixo custo, devido à grande utilização na indústria de microeletrônica.

A lâmina utilizada possui orientação 100 com dopagem tipo n em torno de 10^{15}cm^{-3} . Mede 150mm de diâmetro e 0.5mm de espessura, com chanfro indicando a orientação dos planos cristalinos.

A fixação da lâmina às paredes da câmara é feita através de quatro

presilhas de quartzo presas na câmara por parafusos (Fig. 3.13). Um termopar fixado no centro da lâmina é utilizado para monitorar a temperatura (item 3.6.4).



- 1-Lamina de Silício de 150mm (suporte de amostras)
- 2-Lamina de processo
- 3-Pinos de quartzo do porta amostras
- 4-Termopar
- 5-Presilhas de fixação do suporte de amostras
- 6-Parede da camara refrigerada
- 7-Janela de quartzo
- 8-Anel de vedação de "Viton"
- 9-Banco de lampadas

Fig. 3.13 Sistema de aquecimento do substrato

A temperatura máxima alcançada por uma superfície plana irradiada, depende diretamente da potência da radiação incidente. Para um corpo negro perfeito (absorve toda radiação incidente), essa relação entre potência e temperatura pode ser dada pela lei de Stefan⁴¹:

$$P = 5.7 \cdot 10^{-12} T^4 \quad (\text{Watts/cm}^2) \quad (2)$$

Para corpos cinza, parte da radiação incidente é refletida, sendo a parte absorvida equivalente à potência total vezes a emissividade (e) do corpo. Em equilíbrio termodinâmico, pode-se mostrar que a absorvância de um corpo cinza é igual à sua emissividade⁴¹, sendo a potência total igual à soma da parcela absorvida mais a refletida.

O Silício em temperaturas superiores a 600°C pode ser considerado

como um corpo cinza, onde aproximadamente 65% da potência total incidente é absorvida, na faixa de emissão das lâmpadas de Tungstênio (Fig. 3.11). A potência necessária para se atingir determinada temperatura em uma lâmina de Si, pode ser obtida incluindo-se o fator de absorção na equação (2):

$$P_{\text{total}} = \frac{5.7 \cdot 10^{-12} T^4}{0.65} \quad (3)$$

A temperatura máxima desejada no sistema é da ordem de 900°C, podendo-se a partir da equação (3) determinar a potência mínima necessária para tal. Chegamos assim a um valor mínimo de 16.6 Watts/cm², o que resulta para o substrato em questão, que possui uma área de aproximadamente 177 cm², em uma potência total de 2.93 kWatts.

As lâmpadas utilizadas possuem uma distribuição de radiação aproximadamente cilíndrica em torno do filamento. Dessa forma a densidade de radiação diminui com aproximadamente 1/d, sendo d a distância do filamento ao ponto de interesse. Concluimos que quanto maior a proximidade das mesmas até o substrato, maior a radiação incidente neste. Neste caso, um fator limitante da distância é a localização das lâmpadas externamente à câmara, com a separação através da janela de quartzo com 12.5mm de espessura. Outra contribuição para o aumento dessa distância, é a parede dupla da tampa superior nessa região, para fins de refrigeração com água gelada.

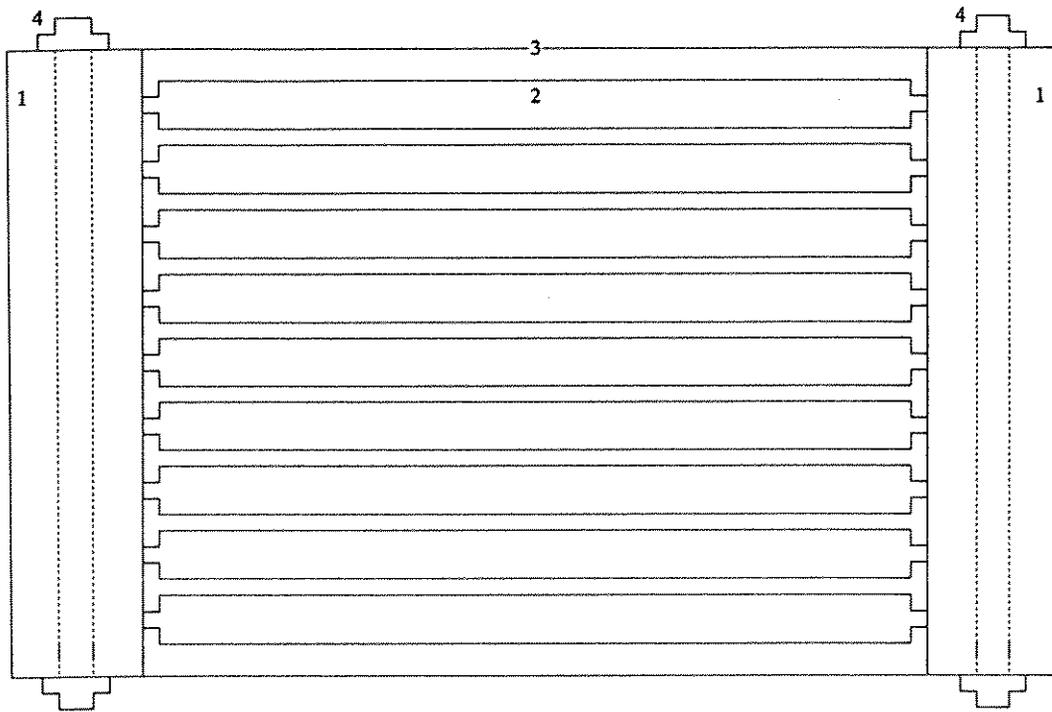
Uma distribuição adequada para as lâmpadas, é a sua colocação lado a lado paralelamente ao substrato, o mais próximo possível entre si. Para que haja um melhor aproveitamento de toda a radiação emitida pelas mesmas, faz-se necessário a colocação de refletores de forma a redirecionar a maior parte possível da radiação para o substrato.

Para se chegar a uma potência total no substrato de 3 kWatts, considerando-se as perdas de radiação em outras direções, espalhamento pela distância, entre outros fatores, estimou-se que seria razoável um valor 3 vezes maior que o mínimo encontrado, o que daria uma potência total de 9 kWatts.

A partir desse valor de potência, partimos para a construção de um banco de lâmpadas composto por nove unidades de 1kWatt, do tipo citado anteriormente no ítem 3.6.1. A escolha de 9 lâmpadas (múltiplo de 3), levou também em consideração o balanceamento da alimentação trifásica, fornecida pelo circuito de controle a ser descrito posteriormente.

3.6.3 Banco de Lâmpadas

O banco de lâmpadas construído tem formato retangular medindo 180mm X 220mm, em alumínio, com refrigeração por fluxo contínuo de água gelada (Fig. 3.14).



- 1-Suportes das lâmpadas c/ soquetes refrigerados à água
- 2-Lâmpadas
- 3-Refletor refrigerado à água
- 4-Conexões para água gelada

Fig. 3.14 Banco de lâmpadas

Os soquetes para suporte e contato elétrico das lâmpadas são torneados no próprio suporte de alumínio com circulação de água gelada, aumentando assim a eficiência de refrigeração dos bornes das lâmpadas. Um refletor plano de Cobre cromado, com refrigeração através de serpentina com fluxo de água gelada, cobre a superfície superior e lateral do conjunto, permitindo que a radiação saia apenas pela abertura inferior, que é acoplada à janela de quartzo da câmara.

O banco de lâmpadas é montado sobre a tampa superior da câmara de deposição (Fig. 3.13). A radiação passa através da janela de quartzo, atingindo o suporte de amostras (lâmina de Si) no interior da câmara. A parcela da radiação absorvida pela janela de quartzo é relativamente pequena, pois o

próprio bulbo das lâmpadas absorve a faixa de radiação correspondente ao espectro de absorção do quartzo⁴⁴(Fig. 3.15).

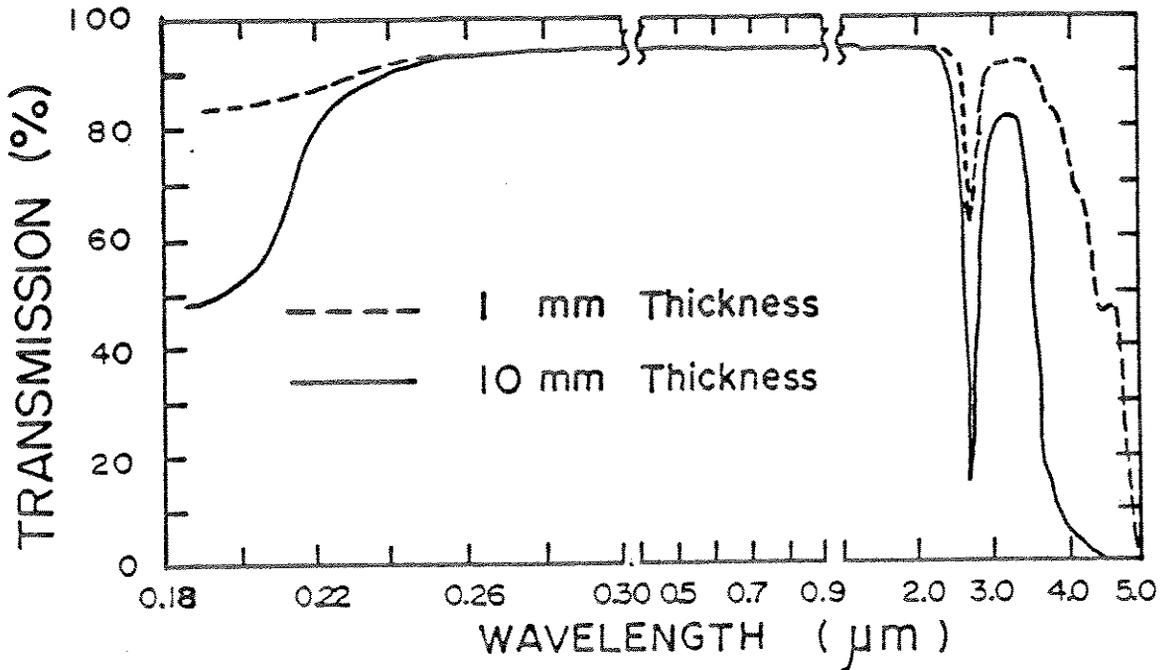


Fig. 3.15 Espectros de transmissão do quartzo com espessura de 1mm e 10mm.

Apesar da pequena quantidade de radiação absorvida pela janela de quartzo proveniente das lâmpadas, o seu aquecimento em processos longos é significativo. Esse aquecimento ocorre principalmente pela radiação emitida e por convecção gasosa no interior da câmara provenientes do suporte de amostras aquecido. Parte do calor absorvido pela janela é dissipado para a tampa superior refrigerada, pois toda a borda da janela está em contato íntimo com a tampa metálica. Apesar disto, como o quartzo é um mau condutor de calor, a região central da janela pode atingir temperaturas elevadas. Visando reduzir esse problema, um jato de ar comprimido dirigido para a região central da janela, é acionado quando se tem altas temperaturas e longos períodos de processo.

Um outro problema que pode prejudicar as características de temperatura no suporte de amostras é a deposição de filme sólido sobre sua face ilu-

minada e também na região central aquecida da janela de quartzo. Visando eliminar esse problema, é injetado um fluxo de gás inerte (N₂) na região entre o suporte de amostras e a janela, de forma a não permitir que os gases de processo atinjam essa região. Neste caso, o fluxo de gás deve ser suficiente para que haja um escoamento viscoso na borda do suporte de amostras e evite que os gases de processo, por difusão, atinjam a região a ser protegida.

3.6.4 Medida de temperatura

A temperatura da lâmina de processo, como já comentado anteriormente, é um dos principais parâmetros do processo de deposição. Uma medida direta da temperatura na superfície de deposição torna-se bastante complicado, pois algum sensor colocado sobre a mesma acarretaria em interferência na deposição.

Uma alternativa possível de medida de temperatura sem contato físico é com o uso de pirômetro óptico. Esse instrumento mede a temperatura de um corpo aquecido através da medida da radiação emitida pelo mesmo, coletada por um detector adequado para a faixa de temperaturas monitoradas (em geral semicondutores de pequeno "bandgap"). Essa medida depende diretamente da emissividade ϵ do corpo, e, desde que essa característica se mantenha constante, pode-se obter uma medida indireta e precisa da temperatura do corpo. Havendo deposição no substrato de material diferente deste, como é o caso da maioria das deposições em sistemas CVD, a emissividade da superfície varia, tornando inviável o uso deste método. Uma possibilidade seria fazer-se a leitura no suporte de amostras, pelo lado oposto à deposição, porém a radiação intensa das lâmpadas nessa região causaria interferência na medida.

Outro método simples e bastante preciso de medida de temperatura é com o uso de junções metálicas denominadas termopares. Seu princípio baseia-se no fato de uma junção de dois metais ou ligas distintos, ao ser aquecida, gerar uma diferença de potencial proporcional à temperatura da junção. Diversos materiais são utilizados para tal, dependendo da faixa de temperatura a ser medida e da sensibilidade necessária, existindo tabelas de calibração em amplas faixas de temperatura. Alguns tipos são bastante resistentes à corrosão mesmo a altas temperaturas e ambientes reativos. Seu custo é reduzido e a instrumentação adicional de medida é simples.

Optamos então pelo uso de um termopar do tipo K (Cromel-Alumel), devido a sua alta sensibilidade (aprox. $4\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$), ampla faixa de temperatura

com grande linearidade (0-1370°C), alta resistência à corrosão e facilidade de aquisição. Os fios utilizados possuem um diâmetro de aproximadamente 0.2mm e a junção é obtida pela fusão dos dois fios em uma das extremidades (solda ponto).

Basicamente duas possibilidades de posicionamento do termopar para medida de temperatura na amostra foram analisadas: contato direto na região da borda da lâmina de processo; medida indireta pela fixação do termopar na região central do suporte de amostras.

Na primeira delas, o termopar seria fixado na extremidade de um dos pinos de quartzo do porta amostras, de forma a tocar a lâmina de processo na região da borda. Essa opção não pareceu muito adequada pois o contato térmico apenas pelo toque é pouco confiável, introduzindo erros relativamente grandes na medida⁴². Outro problema é que a região da borda é naturalmente mais fria devido a maiores perdas, o que, associado à perda introduzida pelo contato com o termopar, aumentaria ainda mais o erro de temperatura. Todos esses fatores contribuem no sentido de uma leitura de temperatura inferior à real, o que pode acarretar em grandes erros finais na medida. Em geral, os problemas que podem ser gerados por temperatura são devidos ao sobreaquecimento da amostra acima de temperaturas limites, definidas pelos materiais utilizados em processos anteriores (p. ex Al). Neste caso de medida, como a temperatura real tende a um valor superior ao medido, haveria o risco de se ultrapassar a máxima temperatura permitida no processo, podendo acarretar em danos irreversíveis à amostra.

Na segunda possibilidade, a temperatura é medida na face posterior do suporte de amostras, a partir da fixação do termopar na região central da lâmina de Si. Devido ao fio do termopar estar exposto à radiação das lâmpadas, na região próxima da junção (Fig. 3.13), também sofre aquecimento a uma temperatura próxima à da junção. Dessa forma, a perda de calor pelo fio do termopar a partir da junção fica minimizada, devido ao menor gradiente de temperatura existente entre os mesmos.

Essa forma indireta de medida de temperatura é válida desde que a resistência térmica entre o suporte de amostras e a lâmina de processo seja desprezível. Devido à boa condutividade térmica da lâmina de Silício, pequena espessura desta e da lâmina de processo e bom contato térmico pela alta planaridade das mesmas, consideramos ser essa resistência térmica desprezível.

Os erros de temperatura introduzidos nessa forma de medida, tendem a

um valor real um pouco inferior ao valor medido, pois a resistência térmica introduzida entre o suporte de amostras e a lâmina de processo, leva a uma menor temperatura desta em relação àquela. Isso garante que, a partir de uma temperatura máxima de processo fixada, esse valor nunca será ultrapassado pelos erros introduzidos na medida. Optamos então por essa forma de medida e controle de temperatura da amostra.

Para fixação do termopar foi utilizado um adesivo cerâmico à base de Alumina (Ceramabond 503, Aremco Products, Inc), resistente à temperaturas de até 1650°C. A fim de se ter uma melhor igualdade de absorção da região colada com a lâmina de Si, foi adicionado pó de Silício à cola⁴², na proporção de aproximadamente 1 parte para cada 2 partes de cola (em volume). Dessa forma fica estabelecido um bom contato térmico entre lâmina e termopar.

3.6.5 Controlador de temperatura e temporizador

A temperatura do substrato aquecido pelas lâmpadas, deve permanecer constante durante todo intervalo de deposição ou recozimento, segundo um valor pré estabelecido para cada processo. Para tal torna-se necessário um bom controle da potência fornecida às lâmpadas além de um bom sistema de medida de temperatura.

Sistemas de aquecimento convencionais possuem altas constantes de tempo envolvidas, devido à grande inércia térmica das massas presentes, o que os torna relativamente simples de controlar. Em sistemas de aquecimento rápido, essas constantes de tempo são significativamente menores, necessitando de controles com atuação rápida. Um dos principais problemas nesse tipo de controle é a redução dos picos de "overshooting", mantendo altas taxas de subida de temperatura.

Para redução desses problemas, são utilizados controles do tipo PID (Proporcional-Integral-Diferencial), com ajuste preciso das constantes associadas a cada sistema. A leitura de temperatura é comparada com um valor pré-ajustado, gerando um sinal de erro correspondente à diferença entre eles. O sinal obtido é subdividido em três parcelas, correspondentes aos erros proporcional, diferencial e integral. A atuação proporcional P fornece uma correção no valor de temperatura que é uma função linear instantânea do sinal de erro⁵⁶:

$$P = K_1 e$$

onde K_1 é uma constante de proporcionalidade e e o erro da medida relativo ao valor pré ajustado. Essa parcela do erro atua principalmente quando os valores de erro são relativamente grandes, sendo cada vez menos significativa à medida que o sinal de erro diminui.

A parcela diferencial D fornece uma correção proporcional à taxa de variação temporal do sinal de erro⁵⁶:

$$D = K_2 \frac{de}{dt}$$

onde K_2 é a constante de proporcionalidade diferencial, e o erro e t o tempo. Essa parcela atua basicamente nas transições rápidas do sinal do erro, como no caso do início do processo de correção, reduzindo sua atuação quando se tem alcançado o valor da grandeza pré-ajustado. Pode ser considerada como sendo uma antecipação do sinal de erro seguinte, sendo bastante útil na eliminação de sobretemperaturas no início do processo (overshooting).

A parcela integral I fornece um sinal adicional que é proporcional ao tempo em que um sinal de erro permanece no sistema⁵⁶:

$$I = K_3 \int e dt$$

sendo K_3 a constante de proporcionalidade integral, e o erro e t o tempo. Pequenos erros imperceptíveis instantaneamente pela parcela proporcional, são acumulados com o passar do tempo, tornando-se significativos pela parcela integral, quando então são minimizados. Esta atuação é mais perceptível após a estabilização do sistema no valor pré-ajustado, corrigindo pequenos erros acumulados com o tempo.

Num sistema prático, estas parcelas são geradas e adequadas independentemente através das constantes de proporcionalidade (K_1 , K_2 , K_3), sendo então somadas e aplicadas à realimentação do sistema para correção dos erros. Cada sistema em particular, ou mesmo diferentes faixas de operação de um mesmo sistema, possuem constantes próprias, que podem ser pré definidas utilizando-se certos parâmetros do mesmo, como velocidade, atraso e faixa de atuação. Essas constantes também podem ser ajustadas no próprio sistema em operação, de forma iterativa, observando-se o comportamento da saída, de forma a se obter o valor final o mais próximo possível do desejado.

Como elemento chaveador para as lâmpadas foram utilizados TRIAC's, que são dispositivos semicondutores de controle de dois estados (ligado e desligado), acionados através de disparo apropriado.⁵⁷ Esses dispositivos, uma vez disparados (estado ligado), permanecem conduzindo até que seja interrompida a corrente por meio externo. No caso de alimentação do circuito com corrente alternada, essa interrupção de corrente é gerada pela própria rede durante o cruzamento por zero do sinal senoidal. Isso torna o dispositivo bastante eficiente no controle de potência, pois o disparo pode ser de curta duração, consumindo pouca energia, permanecendo a carga acionada até que a corrente do circuito passe pelo valor zero, quando o TRIAC é desativado e permanece pronto para o próximo pulso de disparo. No caso de acionamento de cargas resistivas, o valor de corrente zero no circuito coincide com o valor de tensão zero na rede.

Lâmpadas de filamento possuem um comportamento de resistência variável com a tensão aplicada. Isso se deve ao fato de que a resistência do filamento aumenta com a temperatura, o que provoca um aumento não linear da corrente, quando tem-se um aumento linear da tensão. Dessa forma a corrente no filamento sofre um acréscimo cada vez menor, tendendo a um valor limite, como mostra a Fig. 3.16.

Esse comportamento leva a uma característica aproximadamente linear da potência em função da tensão, desde que o filamento já tenha atingido a temperatura nominal de trabalho para essa tensão. Essa característica torna-se interessante para o sistema de controle, pois a variável normalmente utilizada para controle de potência é a tensão entregue às lâmpadas. Dessa forma, sendo as grandezas tensão e potência linearmente proporcionais, tem-se facilmente uma relação entre as mesmas.

a) Sistema de controle analógico

Controladores de potência tiristorizados para lâmpadas, normalmente são baseados na variação do ângulo de condução da rede alternada senoidal, dentro de um semiciclo (180°). Considerando a frequência da rede de 60Hz, a duração de um período completo é de 16.67ms, sendo um semiciclo (180°) equivalente à 8.333ms. Tendo como referência a passagem pelo zero da rede, o gatilho do tiristor pode ser dado em qualquer posição entre zero e 8.333ms (0° - 180°) após o cruzamento, o que permite uma variação na tensão média aplicada à carga de zero a 100% do valor total da rede (Fig. 3.17). A tensão média na carga

nesse intervalo equivale à integral de zero a 180° da tensão senoidal original dentro deste intervalo.

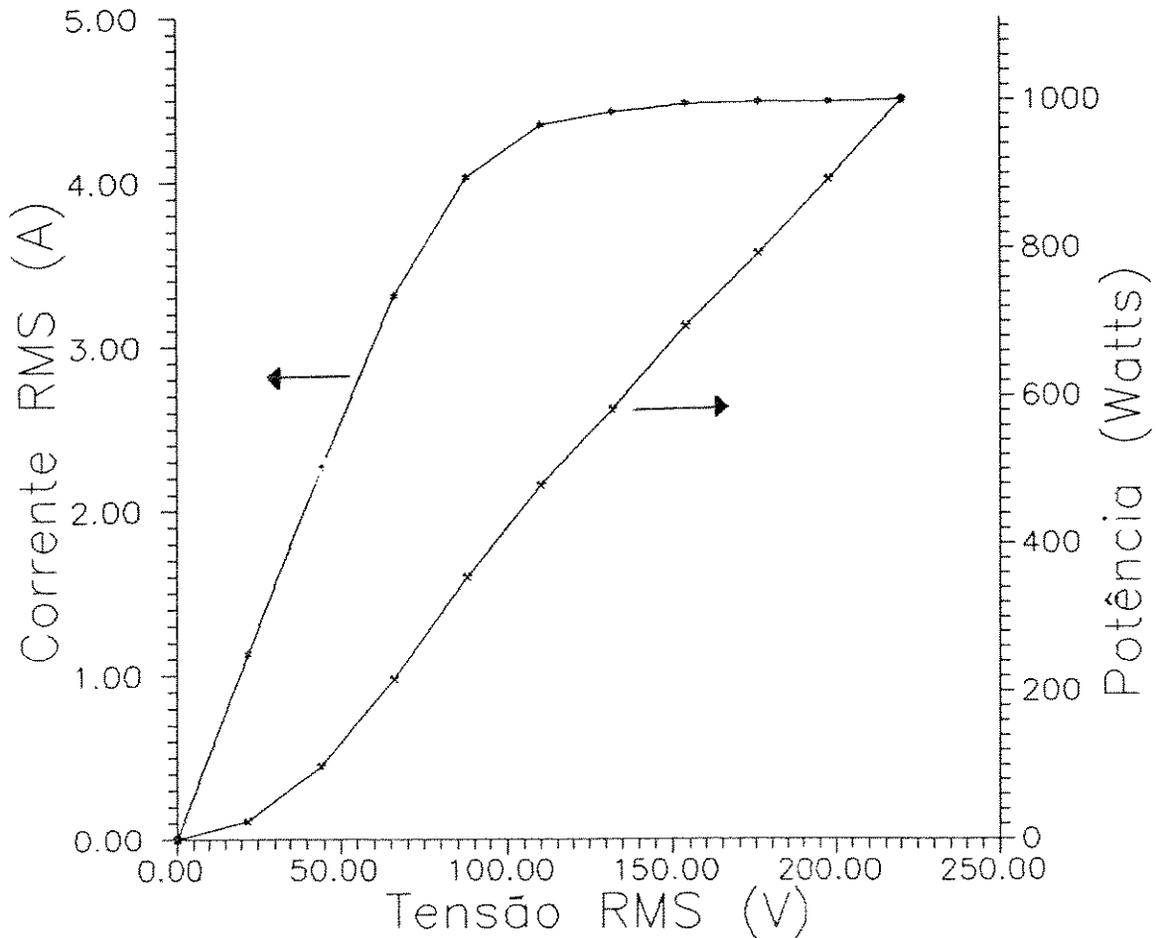


Fig. 3.16 Comportamento tensão-corrente-potência de lâmpada de filamento de Tungstênio (1000W, 220V), obtido experimentalmente.

Um problema normalmente presente nesse tipo de controle, é a presença de altos picos de corrente para ângulos de disparo próximos de 90° , quando a tensão senoidal da rede possui um valor elevado. Esse alto valor de tensão aplicado rapidamente ao filamento da lâmpada, provoca ruídos que podem causar distúrbios não só no próprio controle como em equipamentos próximos.

Devido à maior facilidade de implementação e menor tempo de desenvolvimento envolvido, optamos inicialmente pelo controle de potência das lâmpadas a partir do ângulo de disparo da rede.

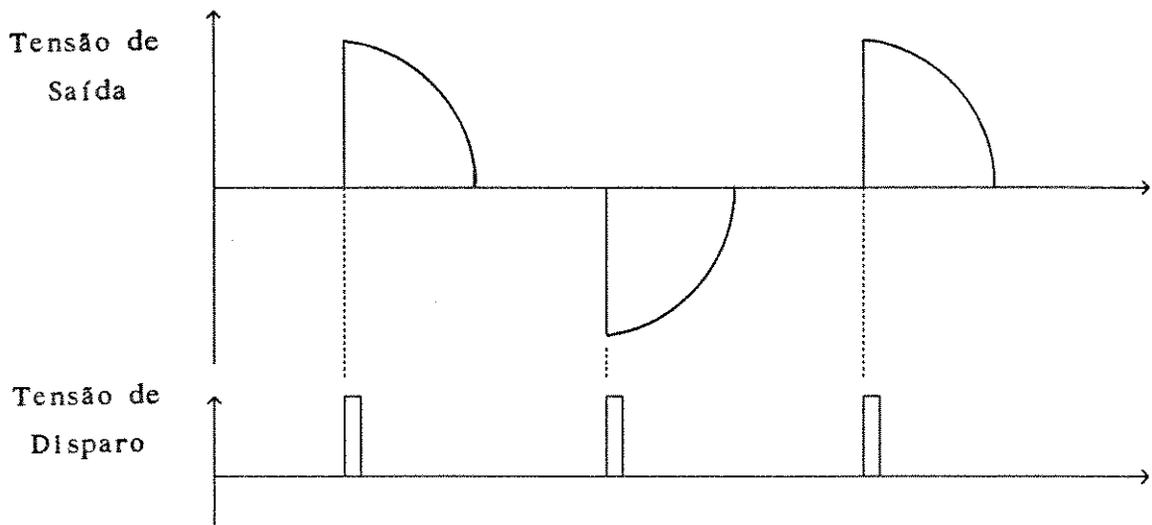


Fig. 3.17 Controle de potência pela variação do ângulo de disparo dos TRIAC's.

O projeto foi baseado em circuitos eletrônicos convencionais, sem o uso de microprocessador e conseqüente necessidade de desenvolvimento de "software". Um diagrama em blocos simplificado do controle é descrito na Fig. 3.18 (circuito detalhado no anexo 5).

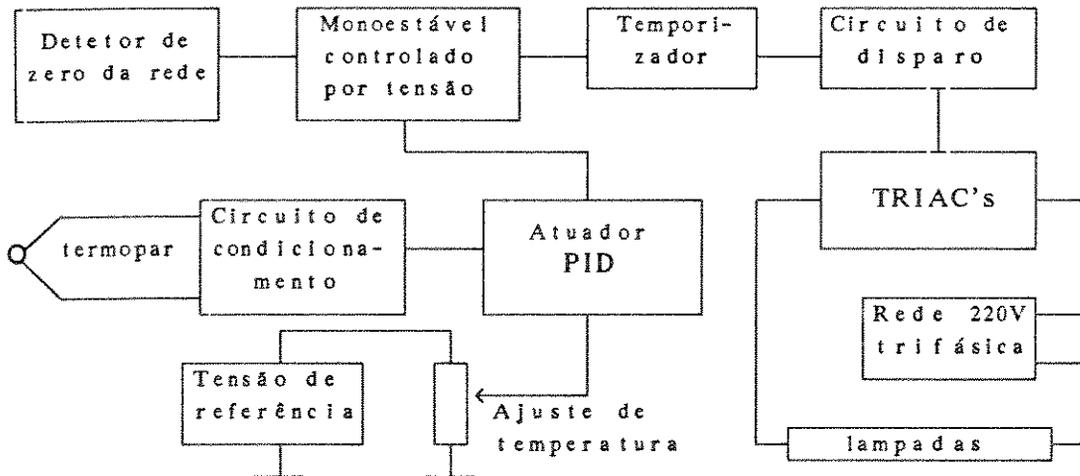


Fig. 3.18 Diagrama em blocos do sistema de controle de temperatura por ângulo de disparo.

A medida de temperatura convertida em tensão pelo termopar, é inicialmente amplificada e efetuada a compensação de junção fria, eliminando variações na temperatura ambiente. O sinal condicionado é aplicado ao circuito de detecção de erro e comparado com o valor de temperatura pré-ajustado. O si-

nal de erro passa pelo atuador PID, onde é dividido em tres parcelas (Proporcional, Integral e Diferencial) que são tratadas independentemente (fator de ganho K_1 , K_2 e K_3). Após esse tratamento, as parcelas são somadas, resultando em um único sinal de erro que controla o período do monoestável redispáravel pelo detetor de cruzamento por zero da rede. O monoestável por sua vez, gera um pulso de disparo que é amplificado e enviado aos TRIAC's, ligando as lâmpadas à rede elétrica. Quando o valor do erro é suficientemente grande, o circuito de disparo é acionado logo após o cruzamento por zero da rede, passando todo o semiciclo para as lâmpadas (potência total). Ao atingir o valor pré-estabelecido de temperatura, o circuito de disparo é acionado algum tempo após o cruzamento por zero, de forma a manter a potência nas lâmpadas suficiente para atingir a temperatura especificada.

O ajuste de temperatura é feito por intermédio de um potenciômetro variável multivoltas, com indicação em escala de zero a 1000°C e resolução de 1°C . A faixa de controle de temperatura vai de 100°C a 1000°C , sendo a leitura da medida efetuada em "display" de $3^{1/2}$ dígitos, com resolução de 1°C .

Um temporizador programável limita o tempo de acionamento das lâmpadas, e conseqüentemente o tempo de processo, a partir de um valor pré-ajustado que pode estar entre 1 e 20 min, com resolução de 2 seg. Este valor é lido no mesmo mostrador de temperatura, a partir da seleção de leitura temperatura/tempo por meio de chave no painel

Devido à necessidade de refrigeração do banco de lâmpadas por água gelada durante o acionamento das mesmas, existe um intertravamento no circuito a fim de evitar que seja acionado sem a passagem de água. Esse intertravamento é feito por intermédio de um sensor de fluxo de água, que só é ligado quando a vazão atinge um valor mínimo pré ajustado (em torno de 2 l/min).

b) Sistema de controle digital

Outra alternativa de variação de potência é o uso de controle por número de semiciclos da rede enviados às lâmpadas durante um determinado intervalo de tempo. Neste caso tem-se que a potência é diretamente proporcional ao número de semiciclos enviados à carga, o que facilita o algoritmo de controle. Além disso faz-se com que o disparo do tiristor ocorra sempre próximo do cruzamento por zero da rede, quando o valor da tensão é suficientemente baixo para não gerar ruídos indesejáveis que possam interferir em equipamentos próximos ou no próprio controle (Fig. 3.19).

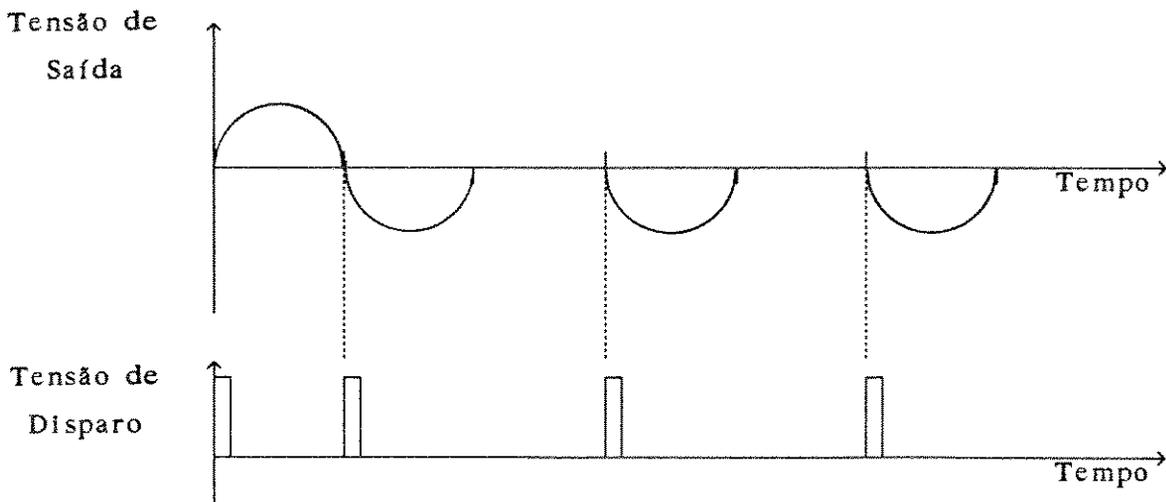


Fig. 3.19 Controle de potência pelo número de semiciclos enviados à carga (disparo dos TRIAC's sempre no cruzamento por zero da rede).

Um problema que este tipo de controle acarreta é o alto tempo que a lâmpada permanece acesa ou apagada, provocando variações rápidas na temperatura da amostra. Isto pode ser melhor explicado da seguinte forma: tomando-se um intervalo de tempo de 0.5s, tem-se 60 semiciclos disponíveis para serem ativados ou desativados (frequência da rede de 60Hz). Caso se deseje 1/3 da potência total, ativa-se 20 semiciclos e desativa-se os 40 restantes, o que vai produzir uma oscilação de 2Hz no brilho da lâmpada. Devido à baixa inércia térmica do conjunto, essa oscilação também vai ser sentida na temperatura da amostra.

Uma solução para esse problema é fazer-se uma distribuição dos semiciclos dentro do período base (0.5s) de forma a ter-se a maior frequência possível. No caso exemplificado, ativando-se um semiciclo e desativando-se dois, resulta na mesma potência só que com uma oscilação de 40Hz, que é bem menos perceptível em variação de temperatura para o sistema que no caso anterior. Além disso pode-se acionar as lâmpadas independentemente e de forma intercalada, tal que resulte na maior frequência possível de oscilação do conjunto. Nesse tipo de controle faz-se necessário o uso de um microprocessador, devido ao grande número de variáveis e operações envolvidas, necessitando o desenvolvimento de um "software" de controle relativamente sofisticado, em linguagem de alta velocidade (p.ex. Assembly).

Visando uma melhoria e maior flexibilidade no sistema de controle de temperatura, iniciamos a implementação do controle digital microprocessado, com variação de potência pelo número de semiciclos da rede enviados às

lâmpadas (descrito anteriormente).

Como gerenciador do controle utilizamos um microprocessador Z80, devido ao seu baixo custo, fácil aquisição e disponibilidade de periféricos compatíveis, além de vasta literatura acessível. Uma memória EPROM 27128, com 16 KBytes de capacidade, é utilizada para armazenar o programa de controle. Uma memória RAM 6264, de 8 KBytes de capacidade, é utilizada para armazenar variáveis do sistema que podem ser alteradas pelo usuário. Mesmo com o sistema desligado ou por eventual falta de energia, essa memória permanece alimentada por baterias recarregáveis, de forma que os dados anteriores permanecem armazenados.

A medida analógica de temperatura é convertida em valor digital através de conversor analógico/digital baseado no ADC 7109, da Intersil, com 12 bits de resolução e taxa de conversão de 7.5 /seg. O acionamento das lâmpadas, assim como outras funções do sistema, é efetuado por uma porta paralela 8255, com um total de 24 entradas/saídas bidirecionais programáveis via "software". Cada uma das lâmpadas pode ser acionada de forma independente, o que torna o controle bastante flexível.

Como interface com o usuário, tem-se um teclado multifunção para entrada de dados e um "display" alfanumérico de cristal líquido (LCD), HD44780, para visualização dos parâmetros e indicação de temperatura atual ou eventuais erros. Uma saída para impressora paralela padrão "Centronics" possibilita a impressão dos dados e curvas de temperatura (Fig. 3.20). O circuito detalhado do controle é mostrado no anexo 5.

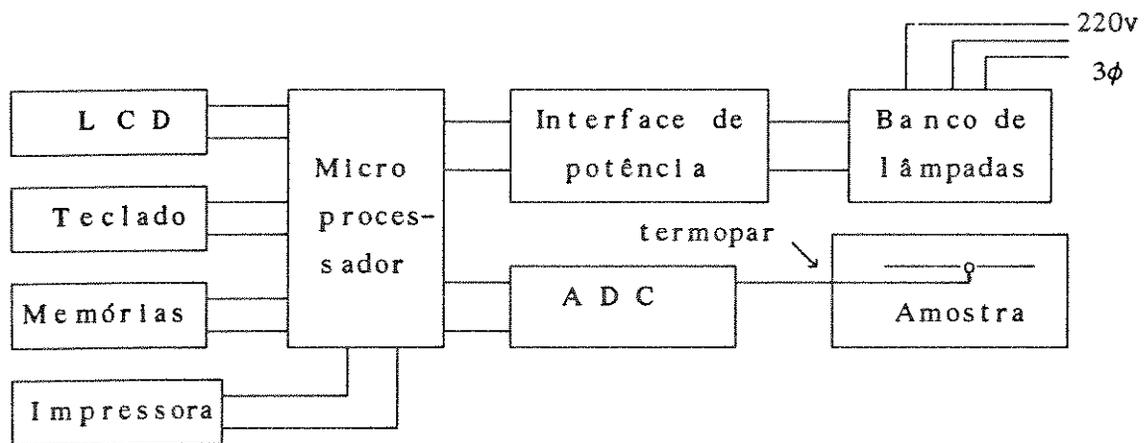


Fig. 3.20 Diagrama em blocos simplificado do controle de temperatura digital microprocessado.

Com este tipo de controle torna-se possível a implementação de várias constantes do algoritmo PID, adaptáveis para determinadas faixas de temperatura e com ajuste dinâmico (ou seja, as constantes são auto-ajustadas dinamicamente, a partir de modificações ocorridas no sistema, como queima de lâmpadas, escurecimento do refletor e janela, etc.). Com isso obtém-se uma maior estabilidade no controle de temperatura, independente da faixa de operação e de possíveis variações nas condições físicas do conjunto com o tempo. Ainda, tornam-se possíveis processos com múltiplas temperaturas durante intervalos de tempo bem definidos, pré-definidos via "software", pelo usuário.

A implementação do circuito como um todo ("hardware") encontra-se finalizada, estando o programa de controle ("software") ainda em desenvolvimento.

3.7 GERADOR DE RF E CONTROLE DE POTÊNCIA DO PLASMA

A ionização de gases no processo CVD, tem forte influência nas características de deposição dos filmes, especialmente na taxa de crescimento. Essas características podem ser ajustadas pelo controle adequado da potência do plasma, sofrendo também influência da frequência do gerador utilizado. A frequência do plasma está diretamente ligada à taxa de ionização das moléculas do gás, sendo maior a taxa tanto maior seja a frequência utilizada.^{2,29}

O projeto inicial do sistema previa o uso de um gerador de microondas (2.54 GHz) para geração do plasma remoto, a partir de uma cavidade ressonante por onde seriam passados os gases a serem ionizados. Esse arranjo produziria um plasma de alta densidade, ampliando sensivelmente as possibilidades do sistema. Devido à não disponibilidade de verbas para aquisição do gerador e componentes associados, não foi possível a sua aquisição até o momento.

Como alternativa para geração de plasma a partir de uma fonte possível de ser implementada com os recursos disponíveis, foi construído um gerador de RF de baixa frequência, com componentes de baixo custo disponíveis no mercado nacional.

Para se obter uma descarga em gás a baixa pressão, é necessário uso de tensões elevadas (centenas de volts), cuja intensidade depende essencial-

mente da pressão, frequência e gás utilizado. Como o plasma é uma carga variável com essas condições, faz-se necessário um sistema de medida e correção de potência aplicadas, bem como o casamento adequado de impedâncias entre carga e gerador.

Optou-se pelo desenvolvimento de um gerador totalmente transistorizado, operando na frequência fixa de 100kHz, com potência máxima de 120W (Fig 3.21). Inicialmente é gerado um sinal de referência de frequência estável que em seguida é aplicado a um estágio amplificador (driver). A saída desse estágio é adequada ao acionamento dos transistores de potência bipolares de saída, que trabalham simetricamente em configuração do tipo "push pull". Os transistores de saída fazem o chaveamento do transformador elevador de tensão/casador de impedâncias, que por sua vez é alimentado por uma fonte DC variável. A saída do transformador é então aplicada à carga (eletrodo da câmara de ionização) através de cabo coaxial com conectores adequados a altas tensões e frequências .

O circuito completo do gerador de RF encontra-se no anexo 6.

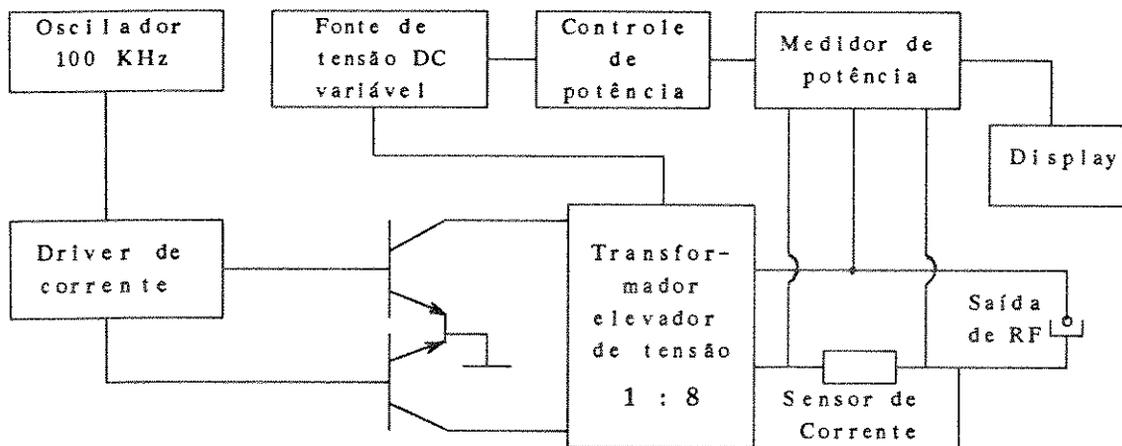


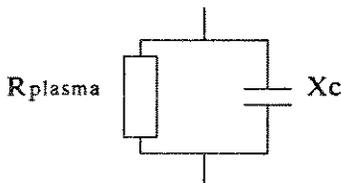
Fig. 3.21 Diagrama em blocos do gerador de RF

O medidor de potência é baseado em um multiplicador de tensão de quatro quadrantes, aplicando-se em uma das entradas uma amostra da corrente de saída e em outra uma amostra da tensão. A multiplicação dessas duas grandezas é feita em tempo real, fornecendo um valor instantâneo da potência que é integrado no tempo, resultando em um valor médio da mesma. Esse valor pode ser lido num "display" de $3^{1/2}$ dígitos, com resolução de 1W.

O controlador de potência compara o valor pré-ajustado pelo usuário através de potenciômetro, com o valor lido pelo medidor de potência, gerando um sinal de erro. Esse sinal é realimentado para a fonte DC que alimenta o transformador de saída, corrigindo a tensão para que a potência de saída seja igual ao valor pré-ajustado. O valor de potência é continuamente ajustável de 10 a 120W, com precisão de $\pm 1\%$, o que considerando a área do eletrodo de 100mm, fornece uma potência por área entre 0.13 e 1.5W/cm². A fonte DC possui limitação de corrente de saída, evitando que curto circuitos na saída de RF ou condições inadequadas de processo possam danificar o gerador.

A pressão de trabalho da câmara, para um funcionamento do gerador dentro de suas especificações, situa-se entre 100mTorr e 3Torr. Fora dessa faixa de pressões, não se consegue a potência máxima e o circuito de controle pode apresentar instabilidades. Essa faixa de pressões encontra-se dentro da faixa utilizada na maioria dos processos de deposição.

Devido à baixa frequência do gerador e baixa capacitância do eletrodo (valor medido de aproximadamente 180 pF), o circuito equivalente de carga é basicamente resistivo:



$$R_{\text{plasma}} \cong 1000 \Omega \quad (\text{valor medido})$$

$$C_{\text{plasma}} \cong 180 \text{ pF} \quad (\text{valor medido})$$

$$X_c = (2 \pi f C)^{-1} \cong 9000 \Omega$$

$$R_{\text{plasma}} \ll X_c$$

Dessa forma, não foi necessário um acoplamento do gerador à carga através de malha indutiva/capacitiva, a fim de compensar a componente imaginária de corrente provocada por X_c , pois esta corrente é sensivelmente menor que a componente real provocada por R_{plasma} . O acoplamento é feito então diretamente da saída do transformador elevador de tensão para o eletrodo, através de um cabo coaxial.

3.8 MONTAGEM GERAL DO SISTEMA

O sistema como um todo foi montado em um "rack" principal, onde a câmara de reação fica apoiada sobre o mesmo. A antecâmara é acoplada lateralmente à câmara, através da válvula retangular, que também lhe serve de sustentação. À direita da antecâmara é montado o mecanismo automático de transporte de amostras, que é suportado pela antecâmara (Fig. 3.22).

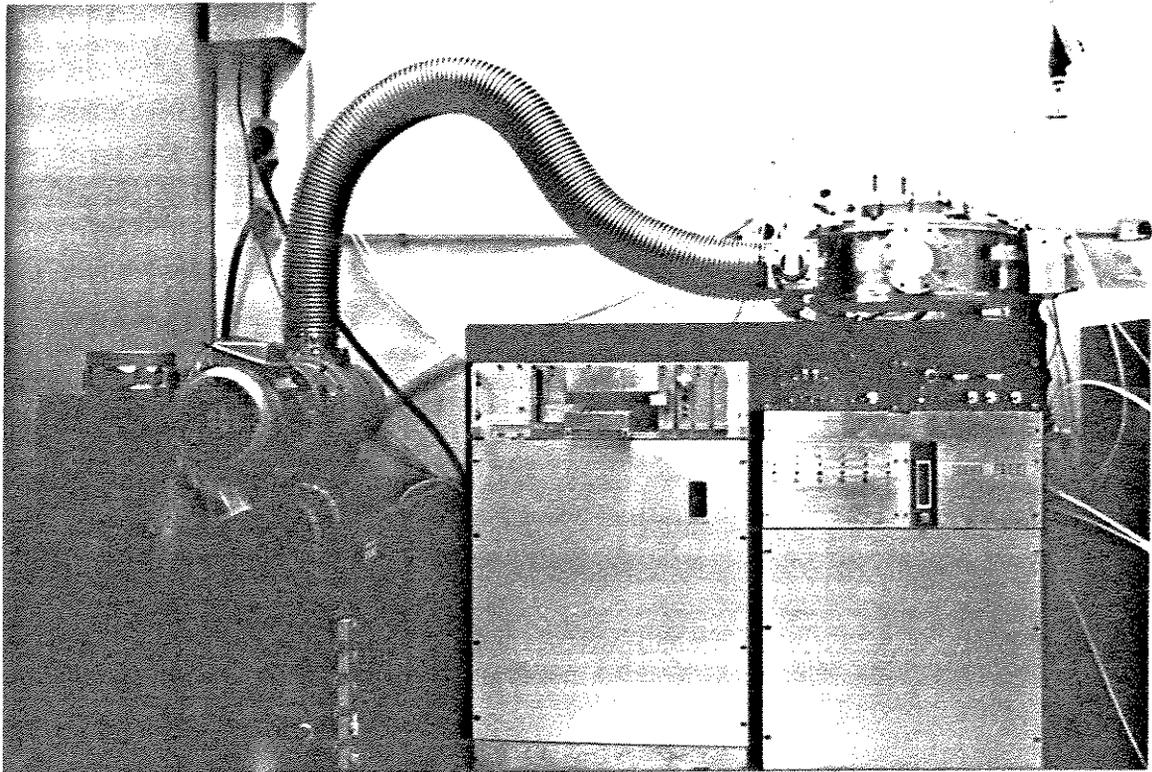


Fig. 3.22 Foto do sistema RP/RTCVD montado.

Na parte frontal do "rack", temos à esquerda o controle de temperatura e chave geral do sistema. À direita estão montadas as unidades de controle dos fluxos de gases e pressão, as válvulas eletropneumáticas para os gases, os indicadores digitais de temperatura/tempo e pressão/potência de plasma, e o gerador de RF.

O sistema de bombeamento de vácuo fica localizado à esquerda do "rack" principal, sendo prevista a sua colocação posterior em uma cabine com isolamento acústica, para fins de redução de ruído no ambiente. Os gases de processo acondicionados em cilindros estão localizados em uma outra sala do laboratório, possuindo tubulação até a entrada dos controladores de fluxo de massa no interior do "rack" principal. Uma cabine de gases com exaustão ao lado do sistema, é utilizada para gases ultra puros que necessitam de tubulação curta e poucas conexões para garantir sua pureza.

Da infra estrutura já existente no laboratório foram utilizadas a rede de distribuição elétrica trifásica 220V, as linhas de Nitrogênio e água gelada, e o sistema de exaustão.

O sistema encontra-se montado no laboratório 39, do LPD (Laboratório de Pesquisa em dispositivos), Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física-UNICAMP.

CAPÍTULO 4

4. CARACTERIZAÇÃO E TESTES DO SISTEMA

Os parâmetros utilizados no processo de deposição de filmes por CVD, têm forte influência nas características dos filmes tais como taxa de crescimento, uniformidade de deposição, estequiometria, incorporação de impurezas, rugosidade superficial, densidade, "stress" entre outras. Para se ter um bom controle nas características dos filmes depositados, é necessário um conhecimento da influência de cada um dos parâmetros, assim como a possibilidade de um controle independente e repetitivo dos mesmos.

A calibração das grandezas envolvidas no processo é o primeiro passo utilizado na caracterização do sistema. Uma vez calibradas as grandezas, é necessário que se possa garantir sua estabilidade e repetibilidade independente de outros fatores externos.

Os principais parâmetros a serem analisados são:

- Pressão
- Temperatura
- Fluxos de gases
- Plasma

4.1 PRESSÃO

A pressão dos gases no sistema durante um processo, exerce uma forte influência na taxa de deposição do filme, delimitando também a ocorrência ou não de reação homogênea durante a formação do filme. Por sua vez, a pressão base do sistema (pressão mínima conseguida sem fluxo de gases), é responsável por grande parte da limpeza do processo, ou seja, da incorporação de elementos indesejáveis no filme. É desejável que essa pressão base seja a menor possível, indicando que a presença de gases indesejáveis no processo é mínima.

4.1.1 Pressão base na câmara

A verificação da pressão base na câmara de processo foi efetuada utilizando-se um medidor de pressão do tipo "Penning" (catodo frio), previamente calibrado, apropriado para a faixa de pressões de 10^{-2} a 10^{-7} Torr.

O medidor foi acoplado à câmara de reação, e efetuado o procedimento de evacuação da mesma. Após alguns minutos de bombeamento, as paredes da câmara foram aquecidas para facilitar o processo de dessorção de gases e vapores adsorvidos no interior da câmara. Após um período de 1 hora desde o início do procedimento, observou-se que a pressão na câmara atingiu o valor de 1.3mTorr, tendendo à estabilidade. Tomou-se então este valor como sendo a pressão base atingida pelo sistema.

O período tomado de 1 hora de vácuo, é considerado longo para ser adotado em cada procedimento de deposição. Porém, considerando que a maior parte do tempo de vácuo é utilizada para promover a dessorção de gases das superfícies internas, este tempo fica bastante reduzido quando se mantém a pressão da câmara sempre em valores baixos, o que reduz significativamente a quantidade de gases adsorvidos internamente. Desse modo, retomando-se o procedimento de vácuo após algumas horas com as bombas desligadas, observa-se um tempo de retomada da pressão base em torno de 5 minutos, dependendo das condições de temperatura da câmara. Este tempo é considerado aceitável dentro do tempo total de processo.

A pressão base obtida na câmara é devida principalmente à presença de ar atmosférico, seja por pequenos vazamentos existentes na câmara e conexões associadas, ou pelo retorno da própria bomba de vácuo. Como é sabido, aproximadamente 78% do ar atmosférico é composto por Nitrogênio, sendo os 22% restantes composto por Oxigênio, vapor d'água e outros gases. Para as temperaturas e gases de processo utilizados, o Nitrogênio atua como gás inerte, sendo os principais contaminantes o Oxigênio CO, CO₂, e o vapor d'água. A partir da pressão base total do sistema de 1.3mTorr, temos que a pressão parcial dos possíveis contaminantes do processo, é de aproximadamente 0.3mTorr (22% do ar atmosférico).

Considerando que a maioria dos processos de deposição são efetuados com pressões parciais de reagentes acima de 300mTorr, temos que a relação entre possíveis contaminantes e os reagentes principais é de 0.1%. Consideramos

ser este um valor aceitável para a maioria dos processos de deposição de metais e isolantes, coerente com o uso de gases com 99.9% de pureza.

Em alguns casos de deposição de metais (p. ex. Tungstênio), a presença de oxigênio no sistema é crítica, causando um aumento na resistividade do filme, que normalmente é indesejável. Uma forma de se reduzir a presença de contaminantes no ambiente de deposição, é pela passagem de um gás inerte ao processo (p. ex. Argônio) durante alguns minutos, antes da introdução dos reagentes. Esse procedimento faz com que a pressão parcial de contaminantes seja reduzida, suprimindo provisoriamente a necessidade de um sistema de vácuo mais poderoso (pressões base inferiores).

4.1.2 Taxa de vazamento do sistema

Após o teste de pressão base, verificou-se a taxa de vazamento do sistema que pode ser obtida através da expressão⁵⁰:

$$\text{Vaz} = \frac{\Delta P V}{\Delta t}$$

onde ΔP é a diferença de pressão observada no intervalo de tempo Δt , e V o volume total do sistema. O volume total da câmara mais a tubulação de vácuo, neste caso é de aproximadamente 24 litros.

A partir de uma pressão inicial de aproximadamente 500mTorr (pressão total mínima para a maioria dos processos), e com o sistema de bombeamento desligado, verificou-se em um tempo de 70 min um aumento na pressão de 10mTorr. A taxa de vazamento encontrada foi então de aproximadamente $5.8 \cdot 10^{-5}$ Torr l/seg, ou, em termos de fluxo $1.16 \cdot 10^{-4}$ l/seg, à pressão de 500mTorr. À pressão atmosférica, para o volume em cm^3 e o tempo em minutos (sccm), esse vazamento equivale a um fluxo de $5 \cdot 10^{-3}$ sccm.

Por outro lado, o fluxo total de reagentes em processos normais de deposição, é sempre superior a 50sccm, o que fornece uma relação entre o vazamento e o fluxo de reagente de 0.01%. Esse valor, em termos de contaminação do processo é desprezível, pois os próprios gases utilizados apresentam níveis de impureza da mesma ordem de grandeza. Se ainda considerarmos que o vazamento é composto de 78% de Nitrogênio (ar atmosférico), o fluxo total de elementos

contaminantes (Oxigênio, vapor d'água, etc.) fica ainda mais reduzido (aprox. 0.002%).

O incremento de pressão causado por uma taxa de vazamento constante é mais significativo em pressões menores. Assim, quanto maior a pressão de trabalho, tanto menor será a influência da taxa de vazamento relativa aos gases de processo.

4.1.3 Calibração do medidor de pressão na câmara

O medidor de pressão capacitivo (Baratron) utilizado na câmara de deposição, de acordo com o fabricante, vem com o valor de fundo de escala (10Torr) pré-ajustado, sendo necessário um ajuste de zero. O menor valor de pressão lido pelo medidor é de 1mTorr, sendo necessário uma pressão inferior a esta para ajuste de zero. Para tal foi utilizado o próprio sistema de vácuo descrito anteriormente com pressão base na boca da bomba de $4 \cdot 10^{-4}$ Torr. Essa calibração foi efetuada cerca de 30min depois de ligados o medidor e as bombas de vácuo, para estabilidade de temperatura do medidor e pressão no sistema. Após atingida a estabilidade de temperatura e pressão, o ajuste de zero é efetuado a partir de um "trim-pot", acessível externamente no medidor.

A precisão de leitura, uma vez calibrado o medidor, é da ordem de 0.15% do valor lido, enquanto que a estabilidade de zero é mantida dentro deste erro para 100 ou mais ciclos de alta/baixa pressão.⁵⁹

Foi observado uma forte variação na medida em função da posição do medidor relativa à força gravitacional (aproximadamente 20mTorr para cada 90° de giro no medidor), sendo que este fato não é comentado pelo fabricante. Isto se explica pelo fato de ser o elemento sensor de pressão uma membrana de aço sensível à variação de posição, com peso próprio não desprezível. Quando em posição não vertical, a componente da força gravitacional normal à esta membrana é sentida como uma força equivalente à provocada pela pressão, causando um deslocamento na mesma que é interpretado como variação na pressão. Para contornar esse problema, foi efetuado o ajuste de zero com o medidor na mesma posição em que ficaria na câmara de processo.

Uma vez calibrado o medidor, não foi observada variação na medida do zero após longo período do medidor ligado (acima de 5 horas) nem após vários ciclos de alta e baixa pressão.

4.1.4 Limites de fluxos, pressão e vazão da bomba

A pressão obtida na câmara de deposição para um fluxo de gases total de 1000sccm, com a válvula borboleta aberta (máxima condutância), é de 330mTorr. A partir desses valores chegamos a uma vazão de⁵⁰:

$$(1000\text{sccm} = 1 \text{ l/min} = 0.060 \text{ m}^3/\text{hora} \text{ (a } 1 \text{ atm} = 760\text{Torr)})$$

$$S = \frac{P_{at} \cdot F_{ent}}{P_{cam}} = \frac{760 \times 0.060}{0.33} \cong 140 \text{ m}^3/\text{hora}$$

onde:

- S : Vazão de saída de gases da câmara
- F_{ent} : Fluxo de gases de entrada na câmara
- P_{at} : Pressão atmosférica
- P_{cam} : Pressão na câmara

Comparando esse valor com a vazão na boca da bomba dada pelo fabricante de 350 m³/hora, concluímos que a condutância total entre a câmara de deposição e a bomba de vácuo é⁵⁰:

$$P_{bomba} = \frac{P_{cam} \cdot S}{S_{bomba}} = \frac{0.33 \times 140}{350} = 0.13 \text{ Torr}$$

$$C = \frac{P_{cam} \cdot S}{\Delta P} = \frac{0.33 \times 140}{0.33 - 0.13} \cong 230 \text{ m}^3/\text{hora} \cong 64 \text{ l/seg}$$

onde:

- P_{bomba} : Pressão na boca da bomba
- P_{cam} : Pressão na câmara
- S : Vazão de saída de gases da câmara
- S_{bomba} : Vazão na boca da bomba
- C : Condutância entre câmara e bomba
- ΔP : Diferencial de pressão entre câmara e bomba

Dessa forma conclui-se que o principal limitante da vazão do sistema é a condutância da linha, e não o sistema de bombeamento.

Tendo em vista que a menor área da seção reta de toda a tubulação de vácuo até o homogeneizador interno é bem superior à área total dos furos deste (aprox $3300\text{mm}^2 \times 430\text{mm}^2$), pode-se considerar que o menor valor de condutância na linha é devido a esses furos. Analogamente, temos que o principal limitante da vazão no sistema são os furos, o que garante justamente a sua função de homogeneização de saída dos gases da câmara.

A mínima pressão de trabalho na câmara (para a válvula borboleta na posição aberta) é dependente do fluxo total de gases de entrada.

4.2 TEMPERATURA

Devido ao comportamento exponencial da reação de deposição com a temperatura (Arrhenius), este é o principal fator determinante da taxa de deposição (no regime de deposição limitado por reação). A uniformidade de deposição portanto está diretamente ligada à uniformidade de temperatura em toda a amostra. Outros fatores que sofrem influência da temperatura de deposição são a estequiometria do filme, incorporação de outros elementos, rugosidade, densidade.^{1,2}

No caso da deposição de semicondutores e metais, a morfologia do filme depositado está fortemente ligada à temperatura, podendo resultar em filmes amorfos, policristalinos ou epitaxiais.²

4.2.1 Calibração e ajustes

Inicialmente foi efetuada a calibração do elemento de medida de temperatura, ou seja, o termopar. O tipo K utilizado (cromel-alumel), possui uma boa linearidade dentro da faixa de interesse (100 a 900°C), sendo suficientes dois pontos tomados nos extremos dessa faixa. Correções mais precisas de valores intermediários podem ser efetuadas através de tabelas, que fornecem valor de tensão em função da temperatura, com resolução de 1°C dentro de toda a faixa de operação.⁵²

A calibração do valor de temperatura lido no termopar foi feita a

partir de dois valores de temperatura conhecidos: o ponto de fusão do gelo (0°C) e o ponto de fusão da prata (960°C). Para 0°C tomou-se a temperatura da água com gelo picado, onde as fases sólido e líquido estão em equilíbrio.

Para a temperatura de 960°C , fixou-se o termopar sobre uma lâmina de Si com cola a base de prata, composta de prata em pó dissolvida em resina orgânica. Após sua cura em altas temperaturas (em torno de 300°C), a resina é evaporada permanecendo apenas o pó de prata compactado. Feita a cura, elevou-se a temperatura do conjunto até em torno de 1000°C , registrando a curva de temperatura em função do tempo em um traçador gráfico. Ao atingir a temperatura de fusão da prata, observa-se um patamar na curva temperatura X tempo (Fig 4.1), onde a temperatura permanece constante em 960°C por um determinado intervalo de tempo.

Esse fenômeno ocorre devido ao calor latente de fusão da prata, quando toda energia recebida da fonte de calor é consumida para transformar a fase sólida em fase líquida. Neste ponto ajustou-se a leitura para 960°C .

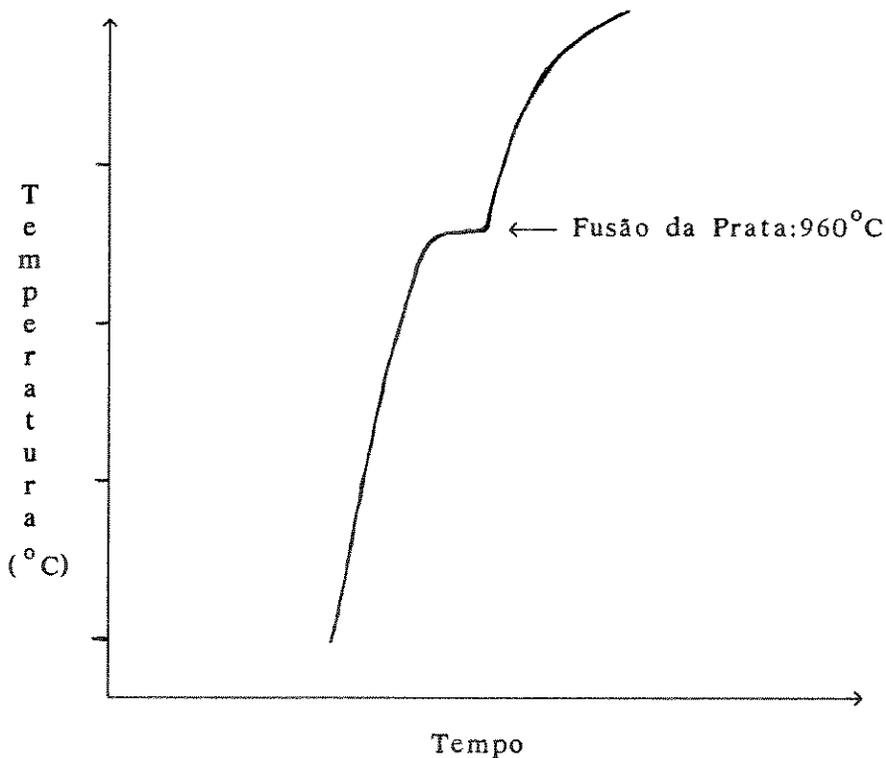


Fig. 4.1 Temperatura x tempo para determinação do ponto de fusão da Prata.

Tendo-se então os valores de tensão correspondentes às temperaturas de 0°C e 960°C, o circuito de leitura e controle da temperatura foi calibrado. Os valores intermediários de temperatura ficam automaticamente ajustados, dentro do limite da linearidade do termopar. Esse erro de linearidade, a partir das tabelas de calibração⁵², é de $\pm 5^\circ\text{C}$, dentro da faixa útil do sistema.

Para se obter com precisão o valor da temperatura, pode-se efetuar correções no valor medido a partir das tabelas de calibração. Na implementação do controle de temperatura microprocessado (em desenvolvimento), está prevista a inclusão desses valores tabelados no programa de controle, de modo que a correção de temperatura seja efetuada automaticamente via "software".

Apesar da relativa incerteza na medida do valor exato de temperatura na lâmina de processo, este se mantém estável e repetitivo, pois as características do termo par não sofrem alterações com o tempo ou outras variáveis do processo. Uma vez definido um processo, este pode ser repetido com grande certeza de ter-se as mesmas características de temperatura.

4.2.2 Características finais de temperatura obtidas

Após calibrado o medidor de temperatura e efetuada sua montagem no suporte de amostras, como descrito no capítulo 3, foram efetuados os testes de rampa de subida, estabilidade e máxima temperatura alcançadas pelo suporte.

Várias temperaturas foram pré-ajustadas com valores entre 250°C e 900°C, e traçadas as curvas mostradas na Fig. 4.2. O valor máximo da rampa de subida obtido, para potência total das lâmpadas foi de 60°C/seg, sendo o máximo "overshooting" da ordem de 5°C acima da temperatura pré-estabelecida, com duração menor que 3 seg. Essa sobretemperatura, se analisada em termos da temperatura absoluta (Kelvin), fornece para toda a faixa de temperaturas observada (523K a 1173K ou 250°C a 900°C), um valor de "overshooting" sempre menor que 1%, que é bastante aceitável em sistemas de controle.⁵⁵

O valor de temperatura desejado é ajustado com uma resolução de 1°C, sendo a precisão obtida no valor lido, relativo ao ajustado, da ordem de $\pm 1^\circ\text{C}$. A estabilidade de temperatura ao longo do tempo ficou em torno de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, e a repetibilidade no valor de temperatura é melhor que $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Os processos de deposição de filmes em geral, são efetuados em tem-

pos normalmente superiores a 5 min. Considerando uma temperatura de processo de 500°C e a máxima taxa de subida, temos que o sistema atinge a temperatura final, a partir da ambiente, em aproximadamente 8 seg. Esse valor corresponde a 2.2% do tempo total de processo. Considerando a variação exponencial da taxa de deposição em função da temperatura, temos que o tempo de subida só é significativo na taxa de deposição, a partir de temperaturas próximas à temperatura final de processo. Assim, pode-se considerar desprezível a contribuição do tempo de subida na espessura final do filme. O tempo total de processo é então tomado a partir do instante em que o valor de temperatura pré-estabelecido é atingido.

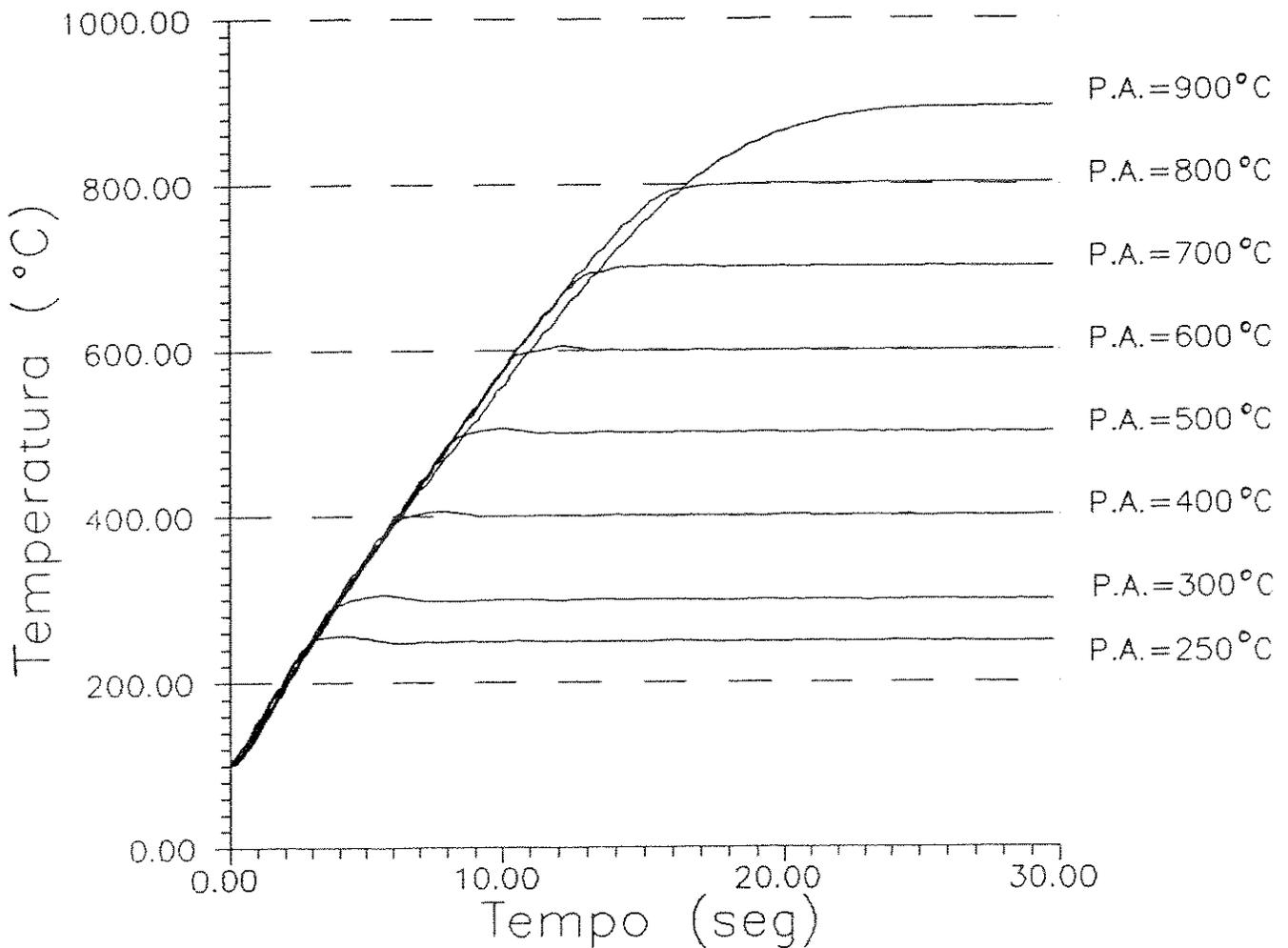


Fig. 4.2 Comportamento de temperatura do sistema para vários valores de pré-ajuste (P.A.) da temperatura.

Em processos de alta temperatura e curtos períodos de tempo (800-900°C, < 2 min), como no caso de recozimento rápido de filmes ou de impurezas em semicondutores, a taxa de subida da temperatura já passa a ter um valor significativo relativo ao tempo total de processo. Nestes casos não se pode afirmar com precisão o tempo total de processo, pois parte dele se dá durante a subida e descida de temperatura do sistema. Apesar dessa incerteza, pode-se conseguir boa repetibilidade de um processo pré-estabelecido, pois a repetibilidade de temperatura e tempo são bastante confiáveis.

4.2.3 Temporizador de processo

Após atingido o valor de temperatura pré-estabelecido, o temporizador programável é inicializado, contando o tempo de processo em passos de 2 seg. Ao final do tempo pré-estabelecido para o processo, o temporizador desativa as lâmpadas, permitindo que a temperatura da amostra seja reduzida, finalizando assim o processo por temperatura.

A resolução de tempo conseguida é de 2 seg, com possibilidade de ajustes de tempo entre 1 e 20 min. O erro de tempo obtido foi inferior a ± 2 seg, para um tempo total de 20 min, sendo proporcionalmente reduzido para tempos inferiores. A repetibilidade a partir de um tempo pré-ajustado é melhor que 0.5 seg.

4.2.4 Determinação de uniformidade de temperatura

Para determinação da uniformidade de temperatura, foi implementado um método simples de avaliação qualitativa, baseado na ocorrência de reações entre um filme de Alumínio e um filme de Óxido de Silício. A idéia inicial era observar o ponto de fusão do filme de Alumínio, a partir de uma elevação gradativa da temperatura do substrato, observando periodicamente as mudanças na morfologia da superfície. Caso houvesse fusão em determinadas regiões do filme, ocorreriam mudanças perceptíveis à olho nú ou ao microscópio óptico, que indicariam qualitativamente a distribuição de temperatura no substrato. Ainda se não houvesse a influência de outros processos de transformação além da fusão do Alumínio, poder-se-ia determinar com precisão o valor temperatura na superfície para fins de calibração "in situ" do termopar.

Porém esse procedimento não pode ser efetuado como inicialmente proposto, devido à ocorrência de reações entre o Al e o SiO₂, em temperaturas inferiores à fusão do Al. Tais reações levam a compostos intermediários Al-O-Si, tendendo a formação de Al₂O₃ e Si⁵³, que possuem aspecto visual bem distinto do Al. Essas reações não dependem só da temperatura, mas também do tempo, sendo o método inviável para uso como calibração de temperatura. Porém é possível uma estimativa da uniformidade de temperatura, visto que o tempo de aquecimento é o mesmo para toda a lâmina, sendo as variações de aspecto visual observadas dependentes da temperatura.

O procedimento adotado foi o seguinte: inicialmente foi feita uma deposição de 400nm de SiO₂ numa lâmina de Si de 2" de diâmetro. Em seguida foi depositado um filme de Al de aproximadamente 500nm sobre o SiO₂. A lâmina foi introduzida no sistema com atmosfera inerte de Argônio à pressão de 2Torr, e efetuados vários ciclos crescentes em temperatura. Ao final de cada ciclo, a lâmina foi retirada e observada ao microscópio óptico.

A faixa de temperatura estudada foi de 500°C a 700°C, com tempo de 30seg para cada valor. Antes do recozimento foi observado ao microscópio que o tamanho médio dos grãos estava entre 0.5 e 1µm, com distribuição uniforme em todo o substrato. O aspecto visual a olho nú era de um filme ligeiramente embaçado. Houve um aumento acentuado dos grãos a partir de 600°C, passando a um tamanho médio em torno de 10µm, também uniformemente distribuídos pelo substrato, exceto na região de contato com os pinos de quartzo do porta amostras. Houve o surgimento de formações piramidais no substrato de Si (111), orientadas na mesma direção do substrato, provavelmente devido à migração do Si para o filme de Al. Com o aumento crescente da temperatura, a borda das pirâmides formadas foi perdendo definição, tendendo a uma formação circular. O filme foi adquirindo uma coloração amarela uniforme, tendendo ao marrom para temperaturas próximas de 700°C.

Com esse experimento não se pode tirar conclusões definitivas com relação a uniformidade de temperatura, mas apenas uma estimativa qualitativa. Devido às modificações visuais observadas ocorrerem de forma uniforme em todo o substrato, com exceção das regiões de contato com os pinos de quartzo, estima-se como boa a uniformidade de temperatura.

Uma forma mais precisa na determinação de uniformidade seria através da ativação de dopantes implantados, mapeando-se a resistividade do substrato

antes e depois do recozimento. Esse procedimento porém necessita de temperaturas elevadas (800-900°C), para que se processe a ativação das impurezas em tempos aceitáveis. Como a maioria das reações de deposição ocorre em temperaturas abaixo de 700°C, essa caracterização teria validade limitada, pois os mecanismos de perda de calor dependem da temperatura (emissividade e condutividade do Si, gradientes de temperatura entre o suporte de amostras e as paredes frias).

Um método que pode apresentar-se viável na determinação da uniformidade de temperatura, é através do mapeamento da resistividade de um filme metálico puro ou composto, depositado a frio, antes e depois de um recozimento no sistema.

4.2.5 Melhorias futuras

A temperatura final obtida (900°C) e a taxa máxima de subida (60°C/seg) são suficientes para a maioria das aplicações de deposição de filmes. Porém, o crescimento de camadas epitaxiais e o tratamento prévio de superfícies "in situ" antes da deposição, requer às vezes temperaturas da ordem de 1000°C ou mais^{18,12}, impossibilitando o uso do sistema nesses casos. Uma maior taxa de aquecimento, por sua vez, levaria a um melhor controle de processos de curta duração.

Visando uma melhoria nesses aspectos, foi iniciado um estudo de tratamento anti-reflexivo da superfície do Silício, para ser efetuado na lâmina utilizada como suporte de amostras. A finalidade do tratamento superficial é a obtenção de pequenas pirâmides distribuídas uniformemente em toda a superfície da lâmina, de forma a reduzir a parcela da radiação refletida, aumentando assim a parcela absorvida. Parte da radiação incidente nas faces de uma pirâmide, é refletida de forma aproximadamente paralela à superfície da lâmina, vindo a atingir a face de outra pirâmide, para só então ser refletido para fora da superfície (Fig 4.3). Pelo menos duas reflexões existem até a radiação sair da lâmina, o que está associado a duas absorções distintas da radiação pela lâmina.

Um cálculo estimativo pode ser efetuado para determinação do ganho de energia obtido pela lâmina por esse método. Tomando a absorbância do Si na região de interesse (de 1 a 5µm, temp.>600°C) como sendo 0.65,⁴³ e supondo que

todo raio incidente sofra duas reflexões no substrato, temos que:

$$E_{abs1} = 0.65 I \qquad E_{ref1} = 0.35 I$$

$$E_{abs2} = 0.65 E_{ref1} = 0.65 (0.35 I)$$

$$E_{abst} = (0.65 + 0.65 \cdot 0.35) I \cong 0.88 I$$

$$\Delta E_{abs} = E_{abst} - E_{abs1} = 0.23 I$$

onde:

I : energia incidente

E_{abs1} : parcela absorvida na incidência direta

E_{ref1} : parcela refletida após a incidência direta

E_{abs2} : parcela absorvida da primeira reflexão

E_{abst} : parcela total de energia absorvida no substrato

ΔE_{abs} : ganho de energia obtido com a reflexão nas pirâmides

Com isso temos um ganho de cerca de 35% na energia total absorvida pela lâmina em relação à superfície sem tratamento, a partir de uma mesma quantidade de energia incidente.

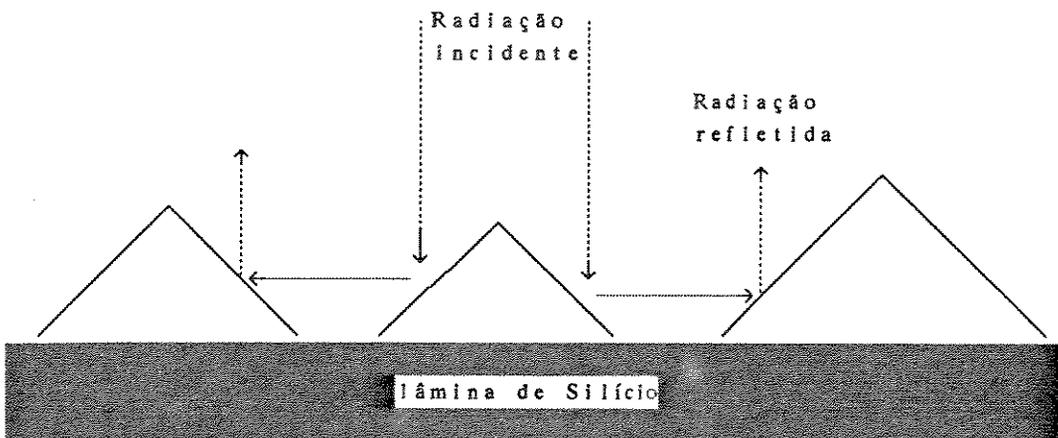


Fig. 4.3 Tratamento anti-reflexivo em lâmina de Si (100)

Esse tratamento superficial anti-reflexivo consta de uma corrosão anisotrópica do Si (100), através de solução de Hidróxido de Potássio (KOH) aquecida⁵⁴, que tem seletividade de ataque de aproximadamente 100:1 do plano (111) relativo ao plano (100). Dessa forma uma lâmina (100), é pouco atacada na direção perpendicular à superfície, e fortemente atacada na direção (111), que corresponde a um ângulo de aproximadamente 50° em relação à superfície. A formação de várias pirâmides distribuídas pela superfície da lâmina, deve-se à formação de bolhas de H₂ que adsorvem na superfície no início do processo, mascarando algumas regiões. Esse processo ocorre em condições bem definidas de concentração, temperatura e tensão superficial da solução, dependendo também de características da lâmina como dopagem e defeitos cristalinos. Pode-se usar SiO₂ ou Si₃N₄ para proteção da superfície frontal da lâmina, pois a taxa de ataque desses materiais pelo KOH é desprezível em relação ao Si.

Alguns experimentos foram efetuados para várias condições de temperatura e concentração da solução, obtendo bons resultados para concentrações de 1:10 KOH:H₂O e temperaturas em torno de 90°C, em lâminas de Si tipo n com dopagem 10²⁰ cm⁻³. A superfície resultante apresentou uma significativa redução de reflexão no espectro visível, com uma aparência preto-fosca semelhante à do Carbono (grafite).

Porém a tentativa de tratamento em grandes superfícies (lâmina de 6"), não obteve boa uniformidade na distribuição das formações piramidais, apresentando algumas regiões mais escuras e outras mais claras. Um provável motivo dessa ocorrência é devido a diferenças de temperatura e concentração de solução em toda a superfície da lâmina, relativamente difíceis de serem controladas.

Esse estudo deverá continuar na tentativa de obter boa uniformidade em toda a lâmina de 6", usada como suporte de amostras. Um cálculo estimativo pode ser efetuado a fim de determinar a temperatura máxima a partir desse tratamento. Vimos no cap. 3, ítem 3.6.3, que para uma temperatura máxima alcançada de 1173K (900°C) e uma absorvância de 0.65, a potência que chega no substrato é 16.6 Watts/cm². Tomando como base esse valor de potência, e a nova absorvância após o tratamento químico de 0.88, chegamos a:

$$P = \frac{5.7 \cdot 10^{-12} T^4}{A} \rightarrow T^4 = \frac{16.6 \times 0.88}{5.7 \cdot 10^{-12}} \rightarrow T = 1265K$$

onde:

P: potência incidente por cm^2

T: temperatura

A: absorbância

Atingiríamos assim uma temperatura máxima na lâmina de aproximadamente 990°C .

A taxa de subida de temperatura, para uma mesma massa aquecida, tem um comportamento aproximadamente linear com a potência de radiação incidente⁴¹. Desta forma, para um ganho de potência absorvida de 35% (0.88/0.65), temos um ganho correspondente na taxa de subida original ($60^\circ\text{C}/\text{seg}$), que passaria a ser da ordem de $80^\circ\text{C}/\text{seg}$.

Outra possibilidade de se obter um aumento na taxa de subida e na temperatura final da lâmina de processo, é pelo aumento da potência total incidente. Temos, do cap. 3, ítem 3.6.3, que a potência total necessária para se atingir 900°C na lâmina é de aproximadamente 3kWatts. As 9 lâmpadas de 1000Watts utilizadas para aquecimento, fornecem uma potência total de 9kWatts. Dessa forma, 6kWatts de potência são perdidos no acoplamento entre lâmpadas e suporte de amostras. Essa perda se deve a vários fatores: não casamento de todo espectro de radiação emitido com a absorção do Si (suporte de amostras); absorção de parte da radiação emitida pelo filamento no bulbo de quartzo das lâmpadas; perda de radiação devido à baixa direcionalidade do refletor utilizado (plano); entre outros fatores de menor influência.

Desses fatores apresentados, o que pode ser mais facilmente modificado é a direcionalidade do refletor utilizado no banco de lâmpadas. O refletor utilizado possui geometria plana, e dessa forma parte da radiação que incide no mesmo em ângulos distantes de 90° , não atingem a lâmina de Si do suporte de amostras (Fig. 4.4).

Um refletor com geometria parabólica para cada uma das lâmpadas pode então ser utilizado, de forma a concentrar a maior parte da radiação emitida na direção do suporte de amostras. Dessa forma elimina-se boa parte das perdas de radiação nas direções não perpendiculares ao substrato, aumentando o rendimento do conjunto, e, conseqüentemente obtém-se uma maior potência no suporte de amostras, a partir de uma mesma potência emitida pelas lâmpadas (Fig. 4.5).

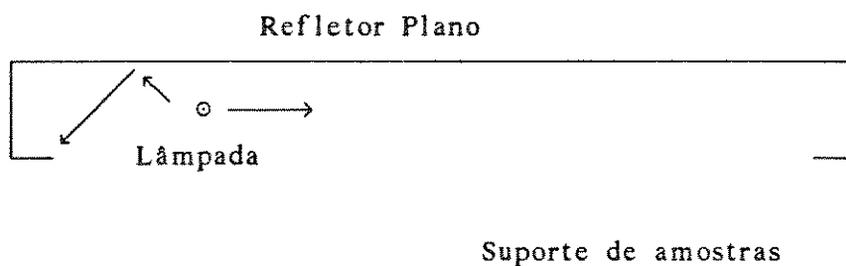


Fig. 4.4 Radiação emitida pelas lâmpadas que não atinge o substrato.

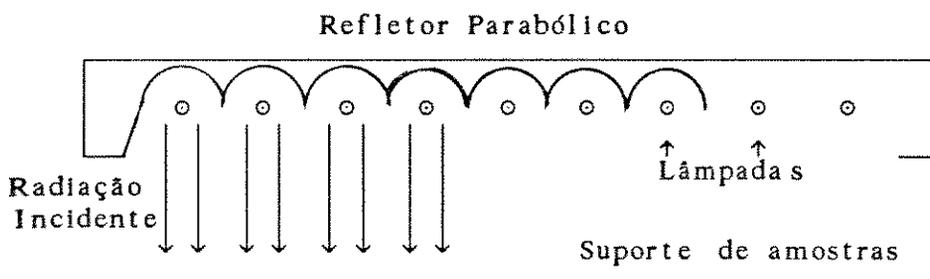


Fig. 4.5 Radiação emitida pelas lâmpadas a partir de refletor parabólico: a maior parte da radiação emitida atinge o substrato.

As lâmpadas devem ser posicionadas de forma que o seu filamento esteja no foco da parábola, permitindo assim que a radiação seja emitida perpendicularmente ao suporte de amostras. Com isso, além do ganho de potência obtido pela concentração da radiação, tem-se que a parcela refletida pelo suporte de amostras retorna ao refletor, onde é refletida de volta para o suporte.

Com essa implementação, acredita-se que pelo menos metade da radiação que está sendo perdida (6kWatts), seja reaproveitada, o que fornece uma potência total no suporte de amostras de 6kWatts, a partir dos 9kWatts emitidos pelas lâmpadas. Dessa forma, a partir da equação (3) do cap. 3, item 3.6.3, chega-se a uma temperatura final do substrato superior a 1250°C.

4.2.6 Observações gerais do sistema de aquecimento

O banco de lâmpadas totalmente refrigerado à água mostrou-se bastante eficiente, não apresentando problemas de sobreaquecimento mesmo para altas temperaturas e longos tempos. Foram efetuados alguns testes a meia potência

($T \cong 700^{\circ}\text{C}$) por cerca de duas horas contínuas, sem ocorrência de problemas. O sistema de refrigeração dos terminais da lâmpada a água mostrou-se bastante eficiente, não ultrapassando a temperatura máxima permitida pelo fabricante (350°C). A temperatura máxima medida nos terminais da lâmpada nas condições citadas anteriormente permaneceu abaixo de 250°C , durante todo o período. Para máxima potência ($T \cong 900^{\circ}\text{C}$), durante 3 min, a temperatura máxima medida nos terminais foi de 320°C . A manutenção do sistema para troca de lâmpadas ou eventual limpeza do refletor tornou-se simples, pois o banco de lâmpadas é apenas encaixado na tampa superior da câmara, podendo ser removido facilmente. A troca de lâmpadas pode ser efetuada a partir da retirada do refletor, que é parafusado ao suporte das lâmpadas.

A refrigeração das paredes da câmara também mostrou-se bastante eficiente, não chegando a ultrapassar 50°C em temperaturas de processo de 600°C e tempos de 30 min.

O porta amostras sofre um aquecimento relativamente grande para altas temperaturas e longos tempos de processo, pois permanece numa região próxima ao suporte de amostras, recebendo boa parte da radiação emitida por este. Experimentalmente verificamos que esse aquecimento não chega a perturbar o seu funcionamento.

A janela de quartzo que separa o interior da câmara do banco de lâmpadas, sofre também um aquecimento relativamente grande na sua região central. Esse calor gerado é provocado principalmente pela convecção de gases aquecidos pelo suporte de amostras e pela emissão de radiação deste,³ que está situado logo abaixo da janela. A região periférica da janela sofre pouco aquecimento, pois está em contato íntimo com a região da tampa superior refrigerada à água.

Por outro lado, a região central da janela sofre um aquecimento considerável, pois a transferência do calor gerado nesta região para a região periférica é pouco eficiente, devido à baixa condutividade térmica do quartzo ($0.023 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$).⁴¹ Para contornar esse problema, faz-se passar um jato de ar comprimido direcionado para a região central externa da janela, quando se trabalha em altas temperaturas e longos tempos de processo. Não foi possível medir a temperatura alcançada pela região central da janela, nem a eficiência de refrigeração do jato de ar comprimido, pois o método disponível para a medida (através de termopar) introduziria erros consideráveis na medida (maior absorção de radiação pelo termopar que pelo quartzo).

Para minimizar o aquecimento da janela, é preferível o uso de maiores temperaturas e menores tempos de deposição, devido ao comportamento exponencial da taxa de deposição com a temperatura e linear com o tempo.³ Ou seja, para se depositar uma dada espessura, a quantidade total de energia térmica fornecida durante o processo é menor quando se tem altas temperaturas, pois o tempo necessário para tal é inversamente proporcional à exponencial da temperatura. Como ilustração, temos na Fig. 4.6 os valores calculados da densidade de energia emitida por uma lâmina de Si (em parte absorvida pela janela de quartzo), para uma mesma espessura do filme de polissilício depositado.³

Um outro problema que pode ocorrer com a janela de quartzo, é a deposição de filme sobre a sua superfície interna, modificando as condições de absorção e transmissão de radiação para o substrato. Esse problema torna-se crítico na deposição de metais, pois uma fina película depositada é suficiente para impedir boa parte da radiação das lâmpadas de chegar ao substrato. A deposição é tanto maior quanto maior for a temperatura da janela, e o filme depositado tende, por sua vez, a aumentar ainda mais a temperatura, devido a maior absorção de radiação.

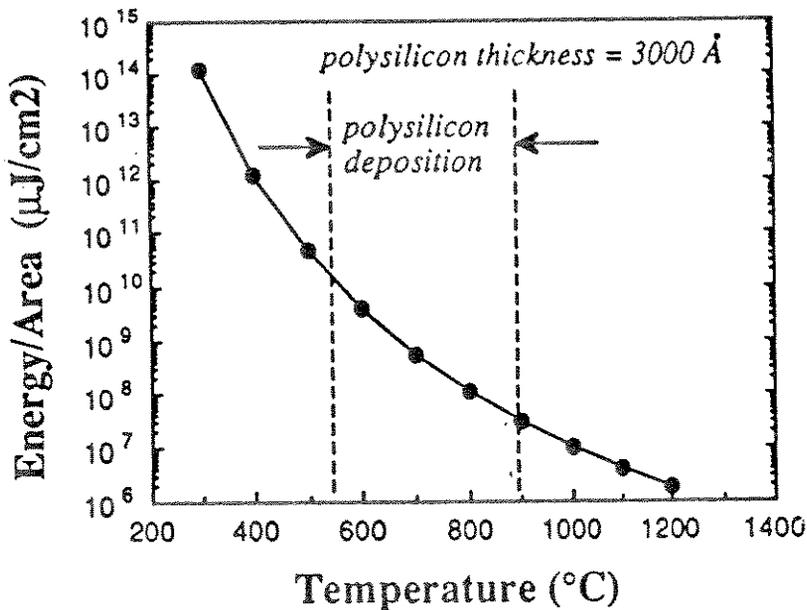


Fig. 4.6 Densidade de energia emitida por lâmina de Si durante deposição de filme de 3000Å de polissilício.³

Para evitar esse problema, é passado um fluxo de N₂ entre a janela e o suporte de amostras, evitando que os gases de processo atinjam essa região. A eficiência desse procedimento depende do valor de fluxo de N₂ utilizado em relação ao fluxo total de gases reagentes. Se utilizado um baixo fluxo de N₂ relativamente ao fluxo dos gases de processo, há passagem de reagentes para essa região e conseqüente deposição de filme na janela de quartzo. Caso o fluxo de N₂ seja muito elevado, passa a ter influência na região de deposição, agindo como diluente dos gases de processo e reduzindo a taxa de deposição.

Determinamos experimentalmente (a partir da deposição de filmes de SiO₂ descrita no cap. 5), que para um fluxo total de gases do processo em torno de 1000 sccm, fluxos de N₂ entre 700 e 1000 sccm devem ser utilizados para se evitar com segurança a deposição na região da janela. Por outro lado, foi observado que fluxos de N₂ entre 0 e 1000sccm, não provocam mudanças na taxa de deposição do filme na lâmina de processo. Para fluxos de N₂ abaixo de 500sccm, observa-se deposição de filme na janela após vários processos consecutivos, pela mudança na coloração da sua superfície interna, devido à fina camada de SiO₂ formada.

Esse procedimento também impede a deposição de filmes na face posterior da lâmina de Si de 6" usada como suporte de amostras, evitando modificações na sua absorção, e ainda protege o termopar contra corrosão por gases reativos do processo.

Após vários processos de deposição de SiO₂, totalizando uma espessura média depositada em torno de 20 μ m, foi observado apenas uma leve deposição nas bordas (\cong 3mm) do suporte de amostras, com espessura em torno de 0.1 μ m (coloração de SiO₂ violeta). Na região mais interna do suporte bem como na janela de quartzo, não houve deposição perceptível.

4.3 FLUXOS DE GASES

A quantidade de reagentes utilizada em uma dada reação de deposição, assim como a relação existente entre eles, determina não só a taxa de formação do filme sólido, mas também a sua estequiometria. A uniformidade de distribuição de fluxo e da mistura gasosa em todo o substrato, é fator determinante na

uniformidade de deposição do filme. Para se atingir esses requisitos é necessário um bom e repetitivo controle dos fluxos de gases, independentemente das outras variáveis de processo, e uma correta distribuição desses fluxos em toda a região de deposição.

4.3.1 Calibração e ajustes dos controladores de fluxo de massa (MFC)

A energia necessária para aquecer uma determinada quantidade de moléculas de um gás, não é a mesma para todos os gases, dependendo dos fatores: calor específico, densidade e estrutura molecular do mesmo. Para que os controladores de fluxo de massa possam ser utilizados com quaisquer gases, devem ser utilizados fatores de correção que consideram as grandezas acima. Normalmente os controladores vêm calibrados para Nitrogênio, e para que sejam feitas as correções necessárias ao uso de outros gases, são fornecidas tabelas de correção pelo próprio fabricante, podendo-se também utilizar a seguinte relação⁵⁸:

$$F_c = \frac{.3106 S}{D C_e}$$

onde:

Fc: Fator de conversão

S: Fator de correção da estrutura molecular

D: Densidade do gás em g/l

Ce: Calor específico do gás em cal/g °C

O fator S pode ser:

1.03 - gases monoatômicos

1.00 - gases diatômicos

0.94 - gases triatômicos

0.88 - gases poliatômicos

A calibração dos medidores foi feita utilizando-se o método da bureta graduada, bastante utilizado em laboratórios de microeletrônica com poucos recursos de medidores de fluxo. O método apesar de ser bastante simples apresentou bons resultados. Consiste de uma bureta graduada mergulhada em um reci-

plente, com água suficiente para cobrir toda a região graduada (Fig. 4.7). Introduce-se então o gás pelo orifício da bureta acima do nível da água, de forma a provocar um deslocamento da água para fora da bureta. Toma-se então uma referência inicial do nível de água a partir do qual dispara-se um cronômetro. Manualmente a bureta é elevada acima do nível da água, a uma velocidade igual ao deslocamento provocado no nível da água pelo fluxo de gás, de forma a manter o menisco de água interno sempre no mesmo nível do externo. Isso além de permitir uma fácil visualização do menisco, mantém a pressão no interior da bureta constante e igual à atmosférica, o que é necessário para obter-se a medida nas condições normais de temperatura e pressão.

Uma segunda referência de volume graduado é tomada para finalização da contagem de tempo (parada do cronômetro), assim que o menisco da água passa por ela. Tomando-se então o volume total em cm^3 obtido entre as duas medidas dividido pelo tempo cronometrado, tem-se o valor do fluxo de gás em sccm ("Standard Cubic Centimeter per Minute"), que é a unidade padrão utilizada pelos controladores de fluxo de massa.

$$\text{Fluxo} = \frac{\Delta V \text{ (cm}^3\text{)}}{\Delta T \text{ (min)}} \text{ (sccm)}$$

Para uma maior precisão da medida foram tomados 3 pontos em cada valor de fluxo. A dispersão entre as 3 medidas foi menor que 1%, o que indica que o método é confiável e bastante repetitivo.

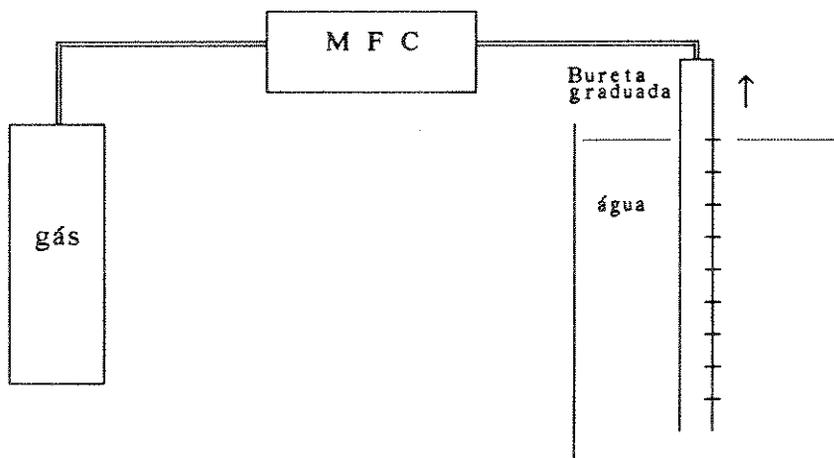


Fig. 4.7 Esquema do método de calibração de fluxo por bureta graduada.

Antes de efetuadas as medidas, zeramos os medidores através do ajuste de "off-set", após aproximadamente 1 hora depois de terem sido ligados (tempo de estabilização de temperatura). Tomando os fatores de conversão de cada gás e o valor de fundo de escala do medidor correspondente, ajustamos o fator de escala de leitura para cada um dos medidores independentemente. Esse ajuste é efetuado na unidade de controle, através de potenciômetros multivoltas.

Uma vez efetuado esse ajuste, o valor do fluxo na saída deveria ser padrão pois, segundo o fabricante, os controladores já vêm com fundo de escala pré ajustado. Porém isso não foi verificado, sendo detetados erros em torno de 20% tanto acima como abaixo dos valores encontrados pelo método da bureta.

A partir daí, tomamos como valor médio para ajuste o fluxo de 100 sccm medido na bureta, reajustando o fator de escala dos medidores individualmente até conseguir uma leitura de 100 sccm $\pm 1\%$. Para fins de verificação de linearidade e faixa segura de operação, reajustamos nos controladores outros valores de fluxo desde 10 sccm até 200 sccm, verificando o valor da leitura pelo método da bureta. Para as faixas superiores a 50 sccm, os erros permaneceram dentro de $\pm 1.5\%$, enquanto que para fluxos abaixo de 20 sccm, os erros ficaram próximos de 10%. Isto já era esperado, pois a faixa segura de operação dos controladores é entre 10 e 90% do fundo de escala, sendo este de 1000 sccm.

Apesar da imprecisão para pequenos valores de fluxo, observamos uma boa repetibilidade desse valor (em torno de 2%). Assim pode-se montar uma curva de calibração para baixos valores de modo a poder utilizá-los com melhor precisão.

4.3.2 Uniformidade de fluxo de gases no interior da câmara

A uniformidade de fluxo de reagentes que chega ao substrato a ser processado, é fundamental para que se tenha um bom controle da uniformidade de deposição do filme. Para se conseguir uma boa uniformidade, é necessário o uso de um difusor de gases de entrada, situado no interior da câmara abaixo da região de deposição (cap. 3, ítem 3.1.4).

A geometria desse difusor deve ser cuidadosamente dimensionada, de forma a não provocar gradientes de pressão na região de deposição, o que equi-

vale a gradientes de concentração de reagentes. Esses gradientes de pressão são os principais responsáveis pela não uniformidade de deposição do filme, juntamente com os gradientes de temperatura. Idealmente, o método mais eficaz para se determinar a melhor geometria do difusor, é através de programas de simulação de fluxos. Esses programas se utilizam das complexas equações de fluxo de gases, analisando o comportamento do sistema em função de sua geometria, pressão, temperatura, fluxos, natureza dos gases, etc. A melhor geometria é encontrada, fixando-se as condições do sistema e observando-se o comportamento dos fluxos e pressões na região de deposição. Dessa forma, pode-se obter em um tempo relativamente curto e sem gastos com material, a geometria mais adequada para o difusor de gases e outras partes relacionadas do sistema.

Devido à não disponibilidade desses programas de simulação, e à complexidade dos cálculos necessários para se obter um resultado equivalente, optamos pela determinação das características do difusor experimentalmente. Várias geometrias foram experimentadas, tendo fixos os parâmetros do processo mais influentes na distribuição de fluxos (pressão, fluxo de gases), e observada a uniformidade de deposição de filmes de SiO₂ em lâminas de Si (descrita no cap. 5). Esse procedimento consumiu um tempo razoável até que obtivéssemos características de uniformidade aceitáveis para várias condições de processo.

A geometria do difusor foi então otimizada para lâminas de processo de 2" (cap. 3, Fig. 3.3), tendo em vista a sua maior disponibilidade no momento. Chegamos a uma geometria que forneceu uma uniformidade melhor que $\pm 5\%$ em todo o substrato de 2", obtida da seguinte forma:

$$U\% = \pm \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}} \times 100$$

onde:

U% : uniformidade medida em percentagem

T_{max} : máxima espessura medida na amostra

T_{min} : mínima espessura medida na amostra

A uniformidade radial, medida a partir da espessura do filme em torno da lâmina para uma mesma distância do centro, foi inferior a 2%, indicando que a distribuição de reagentes possui um gradiente de concentração radial. A espessura medida na região central da lâmina é sempre superior à região das bordas, indicando uma maior concentração de reagentes na região central.

Para lâminas menores que 2", a uniformidade é proporcionalmente melhor. Para lâminas de 3", a uniformidade encontrada ficou em torno de $\pm 8\%$, sendo um valor inaceitável em termos de filmes finos para microeletrônica. Para contornar esse problema, foi incluído um segundo difusor de gases, situado no porta amostras, de forma a poder ser alterado de acordo com o tamanho da lâmina de processo. Essa alteração é feita com o porta amostras na antecâmara, não havendo necessidade de abertura da câmara de processo.

Esse segundo difusor consta de um disco de pequena espessura ($<1\text{mm}$), com diâmetro escolhido de acordo com o diâmetro da lâmina de processo. É colocado na região central do porta amostras, sobre um par de finos fios metálicos em forma de cruz. Por serem finos, os fios de suporte não chegam a causar distúrbios no fluxo. Durante a deposição, esse disco fica suspenso abaixo da lâmina de processo, a uma distância de aproximadamente 30mm da mesma.

Para lâminas de processo de 3", verificou-se experimentalmente que uma lâmina de 2" se presta a ser utilizada como disco difusor, resultando em um valor de uniformidade melhor que 5% em toda a lâmina.

4.4 PLASMA

A utilização ou não de plasma durante a deposição, tem uma forte influência nas características de deposição, especialmente com relação à taxa de crescimento do filme. Sua utilização faz-se necessária quando se deseja obter filmes a baixas temperaturas ($T \approx 300^\circ\text{C}$) e taxas de deposição aceitáveis, como é o caso para semicondutores compostos.

A quantidade de espécies ativas geradas no plasma, depende diretamente da potência de RF entregue ao eletrodo de ionização^{26,29}, situado no interior da câmara de pré-ionização (cap.3, ítem 3.1.4). As espécies ativas (íons, átomos, radicais livres, etc) promovem uma redução no valor da energia de ativação da reação, o que resulta em uma maior taxa de deposição a baixas temperaturas². Dessa forma, tem-se que a taxa de deposição para uma dada temperatura, é tanto maior quanto maior a potência do plasma.

Isso é verdadeiro até certo ponto, pois quanto maior a potência de plasma, tanto maior é a probabilidade de ocorrência de reação homogênea (for-

mação do sólido na fase gasosa), que não contribui para a formação do filme no substrato. Também podem ocorrer para altas potências, reações secundárias normalmente não observáveis para baixas potências, levando ao consumo de reagentes e formação de produtos que não auxiliam a reação de deposição⁷. Assim, a taxa de deposição do filme no substrato tende a estabilizar ou até decair, para valores elevados de potência.

Para cada sistema, a potência de plasma aplicada para obter-se os resultados desejados, é normalmente determinada experimentalmente. A partir daí é importante manter-se boa estabilidade e repetibilidade no valor da potência, para que se possa assegurar as mesmas características dos filmes obtidos em processos subsequentes.

A calibração do valor de potência obtido no gerador de RF desenvolvido, foi efetuada a partir dos valores de tensão e correntes medidos através de um osciloscópio. Devido à inerente imprecisão do valor lido a partir da tela do osciloscópio, o valor absoluto da medida de potência incorpora uma incerteza de $\pm 5\%$. Uma vez ajustado o valor de potência, a estabilidade e repetibilidade dos valores obtidos foi menor que $\pm 1\%$.

A potência do gerador pode ser continuamente ajustada de 10watts a 120Watts (RMS), dentro da faixa de pressões de trabalho entre 100mTorr e 3Torr. A potência máxima por área conseguida na câmara de ionização é de $1.5W/cm^2$, para uma potência fornecida pelo gerador de 120Watts (RMS).

4.5 OUTROS TESTES EFETUADOS

4.5.1 Porta Amostras

Foram efetuados testes com carregamento de vários tamanhos e formatos de amostras, percorrendo o trajeto da antecâmara até a câmara, efetuando o levantamento da amostra até o suporte de amostras e retornando para a antecâmara. Para amostras grandes e de formatos variados (circulares e retangulares com razão de lados menor que 2), com dimensão mínima acima de 1", o sistema funcionou perfeitamente, sem queda da lâmina durante o percurso ou no seu levantamento. Para amostras muito pequenas com dimensões mínimas inferiores a

1cm, o sistema mostrou-se pouco confiável, havendo frequentemente queda da amostra durante seu levantamento. Para amostras de formato retangular, com dimensões mínimas entre 1 e 2.5cm de lado, o sistema mostrou-se razoavelmente confiável, havendo queda das amostras em aproximadamente 25% das tentativas de levantamento.

Para amostras menores que 2.5cm ($\approx 1"$) de lado ou diâmetro, concluiu-se que sua utilização no sistema deve ser feita mediante a colagem em um substrato maior (p. ex. lâmina de Si de 2"). Isso proporciona um transporte e levantamento seguros, além de permitir a utilização de toda sua área útil, pois dessa forma não há o sombreamento provocado pelos pinos de quartzo que fixam a amostra no suporte aquecido.

A colagem da amostra é efetuada com cola à base de prata, como descrito no cap. 3, ítem 3.3. A sua cura deve ser feita antes de sua introdução na câmara, a partir de aquecimento das lâminas coladas a temperaturas em torno de 150°C, por 5min em placa quente, ou 20min em estufa, até que todo solvente seja evaporado.

A taxa de aquecimento utilizada para processos com lâminas coladas, deve ser menor que 15°C/seg, para que não haja despreendimento da lâmina colada durante o aquecimento. Isso ocorre devido aos diferentes coeficientes de dilatação dos materiais utilizados (Silício, Prata, etc), além dos maiores gradientes de temperatura presentes durante o período de aquecimento.

4.5.2 Mecanismo de transporte do porta amostras

O mecanismo de transporte do porta amostras possui alguns ajustes de fim de curso e posições de trabalho, efetuados a partir de observações no funcionamento do porta amostras. Uma vez ajustado, o mecanismo mostrou-se bastante eficiente na automação do transporte de amostras, sem apresentar problemas durante um bom período de uso.

A utilização frequente do sistema para caracterização do processo de deposição de SiO₂, provoca a formação de partículas de óxido (reação homogênea) que depositam na região interna da câmara, e conseqüentemente no porta amostras. Após vários processos de deposição com ocorrência de reação homogênea, o mecanismo de transporte apresentou problemas de parar antes do final do

curso, devido ao aumento do atrito entre o porta amostras e os trilhos provocado pelas partículas de SiO₂. Neste caso, uma limpeza do porta amostras deve ser efetuada a fim de remover as partículas de óxido responsáveis pelo aumento do atrito e mau funcionamento do sistema.

4.6 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA

Pressão:

- Pressão base	1.3mTorr
- Faixa de pressões de trabalho (@ fluxo total de 500sccm)	0.2 a 10Torr
- Taxa de vazamento	$5.8 \cdot 10^{-5}$ Torr l/seg
- Vazão máxima	140 m ³ /hora 39 l/seg

Temperatura:

- Temperatura máxima	900°C
- Máxima taxa de aquecimento	60°C/seg
- Faixa de controle	150 a 900°C
- Resolução do controle	± 1°C
- Precisão do controle	± 0.5°C
- Estabilidade com o tempo	± 1°C
- Máximo "overshooting"	+ 5°C (< 3seg)

Temporizador:

- Faixa de controle	1 a 20min
- Resolução	2seg
- Repetibilidade	0.25seg

Fluxo de gases:

- H ₂ /O ₂ /N ₂ O	10 a 1000sccm
- Ar/N ₂ /Ar+SiH ₄ (98%+2%)	10 a 1000sccm
- SiH ₄ (a ser instalado)	5 a 500sccm
- WF ₆ (a ser instalado)	2 a 200sccm

Fluxo de gases:

- Precisão	± 1% FS
- Resolução	0.1% FS
- Repetibilidade	0.1%
- Estabilidade com o tempo (40min após ligado)	0.5% FS

Obs: FS indica medida relativa ao fundo de escala.

Plasma:

- Frequência do gerador de RF	100kHz
- Faixa de potência	10 a 120Watts
- Densidade de potência	0.125 a 1.5 W/cm ²
- Precisão da medida	± 5%
- Repetibilidade	± 1%
- Estabilidade com o tempo	± 1%

Diversos:

- Tamanho da lâmina de processo [*]	25 a 100mm
- Tempo de carga e descarga da lâmina	≈ 3.5 min
- Tempo total de ajuste e estabilização das variáveis de processo	≈ 2.5 min
- Tempo "morto" por processo ^{**}	≈ 6 min

* Lâminas menores podem ser coladas a substratos maiores.

** Tempo total gasto para ativação e desativação do processo, excluído o tempo utilizado durante o processo.

CAPÍTULO 5

5. ESTUDO DE UM PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE SiO_2

Com o objetivo de caracterização e verificação da funcionalidade do sistema apresentado, efetuamos um estudo preliminar de um processo de deposição de Óxido de Silício. A escolha do SiO_2 levou em conta, inicialmente, a disponibilidade de gases reagentes adequados ao processo, e a relativa facilidade dos métodos de análise das características dos filmes. Além disso, devido à sua vasta aplicação na microeletrônica, os processos envolvidos na deposição estão bem estabelecidos, assim como as características dos filmes e os métodos de obtenção. Uma vasta literatura sobre o assunto pode ser facilmente encontrada⁵⁻²⁰, envolvendo desde processos a pressão atmosférica até processos com plasma remoto a baixas temperaturas.

Entre as utilizações do SiO_2 na microeletrônica, temos a isolamento entre níveis condutores e dispositivos, dielétrico de porta em transistores MOSFET, passivação de dispositivos e circuitos, máscara contra Implantação Iônica e difusão de impurezas, fonte de dopantes, etc. Devido à sua vasta aplicação, é bastante provável que o sistema seja utilizado para deposição de óxidos em trabalhos posteriores.

Neste estudo será analisada a influência dos parâmetros de deposição (temperatura, tempo, pressão, fluxo de gases e plasma) nas características do filme como taxa de deposição, índice de refração, espectro de absorção no infra-vermelho, etc.

Inicialmente o estudo será efetuado com o sistema apenas no modo térmico, e em seguida utilizando a opção de ionização remota de um dos reagentes (plasma remoto).

5.1 GASES UTILIZADOS E REAÇÕES ENVOLVIDAS

A escolha dos reagentes para o processo baseou-se na disponibilidade dos mesmos. No momento do início do estudo, os gases disponíveis para o processo eram:

- Oxigênio (O_2) , com pureza de 99.9%
- Nitrogênio (N_2) , com pureza aproximada de 99.5%
- Argônio (Ar) , com pureza de 99.99%
- Mistura de Argônio com Silana (Ar + SiH_4) a 98% de Ar e 2% de SiH_4 , com pureza de 99.99%

Os reagentes do processo de deposição são essencialmente o Oxigênio e a Silana, sendo o Nitrogênio e o Argônio gases de transporte e/ou diluentes.

A Silana, quando utilizada pura, é um gás altamente pirofórico, entrando em combustão imediatamente ao contato com o ar atmosférico. Isso ocorre devido à alta reatividade da Silana com o Oxigênio presente no ar, que à pressão atmosférica inicia a combustão espontaneamente. O uso de baixa concentração de Silana diluída em Argônio, torna o processo bastante seguro, pois na concentração utilizada (2% SiH_4 + 98% Ar) o processo de combustão espontânea já não ocorre, reduzindo o perigo de explosão ou incêndio. De qualquer forma devem ser tomadas precauções para que não ocorram vazamentos na tubulação e conexões, além de cuidados com os efluentes de saída.

A conexão do cilindro de SiH_4+Ar até a câmara de deposição, foi efetuada com o menor número de conexões possível, pois estas são a principal fonte de vazamentos em sistemas de gases. A linha foi inicialmente preenchida com Argônio puro, afim de serem verificados possíveis vazamentos, a partir da colocação de líquido saponáceo nas conexões, sendo verificada a formação ou não de bolhas. Além desse teste, verificamos se havia queda de pressão na linha a partir de um valor inicial de pressão dado pelo cilindro de gás, posteriormente fechado, durante um longo intervalo de tempo (aprox. 15 horas).

Após corrigido um vazamento detectado em uma das conexões, e refeitos os testes, não mais foram observados vazamentos, sendo então a linha considerada segura para utilização da mistura SiH_4+Ar . No período de instalação, não houve disponibilidade do uso de um detetor de vazamentos por Hélio, que seria mais adequado aos testes. Testes equivalentes foram efetuados com os demais

gases de processo.

Com relação aos efluentes de saída, duas formas de tratamento são utilizadas a fim de neutralizar possíveis reações dos gases ao entrarem em contato com a atmosfera. Uma das possibilidades de tratamento é pela utilização de um "scrubber", que é um elemento colocado entre a saída dos gases (bomba de vácuo) e a atmosfera. Este elemento contém algum reagente (normalmente líquido ou sólido) que irá neutralizar os reagentes ainda presentes nos gases de saída do processo. Para o caso de neutralização da Silana, faz-se borbulhar os gases de saída por um recipiente fechado contendo água, que através da reação $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$, elimina a Silana ainda presente na saída.

A outra forma de neutralização dos gases de saída é pela simples diluição dos efluentes com algum gás inerte, após a saída dos mesmos do sistema. Optamos por esta forma de tratamento, devido a sua maior simplicidade e menor custo de implementação, ainda porque o sistema não utiliza gases altamente perigosos. A Silana utilizada já é diluída em Argônio, numa proporção que elimina seu efeito pirofórico em contato com o ar. Assim sendo, é efetuada uma diluição adicional com Nitrogênio para eliminar qualquer possibilidade de explosão.

O fluxo máximo da mistura Ar+SiH₄ (98%+2%) utilizado no processo é de 1000sccm, o que corresponde a um fluxo máximo de Silana de 20sccm. Durante o processo, é introduzido na câmara de deposição (na região entre a janela de quartzo e o suporte de amostras aquecido) um fluxo de Nitrogênio de 800sccm, para evitar deposição na janela. Na bomba de vácuo, é também utilizado um fluxo contínuo de Nitrogênio de aproximadamente 7000sccm, com a finalidade de "gas ballast". A concentração final de Silana em relação aos diluentes (desprezando outros gases do processo) na saída da bomba é então de aproximadamente 0.26% o que elimina qualquer possibilidade de explosão ou incêndio em contato com o ar atmosférico.

A saída da bomba de vácuo é levada por um sistema de exaustão até o ambiente externo, a uma altura de aproximadamente 10 metros, onde os gases são jogados à atmosfera. Ao entrar em contato com o Oxigênio da atmosfera, a Silana ainda presente na saída reage rapidamente, formando um pó de SiO₂, que em pequenas quantidades é inofensivo.

A reação de deposição a partir dos gases utilizados no processo é:



Para as temperaturas utilizadas no processo ($< 600^\circ\text{C}$), os gases Nitrogênio e Argônio atuam apenas como diluentes, não participando da reação de deposição.

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas no processo, são lâminas de Silício de 2" de diâmetro e aproximadamente 0.3mm de espessura, com orientação cristalográfica [111], e dopagem tipo *n* com aproximadamente 10^{18}cm^{-3} . Para algumas medidas também foram utilizados pedaços de Silício com baixa dopagem (10^{15}cm^{-3}), colados às lâminas de 2" com adesivo à base de prata, como descrito anteriormente (cap. 4, item 4.5).

Antes de efetuadas as deposições, as lâminas passaram por um processo de limpeza para remoção de partículas, compostos orgânicos e óxido de Si (nativo ou anteriormente depositado). Inicialmente foi efetuada uma lavagem em solventes orgânicos, por Acetona, Isopropanol e em seguida água corrente (deionizada). A retirada do óxido da superfície foi feita a partir de uma solução de HF a 10% em água, por aproximadamente 3min, seguida de lavagem em água corrente e secagem final por jato de Nitrogênio.

Uma inspeção visual final era efetuada a fim de detetar partículas ou resíduos ainda presentes após o processo de limpeza, e, caso positivo, o processo era refeito.

As deposições foram subdivididas inicialmente em dois grupos: deposição térmica e deposição auxiliada por plasma. Na deposição térmica foi utilizada apenas energia térmica para ativar o processo de deposição, enquanto que na deposição auxiliada por plasma além da temperatura do substrato, foi utilizado o Oxigênio ionizado como auxiliar no processo de deposição.

Na deposição térmica, os reagentes SiH_4 e O_2 são introduzidos na câmara de forma idêntica, sendo ajustados os fluxos e pressão escolhidos, e iniciado o processo pelo aquecimento rápido do substrato (acendendo as lâmpa-

das). O tempo de processo é inicializado a partir do momento em que o substrato atinge a temperatura pré-estabelecida, sendo finalizado pelo desligamento do sistema de aquecimento do substrato, após atingido o tempo de processo desejado.

Uma varredura nos parâmetros temperatura, pressão e fluxo de reagentes foi efetuada, sendo os resultados apresentados sob forma de gráficos.

Na deposição auxiliada por plasma, o reagente O_2 é inicialmente ionizado através do plasma formado na câmara de pré-ionização, para após ser introduzido na câmara de reação, onde é misturado ao SiH_4+Ar não ionizado. O processo, como no caso anterior, é inicializado por temperatura, sendo feita uma varredura nas variáveis temperatura, pressão, e potência de plasma.

5.3 MEDIDAS EFETUADAS NOS FILMES

Após efetuadas as deposições dos filmes de SiO_2 , foram analisadas várias características tais como taxa de deposição, uniformidade, índice de refração, composição, presença de Hidrogênio e cobertura de degraus.

5.3.1 Medidas de espessura, uniformidade e índice de refração

As medidas de espessura foram efetuadas utilizando um equipamento de espectrofotometria (comparação de cor), de marca Rudolph, modelo FTM-STD com resolução de 10\AA , capacitado a medidas de espessura de 1800\AA a 20000\AA . Este equipamento encontra-se instalado no LED (Laboratório de Eletrônica e Dispositivos), FEE-UNICAMP.

Algumas medidas de filmes com espessura inferior a 1800\AA , foram efetuadas por um equipamento de elipsometria, também de marca Rudolph, modelo Auto-EL IV, com resolução de 1\AA , adequado a medidas de espessura de filmes entre 100\AA e 10000\AA . Este equipamento está instalado no LSI (Laboratório de Sistemas Integráveis), Escola Politécnica da USP. Neste equipamento também foram efetuadas as medidas de índice de refração dos filmes.

Uma primeira aproximação da espessura do filme, pode ser obtida

visualmente, pela coloração observada comparada a filmes anteriormente avaliados, ou a partir de valores de espessura tabelados para cada cor. Esta técnica foi também utilizada para uma observação "in-situ" do crescimento do filme, pela visualização da lâmina durante o processo, através da janela de observação da câmara.

A uniformidade de deposição do filme em todo substrato, foi avaliada tomando-se a espessura do filme em várias regiões do substrato, e calculada a partir da equação:

$$U\% = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{t_{\max} + t_{\min}} \times 100$$

onde $U\%$ é o valor percentual da uniformidade de espessura, e t_{\max} e t_{\min} são respectivamente as espessuras máximas e mínimas encontradas no filme.

5.3.2 Medida de composição e presença de outros elementos

Uma análise da estequiometria e presença de outros elementos no filme foi obtida a partir da técnica de espectroscopia de infra-vermelho. Nesta técnica, é analisada a absorção do espectro de radiação entre 400 e 4000cm^{-1} (comprimento de onda de 25 a $2.5\mu\text{m}$) do filme de SiO_2 depositado sobre um substrato de Si pouco dopado (relativamente transparente a essa faixa de radiações). O espectro de um substrato idêntico sem filme de óxido é anteriormente analisado, de forma que possa ser subtraído do espectro do substrato com filme, resultando a medida na absorção apenas do filme de SiO_2 .

Os picos de absorção detectados por essa análise, correspondem aos modos de vibração das moléculas presentes no filme analisado. Pelo comprimento de onda da radiação absorvida, pode ser analisada a existência de determinada molécula e a sua estequiometria. Normalmente é utilizada para essa medida o inverso do comprimento de onda, denominado número de onda (em cm^{-1}), também às vezes conhecido por "frequência". O espectro de absorção do SiO_2 nesta faixa analisada, apresenta tres picos de absorção fundamentais, correspondentes aos três modos de vibração da molécula de O-Si-O (Fig 5.1). Para o SiO_2 estequiométrico^{12,65}, o pico principal, para o modo de vibração "stretching", corresponde ao número de onda de 1080cm^{-1} . O pico menor, para o modo "bending", en-

contra-se no número de onda de 810cm^{-1} , enquanto que o pico intermediário, devido ao modo "rocking", corresponde ao número de onda de 450cm^{-1} .

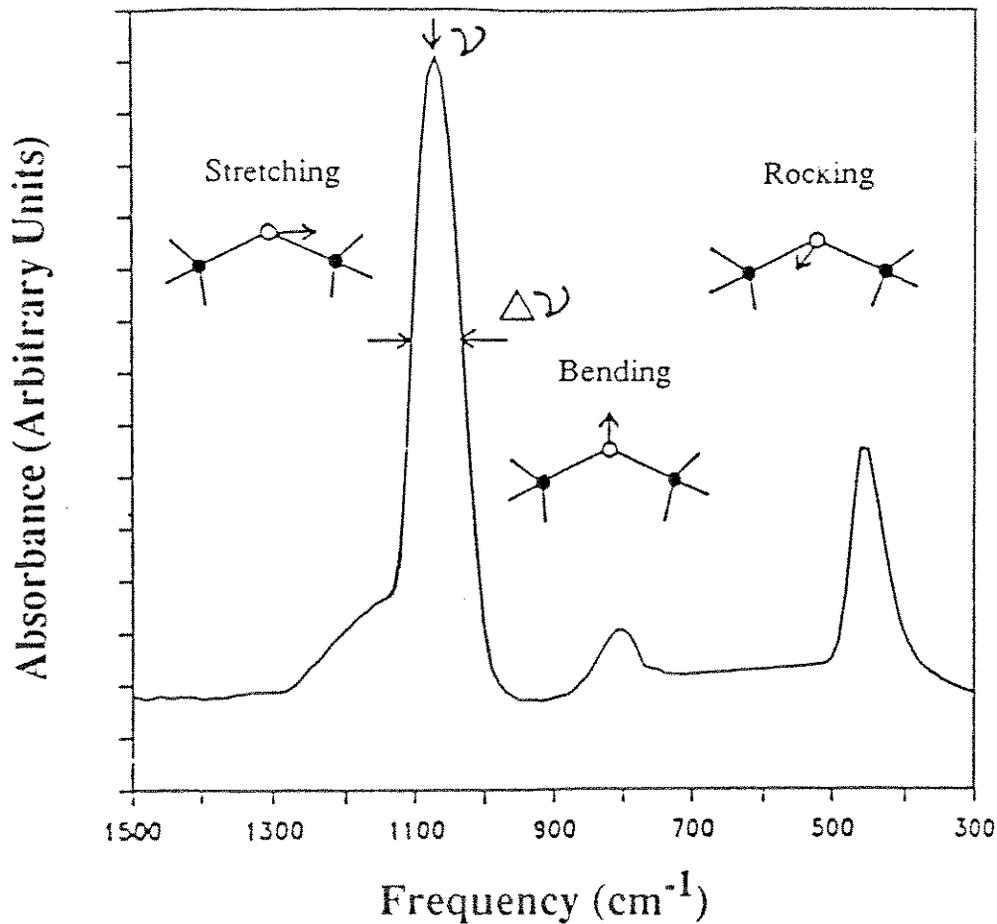


Fig. 5.1 Espectro de absorção típico de filme de SiO₂, indicando os modos de vibração "stretching" (1080cm^{-1}), "bending" (810cm^{-1}) e "rocking" (450cm^{-1}).

Existe uma certa discordância entre os autores com relação ao valor exato de número de onda para cada pico, especialmente com relação ao pico principal ($1070\text{--}1080\text{cm}^{-1}$). Isso deve ocorrer em parte pela diferente calibração entre os equipamentos utilizados para as medidas.

O pico de absorção principal, com número de onda de 1080cm^{-1} , é o mais utilizado na análise da estequiometria dos filmes de SiO₂^{12,65}. Segundo M. Nakamura *et al.*⁶⁵, a composição relativa de Oxigênio x em um filme de SiO _{x} , pode ser obtida a partir da número de onda do pico principal, como na Fig. 5.2.

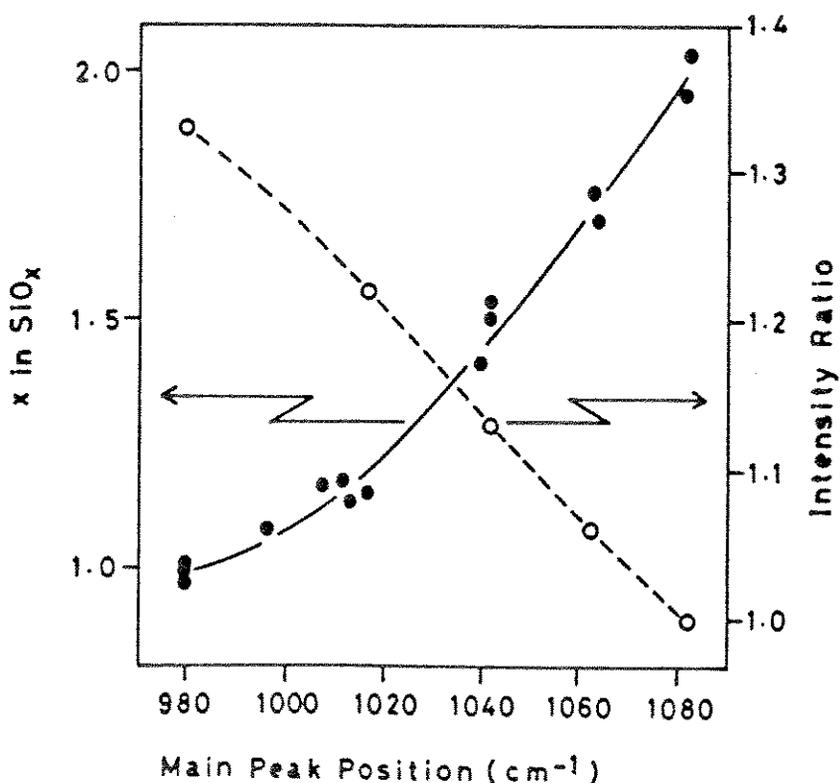


Fig. 5.2. Relação entre a estequiometria de um filme de SiO_x , com o número de onda do pico principal de absorção (modo "stretching") no infravermelho.⁶⁵

Alguns outros picos presentes no espectro, fornecem uma indicação da presença de outros elementos no filme^{6,8,9}, especialmente do Hidrogênio, em ligações com Silício e Oxigênio. Para a molécula de OH, encontramos picos de absorção próximos de 3400 e 3650cm^{-1} , e, para a molécula de SiH, próximos de 2270 e 885cm^{-1} .

A incorporação de Hidrogênio, leva a um filme poroso, de baixa densidade e com baixas qualidades elétricas.²

O equipamento utilizado nas análises aqui efetuadas é da marca Vasco, modelo IR-700, capacitado para medidas entre 4000 e 400cm^{-1} (2.5 a $25\mu\text{m}$), instalado no Laboratório de Ensino de Óptica do Instituto de Física da UNICAMP.

5.3.3 Cobertura de degraus

A cobertura de degraus é uma medida da conformidade do processo de deposição. Estruturas de pequenas dimensões em circuitos integrados, como aberturas de contato e vias, devem ser preenchidas uniformemente, para que não haja formação de vazios (voids) após o completo fechamento da abertura na superfície superior (Fig. 5.3).

Devido à baixa difusividade dos gases em estruturas de pequenas dimensões, existe uma tendência de menor crescimento do filme na região interna do furo, levando a um possível fechamento sem preenchimento completo do seu interior.

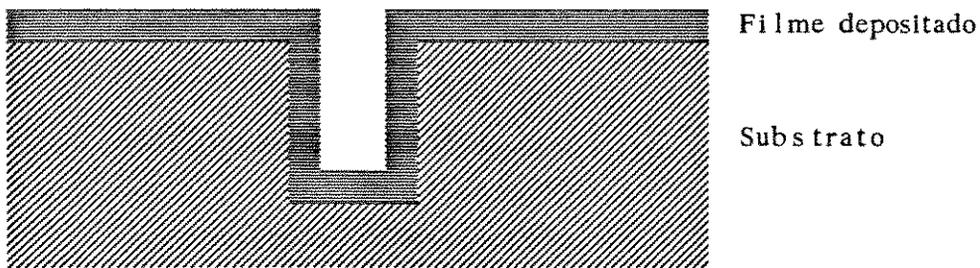
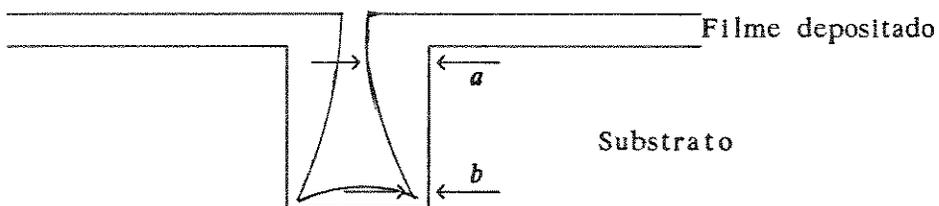


Fig 5.3 Representação em corte de uma estrutura em degrau preenchida uniformemente nas superfícies horizontais e verticais.

Uma medida numérica da cobertura de degraus pode ser obtida da seguinte forma⁷⁰:



$$SC\% = \frac{b}{a} \times 100$$

onde:

SC% : cobertura de degraus em valor percentual

a : maior espessura do filme depositado na parede vertical

b : menor espessura do filme depositado na parede vertical

O valor ideal da cobertura de degraus é 100%, quando a deposição do filme se dá uniformemente em toda a parede vertical.

Esta medida pode ser feita pela clivagem de uma amostra perpendicularmente a um degrau na superfície, e posterior observação da região clivada em microscópio eletrônico de varredura. Para as medidas apresentadas, utilizamos um microscópio marca Phillips, modelo 515, do LSI/EPUSP.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e análise dos dados obtidos será subdividida em duas etapas: deposição térmica e deposição auxiliada por plasma.

5.4.1 Deposição térmica

●Taxa de deposição em função dos parâmetros de processo

A Fig. 5.4 mostra a taxa de crescimento do filme em função da temperatura de processo. O eixo vertical, da taxa de crescimento, está representado em escala logarítmica e o eixo horizontal representa a temperatura recíproca de processo ($1/T$). Dessa forma, devido ao comportamento exponencial da taxa de deposição com a temperatura, temos uma reta unindo os pontos.

Pode-se observar no gráfico duas retas com inclinações diferentes, definindo duas regiões de deposição bem distintas. Na região 2, para temperaturas abaixo de 520°C , temos a taxa de deposição limitada por reação superficial. Na região 1, para temperaturas acima de 540°C , temos a taxa de deposição limitada basicamente por transporte de massa, quando a influência da temperatura na taxa é reduzida.

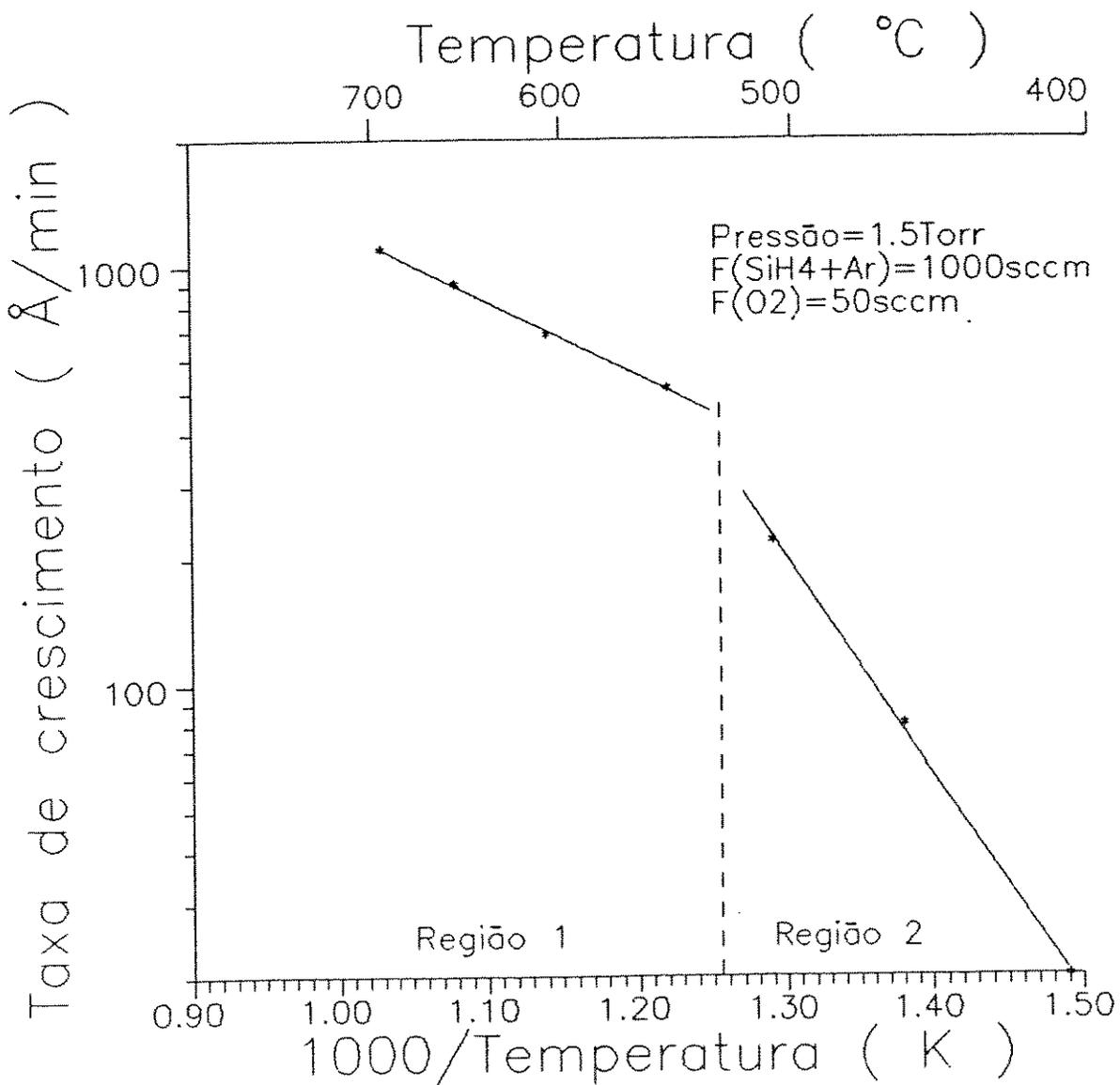


Fig. 5.4 Taxa de deposição em função da temperatura de processo, para fluxos: SiH4+Ar = 1000sccm; O2 = 50sccm; Pressão = 1.5Torr.

A inclinação da reta na região 2 (limite por reação), define a energia de ativação envolvida no processo de deposição, para temperaturas de processo inferiores a 520°C. A partir do comportamento do tipo Arrhenius, seguido pela taxa de deposição em função da temperatura, temos:

$$R = K_{sp} e^{\left(\frac{-Ea}{KT}\right)} \quad (1)$$

onde:

R = taxa de deposição

Ksp = constante do sistema incluindo as pressões parciais dos reagentes (determinada experimentalmente)

Ea = energia de ativação da reação em eV

K = constante de Boltzman = $8.63 \cdot 10^{-5}$ eV/K

T = temperatura em Kelvin

Da inclinação da curva na região 2, temos que a energia de ativação da reação é de aproximadamente 0.9eV. Substituindo os valores de temperatura e taxa de deposição na equação, chegamos a um valor de $K_{sp} = 1.6 \cdot 10^8$ Å/min, para as condições de pressão e fluxos de reagentes especificados.

Assim, a equação que define a taxa de deposição de SiO₂ (R em Å/min) em função da temperatura, para as condições particulares de pressão = 1.5Torr, fluxo O₂ = 50sccm e fluxo SiH₄+Ar(2%+98%) = 1000sccm, é:

$$R = 1.6 \cdot 10^8 e^{\left(\frac{-1.04 \cdot 10^4}{T}\right)} \text{ (Å/min)} \quad (2)$$

O valor de Ea encontrado, apresenta-se superior aos valores normalmente encontrados na literatura^{1,71}, que situam-se na faixa de 0.6 a 0.7 eV. A constante Ksp não pode ser comparada diretamente com valores encontrados na literatura, pois depende de características do sistema, como por exemplo geometria da câmara.

A Fig. 5.5 mostra a taxa de crescimento do filme de SiO₂ em função do fluxo de SiH₄+Ar, para várias temperaturas de processo, tendo fixos a pressão = 2Torr e o fluxo de O₂ = 50sccm. Observamos neste caso um aumento crescente da taxa de deposição para um fluxo de SiH₄+Ar também crescente, indicando que mesmo para temperaturas inferiores a 520°C (regime limitado por reação), a taxa de deposição é dependente do fluxo de reagentes. Isso significa que o fluxo utilizado não foi suficiente para fornecer toda a quantidade de reagentes necessária à máxima taxa de deposição possível, em determinada temperatura.

Para as temperaturas de 400 e 500°C, nota-se uma tendência à estabilização da taxa de deposição em fluxos superiores à 1000sccm (valor máximo

possível com o MFC utilizado). Isso demonstra uma característica do regime limitado por reação. Para a temperatura de 600°C, essa tendência à estabilização é menos acentuada, indicando a passagem para o regime limitado por transporte de massa.

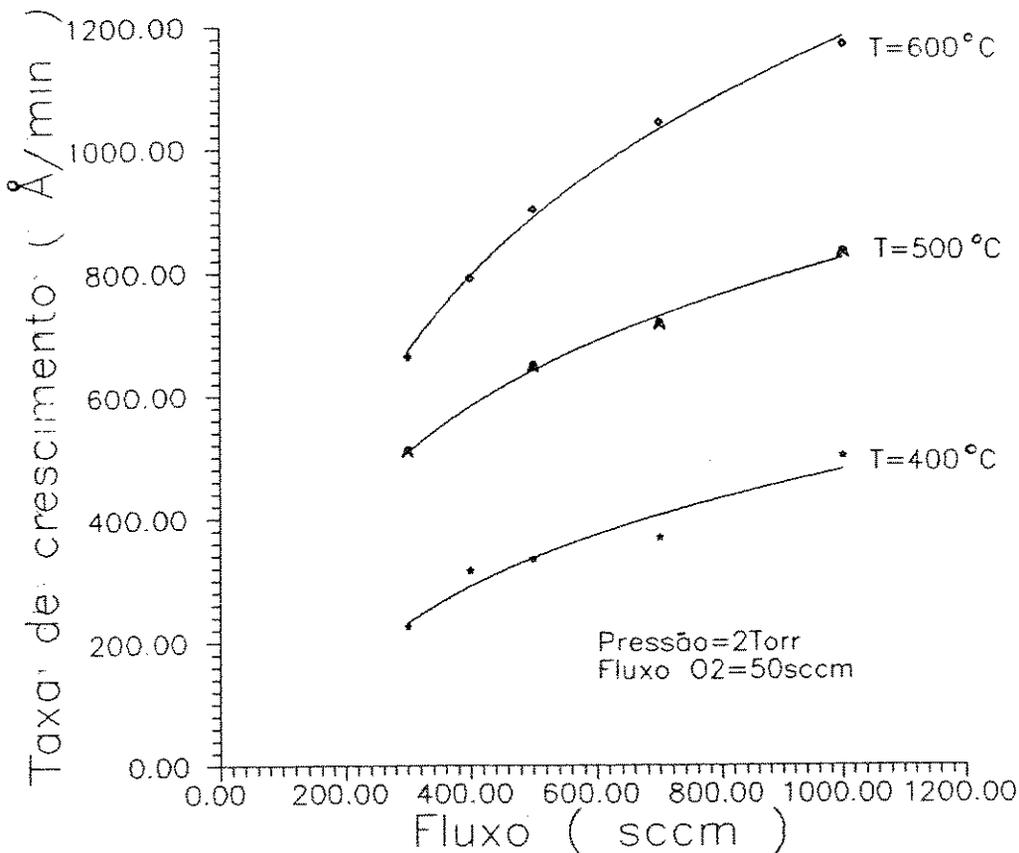


Fig. 5.5 Taxa de deposição em função do fluxo de SiH₄+Ar, para várias temperaturas. Fluxo O₂ = 50sccm; Pressão = 2Torr.

A Fig. 5.6 mostra taxa de deposição de filme de SiO₂ em função da pressão de processo, para: temperatura = 500°C; fluxo de SiH₄+Ar = 1000sccm e fluxo de O₂ = 50sccm. Nela observamos uma forte influência da pressão na taxa de deposição, com crescimento aproximadamente linear entre 1.5 e 2.5Torr. Após 2.5 Torr, esse crescimento é reduzido, havendo uma queda na taxa de deposição para pressões maiores que 2.8Torr.

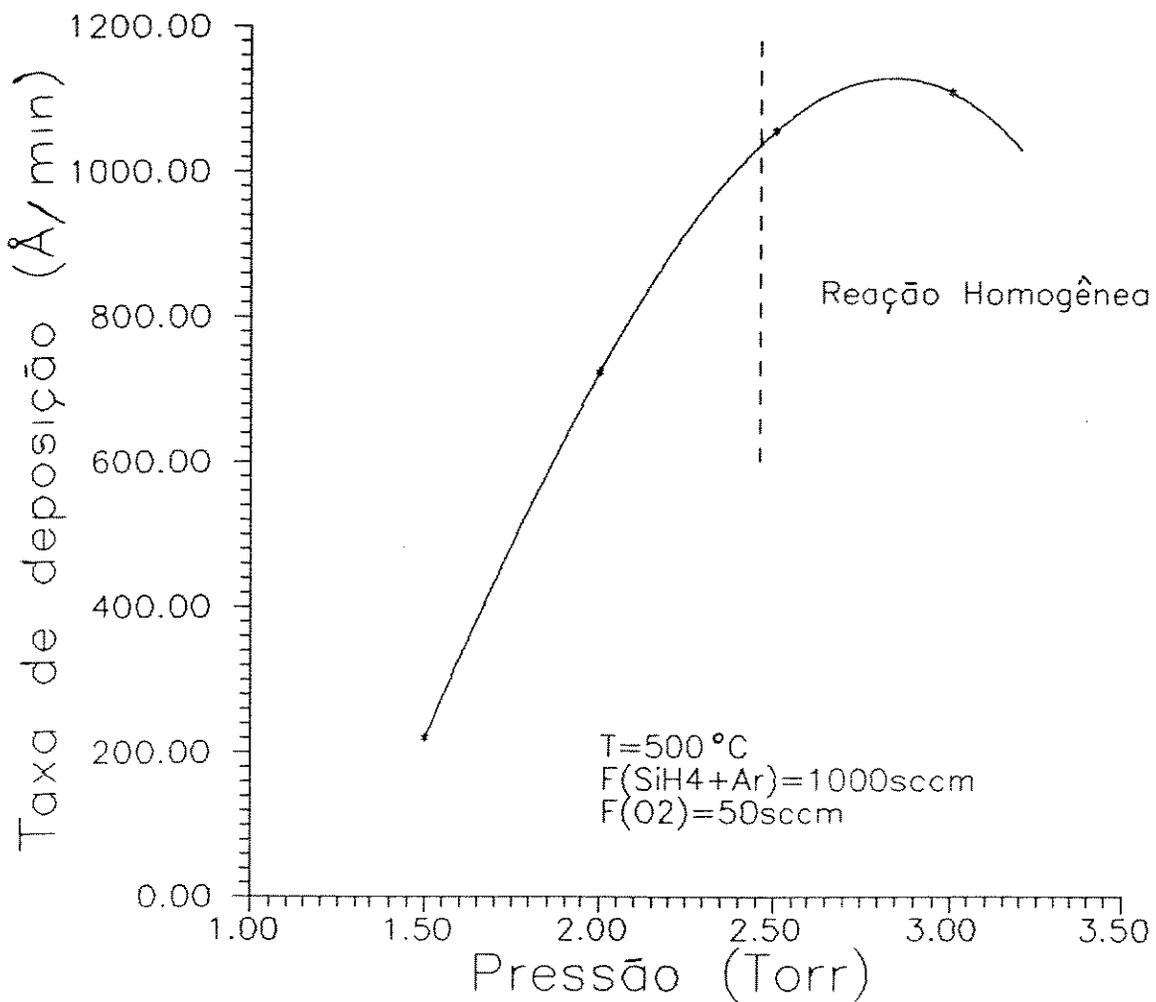


Fig. 5.6 Taxa de deposição de filme de SiO₂ em função da pressão de processo. Temperatura = 500°C; Fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm Fluxo O₂ = 50sccm.

Esse decréscimo na taxa de deposição é devido à ocorrência de reação homogênea, quando parte dos reagentes são consumidos na fase gasosa, não atingindo o substrato. Os filmes depositados nessas condições (pressões superiores a 2.5Torr) apresentam uma superfície com aspecto leitoso, indicando a presença de pequenas partículas de SiO₂. Possuem baixa densidade e pobres características elétricas,⁷ não se prestando ao uso na microeletrônica.

Foi também observado que para temperaturas superiores, o limite de pressão para ocorrência de reação homogênea é reduzido. Para temperaturas inferiores, o inverso também foi observado.

Na equação (1) da taxa de deposição em função da temperatura, a pressão está incluída na constante do sistema K_{sp}, indicando a sua relação

direta com a taxa de deposição do filme.

Para pressões abaixo de 1.5Torr, a taxa de deposição torna-se muito baixa, aumentando consideravelmente o tempo de processo.

Dessa forma concluímos que a faixa de pressões utilizáveis nas condições de processo analisadas é de 1.5 a 2.5Torr.

● Uniformidade

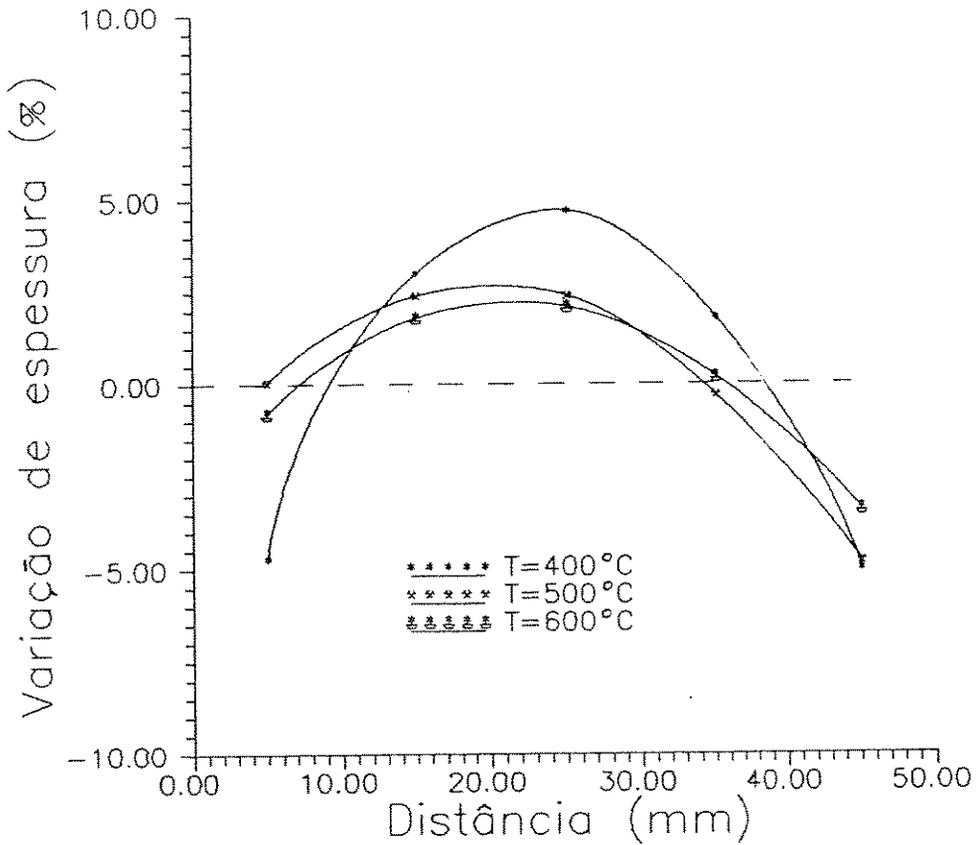


Fig. 5.7 Variação relativa de espessura em substrato de 2" para várias temperaturas e fluxo $\text{SiH}_4 + \text{Ar} = 1000\text{sccm}$, fluxo $\text{O}_2 = 50\text{sccm}$, pressão = 2Torr.

Na Fig 5.7, temos a variação relativa de espessura axial das amostras, nas condições de processo indicadas. Essa uniformidade é obtida a partir da medida de espessura em uma mesma reta passando pelo centro da lâmina.

A uniformidade global de espessura em substratos de 2" em distâncias inferiores a 5mm da borda, para várias temperaturas (T), com fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm, fluxo O₂ = 50sccm, pressão = 2Torr, foi de:

T(°C)	U%
400	± 3.2%
500	± 2.7%
600	+ 1.8%

Observa-se para estas condições que a uniformidade é melhor para maiores temperaturas, quando o regime de deposição passa a ser limitado por transporte de massa. Isso indica que a pior uniformidade encontrada em menores temperaturas (deposição limitada por reação), é provavelmente devida à não uniformidade de temperatura na lâmina.

O valor da uniformidade medido em lâmina de 3", nas mesmas condições de processo anteriores, e temperatura de 500°C, ficou em torno de ± 8%, que é um valor inaceitável para microeletrônica. Neste caso observamos que a não uniformidade era causada principalmente pela má distribuição de fluxo de reagentes, com maior concentração na região central e menor nas bordas. Uma solução para esse problema, foi a utilização de um segundo difusor de gases colocado no porta amostras (cap. 3, ítem 1). Como disco difusor, foi utilizada uma lâmina de 2", o que resultou em uma uniformidade de ± 4.5% em toda a lâmina, para distâncias inferiores a 5mm da borda.

● Índice de refração

A partir de medidas efetuadas por elipsometria, para as várias condições de processo descritas anteriormente, encontramos o valor médio do índice de refração $n = 1.47 \pm 0.006$. Para uma mesma lâmina, o desvio padrão máximo encontrado foi de ± 0.003 .

O óxido de Silício padrão (estequiométrico), possui um índice de refração de 1.465^{12} . O índice médio observado é superior a esse valor, indicando provavelmente uma menor concentração de Oxigênio no filme relativo ao

SiO₂ estequiométrico. Esse fato será confirmado nas medidas de infra-vermelho.

O valor encontrado de índice de refração superior ao do óxido estequiométrico, é também observado por outros autores^{12,14}, utilizando sistemas e condições de deposição equivalentes.

● Espectroscopia de infra-vermelho

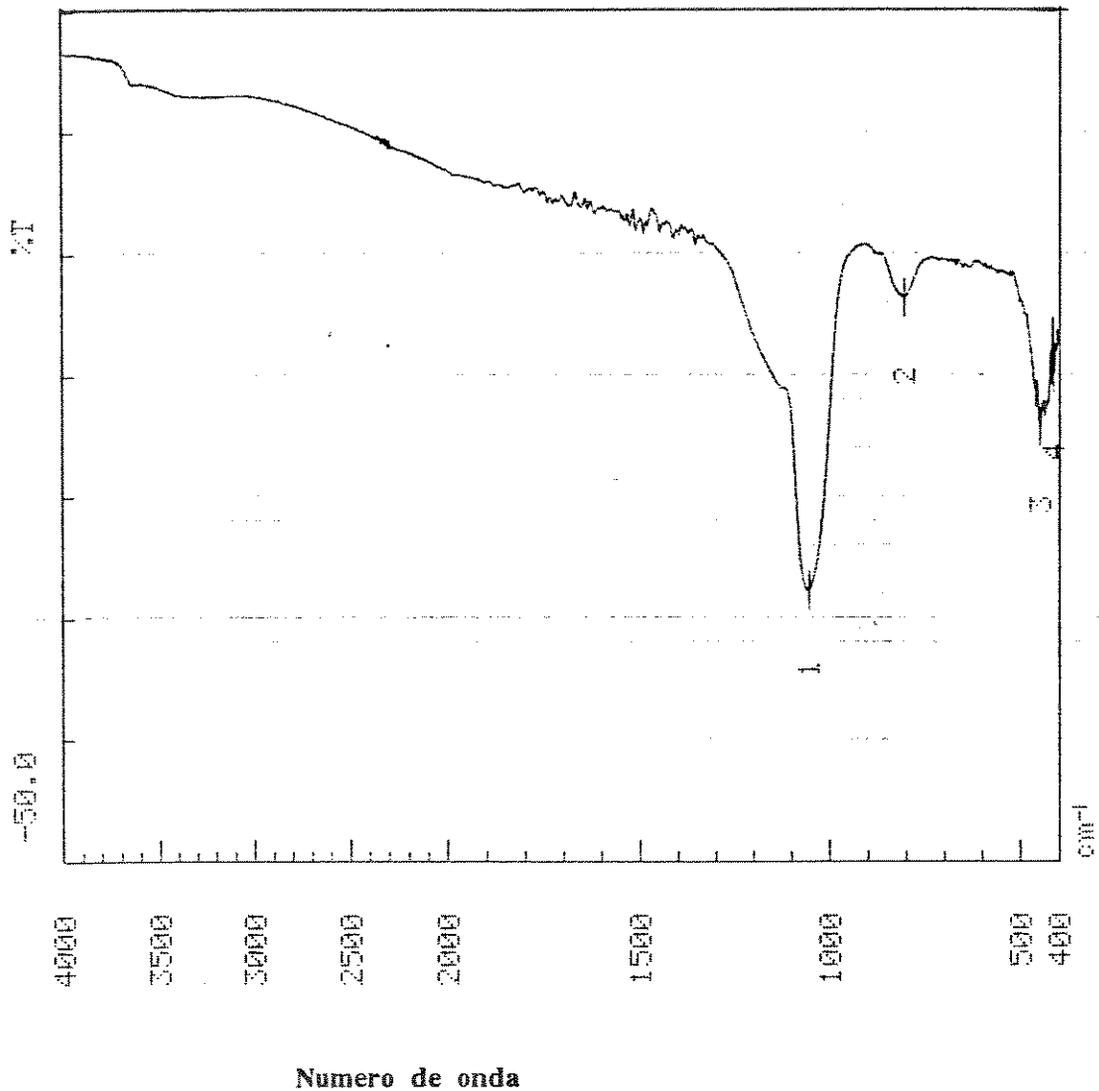


Fig. 5.8 Espectro de absorção no infra-vermelho de filme de SiO₂ para condições de processo de: temperatura = 500°C, pressão = 2Torr, fluxo O₂ = 50sccm, fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm.

O espectro de absorção no infra-vermelho mostrado na Fig. 5.8, apresenta o pico principal de absorção para o número de onda de 1060cm^{-1} , indicando um filme não estequiométrico. Utilizando a Fig. 5.2, onde é observado o comportamento da número de onda do pico principal com a concentração de Oxigênio num filme de SiO_x , chegamos a um valor de x de aproximadamente 1.75. Valores próximos são também encontrados por outros autores.^{12,65}

Espectros semelhantes foram obtidos para condições de processo de: temperatura = 400°C , pressão = 2Torr, fluxo O_2 = 50 e 100sccm, fluxo SiH_4+Ar = 1000sccm.

O espectro observado também indica a presença de pequena fração de Hidrogênio no filme, a partir dos picos de absorção em 885cm^{-1} , para a molécula de SiH , e em 3650cm^{-1} , para a molécula de OH . Isso indica que o processo ainda pode ser otimizado, a fim de reduzir a concentração de Hidrogênio nos filmes.

Os outros picos presentes no espectro, são devidos principalmente a ruídos introduzidos pela absorção de componentes do ar atmosférico, além de erros introduzidos durante o processo de subtração do espectro do substrato sem filme.

Com o intuito de melhorar a estequiometria dos filmes e reduzir a incorporação de Hidrogênio, foi efetuada uma deposição nas mesmas condições anteriores (Fig. 5.8), seguida de um recozimento a uma temperatura de 750°C , em atmosfera de N_2 e O_2 à pressão total de 2Torr, por 3min.

O resultado obtido a partir do espectro de infra-vermelho (Fig. 5.9), indica uma melhoria na estequiometria do filme, pela absorção do pico principal 1065cm^{-1} . Isso equivale, a partir da Fig. 2, a uma estequiometria de aproximadamente $\text{SiO}_{1.8}$. Uma significativa redução nos picos de absorção de OH e SiH é também observada, indicando o desprendimento de boa parte do Hidrogênio presente no filme, após o recozimento. Um estudo de recozimento térmico rápido de óxidos obtidos por CVD, realizado por E. Kobeda *et al.*,¹² demonstra um comportamento semelhante nas características dos filmes tratados termicamente.

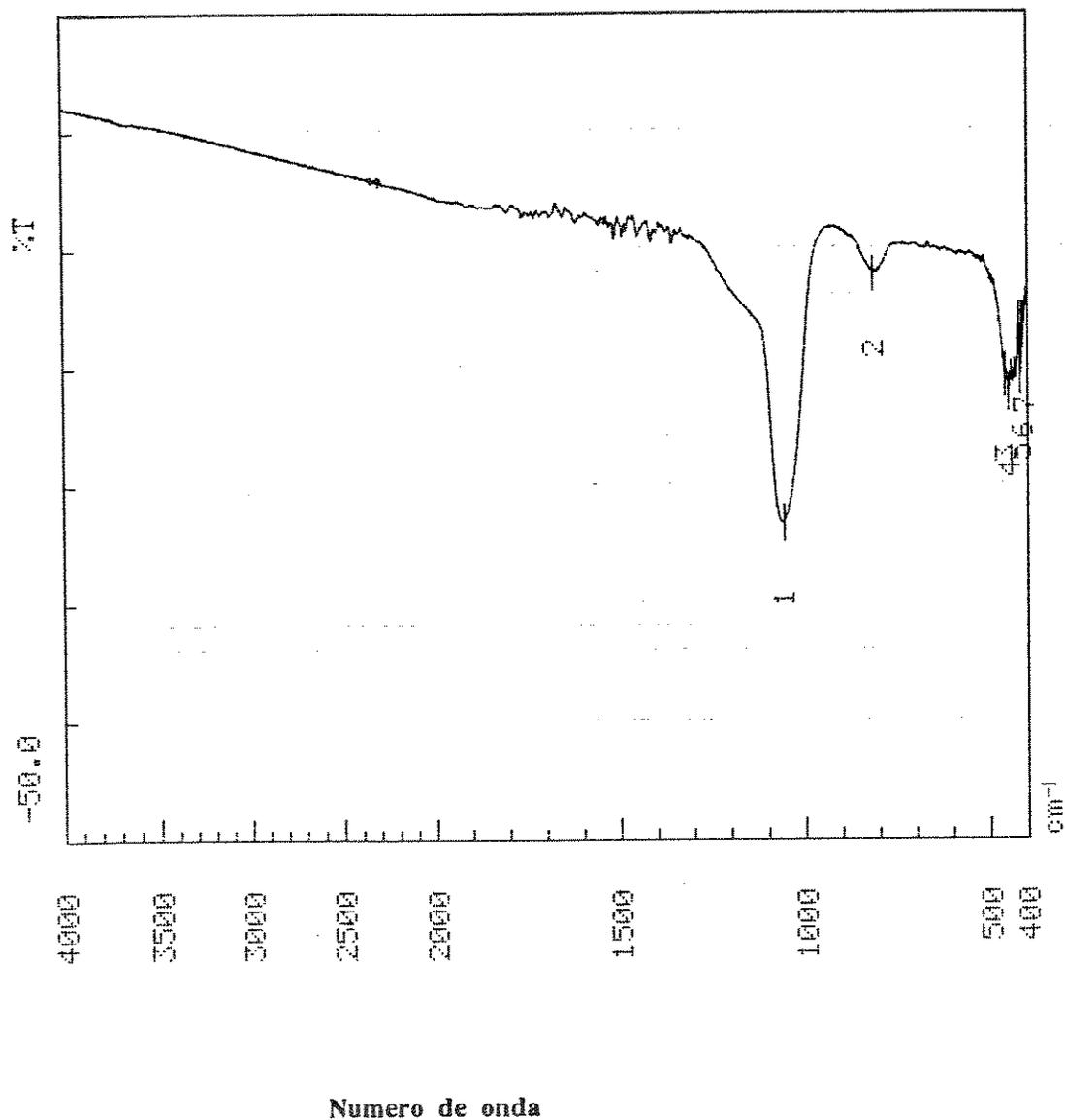


Fig. 5.9 Espectro de absorção no infra-vmelho de filme de SiO₂ para condições de deposição de: temperatura = 500°C, pressão = 2Torr, fluxo O₂ = 50sccm, fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm, seguido de recozimento em atmosfera de N₂+O₂ a 750°C por 3min.

● Cobertura de degraus

As amostras utilizadas para análise da cobertura de degraus, foram obtidas a partir da corrosão anisotrópica de Si em um sistema de plasma RIE (Reactive Ion Etching) do LSI-EPUSP. Foram fotogravadas linhas com menor largura de $2\mu\text{m}$ e espaçamento de $100\mu\text{m}$, e corroídas em plasma de CBrF_3 até uma profundidade de aproximadamente $0.5\mu\text{m}$, resultando em degraus com $2\mu\text{m}$ de largura e $0.5\mu\text{m}$ de altura. O substrato de Si utilizado possui orientação [100], a fim de facilitar a clivagem das amostras.

A deposição do óxido foi então efetuada em várias amostras, a diferentes condições de processo. Após a deposição, foi evaporada uma fina camada de Ouro de aproximadamente 100Å , a fim de melhorar as condições de observação a partir de microscopia eletrônica. As amostras então foram clivadas no sentido perpendicular às linhas fotogravadas, e preparadas para análise a partir de um microscópio eletrônico de varredura (SEM), também do LSI-EPUSP.

Houve problemas de clivagem com a maioria das amostras, devido às suas pequenas dimensões (aprox. $10\times 8\text{mm}$), resultando em poucas fotos com informação confiável da cobertura de degraus. A Fig. 5.10 mostra uma foto obtida com condições razoáveis de observação da cobertura de degraus, indicando uma cobertura uniforme e boa conformidade.

As bólhas presentes na superfície da amostra são provavelmente devidas ao filme de Ouro depositado sobre o SiO_2 , pois o sistema de evaporação térmica utilizado apresentava problemas de contaminação com óleo vindo do sistema de vácuo.

Até o momento não foi possível repetir as medidas a fim de se obter resultados mais completos. Degraus mais profundos e espaçamento entre linhas menores, forneceriam uma melhor indicação da cobertura de degraus, em condições mais realistas de trabalho.

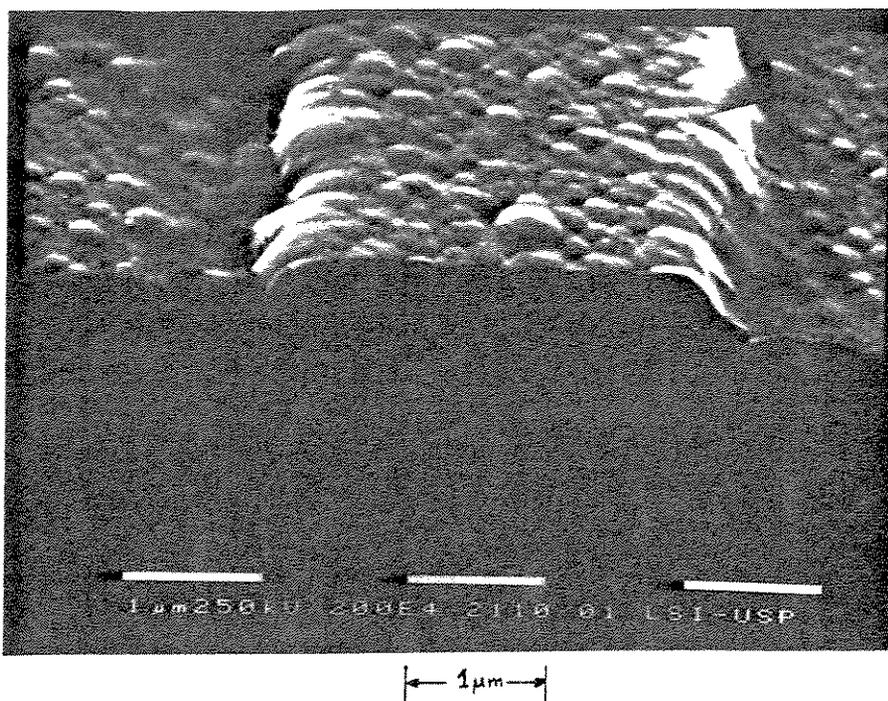


Fig. 5.10 Fotografia obtida por microscópio eletrônico de filme de SiO₂ depositado sobre degrau de Si, mostrando a cobertura de degraus para as condições de processo: temperatura = 500°C, pressão = 2Torr, fluxo O₂ = 50sccm, fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm.

● Observações gerais dos filmes obtidos

O aspecto visual dos filme é de uma superfície limpa e brilhante, exceto para os casos onde ocorre reação homogênea, quando então a superfície apresenta um aspecto poroso devido à deposição de partículas de SiO₂. Observados ao microscópio óptico, os filmes apresentaram um aspecto contínuo e uniforme, ausentes de bôlhas ou deposições localizadas.

Medidas de adesão ao substrato e "stress" não foram ainda efetuadas, porém observações ao microscópio óptico não demonstraram a presença de rachaduras ou desprendimento do filme do substrato, mesmo com filmes de 1μm de espessura. Isso fornece uma idéia qualitativa de boa adesão e baixo "stress" dos filmes em substratos de Si.

5.4.2 Deposição auxiliada por plasma.

As deposições a seguir foram realizadas com plasma remoto de Oxigênio puro, posteriormente misturado ao reagente $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ não ionizado. Essencialmente as mesmas caracterizações da deposição térmica foram efetuadas, estudando os efeitos da taxa de crescimento em função da temperatura, pressão e potência de plasma. Medidas do índice de refração, composição e incorporação de impurezas, e cobertura de degraus são também analisadas.

Algumas deposições foram realizadas utilizando N_2O como agente oxidante da Silana, tendo sido observado até o momento apenas que a taxa de deposição é sensivelmente inferior à taxa utilizando O_2 (aprox. $1/3$, para temperatura de 350°C).

● Taxa de deposição em função dos parâmetros de processo

A Fig. 5.11 mostra a taxa de crescimento do filme em função da temperatura de processo. O eixo vertical, da taxa de crescimento, está representado em escala logarítmica e o eixo horizontal representa a temperatura recíproca de processo ($1/T$). Dessa forma, devido ao comportamento exponencial da taxa de deposição com a temperatura, temos uma reta unindo os pontos.

Neste caso só foram observadas temperaturas dentro do regime de deposição limitado por reação. Isto porque, a utilização do plasma é motivada principalmente pelas possibilidades de redução na temperatura de deposição, enquanto que o regime limitado por transporte de massa só é observado para temperaturas elevadas.

De forma análoga ao processo ativado apenas por temperatura, podemos encontrar o valor da energia de ativação envolvida no processo de deposição, a partir da inclinação da reta observada no gráfico. Obtemos então um valor para a energia de ativação de aproximadamente 0.28eV .

A partir da mesma equação do caso anterior, que define um comportamento do tipo Arrhenius, e substituindo os valores de temperatura e taxa de deposição, chegamos a um valor de $K_{sp} = 4.95 \cdot 10^4 \text{ \AA}/\text{min}$, para as condições de pressão, potência de plasma e fluxos de reagentes especificados.

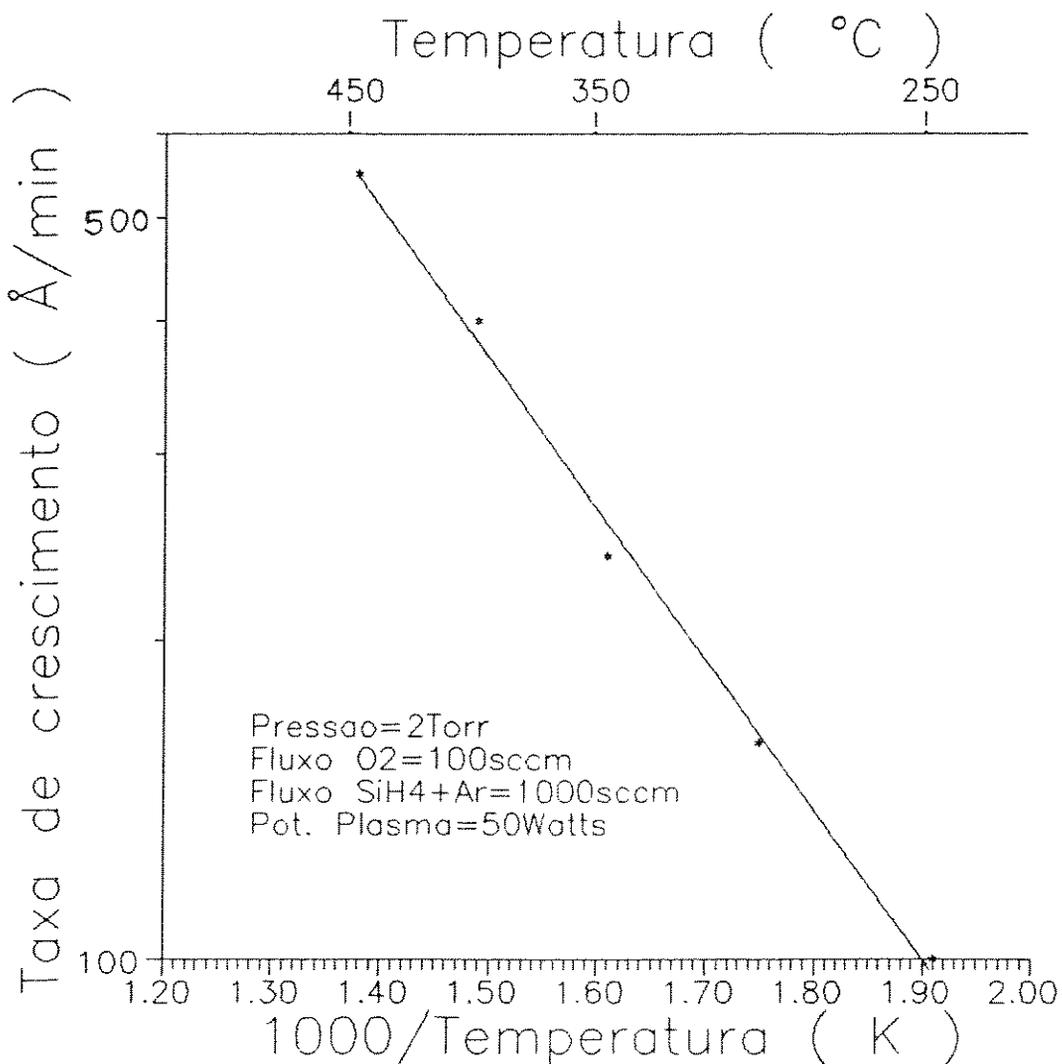


Fig. 5.11 Taxa de deposição de filme de SiO₂ em função da temperatura de processo, para fluxos: SiH₄+Ar = 1000sccm; O₂= 100sccm; Pressão = 2Torr e potência de plasma = 50Watts.

Assim, a equação que define a taxa de deposição de SiO₂ (R em Å/min) em função da temperatura, para as condições particulares de pressão = 2Torr; potência de plasma = 50W, fluxo O₂= 100sccm, fluxo SiH₄+Ar(2%+98%) = 1000sccm, é:

$$R = 4.95 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-3.27 \cdot 10^3}{T} \right)} \quad (\text{Å/min})$$

O valor da energia de ativação é inversamente proporcional à

potência de plasma, sendo maior para potências menores, chegando ao valor de 0.9eV encontrado anteriormente, para potências próximas de zero.

Observa-se que para uma potência de plasma relativamente pequena (50Watts), obtém-se uma grande redução no valor da energia de ativação, passando de 0.9eV sem plasma, para 0.28eV com plasma.

A Fig. 5.12 mostra a taxa de crescimento do filme de SiO₂ em função da potência de plasma, para: temperatura = 300°C; pressão = 2Torr; fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm; fluxo O₂ = 50sccm. Observamos neste caso um aumento crescente da taxa de deposição para uma potência de plasma também crescente.

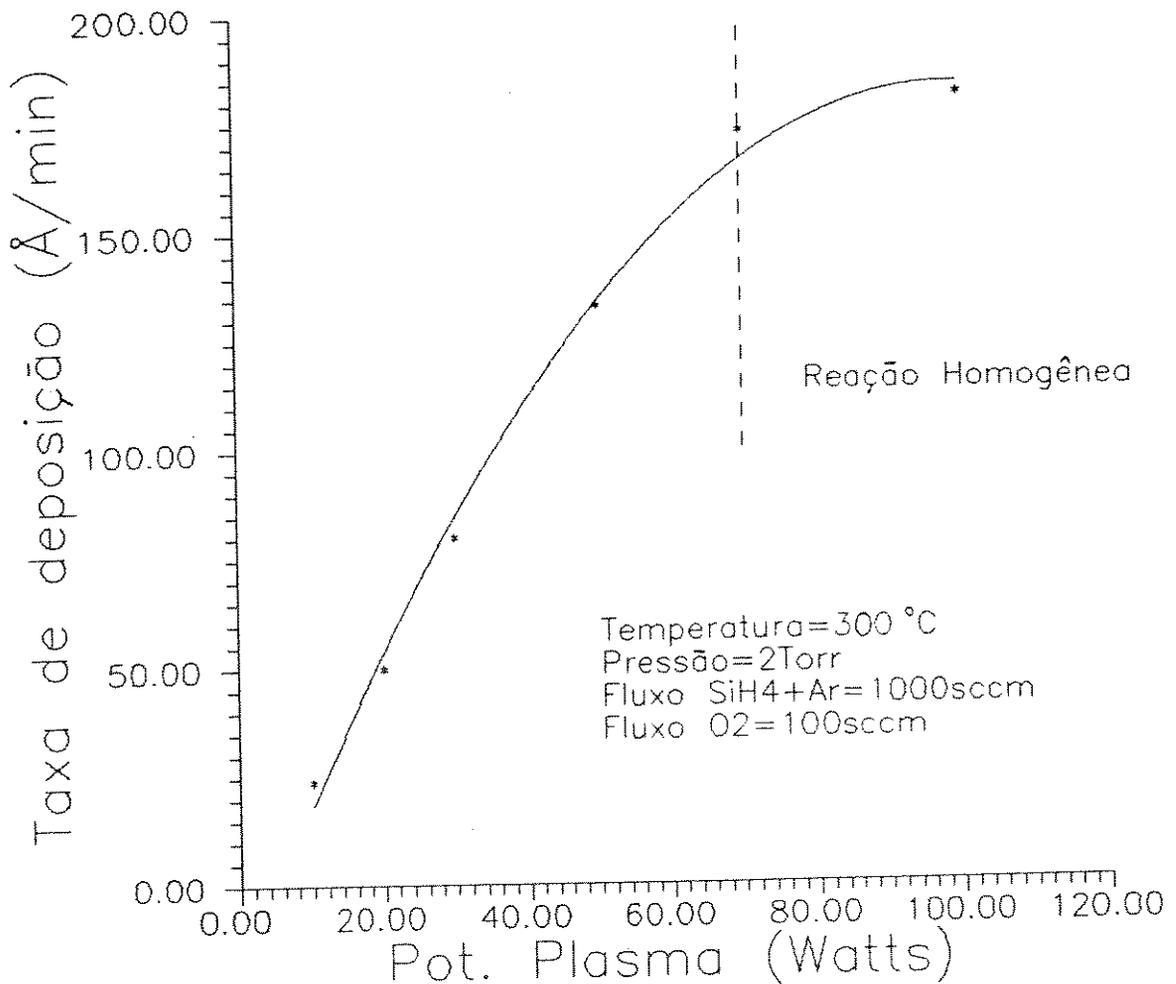


Fig. 5.12 Taxa de deposição de filme de SiO₂ em função da potência de plasma, para temperatura = 300°C, pressão = 2Torr, fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm; fluxo O₂ = 100sccm.

Nota-se uma tendência à estabilização da taxa de deposição em potências de plasma superiores à 100Watts. Isso acontece devido à ocorrência de reação homogênea para potências maiores, levando a um consumo dos reagentes na fase gasosa.

Para as condições de processo utilizadas, chega-se então a um limite de potência máxima utilizável em torno de 75Watts, além do qual observa-se o surgimento de regiões no filme com aspecto "leitoso", indicando a ocorrência de reação homogênea.

Foi também observado que para pressões menores, esse limite máximo de potência torna-se maior, o que é interessante para compensar a redução na taxa ocorrida nessas pressões.

A Fig. 5.13 mostra a taxa de deposição de filme de SiO_2 em função da pressão de processo, para as condições especificadas. Nela também observamos, como no caso anterior (deposição térmica), uma influência da pressão na taxa de deposição, só que neste caso bem menos acentuada. Isto se deve provavelmente ao aumento do livre caminho médio das espécies ativas com a redução na pressão, fazendo com que mais espécies atinjam o substrato antes de se recombinarem ou reagirem na própria fase gasosa.

Observa-se um crescimento aproximadamente linear entre 1 e 2Torr. Após 2Torr, esse crescimento é reduzido, havendo uma queda na taxa de deposição para pressões maiores que 2.5Torr.

Esse decréscimo na taxa de deposição é devido à ocorrência de reação homogênea, quando parte dos reagentes são consumidos na fase gasosa, não atingindo o substrato. Os filmes depositados nessas condições (pressões superiores a 2.5Torr) apresentam uma superfície com aspecto leitoso, indicando a presença de pequenas partículas de SiO_2 . Em alguns casos é interessante o uso de pressões baixas, a fim de aumentar a difusividade dos gases, facilitando penetração dos reagentes em regiões de pequenas dimensões. Neste caso o uso de plasma torna-se interessante, pois mesmo a baixas pressões e temperaturas, pode-se conseguir taxas de deposição razoáveis, a partir de um aumento na potência de plasma. Ainda, com o uso de baixas pressões, observa-se uma menor ocorrência de reação homogênea, o que evita a formação de partículas que depositam na câmara ou na lâmina de processo.

Dessa forma conclui-se que a pressão máxima utilizável nas condições de processo analisadas é em torno de 2Torr. A pressão mínima utilizada (1Torr)

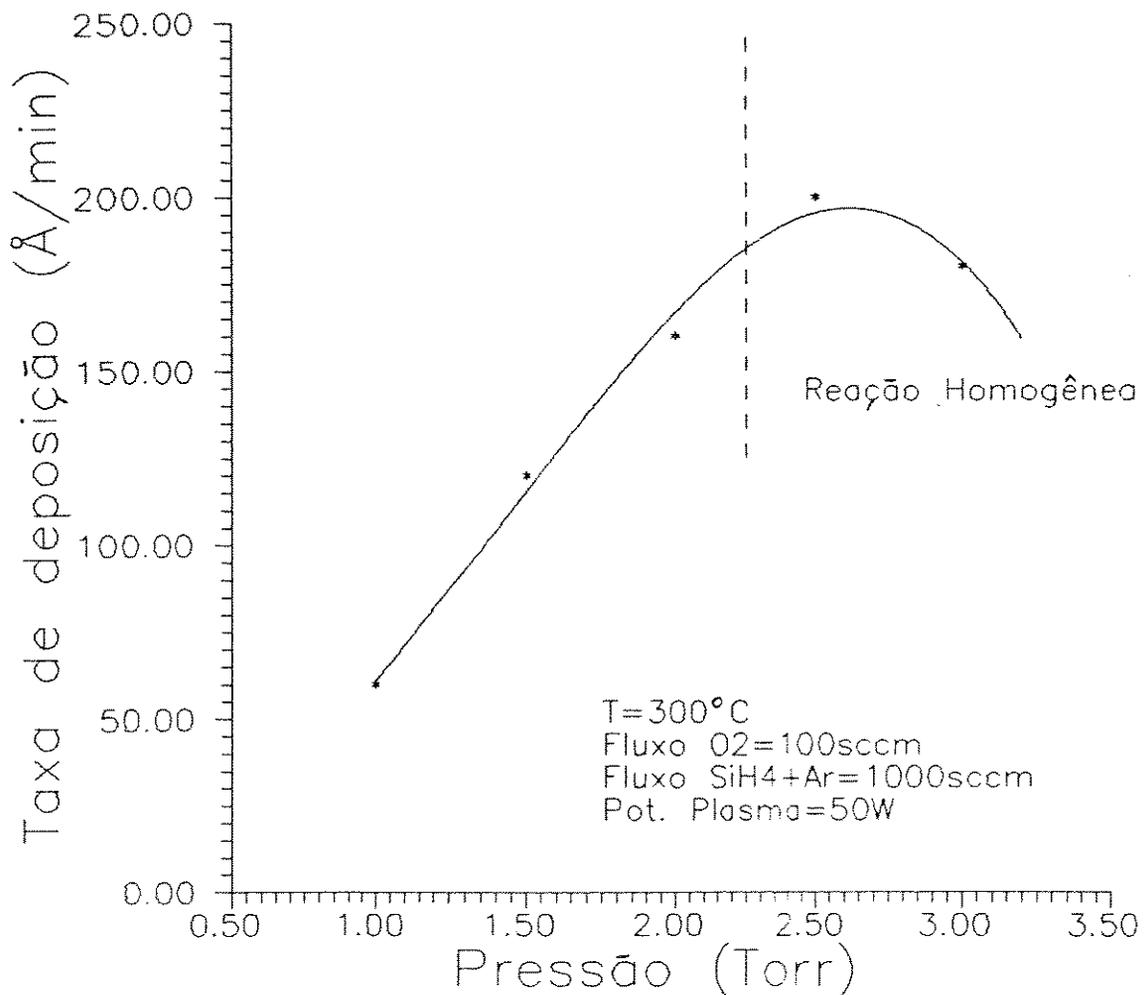


Fig. 5.13 Taxa de deposição de filme de SiO₂ em função da pressão de processo. Temperatura = 300°C; Potência de plasma = 50Watts; Fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm; Fluxo O₂ = 100sccm.

apresentou uma taxa de crescimento aceitável para as condições de temperatura e potência utilizadas. Pressões menores podem ser utilizadas mantendo taxas equivalentes, a partir de um acréscimo na potência de plasma e/ou temperatura.

Na Fig. 5.14 temos a taxa de deposição em função do fluxo de O₂, mantendo o fluxo de SiH₄+Ar e demais condições de processo constantes. Observa-se a existência de um valor de fluxo, entre 250 e 300sccm, para o qual tem-se máxima taxa de deposição. Neste caso não observa-se ocorrência de reação homogênea para valores de fluxo acima do valor correspondente à máxima taxa, como observado nos casos para pressão e potência.

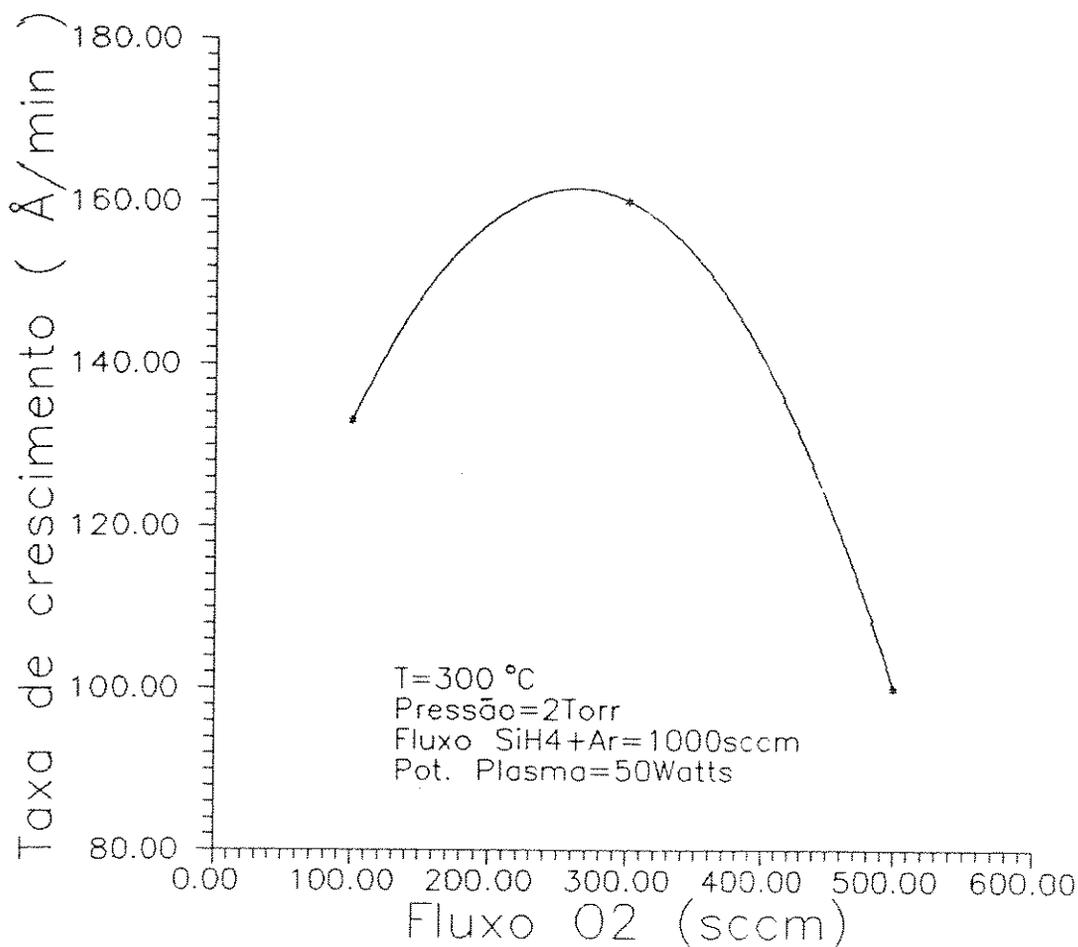


Fig. 5.14 Taxa de deposição em função do fluxo de O₂, tendo fixos: temperatura = 300°C; pressão = 2Torr; potência de plasma = 50Watts; Fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm.

● Uniformidade

Na Fig 5.15, temos a uniformidade axial das amostras, para várias potências de plasma e demais condições de processo fixas.

A uniformidade global de espessura em substratos de 2" em distâncias superiores a 5mm da borda, para várias potências de plasma, temperatura = 300°C; pressão = 2Torr; fluxo O₂ = 100sccm; fluxo SiH₄ = 1000sccm, foi de:

Pot(Watts)	U%
50	± 3.8%
70	± 1.9%
100	+ 1.4%

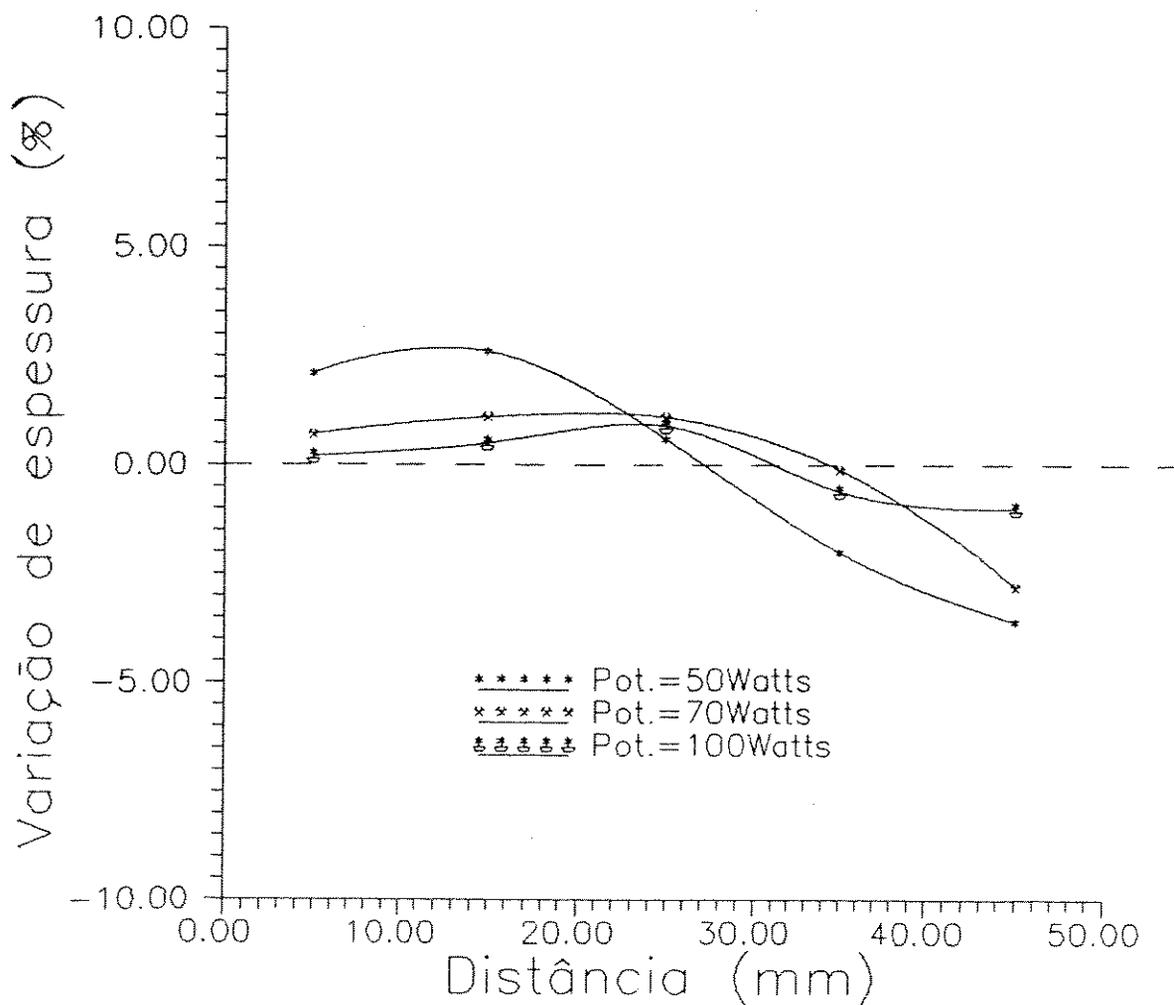


Fig. 5.15 Variação relativa de espessura em substrato de 2" para várias temperaturas e fluxo $\text{SiH}_4 + \text{Ar} = 1000\text{sccm}$, fluxo $\text{O}_2 = 50\text{sccm}$, pressão = 2Torr.

Observa-se que há uma melhoria significativa da uniformidade para maiores potências de plasma, mesmo com baixa temperatura de processo. Isto ocorre provavelmente pelo fato de em potências maiores, haver uma redução na energia de ativação da reação, exercendo a temperatura uma menor influência na taxa de deposição. Um efeito semelhante ocorreu para a deposição apenas térmica em temperaturas elevadas, no regime limitado por transporte de massa, como comentado anteriormente.

● Índice de refração

A partir de medidas efetuadas por elipsometria, encontramos o valor médio do índice de refração $n = 1.475 \pm 0.005$.

Comparado ao SiO₂ estequiométrico ($n = 1.465^{12}$), o índice médio observado é superior a esse valor, como no caso anterior apenas térmico, indicando provavelmente uma menor concentração de Oxigênio. Esse fato será confirmado nas medidas de infra-vermelho.

● Espectroscopia de infra-vermelho

O espectro de absorção no infra-vermelho mostrado na Fig. 5.16, apresenta o pico principal de absorção para a número de onda de 1058cm^{-1} , indicando um filme não estequiométrico. Utilizando a Fig. 5.2, chegamos a um valor de x de aproximadamente 1.75, equivalente ao encontrado no modo apenas térmico.

Óxidos depositados com plasma direto (PECVD) normalmente apresentam o pico principal de absorção em torno de 1040cm^{-1} ^{8,65}, o que indica um valor

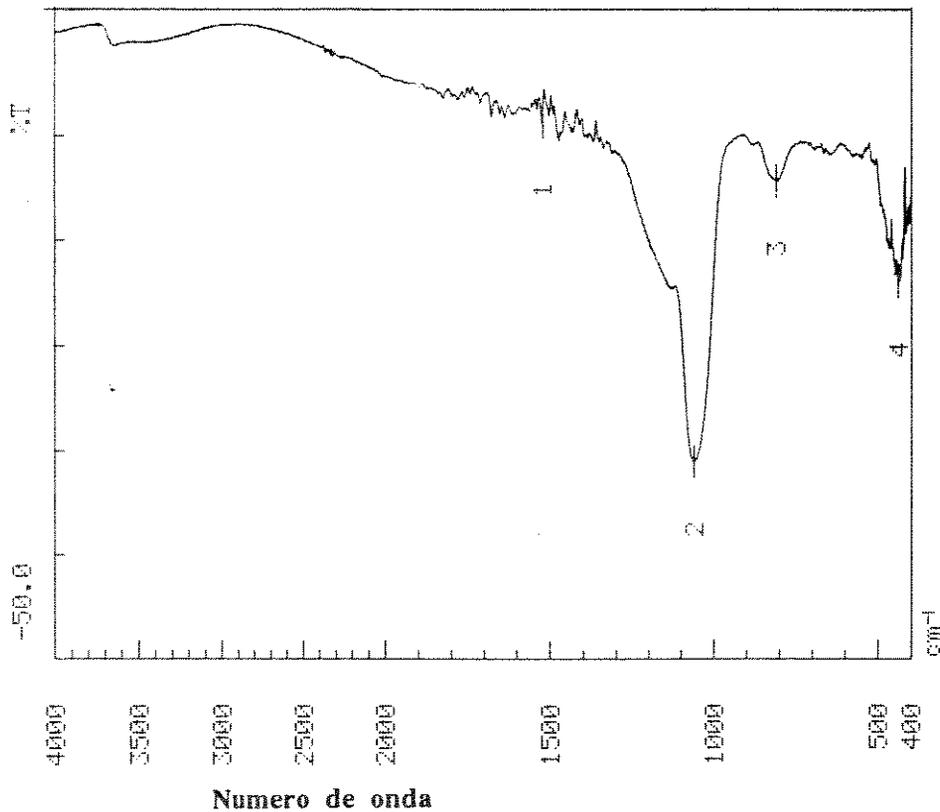


Fig. 5.16 Espectro de absorção no infra-vermelho de filme de SiO₂ para: temperatura = 300°C; pot. de plasma = 50 Watts; pressão = 2Torr; fluxo O₂ = 100sccm; fluxo SiH₄+Ar = 1000sccm.

de x de aproximadamente 1.4. Dessa forma, obtém-se com o uso de plasma remoto, um óxido bastante próximo do estequiométrico se comparado ao plasma direto. Esse valor encontrado pode ainda ser melhorado pelo aumento no fluxo de O_2 relativo à Silana⁶⁵, suprindo a escassez de Oxigênio no filme.

Outras condições de processo levaram a espectros semelhantes.

O espectro observado também indica a presença de Hidrogênio no filme, a partir dos picos de absorção em 885cm^{-1} , para a molécula de SiH , e em 3650cm^{-1} , para a molécula de OH . A intensidade desses picos mostra-se superior aos obtidos com a deposição apenas térmica, provavelmente pela menor temperatura utilizada. O processo provavelmente pode ser otimizado a partir de um aumento na relação entre os fluxos de O_2 e SiH_4 , por uma maior temperatura de deposição ou por recozimento do filme após deposição.

● Cobertura de degraus

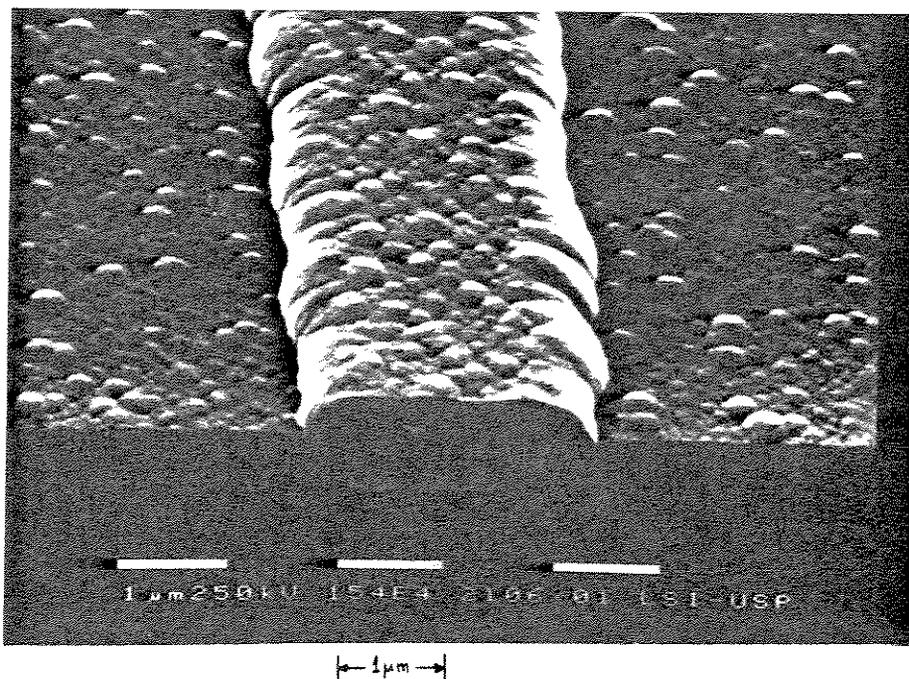


Fig. 5.17 Fotografia obtida por microscópio eletrônico de filme de SiO_2 depositado sobre degrau de Si , mostrando a cobertura de degraus para as condições de processo: temperatura = 300°C ; pot. de plasma = 50Watts; pressão = 2Torr; fluxo O_2 = 100sccm, fluxo SiH_4+Ar = 1000sccm.

A preparação das amostras foi feita de forma idêntica ao caso anterior (modo apenas térmico), e em seguida observadas ao microscópio eletrônico.

A Fig. 5.17 mostra uma foto obtida com condições razoáveis de observação da cobertura de degraus, indicando uma cobertura uniforme e boa conformidade do filme.

As bôlhas presentes na superfície da amostra, como comentado anteriormente, são provavelmente devidas ao Ouro depositado sobre o SiO_2 .

● Observações gerais dos filmes obtidos

Os filmes apresentaram características gerais idênticas aos depositados no modo apenas térmico, indicando que a presença do plasma não exerce influência significativa na qualidade dos filmes, como normalmente ocorre com o plasma direto.

As principais vantagens obtidas com o uso do plasma remoto comparado ao apenas térmico, são:

- menor temperatura de deposição
- maior taxa para uma mesma temperatura
- menor variação da taxa com a pressão
- uso de pressões inferiores

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento de um sistema de deposição do tipo RP/RTCVD (Remote Plasma/Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition), para obtenção de filmes finos isolantes e metálicos. Sua finalidade básica é a pesquisa de processos de deposição de filmes em semicondutores para confecção de dispositivos eletrônicos e circuitos integrados. Uma das principais características do equipamento é a sua flexibilidade, possibilitando uma vasta gama de processos em um único sistema.

A possibilidade de aquecimento rápido do substrato permite um controle preciso e repetitivo do tempo de processo através da temperatura. Possibilita ainda o recozimento "in situ" do filme depositado,¹² bem como o tratamento térmico rápido de dopantes na formação de junções rasas.⁴¹ Além disso proporciona uma considerável redução no pacote térmico (energia gasta no processo), pois o aquecimento só é efetuado durante a deposição ou recozimento.³

A opção de plasma remoto possibilita a deposição de filmes a baixas temperaturas e pressões, necessárias atualmente em muitas das etapas de processamento de semicondutores.⁶⁻¹⁰ Devido ao substrato estar afastado da região de plasma, o mesmo não sofre danos provocados pelo intenso bombardeio iônico dessa região. A possibilidade de ionização independente de um ou mais gases de processo, abre espaço ao desenvolvimento de novos processos de deposição. A utilização conjunta das características de rápido aquecimento e plasma remoto possibilita uma pré-limpeza do substrato "in situ" imediatamente antes da deposição do filme.¹⁷

O sistema possui antecâmara para itrodução de amostras, o que reduz os níveis de contaminação do processo e o tempo gasto com carga e descarga da amostra (a câmara de deposição está sempre em vácuo). O carregamento de

amostras é feito de forma semi-automatizada, minimizando as possibilidades de erros de operação. Controladores de fluxo de massa são utilizados na dosagem dos gases de processo, possibilitando um controle preciso e repetitivo.

As principais características obtidas com o sistema são:

- Temperatura final de 900°C
- Rampa de subida controlável até 60°C/seg
- Estabilidade e repetibilidade de $\pm 0.5^\circ\text{C}$
- Pressão base de 1.3mTorr
- Faixa de pressões de trabalho de 0.2 a 10Torr
- Controle independente e simultâneo de 4 gases de processo
- Gerador de RF para plasma de 100kHz/120Watts
- Tamanho de lâminas de processo até 100mm

Com o objetivo de caracterização e validação do sistema desenvolvido, foi efetuado um estudo da deposição de Óxido de Silício a partir dos gases SiH₄ e O₂.

Os principais resultados obtidos no modo apenas térmico são:

- Comportamento do processo semelhante ao reportado na literatura
- Energia de ativação da reação em torno de 0.9eV, que é ligeiramente maior que o valor encontrado na literatura de 0.65eV (uma possível causa seria uma medida de temperatura superior à temperatura real).
- Determinação dos limites para ocorrência de reação homogênea.
- Temperaturas de deposição a partir de 400°C.
- Taxas de deposição entre 20 e 1200 Å/min, compatíveis com aplicações de microeletrônica
- Uniformidade melhor que 5%
- Índice de refração em torno de 1.47
- Estequiometria SiO_{1.75} após deposição, passando a SiO_{1.8} após recozimento a altas temperaturas por curtos períodos (750° C, 3min).
- Baixa incorporação de Hidrogênio, sendo reduzida ao limite de observação por absorção de infra vermelho após recozimento a altas temperaturas (750° C)
- Boa cobertura de degraus

Os principais resultados obtidos na deposição auxiliada por plasma remoto:

- Comportamento do processo semelhante ao reportado na literatura
- Energia de ativação da reação em torno de 0.28eV, que é ligeiramente inferior ao valor encontrado na literatura de 0.36eV, para uma frequência de plasma de 13.56MHz⁷
- Determinação dos limites para ocorrência de reação homogênea.
- Temperaturas de deposição a partir de 250°C.
- Taxas de deposição entre 20 e 800 Å/min, compatíveis com aplicações de microeletrônica
- Uniformidade melhor que 5%
- Índice de refração em torno de 1.475
- Estequiometria após SiO_{1.75} após deposição
- Baixa incorporação de Hidrogênio, se comparado aos filmes obtidos em temperaturas semelhantes por plasma direto^{8,9} (PECVD), podendo ser reduzida por otimização dos fluxos ou recozimento após deposição
- Boa cobertura de degraus

6.2 PERSPECTIVAS E MELHORIAS FUTURAS

Um estudo mais completo do processo de deposição de SiO₂ faz-se necessário, inclusive com a utilização de N₂O como agente oxidante, a fim de minimizar a ocorrência de reação homogênea. O uso de SiH₄ concentrado possibilitaria um aumento na taxa de deposição e permitiria processos a mais baixas pressões. Outros materiais como Si₃N₄, W, WSi_x, etc., também podem ser depositados no sistema, necessitando o desenvolvimento do processo a partir da disponibilidade de reagentes.

Algumas melhorias e modificações são sugeridas para continuação do trabalho:

- Melhoramento no sistema de aquecimento de amostras a partir de tratamento anti-reflexivo no suporte de amostras (lâmina de Si) e utilização de refletor parabólico para as lâmpadas, visando atingir temperaturas finais acima de 1000°C e rampas de 100°C/seg.

- Troca do gerador de RF de 100kHz por um gerador de microondas a 2.54 GHz, com o intuito de aumentar a taxa de ionização dos gases de processo e ampliar as possibilidades de deposição (menores temperaturas, novos materiais, etc).
- Determinação e melhoria da uniformidade de temperatura no suporte de amostras.
- Conclusão do controle de temperatura digital, visando uma maior flexibilidade e automação do processo.
- Automação do sistema como um todo a partir de microcomputador, de forma que as operações básicas possam ser efetuadas independente do operador, aumentando a repetibilidade e segurança do processo.
- Adaptação de um sistema de fixação de amostras por força eletrostática⁷⁵, eliminando assim o sombreamento causado nas bordas da lâmina pelos pinos de sustentação, e conseqüentemente melhorando a uniformidade de deposição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S.Wolf and R.N.Tauber, "Silicon Processing for the VLSI Era", vol 1, Lattice Press, 1986.
2. A.Sherman, "Chemical Vapor Deposition for Microelectronics", Noyes Publications, 1987.
3. M.C.Ozturk, F.Y.Sorrell and J.J.Wortman, "Manufacturability Issues in Rapid Thermal CVD", IEE Trans. on Semic. Manuf., vol 4, No 2, p 155, 1991.
4. J.E.J.Schmitz, A.J.M.Van Dijk, J.L.G.Suijker and R.C.Ellwanger, "A High Throughput Blanket Tungsten Process Based on H₂/WF₆ Chemistry", App. Surf. Science, 38, p 350, 1989.
5. Y.I.Nissim, J.R.Regolini, D.Bensahel and G.Post, "Deposition of Silicon Dioxide Layers on InP by Flash CVD for MISFET Applications", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 126, 1988.
6. R.L.Jackson, J.E.Spencer, J.L.McGuire and A.M.Hoff, "Afterglow Chemical Vapor Deposition of SiO₂", Sol. St. Tech., p 107, apr.1987
7. R.Iyer, R.R.Chang and D.L.Lile, "The Growth and in Situ Characterization of Chemical Vapor Deposited SiO₂", Journal of Chrystal Growth, vol 83, p 290, 1987.
8. G.Lucovsky and D.V.Tsu, "Plasma Enhanced CVD: Differences Between Direct and Remote Plasma Excitation", J. Vac. Sci. Technol. A5(4), p 2231, 1987.
9. G.Lucovsky, P.D.Richard, D.V.Tsu, S.Y.Lin and R.J.Markunas, "Deposition of Silicon Dioxide and Silicon Nitride by Remote Plasma Enhanced CVD", J. Vac. Sci. Technol. A4(3), p 681, 1986.
10. D.V.Tsu and G.Lucovsky, "Silicon Nitride and Silicon Diimide Grown by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", J. Vac. Sci. Technol. A4(3), p 480, 1986.
11. W.Ting, P.C.Li, G.Q.Lo, J.Lee and D.L.Kwong, "Metal Oxide Semiconductor Characteristics of Rapid Thermal CVD SiO₂ Gate Dielectrics, Sol.State Elect., vol 34, No 4, p 385,1991.
12. E.Kobeda, M.Kellam and C.M.Osburn, "Rapid Thermal Annealing of Low Temperature CVD Oxides", J. Electrochem. Soc.,vol 138, No 6, p 1846, 1991.

13. M.Sanganeria, D.T.Grider, M.C.Ozturk and J.J.Wortman, "Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition of "in-situ" Boron Doped Polycrystalline $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ", J. Elect. Materials, vol 21, p 61, 1992.
14. X.Ren, M.C.Ozturk, J.J.Wortman, C.Blat and E.Niccolian, "A Comparison of MOS Gate Structures Formed by Depositing Polycrystalline Si on Thin Oxides Using Conventional LPCVD and Rapid Thermal CVD", J. Elect. Materials, vol 20, p 251, 1991.
15. J.C.Liao, J.L.Crowley and T.I.Kamins, "Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Silicon in a Rapid Thermal Processor", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 146, 1989.
16. L.F.T.Kwakman, W.J.C.Vermeulen and E.H.A. Granneman, "*In-situ* Plasma Etching as a Tool for Reproducible Tungsten CVD", Workshop on Tungsten and other Refrac. Met. for VLSI App., proceedings, 1986.
17. T.Hsu, B.Anthony, R.Qian, J.Irby, D.Kinosky, A.Mahajan, S.Banerjee, C.Magee and A.Tasch, "Advances in Remote Plasma-enhanced CVD for Low Temperature "in situ" H_2 Plasma Clean and Si and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Epitaxy", J.Elect.Mat., vol 21, p 65, 1992.
18. T.Arakawa, H.Fukuda, and S.Ohno, "Novel Hydrogen Annealing for Forming SiO_2 Film By Rapid Thermal Processing", IEEE Elect. Dev.Let., vol 12, p 66, 1991.
19. K.Hieber, H.Korner and H.Treichel, "Chemical Vapour Deposition of Oxide and Metal Films for VLSI Applications", Thin Solid Films, vol 181, p 75, 1989.
20. S.Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", Princeton, NJ: D. Van Nostrand, 1946.
21. W.B.White, S.M.Johnson and G.B.Dantzig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures", J.Chem.Physics, vol 28, p 751, 1958.
22. G.Eriksson, "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria", ACTA Chem.Scand., vol 25, p 2651, 1971.
23. M.E.Coltrin, R.J.Kee and J.A.Miller, "A Mathematical Model of the Coupled Fluid Mechanics and Chemical Kinetics in a Chemical Vapor Deposition Reactor", JECS, vol 131, p 425, 1984.
24. E.K.Broadbent and C.L.Ramiller, J.Elect.Soc., vol 131, p 1427, 1984.

25. J.Wood and R.Collins, "A Mathematical Model of CVD of Tungsten on Silicon", Appl. Surf. Science, No 38, p 359, 1989.
26. P.J.Tatsch, "Estudo da Viabilidade da Oxidação do Silício por Plasma em Reator Planar", Tese de Doutorado, FEE-UNICAMP, 1988.
27. A.Sherman, "Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition Process and their Semiconductor Applications", Thin Solid Films, vol 113, p 135, 1984.
28. S.Matsuo and M.Kiuchi, "Low Temperature Deposition Apparatus Using an Electron Cyclotron Resonance Plasma", Proc. Symp. on VLSI Science and Technology, Electroc. Soc., p 83, 1982.
29. S.M.Rossnagel, J.J.Cuomo and W.D.Westwood, "Handbook of Plasma Processing Technology", Noyes Publications, 1990.
30. M.M.Moslehi, M.Wong, K.C.Saraswat and S.C.Shatas, "*In-situ* MOS Gate Engineering in a Novel Rapid Thermal/Remote Plasma Multiprocessing Reactor", Mat. Res. Soc. Symp. on RTP, 1987.
31. W.D.Partlow, "Plasma CVD: New Ways to Control Thin Film Deposition Processes", SPIE vol.678, Optical Thin Films II: New Developments, p.24, 1986.
32. D.Pramanik, "CVD Dielectric Films for VLSI", Semiconductor International, p.94, June 1988.
33. "Loadlock Particle Program Part of 5000 Upgrade", Microcontamination, p.46, febr. 1992.
34. K.Law, J.Wong, M.Chang, J. Olsen, D.Wang, "Chemical Vapor Deposition - A Critical Technology", Microelectronic Manufacturing and Testing, sept. 1988.
35. C.Murray, "Process Specific Chemical Vapor Deposition", Semiconductor International, p.51, march 1987.
36. D.S. Campbell, "Handbook of thin film technology", McGraw Hill, cap. 12, 1970.
37. R.F.Foster, D.L.Brors, S.Tseng, "Selective Tungsten Deposition in a Varian Model 5101 Cold Wall CVD Reactor", Proc. Workshop on Tungsten and other Refractory Metals for VLSI Applications II, 1986.
38. W.M.Coney, "Modern Developments in Chemical Vapor Deposition", Microelectronic Manuf. and Testing, May 1988.
39. Andre Montreè, Comunicação Privada, Phillips Holanda, 1990.

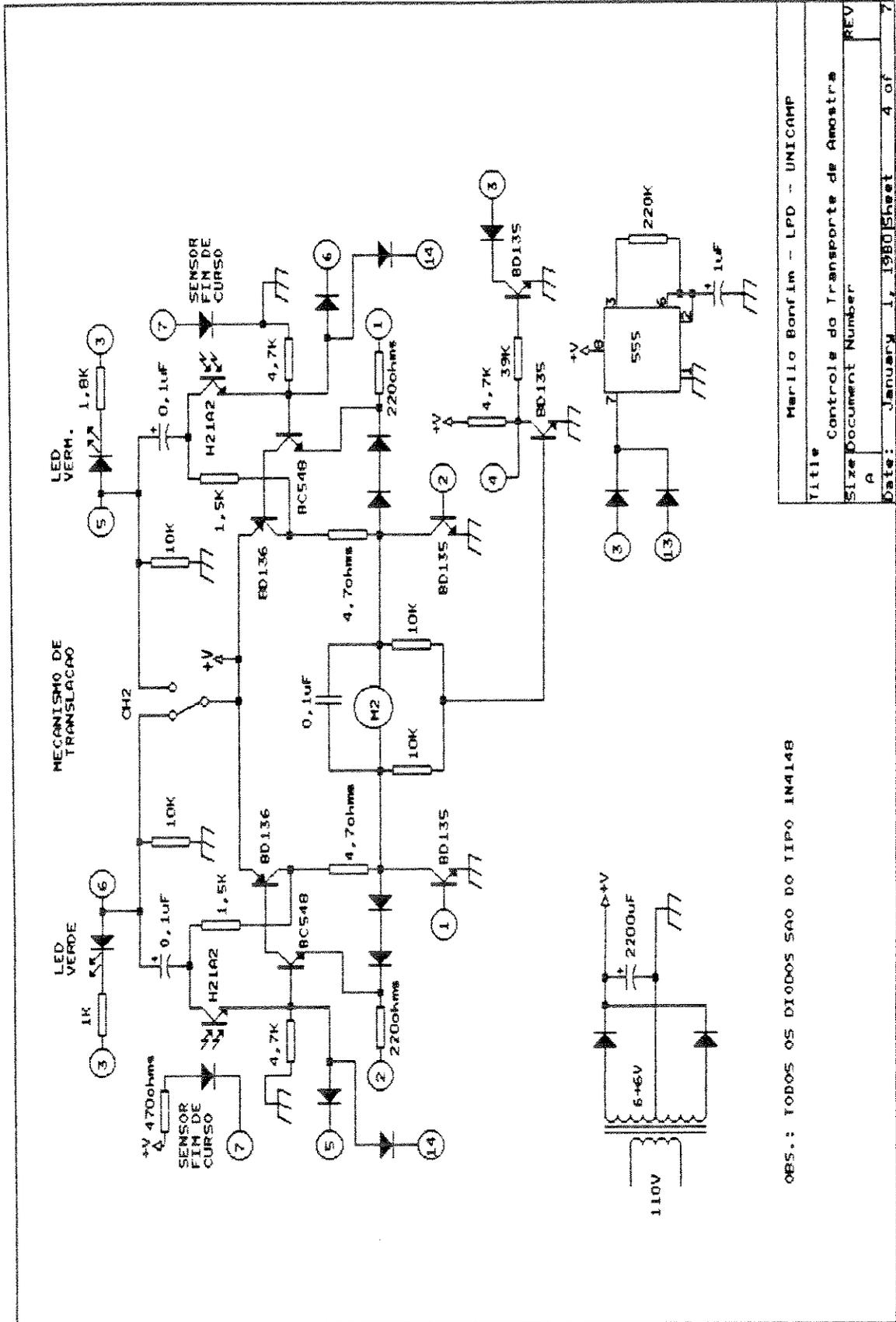
40. J.M.Fairfield, G.H.Schwuttke, Sol. St. Elect., p1175,n.11, 1968
41. C.Hill, S.Jones, D.Boys, "Rapid Thermal Annealing - Theory and Practice, Proc. Red. Therm. Proces. for ULSI", Plenum Press, Nato ASI Series, vol.207, 1988.
42. Chih-Shih Wei, "Rapid Thermal Annealing of Transition Metal Silicides", Tese de Doutorado-Universidade da Pensilvânia; 1986
43. T.Sato, Japan J. Applied Physics, vol.6, p.339, 1967.
44. J.E.J. Schmitz, J.L.G. Suijker and M.J. Buiting, "Wafer Temperature in Cold Wall CVD Reactors", Phillips Research Laboratories, The Netherlands; MRS IV, p 211, 1989.
45. E.G. Colgan, K.Y. Ahn and P.M. Fryer, "Comparison of Temperature Control Methods in a Cold-Wall Single-Wafer LPCVD System", IBM-USA; MRS IV, p 205, 1989.
46. J.F.Gibbons, L.D.Hess, T.W.Sigmon eds, "Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials Processing", Mat. Res. Soc. Proc. 1, North Holland, 1981.
47. J.C.C.Fan, N.M.Johnson eds, "Energy Beam - Solid Interactions and Transient Thermal Processing", North Holland, 1984.
48. M.Kawano, Tese de Mestrado, LSI-EPUSP, São Paulo, Brasil, 1988.
49. G.Auvert, "Introduction to Direct Writing of Integrated Circuits", Proc. Red. Therm. Proces. for ULSI, Plenum Press, Nato ASI Series, vol.207, 1988.
50. M.A.B Moraes, G.M.Gualberto, R.A. Douglas, "Ciência e Tecn. de Vácuo", IFGW-UNICAMP.
51. M.A.B. Moraes, "Curso de filmes finos", apostila do, IBM, 1990.
52. Manual on the Use of Thermocouples in Temperature Measurement, Cap 10, Table 48- Type K Thermocouples.
53. B.H.Maham, "University Chemistry", Addison - Wesley Publishing Comp. Inc eds., 1972.
54. Alfeu Fissore, "Estudo do Processo de Corrosão Anisotrópica do Silício a Partir da Mistura KOH-H₂O-Isopropanol", Tese de Mestrado, LME-EPUSP, 1978.
55. K.Ogata, "Engenharia de Controle Moderno", Edit. Prentice Hall do Brasil, RJ, 1982.

56. B.R.Pelly, "Thyristor Phase Controlled Converters and Cycloconverters, Operation", Control and Performance, New York, John Wiley and Sons, 1971.
57. C.W.Lander, "Power Electronics", McGraw Hill Book Comp., England 1981.
58. MKS Instruction Manual, type 2259C, Mass Flow controllers.
59. MKS Instruction Manual, MKS Baratron, type 127A, Pressure Gauge.
60. Manual de Características de Aços, Metalúrgica Villares, 1986.
61. Catálogo de Anéis de Vedação "Oring's", Parker.
62. Lâmpadas de Tungstênio, especificações do fabricante, Osram.
63. V.Murali, A.T.Wu, L.Dass, M.R.Frost and D.B.Fraser, "In-Situ Processing Using Rapid Thermal CVD.", J.Elect. Mat., p.731, vol.18,no. 6, 1989.
64. S.A.Campbell, K.H. Ahn, K.L.Knutson, B.Y.H.Liu, and J.D.Leighton, "Steady-state Thermal Uniformity and Gas Flow Patterns in a Rapid Thermal Processing Chamber", IEEE Trans. on Semic. Manufact., p.14, vol.4, no.1, february 1991.
65. M.Nakamura, Y.Mochizuki and K.Usami, "Infrared, Raman, and X-Ray Diffraction Studies of Silicon Oxide Films Formed from SiH₄ and N₂O Chemical Vapor Deposition", J. Electrochem. Soc, p.482, 1985.
66. A.Sherman, "Modeling of Chemical Vapor Deposition Reactors", Journal of Electronic Materials, vol. 17, n.5, 1988.
67. A.Yeckel and S.Middleman, "Strategies for the Control of Deposition Uniformity in CVD", J. Electrochem. Soc., Vol.137, n.1, 1990.
68. M.L.Hammond, "Safety in Chemical Vapor Deposition", Solid State Technology, 1980.
69. J.R.Hauser, N.A.Masnaari and M.A.Littlehohn, "Multistep "in-situ" Single Wafer Processing - Materials, Device and Equipment Issues", Mat. Res. Soc. Symp. Proc, p.15, vol.146, 1989.
70. C.M.McConica and S.Chrchill, Proc. Workshop on Tungsten and other Refractory Metals for VLSI Applications III, MRS Pittsburg, p.257, 1988.
71. J.S.Herman and P.L.Trry, "A Two-Temperature Technique for PECVD Deposition of Silicon Dioxide", IEEE Electron Device Lett., p.236,vol.12, n.5, 1991.

72. H.M.Qian, H.Michiel, A.V.Ammel, J.Nijs and R.Mertens, "Homogeneous Gas Phase Nucleation of Silane in LPCVD", J.Electrochem. Soc., p.2378, 1988.
73. K.C.Saraswat, M.M.Moslehi, D.D.Grossman, S.Wood, P.Wright and L.Boot, "Single Wafer Rapid Thermal Multiprocessing", MRS Symp. Proc, p.3, vol.146, 1989.
74. A.E.T.Kulper, C.J.H. van den Brekel, J.Groot and G.W.Veltkamp, "Modeling of Low-Pressure CVD Processes", J.Elect.Soc., p.2288, October 1982.
75. G.Brasseur, "VADI and MAG-X: Versatile Clustered Reactors for Top Surface Imaging", VII Cong. Bras. de Microeletrônica, USP-São Paulo, 1992.

ANEXOS

A.2.1 CIRCUITO DO MECANISMO DE TRANSPORTE DE AMOSTRAS

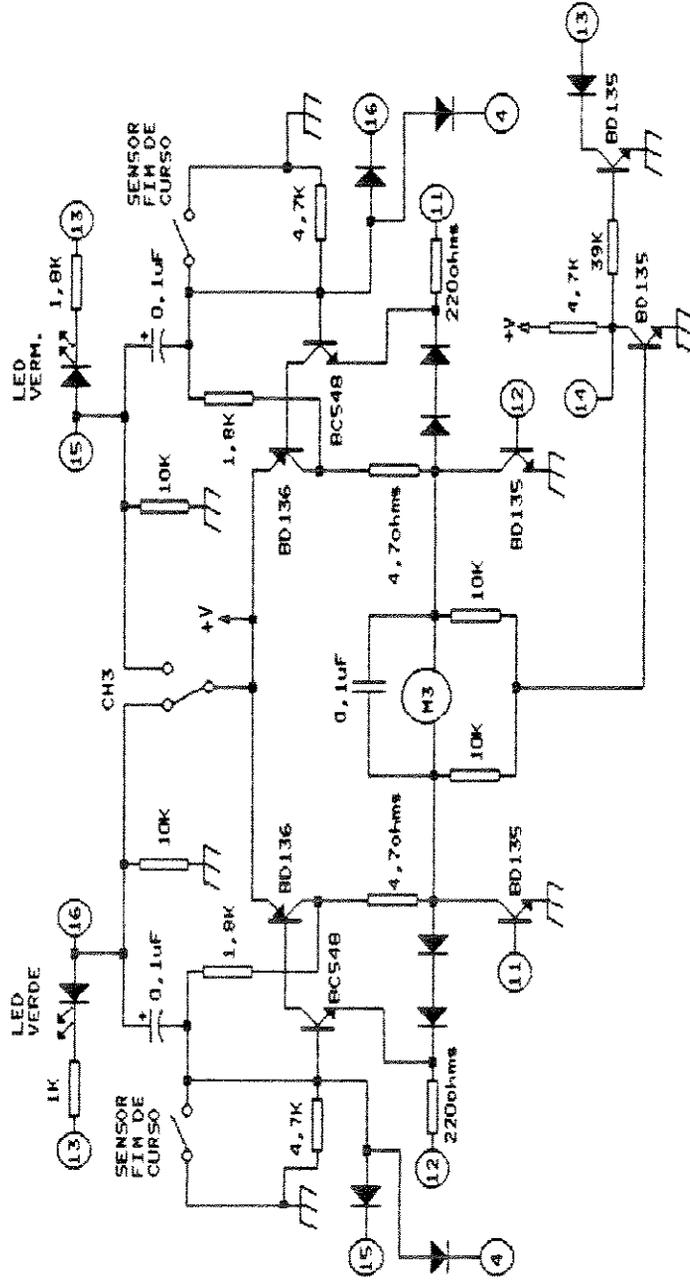


OBS.: TODOS OS DIODOS SAO DO TIPO IN4148

Title	Marilio Bonfim - LPD - UNICAMP
Size	Controlo do Transporte de Amostras
Document Number	A
REV	7
Date:	January 1, 1980 Sheet 4 of 7

A.2.2 CIRCUITO DO MECANISMO DE TRANSPORTE DE AMOSTRAS

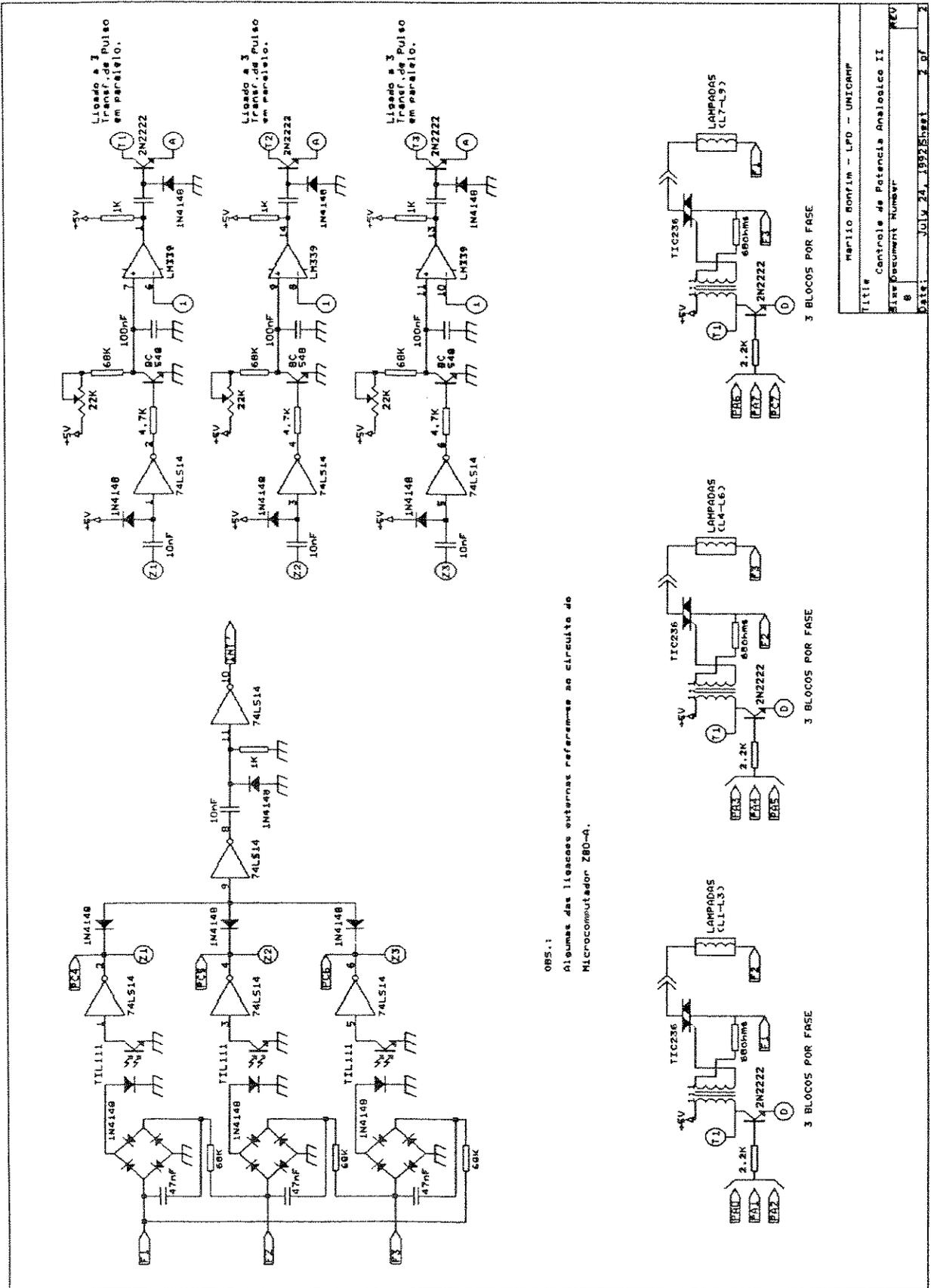
MECANISMO DE POTRÇÃO



OBS.: TODOS OS DIODOS SAO DO TIPO 1N4148

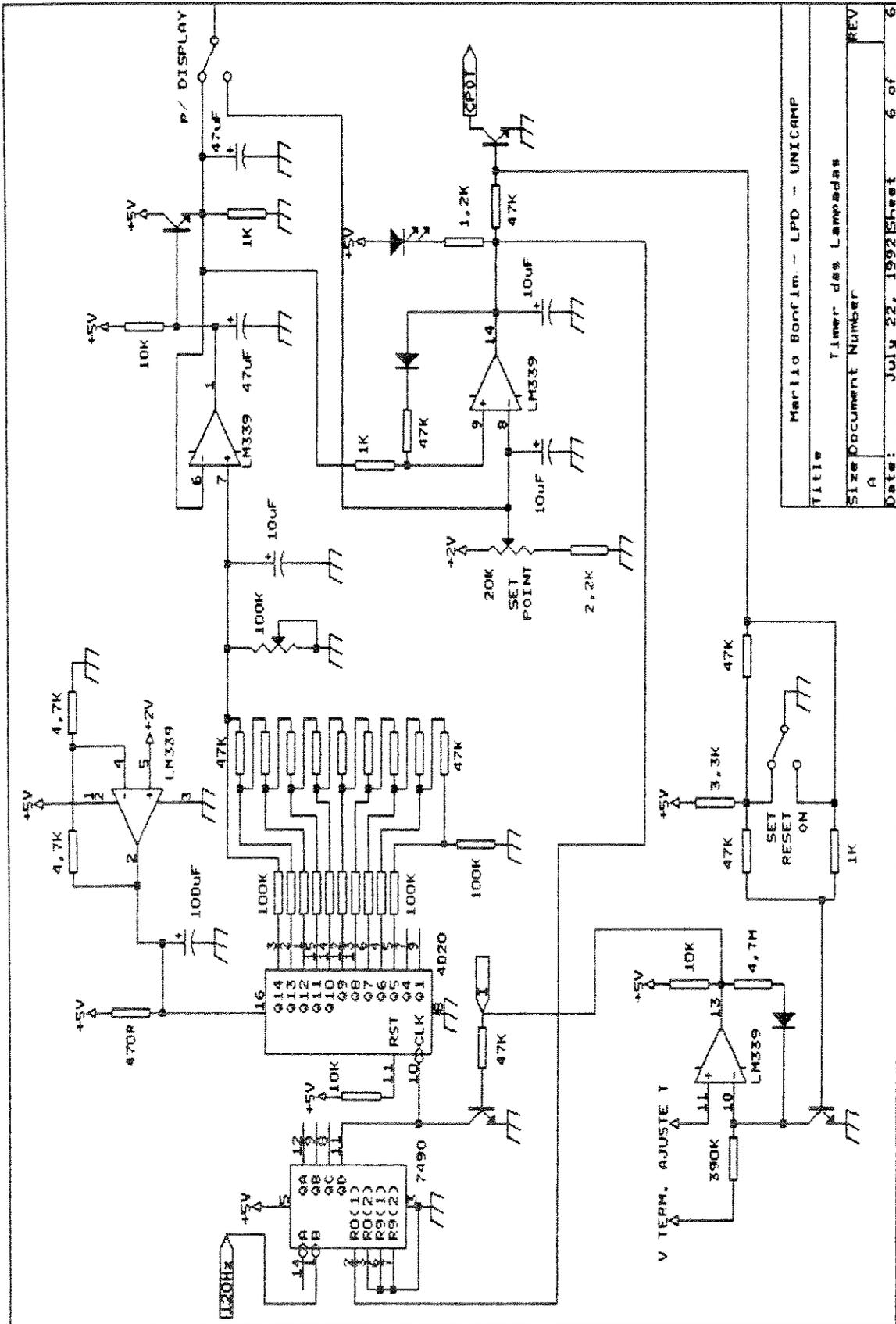
Mário Bonfim - LPD - UNICAMP	
Title	Controle da Transporte de Amostra II
Size	Document Number
A	REV
Date:	June 15, 1992 Sheet 5 of 7

A.3.2 CIRCUITO DE CONTROLE DE TEMPERATURA ANALÓGICO



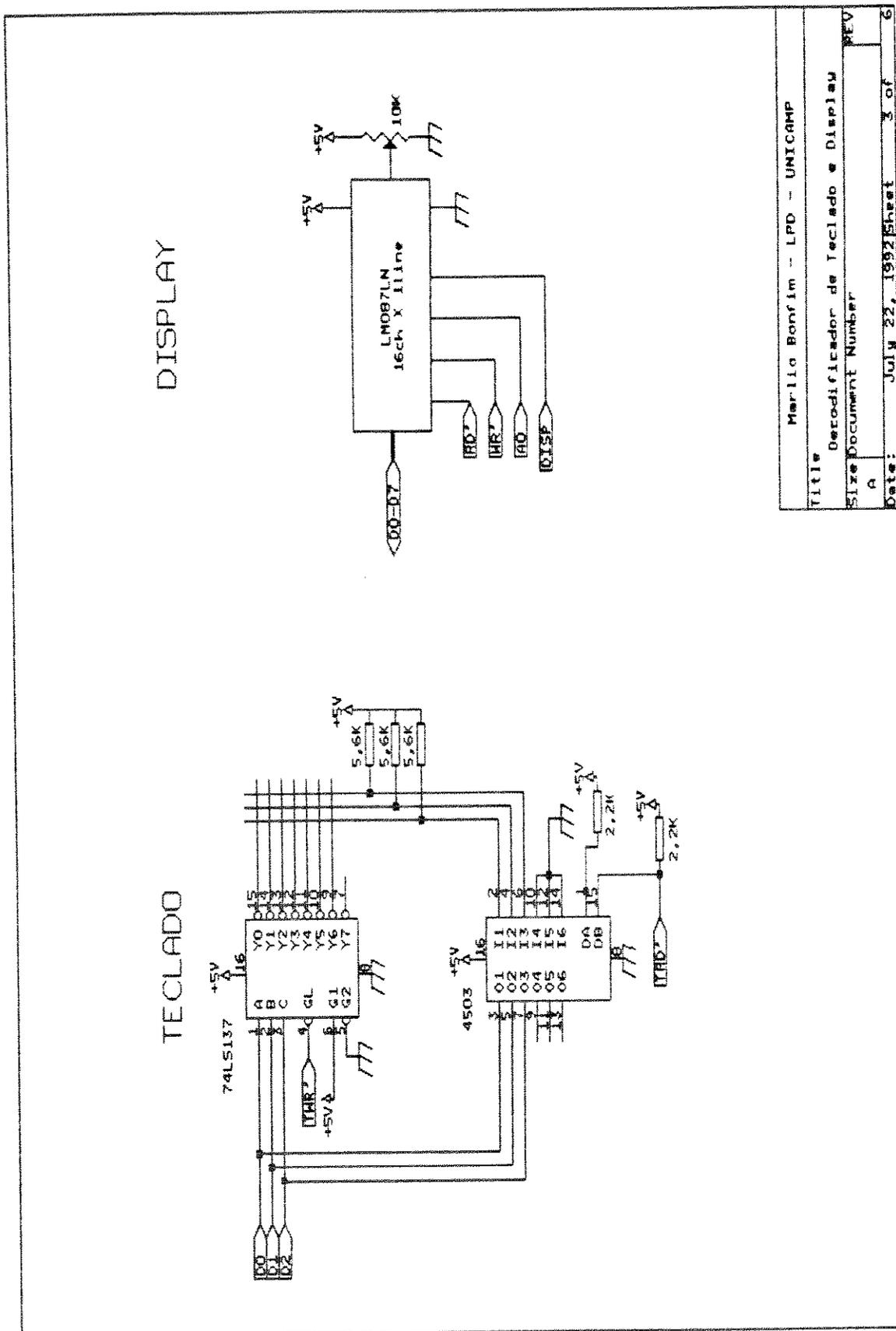
MARILIO BONDIM - LFD - UNICAMP	
Título: Controle de Potência Analógico II	
Draw Document Number: 8	
Date: JULY 24, 1992	
Page:	2 of 2

A.3.3 CIRCUITO DE CONTROLE DE TEMPERATURA ANALÓGICO



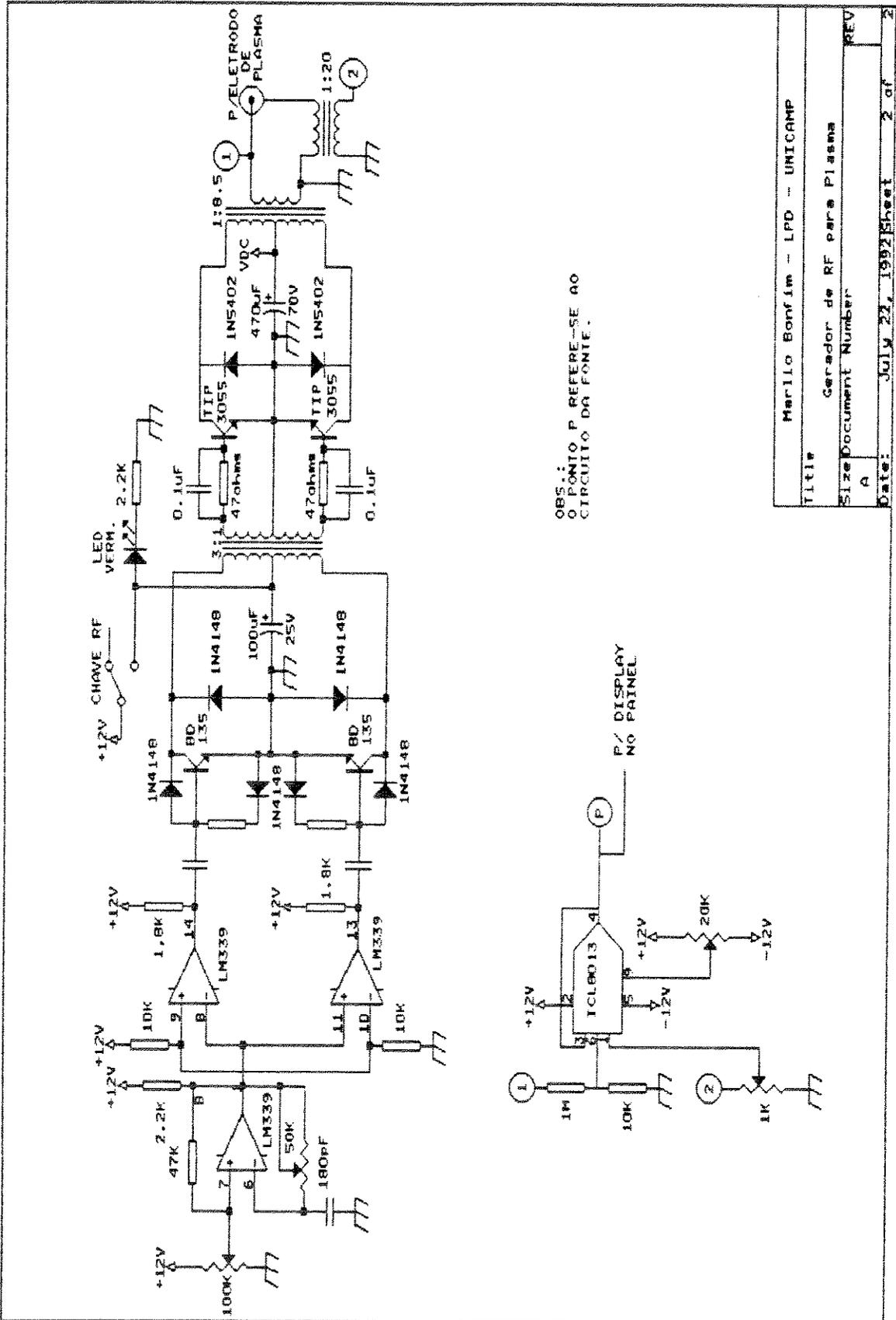
Title	Marlio Bonfim - LPD - UNICAMP
Size Document Number	Timer das Lâmpadas
REV	A
Date:	JULY 22, 1992 Sheet 6 of 6

A.4.2 CIRCUITO DE CONTROLE DE TEMPERATURA DIGITAL



Title		Marlio Bonfim -- LPD -- UNICAMP
Size		Detodificador de Teclado e Display
Document Number		REV
A		
Date:	July 22, 1982	Sheet 3 of 6

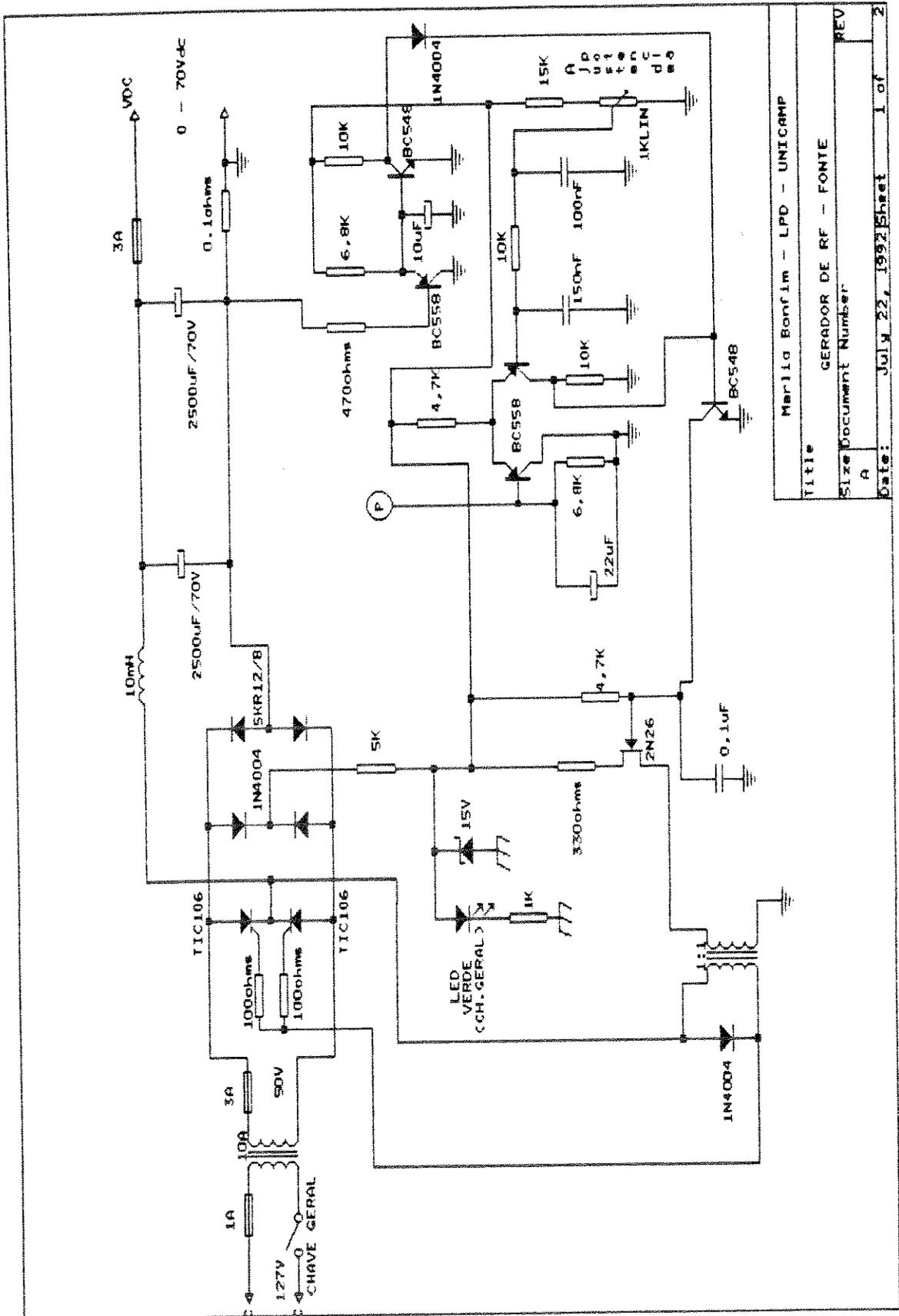
A.5.1 CIRCUITO DO GERADOR DE RF



OBS.: PONTO P REFERE-SE AO CIRCUITO DA FONTE.

Title	Merlio Bonfim - LPD - UNICAMP
Size	Gerador de RF para Plasma
Document Number	A
Date:	July 21, 1992
Sheet	2 of 2
REV	

A.5.2 CIRCUITO DO GERADOR DE RF



Title	Marlio Bonfim - LPD - UNICAMP
Size Document Number	GERADOR DE RF - FONTE
Date	July 22, 1992 Sheet 1 of 2