

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE SISTEMAS ELETRÔNICOS
Microeletrônica

ARYANE MARIA VALENTIM TEIXEIRA

**ESTUDO E CONFECÇÃO DE UMA CÂMARA MPECVD DE MICRO-
ONDAS PARA DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE SILÍCIO**

SÃO PAULO - SP

2021

ARYANE MARIA VALENTIM TEIXEIRA

**ESTUDO E CONFECÇÃO DE UMA CÂMARA MPECVD DE
MICRO-ONDAS PARA DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE SILÍCIO**

Trabalho de Conclusão de Curso para
obtenção de grau de Tecnólogo no curso
de Microeletrônica da Faculdade de
Tecnologia de São Paulo orientado pelo
Prof. Dr. Edson Moriyoshi Ozono.

SÃO PAULO - SP

2021

Teixeira, Aryane Maria Valentim

Estudo e confecção de uma câmara MPECVD de micro-ondas para deposição de óxido de silício. / Aryane Maria Valentim Teixeira – São Paulo: Fatec-SP, 2021. 60 p.

Orientador: Prof. Dr. Edson Moriyoshi Ozono

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Faculdade de Tecnologia de São Paulo, curso Superior de Tecnologia em Microeletrônica.

1. MPECVD. 2. Deposição. 3. Tetraortossilicato.

I. Ozono, Edson Moriyoshi. II. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. III. Título

**ESTUDO E CONFECÇÃO DE UMA CÂMARA MPECVD DE
MICRO-ONDAS PARA DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE SILÍCIO**

ARYANE MARIA VALENTIM TEIXEIRA

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Edson Moriyoshi Ozono

FATEC-SP

Prof. Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva

LSI-POLI-USP

Prof. Dr. Luis da Silva Zambom

FATEC-SP

Dedico este trabalho aos meus pais,
irmãos e amigos por todo suporte dado.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concebido luz e sabedoria para realizar este trabalho de conclusão de curso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Moriyoshi Ozono pela paciência e pelo apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

À minha família, pais e irmãos, que me deram suporte e apoio emocional durante todo o curso.

Ao Prof. Dr. Luis da Silva Zambom, Prof. Dr. Maurício Isoldi e Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano pelo auxílio dado nos resultados deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro da bolsa de Iniciação Científica PIBIC que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa acadêmica.

À Faculdade de Tecnologia de São Paulo e aos professores por todo conhecimento transmitido.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho de alguma forma.

Resumo

Neste trabalho acadêmico de conclusão de curso, foi realizado o estudo do método de deposição de óxido de silício em uma câmara MPECVD - *Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* através de uma cavidade cilíndrica ressonante de micro-ondas, a fim de avaliar parâmetros físicos, químicos e elétricos do filme fino depositado. Como existe a falta de estudos sobre parâmetros desse tipo de deposição visto na pesquisa de palavras-chave no serviço de busca Google Acadêmico, esta pesquisa teve a finalidade de obter resultados através das técnicas de caracterização por interferometria, espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier e capacitores MOS. À priori, após a confecção do sistema, ocorreu dois experimentos, assim, os resultados de FTIR indicaram ligações Si-O e Si-OH na segunda amostra, com espessuras de filme fino que variaram entre 660 nm e 2667 nm na primeira amostra, em contrapartida a segunda amostra se demonstrou mais uniforme entre 112 nm e 134 nm. Ademais, as técnicas de caracterização elétrica de capacitores MOS com área de $7,853 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ resultaram para primeira amostra, com uma tensão de banda plana $V_{FB} = -1,6 \text{ V}$, a densidade de carga efetiva de $Q_{ss}/q = -4,05 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ e o campo de ruptura do óxido de $E_{DB} = 4,93 \text{ MV/cm}$. Enquanto isso, para a segunda amostra foi obtida a tensão de banda plana de $V_{FB} = -8,5 \text{ V}$, uma densidade de carga efetiva de $Q_{ss}/q = -2,59 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e campo de ruptura do óxido de $E_{DB} = 2,84 \text{ MV/cm}$. Portanto, os resultados analisados nos dois processos de deposição de filme fino de óxido de silício sobre a lâmina de silício foram promissores, entretanto, necessitam de melhorias para as pesquisas futuras.

Palavras-chave: MPECVD; tetraortossilicato; óxido de silício; cavidade ressonante cilíndrica; micro-ondas; plasma.

Abstract

In this end-of-course academic work, the study of silicon oxide deposition method in a MPECVD - Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition chamber through a cylindrical microwave resonant cavity was carried out to evaluate physical, chemical, and electrical parameters of the deposited thin film. As there is a lack of studies on parameters of this type of deposition seen in the keyword search on Google Scholar search service, this research aimed to obtain results through the characterization techniques by interferometry, Fourier transform infrared spectrometry and MOS capacitors. At first, after making the system, two experiments occurred, thus, the FTIR results indicated Si-O and Si-OH bonds in the second sample, with thin film thicknesses ranging between 660 nm and 2667 nm in the first sample, in contrast the second sample proved to be more uniform between 112 nm and 134 nm. Furthermore, electrical characterization techniques for MOS capacitors with an area of $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ resulted for the first sample, with a flat band voltage $V_{FB} = -1.6 \text{ V}$, the effective charge density of $Q_{ss}/q = -4,05 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ and the breakdown field of the E_{DB} oxide = 4,93 MV/cm. Meanwhile, for the second sample, the flat band voltage of $V_{FB} = -8.5 \text{ V}$, an effective charge density of $Q_{ss}/q = -2,59 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ and breakdown field of E_{DB} oxide = 2.84 MV/cm were obtained. Therefore, the results analyzed in the two processes of thin film deposition of silicon oxide on silicon foil were promising, however, they need improvement for future research.

Key-words: MPECVD; Tetraorthosilicate; silicon oxide; cylindrical resonant cavity; microwave; plasma.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de Maxwell-Boltzmann	16
Figura 2 - Pressão operacional ideal.....	17
Figura 3- Movimento do elétron sobre campo magnético	18
Figura 4 - Ligação química do composto TEOS.....	19
Figura 5 - Regime linear e parabólico do processo de oxidação.....	21
Figura 6 - Circuito elétrico do Magnetron.	23
Figura 7 - Cavidade ressonante com tampão frontal aberto.	25
Figura 8 - Câmara MPECVD e cavidade ressonante.	26
Figura 9 - Garrafa magnética.	27
Figura 10 - Cavidade ressonante gerando plasma.....	28
Figura 11 - Fluxograma para deposição de SiO ₂	29
Figura 12 - Fotografia do sistema de deposição MPECVD por completo.	30
Figura 13 - Exemplo de espectro resultante de FTIR.....	32
Figura 14 - Exemplo de curva CV de alta frequência.	33
Figura 15 - Exemplo de curva de campo de ruptura.	34
Figura 16 - Tubo dielétrico entre a cavidade e a câmara.	35
Figuras 17 - A descarga de plasma de micro-ondas dentro da câmara.	36
Figura 18 - A descarga de plasma de micro-ondas dentro da câmara.....	36
Figura 19 - Resultado do processo na lâmina de silício (amostra 1).....	37
Figura 20 - Resultado do processo na lâmina de silício (amostra 2).....	38
Figura 21 - A figura mostra os espectros FTIR do filme de SiO ₂ na qual pode-se observar as bandas relativas às ligações Si-O (443, 802 e 1076) cm ⁻¹ e Si-OH 937 cm ⁻¹	39
Figura 22 - Curva capacitância versus tensão de porta obtida da amostra 1.....	41
Figura 23 - Curva capacitância versus tensão de porta obtida da amostra 2.....	47
Figura 24 - Curva do campo de ruptura dielétrica da amostra 1.	52
Figura 25 - Curva do campo de ruptura dielétrica da amostra 2.	53
Figura 26 - Melhor curva obtida de campo de ruptura dielétrica da amostra 2.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espessuras medidas pela interferometria da amostra 1.	39
Tabela 2 - Espessuras medidas pela interferometria da amostra 2.	39
Tabela 3 - Comparativo entre parâmetros elétricos entre as duas amostras.	56

LISTA DE SIGLAS

MPECVD	Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
Ti	Temperatura iônica
Te	Temperatura do elétron
CC	Corrente contínua
AC	Corrente alternada
kHz	Quilohertz
MHz	Megahertz
GHz	Gigahertz
RF	Rádio frequência
Torr	Unidade de pressão
ECR	Plasma de ressonância de cíclotron de elétron
MERIE	Magnetron Sputtering
SiO ₂	Óxido de silício
O ₂	Oxigênio
Ar	Argônio
TEOS	Tetraortossilicato
CVD	Chemical Vapour Deposition
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
MPT	Tocha de plasma por micro-ondas
O-H	Hidroxila
kV	Quilovolt
A	Ampere
W	Watts
L	Litros
mm	Milímetros
nm	Nanômetros
v	Volts

Pa	Unidade de pressão Pascal
°C	Celsius
MOS	Metal óxido semiconductor
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
CV-AF	Capacitância versus tensão de alta frequência
IV	Corrente versus tensão
V_{FB}	Tensão de banda plana
Q_{SS}/q	Densidade de carga efetiva
E_{DB}	Campo de ruptura do óxido
C_{fb}	Capacitância de faixa plana
X_{ox}	Espessura do óxido
E_{ox}	Permissividade elétrica do SiO_2
A	Área do capacitor
C_{max}	Capacitância em acumulação
d_{max}	Dimensão máxima da região de depleção
C_{min}	Região de capacitância mínima
C_{ox}	Capacitância do óxido
C_{simin}	Capacitância mínima do silício
ϵ_{Si}	Permissividade elétrica do silício
Na	Concentração efetiva de dopantes
n_i	Concentração intrínseca de portadores
ϕ_{ms}	Diferença entre funções de trabalho do metal e do semiconductor
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura em Kelvin
π	Constante pi
m_e	Massa do elétron
ϵ_0	Permissividade do vácuo
e	Módulo da carga
n_e	Densidade da carga
q	Carga elementar

B

Campo magnético

SUMÁRIO

Capítulo 1	13
1. Justificativa	13
2. Introdução teórica.....	13
2.1. Estado de Plasma	13
2.2. Plasma de Micro-ondas.....	16
2.3. Tetraortossilicato	19
2.4. Deposição de filmes finos	20
2.5. Objetivo geral	22
Capítulo 2.....	23
3. Metodologia e materiais	23
3.1. Cavidade Ressonante	23
3.2. Câmara MPECVD	25
3.3. Dinâmica de deposição	28
4. Técnicas de caracterização.....	30
4.2. Interferometria.....	31
4.3. Espectroscopia FTIR.....	31
4.4. Capacitores MOS	32
4.4.1. Curva CV-AF.....	33
4.4.2. Curva IV	33
Capítulo 3.....	35
5. Resultados e análises	35
5.1. Conexão cavidade ressonante e câmara MPECVD.....	35
5.2. Plasma de micro-ondas na câmara MPECVD	35
5.3. Deposição de filme fino	37
5.4. Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR.....	38
5.5. Técnica de interferometria.....	39
5.6. Caracterização curva capacitância versus tensão de alta frequência	41
5.7. Caracterização curva corrente versus tensão	52
Capítulo 4.....	57
6. Conclusões finais	57
7. Projetos futuros	58
8. Referências	59

Capítulo 1

1. Justificativa

As etapas de processos na área de microeletrônica progrediram, em sua maioria, através de estudos acadêmicos para melhores aplicações tecnológicas de plasma, ou para processos industriais. À vista disto, ainda existem diversas formas de aprimorar cada tipo de processo de fabricação de componentes eletrônicos, por exemplo, por processos de deposição de filmes finos sobre superfícies.

Com isto, até a realização deste trabalho de conclusão de curso, o tipo MPECVD para deposição de óxido de silício em uma estrutura cavidade cilíndrica ressonante não foi encontrado trabalhos acadêmicos e científicos no serviço de busca Google Acadêmico por via das palavras-chave: cavidade cilíndrica ressonante, MPECVD, TEOS, óxido de silício, que estudem suas características elétricas e químicas. Assim, esta pesquisa possui a justificativa de estudar a deposição de filmes finos, depositando óxido de silício, em uma lâmina de silício através de uma câmara de MPECVD em conjunto de uma cavidade cilíndrica ressonante, substituindo a peça conhecida como guia de onda que usualmente é utilizada em processos de micro-ondas.

2. Introdução teórica

2.1. Estado de Plasma

O plasma é o estado da matéria que abrange 99% da matéria do universo, onde há plasma naturais, como raios de relâmpagos, a Aurora Boreal, o Sol, e os fabricados pelo homem como nas lâmpadas fluorescentes, nos monitores de plasma. O estado de plasma é um gás ionizado na qual é aplicado uma fonte externa de energia de uma diferença de potencial entre um ânodo e cátodo. Nesse processo, ocorre uma agitação das moléculas que promove uma dissociação e uma certa fração dos átomos desse gás fica ionizado em forma de íons positivos e elétrons. Em geral, o plasma possui

elétrons livres, íons, átomos neutros e fótons. No processo de gerar o plasma citado, ele pode ser mantido por via do uso de uma fonte de energia externa para ter um campo elétrico [1].

O plasma possui uma forte tendência a ser eletricamente neutro, conhecido também como distribuição de quase-neutralidade, devido ao comportamento coletivo das cargas elétricas é perceptível a sua quase neutralidade, onde a densidade dos íons está em torno da densidade de elétrons. Entretanto, as cargas elétricas interagem entre elas com forças eletromagnéticas formando a bainha de plasma que possui um raio igual ao comprimento de Debye [2].

$$\lambda_d = \left(\frac{k_B T_e \epsilon_0}{n_0 e^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Onde $k_B T = 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, T_e é a temperatura de elétrons, e é a carga do elétron. A blindagem eletrostática é formada pelos elétrons livres ao redor da região de perturbação, e como a blindagem não é perfeita permite que os elétrons oscilem em torno destas perturbações dos íons com uma frequência chamada de frequência do plasma ω_p da bainha dado por [2]:

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \quad (2)$$

Onde: n_e representa a densidade da carga, e é o módulo da carga, m representa a massa da partícula e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. As ondas eletromagnéticas excitadas com frequências abaixo da frequência de plasma são refletidas pelos íons, entretanto, em frequências elevadas estas ondas conseguem se propagar livremente.

É possível ressaltar duas classificações de plasma, o plasma frio que é gerado a baixa pressão de vácuo, onde a temperatura eletrônica T_e está muito acima da temperatura iônica T_i , $T_e > T_i$, sendo que a temperatura iônica fica próxima da temperatura ambiente. O segundo tipo de plasma, é o plasma térmico que ocorre à pressão atmosférica, onde a temperatura eletrônica T_e está próxima da temperatura iônica T_i , $T_e \approx T_i$, num estado conhecido como equilíbrio termodinâmico local com temperatura acima de 10.000 K [2].

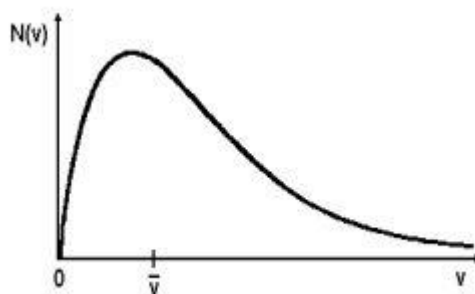
Ao longo das colisões que ocorrem entre elétrons e moléculas do gás, algumas reações químicas são iniciadas, de modo que há a formação de espécies reativas importantes para os processos de corrosão e deposição. Existem dois tipos de colisão, a colisão elástica, na qual ocorre a transferência de energia do elétron à molécula, e outra a colisão inelástica, em que muita da energia do elétron é transferida à molécula como energia interna [2].

A velocidade dos elétrons ao colidir com as moléculas e ter a energia trocada na frequência de colisão, que pode ser obtida pela seguinte distribuição de Maxwell-Boltzmann na forma [2],

$$\bar{v} = \left(\frac{8K_B T}{\pi m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Onde: K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em kelvin, m_e é a massa do elétron e π é a constante pi.

Figura 1 - Distribuição de Maxwell-Boltzmann



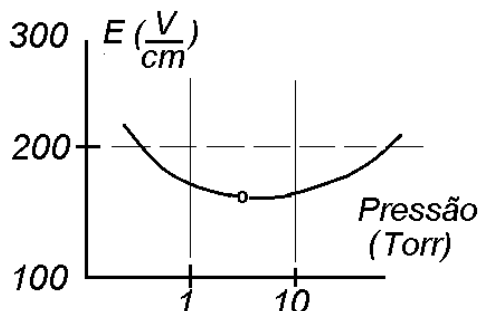
Fonte: Roth [2].

Com relação das fontes de plasma, o plasma pode ser gerado por corrente contínua CC, por corrente alternada AC, existem as fontes pulsadas na faixa entre 1 kHz a 100 kHz, as fontes de rádio frequência RF que ficam entre 1 MHz e 100 MHz e entre elas existe uma frequência típica de 13,56 MHz, e existem ainda as fontes na faixa de micro-ondas que operam entre 1 GHz a 10 GHz [3].

2.2. Plasma de Micro-ondas

Nos reatores de plasma por micro-ondas, além da influência do campo elétrico, o plasma pode sofrer influência também do magnetismo, por exemplo, com a utilização de uma fonte de Magnetron. Não ocorre um fornecimento de energia por reflexão eletrônica devido à alta frequência, mas ocorre um aquecimento diretamente do plasma pela guia de onda ou pela cavidade ressonante funciona entre 1 GHz e 10 GHz. Independente da frequência escolhida, existe uma faixa de pressão operacional ideal, entre 1 Torr e 10 Torr, para que ocorra máxima transferência de potência, onde a frequência dessa fonte aumenta junto com a pressão, conforme mostra o gráfico abaixo [3]:

Figura 2 - Pressão operacional ideal.



Fonte: Roth [2].

O conceito de Força de Lorentz torna-se importante como resultado de uma superposição de um campo elétrico (\vec{E}), e de um campo magnético (\vec{B}), que atuam sobre uma partícula carregada q que move no espaço com velocidade v , temos [3]:

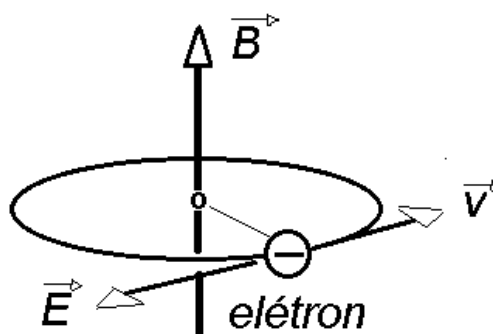
$$\vec{F} = -q \cdot (\vec{E} + v \times \vec{B}) \quad (4)$$

Por exemplo, um elétron que se move no campo magnético possui uma força em sua direção de movimento, fazendo com o elétron siga sua trajetória circular em volta das linhas do campo magnético. A frequência de Larmor aborda essa situação qualquer que seja a velocidade do elétron, o seu período não muda, entretanto, o seu raio de órbita se altera e giram na frequência de Larmor [3], dada por:

$$\Omega = \frac{qB}{m_e} \quad (5)$$

Onde m_e é a massa do elétron; q é a carga elementar e B é o campo magnético. De maneira que em uma determinada situação dentro de uma câmara de baixa pressão o suficiente para que o elétron, durante a órbita na linha de campo magnético na frequência de Larmor, estará em ressonância e terá sua energia intensificada.

Figura 3- Movimento do elétron sobre campo magnético



Fonte: Roth [2].

Por consequência dessas linhas de força magnética, o movimento ciclotrônico do elétron impedirá que os elétrons colidam com as paredes da câmara de vácuo e ter menor probabilidade de produzir impurezas indesejáveis por conta de seu movimento. Ademais, os íons são menos influenciados pelo campo magnético devido a órbita de Larmor ser curta o que define um livre caminho médio maior. Outra característica é que plasma magnetizado pode ser mantido em uma atmosfera de pressão baixa de poucos mTorr. Baseados nestes princípios, são construídos dois sistemas como, o *Plasma de Ressonância de Cíclotron de Elétron - ECR* e o *Magnetron Sputtering - MERIE* [3].

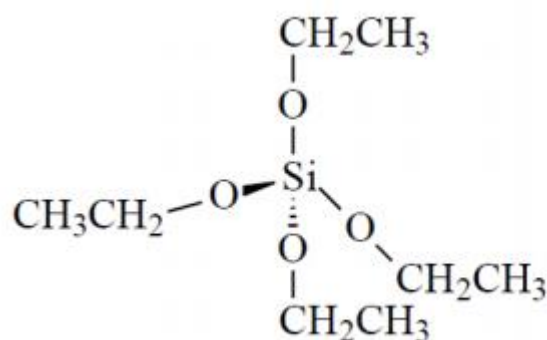
Geralmente, estes dois sistemas de micro-ondas são construídos com fontes mais compactas e convenientemente montadas ao lado de uma câmara maior para receber gases para tratamento. São adaptados com tubos de quartzo, devidamente evacuados, para dentro de um ressonador de micro-ondas que impedem a contaminação do sistema que é exposto ao plasma. Ainda, infelizmente, uma das grandes desvantagens de processos de reatores de micro-ondas é o fato destes sistemas não gerarem um campo uniforme o suficiente para atender a grande demanda experimental [3].

2.3. Tetraortossilicato

Em processos de microeletrônica a deposição de filmes finos, como óxido de silício (SiO_2), em lâminas (substrato) se faz de suma importância, pois a partir de diversas camadas de filmes finos é possível gerar produtos eletrônicos de boa qualidade e pureza, como base para fabricação de componentes eletrônicos em placas de circuito integrado.

O tetraortossilicato é um composto orgânico $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$, na qual ao ser utilizado em processos de deposição a vapor em baixas temperaturas quando misturada com O_2 pode ser fonte de filme fino de óxido de silício. Todavia, os subprodutos que surgem das reações químicas do TEOS resultam em ligações químicas como O-H, carbono e água, desta forma, tais reações citadas degradam as propriedades estruturais e elétricas do filme fino com qualidade não desejada. Este composto não é tóxico tampouco explosivo, portanto, requer menores cuidados em seu manuseio. O TEOS também possui uma boa cobertura de degrau na deposição, se for comparado ao material silana, que é um material fonte de silício, visto na literatura. Logo, usar o composto citado tem suas vantagens em comparação ao silana como citado anteriormente [4].

Figura 4 - Ligação química do composto TEOS.



Fonte: Desenvolvimento de filmes finos de sílica com propriedade autolimpante e antirreflexiva: síntese, funcionalização e caracterização [5].

Tendo objetivo de depositar um filme fino de SiO₂ sobre a lâmina de silício através de MPECVD, foi utilizado uma mistura de TEOS com O₂ com adicional de fluxo de argônio. O aumento do fluxo de TEOS aumentaria o tempo de residência das espécies ativas que seriam absorvidas para encontrar seus sítios para formação do filme fino de SiO₂. Assim, a diminuição do fluxo de TEOS na taxa de deposição, devido a pouca presença de espécies ativas nas proximidades da superfície da amostra, diminuiria a própria incorporação de subprodutos indesejáveis. Seria muito decisivo aumentar do fluxo de oxigênio, que contribuiria com maior dissociação do TEOS para produção das espécies ativas, apesar que, o aumento do oxigênio acabaria elevando as tensões mecânicas dos filmes devido ao maior bombardeamento iônicos devido às moléculas do oxigênio sobre a superfície, o que deixaria repleta de imperfeições [4].

Entretanto, a fim de garantir a proteção contra as moléculas de TEOS não oxidadas as lâminas de silício e os filmes finos de SiO₂ nelas depositadas, no final do processo terão que ser expostas com intervalos de 1 minuto ao plasma de Ar + O₂ para assegurar que os subprodutos de espécies orgânicas prejudiciais remanescentes das reações químicas fossem completamente oxidados e removidos pelo sistema de vácuo [4].

2.4. Deposição de filmes finos

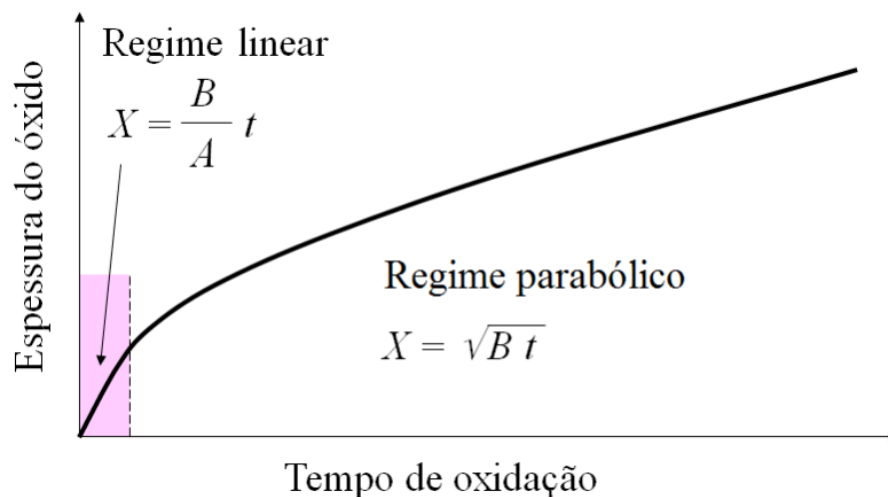
Entre as diversas aplicações podemos citar um importante processo como a de *Chemical Vapour Deposition* - CVD, que passou por melhorias ao decorrer do tempo. As deposições de materiais por via os processos térmicos de CVD trazem vantagem na velocidade do processo de deposição, porém a qualidade isolante do óxido depositado deve ser aprimorada devido à baixa qualidade ao ser comparado com o processo de oxidação térmica [6].

Atualmente tem se destacado as deposições assistidas por plasma, como no processo de *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* - PACVD onde os parâmetros como tensão, pressão, vazão, geometria, é aplicado sobre os reagentes

para obter resultados notórios na obtenção de uma composição química de estrutura atômica controlada, que tenha boa reprodutibilidade, aderência superior, com tempos de processos menores e ampla variedade de novos materiais [6].

A qualidade do filme fino depositado dependerá da técnica e das substâncias escolhidas. O filme de óxido de silício mais utilizados na forma amorfa é composto por tetraedros de SiO_4 e possui propriedades como, alta resistência elétrica, uma rigidez mecânica, estabilidade química e térmica, boa adesão e alta tensão de ruptura elétrica, porém tais qualidades mudam ao comparar entre o método térmico e químico ou físico a vapor [6]. Conforme maior tempo de processo de oxidação térmica, maior será a espessura do filme, assim, para tempos curtos de processo o resultado se encaixa no regime linear, enquanto para tempos longos o resultado se encaixa em regime parabólico [7].

Figura 5 - Regime linear e parabólico do processo de oxidação.



Fonte: Oxidação do Silício [7].

Devido as suas propriedades, este óxido de silício é aplicado de distintas formas, por exemplo, em camada de passivação de superfície, isolamento de multiníveis de metais, óxido de campo e de porta de componentes, máscara para difusão e implantação iônica de dopantes [7].

Por via do item 2.4 Deposição de filmes fino citado acima, dos fundamentos de etapas de processo essenciais da área de microeletrônica, foi possível propiciar a aplicação de uma fonte de micro-ondas de um Magnetron para gerar plasma de micro-ondas sobre um arranjo para segurar a lâmina de silício dentro de uma disposição eletrodos de campo elétrico e confinamento de um campo magnético.

2.5. Objetivo geral

Esta pesquisa acadêmica visa o desenvolvimento de uma nova câmara de deposição MPECVD para deposição e produção de filmes finos de óxido de silício através de uma tocha de plasma por micro-ondas - MPT fora do tubo de quartzo da cavidade; para que seu depósito seja em uma região em área maior dentro de uma câmara de vácuo montada com uma garrafa magnética de uma bobina de Helmholtz. Assim, buscando aprimorar uma etapa de processo de deposição simples e compará-la com outro método conhecido, como deposição por PECVD.

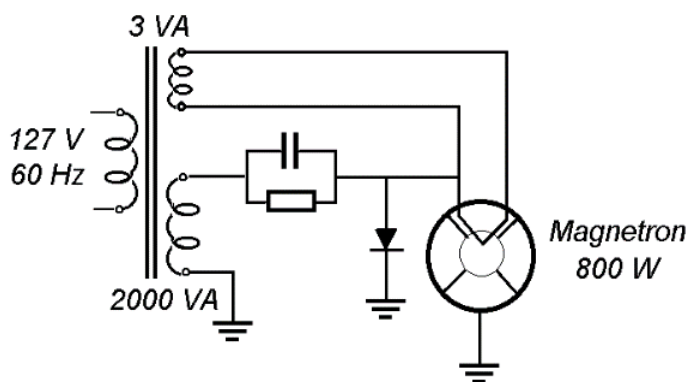
Capítulo 2

3. Metodologia e materiais

3.1. Cavidade Ressonante

A fonte de Magnetron com frequência de 2,45 GHz e 880 watts de potência, de uso eletrodoméstico, foi montado transversalmente à cavidade ressonante que tem alimentação por um transformador de 2 kV e corrente elétrica máxima de 8 A. O transformador carrega o capacitor e o diodo com 2 kV durante o semi-ciclo positivo e com a carcaça do Magnetron, entretanto, durante o semi-ciclo negativo, o diodo bloqueia e dobra a voltagem neste ponto do transformador, superpondo uma tensão contínua de -4 kV e que dessa forma permite ao Magnetron gerar micro-ondas, conforme a figura 6.

Figura 6 - Circuito elétrico do Magnetron.



Fonte: Autor.

A cavidade ressonante foi construída de aço inox 316 L possui diâmetro interno de 100,75 mm e comprimento interno de 84,5 mm, distância entre dois tampos de fechamento que possuem 30 mm de espessura. O Magnetron foi montado perpendicular e à meia distância da cavidade que, durante a operação, excita um modo Transversal Elétrico TE_{111} , de uma onda estacionária de micro-onda de 6 cm de comprimento de onda na superfície interna da cavidade, devido ao efeito de

ressonância entre o Magnetron e a cavidade e que segue a seguinte relação dispersão,

$$\omega = c \sqrt{\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 + \left(\frac{\rho'_{11}}{a}\right)^2} \quad (6)$$

Onde c é a constante da velocidade da luz, d é o comprimento e a é o raio da cavidade cilíndrica, ρ'_{11} é o primeiro zero da derivada da função de Bessel e π é a constante pi.

Um tubo de quartzo com dimensões de 9,7 mm por 30 cm de comprimento está concêntrico com os furos dos dois tampões da cavidade deixando uma das extremidades o tubo para a montagem do injetor de gás argônio obtendo-se uma tocha de plasma de micro-ondas *Microwave Plasma Torch - MPT*. A tocha de plasma será controlada por uma válvula agulha conduzido com um fluxo de gás argônio de 1 litro por minuto que atravessa o tubo de quartzo de 4 mm de diâmetro interno. A geração de plasma é de alta densidade de 10^{17} elétrons por m^3 e de baixo potencial de 10 V de movimento ciclotrônico para impedir a geração de subprodutos indesejáveis como nos sistemas polarizados. Uma vez que o plasma de micro-ondas é gerado no interior da tocha a atmosfera ionizada de plasma é insuflada da cavidade ressonante para a câmara MECVD através de um tubo de vidro de 15 mm de diâmetro.

Figura 7 - Cavity ressonante com tampão frontal aberto.

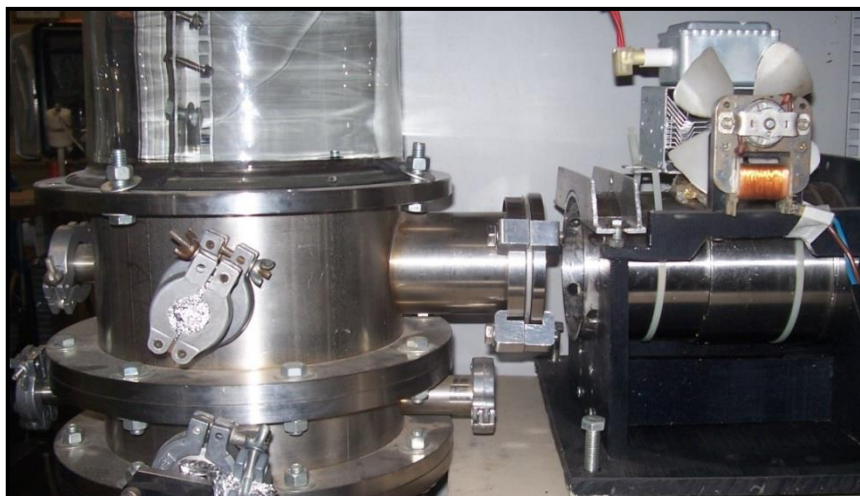


Fonte: Autor

3.2. Câmara MPECVD

A câmara de deposição por plasma de micro-ondas terá uma denominação de *Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - MPECVD* e será construído de uma câmara cilíndrica fechada por uma redoma de vidro, adaptada com um sistema de uma bomba de vácuo conectado com prolongamento de atmosfera de vácuo que alcança até a tocha de micro-ondas no interior da cavidade ressonante descrita anteriormente.

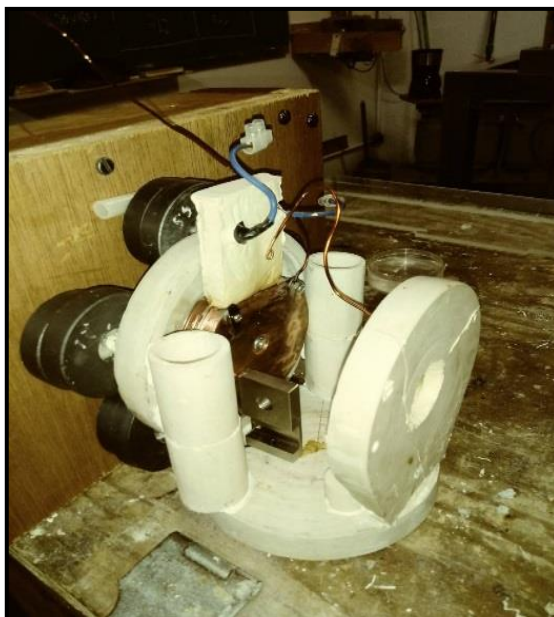
Figura 8 - Câmara MPECVD e cavidade ressonante.



Fonte: Autor

A estrutura principal da câmara MPECVD possui um compartimento de porcelanas de discos e colunas, coladas com epóxi, que mantém dois discos de cobre, o cátodo e o ânodo isolados eletricamente na posição horizontal. O cátodo é a porta amostra de suporte para fixação de uma lâmina de silício utilizada como substrato de deposição do filme fino e o eletrodo ânodo é vazado para permitir o jato de plasma alcance o cátodo. O cátodo e o ânodo podem ser conectados com uma fonte CC para polarização e o cátodo apresenta um resistor elétrico de 438 ohms embutido para o seu aquecimento de ativação.

Figura 9 - Garrafa magnética.



Fonte: Autor

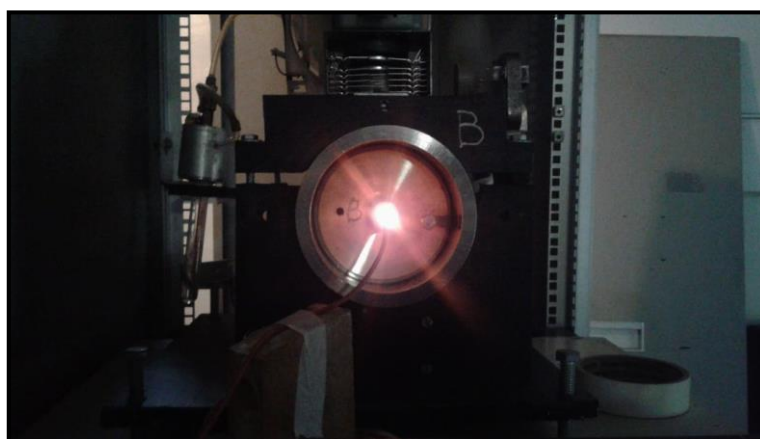
Um grupo de 12 ímãs, foi montado na parte traseira do cátodo para gerar um campo magnético de confinamento para intensificar o plasma gerado na parte frontal do cátodo. São 10 ímãs montados nos vértices de um pentágono com dois outros ímãs no centro com polaridade invertida para fechar o confinamento magnético. A conexão da câmara MECVD com uma bomba de vácuo mecânica permitirá controlar um ambiente de vácuo com baixas pressões, desde 120 Pa, para remoção de subprodutos indesejáveis.

O processo MPECVD pode ser realizado em temperaturas menores do que 300 °C tornando adequado para deposições em superfícies de amostras para outros tipos de materiais.

3.3. Dinâmica de deposição

Para a geração de plasma de micro-ondas, a bomba de vácuo é ligada até que a pressão atmosférica seja reduzida para 140 Pa, quando a câmara é preenchida com gás argônio por duas vezes para o arraste residual para que a pressão da atmosfera alcance uma pressão de 120 Pa. Neste nível é adequado para efetuar os primeiros disparos da tocha de plasma com estabilidade sendo mantida com um fluxo de 1 litro por minuto. Com o início da operação durante 5 minutos o plasma apresenta uma coloração branca e azulada quando alcança um regime de aquecimento. Em seguida, o sistema de aquecimento do cátodo é ligado para aumentar a temperatura até 200 °C.

Figura 10 - Cavidade ressonante gerando plasma.



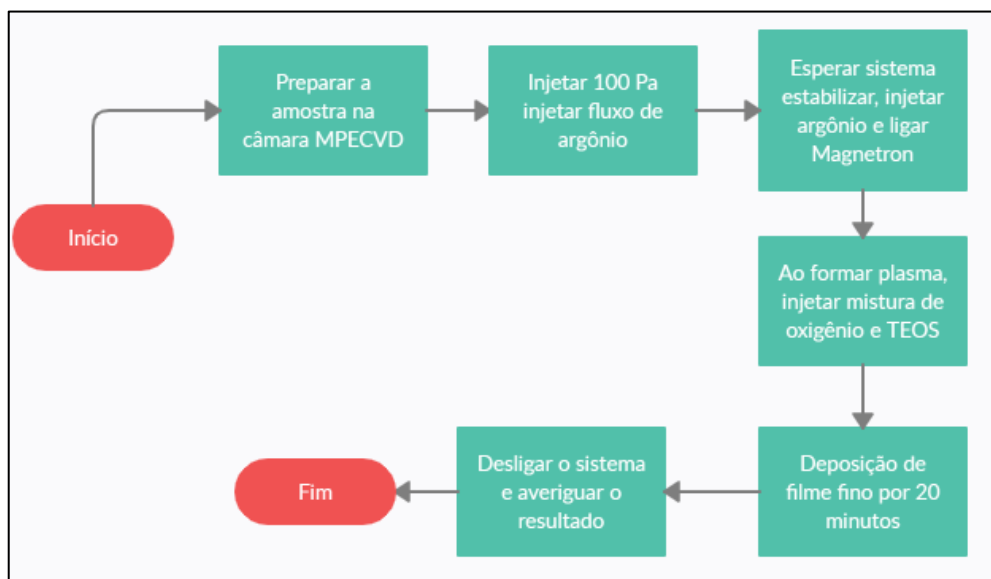
Fonte: Autor

O fluxo de gás argônio, que passa pelo misturador, é conectado com um segundo fluxo de gás oxigênio que atravessa um compartimento de dedo frio onde está contido o tetraortossilicato – TEOS a temperatura ambiente. Quando a válvula agulha do oxigênio é liberada, ocorre a mistura dos dois fluxos de argônio e do fluxo de oxigênio, com arraste de uma proporção muito pequena do precursor TEOS. A mistura de Ar + O₂ + TEOS é conduzida dentro da tocha de micro-ondas dentro da cavidade e depois conduzida para a câmara MPECVD. Esta condição é mantida durante 10 minutos quando o plasma de micro-ondas próximo do cátodo apresenta uma coloração esbranquiçada. Ao final do intervalo de 20 minutos de operação, ocorre

uma coloração azul metalizada sobre a placa de silício. Sendo isso, o procedimento cometido na segunda amostra, contrapartida o primeiro experimento houve apenas tempo de 10 minutos de processo.

O fluxograma do processo de deposição do segundo experimento de óxido de silício apresentou uma sequência de eventos praticamente unifilar entre a cavidade ressonante e a câmara MPECVD, conforme mostra a Figura 11.

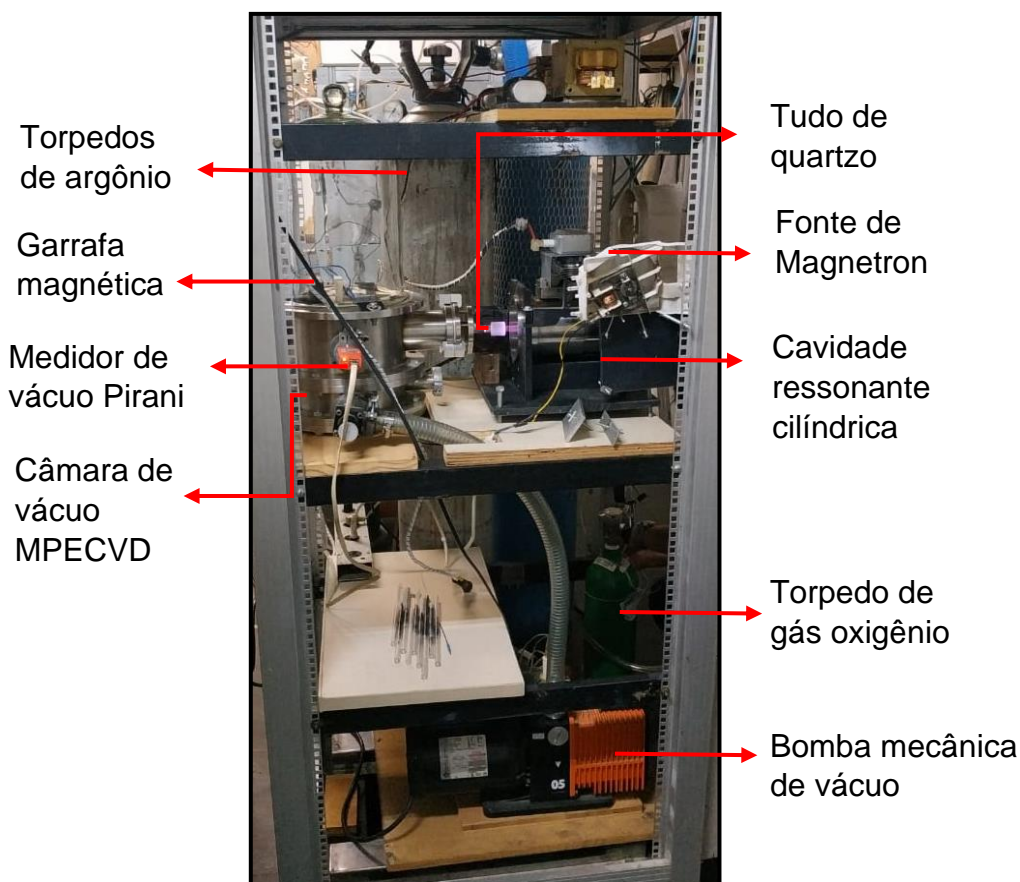
Figura 11 - Fluxograma para deposição de SiO₂.



Fonte: Autor

Por fim, na figura abaixo é possível visualizar o sistema de deposição MPECVD montado completamente e em funcionamento.

Figura 12 - Fotografia do sistema de deposição MPECVD por completo.



Fonte: Autor

4. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização analisam aspectos distintos da amostra, em forma de tabelas e de gráficos, elucidando as propriedades químicas, elétricas e físicas do filme fino de óxido de silício. Para se obter estes resultados com precisão a lâmina de silício utilizada no experimento de deposição por MPECVD, foi submetida a uma série de análises de técnicas como interferometria, espectroscopia FTIR e capacitores MOS.

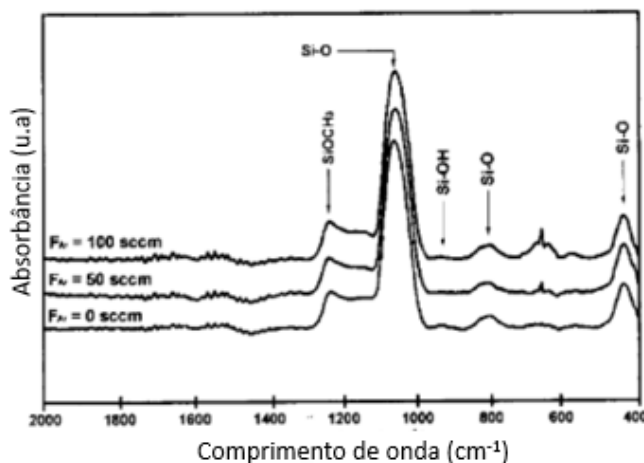
4.2. Interferometria

A interferometria é uma técnica de medição que utiliza do princípio a superposição de ondas eletromagnéticas ou mecânicas, no qual diferente da técnica de elipsometria, a interferometria faz o uso da luz branca, ou seja, luz não polarizada. A incidência da luz promove dois tipos de interferência: construtiva e destrutiva, no qual essa interferência forma padrões pelas franjas de interferência que são medidos com muita precisão, desse jeito, o resultado dessa técnica é conhecido como interferograma, que possui resultado de perfis compostos por uma componente contínua e componente alternada. O usuário do interferômetro pode determinar valores de espessura e índice de refração, que serão comparados e recalculados pelo programa simulador. Alguns tipos de interferômetros são: Mach-Zehnder, Sagnac, Fabry-Pérot e Michelson [8].

4.3. Espectroscopia FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR é uma técnica de análise estrutural, não destrutiva, que surgiu por volta de 1950. Esta técnica baseia-se na absorção de energia de dois feixes do espectro na região do infravermelho em que, um feixe incide na amostra de moléculas com momento de dipolo elétrico e sendo comparado com o segundo feixe. É necessário que a molécula sofra uma variação de momento dipolar onde a diferença de intensidade destes dois feixes é submetida a um tratamento de transformada de Fourier que define o modo de absorção na faixa do infravermelho entre 3 cm^{-1} e 300 cm^{-1} , conforme a figura 13. Desta forma, é possível verificar ligações Si-O-Si, Si-CH₃ ou Si-OH e de radicais -OH adsorvidos no filme fino depositado. O equipamento é um espectrômetro FTS-40, da BIORAD, que utiliza um espectro de banda entre 4 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} [9].

Figura 13 - Exemplo de espectro resultante de FTIR.



Fonte: Analysis of SiO₂ Thin Films Deposited by PECVD Using an Oxygen-TEOS-Argon Mixture [10].

4.4. Capacitores MOS

A técnica de capacitores MOS resulta em gráficos para análises das curvas de capacitância versus tensão de alta frequência (CV-AF) e corrente versus tensão (IV). A sigla MOS origina de metal-óxido-semicondutor, deste modo, esse tipo de estrutura de dispositivo tem grande uso na área de microeletrônica [11]

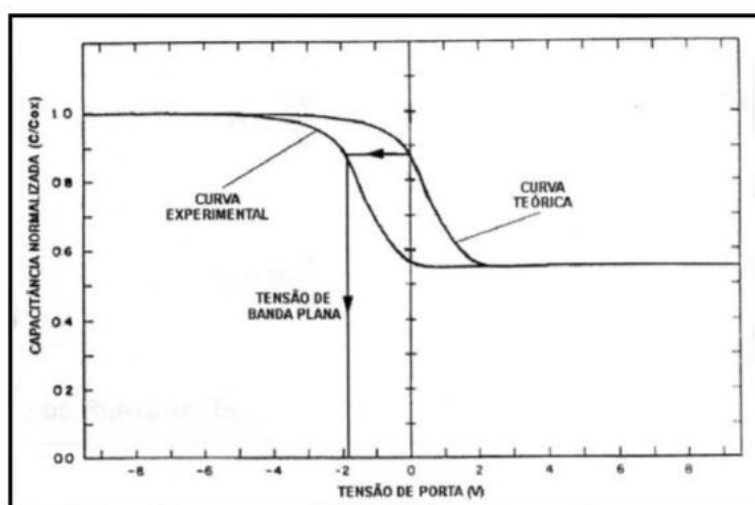
O capacitor MOS é construído na lâmina após a deposição do óxido de silício na amostra com o sistema escolhido, logo, por evaporadora é depositado uma camada de metal, ou usualmente alumínio, como metal de porta do MOS, em seguida, é realizado etapa fotolitográfica para definir a área do dispositivo, e por fim, ocorre corrosão para remover excesso de fotoresiste e outra evaporação de alumínio para contato elétrico, ou seja, pelos eletrodos que são formados ocorre a polarização a fim da caracterização elétrica do óxido depositado [4, 6].

Através dos gráficos gerados é possível alcançar valores de: densidade de cargas efetivas (Q_{ss}/q), tensão de banda plana (V_{FB}), campo de ruptura do óxido (E_{BD}) [11].

4.4.1. Curva CV-AF

Com a estrutura MOS construída na amostra, é aplicado à porta do capacitor uma tensão de rampa lenta e contínua, a fim de obter a curva capacitância por tensão de porta de alta frequência. Com base na literatura, é possível observar na figura 14 uma comparação entre uma curva experimental e teórica de alta frequência [4].

Figura 14 - Exemplo de curva CV de alta frequência.

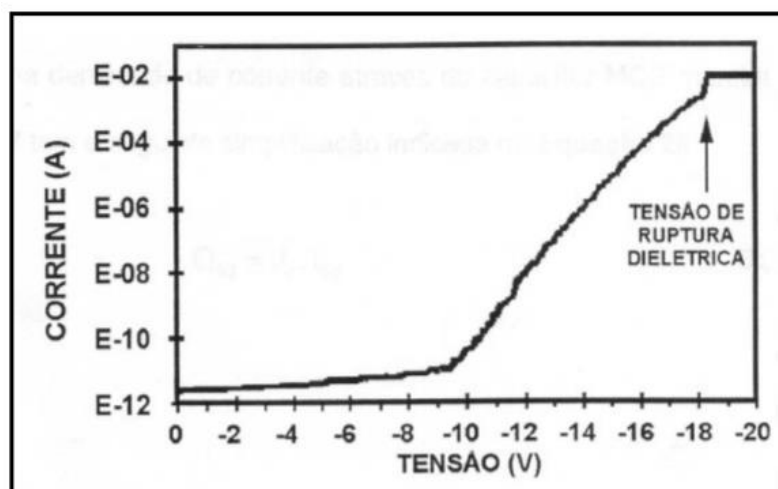


Autor: Caracterização de filmes finos de óxido de silício depositados em um reator HD-PECVD a partir de TEOS a ultra baixa temperatura [4].

4.4.2. Curva IV

No equipamento IV é polarizado o capacitor MOS até que seja atingido a ruptura de rigidez dielétrica do filme fino depositado, assim, sendo possível avaliar o parâmetro de isolamento elétrica. Como pode ser observado no exemplo da figura 15, há o ponto de tensão de ruptura dielétrica, que ocorre devido a um salto no nível de corrente, assim, o campo de ruptura dielétrico (E_{DB}) [4].

Figura 15 - Exemplo de curva de campo de ruptura.



Autor: Caracterização de filmes finos de óxido de silício depositados em um reator HD-PECVD a partir de TEOS a ultra baixa temperatura [4].

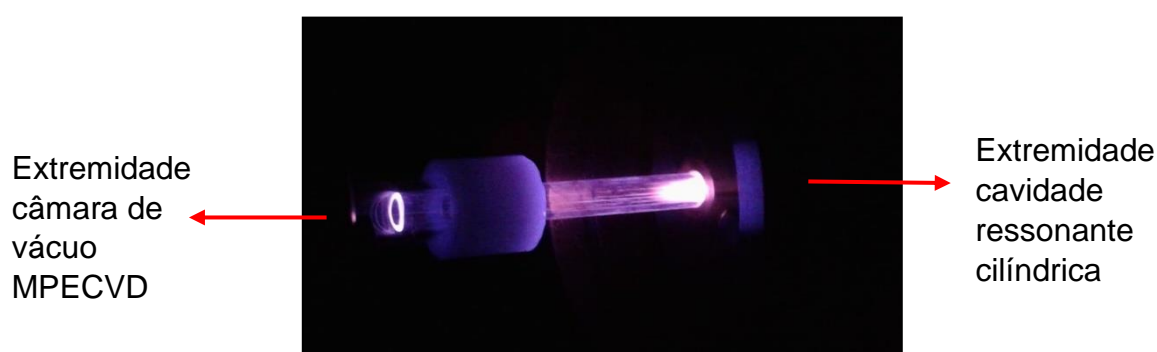
Capítulo 3

5. Resultados e análises

5.1. Conexão cavidade ressonante e câmara MPECVD

A figura 16 mostra um resultado de funcionamento satisfatório do sistema MPECVD para a deposição, um sistema no qual trabalhou por longo tempo de ajuste de processo e que agora apresenta funcionalidade de depositar filmes finos sobre uma lâmina de silício. A fotografia ilustra a conexão através de um tubo de quartzo entre a cavidade ressonante ao lado direito, e a câmara MPECVD de reação ao lado esquerdo, pela diferença de pressão atmosférica entre os dois ambientes, o plasma é conduzido sem ser contaminado até alcançar o eletrodo cátodo onde será depositado o filme fino de SiO₂.

Figura 16 - Tubo dielétrico entre a cavidade e a câmara.



Fonte: Autor.

5.2. Plasma de micro-ondas na câmara MPECVD

Pode ser observado o processo de deposição de filme fino da mistura de TEOS com gás O₂ a partir de MPECVD, a visão do procedimento de lado na figura 17 demonstra o plasma confinado pelas linhas do campo magnético que a garrafa magnética produz, no qual se encontra ao lado esquerdo.

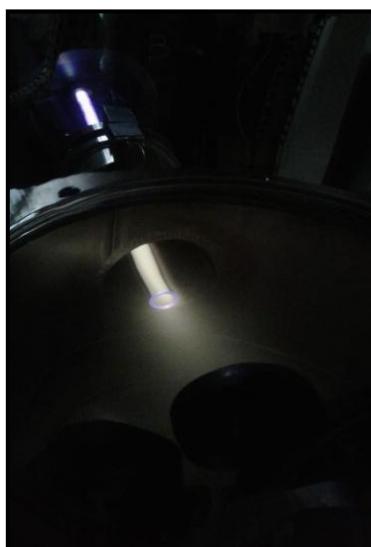
Figuras 17 - A descarga de plasma de micro-ondas dentro da câmara.



Fonte: Autor

E o procedimento de deposição visto também por um ângulo de cima na figura 18, onde é possível visualizar os ímãs da garrafa magnética. Também vale ressaltar que a influência do campo magnético altera no comportamento da coluna de plasma.

Figura 18 - A descarga de plasma de micro-ondas dentro da câmara.



Fonte: Autor.

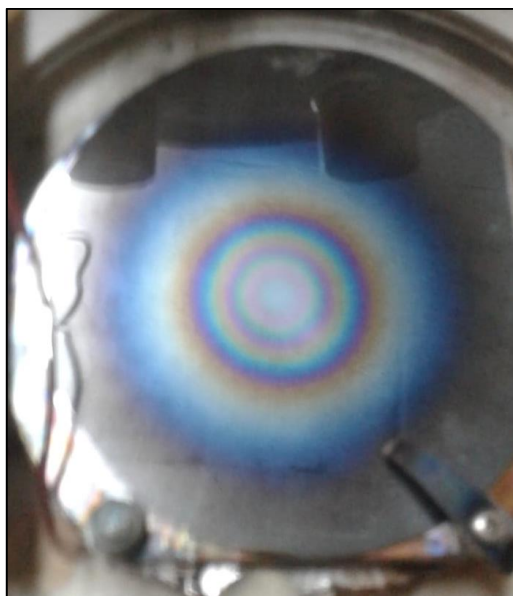
Durante o experimento para deposição de filme fino de SiO_2 foi injetado uma mistura de gás oxigênio O_2 com TEOS com arraste de gás argônio Ar para o interior

da câmara MECVD por cerca de 10 minutos no primeiro experimento e por 20 minutos para a segunda amostra, levando em conta o aquecimento do cátodo do substrato para ativar o processo de deposição, como descrito em metodologia.

5.3. Deposição de filme fino

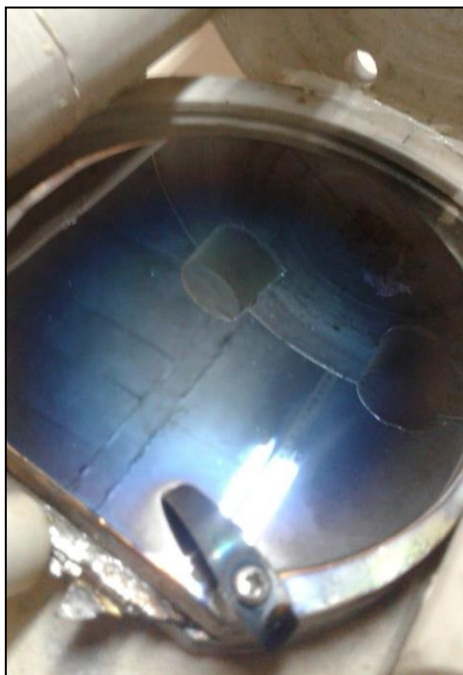
No final do processo foi possível visualizar a olho nu, um indício de deposição de óxido de silício de coloração azul claro metálico e uniforme sobre a lâmina de silício na segunda amostra. Logo, foi feita técnicas de caracterização por interferometria e FTIR para ter mais precisão da medição da espessura e de sua composição química do óxido depositado no filme fino. É visto nas figuras 19 e 20 o resultado de deposição realizada na amostra um e dois de silício. As lâminas de silício utilizadas para os experimentos são de orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$.

Figura 19 - Resultado do processo na lâmina de silício (amostra 1).



Fonte: Replacement of Waveguides by a Resonant Cavity in a Microwave CVD Reactor [11].

Figura 20 - Resultado do processo na lâmina de silício (amostra 2).

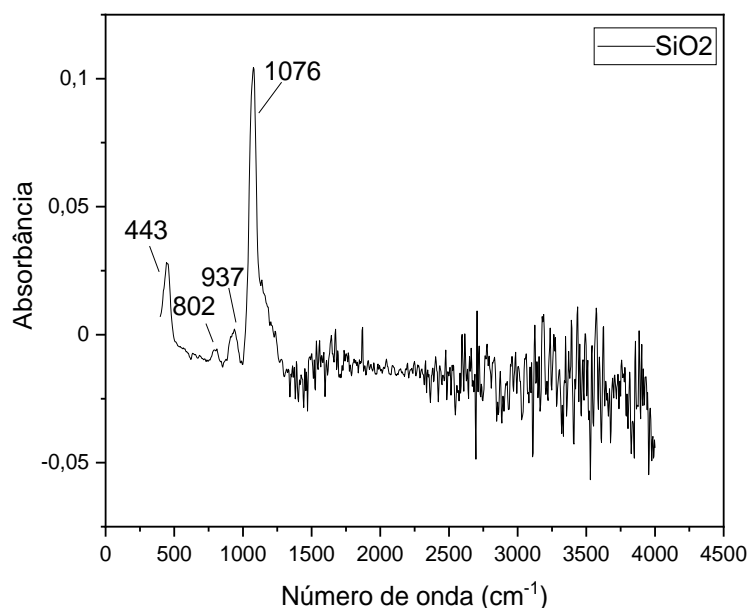


Fonte: Replacement of Waveguides by a Resonant Cavity in a Microwave CVD Reactor [11].

5.4. Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Utilizando a técnica FTIR, foi possível obter o seguinte espectro da segunda amostra no aplicativo MatLab na figura 22 abaixo em que o espectro que houve ligações de Si-O que se localizadas nos números de onda de 443, 802 e 1076 cm^{-1} , respectivamente às vibrações de modo: *rocking* (movimento semelhante a um pêndulo), *bending* (movimento que muda o ângulo entre duas ligações) e *stretching* (movimento simétrico ou assimétrico), entretanto, outra ligação de Si-OH em 937 cm^{-1} , apresenta o hidrogênio como um contaminante frequente, também encontrando na frequência 3635 cm^{-1} e 2213-2236 cm^{-1} , e como supracitado no item 2.3 sobre Tetraortossilicato, certos subprodutos produzidos podem acabar influenciando negativamente no aspecto elétrico [12].

Figura 21 - A figura mostra os espectros FTIR do filme de SiO₂ na qual pode-se observar as bandas relativas às ligações Si-O (443, 802 e 1076) cm⁻¹ e Si-OH 937 cm⁻¹.



Fonte: Replacement of Waveguides by a Resonant Cavity in a Microwave CVD Reactor [11].

5.5. Técnica de interferometria

Foi realizado a caracterização por interferometria com a medição da espessura de ambas as amostras, que resultou na tabela 1 e 2 que apresentou tanto as espessuras do filme fino depositado e como seus índices de refração da luz visível. A partir desta tabela podemos aferir que a taxa de deposição dos filmes finos de SiO₂ ficou avaliada em aproximadamente de 10 nm/s [12].

Tabela 1 - Espessuras medidas pela interferometria da amostra 1.

Filme óxido de silício – Amostra 1	
Espessura (nm)	Índice de refração
660,91	1,280
374,19	1,386
280,41	1,437
814,84	1,262
1171,80	1,200
2667,10	-

Fonte: Autor.

Tabela 2 - Espessuras medidas pela interferometria da amostra 2.

Filme óxido de silício – Amostra 2	
Espessura (nm)	Índice de refração
133,95	1,445
125,70	1,445
133,60	1,447
126,91	1,455
113,73	1,460
119,10	1,464
112,08	1,462

Fonte: Autor.

A primeira tabela acima demonstrou uma ampla variação de espessura no filme fino da amostra 1, com uma notória não uniformidade do filme fino depositado, apresentado visualmente na figura 19, na qual a lâmina de silício apresenta uma variedade de cores do óxido depositado, ou seja, indicando cada cor possivelmente com valores de espessuras diferentes. Esta instabilidade de espessura pode ser justificada por uma mudança do estado de fluxo de plasma apresentada na extremidade de saída do tubo de quartzo virada para o interior da câmara de vácuo que apresenta uma pressão de vácuo mais baixa. Outra causa possível seria uma ocorrência de turbulência do jato de plasma pela extremidade do tubo de quartzo em direção ao cátodo.

Numa segunda tentativa de deposição de filme fino de SiO_2 sobre uma segunda lâmina de silício (100), foi tomado providências de controlar a vazão do fluxo da mistura de $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{TEOS}$ na tocha de plasma, com a preocupação de uniformizar o fluxo de forma que ficasse o mais estacionário possível na saída do tubo de quartzo evitando as turbulências. Obtivemos uma segunda tabela 2 com os valores mais uniformes tanto na espessura entre 112,08 nm até 133,95 nm, como também no índice de refração entre 1,45 nm até 1,462 nm.

O valor de índice de refração também é um parâmetro indicativo de qualidade do óxido depositado, visto que na oxidação térmica, o índice de refração maior do que 1,46 é considerado um filme fino rico em silício. Portanto, a melhor qualidade de filme

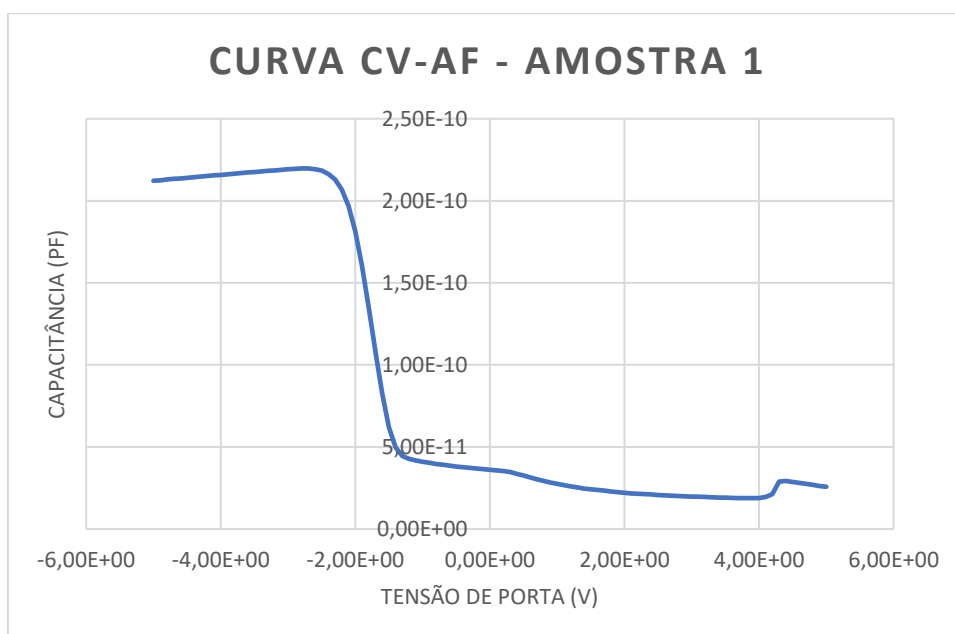
fino, referente a este indicativo entre as duas amostras, pode ser considerada a amostra 2, na qual alcançou o valor de 1,462 nm [6].

Enquanto na tabela da segunda amostra, há uma melhor qualidade de espessura ao ser comparado com a primeira devido a maior uniformidade de filme fino depositado.

5.6. Caracterização curva capacitância versus tensão de alta frequência

A fim de obter os principais parâmetros elétricos da curva CV-AF, foi plotado no software Excel a curva de capacitância versus tensão de porta, conforme a figura 22.

Figura 22 - Curva capacitância versus tensão de porta obtida da amostra 1.



Fonte: Autor.

Logo, para descobrir o valor de V_{fb} e Q_{ss}/q é necessário a seguinte sequência de cálculos.

A espessura do óxido X_{ox} pode ser obtida:

$$X_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot A}{C_{max}} \quad (7)$$

Onde: ϵ_{ox} é a permissividade elétrica do SiO_2 ($3,9 \times 8,85 \cdot 10^{-14} F/cm$); A é a área do capacitor; C_{max} é a capacitância em acumulação; X_{ox} é a espessura do óxido;

Considerando cilindro metálico de 1 mm de diâmetro e π com 3,1415 como área do capacitor:

$$A = \pi \cdot r^2 \quad (8)$$

$$A = 3,1415 \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2$$

$$A = 7,853 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$$

Logo, substituindo os valores na equação 7:

$$X_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot A}{C_{max}}$$

$$X_{ox} = \frac{3,9 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14} \cdot 7,853 \cdot 10^{-3}}{2,16 \cdot 10^{-10}}$$

Onde $C_{max} = 2,16 \cdot 10^{-10} F$, esse valor retirado da região de capacitância máxima do gráfico da figura 22.

$$X_{ox} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ ou } 125 \text{ nm}$$

Deste modo, pode ser calculado a dimensão máxima da região de depleção (d_{max}) por:

$$d_{max} = \frac{\epsilon Si}{C_{smin}} \quad (9)$$

Mas antes, para encontrar valor da capacitância mínima do silício C_{smin} deve ser realizado:

$$\frac{C_{min}}{A} = \frac{(C_{ox} \cdot C_{smin})}{(C_{ox} + C_{smin})} \quad (10)$$

Onde $C_{min} = 2,21 \cdot 10^{-11} F$ é a região de capacitância mínima do gráfico da figura 22. Sendo C_{ox} :

$$C_{ox} = \frac{C_{max}}{A} \quad (11)$$

$$C_{ox} = \frac{2,16 \cdot 10^{-10}}{7,853 \cdot 10^{-3}}$$

$$C_{ox} = 2,75 \cdot 10^{-8} F$$

Agora com valor de Cox, é possível calcular a equação 10 C_{simin} , que é a capacitância mínima do silício:

$$\frac{2,21 \cdot 10^{-11}}{7,853 \cdot 10^{-3}} = \frac{(2,75 \cdot 10^{-8} \cdot C_{simin})}{(2,75 \cdot 10^{-8} + C_{simin})}$$

$$2,81 \cdot 10^{-9} \cdot (2,75 \cdot 10^{-8} + C_{simin}) = (2,75 \cdot 10^{-8} \cdot C_{simin})$$

$$(2,81 \cdot 10^{-9} \cdot C_{simin}) + 7,727 \cdot 10^{-17} = 2,75 \cdot 10^{-8} \cdot C_{simin}$$

$$(-2,469 \cdot 10^{-8} \cdot C_{simin}) = -7,727 \cdot 10^{-17}$$

$$C_{simin} = 3,129 \cdot 10^{-9} F$$

Tendo valor de C_{simin} e sabendo que $\epsilon_{Si} = 11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14} F \cdot cm^{-1}$, pode ser calculado a equação 9:

$$d_{max} = \frac{\epsilon_{Si}}{C_{simin}}$$

$$d_{max} = \frac{11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}}{3,129 \cdot 10^{-9}}$$

$$d_{max} = 3,3 \cdot 10^{-4} cm \text{ ou } 3309 nm$$

A partir dos valores encontrados, é possível encontrar a concentração efetiva de dopantes N_a no dispositivo através de:

$$N_a = \frac{4 \cdot \epsilon S_i k T \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right)}{q^2 d^2 \max} \quad (11)$$

$$\text{Onde: } K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/k}$$

$$T = 300 \text{ k}$$

$$n_i = 1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$N_a = \frac{4 \cdot 11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot \ln\left(\frac{N_a}{1,45 \cdot 10^{10}}\right)}{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot (3,3 \cdot 10^{-4})^2}$$

Adotando o método numérico de convergência por não haver solução direta na equação 11, N_a é adotado valor de $5,011 \cdot 10^{13}$, assim:

$$N_a = 5,011 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

Deste modo, pode ser calculado a capacitância em faixa plana C_{fb} pela equação 12:

$$C_{fb} = \left(\frac{\epsilon_0 x}{X_{ox} + \frac{\epsilon_0 x}{\epsilon_i} \sqrt{\frac{kT \epsilon S_i}{q^2 N_a}}} \right) \cdot A \quad (12)$$

Onde: ϵ_{ox} é a permissividade elétrica do SiO₂ ($3,9 \times 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$); A é a área do capacitor; C_{max} é a capacitância em acumulação; X_{ox} é a espessura do óxido; $K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/k}$; $T = 300 \text{ k}$; $n_i = 1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;

$$C_{fb} = \left(\frac{3,9 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-5} + \frac{3,9 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}}{11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}} \cdot \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}}{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 5,011 \cdot 10^{13}}}} \right) \cdot 7,853 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{fb} = 8,531 \cdot 10^{-11} \text{ F}$$

Logo, observando a figura 22, através do valor encontrado de C_{fb} é possível encontrar o valor de V_{fb} , que está aproximadamente em -1,60 V.

$$V_{fb} = -1,6 \text{ V}$$

Por fim, pode ser calculado a densidade de cargas efetivas por:

$$\frac{Q_{ss}}{q} = \frac{C_{ox}}{q} \cdot (\phi_{ms} - V_{fb}) \quad (13)$$

Onde ϕ_{ms} :

$$\phi_{ms} = -0,55 - \phi_F \quad (14)$$

Sendo ϕ_F :

$$\phi_F = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{Na}{n_i}\right)$$

Substituindo os valores na equação 14:

$$\phi_{ms} = -0,55 \cdot \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot \ln \left(\frac{5,011 \cdot 10^{13}}{1,45 \cdot 10^{10}} \right)$$

$$\phi_{ms} = -0,760$$

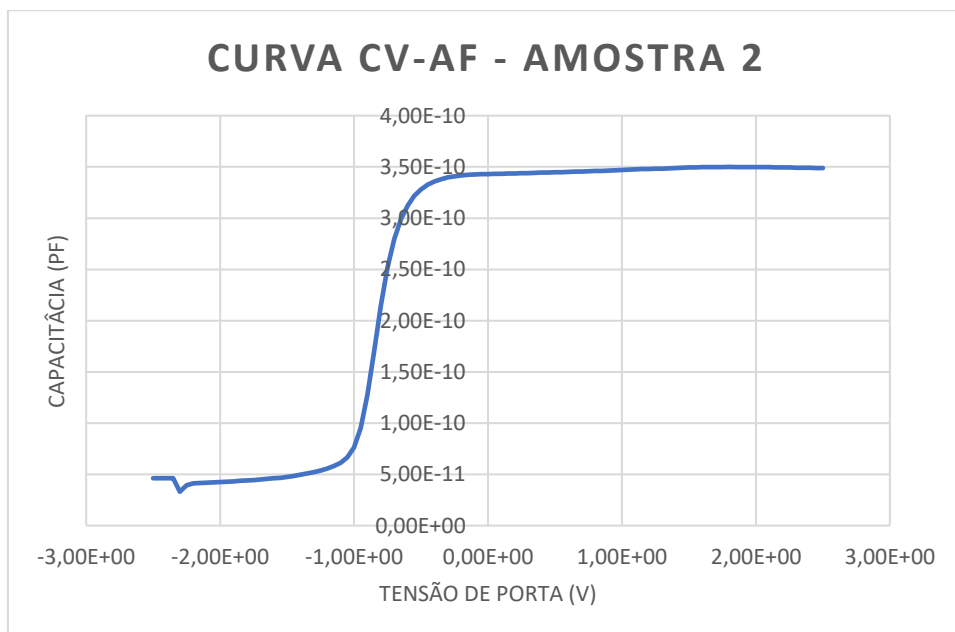
Portanto, a equação 13 pode ser resolvida:

$$\frac{Q_{ss}}{q} = \frac{2,75 \cdot 10^{-8}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot (-0,760 - 1,6)$$

$$\frac{Q_{ss}}{q} = -4,05 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

Segue abaixo os cálculos e a curva da segunda amostra:

Figura 23 - Curva capacitância versus tensão de porta obtida da amostra 2.



Fonte: Autor.

Seguindo os mesmos cálculos supracitados na amostra 1 para descobrir V_{fb} e Q_{ss}/q , temos:

A espessura do óxido X_{ox} pode ser descoberta por pela equação 7:

$$X_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot A}{C_{max}} \quad (7)$$

Onde: ϵ_{ox} é a permissividade elétrica do SiO₂ ($3,9 \times 8,85 \cdot 10^{-14} F/cm$); A é a área do capacitor; C_{max} é a capacitância em acumulação; X_{ox} é a espessura do óxido;

Considerando cilindro metálico de 1 mm de diâmetro e π com 3,1415 como área do capacitor:

$$A = \pi \cdot r^2 \quad (8)$$

$$A = 7,853 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$$

Logo:

$$X_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot A}{C_{max}}$$

Onde $C_{max} = 3,5 \cdot 10^{-10} F$, esse valor retirado da região de capacitância máxima do gráfico da figura 23.

$$X_{ox} = 7,74 \cdot 10^{-6} \text{ ou } 77,4 \text{ nm}$$

Deste modo, pode ser calculado a dimensão máxima da região de depleção (d_{max}) por:

$$d_{max} = \frac{\epsilon Si}{C_{simin}} \quad (9)$$

Mas antes, para encontrar valor da capacitância mínima do silício C_{simin} deve ser realizado:

$$\frac{C_{min}}{A} = \frac{(C_{ox} \cdot C_{simin})}{(C_{ox} + C_{simin})} \quad (10)$$

Onde $C_{min} = 2,21 \cdot 10^{-11} F$ é a região de capacitância mínima do gráfico da figura 23. Sendo C_{ox} :

$$C_{ox} = \frac{C_{max}}{A} \quad (11)$$

$$C_{ox} = 4,46 \cdot 10^{-8} F$$

Agora com valor de C_{ox} , é possível calcular C_{simin} da amostra 2 pela equação 10:

$$C_{simin} = 6,76 \cdot 10^{-9} F$$

Tendo valor de C_{simin} e sabendo que ϵSi é $11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14} F \cdot cm^{-1}$, pode ser calculado a equação 9:

$$d_{max} = \frac{\epsilon Si}{C_{simin}}$$

$$d_{max} = 1,531 \cdot 10^{-4} cm \text{ ou } 1531 nm$$

À vista dos dados citados, é possível encontrar a concentração efetiva de dopantes Na na amostra 2 através de:

$$N_a = \frac{4 \cdot \epsilon S_i k T \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right)}{q^2 d^2 \max} \quad (11)$$

$$\text{Onde: } K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/k}$$

$$T = 300 \text{ k}$$

$$n_i = 1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Adotando o método numérico de convergência por não haver solução direta, Na é adotado valor de $2,812 \cdot 10^{14}$, assim:

$$N_a = 2,812 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

Deste modo, pode ser calculado a capacitância em faixa plana C_{fb} por:

$$C_{fb} = \left(\frac{\epsilon_0 x}{X_{ox} + \frac{\epsilon_0 x}{\epsilon_i} \cdot \sqrt{\frac{k T \epsilon S_i}{q^2 N_a}}} \right) \cdot A \quad (12)$$

Onde: ϵ_{ox} é a permissividade elétrica do SiO₂ ($3,9 \times 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$); A é a área do capacitor; C_{\max} é a capacitância em acumulação; X_{ox} é a espessura do óxido; $K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/k}$; $T = 300 \text{ k}$; $n_i = 1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;

$$C_{fb} = \left(\frac{3,9 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}}{7,74 \cdot 10^{-6} + \frac{3,9 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}}{11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}} \cdot \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 11,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-14}}{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 2,812 \cdot 10^{14}}}} \right) \cdot 7,853 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{fb} = 1,707 \cdot 10^{10} \text{ F}$$

Deste modo, observando a figura 23, através do valor encontrado de C_{fb} é possível encontrar o valor de V_{fb} , que está aproximadamente em -8,5 V.

$$V_{fb} = -8,5 \text{ V}$$

Por fim, pode ser calculado a densidade de cargas efetivas por:

$$\frac{Q_{ss}}{q} = \frac{C_{ox}}{q} \cdot (\phi_{ms} - V_{fb}) \quad (13)$$

Onde:

$$\phi_{ms} = -0,55 - \phi F \quad (14)$$

Sendo ϕF :

$$\phi F = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{Na}{ni}\right)$$

Substituindo os valores na equação 14:

$$\phi_{ms} = -0,55 \cdot \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot \ln\left(\frac{2,812 \cdot 10^{14}}{1,45 \cdot 10^{10}}\right)$$

$$\phi_{ms} = -0,805$$

Portanto, a equação 13 pode ser resolvida:

$$\frac{Q_{ss}}{q} = -2,59 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$$

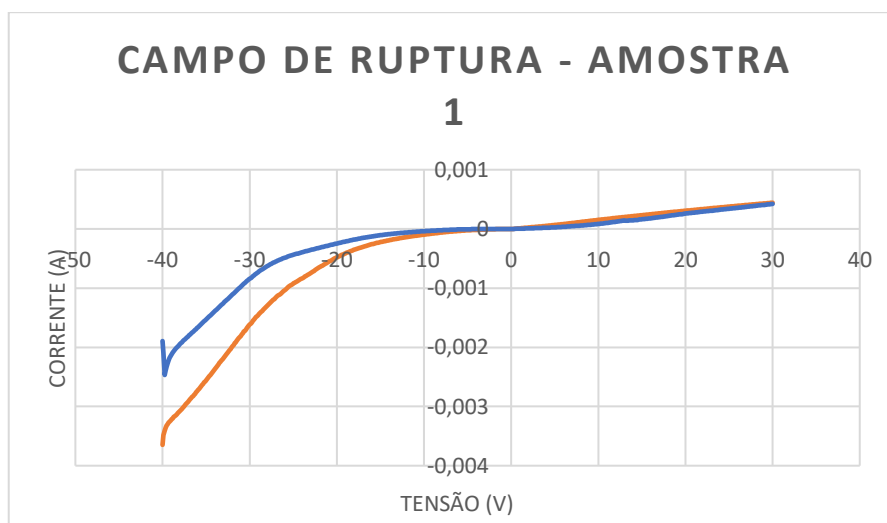
Com base na literatura, o valor da densidade de cargas efetivas das duas amostras supracitadas se aproxima do padrão de qualidade de um filme fino de oxidação térmica, ou seja, Q_{ss}/q na ordem de 10^{10} , enquanto para um capacitor MOS ideal é que V_{fb} seja próximo a zero [4].

Por fim, é possível identificar o tipo das lâminas utilizadas através das figuras 19 e 20, pois na análise CV-AF os portadores majoritários se acumulam na tensão positiva no caso do tipo N, enquanto no tipo P as lacunas, que são majoritárias, se acumulam na tensão negativa, com isso, pode ser dito que a primeira amostra é tipo P e a segunda é tipo N.

5.7. Caracterização curva corrente versus tensão

Com o propósito de descobrir o valor de campo de ruptura dielétrica de ambas as amostras, respectivamente, foi plotado as curvas obtidas na figura 24 e 25.

Figura 24 - Curva do campo de ruptura dielétrica da amostra 1.



Fonte: Autor.

O valor de E_{DB} pode ser calculado por:

$$E_{BD} = \frac{|V_{BD-ox}|}{X_{ox}}$$

Assumindo valor de V_{BD} por via da curva do campo de ruptura da amostra 1:

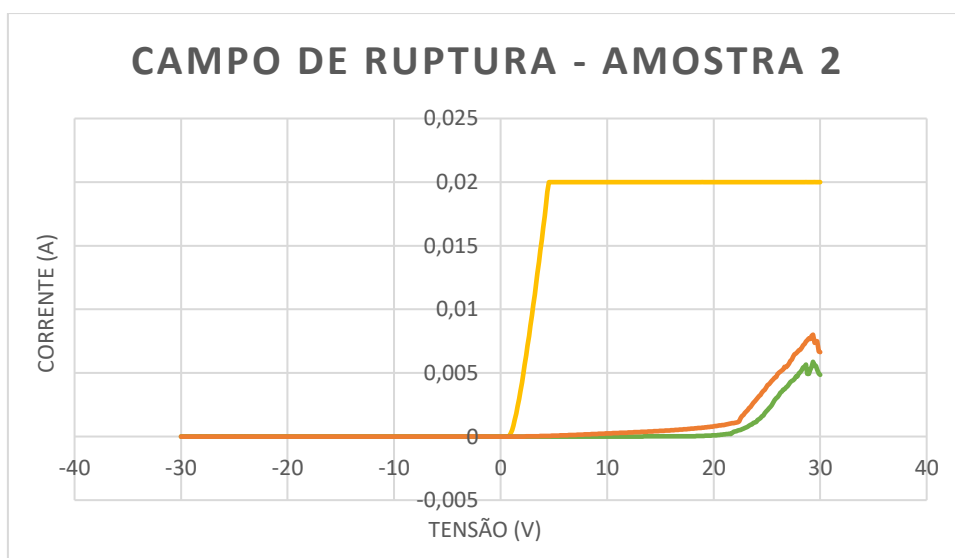
$$V_{BD-ox} \cong -38,19 \text{ V}$$

Logo:

$$E_{BD} = \frac{|-38,19|}{7,74 \cdot 10^{-6}}$$

$$E_{BD} = 4,93 \text{ MV/cm}$$

Figura 25 - Curva do campo de ruptura dielétrica da amostra 2.



Fonte: Autor.

O valor de E_{BD} pode ser calculado por:

$$E_{BD} = \frac{|V_{BD-ox}|}{X_{ox}}$$

Assumindo valor de V_{BD} por via da curva do campo de ruptura da amostra 2:

$$V_{BD-ox} \cong 22 \text{ V}$$

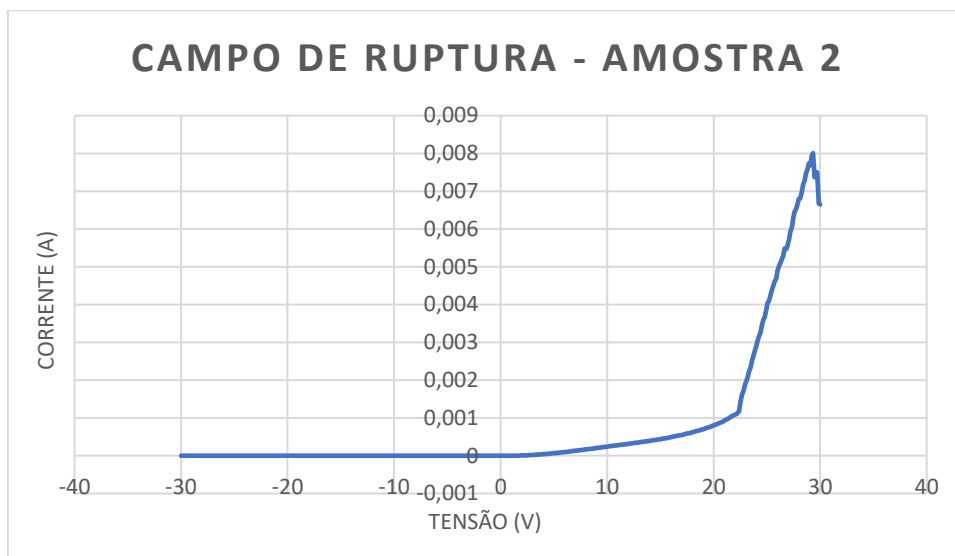
Logo:

$$E_{BD} = \frac{22}{7,74 \cdot 10^{-6}}$$

$$E_{BD} = 2,84 \text{ MV/cm}$$

Dentre as curvas traçadas da amostra 2, o maior valor de tensão de ruptura dielétrica encontra-se na figura 26, respectivamente, 29,06 V.

Figura 26 - Melhor curva obtida de campo de ruptura dielétrica da amostra 2.



Fonte: Autor.

Referente a amostra 1, o valor de E_{DB} encontra-se em 4,93 MV/cm, isto é, uma ruptura classificada em campo médio, ou seja, resultado de E_{DB} entre 3 MV/cm e 12 MV/cm, logo, pode ser devido a contaminantes dentro do filme fino depositado ou na interface entre Si/SiO₂ [11].

Entretanto, a ruptura dielétrica da amostra 2 está abaixo de 3 MV/cm, na qual pode ser classificado como ruptura precoce, tendo origem devido ao aumento rápido da corrente elétrica que passa por via do capacitor, isto pode ser influenciado pelo defeito chamado de *pin hole* no óxido de porta e presença de contaminantes antes de ter sido realizado o dielétrico de porta [11].

Deste modo, para que o filme fino depositado possa ser considerado de qualidade, é necessário que seu campo de ruptura dielétrica seja maior que 10 MV/cm conforme diz a literatura [4].

Em suma, todos resultados elétricos obtidos podem ser tabelados:

Tabela 3 - Comparativo entre parâmetros elétricos entre as duas amostras.

Parâmetros elétricos	Amostra 1	Amostra 2
V_{FB}	-1,6 V	-8,5 V
Q_{ss}/q	$-4,05 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$-2,59 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
E_{DB}	4,93 MV/cm	2,84 MV/cm

Fonte: Autor.

À vista desses resultados, sabendo que o sistema montado não necessitou de um guia de onda, tendo que para frequências de micro-ondas como usualmente é utilizado, os resultados até então são promissores. As técnicas de caracterização realizadas neste projeto foram realizadas por professores, que estão paralelamente desenvolvendo outro projeto, na qual envolve este trabalho de iniciação científica e trabalho de conclusão de curso, devido ao momento de pandemia não foi permitido a entrada de alunos no laboratório da USP-POLI para a realização das técnicas, portanto, nos resultados obtive auxílio do Prof. Dr. Maurício Isoldi, Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano e Prof. Dr. Luis da Silva Zambom.

Capítulo 4

6. Conclusões finais

Em suma, foi construído um ambiente de vácuo externo à cavidade de micro-ondas para alojar uma câmara de MPECVD que confina uma garrafa magnética montada por 12 ímãs, no qual foi possível gerar e manter o plasma de micro-ondas sendo conduzido da cavidade ressonante para dentro da câmara de MPECVD, logo, a priori seu funcionamento deu-se como satisfatório.

Dois experimentos foram realizados com a implementação da mistura de oxigênio puro com arraste do reagente tetraortossilicato com fluxo de um litro por minuto, sendo o objetivo obter melhores deposições sobre a lâmina de silício de orientação 100, tal amostra passou por algumas técnicas de caracterização para concretizar precisamente o desempenho do sistema de MPECVD.

A técnica FTIR trouxe resultados satisfatórios, no qual demonstrou ligações Si-O em três tipos de frequências, porém algumas ligações com hidrogênio, deste modo, sendo promissor para o sistema que não necessitou do uso de um guia de onda por trabalhar na faixa de micro-ondas.

Enquanto na técnica de interferometria, houve uma maior instabilidade na espessura do filme na primeira amostra, tendo maior uniformidade nos resultados pelo equipamento e visualmente na segunda amostra. Também, o parâmetro de índice de refração reflete que o filme fino depositado na segunda amostra é rico em silício.

Por fim, no parâmetro de isolamento elétrica, a melhor qualidade de óxido de silício se deu na primeira amostra com valor de ruptura dielétrica com 4,93 MV/cm, ou seja, metade do valor de referência que é 10 MV/cm para uma qualidade boa de filme fino referenciado na literatura. Ademais, sua tensão de faixa plana se deu em -1,6 V,

na qual se assemelha ao caso ideal dessa tensão, sendo o ideal V_{fb} igual a zero. A amostra que portou maior densidade de cargas efetivas foi a segunda.

7. Projetos futuros

A fim de melhorias nos resultados do sistema montado de deposição supracitado, é sugerido que mais experimentos e técnicas de caracterização, como espectroscopia RAMAN, sejam realizados, estudando desde a limpeza da lâmina de silício, o fluxo de gases e a geometria da câmara de vácuo junto a cavidade ressonante, também a troca da válvula agulha por um dosímetro de gases devido ter melhor precisão na vazão de gases, ademais é possível realizar uma estimativa da quantidade de fluxo do TEOS a partir de um ponto frio na posição da lâmina, à vista de que os resultados das primeiras análises de caracterização realizadas nesse trabalho acadêmico superaram as expectativas iniciais.

8. Referências

- [1] CHEN, Francis E. **INTRODUCTION TO PLASMA PHYSICS AND CONTROLLED FUSION**. Volume 1. Nova Iorque, Plenum Press. 1974.
- [2] ROTH, J. Reece. 4 **Characteristics of Plasma**. In: ROTH, J. Reece. Industrial Plasma Engineering. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995. P. 131-172.
- [3] DOBKIN, Daniel. **Other Discharge Types**, Magnetic Fields and Plasmas: Magnetrons, MERIE, ECR. Enigmatic Consulting, c2020. Disponível em: <http://www.enigmatic-consulting.com/semiconductor_processing/CVD_Fundamentals/plasmas/Other_plasmas.html>. Acesso em: 23/10/2020.
- [4] ROCHA, Otávio Filipe Da. **Caracterização de filmes finos de óxido de silício depositados em um reator HD-PECVD a partir de TEOS a ultra baixa temperatura**. 2007. p. 20-27. USP, São Paulo. Dissertação de mestrado. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-08012008-142809/publico/dissertacao_revisado_ficha_catal_edicao_revisada_17092007_205.pdf>. Acesso em: 21/07/2021
- [5] SILVA, Aline Geice Vitor. **Desenvolvimento de filmes finos de sílica com propriedade autolimpante e antirreflexiva: síntese, funcionalização e caracterização**. 2016. p. 39. CEFET-MG, Belo Horizonte. Disponível em: <https://www.posmat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/120/2017/08/Dissertação_Aline_Silva.pdf>. Acesso em: 10/05/2021
- [6] TATSCH, Peter, J. **Deposição de filmes finos**. p 10-11. Disponível em: <<https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap11.pdf>>. Acesso em: 07/05/2021
- [7] YAMAMOTO, Roberto K. **Oxidação de Silício**. Etapas de Processo (Teoria). Fatec – MPCE (Teams), Disponível em: <https://fatecspgov.sharepoint.com/sites/Section_7468.A.M.66.002.20202/Material%20de%20Aula/Aula-

04/Oxidação%20de%20Silício.pdf?CT=1620326048836&OR=ItemsView>. Acesso em: 09/11/2020

[8] ROCHA, Fabiano Sanches. **Caracterização metrológica do sistema de medição de deslocamento por interferometria de um espectrômetro FTIR**. 2016. p. 38-39. UFMG, Belo Horizonte. Disponível em: <<https://www.ppgee.ufmg.br/defesas/1313M.PDF>>. Acesso em: 08/09/2021

[9] AFINKO. FTIR: **O que faz essa análise?**, 2018. Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-analise-de-ftir/>>. Acesso em: 07/05/2021

[10] VIANA, C. E.; SILVA, A. N. R. da.; MORIMOTO, N. I.; BONNAUD, Olivier. **Analysis of SiO₂ Thin Films Deposited by PECVD Using an Oxygen-TEOS-Argon Mixture**, 2000. Artigo científico. LSI - EPUSP, São Paulo.

Disponível em:

<<https://www.scielo.br/j/bjp/a/HW8PStxpzWpZV3YRwgjBdMM/?lang=en#>>. Acesso em: 17/06/2021

[11] CHRISTIANO, Verônica. **CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELÉTRICA DE FILMES DIELÉTRICOS DE Al₂O₃ E Al_xHf_{1-x}O_y PARA ESTRUTURAS HIGH-K MOS**. 2012, USP – Poli, São Paulo. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-06062013-144815/publico/dissertacao_Veronica.pdf>. Acesso em: 18/11/2021

[12] ISOLDI, M.; OZONO, E. M.; MANSANO, R. D. **Replacement of Waveguides by a Resonant Cavity in a Microwave CVD Reactor**. 2021. USP, São Paulo.

Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/9520665>>. Acesso em: 24/08/2021