CONTRATO TELEBRÁS
143/76

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DE UM SISTEMA DE REAÇÕES POR PLASMA

por: Jaime Paladini
orientador: Prof. Dr. Len Mei

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELETRICA
OUTUBRO DE 1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"in memoriam" ao Prof. Dr. Yukio Ishikawa
aos meus pais, Ana e Humberto
à minha esposa Maria do Carmo e
aos meus filhos Alexandre, Adriano e Tiago.

Agradecimentos

ao Prof. Dr. Len Mei, pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho,

ao coordenador do Laboratório de Eletrônica e Dispositivos, Prof. Dr. Carlos Ignácio Zamitti Mammana, pela oportunidade,

ao Prof. Sidney Sergio Saviani e ao Engº Hiroki Inoue, pelo auxílio no genesis,

ao pessoal da Oficina Mecânica, Greco, Alcir e Rutênio, pela confecção das partes mecânicas,

ao Ismar e "Branca de Neve", pela paciência,

a Dôdo e Lúcia, pelos desenhos,

aos técnicos do LED, Fátima e Hiran, pela preparação das amostras e fotografias,

ao Engº do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, Valentino C. Mirica, pelas amostras de Silício e material de quartzo,

ao "seo" Alfeu e "seo" Fernando, pelo auxílio extracurricular,

a Niura, pelo carinho e presteza que dedicou ao trabalho de datilografia e montagem,

a todos os outros colegas do LED, que de uma maneira ou de outra contribuíram para este trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro das entidades:

TELEBRÁS - Telecomunicações Brasileiras

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

RESUMO

Neste trabalho iniciamos o contato com a tecnologia de plasma aplicada na fabricação de dispositivos microeletrônicos, bem como a utilização de algumas ferramentas para controle e/ou estudo dos mecanismos envolvidos tais como a sonda elétrica simples e o espectrômetro óptico, procurando-se entender os mecanismos envolvidos na geração da região de descarga luminosa.

Buscamos encontrar uma maneira alternativa para a execução de alguns processos, notadamente o processo de remoção de fotoresiste e abertura de janelas em camadas de óxido de silício.

O modelamento (capítulo 3), apesar de não ser rigoroso, nos dá uma visão geral dos fenômenos que controlam tais processos. O sistema de reações (capítulo 2) foi construído a partir de materiais disponíveis em nosso mercado, com excessão feita à câmara do reator, onde experimentalmente verificou-se a necessidade da utilização de quartzo. Realizou-se com êxito a remoção do fotoresiste µR 747 (capítulo 4) obtendo-se taxas de ataque razoavelmente altas e com grandes vantagens em relação à remoção convencional por via úmida. A abertura de janelas em óxidos de silício (capítulo 5) não se mostrou satisfatória, possivelmente pelo fato de não dispormos de uma fonte de R.F. capaz de entregar maiores potências e também pelo tipo de gás empregado.

Demonstramos também a viabilidade de aplicação do reator para a fabricação de resistores de filmes finos de nitreto de tântalo.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Considerações Preliminares 1

1.1 - Introdução 1
1.2 - Processos de Reações por Via Sêca 6
1.3 - Cinética das Reações com Plasma 8
1.4 - Plano de Trabalho Desenvolvido 11

Capítulo 2 - Sistemas Experimentais 12

2.1 - Sistema de Reações por Plasma - Descrição Geral 12

2.1.1 - Unidade de Vácuo 13
2.1.2 - Unidade de Reações 18

2.1.2.1 - Unidade de Reações Cilíndrica 19
2.1.2.2 - Unidade de Reações Planar 26

2.1.4 - Unidade de Gás 40
2.1.5 - Unidade de Refrigeração 41

2.2 - Sistemas para Diagnóstico de Plasma 44

2.2.1 - Sonda Elétrica Simples 44
2.2.2 - Espectrômetro Óptico 45

2.3 - Sistemas para Diagnóstico dos Processos 46

2.3.1 - Materiais Empregados 46
2.3.2 - Equipamentos de Análise 48

Capítulo 3 - A Formação de Plasma e seu Diagnóstico 49

3.1 - Introdução 49
3.2 - Estudo da Formação de Plasmas em Reatores Cilíndricos 49
3.3 - Limites da Teoria de Difusão para o Nitrogênio 65
3.4 - Reator Cilíndrico com Solenóide - Estudo Qualitativo 70
3.5 - Reator Planar - Estudo Quantitativo com a Sonda Elétrica Simples 80

Capítulo 4 - Remoção de Fotoresiste 92

4.1 - Introdução 92
4.2 - Espectro da Emissão Óptica do O_2 93
4.3 - Deteção do Ponto Final de "Stripping" 98
4.4 - Obtenção e Discussão dos Resultados da Remoção do μR 747 101

Capítulo 5 - Outras Aplicações do Sistema de Reações por Plasma 105

5.1 - Introdução 105
5.2 - Ataque de Filmes Finos de TaN 105
5.3 - Ataque do Óxido de Silício com Freon 12 109

Apêndice 1 - Resolução da Equação de Difusão dos Elétrons para um Reator Cilíndrico 112

Referências Bibliográficas 125

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

1.1 - Introdução

Os avanços da integração de circuitos microeletrônicos em larga escala (LSI) para integração em muito alta escala (VLSI) é a recente ocorrência na tecnologia microeletrônica que elevará a densidade de dispositivos para a ordem de 200.000 por pastilha em 1980. O impulso para tal desenvolvimento, na velocidade, densidade e consumo de potência dos circuitos integrados é ainda grande, como previsto pelas tendências no passado, ilustradas nas figuras 1.1 e 1.2 [1]. Existe ainda um grande espaço para crescimento da integração de circuitos antes de se chocar com os limites teóricos da física dos dispositivos. O aumento da performance e qualidade dos CI's ocorre como resultado da inovação dos vários setores da produção de circuitos integrados como o projeto de circuitos, processamento de materiais e os processos de fabricação.

Grandes avanços têm sido alcançados nas técnicas litográficas, já que o aumento da densidade de dispositivos implica na diminuição do espaçamento das linhas e, consequentemente, as técnicas fotolitográficas convencionais estão dando lugar à litografia com feixe de elétrons e raio-X. Estas técnicas tornam possível a fabricação de dispositivos na escala do submicron.

Acompanhando as inovações nos processos litográficos, as técnicas de gravação nos substratos, ou melhor, o processo de "etching", sofreu grandes desvios passando do processo convencional por via úmida para os chamados processos por via seca. Esses processos possuem inúmeras vantagens sobre aqueles executados por via úmida e dentre elas pode-se citar:

a. Melhor definição de linhas - Podem ser efetuadas gravações de linhas menores que 1 μm com um melhor controle do ataque lateral tornando-o menor que aquele conseguido por via úmida [2], já que o processo é predominantemente isotrópico.

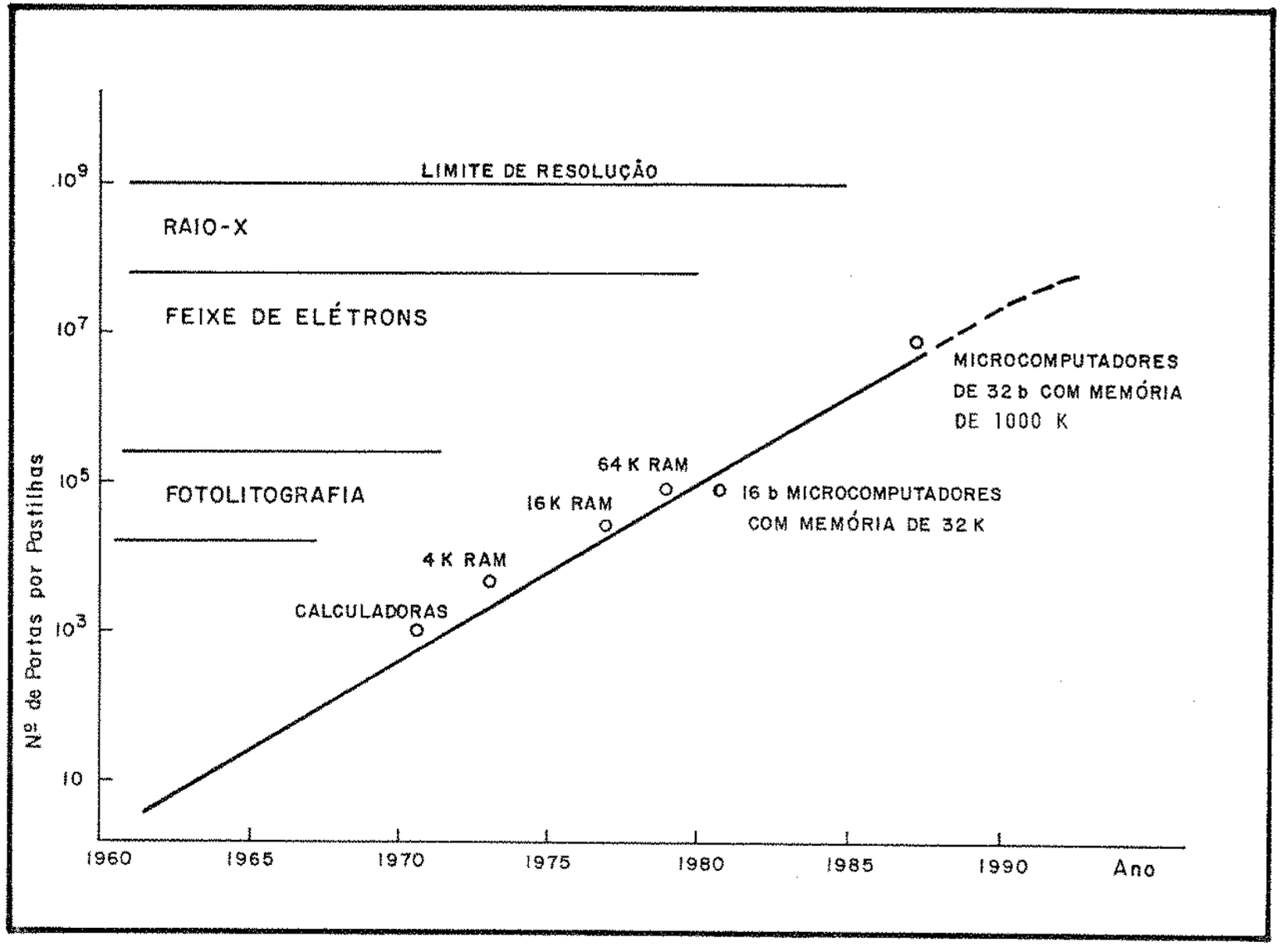


Fig. 1.1 – Dispositivos por partilha realizado e projetado de 1960 a 1990.

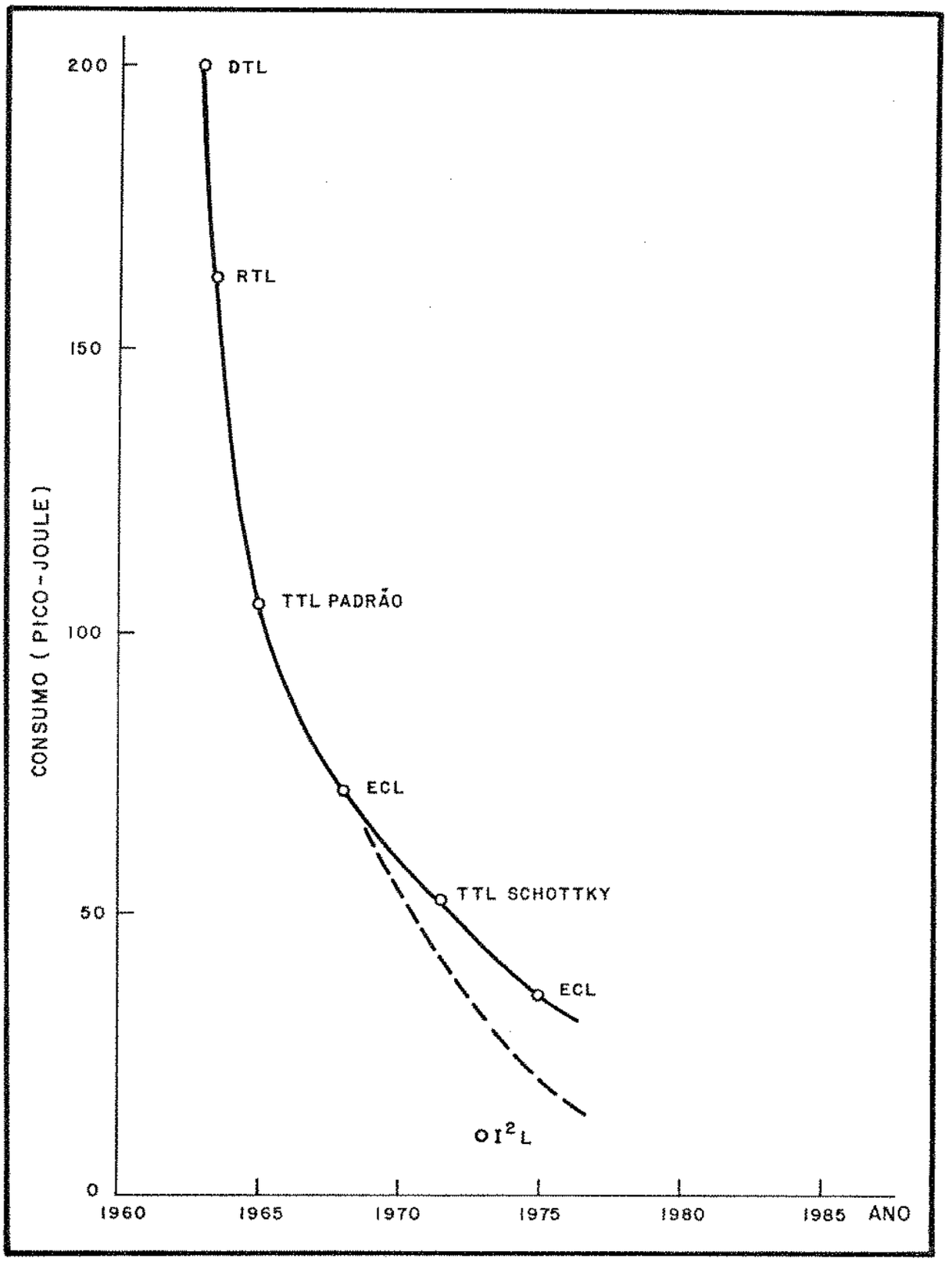


Fig. 1.2 -Projeção da velocidade e energia de consumo por dispositivo versus ano.

b. Limpo e de menor contaminação - As lâminas processadas não necessitam passar por vários banhos químicos, como ocorre em via úmida, acarretando contaminações principalmente com alcalinos. No processo de "etching" por via seca estas contaminações são eliminadas |3|.

c. Industrialmente mais barato - Não necessita das grandes quantidades de reagentes químicos de alta pureza, como em via úmida, bastando o uso de alguns bujões de gás e o equipamento envolvido é menos dispendioso, assim como são poucas as instalações necessárias para os processamentos.

d. Facilmente automatizado - O equipamento pode ser programado para execução de um determinado ciclo de operações, envolvendo menos pessoal especializado, tornando também mais econômico o processo.

e. Menos poluente e mais seguro - Não necessita de fossas químicas para neutralização de reagentes usados e nem condições especiais como capelas com exaustão para a segurança do pessoal envolvido.

f. Simplificação dos processos - Permite a execução de processos sequenciais como "etching" seguido de "stripping" sem a remoção dos substratos do sistema, bastando para isso somente a troca dos gases reagentes. Permite também que alguns dispositivos sejam executados com menor número de etapas, como o exemplo ilustrado na figura 1.3.

g. Melhor controle dos processos - Para um controle rigoroso os parâmetros envolvidos nos processos são em menor número do que os por via úmida.

A razão para a existência de diferenças entre os processos por via úmida e via seca é que, no processo seco, as reações são efetuadas em nível atômico ao invés de reações de superfície no corpo todo dos substratos que ocorrem entre o grande volume de solução química e a superfície sólida no processo por via úmida.

Apesar das vantagens citadas, os processos por via seca não podem ser considerados perfeitos já que muitos problemas ainda devem ser resolvidos:

a. Processos mal conhecidos - Os processos com plasma são extremamente complicados tanto do ponto de vista dos mecanismos envolvidos nas reações de interação entre a fase gasosa e a fase sólida, quanto dos mecanismos envolvidos na formação de radicais reativos. Tais processos ainda não são bem conhecidos |4|.

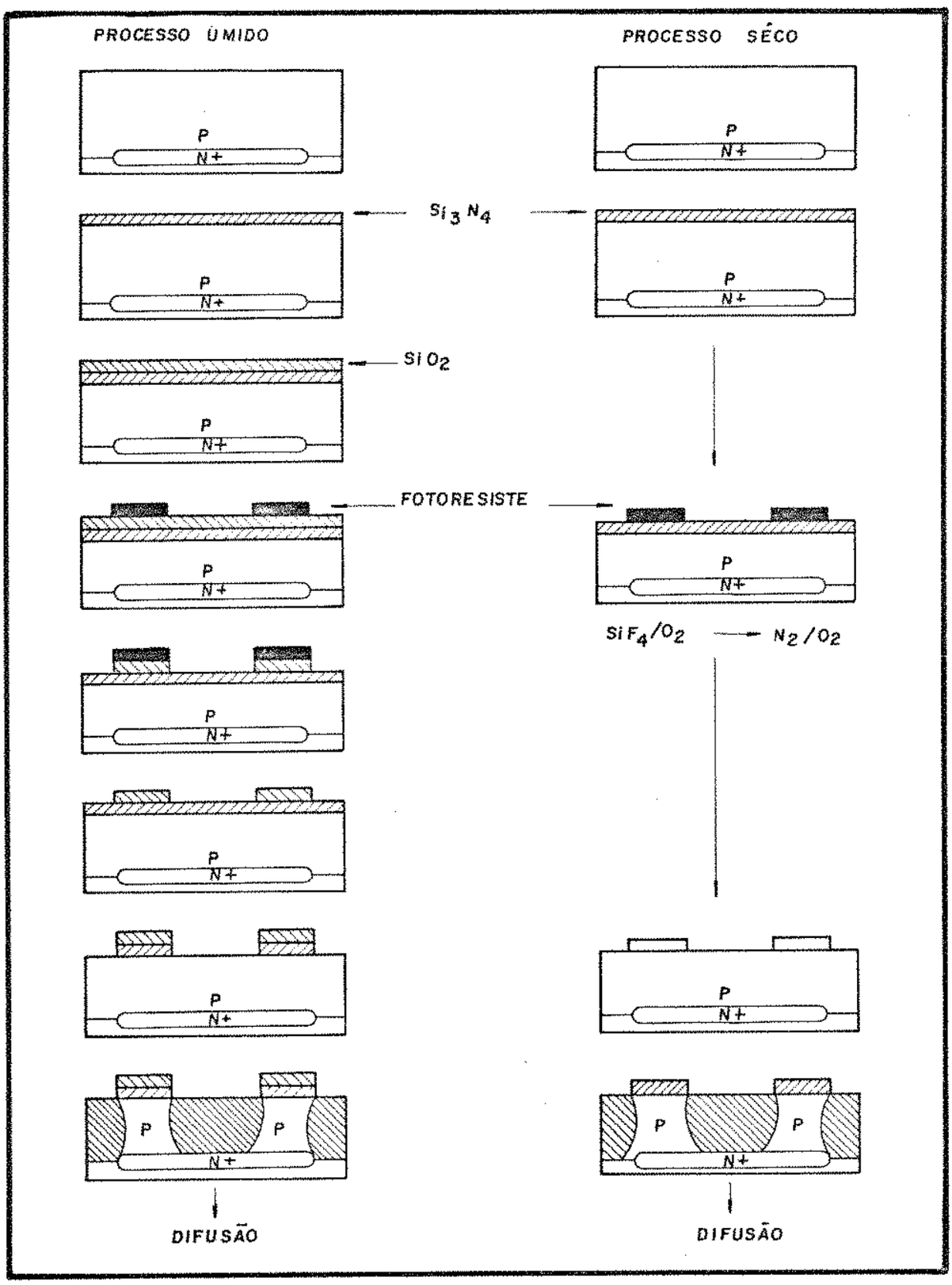


Fig. 1.3 – Comparação das etapas de fabricação de um dispositivo LOCOS pelo processo por vias úmida e seca.

b. Controle dos parâmetros - O efeito que alguns parâmetros de laboratório acarretam no processo não estão bem caracterizados. Por exemplo, efeitos da pressão do gás na produção de espécies ativas.

c. Seletividade química - Em certos processos, a seletividade química não é somente função do gás, mas também é função da condição de "etching", por exemplo: pressão, potência de R.F., polarização do substrato, etc.

d. Deteção do ponto final de ataque - Para a deteção do término da reação são empregados equipamentos de alto custo como espectrômetros ópticos e de massa. Atualmente desenvolveu-se uma técnica utilizando-se diodos PIN para deteção do ponto final de ataque para SiO_2 |5|.

Para contornar esses pontos acreditamos que uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nas reações se faz necessária, o que certamente ocorrerá. Deve-se ressaltar que as vantagens e desvantagens apresentadas se referem ao processo por plasma iônico.

1.2 - Processos de Reações por Via Seca

Ao contrário dos processos por via úmida estes processo não necessitam de soluções químicas para as reações, já que a fase sólida reage com as moléculas em estados excitados ou ionizados na fase gasosa. No primeiro caso, as reações com os estados excitados são predominantemente do tipo química e no segundo são reações do tipo física. Esses dois tipos de reações podem ocorrer no mesmo reator necessitando apenas arranjo diferente de eletrodos, diferentes pressões de operação e diferentes tipos de gás.

As técnicas de reações por via seca podem ser divididas em: reações por plasma ("plasma etching"); reações por íons reativos ("reactive ion etching") e erosão catódica ("sputter etching").

Nos sistemas por plasma, ocorrem reações químicas entre os radicais formados por um campo eletromagnético e uma superfície sólida, resultando em produtos de reação voláteis que são facilmente desadsorvidas da superfície, permitindo a continuação da reação. A cinética das reações levadas a efeito na superfície envolvem mecanismos de adsorção de radicais ativos, reações químicas superficiais e desadsorção de produtos. Acredita-se que uma fina camada superficial é formada e que os átomos da superfície sólida precisam difundir para o

alto da camada para serem expostos à reação, sendo que a taxa de reação se torna constante quando houver equilíbrio entre a taxa de difusão dos átomos da superfície sólida através dessa camada e a taxa de reação química na interface inferior da camada superficial.

A deteção direta dos mecanismos de reação superficial é extremamente dificultosa, já que qualquer tentativa de sondagem por íons ou elétrons perturba a reação. Portanto, a maioria das reações na superfície sólida são deduzidas de maneira indireta através da análise da composição do plasma. Contudo, pelo controle rigoroso da pressão, nível de potência e outros parâmetros envolvidos no processo, tais como a taxa de fluxo de gás e a localização das amostras no reator pode-se reproduzir os resultados experimentais para serem utilizados em aplicações significativas.

No processo de erosão catótica ("sputtering") os átomos da superfície são arrancados devido à transferência de energia de íons incidentes altamente energéticos (E_c > 100 eV), que podem ser criados por descarga gasosa ou canhão de íons. Como este tipo de processo é físico, não é possível que materiais diferentes sejam processados simultaneamente, havendo ataque de somente um deles, tornando-o um processo não seletivo.

Como processo intermediário temos os sistemas de reações por íon reativo ("RIE"), no qual estão presentes os mecanismos das reações químicas e físicas.

Sendo a distinção exata, entre os processos apresentados, muito longa e trabalhosa apresenta-se resumidamente na tabela 1.1 algumas diferenças importantes.

	Processos de Reações com Plasma Iônico	Processos de Reações com Íons Reativos	Processos de Erosão Catódica
Tipos de Reação	Química	Físico-Química	Física
Taxa de ataque típica	2000Å/min	→	50Å/min
Energia dos elétrons necessária para os processos	1eV	→	1000eV
Pressão de trabalho	10 - 0,1 Torr	→	0,001 Torr
Caminho livre médio	25μm	→	5cm
Densidade de potência	0,1W/cm^2	→	10W/cm^2
Ataque lateral	baixo	→	alto
Bombardeamento da superfície com íons	mínimo	→	alto
Seletividade química	boa	→	não tem

Tabela 1.1 - Diferenças típicas entre processos por via seca.

1.3 - Cinética das Reações com Plasma

Pode-se dividir o estudo da cinética das reações com plasma em dois grupos: reações que ocorrem no corpo do gás ionizado e reações que ocorrem na superfície do sólido exposto a ação do plasma. Uma análise completa dos mecanismos envolvidos nessas reações se tornaria extremamente complexa e longa agravada pelo fato de que alguns deles ainda não estão completamente compreendidos, fugindo, portanto, da abordagem deste trabalho. Contudo, delineou-se de maneira superficial os princípios que envolvem tais reações.

Chama-se plasma ao quarto estado da matéria. Podemos definí-lo como sendo um gás ionizado composto de íons, elétrons e espécies neutras em esta-

do de quase neutralidade, isto é, suficientemente neutro para que possamos dizer que a densidade de íons é igual a densidade de elétrons, mas não tão neutro para que ocorra o desaparecimento de forças eletromagnéticas. Um tratamento mais rigoroso pode ser encontrado nas referências 6, 7 e 21.

Para a produção de plasmas pode-se utilizar altas temperaturas, campos elétricos e/ou campos magnéticos. Aqueles produzidos por descargas elétricas podem ser de dois tipos: as denominadas descargas gasosas ("glow discharge") e os arcos de plasma. O plasma produzido por descarga gasosa é caracterizado por uma energia média dos elétrons da ordem de 1 - 10 eV, densidade eletrônica entre 10^9 - 10^{12} por cm^3 |8| e na qual a temperatura do gás é bem inferior à temperatura dos elétrons. A alta temperatura dos elétrons torna-os suficientemente energéticos para a ruptura das ligações moleculares. Esses plasmas são também chamados de plasmas frios. Os plasmas produzidos por arcos caracterizam-se pelas altas temperatura do gás e dos elétrons (aproximadamente iguais) sendo, portanto, denominados de plasmas quentes.

Numa descarga gasosa os elétrons livres ganham energia através da imposição de um campo elétrico e a perdem através de colisões com moléculas do gás neutro. Esta transferência de energia leva à formação de uma variedade de novas espécies incluindo estados metaestáveis, átomos, radicais livres e íons. Estes produtos são todos altamente reativos servindo como precursores para a formação de novos produtos.

As colisões entre elétrons e moléculas do gás podem ser caracteridas como elásticas, inelásticas, superelásticas e radiativas |9|. As colisões inelásticas envolvem altas transferências de energia causando excitações internas nas moléculas. Dependendo da quantidade de energia transferida, podemos ter:

Excitação : $e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$

União Dissociativa : $e + A_2 \rightarrow A^- + A^+ + e$

Dissociação : $e + A_2 \rightarrow 2A + e$

Ionização : $e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$

Ionização Dissociativa: $e + A_2 \rightarrow A^+ + A + 2e$

A excitação das moléculas, também dependendo da quantidade de energia transferida, pode ser do tipo rotacional, vibracional ou eletrônica. Este último tipo nos é particularmente interessante, uma vez que é o responsável pe-

la formação de íons, radicais livres e espécies metaestáveis, sendo esses produtos os precursores para as reações subsequentes. As espécies produzidas através de reações por impacto de elétrons podem reagir posteriormente umas com as outras ou com as moléculas do gás fornecendo uma grande variedade de novos radicais livres e iônicos. Exemplos de tais reações podem ser encontrados na referência 10.

A cinética das reações que ocorrem entre superfícies, colocadas em regiões de plasma e espécies reativas do plasma dependem da temperatura em que se encontra a superfície e, no caso de íons, da energia com a qual eles atingem a superfície. Discussões sobre a química envolvida entre reações de superfícies sólidas com átomos, radicais livres e íons podem ser encontradas na referência 11.

Como aplicação típica podemos simplificadamente equacionar a reação química que ocorre com o silício sob uma descarga gasosa de CF_4. O campo elétrico que origina a descarga gasosa dissocia o CF_4 do seguinte modo [4]:

$$CF_4 + e \rightarrow CF_3^+ + F^* + 2e$$

Os radicais ativados do fluor (F*) sendo altamente reativos reagem com a superfície do silício gerando um produto volátil:

$$Si + 4F^* \rightarrow SiF_4\uparrow$$

completando-se o ataque de toda a superfície por uma série de reações.

Estabelecendo-se que os processos por impacto de elétrons são os responsáveis pela geração de uma variedade de espécies reativas, e que elas são essenciais para o processamento de dispositivos semicondutores, é importante que sejam determinadas as relações entre a produção dessas espécies com as variáveis que podem ser controladas no laboratório. Para isto estudou-se em capítulos subsequentes algumas características físicas dos processos envolvidos.

1.4 - Plano de Trabalho Desenvolvido

O presente trabalho é um desenvolvimento de um sistema de reações por via seca, mais específicamente por plasma visando aplicações na fabricação de CI's. Foram construídos dois tipos de reatores (capítulo 2) e suas performances foram comparadas. Estudou-se teórica e praticamente algumas características da formação de plasmas nos dois reatores (capítulo 3) possibilitando-nos o projeto de novos reatores cujas características de plasma podem ser previstas. O valor de tal técnica é claramente demonstrada nas aplicações de remoção de fotoresiste (capítulo 4) e na fabricação de dispositivos (capítulo 5).

CAPÍTULO 2 - SISTEMAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresenta-se o sistema de reações por plasma construído no Laboratório de Eletrônica e Dispositivos - LED - da Universidade Estadual de Campinas, como sendo composto de um sistema de reações propriamente dito, dos sistemas para diagnóstico de plasma tais como, a sonda elétrica e o espectrômetro óptico e dos sistemas para diagnóstico dos processos.

2.1 - Sistema de Reações por Plasma - Descrição Geral

Para facilidade de entendimento pode-se subdividir o sistema de reações nas seguintes unidades:

- Unidade de médio vácuo incluindo uma armadilha de N_2 líquido e medidor de pressão.
- Unidade de reações.
- Unidade geradora de R.F. incluindo a malha adaptadora de impedâncias.
- Unidade de gás incluindo vários tipos de fontes gasosas, fluxômetros e misturador de gás.
- Unidade de refrigeração.

Na figura 2.1 apresenta-se, em diagrama de blocos, as partes constituintes do sistema e a seguir descreve-se em detalhes cada uma das unidades.

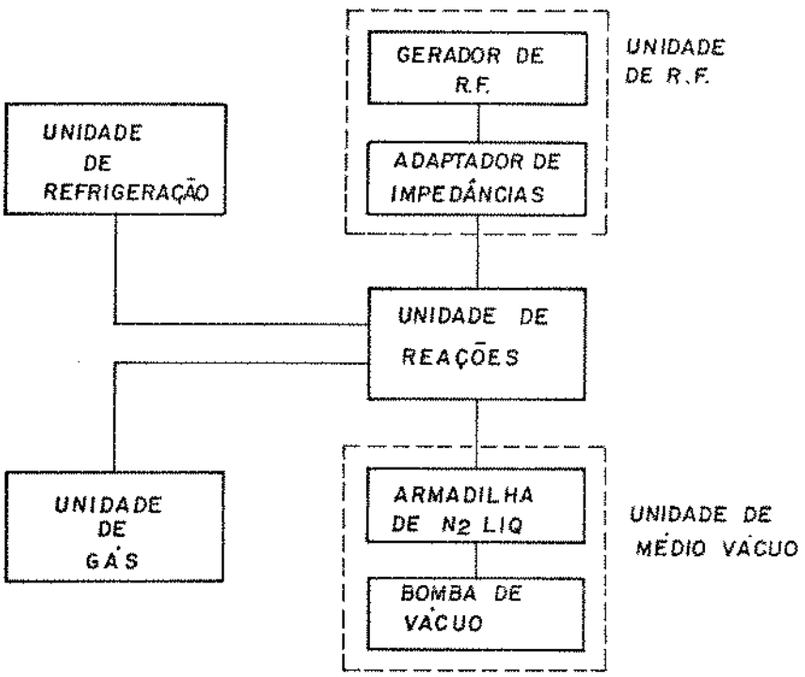


Fig. 2.1 - Diagrama de blocos do sistema de reações construído.

2.1.1 - Unidade de Vácuo

Constitui-se de uma bomba de vácuo mecânica a óleo, duplo estágio, marca SARGENT-WELCH, com capacidade de bombeamento de 300 ℓ/min na pressão de 1 Torr, capaz de levar a unidade de reações para pressões da ordem de 10^{-3} Torr em aproximadamente 10 minutos. Uma das razões para evacuar o sistema é propor - cionar um ambiente de baixa pressão no reator, isento de contaminantes permitindo, desta maneira, que somente o gás a ser ionizado se encontre na câmara; outra razão está no fato de que o processamento no reator se efetua de maneira dinâmica, isto é, os produtos da reação gás-sólido, sendo voláteis, serão eliminados pela exaustão. A bomba mecânica, conforme a figura 2.2, é acoplada ao siste

ma através de uma armadilha de N_2 líquido impedindo, devido à sua baixa temperatura ($-196^{o}C$), que o óleo da bomba migre ao sistema, contaminando-o e impedindo que este atinja 10^{-3} Torr de pressão, já que ocorrerá um certo equilíbrio entre as moléculas do gás bombeado e as moléculas do fluído da bomba; isto pode ocorrer devido aos impactos do fluído da bomba com moléculas, carregando-o em direção contrária ao bombeamento. Em tecnologia de vácuo este fenômeno é conhecido como "backstreaming" |12|. A armadilha fria serve também para prevenir a passagem do gás venenoso, gerado durante o processo no reator, tanto para o meio ambiente quanto para a bomba mecânica; estes gases (por exemplo: carbonetos halogenados, HCl, HF) sendo altamente reativos podem degenerar o óleo da bomba e causar precipitações que comprometem sua vida útil.

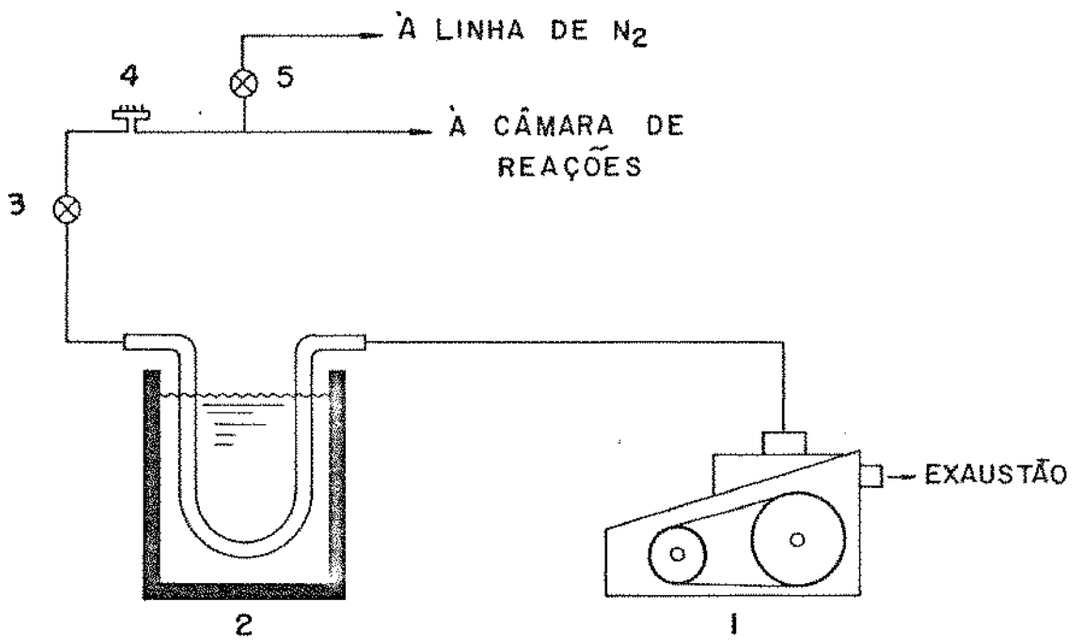


Fig. 2.2 – Diagrama esquemático da unidade de vácuo. 1) Bomba mecânica; 2) Armadilha fria; 3) Válvula de controle da pressão; 4) Sensor de pressão; 5) Válvula para introdução de nitrogênio no reator.

A armadilha fria ou "trap" de confecção caseira, consiste de um recipiente de isopor com capacidade para 15 litros de N_2 líquido e de um tubo de

cobre de diâmetro interno 1", dobrado em "U", permitindo desta maneira que o óleo e os produtos de reação se condensem e permaneçam na parte inferior do tubo; após certo tempo de utilização o tubo deve ser retirado e aquecido para a remoção do óleo e resíduos depositados no fundo. Devido ao acesso difícil ao "trap", incluiu-se um circuito eletrônico com a função de detetar os níveis de N_2 líquido (figura 2.3). Isto é efetuado através de dois NTC colocados na posição inferior e superior do recipiente. Quando o N_2 líquido, após uma operação completa, atinge o nível mínimo, o circuito eletrônico nos fornece um sinal visual do tipo "pisca-pisca".

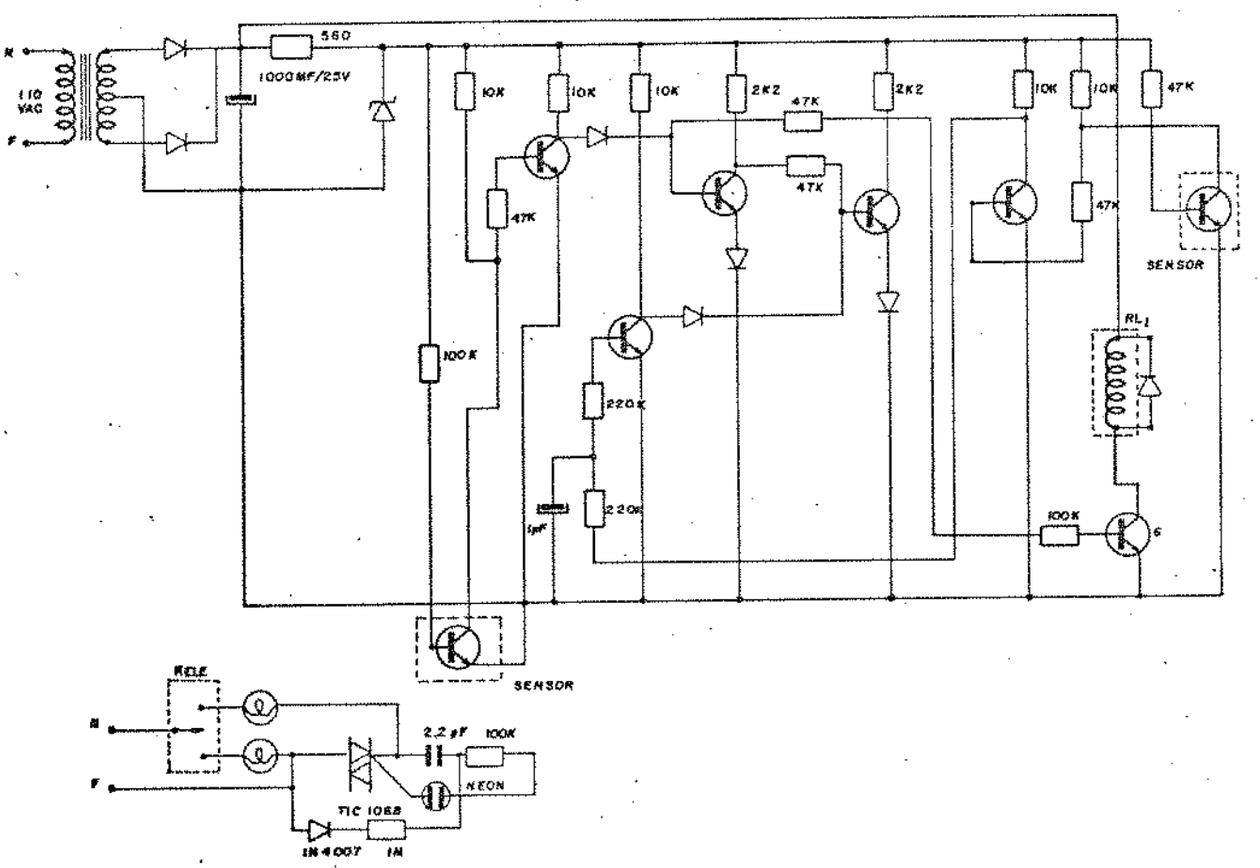


Fig. 2.3 - Diagrama esquemático do detetor de nível de N_2 líquido.

Em seguida a armadilha fria, está colocada a válvula de controle da pressão, que permite isolar a bomba mecânica do reator. Esta válvula é do tipo globo, de marca TELIMA, para tubulação de 1" de diâmetro. Apesar de não ser uma válvula construída para operar com vácuo, com algumas pequenas modificações no sistema de vedação do eixo de acionamento, ela suporta pressões da ordem de 10^{-3} Torr.

Para abertura do reator é utilizada uma válvula solenóide acoplada à linha de nitrogênio do laboratório. A razão para se utilizar nitrogênio ao invés de ar atmosférico é a de permitir que o reator permaneça limpo, isto é, impedir ao máximo que o ar atmosférico seja adsorvido pelas paredes internas da câmara dificultando, com o aumento do tempo de bombeamento, o abaixamento da pressão por ocasião do processamento de amostras. O tempo de bombeamento é diminuído, utilizando-se nitrogênio, já que desta maneira não haverá excesso de contaminantes de alta pressão de vapor [13], uma vez que todo o gás reagente é removido do sistema antes da abertura do reator.

Para as medidas de pressão do reator, adaptou-se na linha de vácuo um sensor do tipo termopar, marca VARIAN, modelo TC531, para pressões até 10^{-3} Torr. O circuito eletrônico a ele associado foi construído no LED (figura 2.4) e as leituras de pressão foram calibradas para o reator. A razão pela qual efetua-se as leituras de pressão na linha de vácuo e não no reator é que não possuímos um sensor adequado (no caso, um manômetro de capacitância). A utilização de um sensor a termopar, no reator, mostrou-se, conforme experiências efetuadas, inadequado, pois além de sofrer influências do campo eletromagnético criado no interior do reator, é atacado pelos radicais formados no plasma e consequentemente, danificado após curto tempo de utilização.

A interconexão de todas as partes do sistema de vácuo foi efetuada com mangueiras plásticas flexíveis de diâmetro 1 1/2", com pedaços de cano plástico rígido em seu interior para impedir que a linha se estrangulasse durante o bombeamento do sistema e também para que a sua flexibilidade fosse mantida, impedindo que as vibrações provenientes da bomba mecânica fossem transmitidas ao reator.

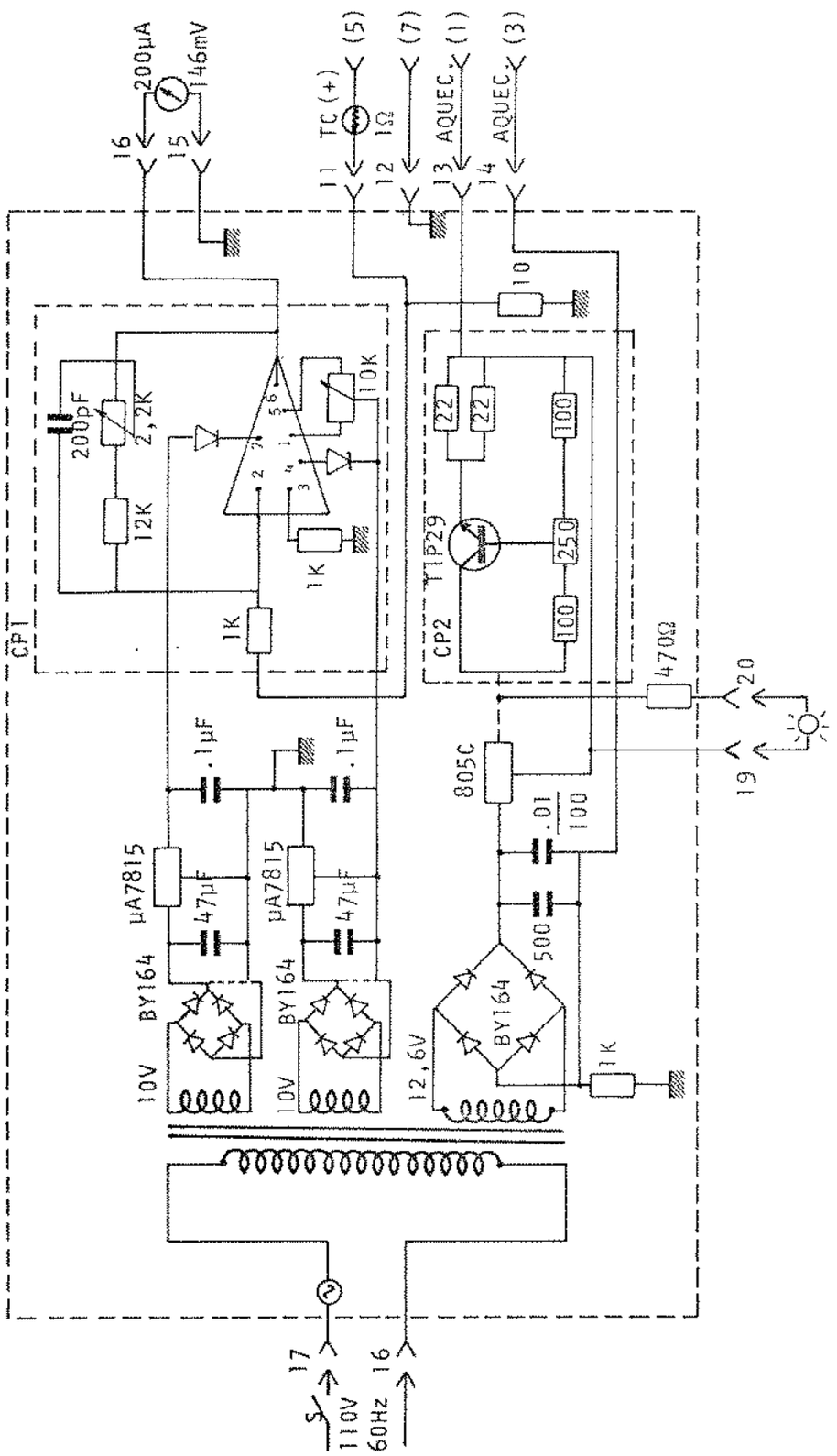


Fig. 2.4 - Circuito eletrônico para utilização com o sensor de pressão tipo Termopar [14].

2.1.2 - Unidade de Reações

Podemos classificar a unidade de reações, quanto a sua concepção física, em dois grupos: reatores cilíndricos e reatores planares (figura 2.5).

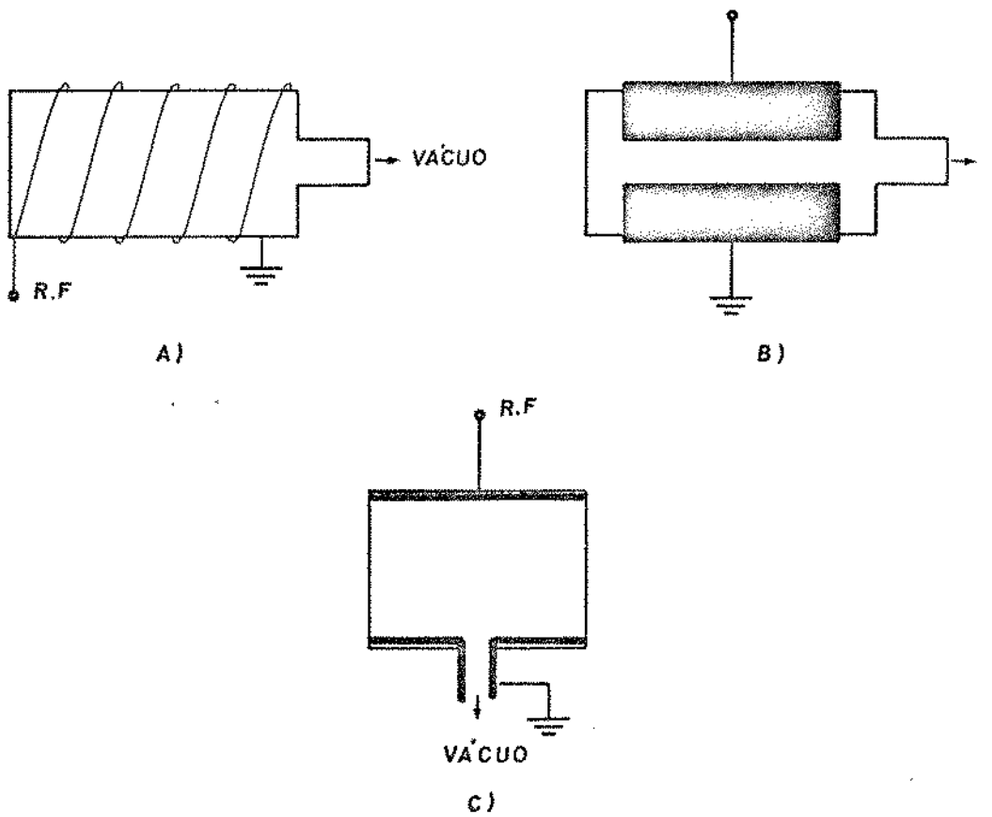


Fig. 2.5 - Tipos de reatores: a) Cilíndrico indutivo; b) Cilíndrico capacitivo; c) Planar.

Pode-se resumir as principais diferenças entre eles pelo quadro I.

	Reatores Cilíndricos	Reatores Planares
Tipo de Acoplamento	Capacitivo Indutivo	Capacitivo
Posição dos eletrodos	externa	interna
Posição das lâminas em relação ao eixo principal do reator	vertical	horizontal
Posição da entrada de gases em relação ao eixo principal do reator	perpendicular	paralela
Capacidade de lâminas	grande	pequena
Possibilidade de polarização das lâminas	não	sim
Constituição física do reator	pyrex quartzo	pyrex quartzo metálico

Quadro I - Características físicas principais entre reatores cilíndricos e planares.

Neste trabalho desenvolvemos os dois tipos de reatores que são descritos como se segue.

2.1.2.1 - Unidade de Reações Cilíndrica

Para facilitar a descrição dividiu-se a unidade (figura 2.6) em três partes principais:

a. Acoplador em "T".
b. Reator
c. Acoplamento com unidade de vácuo.

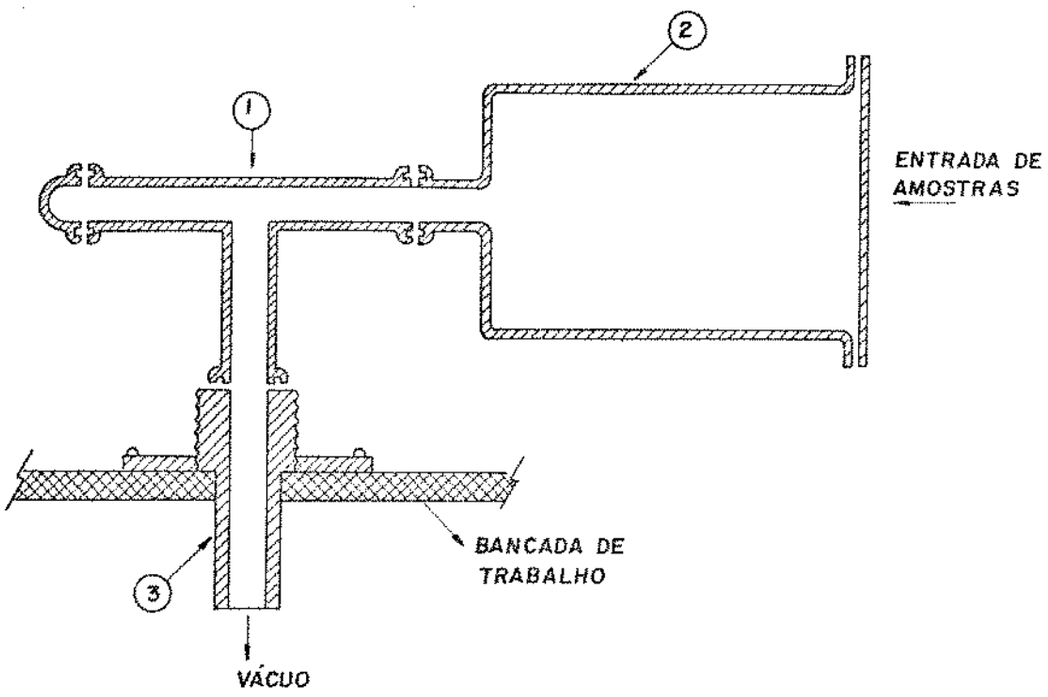


Fig. 2.6 - Corte longitudinal da unidade de reações cilíndrica. 1) Acoplador em "T"; 2) Reator; 3) Acoplamento com unidade de vácuo.

a. O Acoplador em "T" - Tem a finalidade de acoplar o reator ao sistema de vácuo e permitir a entrada de sensores de temperatura e pressão para monitoração do processo. Esta peça, construída em pyrex, permite também o acoplamento de um espectrômetro de massa. Para sensor de temperatura é utilizado, na montagem da figura 2.7, um termopar de cromel-alumel associado a um indicador de temperatura marca FLUKE, modelo 2100A.

b. O Reator - Construído em pyrex de espessura 6,0mm (figura 2.8) com quatro entradas radicais de gases de maneira a permitir um fluxo uniforme por toda a câmara e com a saída, para a unidade de vácuo, localizada na parte oposta à da entrada de amostras, forçando, desta maneira, que o gás reagente passe pela região de ionização.

Idealmente se utilizam reatores de quartzo, cuja constante dielétrica é bem menor que o pyrex, porém devido às dificuldades de obtenção deste material nas dimensões desejadas, uma vez que ele é importado, optou-se pelo vidro pyrex. Sendo o pyrex um material possuidor de quantidades razoáveis de alcalinos (principalmente o sódio), a sua liberação compromete seriamente os dispo-

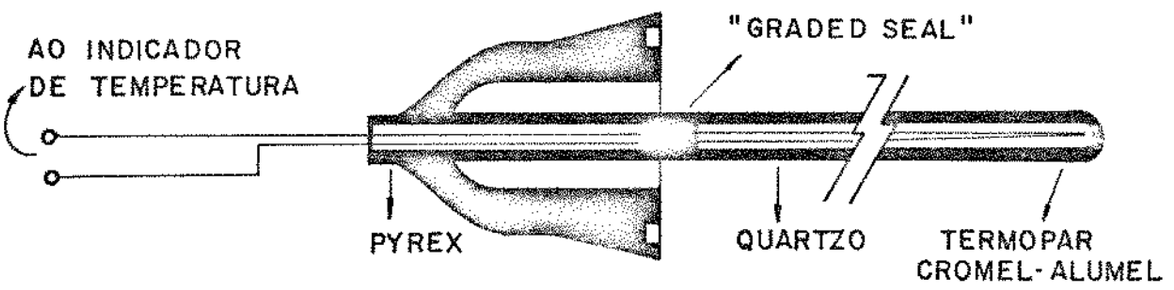


Fig. 2.7 - Sensor de temperatura.

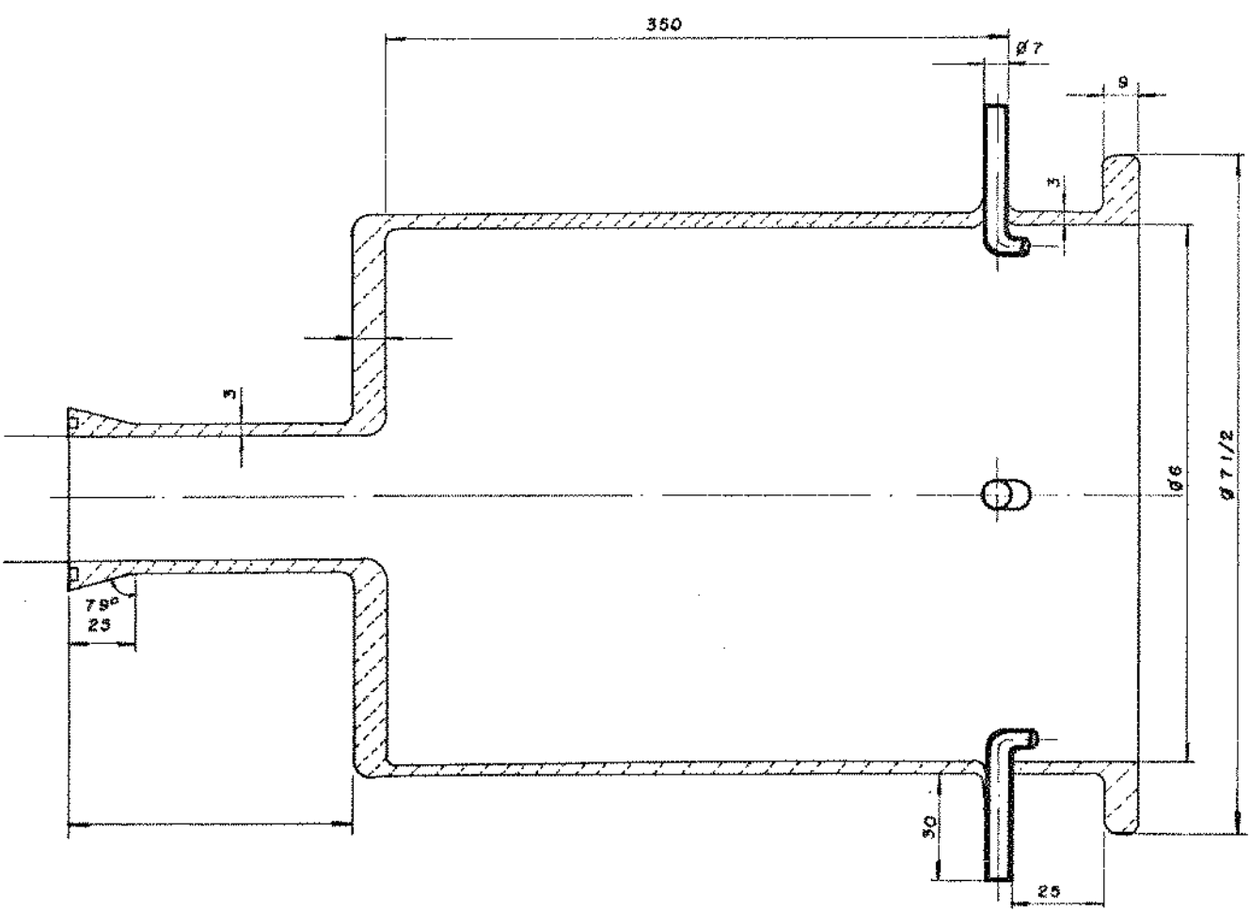


Fig. 2.8 - Corte longitudinal do reator cilíndrico.

sitivos que se pretende processar (por exemplo: MOS) e, forçosamente, teremos que utilizar reatores de quartzo.

As amostras são suportadas, em posição vertical por navetas de quartzo (figura 2.9), construídas a partir de tarugos de 6,0mm de diâmetro. Na figura pode-se notar a existência de sulcos de 1,0mm de espessura, permitindo a colocação das amostras "costa a costa" quando não se desejar que o ataque, durante o processamento, seja feito em ambas as superfícies de uma mesma amostra. As navetas são colocadas em suportes, também de quartzo, e centradas em relação ao eixo principal do reator (figura 2.10).

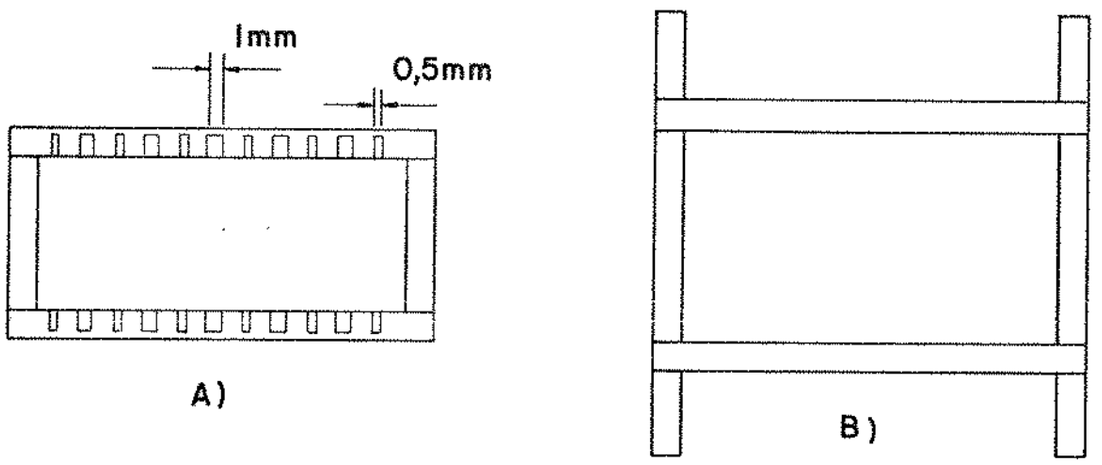


Fig. 2.9 - A. Naveta; B. Suporte da naveta.

Fig. 2.10 - Corte longitudinal e transversal do reator mostrando o posicionamento das amostras.

c. O Acoplamento com a Unidade de Vácuo - Como todo o sistema é montado sobre uma bancada de trabalho, permitindo a colocação de instrumentos e facilitando o manuseio das amostras, fez-se necessário acoplar a unidade de processamento à unidade de vácuo conforme a figura 2.6, proporcionando rigidez e facilidade no manuseio do reator, já que são acoplados indiretamente. Na figura 2.11 apresenta-se em corte as partes constituintes do conjunto de acoplamento, construídas em alumínio.

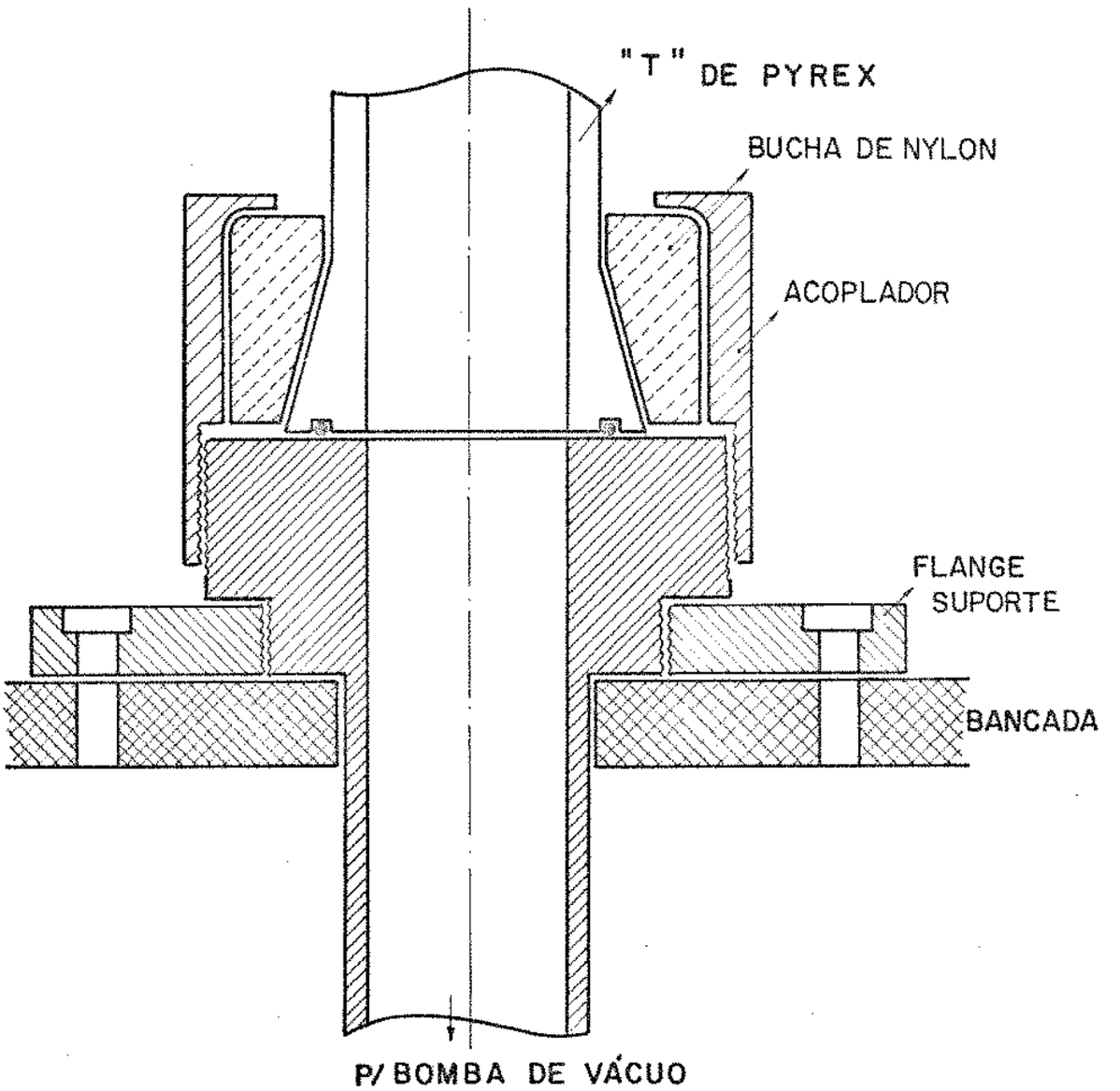


Fig.2.11-Corte longitudinal do acoplador com a unidade de vácuo.

Todas as partes constituintes desta unidade, são fixadas entre si através de acopladores metálicos (figura 2.12), que permitem uma fixação rígida e grande facilidade para montagem e desmontagem quando houver necessidade de limpeza, troca ou inclusão de outras partes.

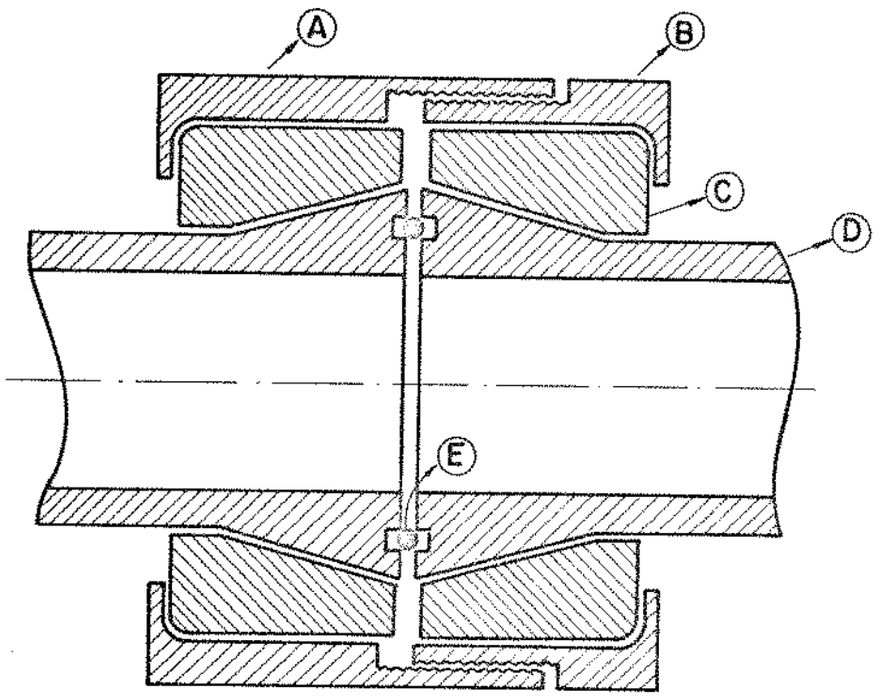


Fig. 2.12 - Acopladores da unidade de reações.

Como acessório da unidade de reações, construiu-se o que denominamos de blindagem das amostras com a finalidade de impedir que sejam induzidas cargas positivas nos substratos em processamento (por exemplo: cargas induzidas em óxidos de silício). Ensaiou-se dois tipos de blindagem (ver capítulo 3). A primeira constitui-se de um cilindro de alumínio de 84,0mm de diâmetro e espessura 2,0mm, totalmente perfurado em sua superfície com furos de 6,2mm de diâmetro, espaçados de 6,0mm (figura 2.13). Para a segunda utilizou-se uma chapa de aço inoxidável de 0,3mm de espessura, dobrada e soldada de modo a formar um cilindro de 55m de diâmetro, com sua superfície totalmente perfurada, com furos de 4,0mm de diâmetro e espaços de 2,5mm.

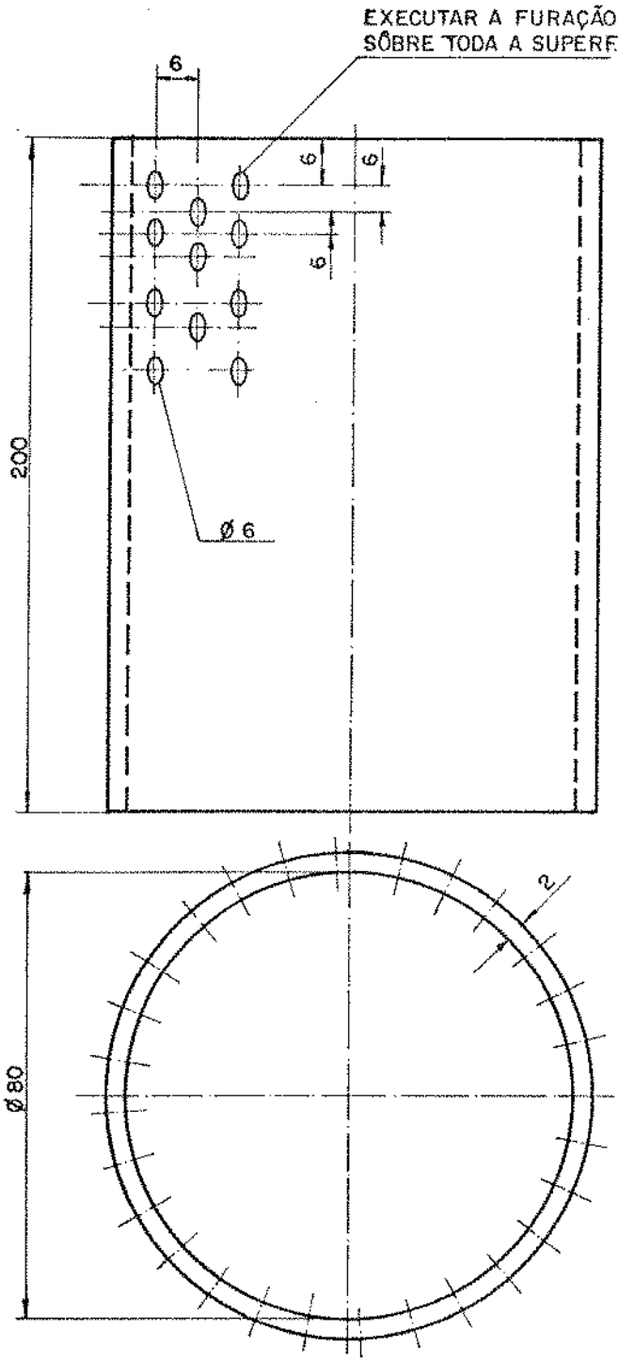


Fig. 2.13 - Corte transversal e longitudinal da blindagem das amostras.

A blindagem é posicionada concentricamente com a câmara, através de suportes de quartzo, e em seu interior são colocadas as amostras (figura 2.14).

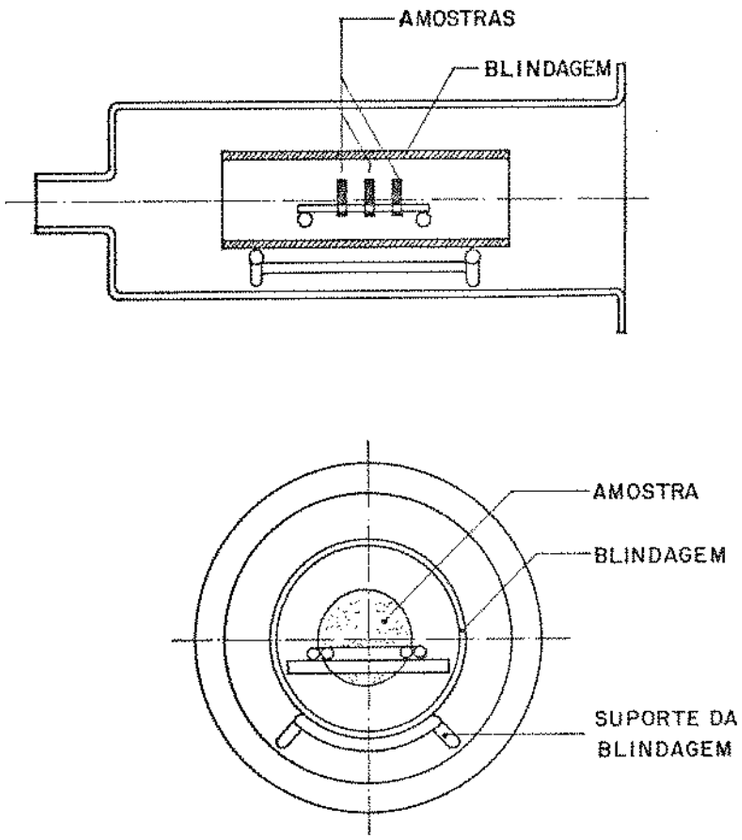


Fig. 2.14 - Posicionamento da blindagem e das amostras.

2.1.2.2 - Unidade de Reações Planar

Constitui-se, conforme da figura 2.15, de um cilindro de quartzo de 197mm de diâmetro interno, espessura 3,0mm e altura 85mm em cujas bases estão assentadas partes metálicas que denominamos de tampa superior e tampa inferior.

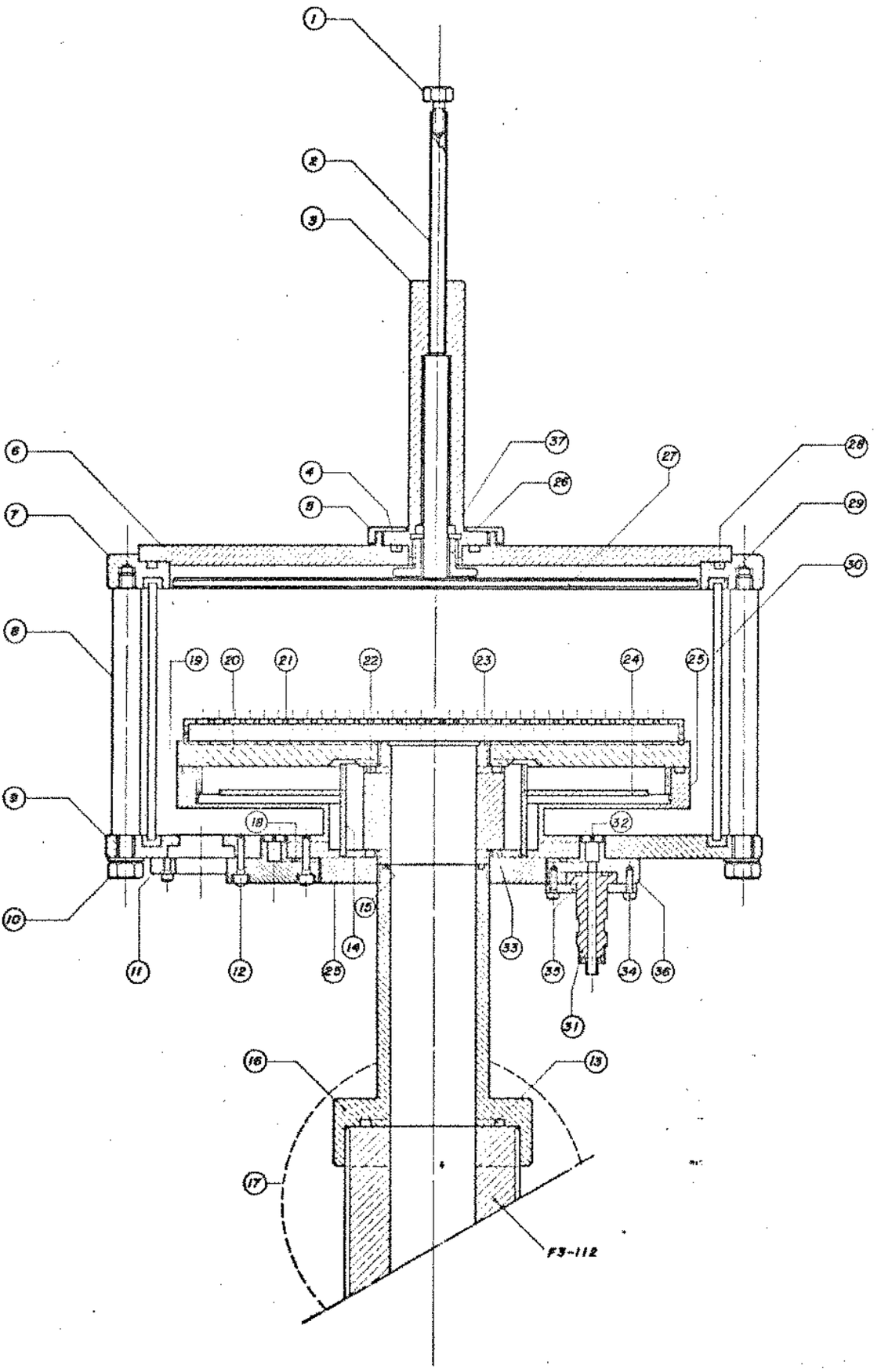
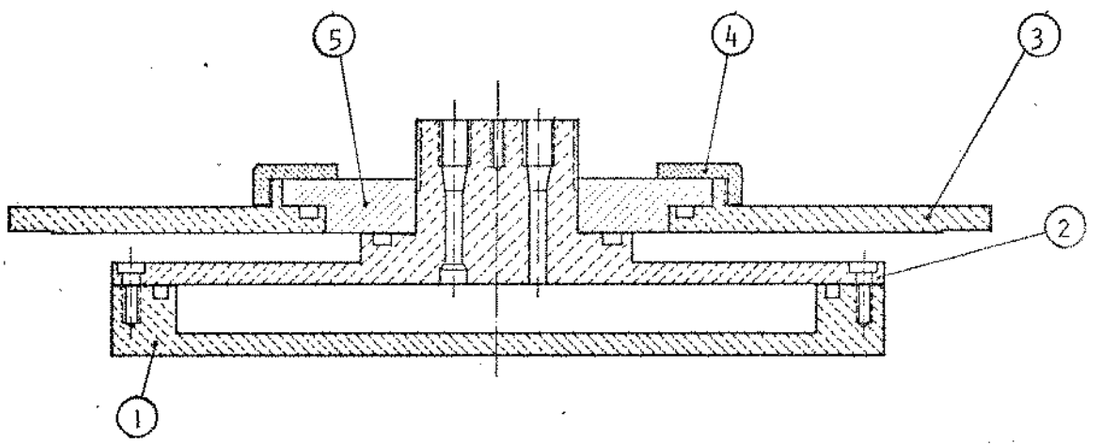


Fig. 2.15 - Corte longitudinal da unidade de reações planar.

Nº da Peça	Descriminação	Qtde.	Material
1	Parafuso sextavado	1	Alumínio
2	Haste do eletrodo superior	1	Alumínio
3	Suporte do eletrodo superior	1	Teflon
4	"O"-ring		Neoprene
5	Fixador do Sup. da H. superior	1	Alumínio
6	Tampa superior	1	Alumínio
7	Suporte da tampa superior	1	Alumínio
8	Prendedor das flanges	4	Nylon
9	Tampa inferior	1	Alumínio
10	Porca do Prend. das flanges	4	Nylon
11	Anel de fix. do feed-through	1	Alumínio
12	Paraf. Allen	24	Aço 1020
13	"O"-ring Parker 2-132	1	Neoprene
14	Suporte do direcionador	1	Alumínio
15	"O"-ring Parker	1	Neoprene
16	Suporte do sistema	1	Alumínio
17	Conexão p/ tubo de vidro	1	Sub-Conj.
18	"O"-ring Parker	1	Neoprene
19	"O"-ring Parker nº 2-166	1	Neoprene
20	Eletrodo inferior	1	Alumínio
21	Blindagem	1	Alumínio
22	"O"-ring Parker nº 2.130	1	Neoprene
23	Suporte do eletrodo inferior	1	Alumínio
24	Direcionador de fluxo d'água	1	Alumínio
25	Resfriador	1	Teflon
26	Porca de aperto do "O"-ring	1	Teflon
27	Eletrodo Superior II	1	Alumínio
28	"O"-ring Parker nº 2-170	1	Neoprene
29	Anel de encaixe da câm. e molde	2	Bor. silic.
30	Câmara de reações	1	Quartzo
31	Terminal p/ entrada de gás	1	Aço inox
32	Distribuidor de gás	1	Teflon
33	"O"-ring Parker nº 2-031	1	Neoprene
34	Parafuso 1/8"	8	Latão
35	Prendedor da tomada de gás		Alumínio
36	Isolante da tampa inferior	1	Teflon
37	Anel de encosto	1	Nylon

Quadro II - Relação das peças da figura 2.15.

a. Tampa Superior - Nela podemos encontrar o eletrodo superior (peça 27) que através da haste de ajuste (peça 2) permite a variação da distância intereletródica. Em nossas experiências, devido à sua constituição física, este tipo de tampa se mostrou ineficiente para potências acima de 50W e tempos de processamento maiores que 10 minutos em virtude do aquecimento do conjunto ocasionando "vazamento" de vácuo. Para contornar o problema projetamos uma tampa refrigerada a água (figura 2.16) com distância intereletródica fixa arbitrada em 2,5 cm. Na nova tampa encontramos o eletrodo superior (peça 1) que é isolado do restante do conjunto com teflon, permitindo a aplicação de tensões de R.F. somente nesta peça.



5	ISOLANTE DO ELET. SUP.	1	TEFLON	ø 3 3/4" x 3/8"	F3 - 197
4	FIXADOR DO ISOLANTE	1	ALUM.	ø 4 1/4" x 1/2"	F3 - 200
3	TAMPA SUPERIOR	1	ALUM.	ø 8 5/8" x 3/8"	F3 - 199
2	SUPORTE do ELET. SUP.	1	ALUMÍNIO	ø 6 1/2" x 1 1/2"	F3 - 198
1	ELETRODO SUPERIOR	1	ALUMÍNIO	ø 6 1/2 x 3/4"	F3 - 196
Nº	NOME	QUANT.	MATERIAL	MED. BRUTA	DETALHE
Nº	MATERIAL	MED BRUTA		QUANT.	OBS.

Fig. 2.16 - Corte longitudinal da tampa superior.

b. Tampa Inferior - É constituída pelo eletrodo inferior, câmara de refrigeração, entrada de gases e acoplador com a unidade de vácuo (figura 2.17). O eletrodo inferior é isolado eletricamente do restante do sistema permitindo, desta maneira, a aplicação de potenciais de R.F. ou potenciais D.C. quando se desejar polarizar o substrato (ver capítulo 1) que sobre eles são colocados.

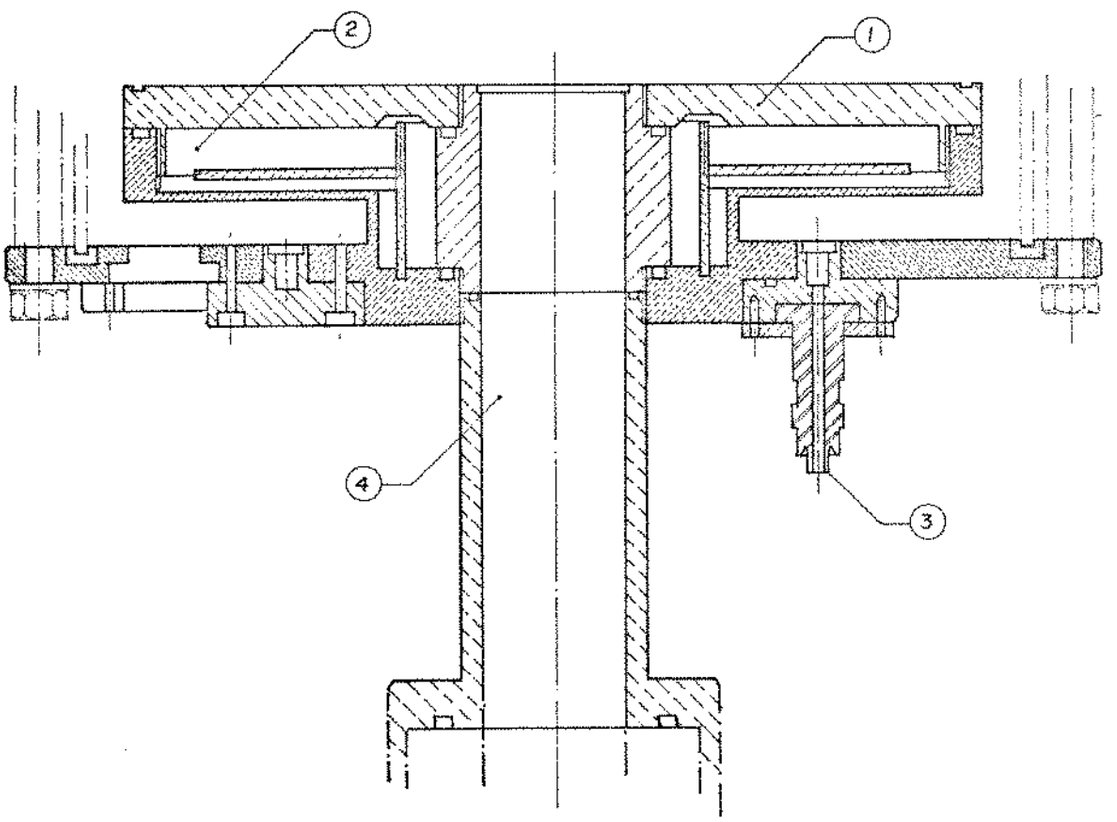


Fig. 2.17 - Corte longitudinal da tampa inferior. 1) Eletrodo inferior; 2) Câmara de refrigeração; 3) Entrada de gases; 4) Acoplador com unidade de vácuo.

A entrada de gases foi projetada de maneira a produzir um fluxo uniforme por todo o reator com quatro entradas radiais de 1/4" e uma câmara de distribuição em cuja saída colocou-se um anel totalmente perfurado com furos de 1mm de diâmetro (figura 2.18). A câmara de distribuição e o anel perfurado são construídos em teflon que além da finalidade mencionada, isola o eletrodo inferior do restante do conjunto (figura 2.19).

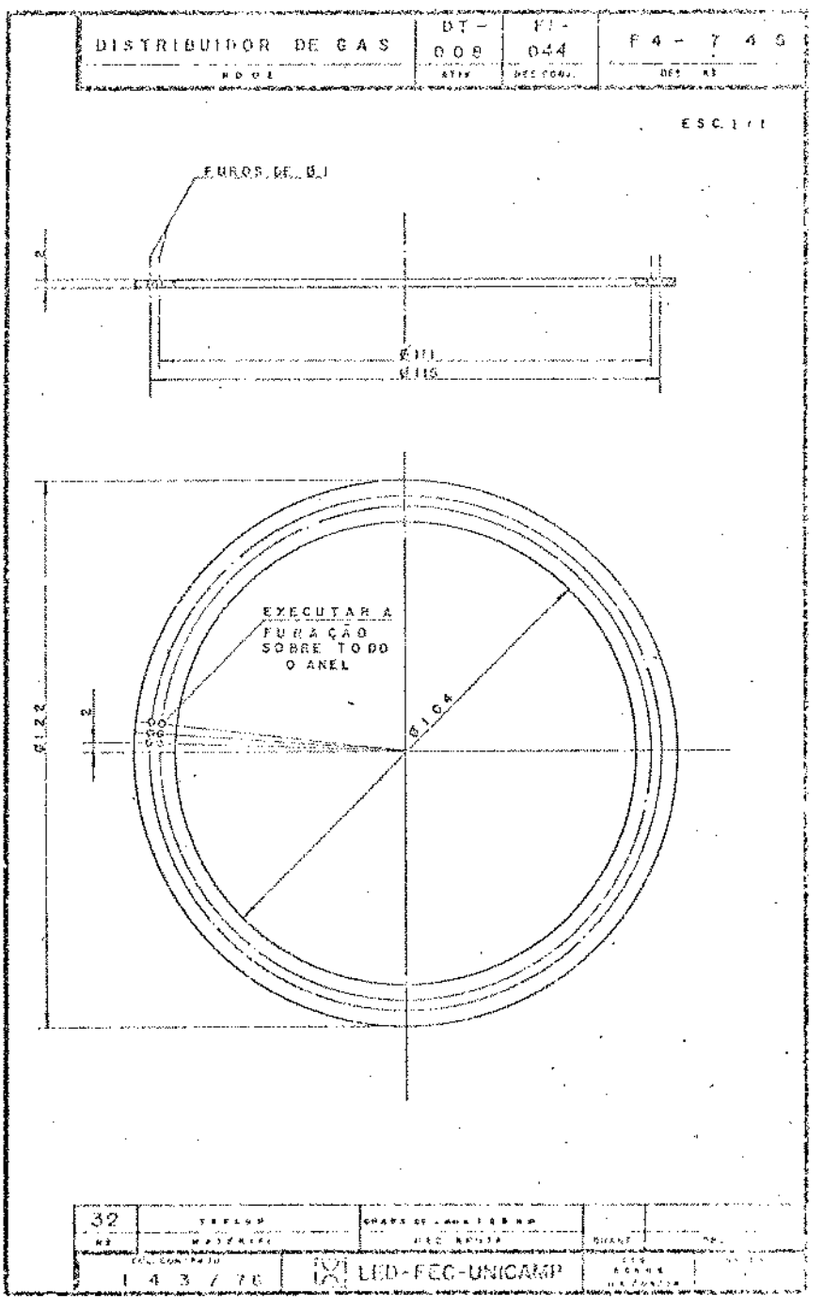
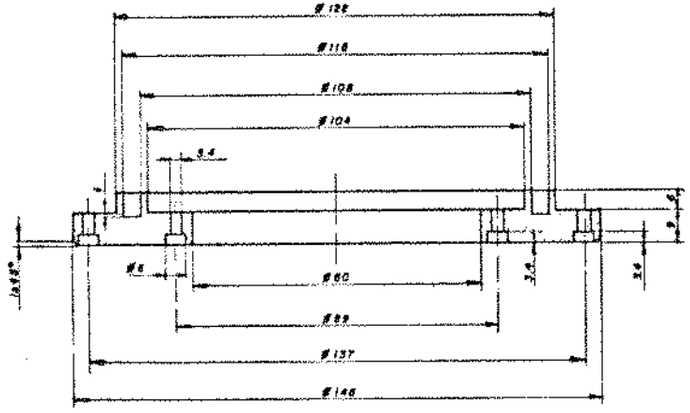
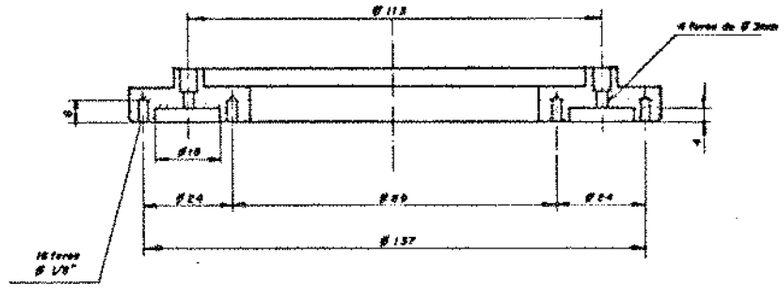


Fig. 2.18 - Anel de distribuição.





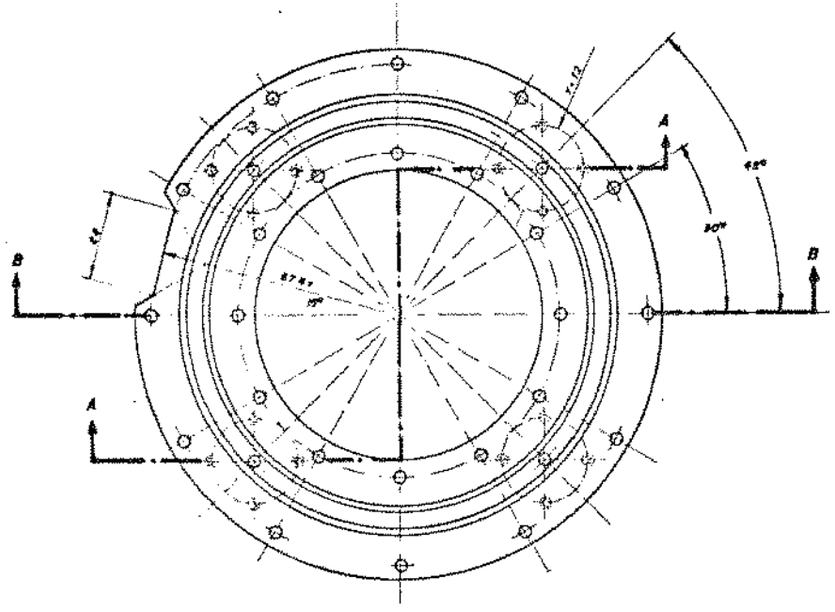


Fig. 2.19 – Isolante da tampa inferior.

O bombeamento da unidade é feito através do eletrodo inferior forçando, desta maneira, que o gás admitido no sistema passe pela região de ionização criada entre os dois eletrodos, e o acoplamento com a unidade de vácuo é conseguida através da fixação de todo o conjunto na bancada de trabalho (figura 2.11). O acoplador é o que leva tensões de R.F. ou D.C. para os eletrodos através de um contato elétrico.

Para esta unidade construiu-se também uma blindagem das amostras que, mecanicamente, é constituída por um disco de alumínio (figura 2.20) de diâmetro 17,5mm e espessura 2,8mm com a sua superfície totalmente perfurada com furos de 3,0mm de diâmetro e posicionada sobre o eletrodo inferior, permitindo que em seu interior sejam colocadas as amostras a serem processadas.

Na tampa inferior localiza-se o sensor de pressão e um passante ("feedthrough") elétrico que permite a entrada de sensores para estudar e/ou controlar o processo.

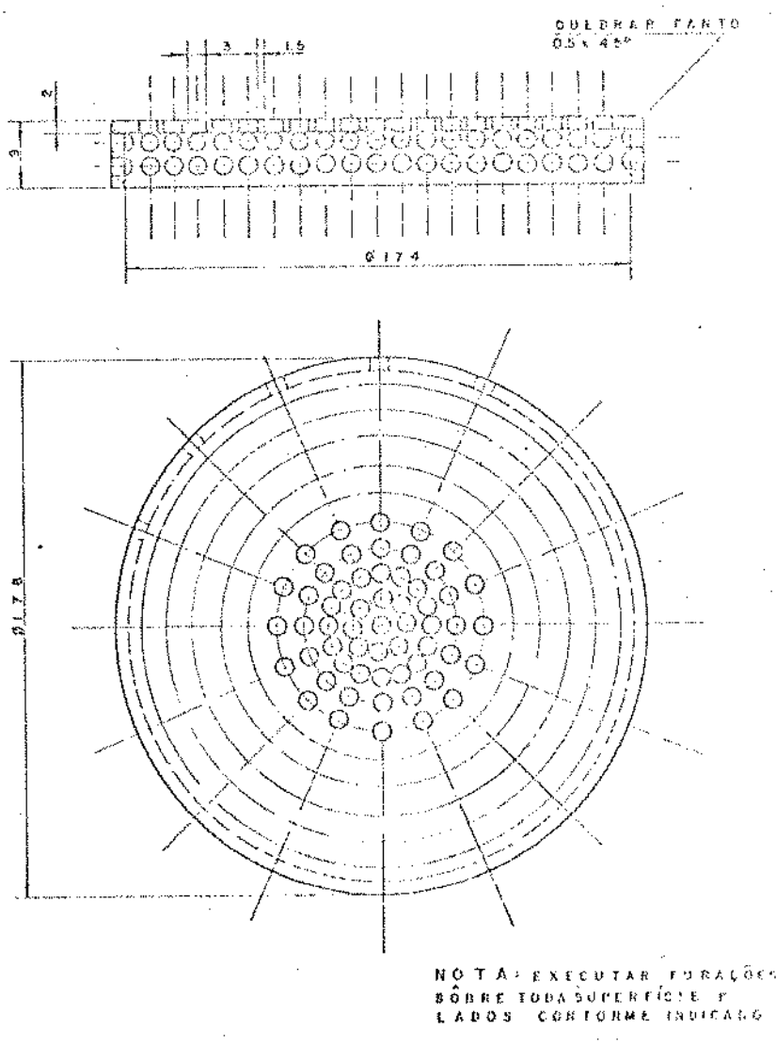


Fig. 2.20 - Blindagem das amostras para a unidade planar.

2.1.3 - Unidade Geradora de R.F.

A unidade geradora do sistema de reações por plasma iônico subdivi de-se em quatro partes: um oscilador excitador em 13,56 MHz controlado a cristal, um amplificador de potência de R.F., um medidor de potência e uma malha adaptadora de impedâncias (figura 2.21).

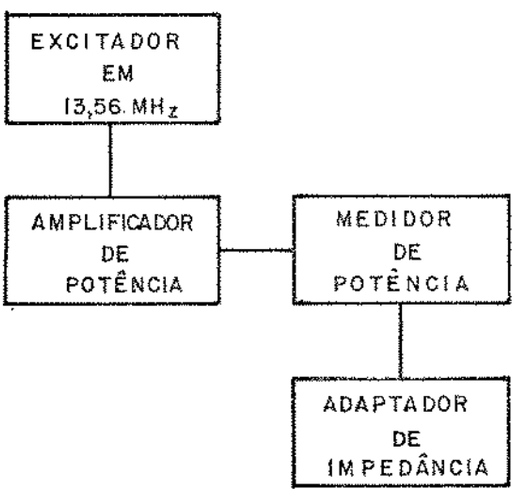


Fig. 2.21 - Diagrama de blocos da unidade geradora de R.F.

O excitador construído no laboratório (figura 2.22), é constituído por uma válvula 6CL6 operando como oscilador a cristal do tipo CLAPP em 13,56 MHz e de uma válvula 6DQ5 operando como amplificadora de R.F. em classe C. O sinal de saída é aplicado numa malha do tipo "PI" e sobre uma carga resistiva de 50 Ω o circuito é capaz de fornecer uma potência continuamente variável, de 0 a 30 W, através do ajuste do potenciômetro P_1 ligado à grade da 6DQ5.

A frequência de 13,56 MHz é geralmente utilizada para trabalhos desta natureza, sendo ela uma das frequências padrões estabelecidas pela F.C.C. ("Federal Communications Comission") para uso em trabalhos científicos e industriais.

Para aumentar-se o nível de potência de saída fornecido pelo excitador utilizou-se um amplificador linear marca DELTA, modelo 1000, que opera com quatro válvulas 811 em paralelo, capaz de fornecer 700 W de potência de R.F. em C.W. sobre uma carga resistiva de 50 Ω. Como para este trabalho a onda portadora de R.F. não possui modulação, limitou-se a potência de saída máxima em 300 W, uma vez que, pelo manual de curvas características, uma válvula 811 é capaz de dissipar no máximo 100 W em regime contínuo.

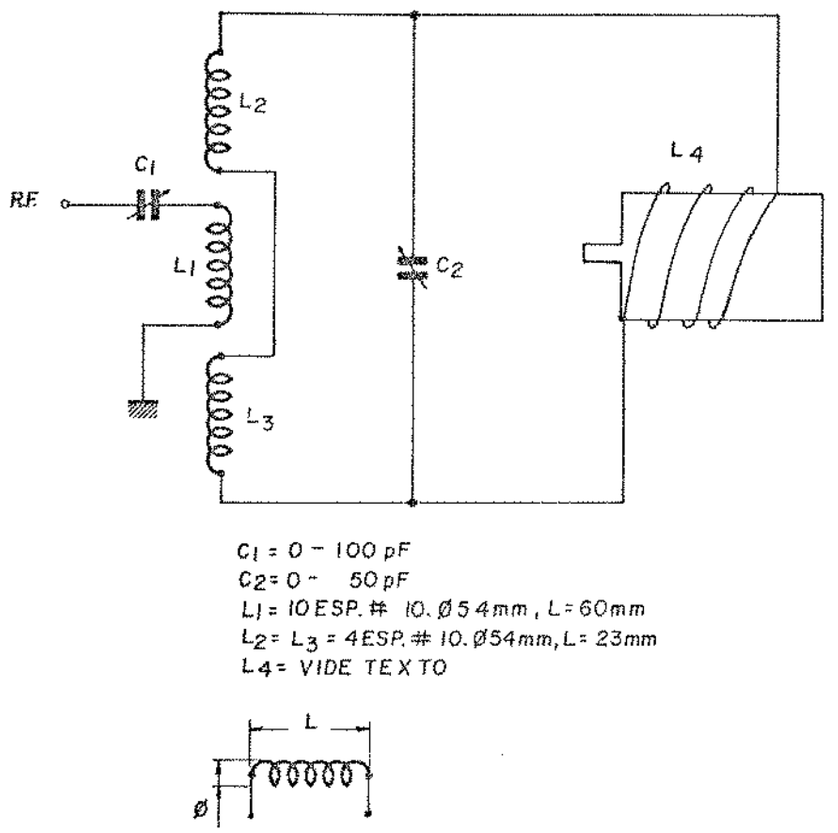
Na saída do amplificador de R.F. acoplou-se um indicador de potências em R.F., marca BIRD, modelo 43. Este indicador, que é um medidor de ondas estacionárias (R.O.E.) com escala transformada para leitura em potência, nos fornece a quantidade de potência recebida e refletida pela carga permitindo, portanto, a otimização da transferência de potência para a unidade de reações, através da variação de sintonia da malha adaptadora de impedâncias. A sintonia se faz somente pela variação da impedância de carga, já que, "a priori", o gerador é sintonizado sobre uma carga resistiva fictícia de 50 Ω, que construímos a partir de 112 resistores de 5600 Ω, 1W, ligados em paralelo.

Como a impedância apresentada pela unidade de reações depende das condições ambientais do reator, tais como a pressão e o tipo do gás, resolvemos que ao invés de projetarmos um acoplador, o faríamos pelo método de tentativas, utilizando para isso um circuito que nos desse bastante flexibilidade [15] e que fosse capaz de abranger uma grande gama de valores.

Os valores de L1, L2 e L3 (figura 2.23) foram determinados experimentalmente em função dos capacitores C1 e C2 que dispunhamos. Para a bobina L4, teceremos comentários no capítulo 3.

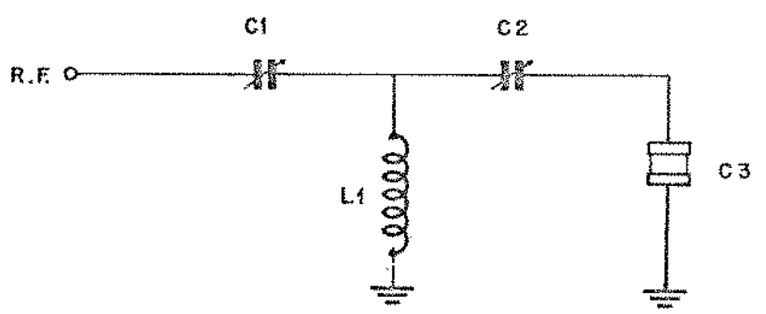
Para o sistema planar, a malha adaptadora de impedâncias foi simplificada para uma rede "T" (figura 2.24). Os valores de C1, C2 e L1 foram ajustados experimentalmente para a condição de máxima transferência de potência, isto é, R.O.E. 1:1 nas diversas condições ambientais do reator.

A unidade de R.F. conta também com um temporizador programável (figura 2.25) que acoplado ao amplificador final de R.F. permite a interrupção do processo após um tempo pré-determinado. Este temporizador foi construído no laboratório.



C_1 = 0 – 100 pF
C_2 = 0 – 50 pF
L_1 = 10 ESP. # 10. Ø 5 4 mm , L = 60 mm
L_2 = L_3 = 4 ESP. # 10. Ø54 mm, L = 23 mm
L_4 = VIDE TEXTO

Fig. 2.23 – Malha adaptadora de impedâncias utilizada com o reator cilíndrico.



C1 = 0 - 100 pF
C2 = 250 + 250 pF VARIÁVEL
C3 = VIDE TEXTO
L1 = 18 ESP # 10, Ø14 mm , L = 56 mm c/ ENROLAMENTO CERRADO

Fig. 2.24 – Malha adaptadora de impedâncias utilizada com o reator planar.

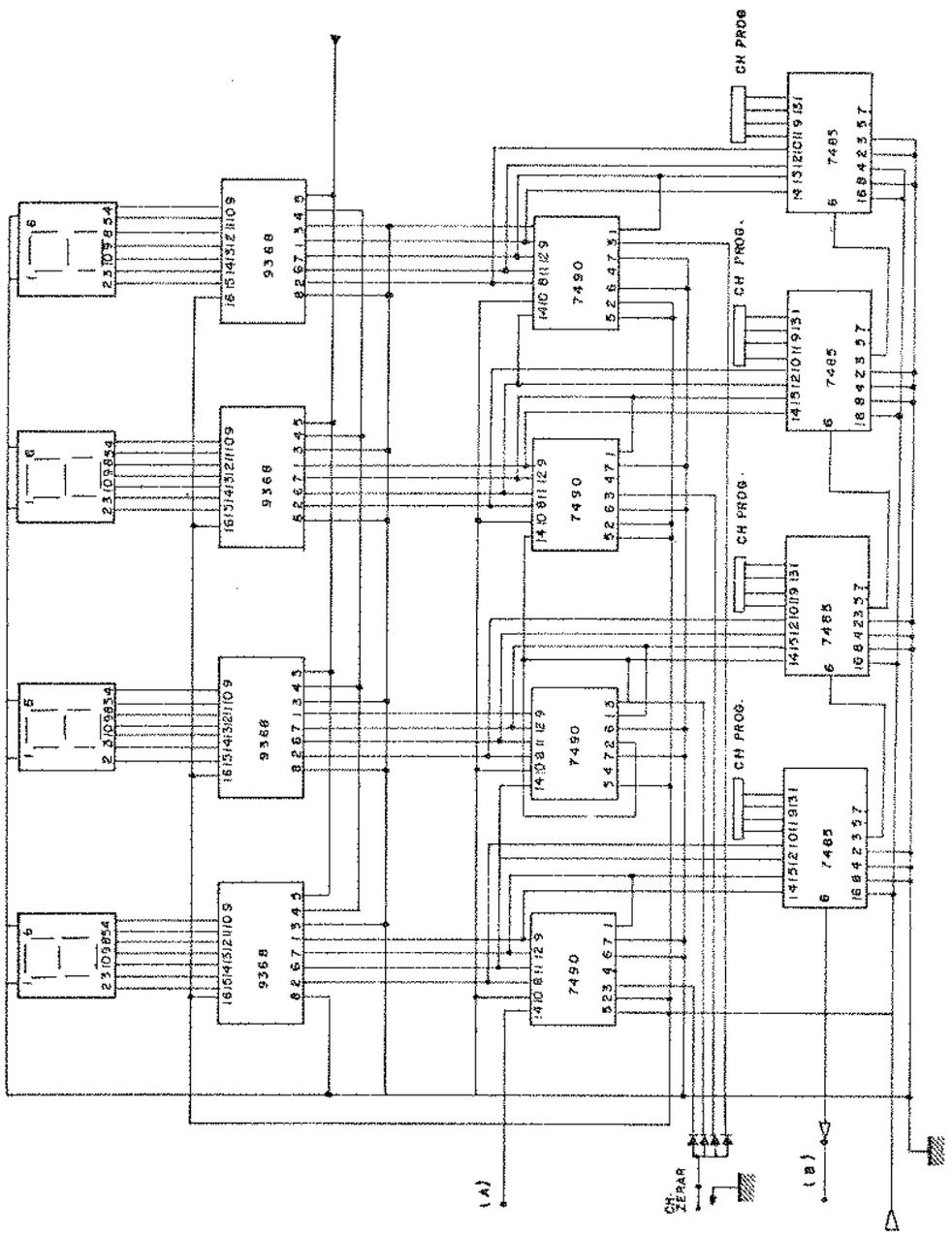


Fig. 2.25a - Temporizador programável.

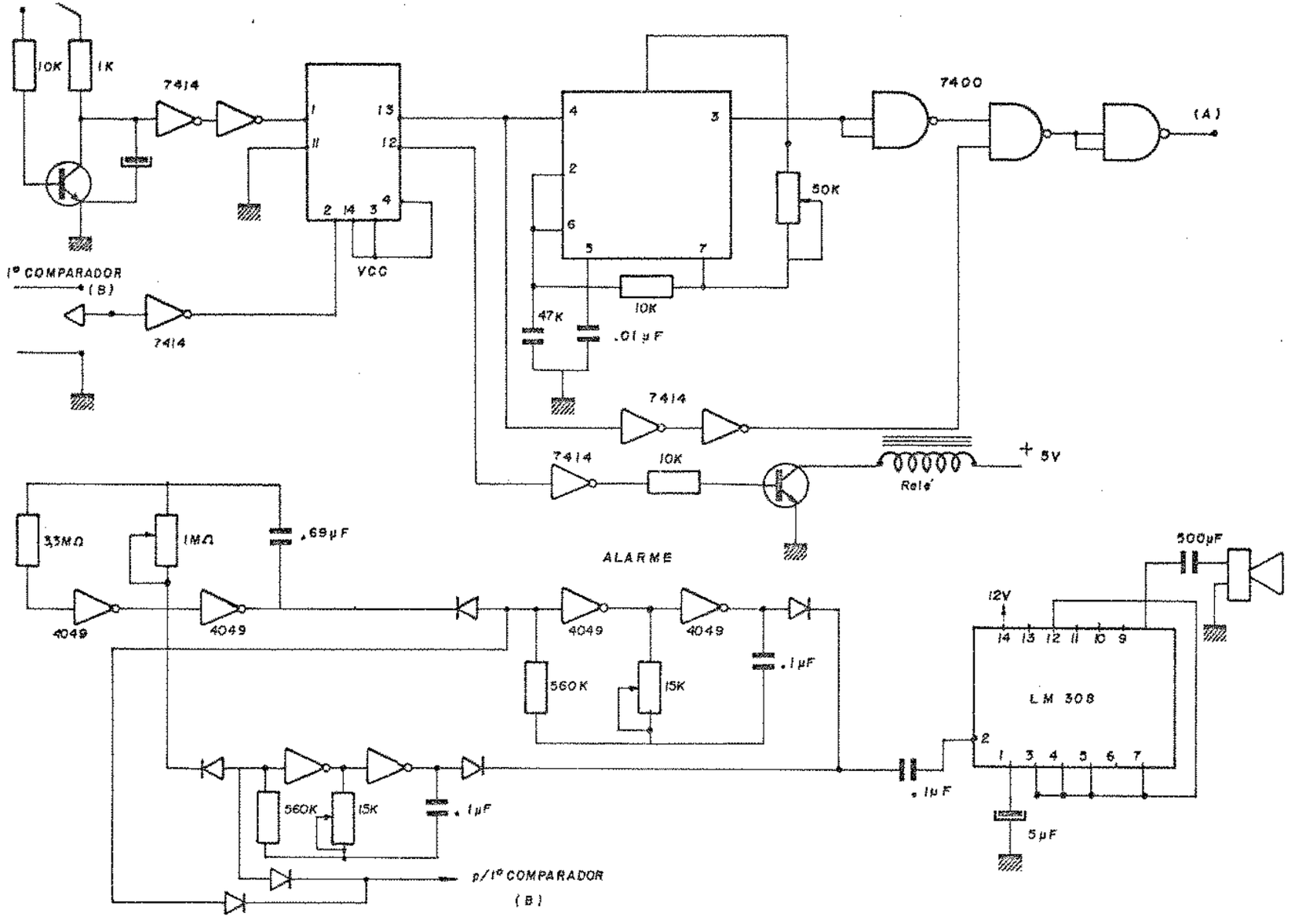


Fig. 2.25b - Temporizador programável.

2.1.4 - Unidade de Gás

Esta unidade se apresenta esquematizada na figura 2.26 e é constituída com válvulas do tipo globo, utilizadas como registro geral para os principais gases utilizados - oxigênio, nitrogênio e freon-12 - reguladores de pressão com a finalidade de diminuir a pressão das linhas que são da ordem de 3 atm; fluxômetros para indicação da quantidade de gás que alimenta o reator e válvulas solenóides para abertura e fechamento do gás quando da alimentação para o reator. Os fluxômetros foram construídos no laboratório, utilizando-se somente os tubos de medição que são de marca BROOKS, modelo R-2-15-A. Todos os gases antes de penetrarem no reator passam por uma cruzeta com a finalidade de homogeneizar a mistura gasosa para os processamentos.

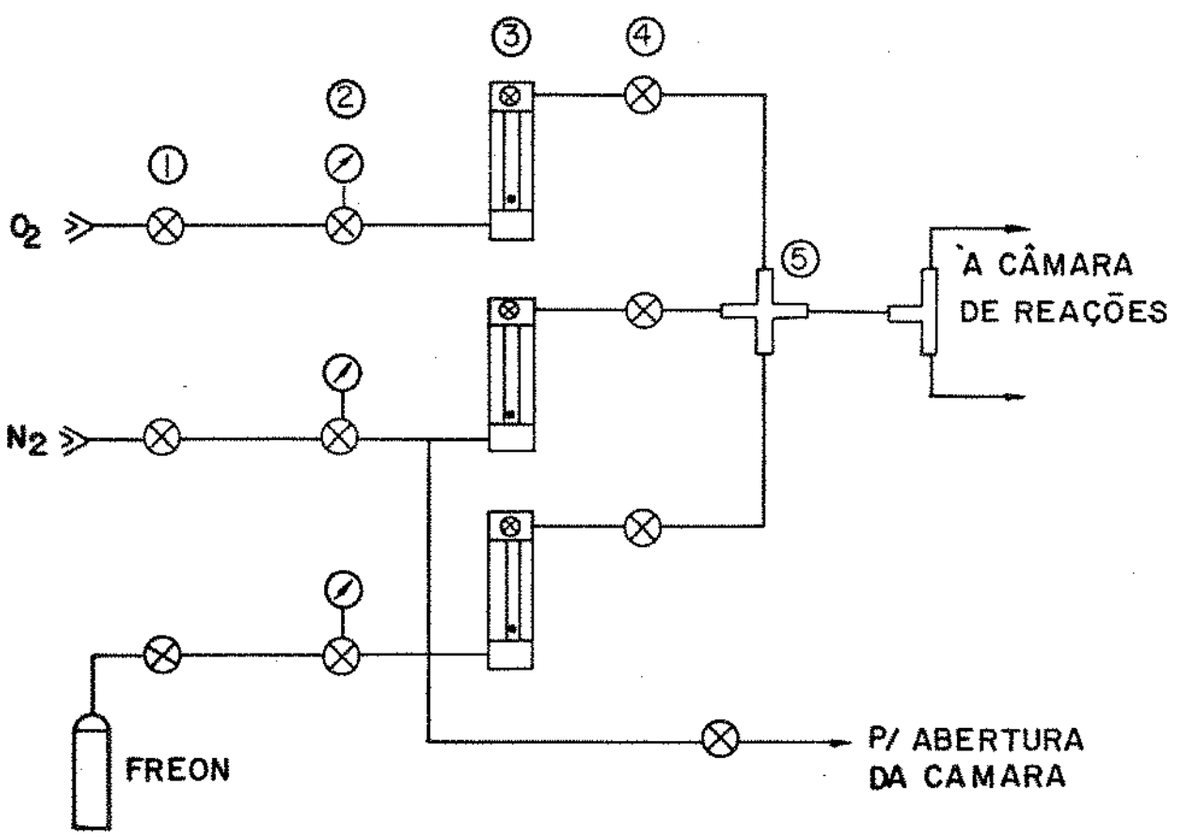


Fig. 2.26 - Unidade de gás. 1) Válvula de globo; 2) Regulador de pressão; 3) Fluxômetro; 4) Válvula solenóide; 5) Cruzeta.

Os gases oxigênio (O_2 U - 99,9% de pureza) e nitrogênio (N_2 U-99,99% de pureza) provém das linhas do laboratório e o freon-12 (CCl_2F_2 - para refrigeração de geladeiras) é utilizado a partir de um bujão de pequena capacidade (2.000 CC) instalado no painel de controle. Deve-se notar na figura 2.26 a existência de uma derivação na linha de nitrogênio, para abertura da câmara conforme descrito em 2.1.1.

A interconexão de toda a unidade é feita com tubos plásticos marca POLI-FLO de 1/4" de diâmetro.

2.1.5 - Unidade de Refrigeração

Esta unidade (figura 2.27) utiliza a linha de água filtrada do laboratório, em circuito fechado, acionada por uma bomba de elevação de pressão até 50 lbs/pol^2. A unidade conta com válvulas de globo e um indicador de circulação d'água. Este indicador constitui-se basicamente de um tubo de vidro, colocado em série com o circuito, tendo em seu interior um anel plástico que com a circulação de água será deslocado de uma posição inferior para o alto do tubo, indicando desta maneira a circulação.

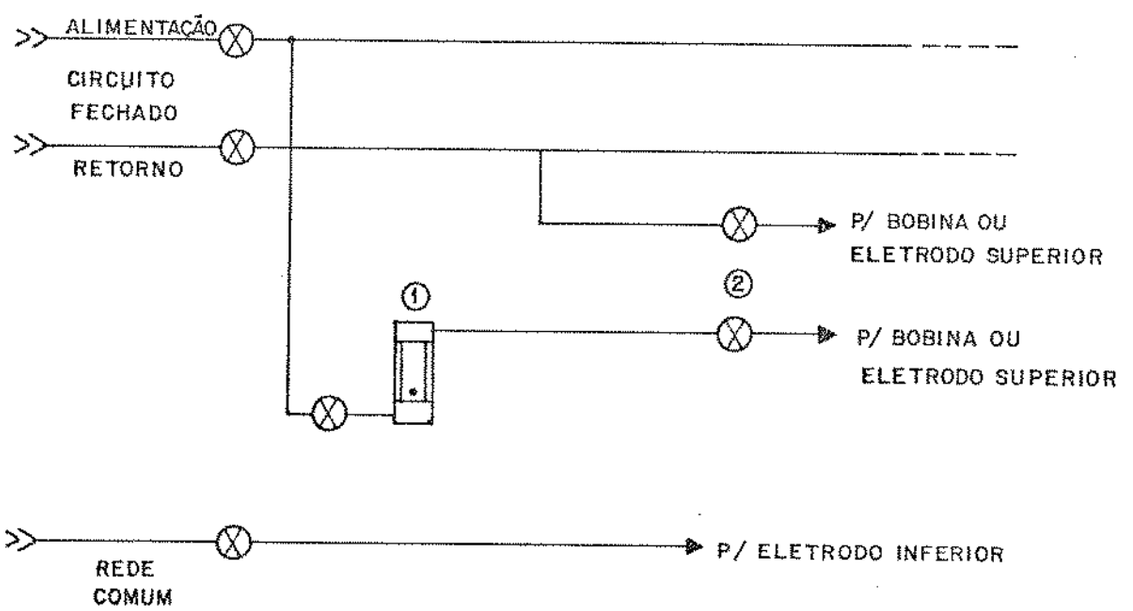


Fig. 2.27 - Linhas de refrigeração. 1) Indicador de circulação; 2) Válvula de globo.

Apresenta-se a seguir um diagrama esquemático completo do sistema instalado (figura 2.28) e um diagrama funcional do painel ("rack") de controle (figura 2.29).

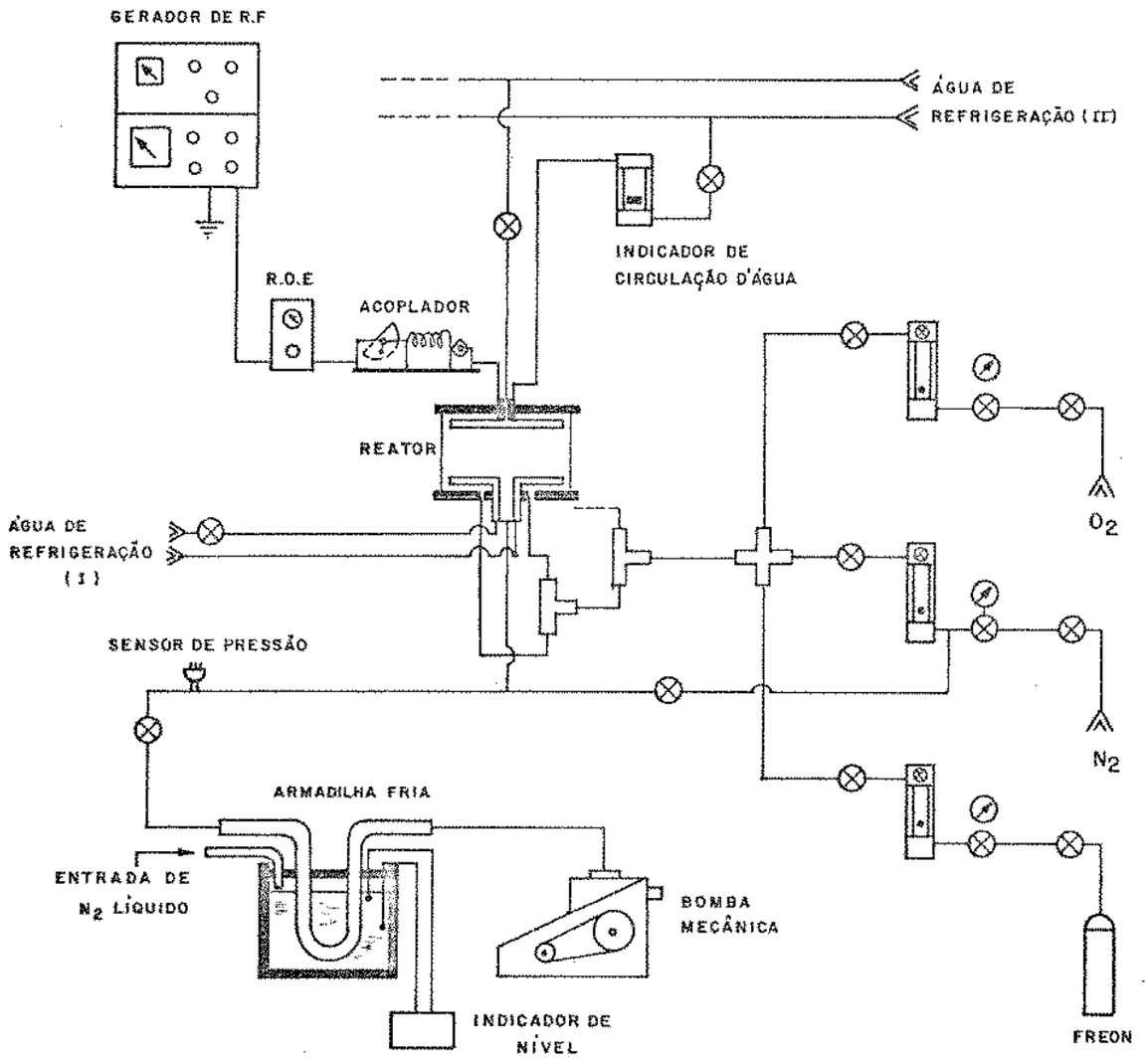
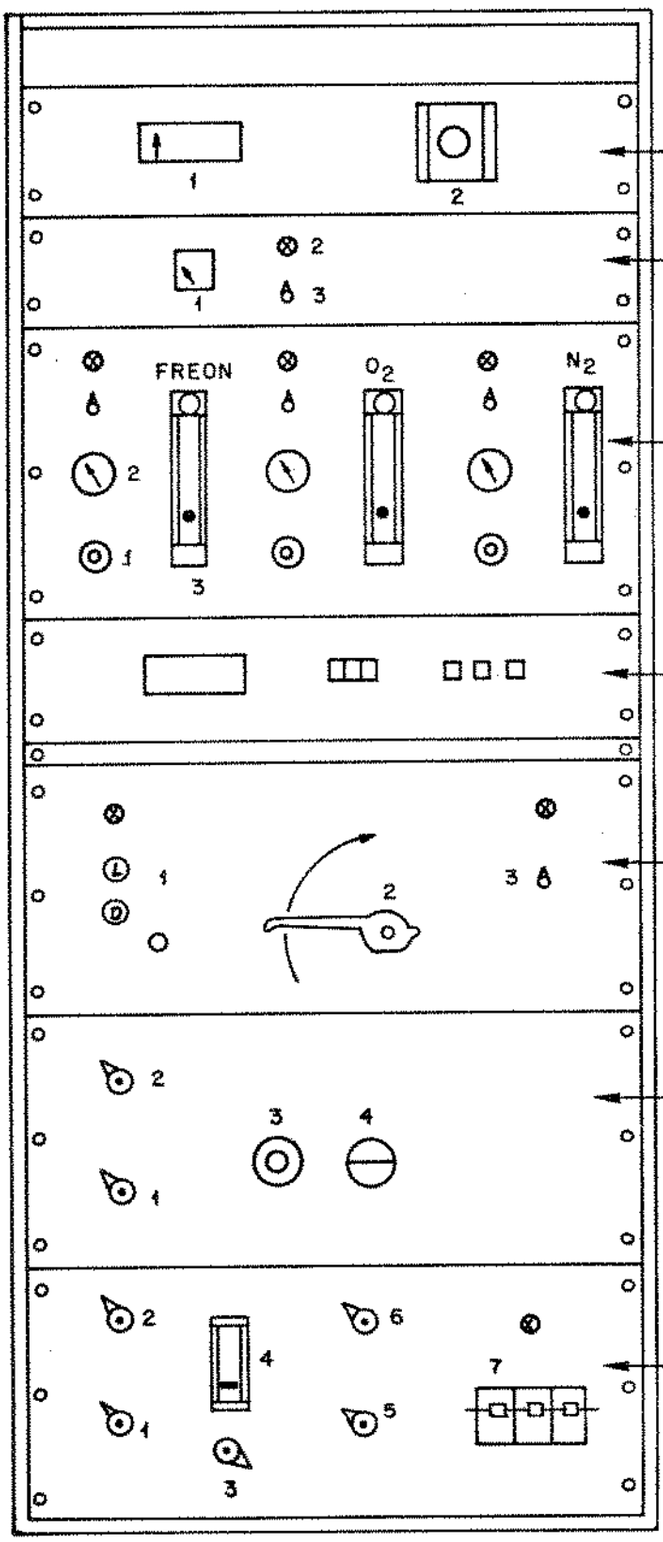


Fig. 2.28 - Diagrama esquemático completo do sistema de reações por plasma instalado.



Painel de Temperatura
1. Indicador de temperatura
2. Chaveador p/ Termopar

Painel de Pressão
1. Indicador; 2. Lâmpada;
3. Chave L/D

Painel de Gases
1. Regulador de pressão
2. Indicador de pressão
3. Fluxômetro

Temporizador digital programável

Painel de Controle do Reator
1. Acionamento da bomba de vácuo
2. Válvula p/ controle da pressão no reator
3. Válvula solenóide p/ abertura do reator em N_2

Painel de Refrigeração
1. Registro de água p/ o reator
2. Registro de água p/ o gerador de R.F.
3. Entrada de N_2 líquido
4. Indicador de nível (N_2 liq.)

Painel de Controle Geral
1. Água - Retorno
2. Registro p/ Freon
3. Água - Entrada
4. Indicador de circulação de água
5. Registro p/ O_2
6. Registro p/ N_2
7. Controle geral de força

Fig. 2.29 - Diagrama funcional do painel de controle.

2.2 - Sistemas para Diagnóstico de Plasma

Estes sistemas foram utilizados para a determinação de algumas características do plasma gerado e dos processos executados.

2.2.1 - Sonda Elétrica Simples

A sonda ou "probe" |16|, capaz de fornecer as características V x I do gás em estudo, foi construída (figura 2.30) a partir de um fio de tungstênio de 78 microns de diâmetro e isolada no reator com um tubo capilar de quartzo de 1,5mm de diâmetro, deixando-se exposto 2mm do fio para atuar como sensor.

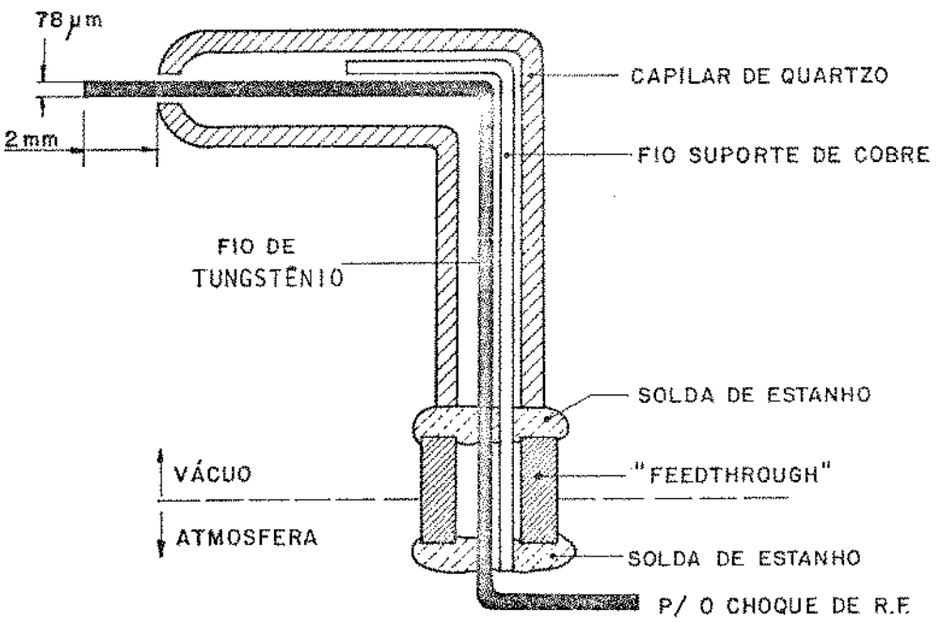


Fig. 2.30 - Montagem da sonda elétrica.

No circuito eletrônico a ela associado (figura 2.31) pode-se notar a existência de um choque de R.F., para impedir que fluam correntes de R.F. para os medidores, acarretando leituras errôneas. A fonte DC de 0-600V fornece a necessária polarização para a sonda permitindo, pela inversão de seus bornes de saída, a aplicação de tensões negativas. A análise dos resultados obtidos com esta montagem é apresentada no capítulo 3.

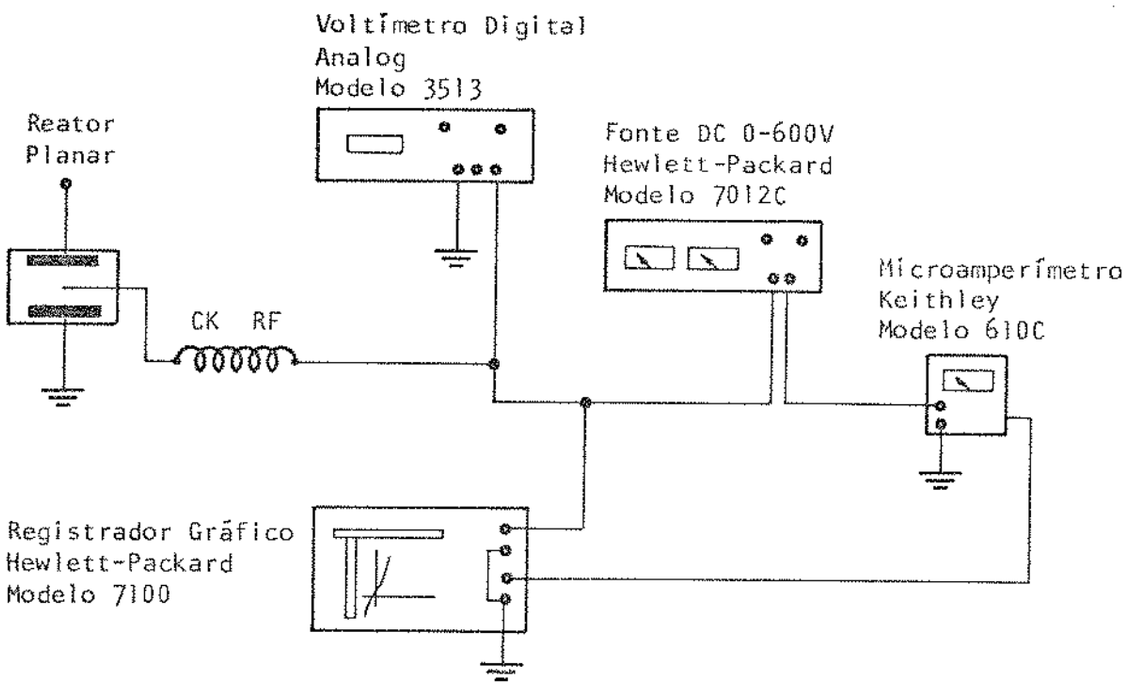


Fig. 2.31 - Instrumental eletrônico utilizado com a sonda elétrica.

2.2.2 - Espectrômetro Óptico

O sistema de espectrometria óptica (figura 2.32) permite que sejam obtidos gráficos das espécies químicas presentes na descarga gasosa em função de suas intensidades ópticas e também a variação da intensidade de determinada espécie em função do tempo. O sistema foi montado a partir de um espectrômetro marca SPEX, modelo 1870, 600 linhas/mm, de resolução 0,2 Å acoplado a uma fotomultiplicadora RCA, modelo C31034A para a faixa de 2000 a 9000 Å, com máxima corrente admissível de 10^{-7} A. Para a monitoração dessa corrente utiliza-se um microamperímetro marca KEITHLEY, modelo 610-C que também fornece um sinal amplificado para o registrador gráfico.

Após a montagem o sistema foi calibrado com um laser de He-Ne marca SPECTRA PHYSICS, na frequência de 6328 Å, com potência de 500 μW.

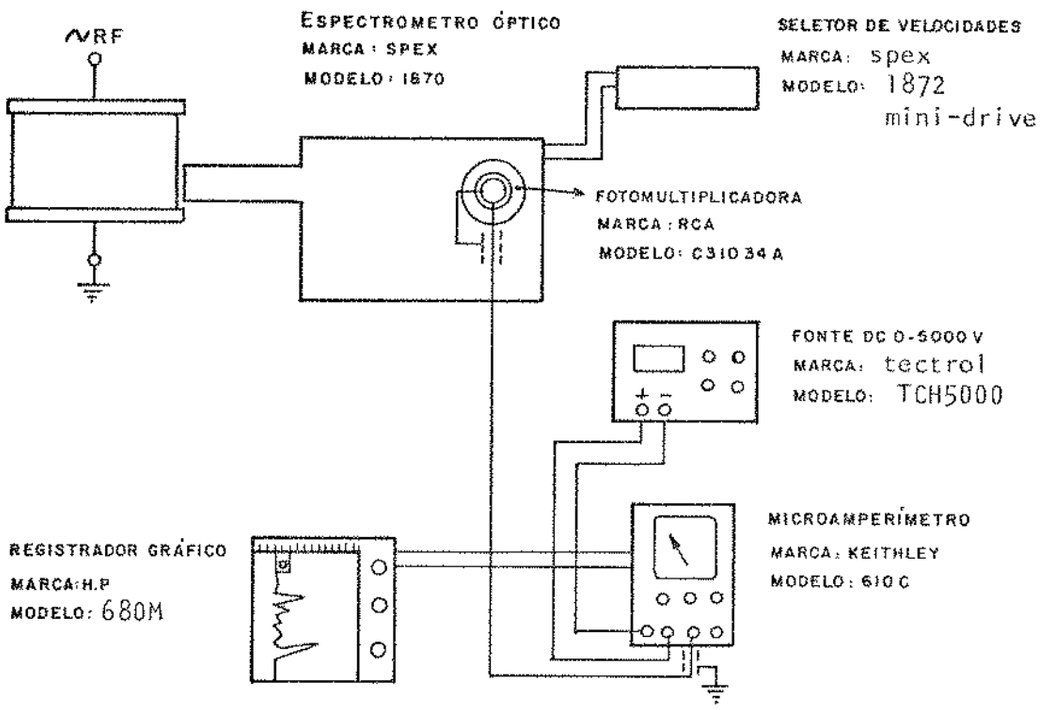


Fig. 2.32 - Instrumental eletrônico utilizado com o espectrômetro óptico.

2.3 - Sistemas para Diagnóstico dos Processos

Para avaliação dos reatores construídos, visando o seu emprego em microeletrônica, executou-se os processos de "etching" e "stripping" com os materiais descritos abaixo.

2.3.1 - Materiais Empregados

Para estudos do processo de "etching" utilizou-se:

1. Lâminas de silício de diversos tipos e diâmetros com óxidos de 8000 Å crescidos termicamente na temperatura de 1082°C em ambiente de vapor d'água. Sobre estes óxidos seguiu-se o processo fotolitográfico com µresiste 747 da KODAK, nas seguintes condições:

   - aplicação de fotoresiste negativo a 3500 RPM durante 30 segundos (e ≃ 8000 Å);

- secagem em estufa a 216°C durante 15 minutos.
- pré-recozimento em estufa a 80°C durante 30 minutos.
- mascaramento e exposição em luz U.V. durante 3 segundos.
- revelação durante 60 segundos.
- "rinse" durante 60 segundos.
- secagem em nitrogênio.
- pós-recozimento em estufa a 130°C durante 30 minutos.

A máscara utilizada (figura 2.33) com essas lâminas possui aberturas que variam de 20 μm até 2 μm.

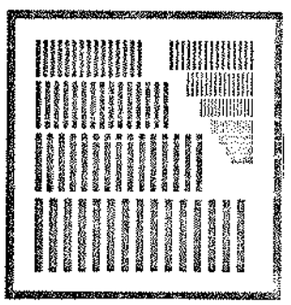


Fig. 2.33 - Máscara utilizada no processo fotolitográfico das lâminas de silício.

2. Lâminas de vidro de 25,4 x 50 mm sobre as quais foram feitos depósitos de TaN de 1000 a 2000 Å de espessura, pelo processo de "sputtering" reativo.

3. Lâminas de vidro e alumina de 25,4 x 25,4 mm sobre as quais depositou-se 1000 Å de TaN por "sputtering" reativo aplicando-se em seguida o processo fotolitográfico descrito anteriormente para a máscara da figura 2.34.

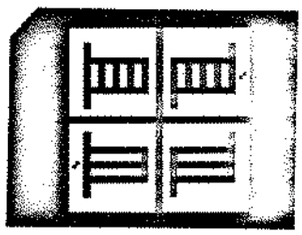


Fig. 2.34 - Máscara utilizada no processo fotolitográfico das lâminas de vidro e alumina.

Para estudos do processo de "stripping" utilizou-se lâminas de vidro (25,4 x 25,4 mm), alumina (25,4 x 25,4 mm) e silício (ϕ 50 mm) sobre as quais aplicou-se uma camada de 8000 Å de fotoresiste µR 747 utilizando-se do seguinte procedimento:

- aplicação de fotoresiste negativo a 3500 RPM durante 30 segundos.
- secagem em estufa a 216°C durante 15 minutos.
- exposição em luz U.V. durante 3 segundos.
- recozimento em estufa a 80°C durante 30 minutos.

2.3.2 - Equipamentos de Análise

A análise das lâminas processadas foram feitas utilizando-se dos seguintes equipamentos:

- Microscópio óptico marca BAUSCH AND LOMB para inspeção visual.
- Microsonda eletrônica marca CAMECA, modelo CAMEBAX, para análise de superfícies.
- Interferômetro óptico marca LEITZ para medidas de espessura.
- Microscópio eletrônico de varredura marca CAMBRIDGE para avaliação da definição do processo de "etching".

CAPÍTULO 3 - A FORMAÇÃO DE PLASMA E SEU DIAGNÓSTICO

3.1 - Introdução

O estudo da formação de plasma é de fundamental importância para o conhecimento das complexas reações químicas envolvidas durante o ataque de substratos com descargas gasosas. Não somente nos fornece uma ferramenta para o projeto de novos tipos de reatores mas também permite-nos o controle dos parâmetros envolvidos tais como a pressão, nível de potência, disposição dos substratos, temperaturas para melhoria das taxas de ataque, uniformidade de ataque, etc. Não pretendemos, neste capítulo, efetuar um estudo completo sobre os mecanismos envolvidos na formação de plasmas mas somente delinearmos os princípios que regem tais fenômenos. Para um estudo detalhado pode se recorrer às referências 17, 18, 19 e 20.

3.2 - Estudo da Formação de Plasmas em Reatores Cilíndricos

As colisões são as responsáveis pela transferência de energia de uma partícula para outra. Num gás em condições normais, todas as colisões são resultados da mobilidade térmica das partículas porém, se aplicarmos um campo elétrico sobre partículas carregadas, a força elétrica atuante ocasionará um aumento na sua aceleração e consequentemente um aumento em sua velocidade. O aumento de velocidade por sua vez implica no aumento da energia cinética das partículas. Se tivermos um elétron sujeito a um campo elétrico a força que sobre ele atua é:

$$\vec{F}_e = q_e \vec{E}$$

A 1ª lei de Newton permite-nos escrever:

$$\vec{F}_e = m_e \frac{d\vec{v}}{dt}$$

Para o equilíbrio:

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = q_e \vec{E} \qquad (3.1)$$

onde

m_e = massa do elétron

$\vec{v}$ = velocidade térmica do elétron

q_e = carga do elétron

$\vec{E}$ = intensidade do campo elétrico

Se considerarmos o elétron não isolado mas como parte de um sistema de partículas, o acréscimo de energia cinética dependerá não somente de sua velocidade, mas também da frequência com que ocorrem as colisões. Se um dado volume de gás contém n partículas em movimento aleatório, então, as colisões serão um fenômeno probabilístico sugerindo-nos que a energia cinética e a velocidade das partículas assumirão uma distribuição característica. Pode-se demonstrar (por exemplo, ref. 20) que essa distribuição obedece às leis de Maxwell se não tivermos agentes externos agindo sobre as partículas. Se um pequeno campo elétrico atuar sobre elas de modo a existir somente colisões elásticas, a distribuição de energia ou velocidade apresentará um formato semelhante à de Maxwell (figura 3.1). Esta distribuição é atribuída a Druyvesteyn. Uma conclusão importante que se pode retirar dessas distribuições é que a energia média dos elétrons expressa em termos da temperatura (T_e) é função somente da relação E/p, isto decorrendo do fato de que a frequência de colisão para transferência de momento (ν_m) possui uma dependência linear com a pressão:

$$KT_e = \frac{e^2 E_o^2 M_g}{6 m_e^2 \nu_m^2} \qquad (3.2)$$

onde ν_m é a frequência com que ocorrem colisões de transferência de energia e é dada pela expressão:

$$\nu_m = P_m \bar{v} p \qquad (3.3)$$

sendo

P_m = probabilidade de colisão para transferência de energia

$\bar{v}$ = velocidade média do elétron

p = pressão do gás.

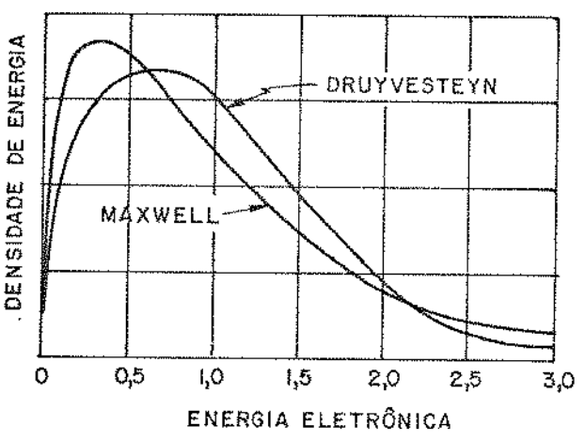


Fig. 3.1 - Distribuição de Maxwell e Druyvesteyn.

Como dito anteriormente, a distribuição de Druyvesteyn é aplicável quando a intensidade de campo elétrico for suficientemente baixa para causar somente colisões elásticas. Isto raramente ocorre em descargas gasosas. Examinando as soluções na presença de colisões inelásticas, Hollahan |21|, baseado num trabalho de Dreicer, demonstrou que a função de distribuição é muito próxima da Maxwelliana para relações E/p capazes de ionizar uma partícula.

A fração de transferência de energia $(2m_e/M)\bar{E}_c$ |22| entre colisões nos leva a classificá-las em elásticas, inelásticas, superelásticas e radiativas, sendo que nestes processos é costume definir-se uma probabilidade de ocorrência de um ou outro tipo de colisão já que são baseados em distribuições estatísticas de velocidade das partículas. No caso de interações entre elétrons e outras partículas, a probabilidade de colisão para transferência de energia (P_m) do elétron está associada ao caminho livre médio que este percorre entre

colisões sucessivas (ℓ_m). Pode-se demonstrar que ℓ_m é proporcional à pressão de gás do sistema e que estes parâmetros relacionam-se da seguinte maneira:

$$P_m = \frac{1}{p_o \ell_m} \tag{3.4}$$

onde p_o é a pressão reduzida do sistema dada por 273p/Tg sendo Tg a temperatura em graus Celsius do gás em questão e p a pressão do sistema.

A probabilidade de colisão também está relacionada com a secção transversal de choque da partícula que é determinada experimentalmente para diversos gases e diversos valores de energia da partícula [23]. Com a definição da probabilidade de colisão para transferência de momento (P_m) pode-se definir uma frequência de colisão para transferência de momento (ν_m), que depende da velocidade média das partículas, como sendo [24]:

$$\nu_m = P_m \bar{v} p_o \tag{3.5}$$

Deve-se ressaltar que as colisões não se efetuam somente entre elétrons e átomos, mas também entre todas as outras partículas do meio em análise. Mesmo em presença de elétrons com energia muito abaixo do potencial de ionização de um átomo ele pode se tornar ionizado em virtude do choque com outro átomo. A este exemplo seguem-se muitos outros que podem ser encontrados (por exemplo, ref. 25) porém, para facilidade, nossa análise é voltada somente à interação elétron-átomo ou elétron-molécula.

A quantidade de movimento média de um elétron é $m_e\vec{v}$. Se considerarmos, para simplificação, que o elétron transfere toda a sua quantidade de movimento por cada colisão, então a taxa média de transferência será $m_e\vec{v}\nu_m$. De acordo com Newton sabemos que a variação da quantidade de movimento de uma partícula é igual à somatória das forças atuantes sobre ela, então, para elétron, podemos escrever:

$$\vec{F}_i + \vec{F}_e = \frac{dm\vec{v}}{dt}$$

ou seja:

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} + q_e \vec{E} = m_e \vec{v} \nu_m \qquad (3.6)$$

Se considerarmos um campo elétrico alternado do tipo $\vec{E} = \vec{E}_o e^{-j\omega t}$ agindo sobre o elétron, a sua velocidade, como consequência, obedecerá a mesma lei e será:

$$\int d\vec{v} = -\frac{q_e}{m_e} \int \vec{E}_o e^{-j\omega t}\, dt + \nu_m \int v_o e^{-j\omega t}\, dt \ .$$

$$\vec{v} = \frac{q_e}{m_e j\omega} \vec{E} - \frac{\nu_m}{j\omega} \vec{v}$$

$$\vec{v}(j\omega + \nu_m) = \frac{q_e}{m_e} \vec{E}$$

$$\vec{v} = \frac{q_e}{m_e} \frac{1}{(j\omega + \nu_m)} \vec{E} \qquad (3.7)$$

Nesta expressão nota-se que a velocidade do elétron depende do campo elétrico aplicado e da pressão do sistema (através de ν_m) e a proporcionalidade $(q_e/m_e)(1/(j\omega+\nu_m))$ é denominada de mobilidade eletrônica (M_{be}). Para o nitrogênio, a mobilidade eletrônica é da ordem de 5.10^5 unidades M.K.S. |26|.

Por integração de (3.7) obtém-se o deslocamento do elétron no campo:

$$\vec{X} = \frac{q_e}{m_e j\omega (j\omega + \nu_m)} E_o e^{-j\omega t}$$

cuja amplitude de oscilação é obtida se retirarmos a parte real dessa expressão:

$$A = \frac{qE_o}{m_e \omega \sqrt{\omega^2 + \nu_m^2}} \qquad (3.8)$$

Essa amplitude será máxima quando a frequência de colisão (ν_m) for igual à frequência de oscilação (ω) do campo. Neste caso teremos:

$$A_{max} = \frac{q_e}{m_e} \frac{E_o}{\omega \nu_m \sqrt{2}}$$

ou em termos do valor r.m.s. do campo

$$A_{max} = \frac{q_e}{m_e} \frac{E_e}{\omega \nu_m} \tag{3.9}$$

Com a oscilação do elétron no campo elétrico, a sua energia cinética aumenta e parte dessa energia é transferida para outra partícula por colisão. Se, por exemplo, a energia cinética transferida for suficiente para ionizar um átomo ou molécula, haverá a liberação de um novo elétron que irá repetir o mesmo processo e, após um certo período, através de processos de recombinação, união, colisão com as paredes do recipiente e por difusão, as partículas carregadas serão perdidas |27|. Quando a geração de elétrons se tornar igual à taxa de perdas o processo de ionização se tornará autosuportado e uma descarga luminosa se formará e nesse instante dizemos que o gás atingiu a sua ruptura ("breakdown"). O estudo da ruptura gasosa devido a sua complexidade é normalmente efetuado através da fixação de limites, dentro dos quais um determinado processo de perdas é predominante. A conveniência para o estudo de um ou outro mecanismo controlador da ruptura gasosa se prende aos objetivos que se deseja alcançar. Para o nosso caso o mecanismo de controle por difusão é aquele que permite o estabelecimento de relações entre descarga gasosa e parâmetros de laboratório com maior facilidade.

Difusão é o processo na qual partículas se movem em um gás a partir de um lugar de alta concentração para um de baixa concentração. A difusão normal é atribuída à mobilidade térmica das partículas.

Próximo à ruptura gasosa a concentração de partículas carregadas é muito baixa e os elétrons e íons irão se difundir independentemente um do outro, já que possuem mobilidades diferentes em virtude de suas massas. Nesta condição a lei de Fick para difusão normal de partículas nos fornece:

$$\vec{\Gamma}_e = - D_e \vec{\nabla} n_e$$

$$\vec{\Gamma}_+ = - D_+ \vec{\nabla} n_+$$

onde

$\vec{\Gamma}$ = fluxo de corrente

D = coeficiente de difusão

$\vec{\nabla}_n$ = gradiente de concentração

Se ∂_n/∂_t for a taxa de variação da concentração de partículas devido a difusão e a quantidade de partículas que flui num dado volume for $-\vec{\nabla}\vec{\Gamma}$ (o sinal (-) indica que para n aumentar, $\vec{\Gamma}$ deve diminuir na direção do fluxo) então:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{\Gamma}$$

onde

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\Gamma} = \frac{\partial \vec{\Gamma}_x}{\partial x} + \frac{\partial \vec{\Gamma}_y}{\partial y} + \frac{\partial \vec{\Gamma}_z}{\partial z}$$

então

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla}(- D \vec{\nabla} n) = 0$$

Sabendo que $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}_n = \nabla^2 n$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \qquad (3.10)$$

Assumindo que a densidade de partículas varia segundo uma lei exponencial do tipo

$$n = n_o \, e^{-\nu_i t}$$

teremos:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \nu_i \, n_o \, e^{-\nu_i t} = - \nu_i \, n \qquad (3.11)$$

onde ν_i = frequência de ionização.

Considerando que o mecanismo de perdas de partículas é somente devido à difusão, elas deverão ser compensadas pela ionização e neste caso podemos escrever:

$$-\nu_i \, n_e = D_e \nabla^2 n_e \qquad \text{e,}$$

$$-\nu_i \, n_+ = D_+ \nabla^2 n_+$$

ou então:

$$D_e \nabla^2 n_e + \nu_i n_e = 0 \qquad (3.12)$$

$$D_+ \nabla^2 n_+ + \nu_i n_+ = 0 \qquad (3.13)$$

A resolução da equação (3.12) conforme apendice 1, depende da geometria do reator considerado, nos fornecendo a distribuição espacial da densidade eletrônica. Para o reator cilíndrico temos:

$$n_e = n_{e_o} \, J_o \left(\frac{2{,}4 \, r}{R} \right) \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right) \qquad (3.14)$$

onde

J_o = função de Bessel de ordem zero

R = raio do cilindro

L = comprimento do cilindro

Substituindo a solução (3.14) na equação (3.12) teremos:

$$\frac{\nu_i}{D_e} = \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

Em teoria de difusão a quantidade $(D_e/\nu_i)^2$ é definida como comprimento característico de difusão Λ, portanto:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{\nu_i}{D_e} = \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \qquad (3.15)$$

onde o termo $(2,4/R)^2$ descreve a difusão para as paredes do reator e $(\pi/L)^2$ a difusão para as bases do reator cilindrico.

De maneira análoga pode-se encontrar a distribuição espacial da densidade de íons obtendo finalmente a relação:

$$n_+ = \frac{D_e}{D_+} n_e \qquad (3.16)$$

A equação (3.16) nos mostra que a concentração de íons é muito maior que a dos elétrons devido à diferença dos coeficientes de difusão $(D_e > D_i)$ e portanto o gás ionizado não pode ser considerado como plasma (capítulo 1).

Após o estabelecimento da ruptura gasosa, a concentração de íons e elétrons aumenta consideravelmente ($\sim 10^{10} - 10^{12}/cm^3$) e eles tendem a difundir em direção às paredes do reator. Como os elétrons possuem uma velocidade muito maior do que os íons eles tenderão a difundir rapidamente para as paredes, deixando, portanto, um excesso de cargas positivas produzindo um campo elétrico de efeito significativo. Essa carga espacial exercerá uma força de modo a aumentar a velocidade do íon e retardar a do elétron de tal maneira que no equilíbrio, os íons e elétrons se difundirão juntos. Tal processo é denominado de difusão ambipolar.

Pode-se demonstrar [28] que o coeficiente de difusão ambipolar quando $T_e >> T_i$ é dado pela expressão:

$$D_a = \frac{D_e}{(1 + M_{be}/M_{bi})} \qquad (3.17)$$

onde

D_a = coeficiente de difusão ambipolar

D_e = coeficiente de difusão dos elétrons

M_{be}, M_{bi} = mobilidade dos elétrons e íons

A distribuição das partículas assumirá a mesma forma das expressões (3.12) e (3.12) só que o coeficiente de difusão é agora D_a.

Como algumas partículas geradas no corpo do gás são destruídas pelas colisões com as paredes do recipiente, isto nos leva a crer que ocorrerão variações radiais na densidade das partículas carregadas significando que a descarga gasosa não pode ser considerada como plasma em todo o volume do reator. É comum portanto definir-se um comprimento característico onde ocorre o efeito de blindagem dos íons positivos para que o gás ionizado seja chamado de plasma. Este é denominado de comprimento de Debye. Como critério, o comprimento de Debye (λ_D) deve ser muito menor que o comprimento característico de difusão (Λ). Para o nosso caso λ_D é da ordem de 10^{-2} cm.

Como dito anteriormente, para estudo da descarga gasosa devemos definir uma região onde a teoria de difusão é válida, levando-se em conta parâmetros de laboratório como a pressão de gás, a frequência do campo elétrico e a geometria do sistema. Para tanto é conveniente |29| que agrupemos a pressão (p) com o comprimento de onda do campo de R.F. (λ) e com o comprimento característico de difusão (Λ).

Em gráficos $p\lambda$ x $p\Lambda$ a região onde a teoria de difusão se aplica para o estudo da ruptura gasosa, é definida por 3 limites: o limite do campo uniforme, do caminho livre médio e o da amplitude de oscilação (figura 3.2).

No estudo das equações que regem a difusão dos elétrons, assume-se implicitamente que o campo elétrico aplicado é uniforme. Em baixas e médias frequências as medidas experimentais são feitas em reatores, cujas dimensões são muito menores que o comprimento de onda da potência aplicada, não acarretando portanto, ondas estacionárias em seu interior, o que levaria a desuniformidades no campo elétrico. Em altas frequências (microondas) o tamanho do reator é de

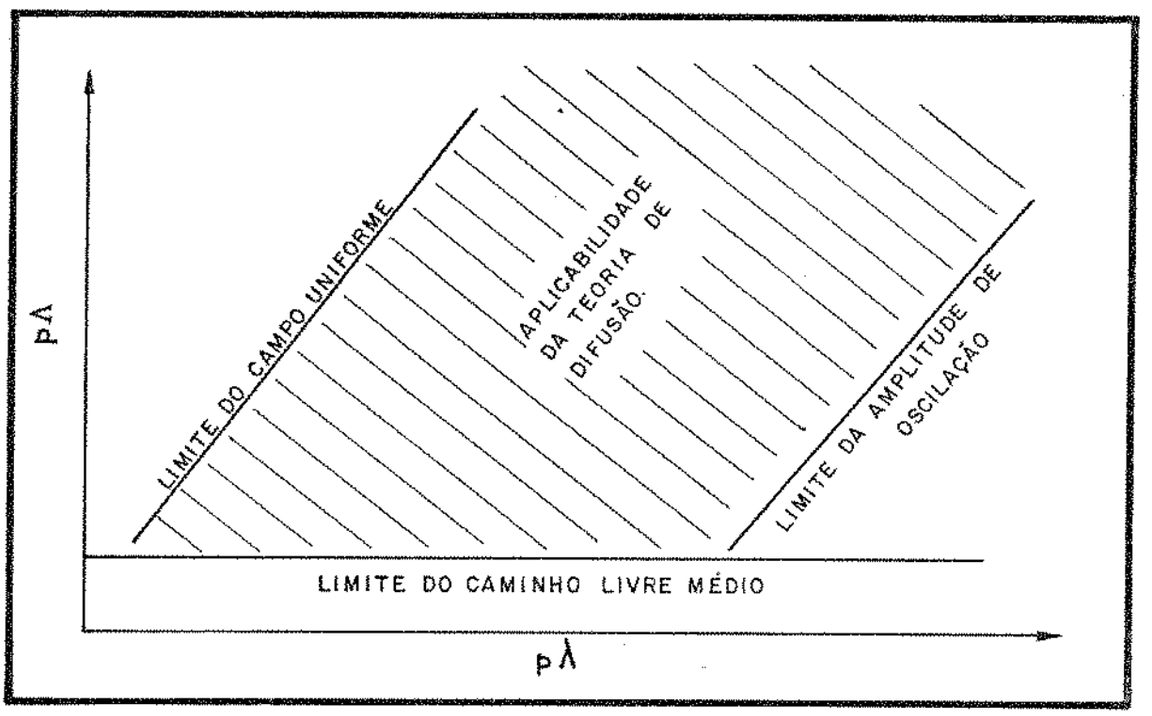


Fig. 3.2 - Região de aplicabilidade da teoria de difusão.

grande importância, já que normalmente eles serão muito maiores que o comprimento de onda da potência aplicada; portanto, um compromisso deve ser mantido entre o comprimento do reator e da onda incidente, para que o campo uniforme seja considerado uniforme. Isto é feito impondo-se um comprimento de reator capaz de conter meio comprimento de onda estacionária, ou seja $L = \lambda/2$. Sendo um reator cilíndrico, L é a distância que separa os eletrodos.

Pela equação (3.15) podemos escrever:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

ou

$$L = \pi\Lambda \tag{3.19}$$

No limite tem-se:

$$\lambda = 2\pi\Lambda \tag{3.20}$$

Multiplicando-se por p, tem-se:

$$p\lambda = 2\pi p\Lambda \tag{3.21}$$

que é o limite do campo uniforme, em variáveis apropriadas, para altas frequências.

Se o caminho livre médio dos elétrons para transferência de energia (ℓ_m) for comparável ao tamanho do reator, novamente as perdas eletrônicas não serão somente por difusão. Como ℓ_m depende também da geometria do reator, pode-se relacioná-lo com o comprimento característico de difusão do sistema (Λ). No caso limite pode-se impor $\ell_m = \Lambda$. Com a expressão (3.4) obtém-se:

$$P_m = \frac{1}{\Lambda p}$$

ou

$$p\Lambda = \frac{1}{P_m} \tag{3.22}$$

que define o limite para o caminho livre médio dos elétrons nos gráficos $p\lambda \times p\Lambda$.

A amplitude máxima de oscilação dos elétrons dada pela equação (3.9) deve ser inferior à separação entre os eletrodos (L), considerando um reator cilíndrico capacitivo, conforme dito anteriormente. Para se manter dentro dos limites do reator, pode-se impor $A_{max} = L/2$. Para se colocar a equação (3.9) em termos de variáveis apropriadas para um gráfico $p\lambda$ x $p\Lambda$ procede-se do seguinte modo: sendo $\omega = 2\pi(c/\lambda)$ e $\nu_m = P_m vp$ para o limite, a equação (3.9) ficará:

$$\frac{L}{2} = \frac{q_e}{m_e} \cdot \frac{\lambda}{2\pi c P_m v p} E_e$$

rearranjando temos:

$$\frac{pL}{\lambda} = \frac{q_e}{m_e} \cdot \frac{1}{\pi c P_m v} E_e$$

Multiplicando-se a expressão por p:

$$\frac{ppL}{\lambda} = \frac{q_e}{m_e} \cdot \frac{p}{\pi c P_m v} \cdot E_e$$

ou

$$\frac{1}{p\lambda} = \frac{q_e}{m_e} \cdot \frac{1}{\pi c P_m v pL} \cdot \frac{E_e}{p}$$

invertendo temos:

$$p\lambda = \frac{m_e}{q_e} \pi c P_m v \frac{pL}{(E_e/p)} \qquad (3.23)$$

sendo

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

tem-se

$$L = \pi\Lambda$$

Substituindo na expressão (3.23) tem-se:

$$p\lambda = \left(\frac{m_e}{q_e} \pi^2 c P_m v\right) \frac{p\Lambda}{(E_e/p)} \qquad (3.24)$$

que é o limite para a amplitude de oscilação nos gráficos $p\lambda$ x $p\Lambda$. Se no movimento dos elétrons a oscilação ultrapassar o limite imposto, Gill e von Engel [30] demonstraram que a ruptura do gás é controlada pela mobilidade dos íons positivos e não mais pela difusão dos elétrons, dependendo também do tipo de material das paredes do reator e do tipo de gás.

Tendo encontrado os limites para as condições experimentais, na qual a teoria de difusão dos elétrons pode adequadamente explicar o comportamento da ruptura gasosa, pode-se verificar qual a influência da pressão no processo

de ruptura.

Na região de alta pressão, para uma dada frequência ω do campo elétrico, as partículas sofrerão muitas colisões por oscilação, isto é, como o número de partículas é muito grande o caminho livre médio dos elétrons será pequeno e consequentemente a frequência de colisão para transferência de momento será grande (equação 3.5), ocorrendo portanto que $\nu_m >> \omega$. Nesta condição a potência absorvida do campo elétrico pelos elétrons será dissipada em colisões elásticas com as moléculas.

A potência que o elétron absorve do campo elétrico pode ser escrita como:

$$P = q \vec{E} \vec{v}$$

onde

q = carga do elétron

$\vec{E}$ = intensidade de campo elétrico

$\vec{v}$ = velocidade média do elétron

Sendo que a velocidade média dos elétrons é dada pela expressão (3.7) podemos escrever na direção do campo que:

$$P = \frac{q^2 E^2}{m_e (j\omega + \nu_m)} \tag{3.25}$$

tomando-se a parte real de (3.25) teremos:

$$P = \frac{q^2 E^2}{m_e \nu_m} \left(\frac{\nu_m^2}{\nu_m^2 + \omega^2} \right) \tag{3.26}$$

Considerando $\nu_m >> \omega$ o termo entre parenteses da expressão (3.26) se reduz a 1, portanto

$$P = \frac{q^2 E^2}{m_e \nu_m}$$

A energia recebida pelo campo é balanceada com a energia transmitida pelos choques:

$$m_e v \nu_m = \frac{q^2 E^2}{m_e \nu_m}$$

$$m_e v = \text{energia/colisão} = \frac{q^2 E^2}{m_e \nu_m^2} \tag{3.27}$$

Sabendo-se que a fração de energia transferida para as moléculas é dada por $(2m_e/M_g)\overline{E_c}$ teremos:

$$\frac{q^2 E^2}{m_e \nu_m^2} = \frac{2m_e}{M_g}\ \overline{E_c} \tag{3.28}$$

A partir dessa expressão podemos determinar o campo elétrico quando ocorrer $\nu_m >> \omega$:

$$E = \nu_m \left(\frac{m_e}{q} \cdot \frac{2m_e}{M_g} \right)^{1/2} \overline{E_c}\ \left(\frac{V}{m} \right) \tag{3.29}$$

Na região de baixa pressão, como o número de partículas é muito pequeno, os elétrons irão sofrer muitas oscilações antes do choque com as moléculas ocorrendo portanto que a frequência de colisão será muito menor que a frequência do campo ($\nu_m << \omega$). Com o grande número de oscilações elétrons poderão adquirir suficiente energia para sofrerem colisões inelásticas com o gás, tornando-o ionizado. Neste caso, a energia fornecida pelo campo elétrico deve ser maior ou igual do que a energia de ionização das moléculas $q_e v_i$, onde v_i é o potencial de ionização do gás. Procedendo de maneira análoga a anterior pode-se encontrar uma expressão para o campo elétrico necessário para a ruptura gasosa quando $\nu_m << \omega$.

$$P = q_e\ E_{ci}\ \nu_i$$

ou

$$\nu_i = \frac{P}{q_e E_{ci}}$$

Utilizando-se da expressão (3.26) teremos:

$$\nu_i = \frac{q_e E^2}{m_e E_{ci}} \left(\frac{\nu_m}{\nu_m^2 + \omega^2} \right)$$

sendo $\omega >> \nu_m$ então:

$$\nu_i = \frac{q_e E^2 \nu_m}{m_e E_{ci} \omega^2} \tag{3.30}$$

Sabendo-se que na ruptura gasosa $\nu_i = D/\Lambda^2$ e $D = \ell v/3$, então:

$$\nu_i = \frac{\ell v}{3\Lambda^2} = \frac{\ell v}{3\Lambda^2} \cdot \frac{v}{v} = \frac{\ell v^2}{3\Lambda^2 v} \tag{3.31}$$

Substituindo-se (3.31) em (3.30) tem-se:

$$\frac{\ell v^2}{3\Lambda^2 v} = \frac{q_e E^2 \nu_m}{m_e E_{ci}} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi^2 c^2} \tag{3.32}$$

onde o termo $\lambda^2/4\pi^2c^2 = 1/\omega^2$.

Sabendo-se que a energia cinética média de um elétron é:

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_e v^2}{q_e} \qquad (\overline{E_c} \text{ em V})$$

e fazendo-se as devidas substituições em (3.32), teremos:

$$\frac{\ell 2e \overline{E_c}}{3\Lambda^2 v} = \frac{q_e E^2 \nu_m \lambda^2}{E_{ci} 4\pi^2 c^2}$$

finalmente o campo elétrico será:

$$E = \frac{2\pi c}{\Lambda\lambda\nu_m}\sqrt{\frac{2}{3}\overline{E_c}\,E_{ci}}\qquad\left(\frac{V}{m}\right) \tag{3.33}$$

Podemos também determinar nos gráficos $p\lambda$ x $p\Lambda$ a transição entre "muitas oscilações por colisão" e "muitas colisões por oscilação" fazendo $\nu_m = \omega$. Sabendo-se que $\omega = 2\pi c/\lambda$ e utilizando-se da expressão (3.5) teremos:

$$2\pi\frac{c}{\lambda} = P_m v_p$$

ou

$$p\lambda = \frac{2\pi c}{P_m v} \tag{3.34}$$

Quando $\nu_m = \omega$ sabemos pela expressão (3.9) que a amplitude de oscilação dos elétrons é máxima e o máximo de energia é adquirida permitindo que ocorram colisões inelásticas. Este é, portanto, o ponto ótimo para a ruptura gasosa. Podemos para gráficos $p\lambda$ x $p\Lambda$ calcular a pressão para qual a ruptura gasosa ocorre com maior facilidade se igualarmos as expressões (3.29) e (3.33).

3.3 - Limites da Teoria de Difusão para o Nitrogênio

Para estudarmos em termos de laboratório o exposto no ítem 3.2 traçou-se um gráfico de $p\lambda$ vs $p\Lambda$ para o nitrogênio. Tal estudo pode ser extendido a qualquer gás desde que se conheça alguns dados essenciais fornecidos por tabelas apropriadas.

A probabilidade de colisão para transferência de energia dos elétrons (P_m) não é constante pois depende da sua energia cinética média. Sabemos que o potencial de ionização do N_2 é 14,5 eV; assumindo que os elétrons possuam 1/3 da energia de ionização [31], encontramos $P_m \cong 40\ (cm.Torr)^{-1}$ para 4,83 eV. Nesta condição podemos calcular a sua velocidade média através da expressão da energia cinética:

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m_e \overline{v}_e^2$$

$$\overline{v}_e = \sqrt{\frac{2\overline{E_c}}{m_e}}$$

sendo:

$$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\overline{E_c} = 4,83 \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ joules}$$

teremos:

$$v_e = 1,3 \times 10^{8} \text{ cm/s}$$

Conhecendo-se a velocidade média dos elétrons pode-se calcular a sua frequência de colisão através da expressão (3.5) encontrando:

$$\nu_m = 5,2 \times 10^{9} \; p \quad (\text{Torr.s})^{-1}$$

A transição da frequência de colisão é encontrada utilizando-se da expressão (3.34) para:

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$
$$P_m = 40 \; (\text{cm.Torr})^{-1}$$
$$v_e = 1,3 \times 10^{8} \text{ cm/s}$$

Neste caso teremos $p\lambda = 36$ cmTorr; sendo a frequência de operação 13,56 MHz o comprimento de onda (λ) será igual a 22,1m. Neste caso teremos:

$$p = 0,16 \text{ Torr} = 16 \; \mu\text{m}$$

As pressões acima desse valor serão consideradas na região de alta pressão e

nesse caso o campo elétrico para a ruptura gasosa é dado pela expressão (3.29) para:

$$\nu_m = 5{,}2 \times 10^9 \; p$$

$$m_e = 9{,}1 \times 10^{-31} \; kg$$

$$q_e = 1{,}6 \times 10^{-19} \; C$$

$$M_g = \frac{6{,}02 \times 10^{23}}{28} = 4{,}65 \times 10^{-26} \; Kg$$

$$\overline{E_c} = 4{,}83 \; eV$$

Portanto:

$$E = 1{,}7 \; p \quad (V/cm)$$

Para a região de baixas pressões, se calcularmos o campo elétrico através da expressão (3.33) encontramos:

$$E = \frac{247}{A\lambda p} \quad (V/cm)$$

Sendo que o comprimento de onda (22,1m) é muito maior do que as dimensões do nosso reator, o campo elétrico pode ser considerado uniforme em seu interior conforme mostrado no ítem 3.2, não existindo, portanto, uma região limite.

Para o limite do caminho livre médio dos elétrons a expressão (3.22) nos fornece:

$$pA = \frac{1}{40} \quad \text{ou}$$

$$pA = 2{,}5 \times 10^{-2} \; (cm.Torr)$$

Utilizando-se da expressão (3.24) encontramos o limite da amplitude de oscilação para:

$c = 3 \times 10^{10}$ cm/s

$q_e = 1,6 \times 10^{-19}$ C

$v_e = 1,3 \times 10^{8}$ cm/s

$m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg

$P_m = 40$ (cm.Torr)$^{-1}$

$E_e/p = 1,7$ (V/cm)

Nestas condições teremos:

$$p\lambda = 5,14 \times 10^{5}\ p\Lambda$$

A condição ótima para a ruptura gasosa, conforme explicado no ítem anterior será:

$$\frac{247}{\Lambda\lambda p} = 1,7\ p \qquad \text{ou}$$

$$p\lambda = \frac{145,3}{p\Lambda}$$

Resumindo:

Limite do caminho livre médio: $p\Lambda = 2,5 \times 10^{-2}$ (cm.Torr)

Limite da amplitude de oscilação: $p\lambda = 5,14 \times 10^{5}\ p\Lambda$

Transição frequência de colisão: $p\lambda = 36$ (cm.Torr)

Condição de ótima ruptura gasosa: $p\lambda = 145,3/p\Lambda$

Com estas expressões montou-se o gráfico da figura 3.3 que é válido para o N_2 sob um campo elétrico alternado de médias frequências.

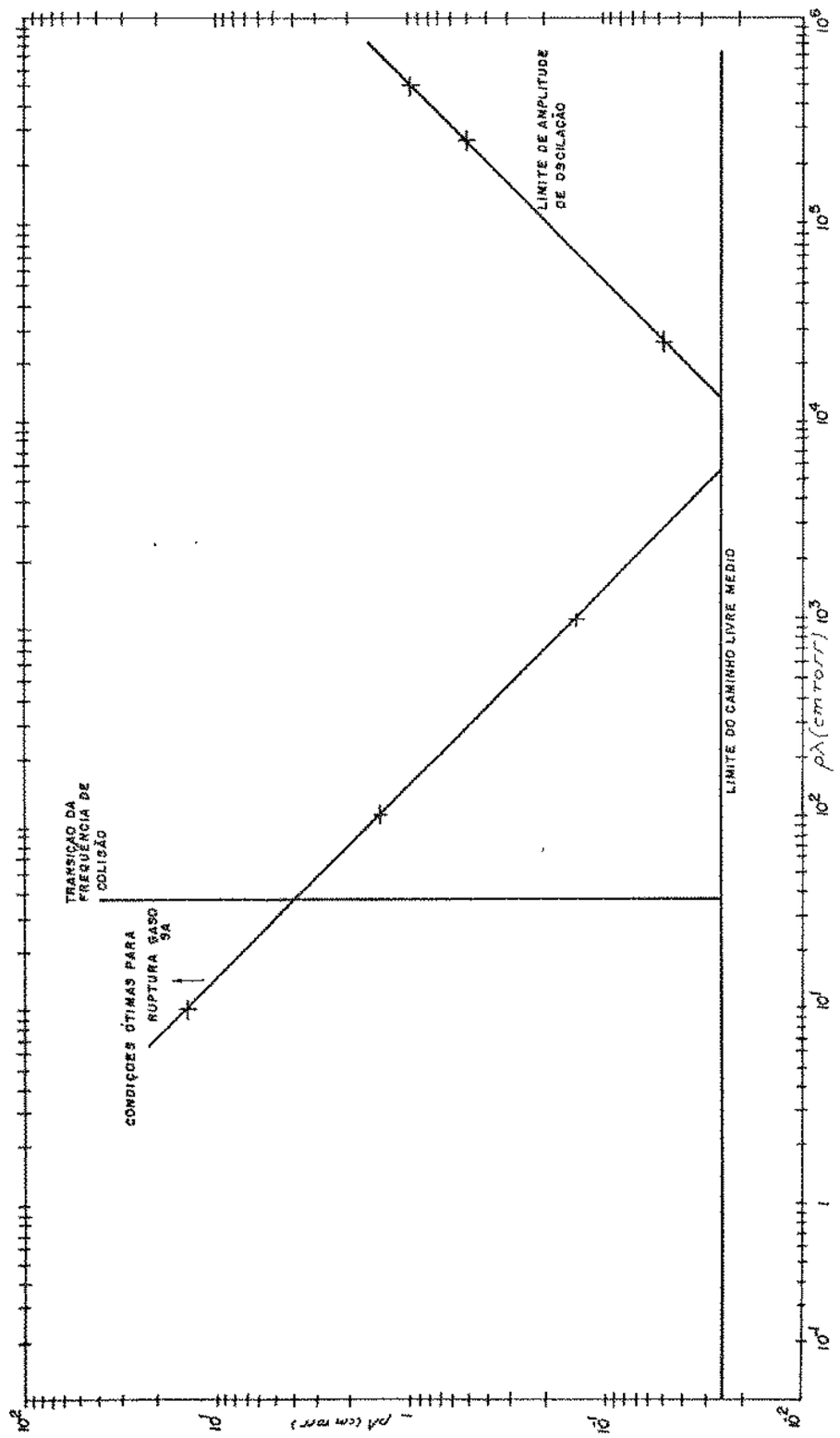


Fig. 3.3 - Limites da validade da teoria de difusão para o N_2 submetido a médias frequências.

3.4 - Reator Cilíndrico com Solenóide - Estudo Qualitativo

Sabemos que um solenóide submetido a uma diferença de potencial gerará um campo magnético. Se uma partícula carregada for colocada em seu interior a força sobre ela exercida será $q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ e inúmeros fenômenos podem surgir |32|. Pela expressão acima podemos verificar que uma componente de força é paralela à intensidade de campo $\vec{E}$, enquanto que a outra devido ao campo magnético é perpendicular à velocidade $\vec{v}$ e ao vetor indução magnético $\vec{B}$. Pode-se demonstrar |33| que a velocidade dos elétrons na direção paralela às linhas de força do campo magnético não é afetada pela presença do campo e a componente perpendicular a $\vec{B}$ produzirá rotação nas partículas, caracterizando a frequência de giro ou ciclotrônica que, combinada com o campo elétrico, fará com que as partículas executem movimentos helicoidais aumentando portanto o caminho percorrido, dando condições para que elas sofram um número maior de colisões do que se somente o campo elétrico estivesse aplicado. Esse efeito, segundo Howatson |34|, pode ser considerado como um aumento de pressão em sistemas que só contenham campo elétrico. Utilizando este argumento não consideraremos em nosso estudo a influência do campo $\vec{B}$, já que além de possuir um baixo valor não alterará significantemente os resultados, uma vez que não se pretende fazer um estudo teórico rigoroso como dito no ítem 3.1.

Na configuração geométrica dos reatores cilíndricos, quando submetidos a um campo de R.F., duas componentes do campo elétrico aparecem: a componente axial $\vec{E}_z$ e a azimutal $\vec{E}_\theta$. Sem descarga gasosa, a intensidade relativa dessas componentes pode ser facilmente encontrada, considerando-se que o campo criado é devido à diferença de potencial entre dois pontos da bobina. A relação entre as duas componentes do campo induzido é dado por |35|:

$$\frac{E_Z}{E_\theta} = \frac{2\pi R^2 N}{Lr} \qquad (3.35)$$

onde R é o raio da bobina, r é a distância radial a partir do eixo, L o comprimento total e N é o número de voltas da bobina (figura 3.4).

Para uma dada bobina podemos concluir, pela equação (3.35) que a componente axial é muito mais intensa do que a azimutal e que a relação E_Z/E_θ aumenta à medida que aumentamos o diâmetro do reator, uma vez que a bobina é enrolada sobre a superfície externa deste.

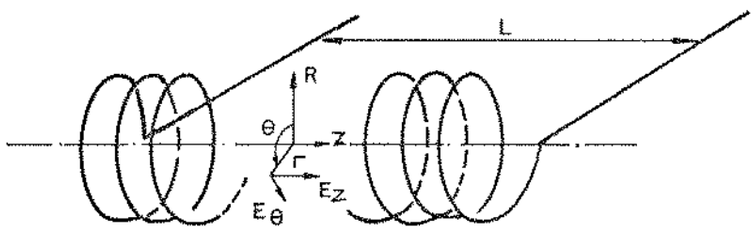


Fig. 3.4 - Parâmetros para a bobina de R.F.

Para nossos reatores pode-se esboçar um gráfico onde encontramos a relação entre os campos elétricos (figura 3.5). Esses reatores de pyrex, com diâmetros 10,1 e 15,2 cm, respectivamente, foram enrolados com bobinas de cobre de diâmetro 1/4" com as seguintes características: L = 10cm, N = 7 voltas.

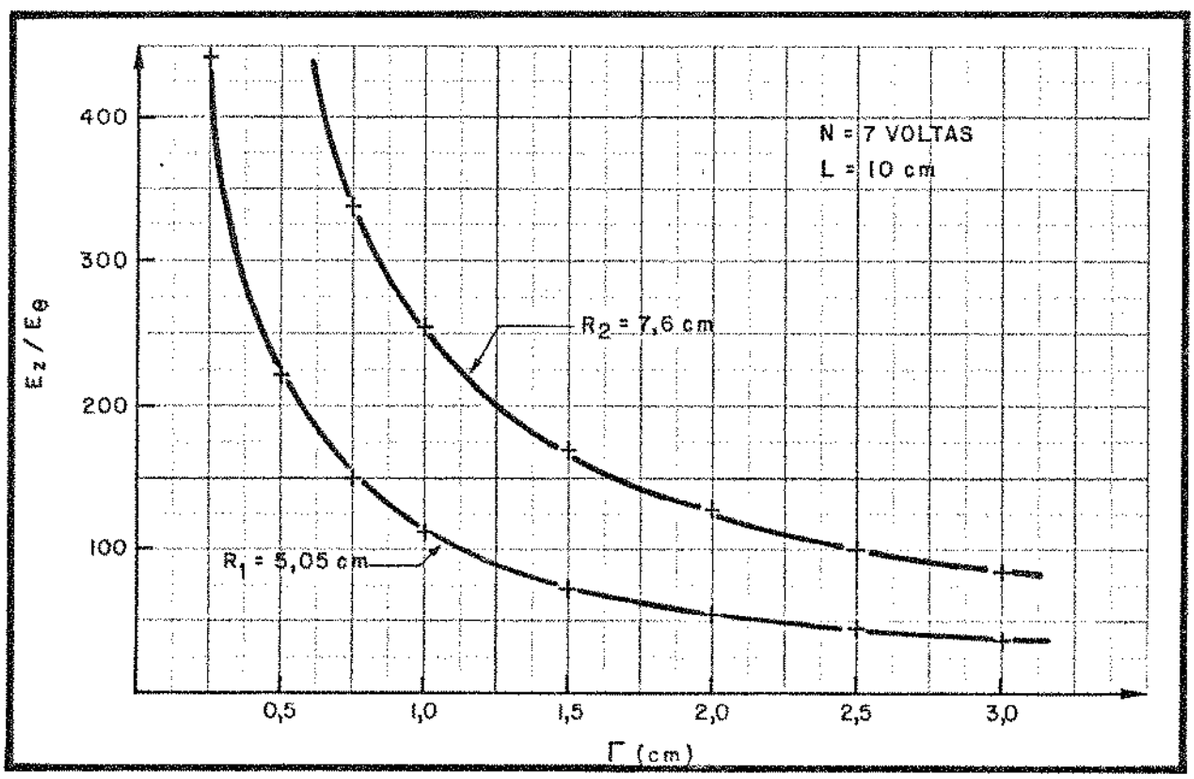


Fig. 3.5 - Relação entre E_z e E_0 para reatores cilíndricos do texto, antes da ruptura do gás.

Podemos então concluir que a componente axial do campo elétrico é a dominante na ruptura do gás, já que ela é muito mais intensa do que a componente azimutal.

Consideramos então, para efeito da modelagem da descarga gasosa, que este reator é equivalente ao reator planar (figura 3.6) sendo válida a teoria desenvolvida no ítem 3.2.

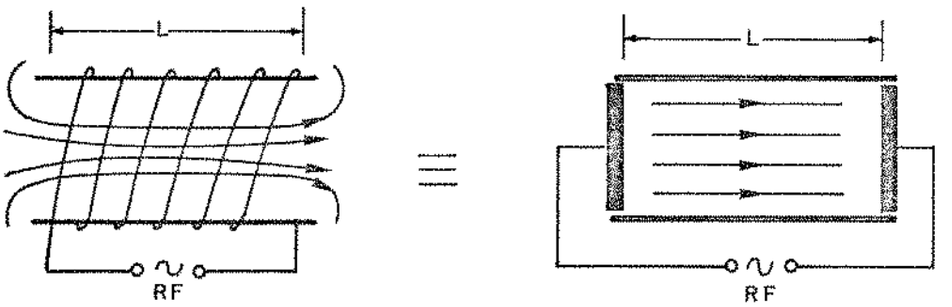
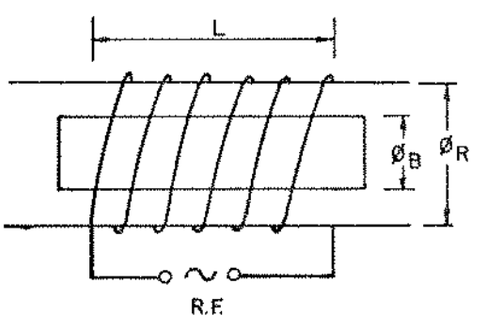


Fig. 3.6 - Equivalência do reator cilíndrico indutivo.

Em sistemas de reações que utilizam plasma para processamento de semicondutores, como nos propomos, é comum a utilização de uma blindagem eletrostática (capítulo 2). Utilizando-se da montagem indicada na figura 3.7 para reator e blindagem de aço inox descritos no capítulo anterior, algumas observações puderam ser feitas com o N_2.



BOBINA
N = 5 Voltas
Ø = 1/4"
L = 10 cm
Mat.: Cobre

REATOR
ØR = 10,1 cm
Mat.: Pirex

BLINDAGEM -
$Ø_B$ = 5,5 cm
L = 20 cm
Mat.: Aço Inox

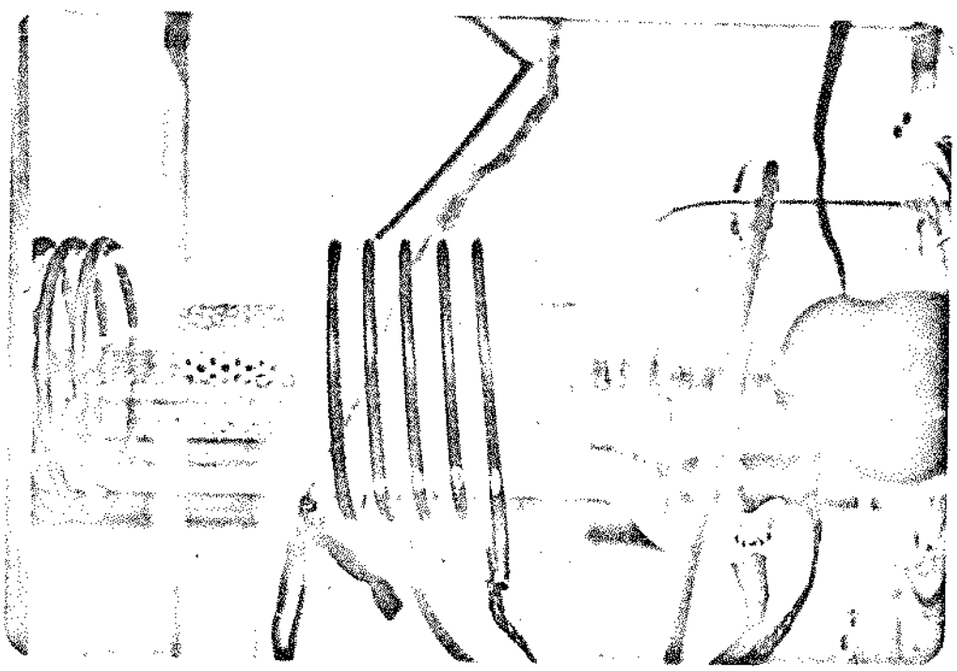
Fig. 3.7 - Montagem para as experiências com a blindagem.

Aplicando-se uma potência de R.F. de 80W, para uma pressão de N_2 de 400 μm notou-se que a região de descarga gasosa não possuía uniformidade já que a intensidade luminosa (rosa) apresentou-se mais acentuada nos extremos da bobina (figura 3.8). Variando-se a pressão até 2000 μm o efeito observado foi a maior penetração da região de plasma nos furos da blindagem e uma pequena expansão da região de alta intensidade .

Pelo apresentado, torna-se evidente o efeito da redistribuição do campo elétrico no interior do reator. Como a blindagem de inox é mantida flutuante em relação ao potencial de R.F. aplicado, ela se comporta como um curto-circuito para o campo elétrico ocasionando uma intensidade de campo na região central muito pequena. Devido a essa baixa intensidade de campo, o fornecimento de energia é insuficiente para que ocorra a ruptura gasosa (figura 3.9).

Ao variarmos a potência de R.F. até 200W o único efeito observado foi a intensificação da descarga sem que a região de plasma se expandisse.

Do ponto de vista da aplicação, este efeito observado é indesejável, uma vez que a região de descarga luminosa não é uniforme.



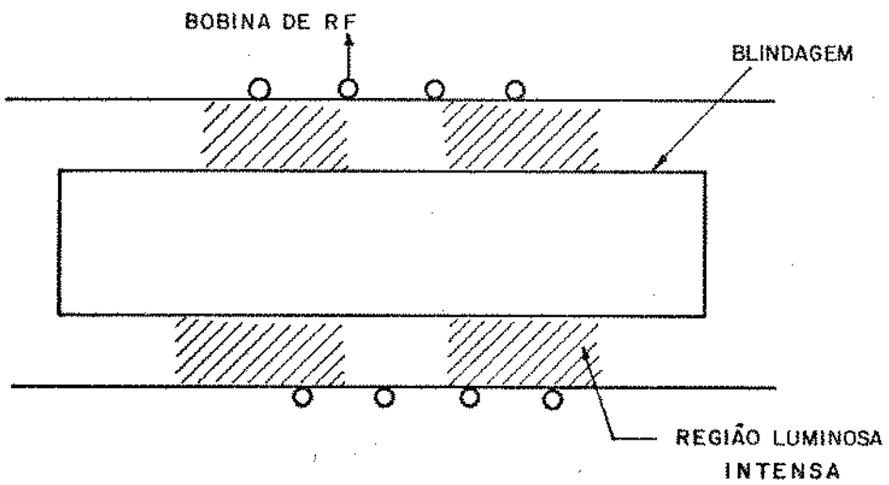


Fig. 3.8 - Abertura da descarga luminosa nas condições de p = 400 μm e P_{RF} = 100W, gás: N_2.

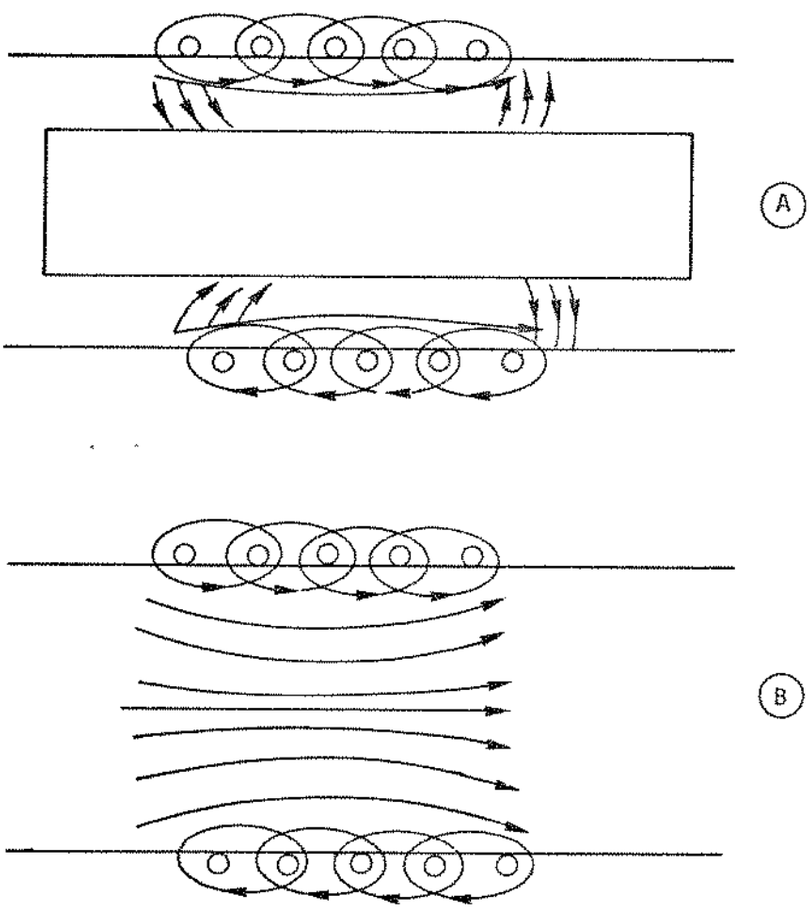


Fig. 3.9 - Linhas de campo elétrico no reator. a) Com blindagem; b) Sem blindagem.

Para se contornar o problema, tentou-se seccionar a bobina em diversas partes com a finalidade de obtermos uma região luminosa mais uniforme, isto é, diminuirmos a região de baixa intensidade de campo elétrico. Pode-se observar na figura (3.10) o que resultou com dois e três indutores.

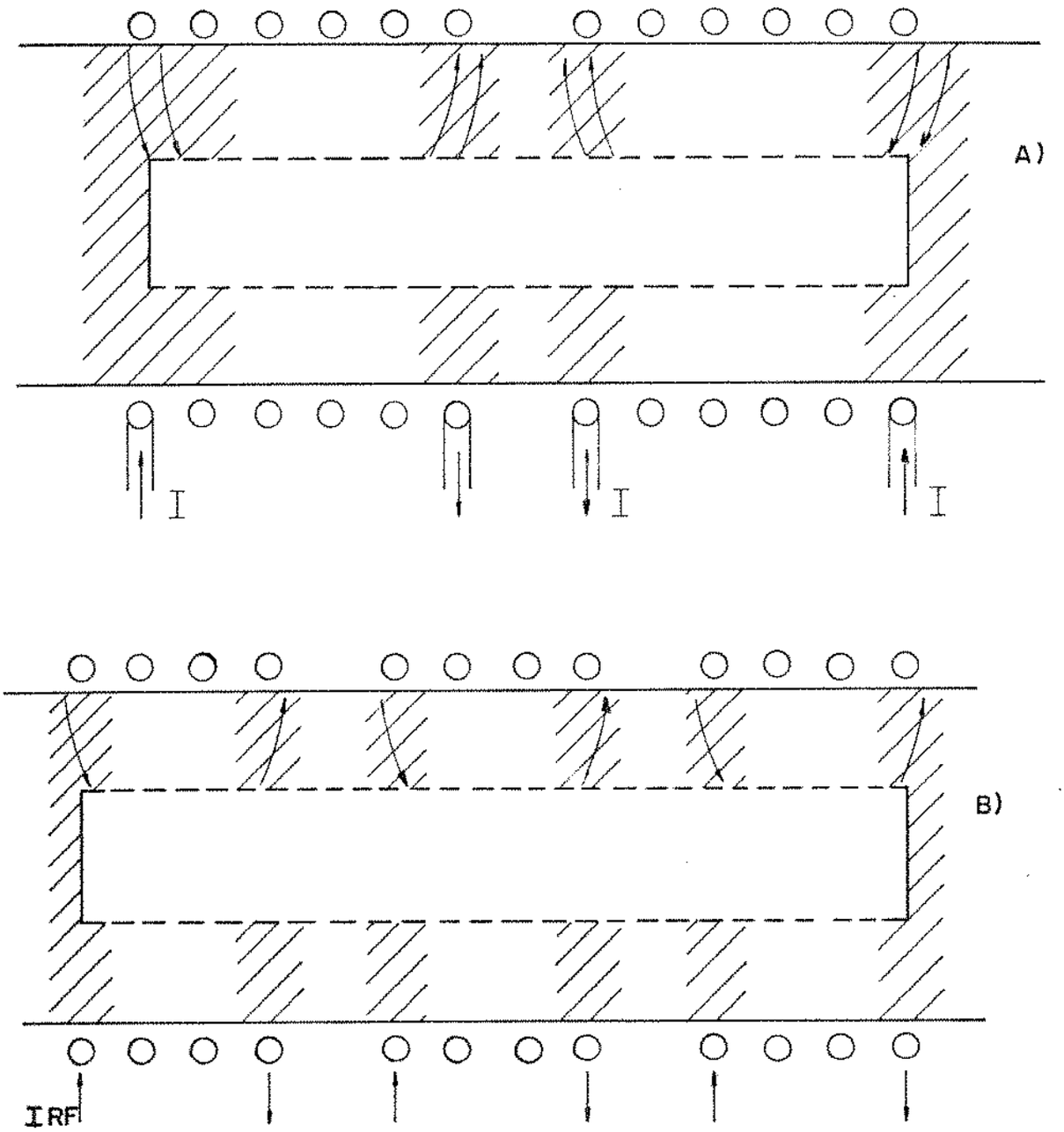


Fig. 3.10 - A formação da descarga gasosa. a) Dois indutores; b) Três indutores.

Com a nova configuração de mais de um indutor surgiu outra variação que pode mudar a forma da descarga luminosa, isto é, a conexão externa entre os indutores. No caso de um par de indutores as ligações podem ser efetuadas de três maneiras:

1. paralela com mesmo sentido de corrente,

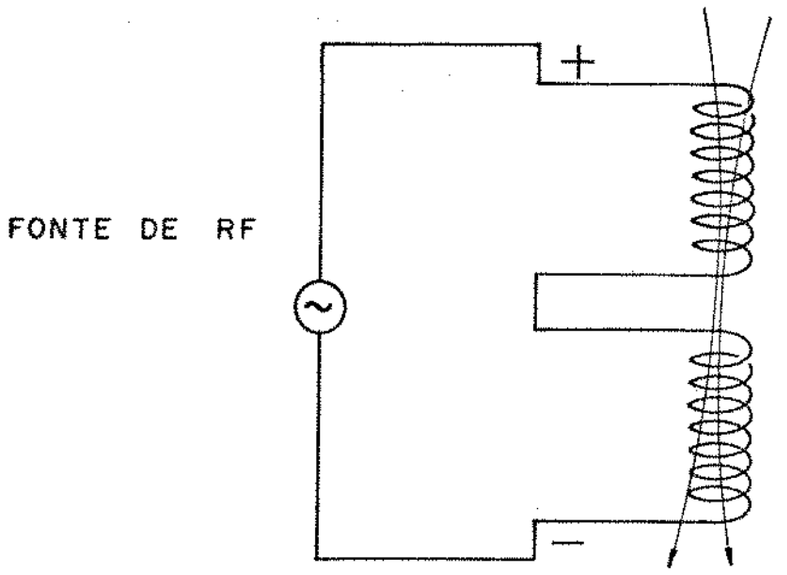
2. paralela com sentido oposto,

3. série.

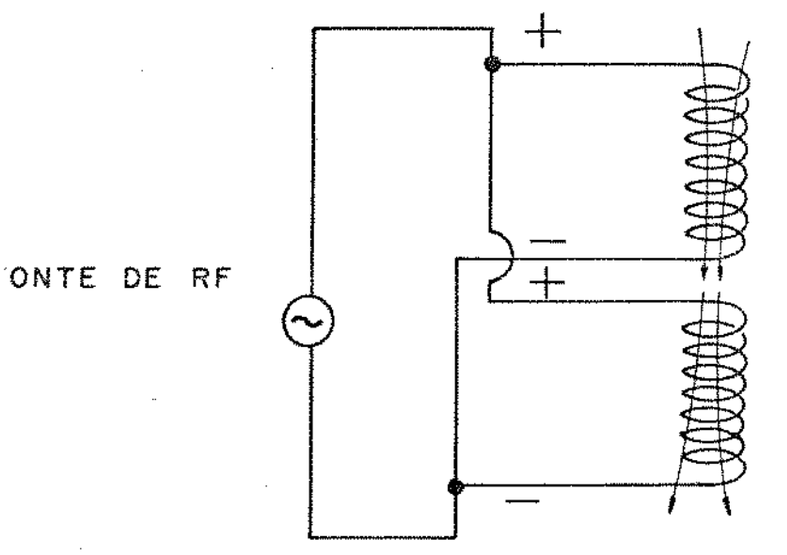
Estas montagems e as respectivas linhas de campo estão mostradas na figura 3.11.

Neste ponto é necessário descrevermos o circuito de acoplamento usado entre o gerador de R.F. e a câmara de reações. O circuito ilustrado na figura 2.3 do cap. 2, permite-nos efetuar o casamento de impedância numa faixa razoavelmente grande, uma vez que além do ajuste dos capacitores, podemos também ajustar as bobinas pela sua troca.

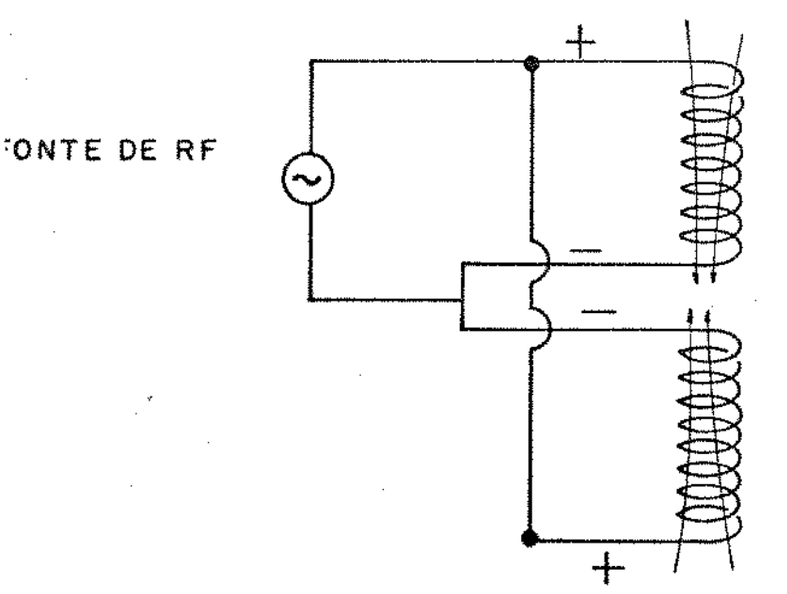
Como consequência das ligações das três configurações da figura 3.11 temos: na conexão série, as linhas de campo elétrico apresentam-se da mesma maneira que o caso de uma única bobina; por isso, a forma da descarga luminosa não é alterada. Na conexão paralela da figura 3.11b a impedância da carga se apresenta muito abaixo do limite de ajuste do acoplador de tal maneira que não se consegue efetuar a ruptura do gás. Isto poderia ser contornado se dimensionassemos o acoplador de maneira conveniente, porém não achamos de interesse, no momento, efetuarmos tal modificação. No caso da figura 3.11c, as linhas de campo se distribuem conforme a figura 3.10a, onde duas regiões escuras são observadas, porém a região central se torna mais uniforme, demonstrando que este tipo de ligação é o mais indicado para gerar uma descarga luminosa para aplicação em processamento com semicondutores. A uniformidade da região de descarga gasosa exerce um efeito muito grande, principalmente na decapagem ("etch") de substratos, já que os radicais reativos serão gerados nessa região.



A) LIGAÇÃO SÉRIE



B) PARALELO COM MESMO SENTIDO DE CORRENTE



C) PARALELO COM SENTIDO OPOSTO DE CORRENTE

Fig. 3.11 - Modos de ligação de um par de indutores.

Outro fator importante para a decapagem é a penetração do plasma na blindagem (figura 3.12). Este efeito deve ser conseguido por toda a blindagem, já que ele indica uma maior concentração de radicais que estarão disponíveis para reagir com a amostra, dando taxas de "etch" significativas. Em nossas experiências verificou-se que se não houver tal penetração, a taxa de ataque é desprezível e isto sem dúvida está associado a uma alta intensidade e uniformidade de campo elétrico.

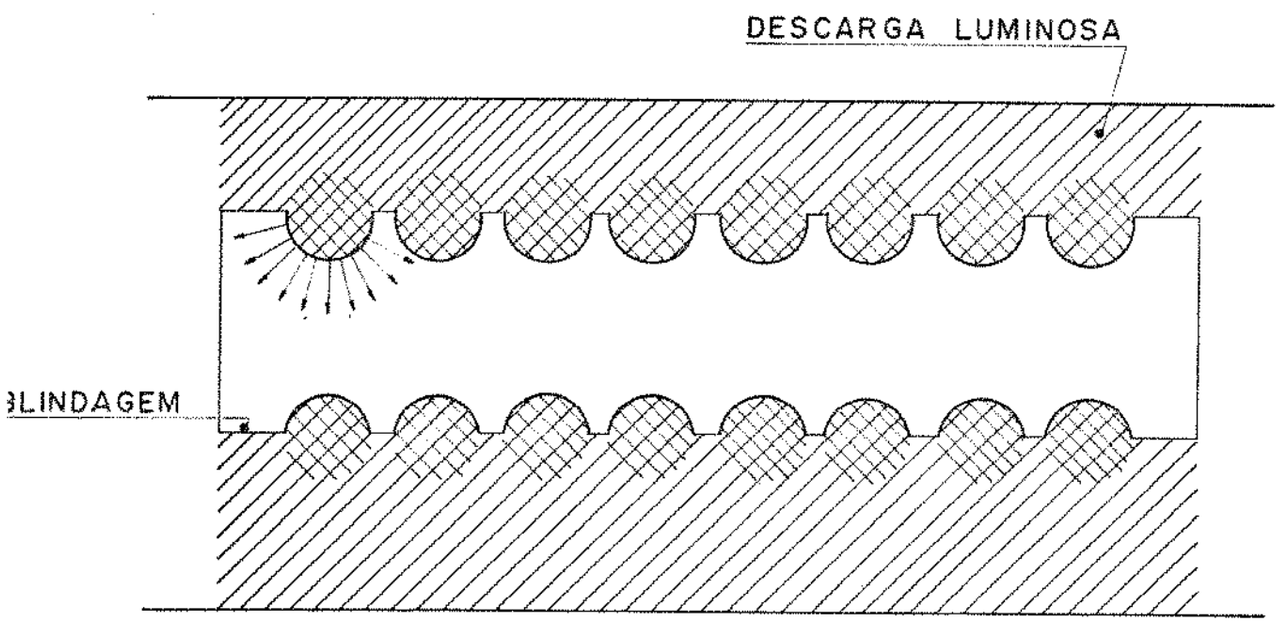


Fig. 3.12 - A penetração da região de plasma na blindagem.

Uma amostra de filme de tântalo com espessura de 5000 Å foi totalmente atacada num tempo de 15 minutos e potência de 100W sem a blindagem de alumínio; nas mesmas condições, porém com a blindagem, uma amostra idêntica apresentou uma taxa de "etch" desprezível (nestas condições não tínhamos a penetração da região de plasma). Com o aumento da potência e variação na pressão do sistema, obtivemos penetração porém não uniforme e a lâmina foi atacada, mas num tempo muito longo. Com isto podemos concluir que temos necessidade de elevarmos a potência de R.F. acima dos 500W o que não é permitido nem pelo gerador e nem pelo material que foi construído o reator. Ao tentarmos elevar a potência acima de 250W o reator rompeu, provavelmente a alta temperatura desenvolvida nas paredes do mesmo, o que nos levou a projetar um novo tipo de reator.

3.5 - Reator Planar - Estudo Quantitativo com a Sonda Elétrica Simples

O método de sondagem elétrica |36,37| permite-nos determinar, de maneira direta, alguns parâmetros do plasma formado tais como a densidade eletrônica (n_e), a temperatura dos elétrons (T_e) e o potencial de plasma (V_{sp}). Com a determinação desses parâmetros podemos estudar, para um dado reator, a cinética das reações físico-químicas envolvidas aplicando o modelo desenvolvido no ítem 3.2 com a finalidade de melhorarmos a performance do reator. O que pretendemos neste ítem é apresentar a sonda elétrica simples como uma das ferramentas necessárias para trabalho nesse campo e também a obtenção e análise de alguns resultados.

Entendemos como sonda elétrica um eletrodo metálico de dimensões reduzidas imerso numa região de plasma e conectado, através de uma fonte de tensão C.C., a uma referência de tensão que geralmente é um dos eletrodos geradores da descarga luminosa, utilizados no reator. A corrente que flui através da sonda elétrica é medida como função da tensão aplicada resultando na denominada Curva Característica da região de plasma (figura 3.13).

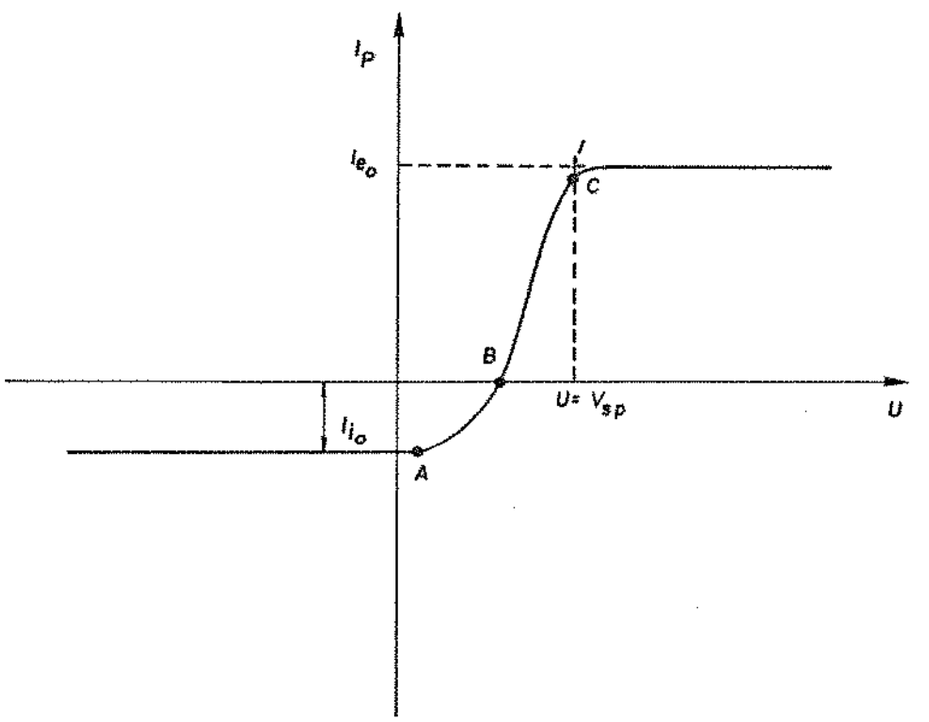


Fig. 3.13 - Curva característica da sonda ideal.

Uma das características fundamentais de uma região de plasma é a capacidade de blindar potenciais elétricos que lhe são aplicados. Com a introdução da sonda sem polarização mais elétrons do que íons atingem sua superfície por unidade de tempo devido à maior mobilidade dos elétrons havendo, portanto, o acúmulo desses portadores negativos que repelirão outros elétrons e acelerarão os íons (figura 3.14).

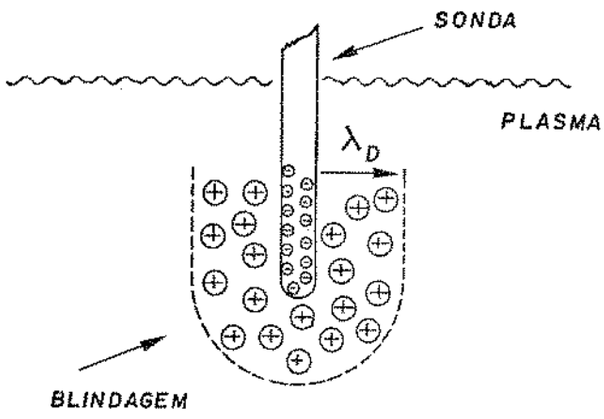


Fig. 3.14 - Blindagem gerada com a introdução da sonda elétrica polarizada.

Portanto, uma blindagem de carga espacial positiva se forma ao redor da sonda, crescendo até que se atinja um equilíbrio dinâmico entre os dois portadores de corrente. Ao aplicarmos uma polarização negativa de certo valor, a corrente de íons (I_i) será igual à corrente dos elétrons (I_e) e a corrente resultante pela sonda (I_p) será nula. Dizemos então que a sonda elétrica está em potencial flutuante (V_f) que é negativo com respeito ao limite da blindagem ou em relação ao plasma neutro (sem perturbação). A "borda" da nuvem ocorre num raio onde a energia potencial é aproximadamente igual à energia térmica KT das partículas. A essa quantidade denominamos de comprimento de Debye (λ_D) que é dado pela expressão:

$$\lambda_D = \left(\frac{KT_e}{4\pi n_e e^2} \right)^2 \qquad (3.36)$$

onde:

K : constante de Boltzmann

T_e: temperatura dos elétrons

n_e: densidade eletrônica

e : carga do elétron

Pela figura 3.15 notamos que a tensão U aplicada à sonda é composta de duas parcelas, isto é:

$$U = V_{sp} + V_p \tag{3.37}$$

onde

U : d.d.p. entre a sonda e a referência.

V_{sp}: queda de potencial entre a referência e o limite da blindagem.

V_p: queda de potencial entre a sonda e o limite da blindagem.

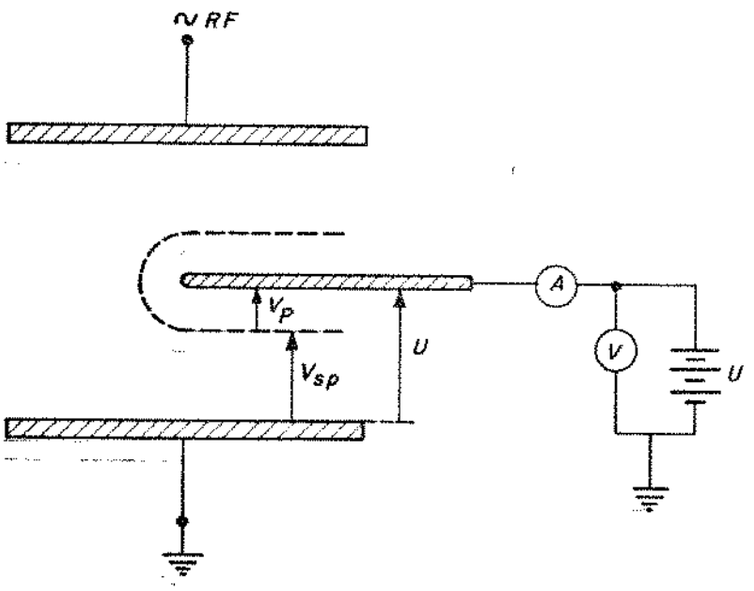


Fig. 3.15 - Tensões na sonda elétrica.

Quando $U = U_f$ teremos atingido, conforme explicado anteriormente, o potencial de flutuação V_f da sonda e nenhuma corrente fluirá pelo circuito. Isto corresponde ao ponto B da figura 3.13. Se o potencial da sonda se tornar suficientemente negativo, isto é, U negativo com respeito a U_f todos os íons serão absorvidos pela sonda correspondendo a uma corrente de saturação iônica I_{i_o}. Isto corresponde à porção esquerda da curva da figura 3.13 a partir do ponto A. Para valores de U positivos em relação a U_f, ou seja, $V_p > V_f$, mais elétrons são capazes de superar o potencial retardante e, simultaneamente, a espessura da blindagem iônica diminui. Esta condição corresponde à porção exponencial da curva característica entre os pontos B e C. Quando a tensão U se aproxima de V_{sp} significando que $V_p = 0$, a blindagem iônica deixa portanto de existir e todos os elétrons serão coletados, correspondendo à corrente de saturação eletrônica I_{e_o} (ponto C).

Sabendo que a corrente de elétrons é dada pela expressão:

$$I_e = I_{e_o} \cdot \exp\left(\frac{eV_p}{KT_e}\right) \qquad (3.38)$$

onde

I_e : corrente eletrônica quando $V_p > V_f$

I_{e_o} : corrente eletrônica no limite da blindagem

e : carga do elétron

K : constante de Boltzmann

V_p : potencial da sonda

T_e : temperatura dos elétrons

teremos

$$\frac{I_e}{I_{e_o}} = e^{\frac{eV_p}{KT_e}}$$

$$\frac{eV_p}{KT_e} = \ell n \frac{I_e}{I_{e_o}} \qquad \text{ou}$$

$$\ell n\, I_e - \ell n\, I_{e_o} = \frac{eV_p}{KT_e}$$

portanto

$$\ell n\, I_e = \frac{eV_p}{KT_e} + \ell n\, I_{e_o} \tag{3.39}$$

Pela expressão acima pode-se verificar que se traçarmos um gráfico de $\ell n\, I_e$ vs U obtemos a temperatura a temperatura dos elétrons (T_e) pois

$$\frac{d\,\ell n\, I_e}{dU} = \frac{d\,\ell n\, I_e}{dV_p} = \frac{e}{KT_e}$$

Como usualmente em física de plasma a temperatura é dada em unidades de energia, e já que a energia média dos elétrons é proporcional a KT, teremos:

$$\frac{d\,\ell n\, I_e}{dV_p} = \frac{1}{T_e} \quad (eV) \tag{3.40}$$

De posse da temperatura dos elétrons podemos determinar a densidade eletrônica n_{e_o} a partir da medida de I_{e_o} (figura 3.13). Sabendo que

$$I_{e_o} = -\frac{1}{4} n_{e_o} e \overline{v_e} S \qquad \text{e}$$

$$\overline{v_e} = \sqrt{\frac{8KT_e}{\pi m_e}} \tag{3.41}$$

onde:

$\overline{v_e}$: velocidade média dos elétrons

S : área de superfície da sonda em contato com a região de plasma

m_e : massa do elétron

teremos:

$$n_{e_o} = I_{e_o} + \frac{S}{4}\sqrt{\frac{8KT_e}{\pi m_e}} \qquad (3.42)$$

Para a determinação do potencial de plasma (V_{sp}) e do "probe" (V_p), mesmo supondo que a energia média dos portadores de carga sejam iguais entre si, teremos:

$$\frac{1}{2}\, m_e v_e^2 = \frac{1}{2}\, m_i v_i^2$$

portanto

$$v_e = \sqrt{\frac{m_i}{n_e}}\; v_i$$

Substituindo nesta expressão a equação 3.41 teremos:

$$v_i = \sqrt{\frac{8KT_e}{\pi m_i}}$$

No ponto B da curva característica teremos as seguintes condições:

$V_p = V_f \qquad I_e = I_i \qquad$ e $\qquad I_p = 0$

Portanto, sendo:

$$I_p = I_{i_o} + I_{e_o} \exp\left(\frac{eV_p}{KT_e}\right)$$

teremos:

$$I_{i_o} = I_{e_o} \exp\left(\frac{eV_p}{KT_e}\right) \qquad (3.43)$$

Sabendo que

$$I_{i_o} = \frac{1}{4} n_{i_o} e \overline{v_i} S \qquad e$$

$$I_{e_o} = -\frac{1}{4} n_{e_o} e \overline{v_e} S \exp\left(\frac{eV_p}{KT_e}\right)$$

substituindo em 3.43 e fazendo as devidas simplificações, teremos:

$$\overline{v_i} = \overline{v_e} \exp\left(\frac{eV_p}{KT_e}\right)$$

portanto:

$$\sqrt{\frac{m_e}{m_i}} = e^{-\frac{eV_p}{KT_e}} \qquad \text{ou} \qquad \sqrt{\frac{m_i}{m_e}} = e^{\frac{eV_p}{KT_e}}$$

$$\frac{eV_p}{KT_e} = \frac{1}{2} \ln \frac{m_i}{m_e}$$

$$V_p = \frac{KT_e}{2e} \ln \frac{m_i}{m_e}$$

sendo

$$m_i = 4{,}65 \times 10^{-26} \text{ Kg} \quad (N_2)$$

$$m_e = 9{,}1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

teremos:

$$V_p = 5{,}4 \frac{KT_e}{e} \quad \text{ou} \quad V_p = 5{,}4\, T_e \quad (T_e \text{ em eV}) \qquad (3.44)$$

Utilizando-se da montagem apresentada no ítem 2.2.1 traçamos a curva característica da região de plasma, para o nitrogênio, colocando a sonda elétrica na região mostrada na figura 3.16.

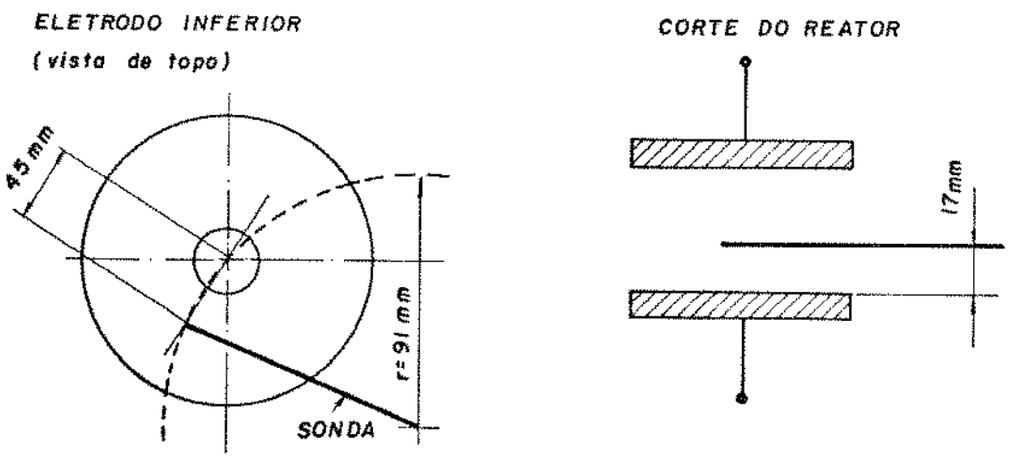


Fig. 3.16 - Posicionamento da sonda durante as experiências.

Para esta posição da sonda variou-se a potência de RF (figura 3.17) e o fluxo de N_2 (figura 3.18) obtendo-se as curvas características da região de plasma.

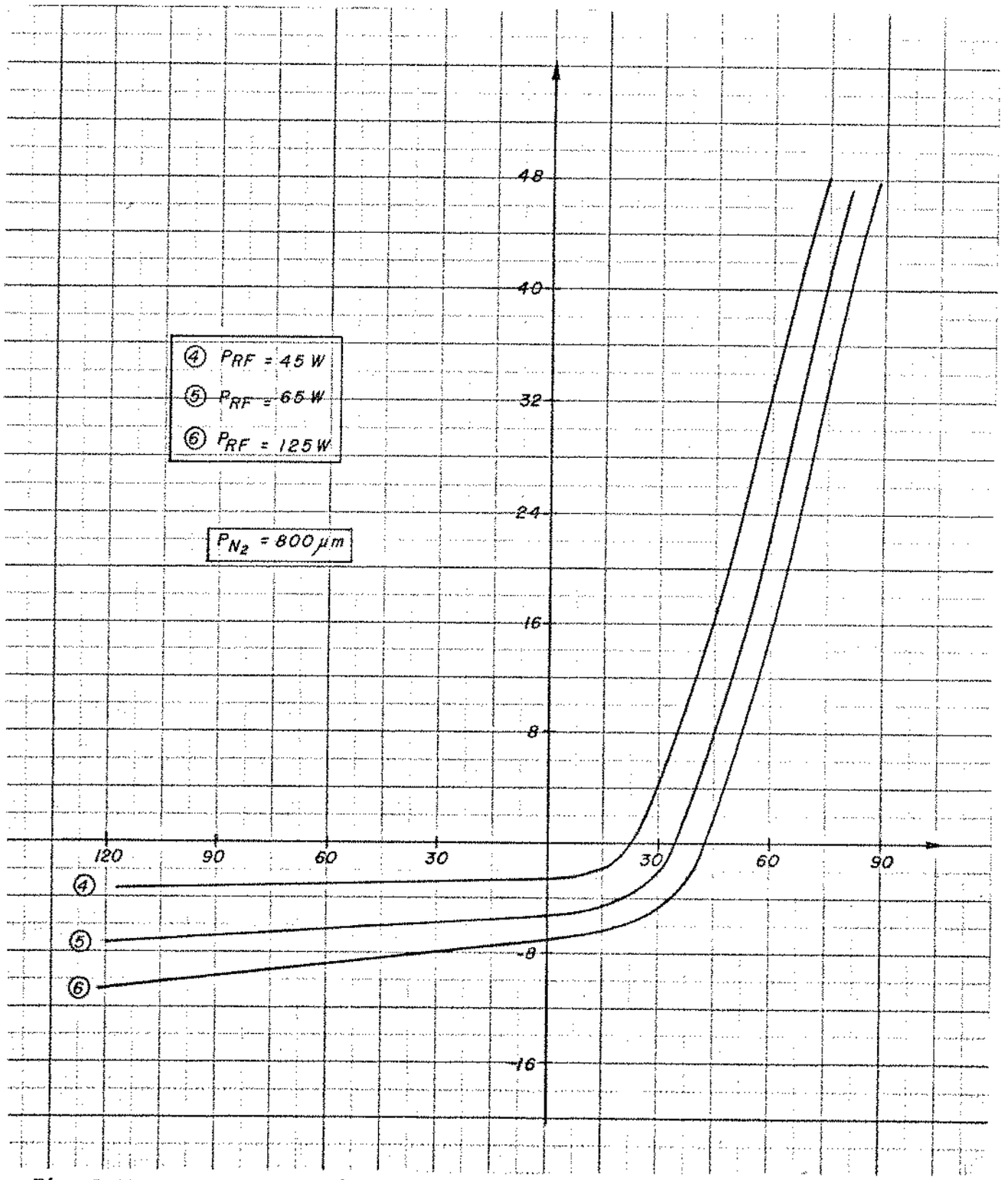


Fig. 3.17 - Curva característica da região de plasma com variação da P_{RF} aplicada.

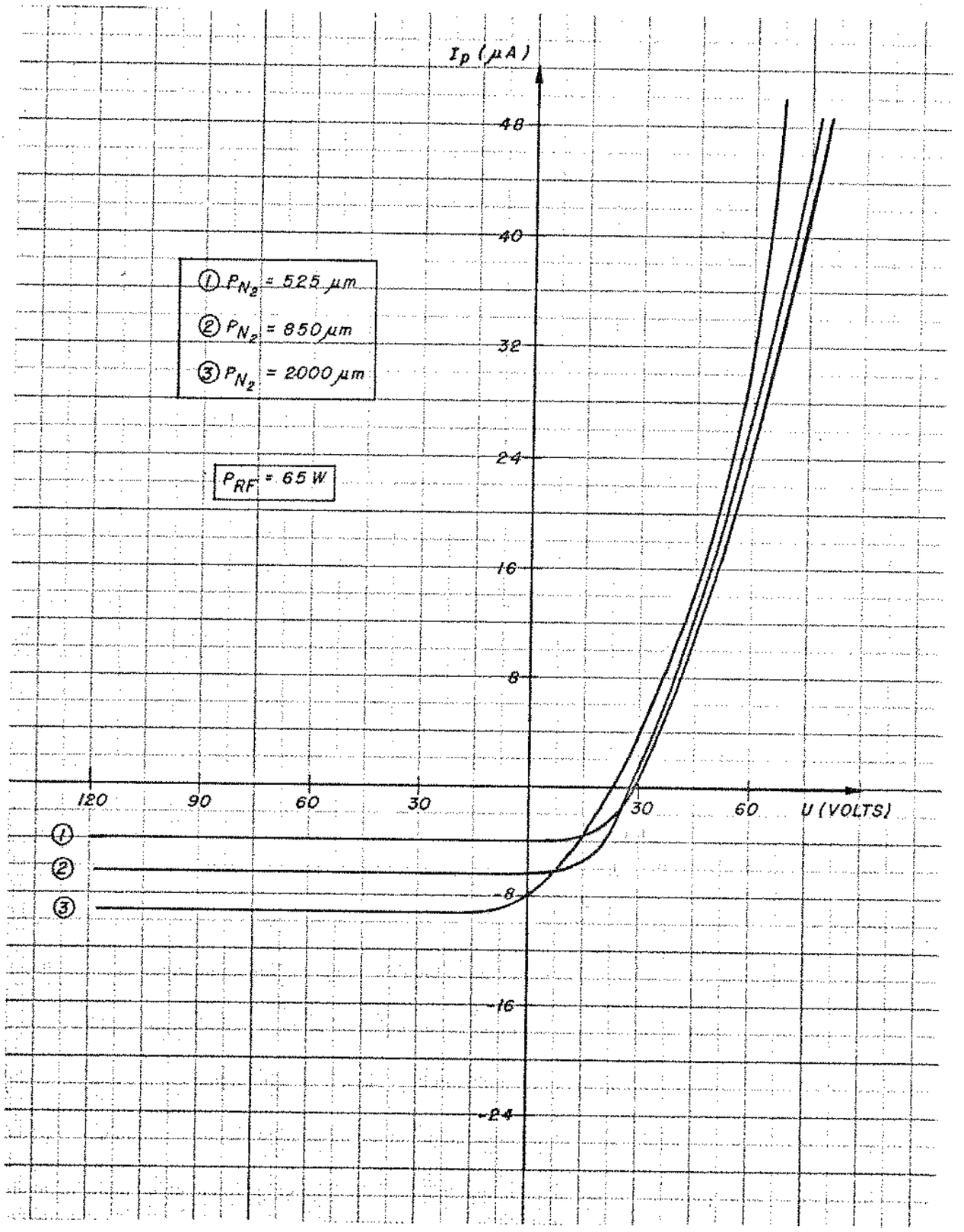


Fig. 3.18 - Curva característica da região de plasma com variação do fluxo de Nitrogênio.

Deve-se notar que as curvas obtidas não apresentam saturação, possivelmente pelo fato de que a potência aplicada para a geração da região de descarga luminosa é muito baixa pois, observamos que ao aumentarmos a polarização da sonda, ocorre a extinção da região de plasma. Desta maneira a densidade eletrônica não pode ser determinada a partir dessas curvas, já que não conhecemos a corrente eletrônica de saturação.

A partir das curvas características traçamos, para determinação da temperatura dos elétrons, o logaritmo neperiano da corrente I_e versus tensão aplicada na sonda (U) (figura 3.19), onde notamos que no intervalo de variação da pressão de gás e potência de R.F., a temperatura dos elétrons é constante e de valor 6,75 eV, o que corresponde a 78.300 K, já que 1 eV = 11.600 K. Notamos também a presença de uma segunda população de elétrons com temperatura 27,3 eV, na parte superior do gráfico.

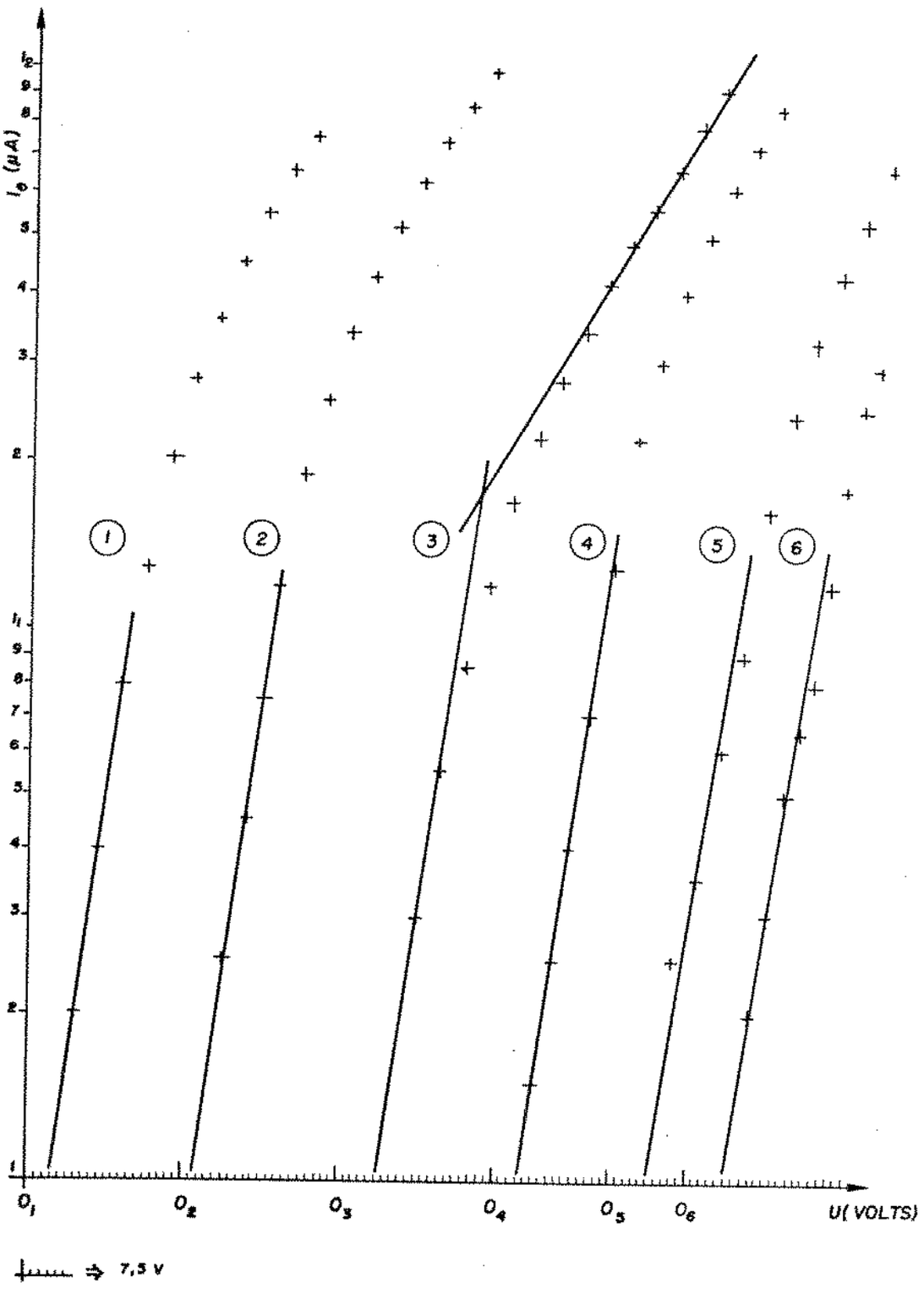


Fig. 3.19 - Gráfico obtido a partir da figura 3.17 para determinação da T_e.

CAPÍTULO 4 - REMOÇÃO DE FOTORESISTE

4.1 - Introdução

A remoção de fotoresiste aplicado nos substratos utilizados em microeletrônica é comumente denominado de "stripping". Este processo, executado convencionalmente por via úmida, sofre as mesmas limitações daquelas encontradas em processos de gravação de substratos ("etching"). A remoção com plasma não somente permite um processo limpo, isto é, isento de contaminantes, como também permite a realização de linhas submicron cujas máscaras são geradas através de processos litográficos com feixe de elétrons ou feixes de raio-X; além disso essa remoção é uma etapa executada sem que o substrato seja retirado do reator após sofrer o "etching" num processo normal de fabricação de microcomponentes.

Existem muitos tipos de fotoresiste correntemente em uso. Basicamente são compostos orgânicos de cadeias hidrocarbônicas que podem ser representados pela fórmula química C_xH_y. Na literatura especializada |38| pode-se encontrar a composição correta para cada tipo fabricado. O nosso trabalho se limitará à utilização do fotoresiste negativo produzido pela KODAK denominado de µR 747.

Todo processo que utiliza reações com plasma necessita que os produtos de reação sejam voláteis para que se possa completar a reação. Verifica-se que em condições normais o oxigênio não consegue efetuar nenhuma reação com fotoresistes polimerizados, porém, em condição de plasma é capaz de transformar as cadeias hidrocarbônicas em produtos voláteis através de reações de oxidação que podem ser sumarizadas como abaixo:

$$C_xH_y + O_2^* \rightarrow CO^{\uparrow} + CO_2{}^{\uparrow} + H_2O^{\uparrow} + OH^{\uparrow}$$

Sendo o fotoresiste sensibilizado através de radiação U.V., sua ca

deia de compostos é transformada em polímeros de alto grau, isto é, com uma grande quantidade de elementos CH fortemente ligados e, submetidos a reações de oxidação em plasma elas serão transformadas em polímeros de baixo grau, radicais e finalmente em compostos simples, conforme indicado anteriormente.

Verificou-se que uma descarga gasosa de oxigênio é capaz de produzir oxigênio ativo necessário para a execução do processo de "stripping". Neste trabalho estudou-se a emissão óptica da descarga gasosa do oxigênio e caracterizou-se o processo de remoção do fotoresiste proposto através de sua taxa de reação, em diversas condições experimentais, através da deteção do ponto final de "stripping" pela emissão óptica de um produto de reação.

4.2 - Espectro da Emissão Óptica do O_2

Com a montagem experimental apresentada no capítulo 2, ítem 2.2.2, traçou-se o espectro de emissão óptica do O_2 (figura 4.1 e 4.2). Para obtenção desses espectros as condições experimentais foram:

Pressão de O_2: 400 μm

Potência de R.F.: 80W

Fenda de entrada do espectrômetro: 40 μm

Fenda Lateral: 200 μm

Fenda de saída: 240 μm

Velocidade de varredura: 2,5 Å/seg

Velocidade do registrador gráfico: 2,5 cm/min

Utilizando tabelas apropriadas [39] anotamos nas figuras 4.1 e 4.2, os picos de maior intensidade, verificando-se que o pico do oxigênio ativo corresponde a uma intensidade de emissão óptica de comprimento de onda 7772 Å.

Para aplicações em processos de "stripping" é importante que a concentração de O_2 ativo seja controlada, já que elas serão responsáveis pela taxa de ataque do fotoresiste. Pela figura 4.3 pode-se notar que essa concentração é proporcional à potência de R.F. aplicada para uma dada pressão de gás. Para obtenção destas curvas fixou-se no espectrômetro óptico o pico de 7772 Å permi-

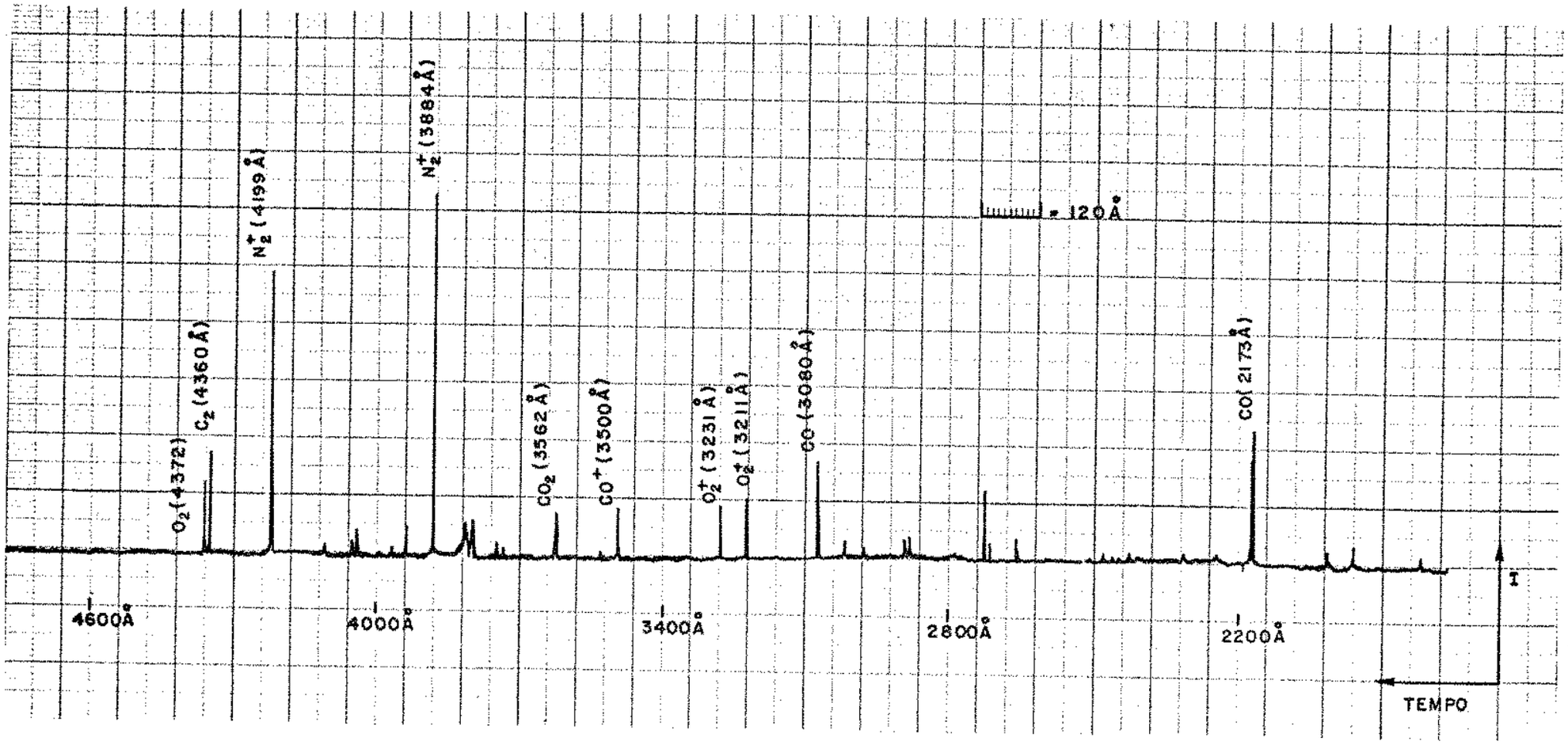


Fig. 4.1 - Espectro do O_2 (de 2000 a 5000 Å).

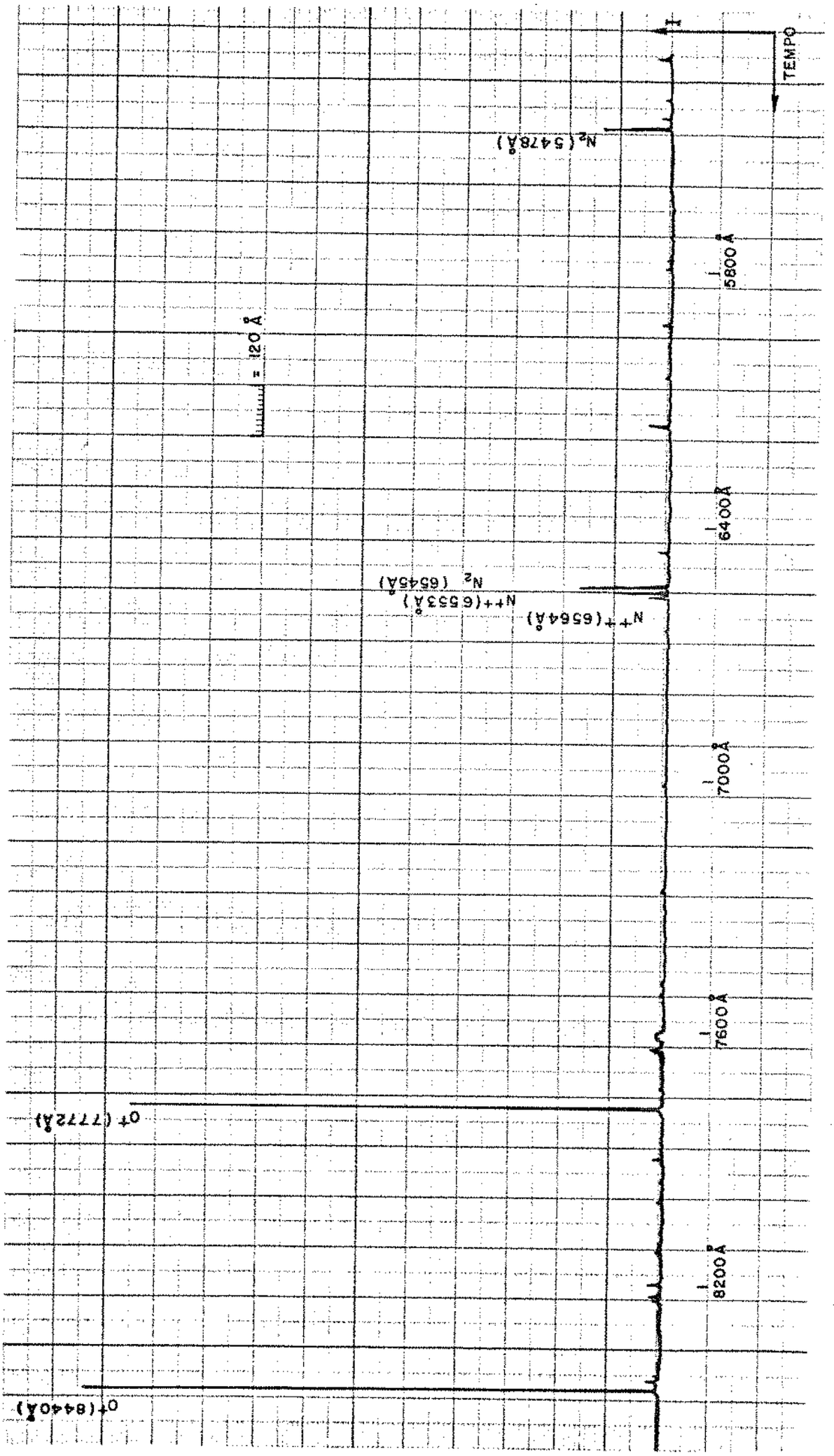


Fig. 4.2 - Espectro do O_2 (de 5000 a 8500 Å).

tindo desta maneira a observação da sua variação de intensidade para diversas condições de potência de R.F. e pressão de gás.

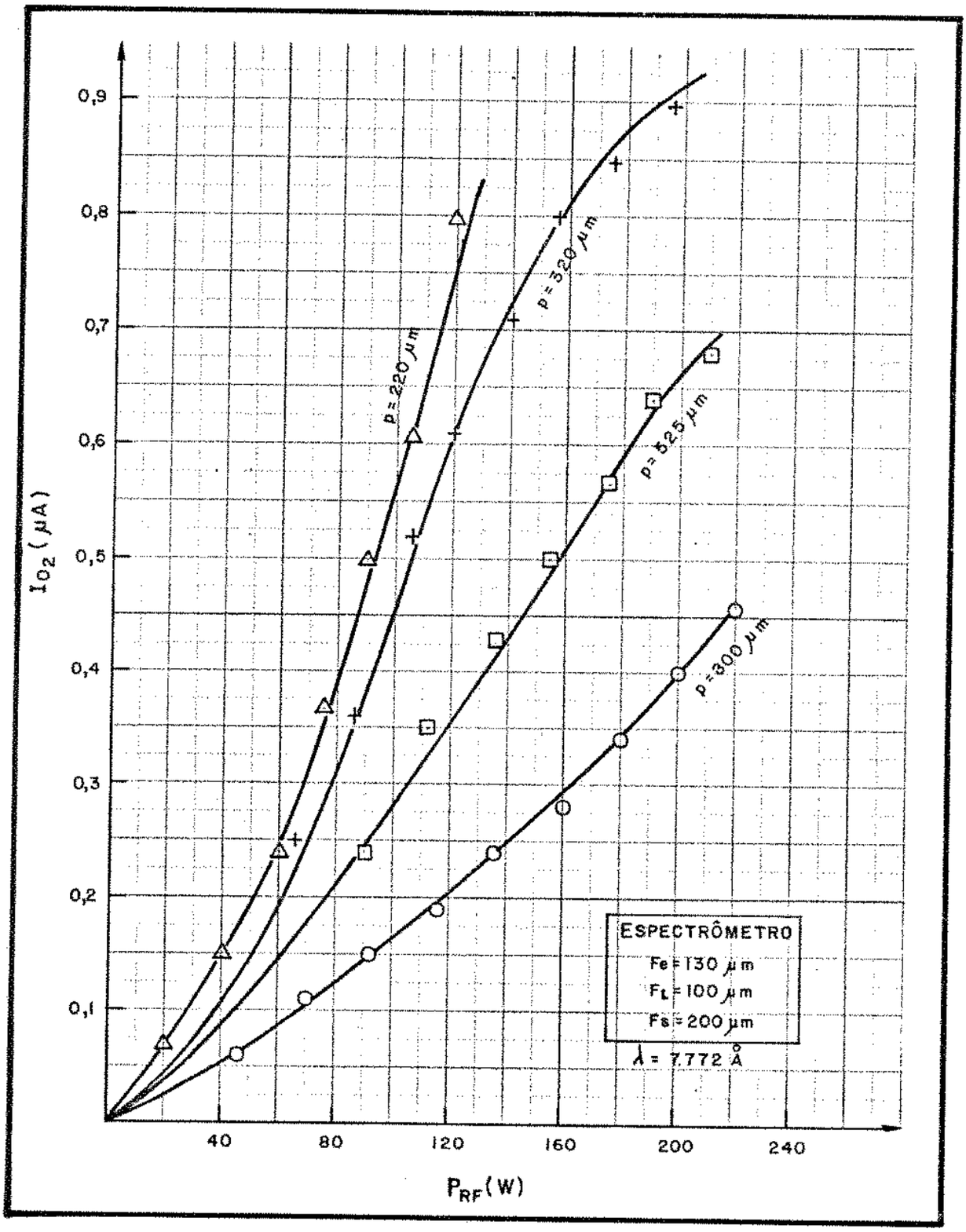


Fig. 4.3 - Intensidade de emissão do O_2 ativo em função da potência aplicada.

A partir da figura 4.3 traçou-se um gráfico da pressão de O_2 versus intensidade de emissão (figura 4.4) demonstrando mais claramente que esta diminui com o aumento da pressão do gás, podendo ser entendida através do modelo descrito no capítulo anterior e verificada visualmente pela observação da luminescência da descarga gasosa, já que o aumento da pressão implica numa diminuição da intensidade luminosa da descarga.

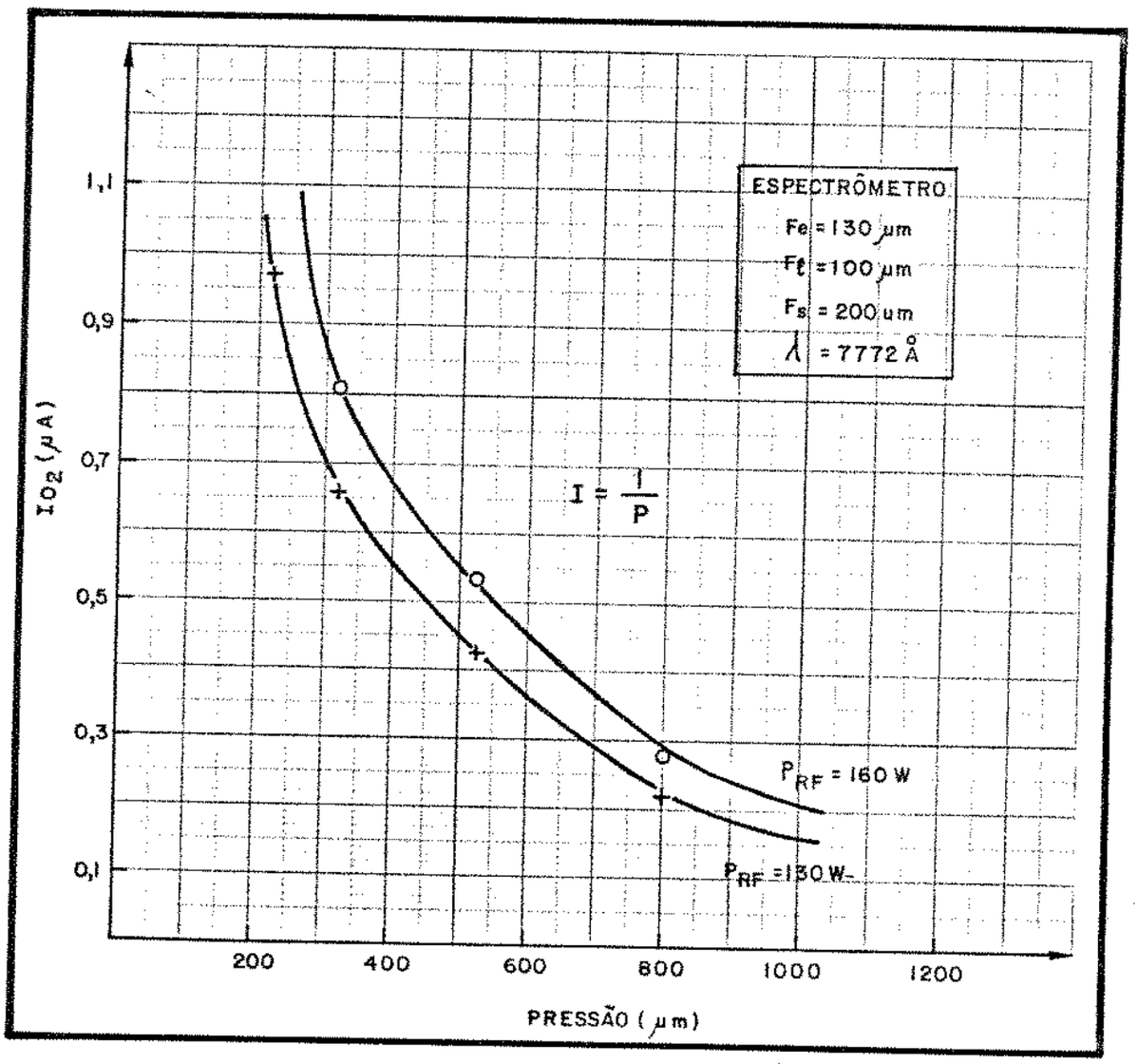


Fig. 4.4 - Intensidade da emissão do O_2 ativo versus pressão de gás.

4.3 - Deteção do Ponto Final de "Stripping"

Para a caracterização do processo de "stripping" é necessário que o ponto final da reação seja detetado permitindo-nos encontrar a taxa de ataque sob determinadas condições de potência de R.F. e fluxo de gás. Experimentalmente verificou-se que o processo é completado em poucos minutos e que a observação visual do ponto final de "stripping" não pode ser considerada, pois incorreríamos em grandes erros. Para tanto colocou-se sob a descarga gasosa substratos recobertos com uma camada de fotoresiste conforme descrito na seção 2.3.1 e levantou-se o seu espectro de emissão óptica procurando-se observar a variação de intensidade dos picos presentes. A varredura em comprimentos de onda do espectrômetro óptico foi feita em diversas secções e comparada com o espectro traçado após a reação, notando-se que a variação mais significativa ocorreu no pico 3562 Å conforme a figura 4.5.

Utilizando-se da referência 39, o pico de 3562 Å corresponde à emissão óptica do CO_2 que é um produto da reação de "stripping", podendo, portanto, ser utilizado como indicador para término da reação.

Nos experimentos subsequentes o pico de 3562 Å é fixado no espectrômetro óptico permitindo dessa maneira a monitoração da sua variação de intensidade em função do tempo. A figura 4.6 nos mostra uma variação típica da sua intensidade de emissão durante um ciclo completo de "stripping".

Pela figura 4.6 pode-se notar que no instante em que é gerada a descarga gasosa a intensidade de emissão aumenta abruptamente para depois diminuir de maneira mais suave atingindo um valor estável. Supõe-se que tal aumento na intensidade de emissão decorre do fato da não existência da barreira formada pelos produtos de reação. Nesse instante a taxa de reação é alta. Com o passar do tempo a barreira de produtos de reação é formada e no equilíbrio, quando a quantidade de oxigênio ativo que atinge a superfície for igual a quantidade de produtos de reação que sai da superfície, a taxa de ataque se torna constante declinando a seguir com o término da reação, até atingir um valor mínimo ou valor de fundo ("background") dos produtos de reação que permanecem no sistema.

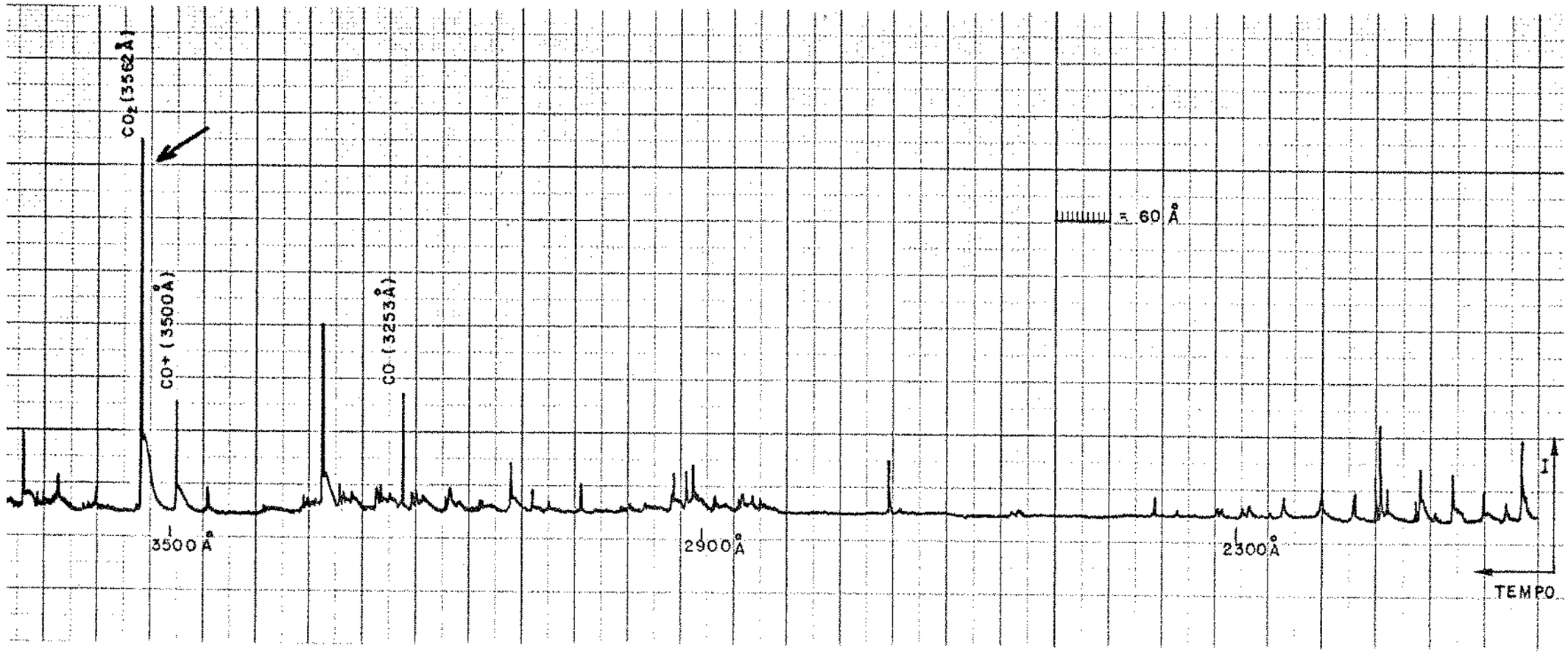


Fig. 4.5 - Espectro de emissão óptica de uma descarga gasosa de O_2 após o processo de "stripping".

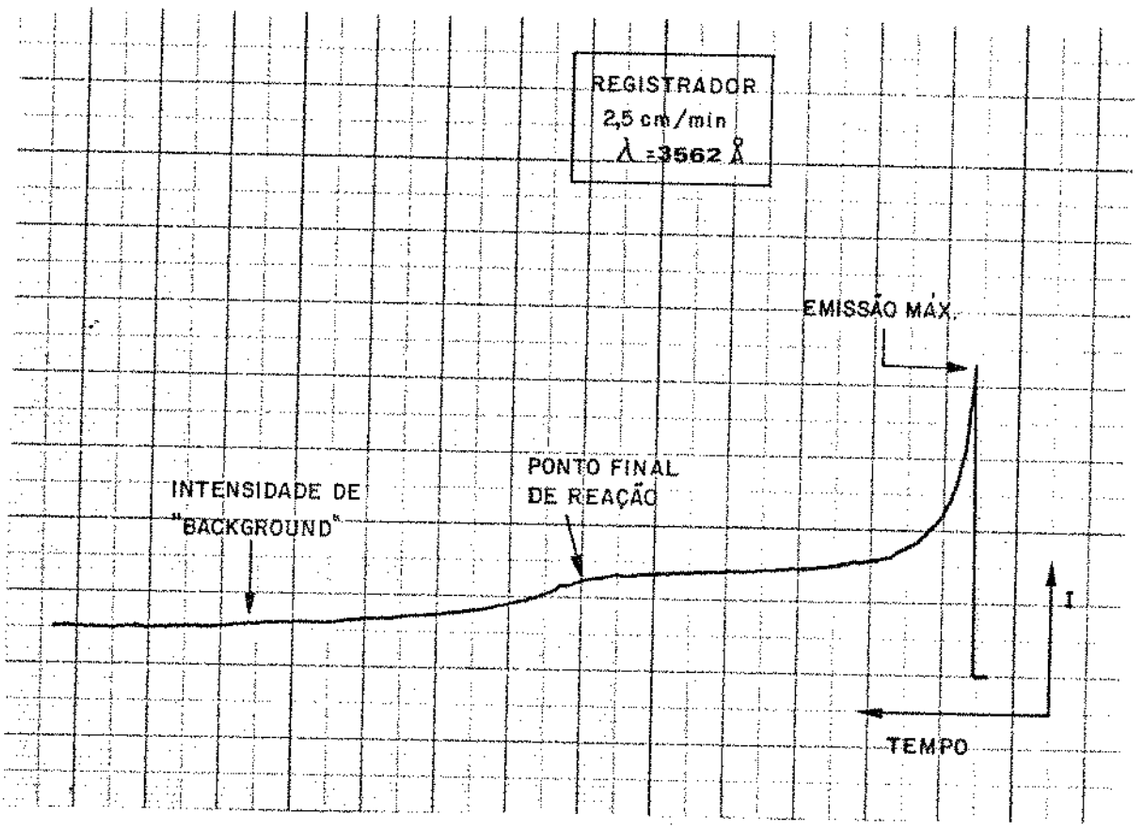


Fig. 4.6 - Variação típica de intensidade da emissão do pico 3562 Å durante o processo.

Pode-se também monitorar a reação através da emissão do oxigênio ativo que é consumido durante o processo. Desde que a quantidade de O_2 ativo consumido é uma pequena fração da quantidade total presente no sistema, a sua variação de intensidade de emissão é muito menor do que a dos produtos de reação embora seja suficientemente significante para ser detetada. A figura 4.7 mostra uma variação típica da intensidade de emissão do O_2 ativo em 7772 Å obtida experimentalmente durante o processo de "stripping". A curva mostra exatamente o inverso daquela obtida na figura 4.6, contudo, o ponto final de reação é menos evidente, o que nos levou a utilizar para deteção do ponto final o pico de 3562 Å.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

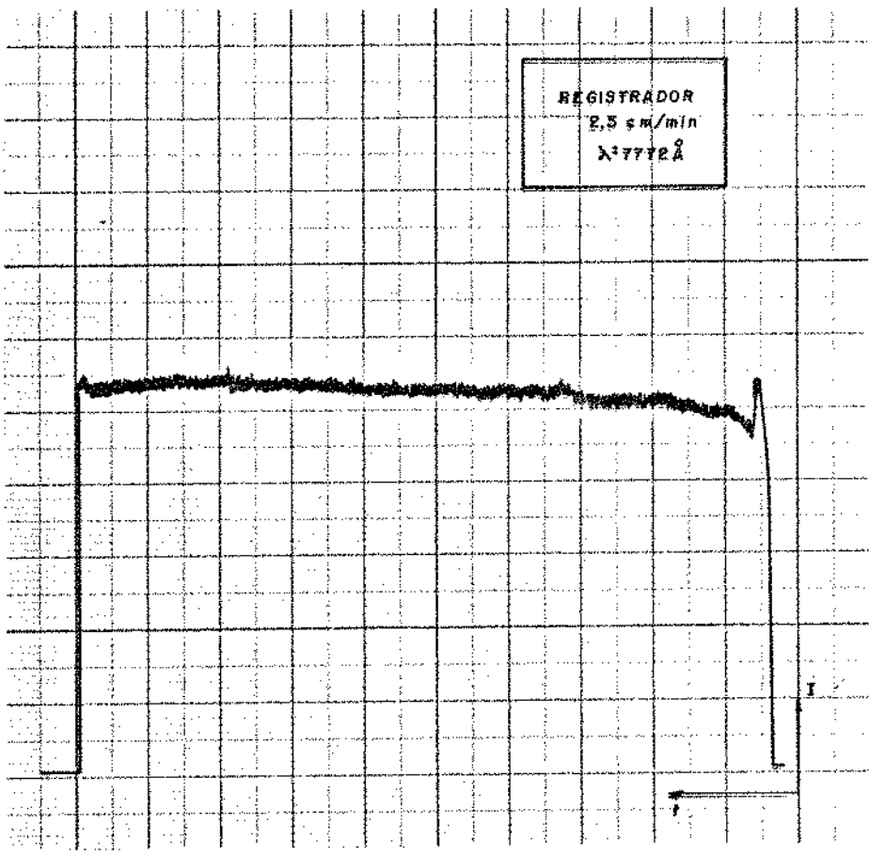


Fig. 4.7 - Variação do pico de O_2 ativo durante o processo de "stripping".

4.4 - Obtenção e Discussão dos Resultados da Remoção do µR 747

Utilizando-se do pico de emissão em 3562 Å como monitor, plotou-se diversos gráficos semelhantes ao da figura 4.6 para diversas condições de potência de R.F. e pressão de O_2. Conhecendo-se a espessura do filme de fotoresiste (~ 8000 Å) e o tempo de processamento, traçou-se um gráfico (figura 4.8) de potência aplicada em função da taxa de remoção de fotoresiste para duas pressões de O_2.

Na faixa de potência de R.F. do experimento, a taxa de "stripping" nos mostra uma dependência linear com o aumento da potência. Em termos da cinética química envolvida, pode-se simplificadamente escrever:

$$R \alpha K|O|$$

onde:

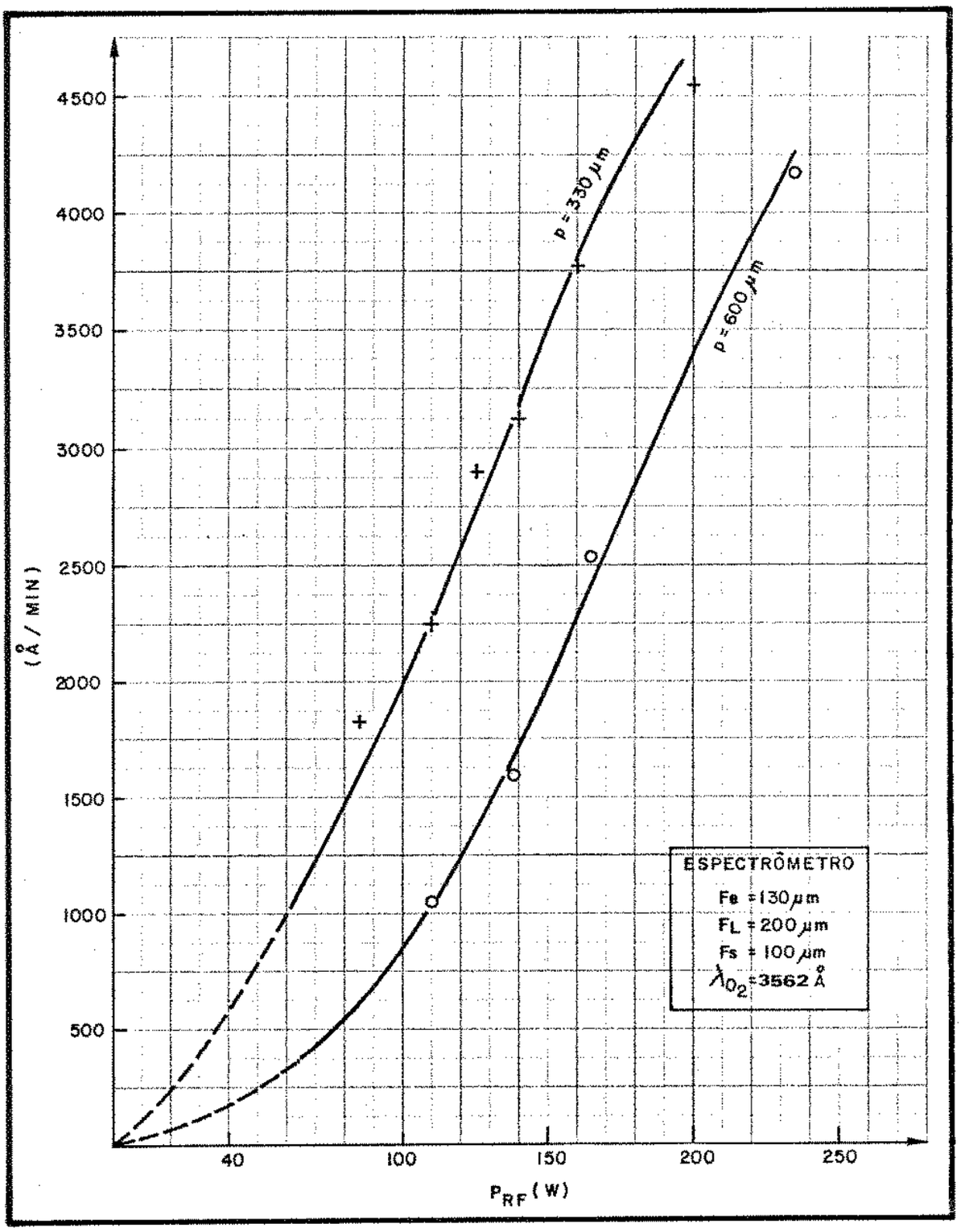


Fig. 4.8 - Taxa de "stripping" versus potência aplicada de R.F.

R = taxa de reação química

K = constante de taxa de reação

$|O|$ = quantidade de O ativo

Esta reação é mostrada na figura 4.9 onde nota-se que para diferentes níveis de potência, a constante de reação química é diferente, isto porque ela não está somente relacionada com a taxa de equilíbrio térmico $|4O|$, mas também com a concentração eletrônica, temperatura do elétron, temperatura do substrato, etc.

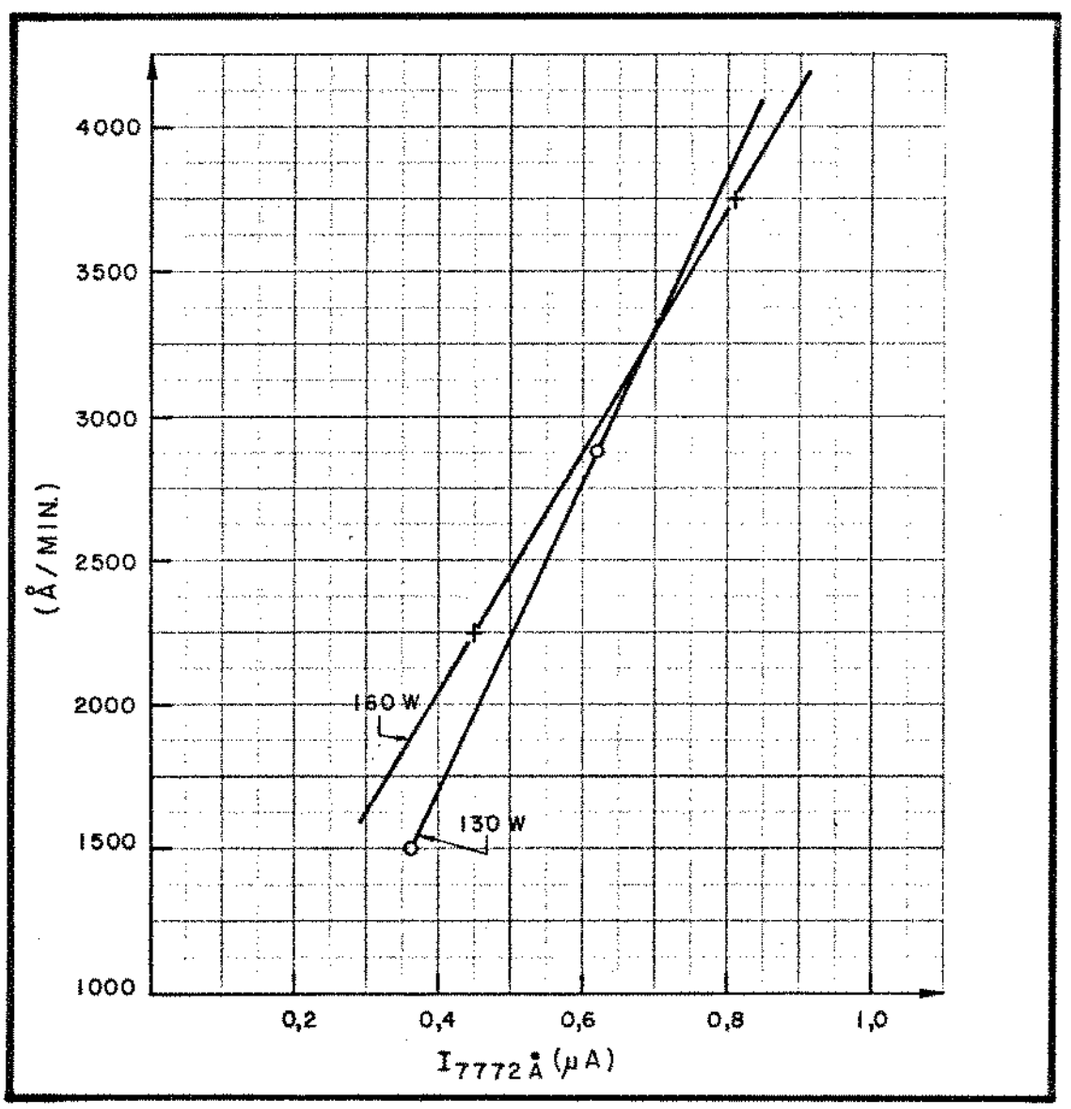


Fig. 4.9 - Taxa de "stripping" versus intensidade de O_2 ativo.

A dependência da constante de reação química com a temperatura do substrato foi observada experimentalmente somente a título demonstrativo. Nessas experiências os substratos foram colocados sobre o eletrodo inferior, refrigerado a água (figura 2.15), podendo-se verificar que a taxa de remoção do fotoresiste era fortemente diminuída e dependendo das condições de plasma podia se tornar despresível. A retirada da refrigeração permitiu que os substratos fossem aquecidos por transmissão de calor do eletrodo e as taxas de remoção em consequência aumentaram. Devido a construção mecânica do reator a falta de refrigeração no eletrodo inferior lhe é extremamente prejudicial. Para que as taxas de "stripping" fossem razoáveis, os substratos foram suportados por duas barras de quartzo de 2,0mm de diâmetro e todas as experiências foram efetuadas com essa montagem.

O bombardeamento eletrônico da superfície das amostras é um fator importante que deve ser considerado no processo da remoção de fotoresiste. Acredita-se |41| que os elétrons gerados no plasma além de transformarem o oxigênio molecular em oxigênio ativo, ao atingirem a superfície composta de polímeros de baixo grau, pela ruptura das cadeias torna-os muito mais reativos ao oxigênio ativo. Se evitarmos que os elétrons atinjam a superfície do substrato através de uma blindagem eletrostática (figura 2.20), a taxa de ataque diminuirá sensivelmente, demonstrando primeiramente, a natureza química do processo e em segundo, a influência do bombardeamento eletrônico na taxa de ataque. Portanto, do exposto acima não podemos relacionar a quantidade de O_2 ativo envolvido no processo com a taxa de ataque de fotoresiste sem o conhecimento da parcela devida ao bombardeamento dos elétrons em sistemas sem blindagem das amostras.

CAPÍTULO 5 - OUTRAS APLICAÇÕES DO SISTEMA DE REAÇÕES POR PLASMA

5.1 - Introdução

O sistema desenvolvido e construído no laboratório foi também aplicado na gravação de SiO_2 sobre Si e TaN sobre vidro e alumina. Sabemos da viabilidade da aplicação de reações com plasma no "etching" de semicondutores e camadas metálicas através da literatura especializada |42,43|. Embora as experiências efetuadas não apresentassem resultados satisfatórios do ponto de vista da aplicação em microeletrônica procuramos, neste capítulo, apresentá-las e analisá-las apontando os problemas.

5.2 - Ataque de Filmes Finos de TaN

Nitreto de Tantalo (TaN) depositado é comumente utilizado como material para resistores de filmes finos de alta precisão. Os filmes de TaN empregados nas experiências de "etching" foram depositados, neste laboratório, através da técnica de "sputtering" reativo. O processo de deposição é descrito em detalhes no trabalho de Mello Jr. |44|. Sobre esses depósitos efetuou-se o processo fotolitográfico para uma máscara padrão conformando um resistor. Detalhes dos filmes depositados, processo fotolitográfico empregado e máscara utilizada encontra-se no capítulo 2, ítem 2.3.

Para a determinação do ponto final de "etching" do TaN procedeu-se da mesma maneira descrita no capítulo 4, porém utilizando-se como gás reagente o Freon 12 (CCl_2F_2). Inicialmente traçou-se o espectro do gás sem as amostras e identificou-se os picos de maior intensidade. Com a colocação das amostras na região de descarga luminosa, traçou-se novamente o espectro da emissão óptica do gás procurando-se notar a modificação de intensidade dos picos para que pudessemos identificar o principal reagente e/ou as linhas do tântalo para utili-

zá-la como monitor de maneira análoga ao efetuado no capítulo anterior. Após a sondagem em uma grande faixa do espectro (2000 - 9000 Å) concluiu-se que as linhas do tântalo eram muito fracas para serem utilizadas, contudo notou-se que durante o processo de "etching", todas as linhas de emissão aumentavam, significantemente, em amplitude. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que os átomos de tântalo, apesar de eles próprios não serem capazes de emitir um sinal com suficiente intensidade para a deteção, contribuem para o aumento da densidade de plasma proporcionando uma quantidade maior de elétrons. Com isto, o ciclo de "etch" do TaN pode ser monitorado escolhendo-se qualquer um dos picos de emissão do espectro que possua uma variação de intensidade suficientemente grande. Para os nossos experimentos escolhemos a linha 6328 Å.

Na figura 5.1 é apresentado um ciclo completo de "etch" para o TaN depositado sobre vidro e alumina. Pode-se observar na figura 5.1b que durante um certo intervalo de tempo o ataque do TaN é fortemente reduzido. A esse intervalo de tempo chamaremos de período de incubação.

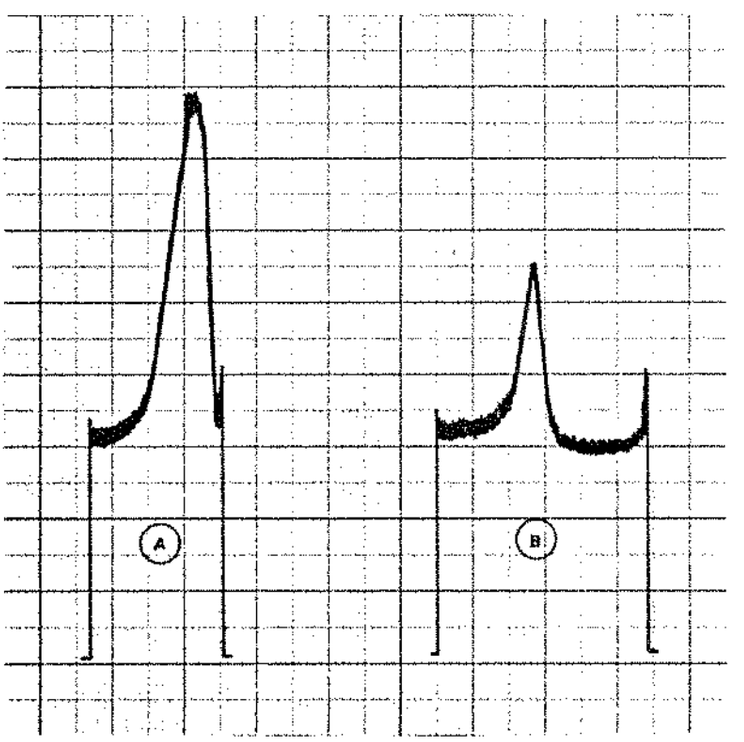


Fig. 5.1 - Ciclo de "etch" para o TaN. a) Substrato de vidro; b) substrato de alumina.

O período de incubação praticamente não aparece nos ciclos de "etch" com os substratos de vidro submetidos às mesmas condições, o que nos leva a crer na dependência da temperatura do substrato no processo. Medidas precisas da dependência do período de incubação com a temperatura do substrato não foram feitas, porém todos os experimentos foram efetuados com os substratos suspensos do eletrodo inferior através de duas barras de vidro conforme descrito no capítulo 2. Se os substratos fossem colocados em contato direto com o eletrodo refrigerado a água, o período de incubação se tornaria demasiadamente longo.

Acreditamos também que este tempo de incubação esteja relacionado com a camada de óxido presente na superfície do TaN. Esta camada é muito mais resistente ao ataque químico já que ela é estável por natureza; contudo, uma prova exata da existência e da dependência dessa camada com a temperatura ainda permanece para ser feita.

O ciclo de ataque termina visualmente antes que a intensidade de emissão do pico utilizado como detetor atinja um valor de fundo. Isto ocorre pelo fato de que filmes menores que 500 Å de espessura não são visíveis mas contribuem para o sinal óptico.

Para cálculo da taxa de ataque no TaN levantou-se gráficos semelhantes ao da figura 5.1 em determinadas condições de pressão no reator (figura 5.2).

A figura 5.3 nos mostra o resultado do ataque efetuado em uma amostra seguido da remoção de fotoresiste, utilizando-se das curvas obtidas no capítulo 4, podendo-se notar a reprodução fiel da máscara utilizada (figura 2.34) exceto algumas falhas que são devidas a aplicação do fotoresiste.

Verificamos também que o ataque do TaN não se processa de maneira uniforme, ocorrendo um ataque mais pronunciado no centro do reator. Isto é provavelmente devido a alta concentração de radicais nessa região.

Do apresentado pudemos demonstrar que o sistema construído pode ser utilizado para a fabricação de resistores de filmes finos de TaN porém mais estudo é necessário para se determinar a influência da temperatura do substrato, pressão e tipo de gás e potência de R.F. na taxa de ataque do TaN.

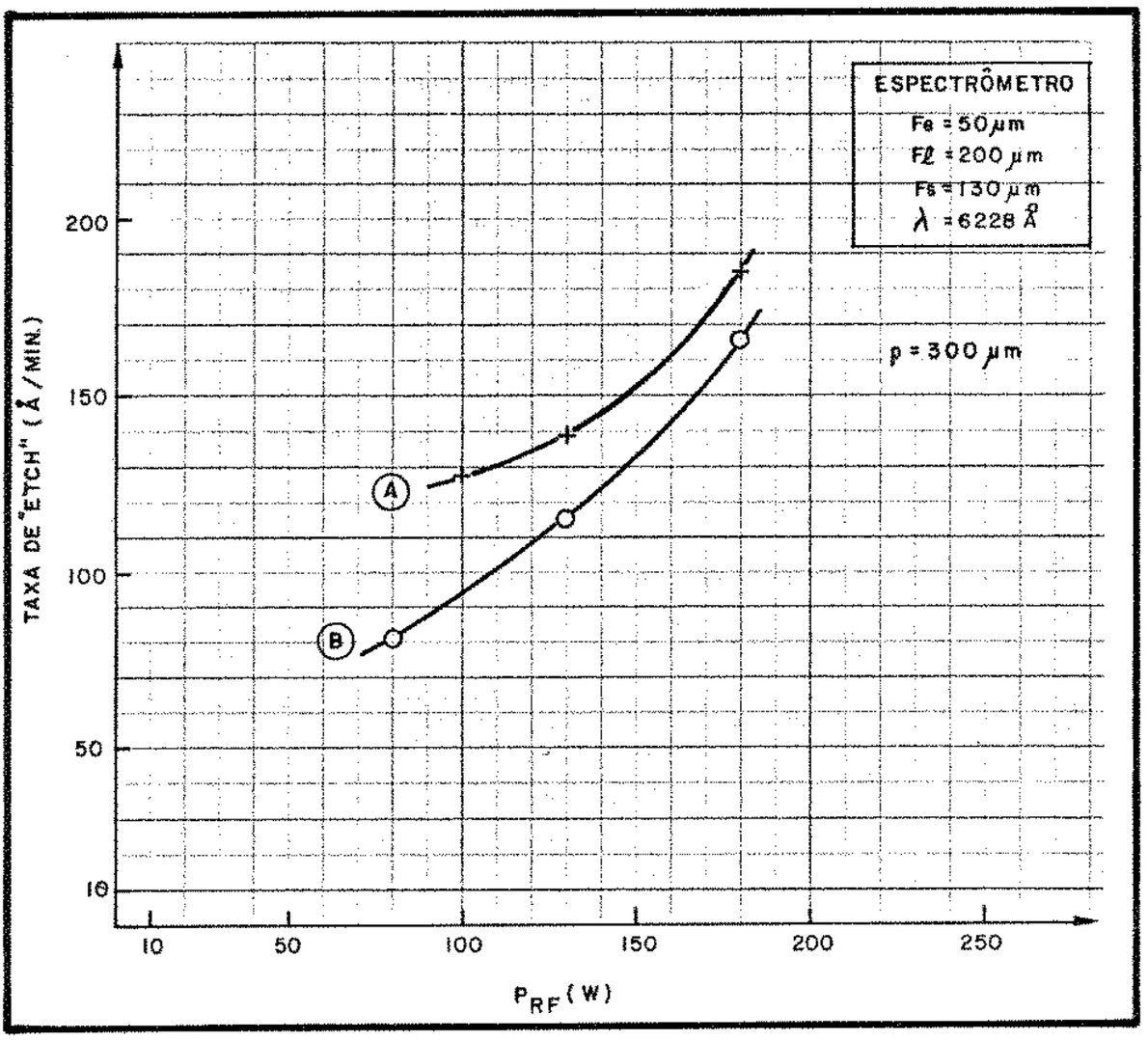


Fig. 5.2 – Taxa de "etch" do TaN como função da potência de R.F. a) Substrato de vidro; b) Substrato de alumina.

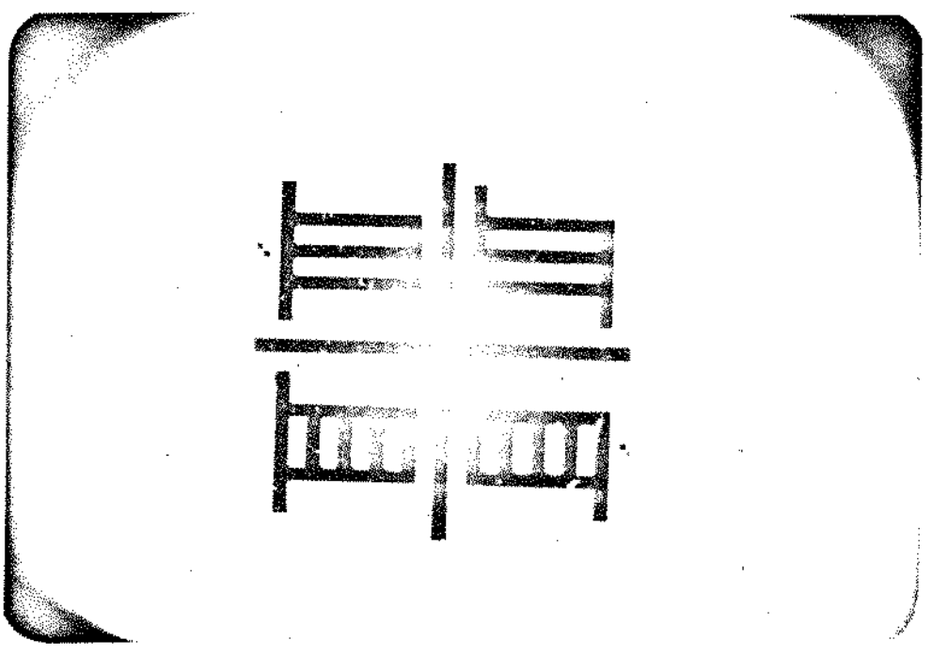


Fig. 5.3 – Resultado do "etch" do TaN depositado sobre substrato de vidro.

5.3 - Ataque do Óxido de Silício com Freon 12

Utilizou-se também o F-12 para ser aplicado no ataque do SiO_2 sobre Si. Os resultados apresentados se mostraram insatisfatórios, provavelmente devido a natureza do Freon-12 (CCl_2F_2) que possui uma baixa relação molecular entre o fluor e o carbono e também devido à presença do cloro na molécula, até o presente momento. É de nosso conhecimento apenas estudos do processo de "etch" do SiO_2 utilizando-se do Freon 14 (CF_4). Por ser um tipo de gás não encontrado em nosso comércio a nossa escolha recaiu no mais semelhante.

Diversas experiências foram efetuadas tendo-se como objetivo a abertura de janelas em SiO_2 com uma taxa de ataque suficientemente alta para não danificar a camada de fotoresiste utilizada como máscara. Efetuou-se diversas combinações entre pressão de gás, potência de R.F., quantidade e tamanho das amostras, posicionamento no reator e mistura do reagente com nitrogênio, não se conseguindo resultados satisfatórios principalmente devido a degeneração do fotoresiste em tempos de processamento muitos longos (~ 15 min). Das experiências efetuadas podemos concluir que embora o Freon 12 é capaz de atacar o SiO_2 (figura 5.4) ele o faz, nas condições ensaiadas, com uma taxa de ataque muito baixa (~ 200 Å/min) o que não é conveniente devido à longa permanência do substrato na região de descarga luminosa, porém, o principal problema de sua aplicabilidade em microeletrônica é mostrada na figura 5.5.

Nela podemos notar a presença de um depósito (região escura), quando consegue-se atravessar toda a camada de SiO_2. A presença deste depósito na superfície do silício é indesejável para processamentos subsequentes tais como a difusão de impurezas para a formação de junções semicondutoras. Acreditamos que o depósito encontrado é devido à formação de produtos sólidos de reação entre os radicais do gás reagente e a superfície do silício e consideramos que a identificação e a possível solução do problema requer um estudo profundo fugindo dos propósitos deste trabalho.

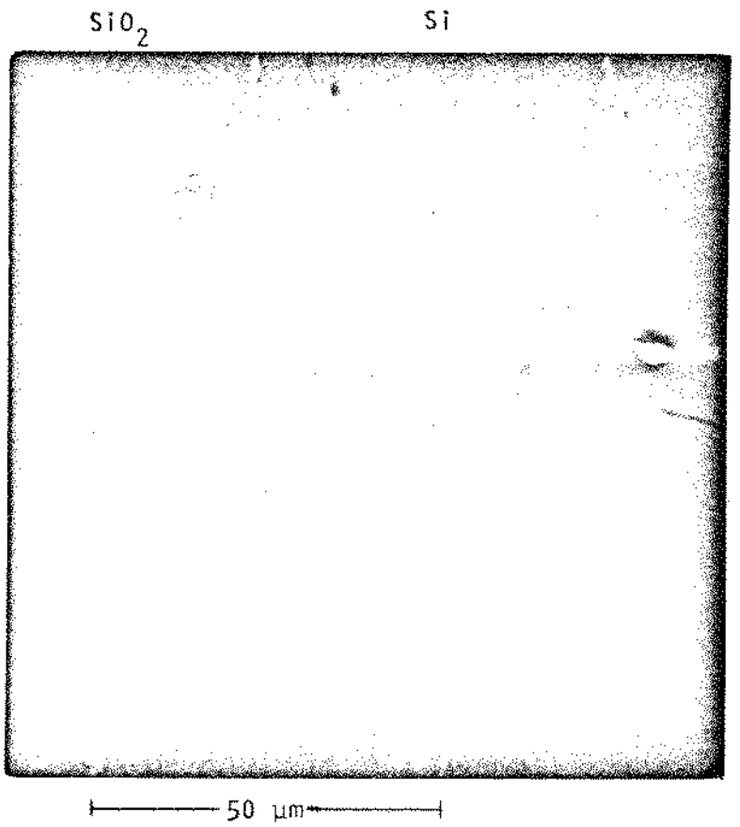
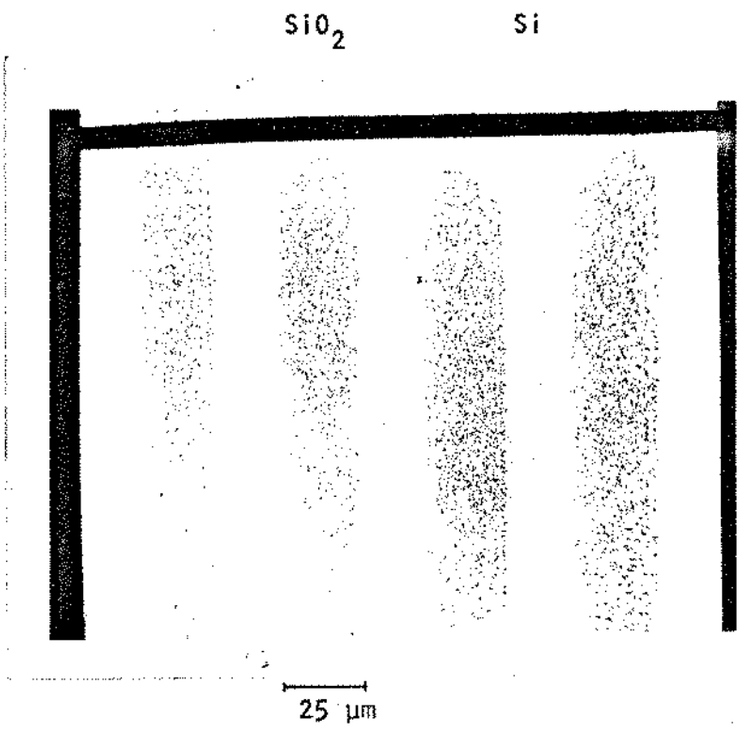
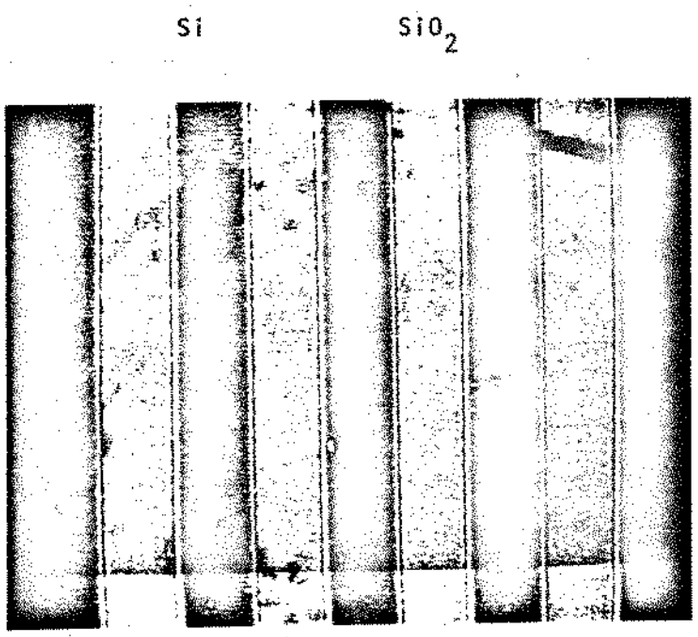


Fig. 5.4 - Ataque de SiO_2 sobre Si com o Freon 12. A) Microscópio eletrônico de varredura (900X); B) Máscara padrão vista sob microscópio óptico.



(A)



(B)

Fig. 5.5 - Máscara padrão vista pela microsonda eletrônica. A) Emissão de raio-X do silício; B) Emissão de elétrons secundários.

APÊNDICE I - RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO DOS ELÉTRONS PARA UM REATOR CILÍNDRICO

Para o caso em estudo (figura A.1) é conveniente assumir coordenadas cilindricas, o que facilitará a resolução.

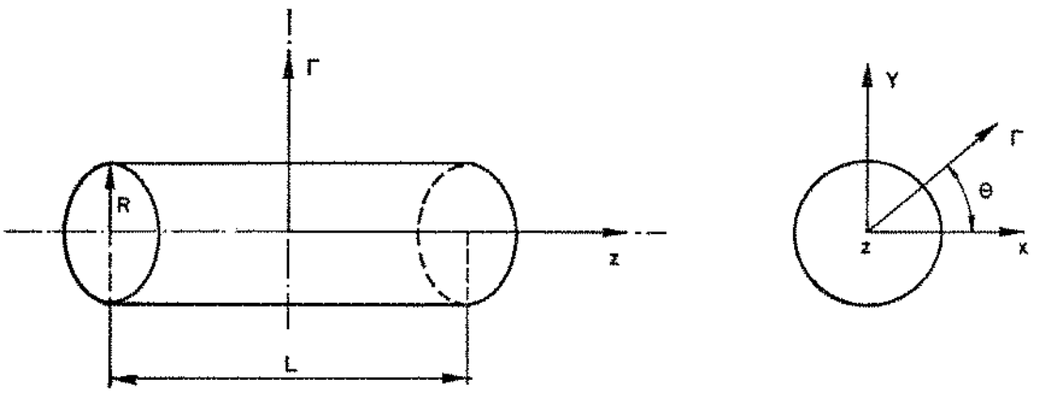


Fig. A.1 - O reator em estudo.

Conforme o capítulo 3, ítem 3.2, a equação (3.12) escrita em coordenadas cilindricas assume a forma:

$$D_e \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n_e}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 n_e}{\partial z^2} \right] + n_e \nu_i = 0 \qquad (A.1)$$

Na equação acima não se considera a variação de r com θ (fig. A.1) já que assumimos que a distribuição da densidade eletrônica (n_e) é uniforme em todas as direções da secção transversal do cilindro.

Para a resolução de (A.1) assumiremos as seguintes condições de contorno:

$$\frac{\partial n_e}{\partial r} = 0 \qquad \text{em} \quad r = 0 \quad \text{para qualquer } z \tag{A.2}$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial z} = 0 \qquad \text{em} \quad z = 0 \quad \text{para qualquer } r \tag{A.3}$$

$$n_e = 0 \qquad \text{em} \quad r = R \quad \text{para qualquer } z \tag{A.4}$$

$$n_e = 0 \qquad \text{em} \quad z = \pm \frac{L}{2} \quad \text{para qualquer } r \tag{A.5}$$

Retomando e reagrupando a equação (A.1) teremos:

$$\frac{D_e}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n_e}{\partial r} \right) + D_e \frac{\partial^2 n_e}{\partial z^2} + \nu_i n_e = 0$$

ou

$$D_e \frac{\partial^2 n_e}{\partial z^2} + \frac{D_e}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n_e}{\partial r} \right) + \nu_i n_e = 0 \tag{A.6}$$

Como solução de (A.6), adotamos:

$$n_e = R(r)\, Z(z) \tag{A.7}$$

Para a separação das variáveis, substituímos a equação (A.7) em (A.6):

$$D_e R \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{D_e}{r} Z \frac{d}{dr} \left(r \frac{dR}{dr} \right) + \nu_i RZ = 0$$

Dividindo por RZ:

$$\frac{D_e}{Z}\ \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{D_e}{Rr}\ \frac{d}{dr}\left(r\ \frac{dR}{dr}\right) + \nu_i = 0$$

Dividindo por D_e:

$$\frac{1}{Z}\ \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{1}{Rr}\ \frac{d}{dr}\left(r\ \frac{dR}{dr}\right) + \frac{\nu_i}{D_e} = 0$$

ou

$$\frac{1}{Z}\ \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{1}{Rr}\ \frac{d}{dr}\left(r\ \frac{dR}{dr}\right) = -\ \frac{\nu_i}{D_e} = CTE$$

Fazendo

$$\frac{\nu_i}{D_e} = K^2 \qquad (A.8)$$

tem-se

$$\frac{1}{Z}\ \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{1}{Rr}\ \frac{d}{dr}\left(r\ \frac{dR}{dr}\right) = -K^2 \qquad (A.9)$$

Como a "soma" das duas equações é constante, podemos escrever:

$$\frac{1}{Z}\ \frac{d^2Z}{dz^2} = -K^2$$

$$\frac{d^2Z}{dz^2} = -K^2Z \quad \therefore \quad \frac{d^2Z}{dz^2} + K^2Z = 0 \qquad (A.10)$$

Fazendo $x = dZ/dz$ e multiplicando em (A.10) teremos:

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{dZ}{dz}\right)x = -K^2Zx$$

$$x\frac{dx}{dz} = -K^2Z\frac{dZ}{dz} \quad , \quad \text{ou}$$

$$xdx = -K^2ZdZ$$

$$\int xdx = -K^2\int ZdZ$$

$$\frac{x^2}{2} = -K^2\frac{z^2}{2} + \mathbb{C}$$

$$x^2 = -K^2Z^2 + \mathbb{C}$$

$$x = \pm\sqrt{(-1)K^2Z^2} + \mathbb{C} \quad \therefore$$

$$x = \pm jKZ + \mathbb{C}$$

Portanto:

$$\frac{dZ}{dz} = \pm jKZ + C \quad \text{ou} \quad \frac{dZ}{Z} = \pm jKdz$$

$$\int\frac{dZ}{Z} = \pm\int jKdz = \pm jK\int dz$$

$$\ell n\, Z = \pm jKz + C$$

Logo:

$$Z(z) = C\, e^{\pm jKZ} \begin{cases} Z_1(z) = C_1\, e^{jKZ} \\ Z_2(z) = C_2\, e^{-jKZ} \end{cases}$$

Desenvolvendo estas soluções teremos:

$$Z_1(z) = C_1 \cos Kz + C_1\, j\, \mathrm{sen} Kz$$

$$Z_2(z) = C_2 \cos Kz - C_2\, j\, \mathrm{sen} Kz$$

Somando as expressões:

$$Z_1(z) + Z_2(z) = Z(z) = (C_1+C_2)\cos Kz + (C_1-C_2)\, j\, \mathrm{sen} Kz \qquad (A.11)$$

impondo:

$$C_1 - C_2 = 0 \Longrightarrow C_1 = C_2$$

$$C_1 + C_2 = 1 \Longrightarrow C_1 = 1 - C_2$$

Resolvendo o sistema teremos:

$$-C_1 = C_2 = \frac{1}{2}$$

Substituindo em (A.11) encontramos:

$$Z(z) = \cos(Kz) \qquad (A.12)$$

Aplicando as condições de contorno (A.3) e (A.5) teremos:

1) $\left.\dfrac{dZ}{dz}\right|_{z=0} = 0$ já que $\dfrac{\partial n_e}{\partial z} = 0$ em $Z = 0$

portanto:

$$\frac{dZ}{dz} = -K \operatorname{sen}(Kz)$$

para $z = 0 \Longrightarrow -K \operatorname{sen} 0 = 0$ qualquer que seja o valor de K.

$$2) \quad \cos(Kz)\Big|_{z = \pm L/2} = 0 \qquad \text{para que } n_e = 0$$

logo:

$$K = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \ldots\ldots \quad \text{ou}$$

$$K = (2n + 1)\frac{\pi}{2} \qquad \text{onde} \quad n = 0,1,2,\ldots\ldots$$

nestas condições

$$\cos\left(K \frac{L}{2}\right) = \cos\left[(2n + 1)\frac{\pi}{2}\right] \qquad \text{ou seja}$$

$$K \frac{L}{2} = (2n + 1)\frac{\pi}{2}$$

$$K = (2n + 1)\frac{\pi}{L}$$

Para simplificação usaremos n=0; logo:

$$K = \frac{\pi}{L} \tag{A.13}$$

Como solução parcial de (A.7) teremos:

$$Z(z) = \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) \tag{A.14}$$

Retomando a outra parcela de (A.9):

$$\frac{1}{Rr}\ \frac{d}{dr}\ \left(r\ \frac{dR}{dr} \right) = -K^2$$

Multiplicando por Rr teremos:

$$\frac{d}{dr}\ \left(r\ \frac{dR}{dr} \right) + K^2 Rr = 0 \qquad \text{ou}$$

$$r\ \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{dR}{dr} + K^2 Rr = 0$$

Dividindo por r:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{1}{r}\ \frac{dR}{dr} + K^2 R = 0 \qquad \text{(A.15)}$$

A equação (A.15) possui a forma da equação modificada de Bessel [45]

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x}\ \frac{dy}{dx} + \left(K^2 - \frac{n^2}{x^2} \right) y = 0 \qquad \text{com } n = 0$$

A solução geral para esta equação é:

$$y = A\ J_n(Kx) + B\ Yn\ (Kx)$$

No nosso caso teremos:

$$R(r) = A\ J_o(Kr) + B\ Y_o\ (Kr) \qquad \text{(A.16)}$$

onde A e B são constantes arbitrárias e J_o e Y_o são, respectivamente, uma fun-

ção de Bessel do 1º e 2º tipo.

Na representação gráfica dessas funções |46| podemos verificar (figura A.2) que a parcela $Y_o(Kr)$ da equação (A.16) tende a infinito na origem, significando, neste caso, que a concentração n_e nas bases do cilindro em estudo tenderá a infinito, o que não se verifica. Podemos, portanto, desprezar esta parcela resultando:

$$R(r) = A\, J_o(Kr) \qquad (A.17)$$

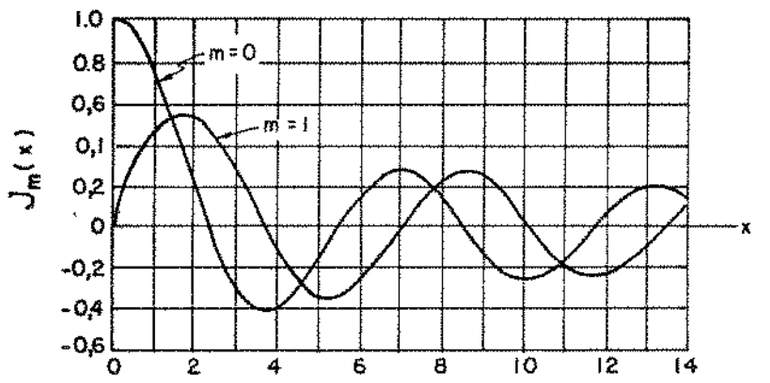


Fig. A.2 - Representação gráfica da função de Bessel do 1º tipo $[J_o(x)]$ *e do 2º tipo* $[Y_o(x)]$.

Utilizando as condições de contorno (A.2) e (A.4) teremos:

$$1)\quad \left.\frac{dR}{dr}\right|_{r=0} = 0 \qquad \text{já que} \qquad \frac{\partial n_e}{\partial r} = 0 \qquad \text{em } r = 0$$

portanto:

$$\frac{dR}{dr} = -AKJ_1(Kr)$$

para $r = 0$ teremos $\dfrac{dR}{dr} = -AKJ_1(0) = 0.$

$$2)\quad AJ_o(Kr)\Big|_{r=R} = 0$$

sendo $x = Kr$, para que $J_o = 0$ devemos ter $x = 2,4;\ 5,5;\ 8,7;\ldots$. Como $K = \frac{\pi}{L}$ (da equação A.13) e escolhendo o primeiro ponto teremos:

$$AJ_o(KR) = A\ J_o(2,4)$$

$$KR = \frac{\pi}{L}\ R = 2,4 \Longrightarrow \frac{\pi}{L} = \frac{2,4}{R} = K$$

portanto:

$$R(r) = A\ J_o\left(\frac{\pi}{L}\ r\right)$$

Como solução parcial de (A.7) teremos:

$$R(r) = A\ J_o\left(\frac{2,4}{R}\ r\right) \qquad (A.18)$$

Sendo n_e uma função temporal, a variação $\partial n_e/\partial t$ para $t = 0$ assumirá um valor n_{e_o}, que é a concentração eletrônica inicial quando não for imposto o campo de R.F. Como n_{e_o} é uma constante, assumiremos que a constante de integração A terá esse valor, portanto a equação (A.18) será:

$$R(r) = n_{e_o}\ J_o\left(\frac{2,4}{R}\ r\right) \qquad (A.19)$$

Nestas condições a solução final de (A.7) será:

$$\boxed{n_e = n_{e_o}\ J_o\left(\frac{2,4}{R}\ r\right)\ \cos\left(\frac{\pi}{L}\ z\right)} \qquad (A.20)$$

Se substituirmos a expressão (A.20) na equação inicial (A.1) teremos:

$$D_e \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} n_{e_o} J_o \left(\frac{2,4}{R} r \right) \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right) \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2}{dz^2} n_{e_o} J_o \left(\frac{2,4}{R} r \right) \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right) \right\} + n_{e_o} J_o \left(\frac{2,4}{R} r \right) .$$

$$. \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right) \nu_i = 0 \qquad (A.21)$$

Para facilitar o cálculo, subdividimos a expressão (A.21) em parcelas e efetuamos as derivadas:

$$1) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} n_{e_o} J_o \left(\frac{2,4}{R} r \right) \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right) \right]$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \, n_{e_o} \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right) \frac{\partial}{\partial r} J_o \left(\frac{2,4}{R} r \right) \right]$$

Sabendo que $\frac{d}{dx} J_o(Mx) = -MJ_1(Mx)$, teremos:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[- r \, n_{e_o} \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right) \frac{2,4}{R} J_1 \left(\frac{2,4}{R} r \right) \right]$$

ou

$$\frac{n_{e_o} \cos \left(\frac{\pi}{L} z \right)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{-2,4}{R} r J_1 \left(\frac{2,4}{R} r \right) \right] \qquad (A.22)$$

Sabendo que:

$$d(u.v) = u.\partial v + v.\partial u \qquad e$$

$$\frac{d}{dx} J_1(Mx) = M\left[J_o(Mx) - \frac{J_1(Mx)}{Mx}\right]$$

teremos:

$$u = \frac{-2,4}{R} r \Longrightarrow \frac{d}{du} = \frac{-2,4}{R}$$

$$v = J_1\left(\frac{2,4}{R} r\right) \Longrightarrow \frac{d}{dv} = \frac{2,4}{R} r \left[J_o\left(\frac{2,4}{R} r\right) - \frac{J_1\left(\frac{2,4}{R} r\right)}{\frac{2,4}{R} r}\right] =$$

$$= \frac{2,4}{R} J_o\left(\frac{2,4}{R} r\right) - \frac{1}{r} J_1\left(\frac{2,4}{R} r\right)$$

Substituindo em (A.22) encontramos:

$$\frac{n_{e_o} \cos\left(\frac{\pi}{L} z\right)}{r} \left\{ - \frac{2,4}{R} J_1\left(\frac{2,4}{R} r\right) + \right.$$

$$\left. + \left[- \frac{2,4}{R} r \left(\frac{2,4}{R} J_o\left(\frac{2,4}{R} r\right) - \frac{1}{r} J_1\left(\frac{2,4}{R} r\right)\right)\right]\right\}$$

Cancelando os fatores convenientes teremos:

$$- n_{e_o} \cos\left(\frac{\pi}{L} z\right) \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 J_o\left(\frac{2,4}{R} r\right) \qquad (A.23)$$

$$2)\quad \frac{\partial^2}{\partial z^2}\; n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right)\; \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right)$$

$$n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right)\; \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\partial}{\partial z}\; \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right)\right]$$

$$n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right)\; \frac{\partial}{\partial z}\left[-\frac{\pi}{L}\; \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{L}\, z\right)\right]$$

$$-\, n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right)\; \frac{\pi}{L}\; .\; \frac{\pi}{L}\; \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right)$$

$$-\, n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right)\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right) \qquad (A.24)$$

Finalmente, inserindo (A.23) e (A.24) em (A.21) encontramos:

$$D_e\left[-\left(\frac{2,4}{R}\right)^2 n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right) \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right) - \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right) .\right.$$

$$\left. .\; \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right)\right] + n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right) \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right) \nu_i = 0$$

Dividindo por D_e e colocando em evidência o termo comum temos:

$$n_{e_o}\; J_o\left(\frac{2,4}{R}\, r\right) \cos\left(\frac{\pi}{L}\, z\right)\left[-\left(\frac{2,4}{R}\right)^2 - \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \frac{\nu_i}{D_e}\right] = 0$$

ou

$$\frac{\nu_i}{D_e} = \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \qquad (A.25)$$

Em teoria de difusão a quantidade D_e/ν_i é definida como Λ^2 onde Λ é o comprimento característico de difusão. A quantidade Λ é útil para a descrição da forma do reator quando da discussão de problemas de difusão, e para o caso de um reator cilindrico de altura $\underline{L}$ e raio $\underline{R}$ tem-se, conforme (A.25), que:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{\nu_i}{D_e} = \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \qquad \text{(A.26)}$$

Nesta expressão o termo $(2,4/R)^2$ descreve a difusão para as paredes do reator e o termo $(\pi/L)^2$ a difusão para as bases do cilindro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

|1| L. SCHWARTZ International Electronics vol. 50, 22 (1977).

|2| C.J. MOGAB and W.R. HARSHBARGER Electronics 31, 117 (1978).

|3| M. YANG, K.M. KOLIWAD and G.E. McGUIRE J. Electrochem. Soc. 122, 675 (1975).

|4| J.A. BONDUR J. Vac. Sci. Technol. 13, 5, 1023 (1976).

|5| W.R. HARSHBARGER and R.A. PORTER Solid State Technology 21, 4, 99 (1978).

|6| FRANCIS CHEN in "Introduction to Plasma Physics" PLENUN (1974).

|7| SAMUEL TANENBAUN in "Plasma Physics" McGraw Hill (1967).

|8| J. HOLLAHAN and A.T. BELL in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" pg. 3, John Wiley (1974).

|9| D.G. SAMARAS in "Theory of Ion Flow Dynamics" pg. 136, Dover (1971).

|10| A. BELL Solid State Technology 21, 4, 89 (1978).

|11| V.N. KONDRATIEV in "Chemical Kinetics of Gas Reactions" Addison Wesley (1964).

|12| A. ROOTH in "Vacuum Technology" pg. 225, North-Holland (1976).

|13| Idem ref. 12, pg. 451.

|14| HIROKI INOUE Relatório de Estágio

|15| WILLIAM I. ORR Radio Handbook pg. 516, Marcombo (1970).

|16| R.M. CLEMENTS J. Vac. Sci. Technol. 15, 2, 193 (1978).

|17| SANBORN BROWN in "Introduction to Electrical Discharges in Gases" John Wiley (1966).

|18| JOHN HOLLAHAN and A.T. BELL in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" John Wiley (1974).

|19| J.J. THOMSON and G.P. THOMSON in "Conduction of Electricity Through Gases" Dover (1969).

|20| DEMETRIOS G. SAMARAS in "Theory of Ion Flow Dynamics" Dover (1971).

|21| Idem ref. 18, pg. 12.

|22| A.M. HOWATSON in "An Introduction to Gas Discharges" pg. 21 Pergamon Pres (1965).

|23| Idem ref. 20, pg. 139.

|24| Idem ref. 17, pg. 18.

|25| Idem ref. 20, pg. 136-164.

|26| Idem ref. 20, pg. 308.

|27| Idem ref. 17, capítulos 8 e 10.

|28| Idem ref. 20, pg. 332.

|29| Idem ref. 17, pg. 168.

|30| E.W.B. GILL, A. VON ENGEL Proc. Roy. Soc. London 192, 446 (1948).

|31| Idem ref. 17, pg. 83.

|32| Idem ref. 20, pg. 125.

|33| Idem ref. 20, pg. 88.

|34| A.M. HOWATSON in "An Introduction to Gas Discharges" pg. 82 Pergamon Press (1965).

|35| N. CONTAXES and A. HATCH Journal of Applied Physics 3548, 40 (1969).

|36| E. ESER and K.A. TAYLOR Journal of Vacuum Science and Technology 15(2) (1978).

|37| W. LOCHTE in "Plasma Diagnostics" pg. 668, North-Holland (1968).

|38| W.de FOREST in "Photoresists" McGraw Hill, 1975.

|39| SVENTITSKII STRIGANOV in "Tables of Spectral Lines of Neutral an Ionized Atoms" Plenum (1968).

|40| Idem ref. 18, pg. 46.

|41| F.K. McTAGGART in "Plasma Chemistry in Electrical Discharges" Elsevier (1967).

|42| R.A.H. HEINECKE Solid State Technology 21, 4, 104 (1978).

|43| R.L. BERSIN Solid State Technology 21, 4, 117 (1978).

|44| A.V. Mello Jr. "Desenvolvimento de um Sistema de Deposição de Filmes Finos pela Técnica de "Sputtering" com Aplicação a Filmes de Ta e TaN" Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Estadual de Campinas (1979).