

Deposição de Filmes Finos

Peter J. Tatch

1. Introdução

Filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor.

Os filmes finos utilizados na fabricação dos circuitos VLSI devem apresentar características rigorosamente controladas. A espessura, a estrutura atômica e a composição química devem ser uniformes, com baixa densidade de defeitos e mínima contaminação por partículas.

As geometrias diminutas dos dispositivos resultam em circuitos com superfícies bastante rugosas. Os filmes nelas depositados devem ter boa aderência, baixa tensão e prover uma boa cobertura de degraus.

Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais:

a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;

b) crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

Fazem parte do caso a) a oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de Silicetos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados.

O caso b) pode ser subdividido em três subgrupos:

b.1) deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (Chemical Vapor Deposition), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos ele é denominado epitaxia.

b.2) deposição física a partir da fase vapor: neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

b.3) deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejado e centrifugado sobre o substrato. Neste capítulo serão tratados os processos de deposição.

2. Mecanismos de crescimento

Normalmente os filmes são formados pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. O mecanismo de fixação é denominado adsorção química quando ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física se isto não ocorrer. A energia de ligação associada à adsorção química varia de 8eV a 10eV e a associada à adsorção física é de aproximadamente 0.25eV. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos. O processo é denominado nucleação. A medida que mais átomos interagem os núcleos crescem. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando canais e buracos de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo com esboçado na figura 1.

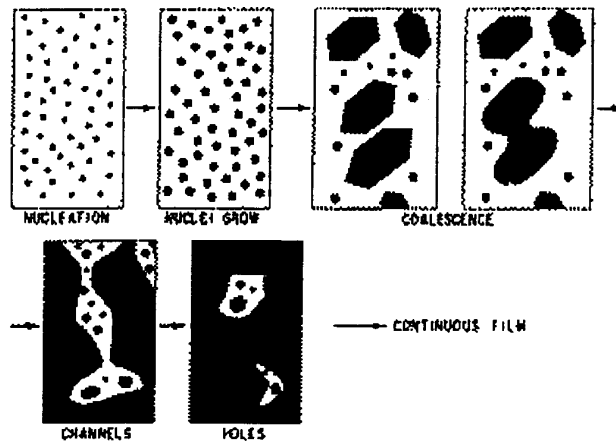


Figura 1 - Etapas de crescimento [1].

3. Estrutura dos filmes

Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Grãos maiores geralmente estão associados à temperaturas maiores de processamento. A rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos. Deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos. A densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física; densidades menores que a da substância bruta indicam porosidade.

4. Propriedades mecânicas

4.1 Aderência

A aderência de um filme depositado deve ser muito boa. O seu soltamento pode acarretar um comportamento falho dos dispositivos. A aderência depende bastante dos procedimentos de limpeza e da rugosidade do substrato. Uma certa rugosidade pode aumentar a aderência (maior área de contato). Rugosidade excessiva no entanto pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a adesão.

A aderência pode ser qualitativamente verificada colando-se uma fita adesiva sobre a superfície. Ao se remover a fita o filme deve permanecer sobre o substrato. Outro método consiste em se raspar a superfície do filme com uma ponta de aço-cromo com tensões variadas até que o filme seja removido. Esta tensão crítica dá informações sobre a aderência.

4.2 Tensão

A tensão interna de um filme pode ser de compressão ou de expansão. Filmes com tensões de compressão tendem a expandir paralelamente à superfície do substrato. Em casos extremos podem formar protuberâncias na superfície. Filmes com tensões de expansão tendem a se contrair paralelamente ao substrato, podendo apresentar fissuras ao exceder seu coeficiente de elasticidade. Normalmente, as tensões em um filme variam entre 10^8 a 10^{10} dinas/cm².

A tensão total de um filme resulta da soma de três tensões:

- a) Tensão térmica - que resulta dos diferentes coeficientes de expansão do filme e do substrato;
- b) Tensão externa - que pode provir, por exemplo de um outro filme;
- c) Tensão intrínseca - que está relacionada com a estrutura do filme e portanto é fortemente dependente de parâmetros como temperatura de deposição, espessura, taxa de deposição, pressão de processo e tipo de substrato.

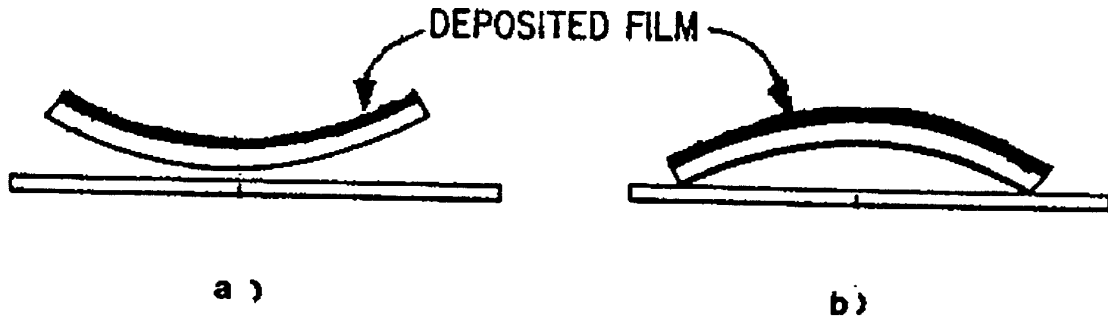


Figura 2 - Tensões de expansão (a) e de compressão (b)

Uma tensão de expansão pode curvar o substrato tornando-o côncavo (figura 2a). Uma tensão de compressão pode tornar um substrato convexo (figura 2b). Pode-se utilizar um feixe de Laser para se medir a curvatura do substrato. A tensão do filme será dada por:

$$\sigma = \frac{ED}{6rT}$$

onde σ é a tensão, E é o módulo de Young do substrato D é a espessura do substrato, r é o raio de curvatura do substrato e T é a espessura do filme.

5. Processo CVD

O processo CVD, pode ser descrito de forma concisa pela seguinte seqüência de etapas:

- 1- reagentes específicos e gases diluentes inertes são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação;
- 2- os gases difundem até a superfície do substrato;
- 3- os reagentes são adsorvidos na superfície;
- 4- os átomos adsorvidos reagem formando o filme;
- 5- os subprodutos da reação são desorvidos e removidos da câmara.

A energia necessária para a reação pode ser provida por diferentes fontes como calor e fótons, No entanto a energia térmica é a mais utilizada.

Embora seja desejável que a reação química ocorra apenas na superfície, ou pelo menos perto dela (a chamada reação heterogênea), normalmente ela pode ocorrer também na fase gasosa (reação homogênea). A reação homogênea produz partículas que se introduzem no filme resultando em pouca aderência, baixa densidade e alta concentração de defeitos[2]. A reação na superfície aquecida pode ser modelada pela seguinte expressão:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

onde R é a taxa da reação, R_0 é uma constante, E_a é a energia de ativação em eV, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura em $^{\circ}\text{K}$.

Segundo este modelo a taxa de reação aumenta com a temperatura. No entanto a velocidade da reação só pode aumentar se o suprimento de gases for suficiente. Se a situação for tal que taxa é tão alta que consome todos os gases que chegam, ela não pode crescer mais. Neste caso diz-se que a deposição está sendo limitada por transporte de massa. Se a temperatura for reduzida pode ocorrer o inverso. A taxa de reação pode ser tão baixa que os gases não são totalmente consumidos. Neste caso diz-se que a deposição está sendo limitada pela taxa de reação. Na figura 3 representa-se esquematicamente o comportamento da taxa de reação com a temperatura para um determinado afluxo de gases.

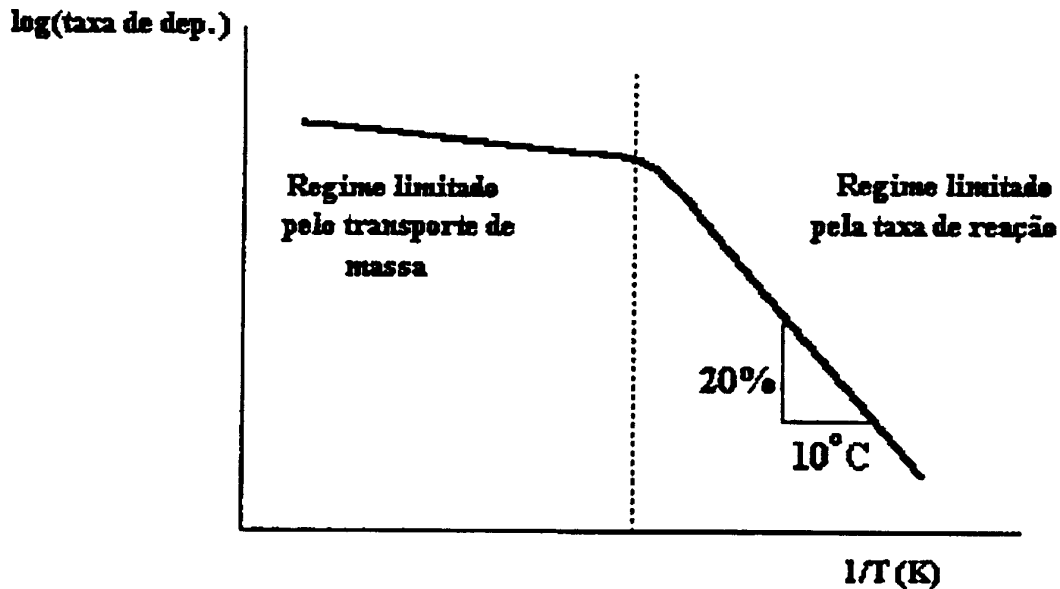


Figura 3 - Taxa de reação em função da temperatura.

Num processo limitado por transporte de massa o controle de temperatura do substrato torna-se importante. Por outro lado, num processo limitado por taxa de reação o controle da concentração dos reagentes em toda a superfície do substrato torna-se um fator importante.

6. Sistemas para CVD

Na figura 4 apresenta-se uma das classificações possíveis para os sistemas CVD [1]. Nesta classificação considera-se fatores como pressão de operação, temperatura das paredes do reator e utilização de plasma. A energia pode ser suprida por resistência elétrica, por indução de rf, por descarga gasosa (plasma) e por fótons.

Quando a fonte de calor envolve toda a câmara de reação, tanto o substrato como as paredes da câmara ficam aquecidas. Deste modo o filme deposita-se não só no substrato mas também nas próprias paredes. Este tipo de sistema exige portanto constantes procedimentos de limpeza.

Sistemas que utilizam lâmpadas de infravermelho internas ou rf aquecem preferencialmente o substrato e seu suporte, mantendo a temperatura das paredes baixas. Em alguns casos se faz necessária a refrigeração das paredes para se garantir a temperatura baixa.

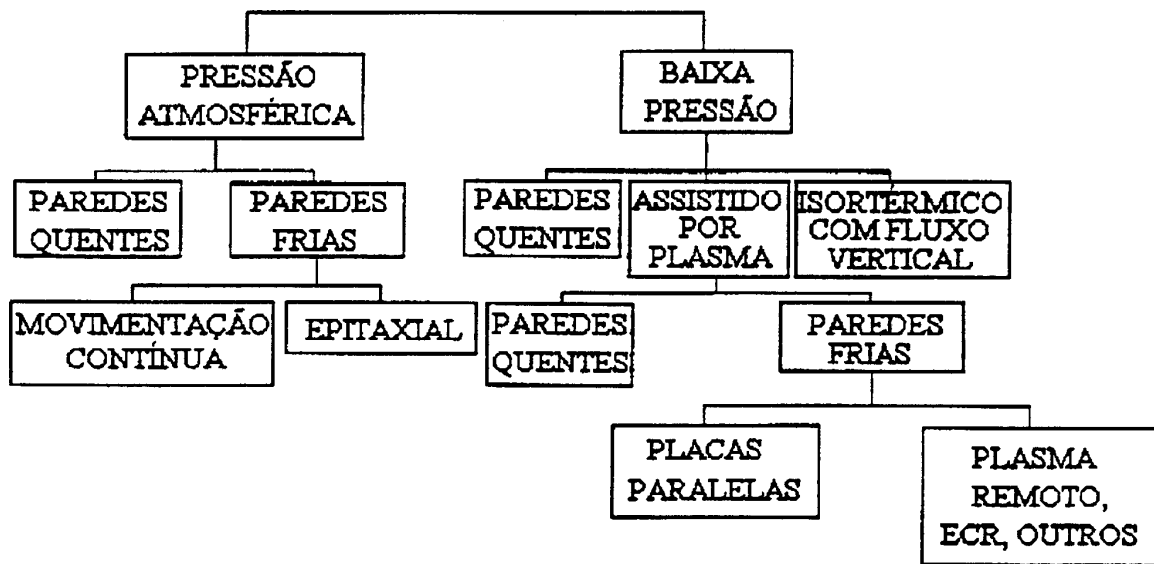


Figura 4 - Tipos de reatores.

6.1 Reatores CVD de pressão atmosférica - APCVD

Estes reatores foram os primeiros a serem utilizados pela indústria microeletrônica. Sua estrutura é simples e permitem deposições com altas taxas. No entanto é susceptível à reações em fase gasosa, necessita de alto fluxo de gases e não apresenta uma boa cobertura de degraus. Na figura 5 mostra-se o esquema de três sistemas APCVD.

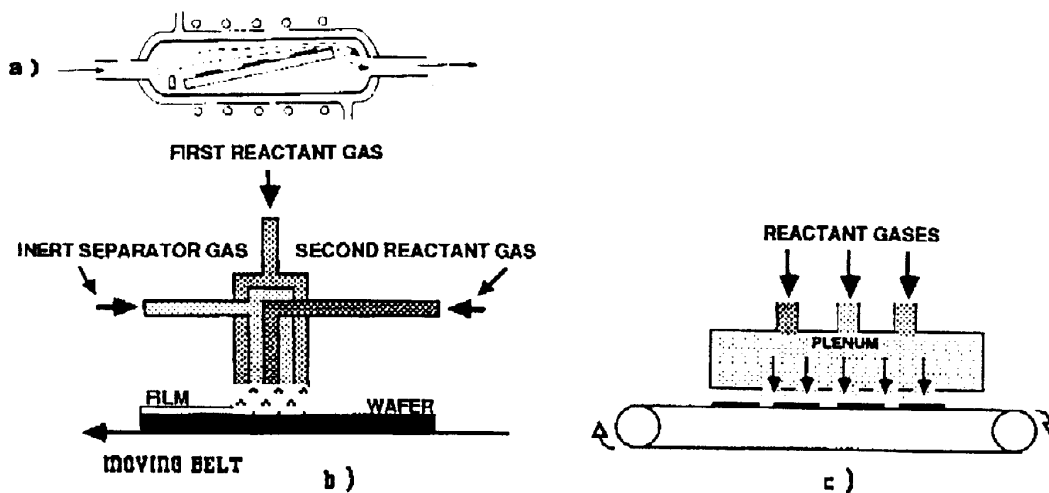


Figura 5 - Reatores APCVD horizontal (a), APCVD contínuo com injeção de gás (b) e APCVD contínuo com pleno [1].

O primeiro (Figura 5a), consiste de um tubo de quartzo horizontal com um suporte de amostras também horizontal. Os reagentes são insuflados por uma das extremidades do tubo e os produtos da reação são retirados do sistema pela outra extremidade. O aquecimento é feito por resistências elétricas. O sistema pode ser utilizado na deposição de Polissilício e SiO_2 . No entanto os filmes produzidos apresentam uniformidade ruim e contaminação por partículas.

Os dois outros tipos (Figuras 5b e 5c) são reatores de processamento contínuo. A região de deposição é isolada por uma cortina de fluxo de gases inertes. Produz filmes uniformes e de baixa contaminação. Devido ao alto rendimento de produção é bastante utilizado na deposição de SiO_2 em baixa temperatura.

6.2 Reatores CVD de baixa pressão LPCVD

Os reatores LPCVD apresentam melhores resultados que os reatores APCVD em termos de uniformidade do filme depositado, cobertura de degrau e contaminação por partículas [3]. O processo de deposição ocorre predominantemente no regime limitado pela taxa de reação devido a pressão média utilizada (0.25 - 2.0 torr) e a alta temperatura (550 - 600 °C). Estes sistemas são utilizados na deposição de filmes como Polissilício, SiO_2 , Si_3N_4 , PSG, BPSG e W. As maiores desvantagens desses sistemas são a baixa taxa de deposição (10 - 50 nm/mín) e a alta temperatura utilizada.

A figura 6 mostra dois tipos de reatores LPCVD: horizontal de paredes quentes (6a), no qual se pode processar ate 200 por fornada, e vertical de paredes frias (6b).

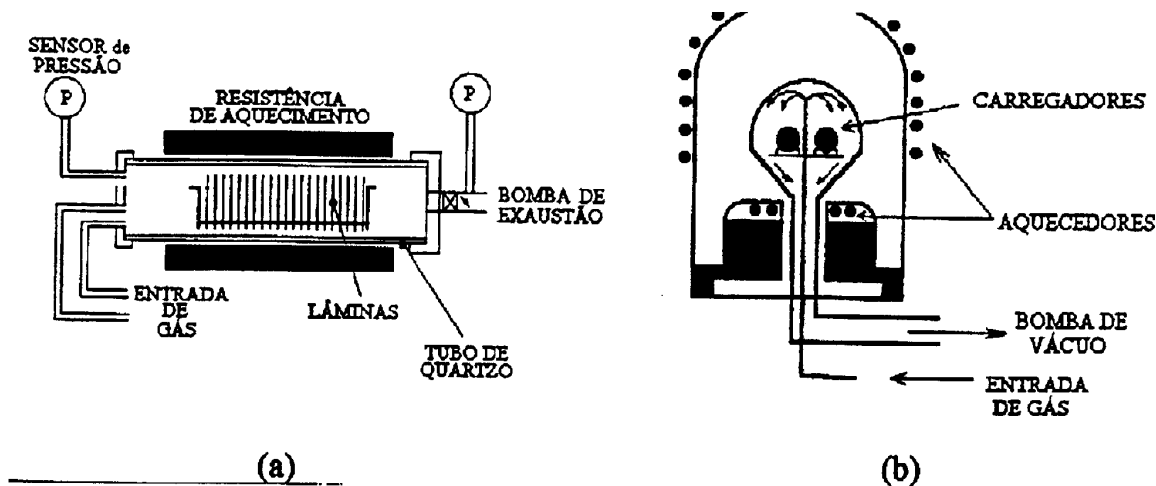


Figura 6 - Reatores LPCVD de parede quente (a) e fria (b).

6.3 Reatores CVD assistida por plasma - PECVD

A característica fundamental destes reatores é que a energia é suprida tanto termicamente como por uma descarga luminosa (plasma) gerada por um campo de rf. No plasma ocorre a dissociação, a ionização e a excitação dos reagentes. As espécies, com alia energia e muito reativas, (predominantemente radicais), são então adsorvidas na superfície do filme. A temperatura de processo é mais baixa que nos processo APCVD e LPCVD permitindo a deposição de filmes como SiO_2 e Si_3N_4 sobre metais de baixo ponto de fusão. Os filmes apresentam boa adesão e boa cobertura de degraus.

No entanto, geralmente os filmes obtidos não são estequiométricos e subprodutos de reação, especialmente hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, podem se incorporar ao filme. Um excesso destes contaminantes pode causar fissuras no filme e eventualmente solta-lo em ciclos térmicos posteriores.

Existem três tipos principais reatores PECVD, esquematizados na figura 7: de placas paralelas (7a), de tubo horizontal (7b) e para substrato único (7c). É desejável para todos os sistemas que o potencial do eletrodo de potência e o do eletrodo de terra em relação ao potencial de plasma sejam aproximadamente iguais. Isto é feito pela conexão do eletrodo de potência à terra por um indutor, evitando sua auto polarização excessiva e diminuindo a energia dos íons que incidem sobre o substrato.

As frequências de rf utilizadas variam de 450 kHz a 13.5 Mhz e as pressões de 0.1 a 5 Torr. O reator de tubo horizontal é do tipo paredes quentes. O suporte das amostras é formado por placas paralelas de grafite que atuam como eletrodos. Os substratos de até 120 mm de diâmetro são colocados entre os eletrodos. O reator de substrato único permite o processamento de substratos com diâmetros maiores que 200 mm, que são aquecidos rapidamente por uma fonte radiante (como lâmpadas) num processo denominado RTP (*Rapid Thermal Processing*).

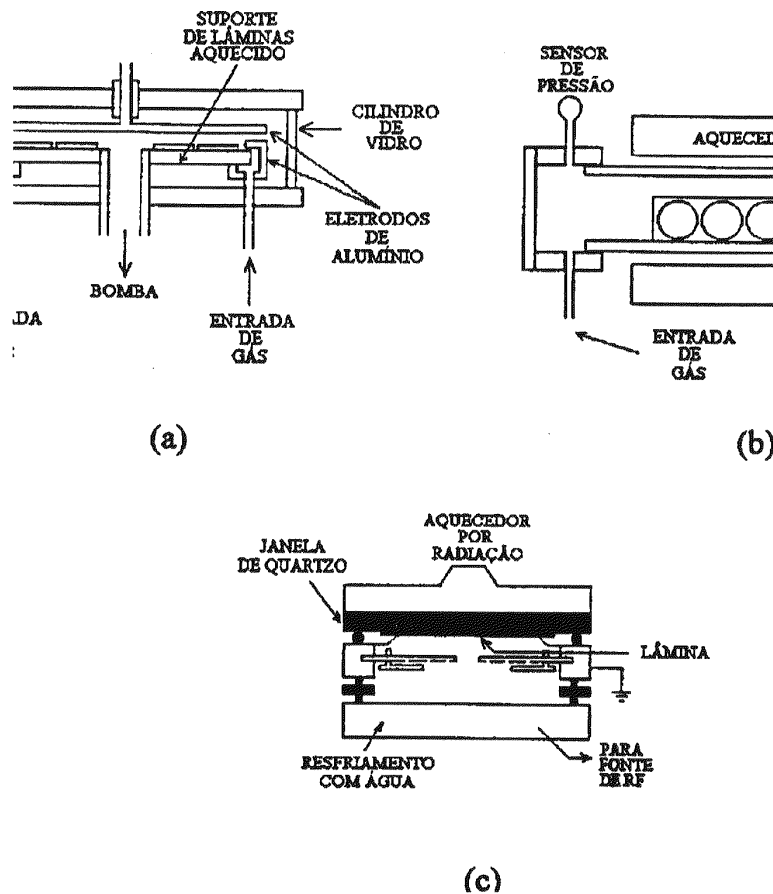


Figura 7 - Reatores PECVD de pacas paralelas (a), de tubo horizontal (b) e para substrato único (c).

6.4 Reatores CVD com plasma remoto - RPECVD

Uma variante dos reatores PECVD são os reatores de plasma remoto [4]. (RPECVD) nos quais o plasma é gerado em uma câmara separada da câmara de reação onde se encontram os substratos. As espécies excitadas são transferidas para a câmara de reação por difusão. A grande vantagem do sistema é que os substratos não ficam expostos diretamente à radiação do plasma e portanto não são bombardeados pelos íons de alta energia. Como nos sistemas PECVD a temperatura de processo é baixa.

Entre os reatores RPECVD destaca-se o ECR (*Electron Cyclotron Resonance*). Nestes reatores o plasma é gerado por um campo elétrico com frequência de microondas em um campo magnético que provoca a ressonância ciclotron do elétron. Deste modo consegue-se um plasma até 100 vezes mais denso em espécies reativas. Na figura 8 apresenta-se o esquema de um reator ECR.

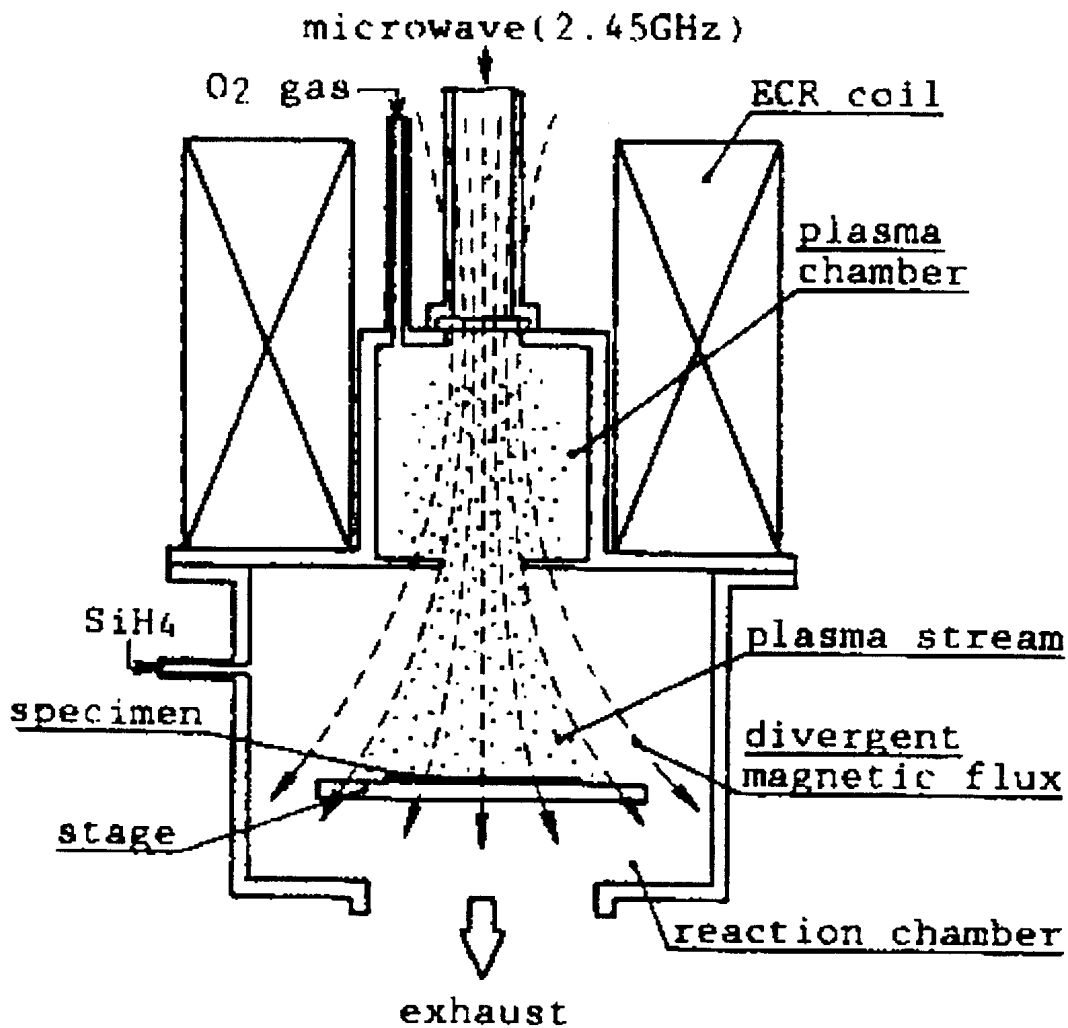


Figura 8 - Reator ECR.

6.5 Tipos de reatores e suas aplicações

Em resumo, são as seguintes as características dos reatores CVD:

Reator APCVD

Aplicações - Óxidos de baixa temperatura, dopados ou não;

Vantagens - Simples, alta taxa de deposição e baixa temperatura;

Desvantagens - Cobertura de degraus ruins e contaminação por partículas.

Reator LPCVD

Aplicações - Óxidos de alta temperatura, dopados ou não, Nitreto de Silício, Polissilício, W e WSi;

Vantagens - Excelente uniformidade e pureza, cobertura de degrau conforme, processamento de lâminas de grande diâmetro;

Desvantagens - Alta temperatura e baixa taxa de deposição.

Reator PECVD

Aplicações - Deposição de dielétricos sobre metais em baixa temperatura, Nitreto de Silício para passivação;

Vantagens - Baixa temperatura, alta taxa de deposição, boa cobertura de degrau;

Desvantagens - Contaminação química, como H₂, e por partículas.

Reator RPECVD

Aplicações - Mesmas que PECVD e dielétricos de porta em estruturas MOS;

Vantagens - Mesmas que PECVD sem a radiação do substrato pelo plasma;

Desvantagens - Baixa taxa de deposição.

Reator ECR

Aplicações - Mesmas que RPECVD;

Vantagens - Baixa temperatura, alta qualidade dos filmes depositados, alta taxa de deposição e boa cobertura de degrau;

Desvantagens - Alto custo do equipamento.

7. Deposição de filmes por CVD

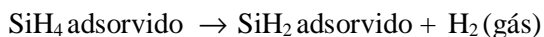
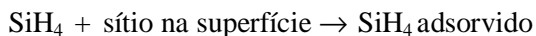
7.1 Silício Policristalino

Filmes de Silício policristalino são formados de pequenos grãos monocristalinos com cerca de 100 nm dispostos aleatoriamente. A interface entre os grãos, formada por átomos com ligações insaturadas, com alta concentração de defeitos, é denominada contorno de grão. A tensão intrínseca dos filmes finos de Polissilício é de compressão (de 1 a 5 dinas/cm² em filmes de 200 a 500 nm, com dopagem de até 10²⁰ átomos/cm³ e temperaturas de tratamento térmico de 250 a 1100 °C).

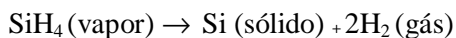
A resistividade elétrica depende do tamanho de grão e da dopagem e normalmente varia entre de 10 a 30Ω/.

Filmes policristalinos geralmente são depositados pela decomposição térmica (pirólise) da Silana (SiH₄) em temperaturas que variam de 560 a 650 °C. Normalmente se utiliza a técnica LPCVD devido a uniformidade e pureza do filme obtido, e a economia do processo [5].

A seqüência das reações é:



A reação geral é dada por:



Na figura 9 mostra-se a taxa de deposição de Silício policristalino em função da temperatura para duas pressões de Silana.

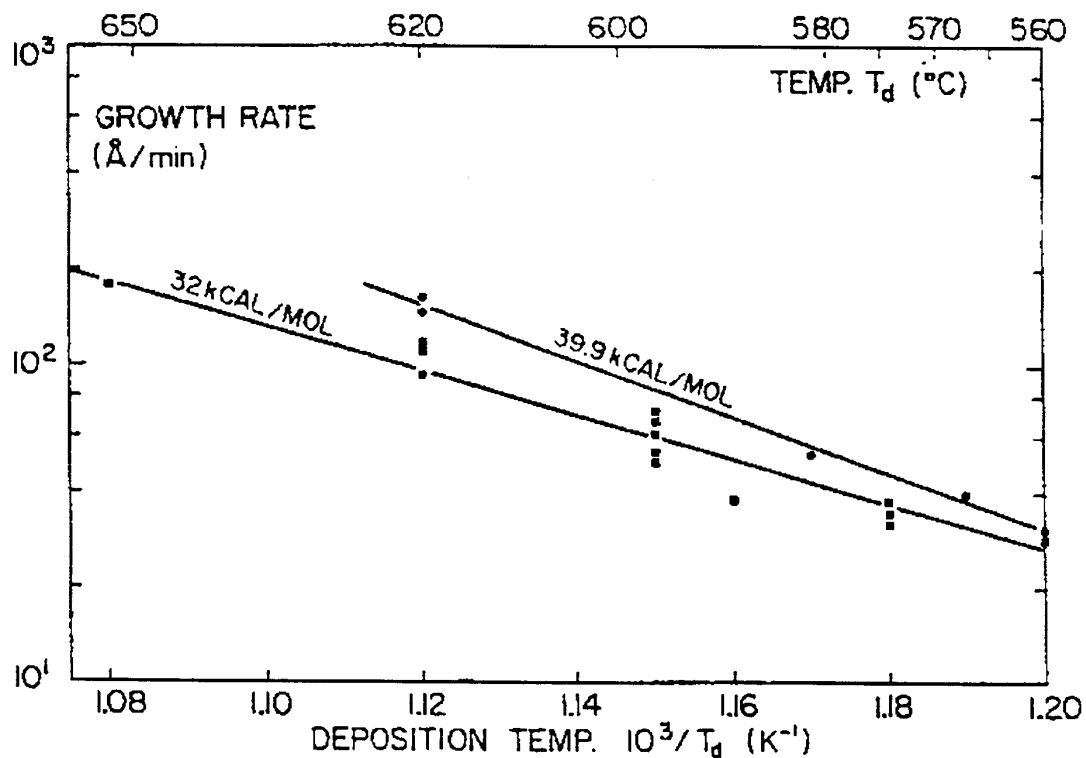


Figura 9 - Taxa de deposição em função da temperatura para Silana a 350mtorr (●) e a 120mtorr(○) [5].

Normalmente são utilizados três processos de deposição. O primeiro utiliza 100% de Silana e pressões totais de 0.3 a 1 torr. O segundo processo utiliza Silana 25%, diluída em Nitrogênio, nas mesmas pressões e o terceiro utiliza Silana 25 % diluída em Hidrogênio e pressões em torno de 1 torr.

A estrutura do filme é fortemente dependente da temperatura. Abaixo de 580 °C o filme é essencialmente amorfo enquanto que para temperaturas acima de 580 °C o filme se torna policristalino. Filmes amorfos podem ser cristalizados com tratamentos térmicos em temperaturas acima de 900 °C.

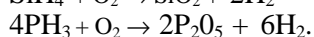
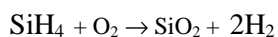
Os filmes podem ser dopados por difusão térmica (900 a 1000 °C), por implantação de íons ou pela adição de dopantes durante o processo CVD. Neste caso adiciona-se um gás, como Diborana ou Fosfina à Silana.

7.2 Óxido de Silício

O Óxido de Silício CVD tem uma estrutura amorfa formada por tetraedros de SiO_4 . Dependendo das condições de deposição a densidade pode ser menor e a estequiometria diferente da do óxido térmico, resultando em mudanças das propriedades elétricas e mecânicas. Deposições em alta temperatura ou tratamentos térmicos em alta temperatura após a deposição podem alterar as propriedades para valores semelhantes aos do óxido térmico. O valor do índice de refração é freqüentemente utilizado para avaliar a qualidade do óxido depositado: maior que 1.46 (correspondente ao óxido térmico) indica um filme rico em Silício, enquanto que menor indica um filme poroso de baixa densidade.

As faixas de temperatura utilizadas na deposição de filmes de SiO_2 dependem do tipo de reator e dos reagentes empregados:

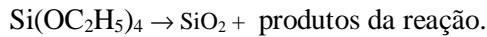
a) deposições em baixa temperatura (300 a 450 °C) - reatores APCVD, LPCVD e PECVD, e reação de Silana com oxigênio. Para se obter filmes dopados adicionam-se dopantes. A adição de PH_3 produz um Fosforosilicato (PSG), e a adição de B_2H_6 produz um Borosilicato. As reações químicas que ocorrem neste caso são



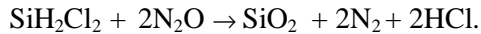
O Óxido de Silício produzido em baixa temperatura apresenta uma densidade menor que o óxido térmico. Óxido de Silício pode ser depositado em temperatura na faixa de 200 a 400 °C por PECVD pela reação de Silana com Óxido Nitroso [6]



b) deposições em temperatura média (650 a 750 °C) - reatores LPCVD pela decomposição de Tetraetil Ortossilicato (TEOS). Os filmes depositados apresentam uma ótima cobertura conforme. A reação total é

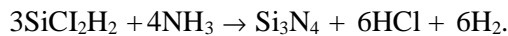


c) deposição em temperatura alta (~900 °C) - reatores LPCVD pela reação da Diclorosilana com Óxido Nitroso. Os filmes depositados são muito uniformes com propriedades semelhantes ao do óxido térmico. A reação total é

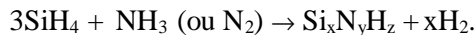


7.3 Nitreto de Silício

O Nitreto de Silício é um filme amorfo, isolante, utilizado como camada de passivação, máscara para oxidações seletivas e como dielétrico de porta em dispositivos MNOS. Normalmente é depositado por duas técnicas, dependendo da aplicação. Para oxidações seletivas e dispositivos MNOS utiliza-se a técnica LPCVD em alta temperatura (700 a 800 °C). Os filmes resultantes tem alta densidade e apresentam uma ótima cobertura de degrau e pouca contaminação por partículas. No entanto os filmes apresentam altas tensões e tendem a fender para espessuras maiores que 200nm. Os reagentes são a Diclorosilana e a Amônia que reagem segundo a reação total



Para passivação, devido aos metais de baixo ponto de fusão, utiliza-se normalmente a técnica PECVD (200 a 400 °C). Os filmes tendem a ser não estequiométricos, com alta concentração de Hidrogênio atômico (10 a 30 % atômica), sendo representados como $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Os reagentes utilizados são a Silana e o Nitrogênio. A reação total é descrita por



A taxa de deposição depende muito da potência e frequência de rf, fluxo de gases e pressão.

7.4 Oxinitretos

Oxinitretos [$\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{H}_z)$] podem ser formados com várias composições reagindo Silana, Óxido Nitroso e Amônia. Pode ser usado como camada isolante entre níveis de Alumínio.

7.5 Resumo

A tabela 1 apresenta um resumo das reações CVD para Polissilício, Óxido de Silício, PSG, BPSG e Nitreto de Silício.

PRODUCT	REACTANTS	METHOD	TEMP (°C)	COMMENTS
Polysilicon	SiH ₄	LPCVD	580-650	may be <i>in situ</i> doped
Silicon Nitride	SiH ₄ + NH ₃	LPCVD	700-900	
	SiCl ₂ H ₂ + NH ₃	LPCVD	650-750	
	SiH ₄ + NH ₃	PECVD	200-350	
	SiH ₄ + N ₂	PECVD	200-350	
SiO ₂	SiH ₄ + O ₂	APCVD	300-500	poor step coverage
	SiH ₄ + O ₂	PECVD	200-350	good step coverage
	SiH ₄ + N ₂ O	PECVD	200-350	
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ [TEOS]	LPCVD	650-750	liquid source, conformal
	SiCl ₂ H ₂ + N ₂ O	LPCVD	850-900	conformal
Doped SiO ₂	SiH ₄ + O ₂ + PH ₃	APCVD	300-500	PSG
	SiH ₄ + O ₂ + PH ₃	PECVD	300-500	PSG
	SiH ₄ + O ₂ + PH ₃ + B ₂ H ₆	APCVD	300-500	BPSG, low temperature flow
	SiH ₄ + O ₂ + PH ₃ + B ₂ H ₆	PECVD	300-500	BPSG, low temperature flow

Tabela 1 - Reações CVD.

8. Deposição por evaporação

A deposição de filmes finos pode ser realizada pelo aquecimento do material fonte dos filmes em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido se evapora e se deposita nos substratos e nas paredes da câmara de processo. A taxa de evaporação da fonte por unidade de área e por unidade de tempo R pode ser estimada pela expressão

$$R = 5.83 \times 10^{-4} (M/T)^{1/2} p_e$$

onde M é massa molecular do material evaporado, T é temperatura em ⁰K e p_e é a pressão de vapor em torr. A pressão de vapor deve ser maior que 10 mtorr para se conseguir taxas significativas de evaporação. As temperaturas de necessárias para se atingir tal pressão de vapor variam de 1200 °C para o Al até 3230 °C para o W. O processo de evaporação permite altas taxa de deposição (como 0.5 µm/min para o Al) sem causar danos à superfície do substrato devido à baixa energia das espécies incidentes, contaminação mínima do filme pelo gás residual devido ao alto vácuo e pouco aquecimento do substrato (o aquecimento decorre apenas do calor de condensação do filme e da radiação da fonte). No entanto o processo de evaporação não permite o controle da composição de ligas.

A uniformidade da espessura do filme é obtida distribuindo-se os substratos em um suporte tipo sistema planetário que, durante a evaporação, gira em torno do eixo vertical da câmara de processo enquanto que os vários suportes giram em torno de um eixo secundário como mostrado na figura 10 [7]. Normalmente os evaporadores possuem um sistema de monitoração da espessura que atua durante o processo (cristal piezométrico). Podem-se evaporar ligas diretamente ou forma-las durante a deposição pela evaporação simultânea de dois ou mais materiais. De qualquer modo, o controle da composição sempre é difícil pela diferença das taxas de evaporação dos vários materiais. Filmes de multi-camadas podem ser obtidos pela evaporação seqüencial dos materiais que compõe o filme.

A pressão residual na câmara de um sistema convencional de evaporação, antes de uma deposição, vale tipicamente 5×10^{-7} torr. Existem basicamente três tipos de sistemas de evaporação, que diferem pelo seu método de aquecimento: aquecimento resistivo, aquecimento por feixe de elétrons e aquecimento indutivo.

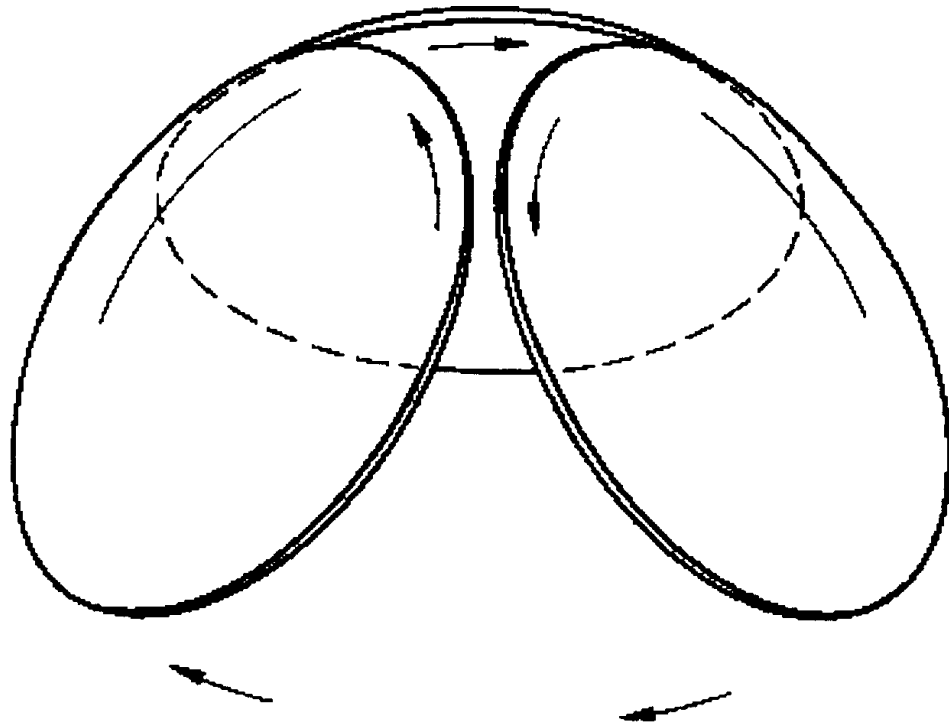


Figura 10 - Suporte tipo planetário.

8.1 Aquecimento resistivo

Neste tipo de evaporador coloca-se o material fonte em uma barquinha metálica ou suspenso por um filamento de W. Por efeito Joule (passagem de corrente) processa-se então o aquecimento do suporte fundindo o metal fonte. Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta varias restrições:

- a) metais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão;
- b) evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- c) não se consegue controlar com precisão a espessura do filme;
- d) não se consegue controlar a composição de ligas.

8.2 Evaporação por feixe de elétrons

Neste tipo de evaporador, um feixe de elétrons de alta energia (5 a 30 keV), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético, bombardeia o material a ser evaporado. O feixe de elétrons pode fundir e evaporar qualquer material desde que consiga suprir energia suficiente. Podem-se alcançar taxas de deposição de até 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$. O material fonte é colocado em um cadinho resfriado. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza.

O grande problema deste tipo de evaporador é a produção de raios-X causada pelo freamento dos elétrons no alvo. A radiação pode provocar danos ao óxido de porta dos dispositivos MOS.

8.3 Evaporação por aquecimento indutivo

Neste caso, o aquecimento é produzido por uma fonte de rf. O cadinho que suporta o material fonte normalmente é de BN, envolto por uma bobina resfriada à qual se aplica o sinal de rf. Este sistema não produz radiação ionizante mas tem a desvantagem do contato direto entre o material fonte e o cadinho, o que pode provocar a contaminação do filme depositado.

9. Deposição por *sputtering*

Sputtering designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, incluindo Alumínio, ligas de Alumínio, Platina, Ouro, Titâneo, Tungstênio, ligas de Tungstênio, Molebidênio, Silício, Oxido de Silício e silicetos. Apresenta uma série de vantagens sobre a evaporação:

- a) permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande;
- b) controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo;
- c) controle das propriedades dos filmes como cobertura de degrau e estrutura de grão;
- d) limpeza da superfície da amostra por *sputtering* antes da deposição sem exposição ao ambiente;
- e) deposição de multi-camadas com a utilização de alvos múltiplos;
- f) não produz raios-X.

As desvantagens são:

- a) alto custo do equipamento;
- b) a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa;
- c) alguns materiais degradam pelo bombardeamento de alta energia;
- d) como o processo é efetuado em pressões maiores que as utilizadas em evaporações, pode ocorrer uma incorporação de impurezas ao filme depositado.

As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de Argônio, são gerados em plasmas de descarga luminosa. A descarga luminosa se alto sustenta, e é produzida pela aplicação de um campo elétrico DC (com tensão em torno de 1.5 kV) entre dois eletrodos (o alvo negativo, cátodo, e o suporte da amostra positivo, ânodo) dispostos em oposição dentro de uma câmara. O Argônio é colocado na câmara com pressão inicial de aproximadamente 1 torr. O espaçamento entre os eletrodos é da ordem de 15cm.

Quando o material do alvo é um dielétrico (portanto não condutor) é necessário utilizar um campo de rf para manter a descarga. Isto se deve ao fato do dielétrico ficar carregado positivamente durante a descarga DC, diminuindo a diferença de tensão entre o cátodo e o ânodo até um valor abaixo do qual a descarga não mais se processa.

A ionização dos átomos de Argônio no plasma se processa pelas colisões com elétrons. Para se aumentar a eficiência desta ionização, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético. Neste caso, a técnica é denominada *Magnetron Sputtering*.

9.1 Conformação de degrau por *sputtering*

O perfil de um degrau pode ser modificado por um fenômeno de facetamento vinculado ao processo de *Sputtering*, como mostrado na figura 11. O Facetamento decorre da dependência da taxa de remoção com o ângulo de incidência dos íons que bombardeiam a superfície. A taxa é maior para superfícies que não estão à 90° com a direção dos íons incidentes. O fenômeno se inicia normalmente nas bordas, que sempre são arredondadas. Como mostrado na figura 11, o facetamento do Fotorresiste pode acabar sendo transferido para o filme subjacente. Aberturas com bordas inclinadas podem apresentar uma melhor cobertura pelo filme superior (melhor cobertura de degrau). O facetamento é realizado antes da deposição do filme.

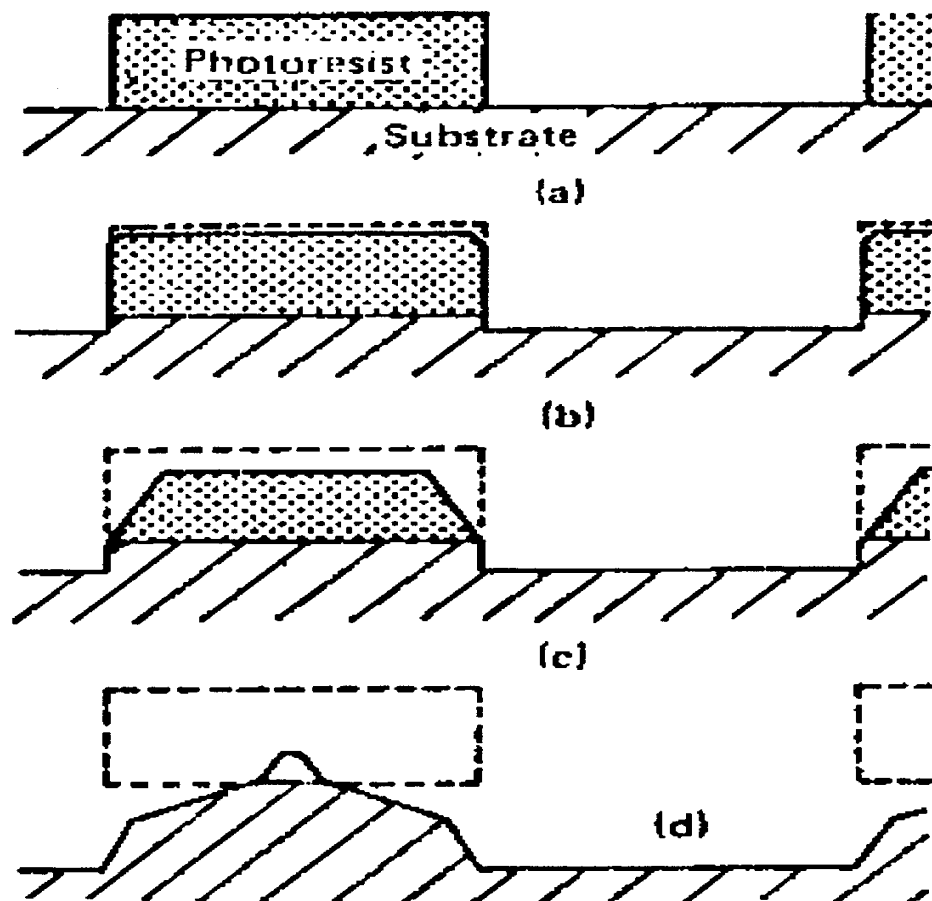


Figura 11 - Facetamento por *sputtering*.

9.2 Deposição de filmes por *sputtering*

Filmes de Al com espessuras variando de 300 a 1200 nm são depositados por *Magnetron Sputtering* por exigir altas taxas de deposição (300 a 1000 nm/min). Para se obter uma boa cobertura de degrau aquece-se o substrato, o que aumenta a mobilidade dos átomos na superfície. Devem-se tomar precauções em relação ao gás residual. Sua incorporação no filme pode causar efeitos deletérios. A presença de O_2 no ambiente de processo pode aumentar muito a resistividade do filme. O N_2 causa tensões, enquanto que o H_2 pode induzir à formação de *hillocks*.

Ligas de Al como Al:Cu e Al:Si podem ser depositados a partir de alvos compostos simples ou a partir de alvos múltiplos.

Ligas Ti:W são depositados por *Magnetron Sputtering*, por descarga DC ou rf, a partir de alvo composto. O filme resultante tem menos Ti (~50%) devido fato do Ti ser mais facilmente espalhado pelos átomos de Argônio (os átomos de Ti são mais leves). Deste modo, boa parte do Ti acaba sendo depositado nas paredes da câmara.

9.3 *Sputtering* reativo

Filmes compostos podem ser obtidos pela introdução de gases reativos na câmara. Filmes de TiN podem ser obtidos a partir de um alvo de Ti e um plasma de Argônio e Nitrogênio.

10. Metais refratários e seus silicetos

Com a diminuição das dimensões dos circuitos, o atraso RC devidos às linhas de interconexão tornam-se cada vez mais evidentes, podendo eventualmente exceder os atrasos causados pelo chaveamento dos dispositivos MOS. Para condutores com larguras de linha $W \geq 3\mu\text{m}$ o produto RC pode ser calculado, de modo aproximado, por

$$RC = R_S L^2 \epsilon_{0x} / x_{0x},$$

onde R_S é a resistência de folha do condutor ($R_S = \rho_{\text{com}} / x_{\text{com}}$), L é o comprimento da conexão, ϵ_{0x} é a constante dielétrica do SiO_2 , x_{0x} é a espessura do SiO_2 subjacente, ρ_{con} é a resistividade do condutor e x_{con} é a espessura do condutor. Portanto o produto RC decresce com a diminuição de R_S . A figura 12 mostra a variação de RC, de alguns materiais, com a largura das linhas condutoras de 1 cm de comprimento. Para comparações, mostra-se também o atraso de porta, por estágio, de um dispositivo MOS. É portanto imperativa a busca de materiais de baixa resistividade para se conseguir fabricar circuitos densos de alto desempenho.

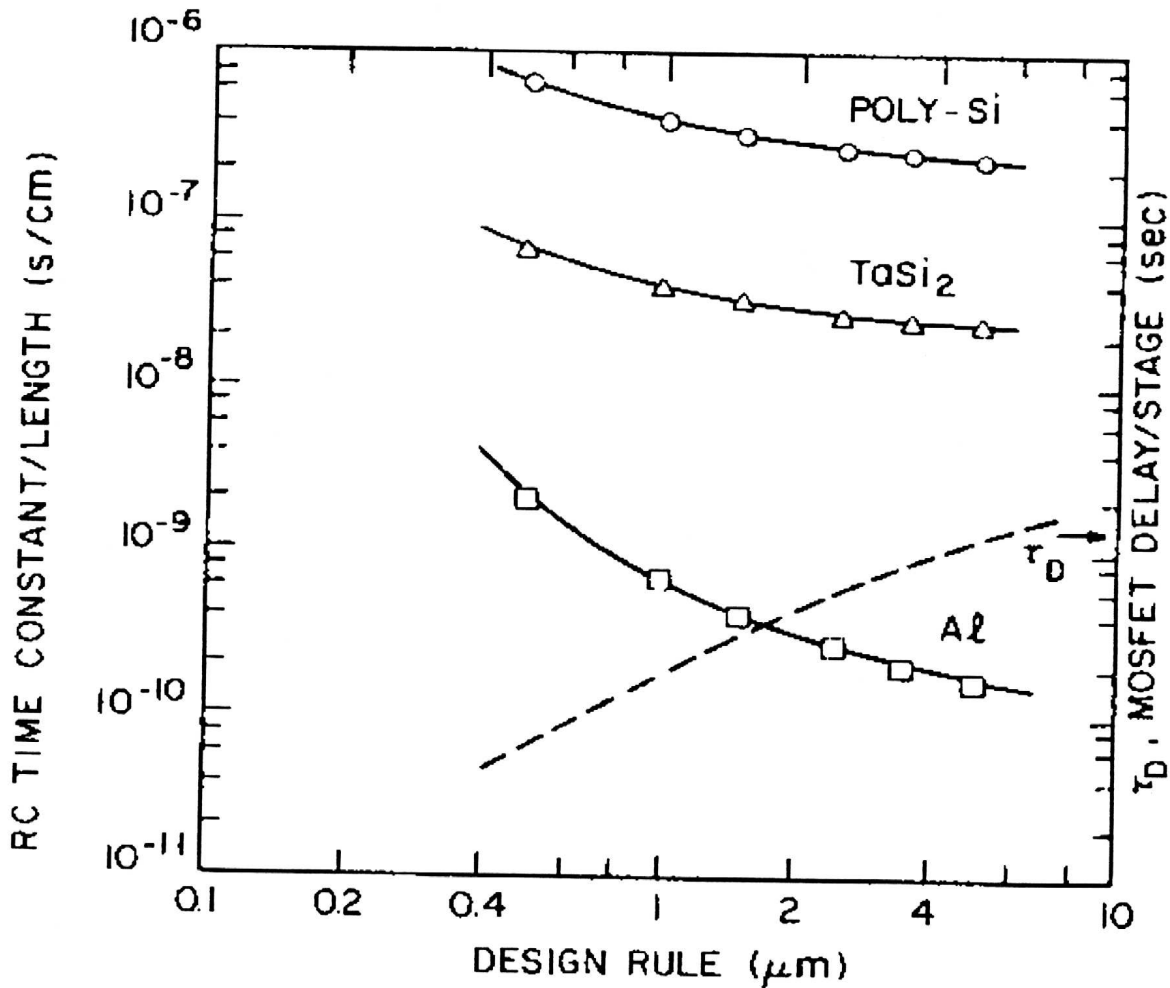


Figura 12 - Constantes RC de alguns materiais.

Polisilício, muito utilizado em portas de dispositivos MOS, apresenta uma resistividade por quadrado de 15 a 30 Ω . O Al, que exibe uma resistividade muito menor, é incompatível com os processos subsequentes de alta temperatura (o Al não deve ser submetido à temperaturas superiores à 500 $^{\circ}\text{C}$ devido ao seu baixo ponto de fusão). Materiais alternativos ao Polisilício são os metais refratários como W, Ta e Mo, silicatos de metais refratários como WSi_2 , TiSi_2 , MoSi_2 e TaSi_2 , e estruturas multi-camadas com um filme refratário sobre o filme de Polisilício dopado, denominadas *polycide*. Na figura 13 apresenta-se uma estrutura *polycide*.

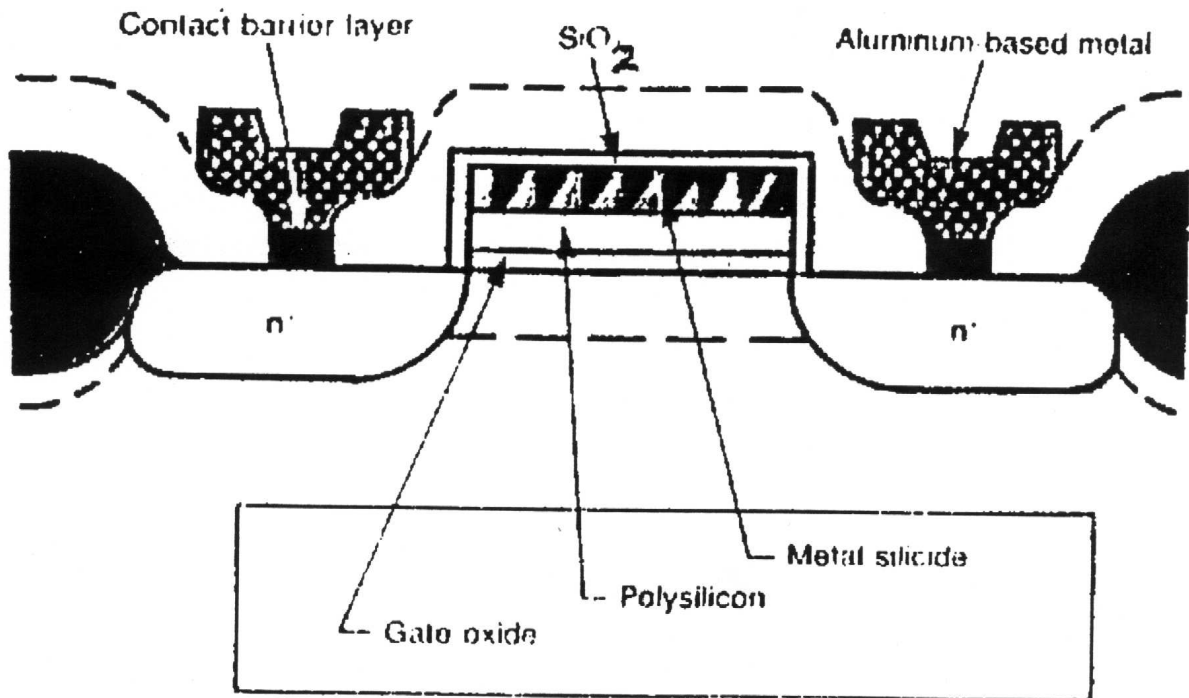


Figura 13 - Estrutura *polycide*.

Os metais refratários possuem alto ponto de fusão, mas podem apresentar impurezas que prejudicam as propriedades dos dispositivos MOS e seus óxidos normalmente são de baixa qualidade ou voláteis, como é o caso dos óxidos de Mo e W. Os silicetos destes materiais apresentam problemas semelhantes. Uma boa opção é o uso de estruturas multi-camadas, formadas por filmes de metais refratários ou silicetos, e Polisilício,

Na tabela 2 são apresentadas as características dos silicetos mais utilizados, recozidos em temperaturas inferiores à 1000 $^{\circ}\text{C}$. A resistividade é fortemente dependente do método de formação, dos tratamentos térmicos da estequiometria do composto e da pureza.

Material	Metal + Poly-Si	Metal + Si Crystal	Co-Sputter	Co-Evaporation	CVD
TiSi_2	13	15	25	21	21
TaSi_2	35		50		38
MoSi_2	90	15	100	40	120
WSi_2			70	30	40
PtSi	28		35		

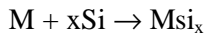
Tabela 2 - Resistividade de filmes silicetos.

10.1 Formação de silicetos

Os silicetos podem ser formados basicamente por quatro técnicas, todas elas exigindo uma etapa de sinterização (tratamento térmico) ou recozimento posterior à deposição:

- 1- deposição do metal puro sobre Silício;
- 2- evaporação simultânea do metal e do Silício (fontes separadas);
- 3- *sputtering* de um alvo composto e *sputtering* de alvos independentes;
- 4- CVD.

Na técnica de deposição do metal puro, a formação do siliceto se dá pela reação metalúrgica direta entre o metal e o Silício, na etapa de sinterização:

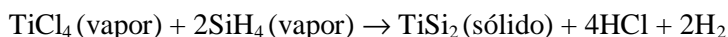
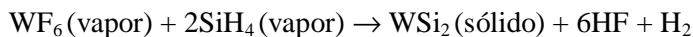


O metal pode ser depositado por evaporação, por *sputter* ou por CVD. O filme resultante é rugoso e a composição depende das fases formadas que, por sua vez dependem do ambiente de sinterização. O filme permite corrosão seletiva. $TiSi_2$ é formado em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que a reação de Pt e Si já se processa à $350\text{ }^\circ\text{C}$.

A técnica de evaporação simultânea resulta em filmes lisos. A etapa de sinterização não é crítica. No entanto, o filme não permite corrosão seletiva, apresenta uma cobertura de degrau ruim e o controle da composição é difícil. As altas temperaturas de fusão dos metais ($1700\text{ }^\circ\text{C}$, $2500\text{ }^\circ\text{C}$ e $3200\text{ }^\circ\text{C}$ para Ti, Mo e W respectivamente) podem causar contaminação dos filmes devido à desgasificação dos componentes da câmara de processo.

A técnica de *sputtering* é ótima para a fabricação de filmes de silicetos. No caso de alvos independentes, existe uma dificuldade na calibração da composição do filme depositado. No caso de alvo único composto, deve-se escolher uma composição adequada para se conseguir a composição desejada do filme. Uma vez tomadas estas precauções, um ótimo controle de composição é obtido.

A técnica CVD exhibe uma série de vantagens sobre as outras técnicas: melhor cobertura de degrau, filmes mais puros (baixa concentração de O_2) e alto rendimento de produção. No entanto, requer a existência de compostos voláteis dos metais para a sua realização. As reações utilizadas para a deposição de Wsi_2 e $TiSi_2$ são:



WF_6 é um gás corrosivo, com densidade relativamente alta e pressão de vapor moderada na temperatura ambiente. $TiCl_4$ é um líquido corrosivo, com pressão de vapor de 11 torr em temperatura ambiente.

10.2 Tecnologia de siliceto auto-alinhada (*Salicide*)

Na medida em que as dimensões dos contatos diminuem, a resistência de contato, assim como a resistividade de folha das junções rasas de dreno de fonte, aumentam. Para reduzir o valor destes parâmetros e da resistência das linhas de Polisilício, foi desenvolvida a tecnologia de siliceto auto-alinhada. Nesta tecnologia, o metal é depositado sobre uma estrutura MOS, reagindo com o Si exposto do dreno, da fonte e da porta de Polisilício para formar um siliceto. Espaçadores de óxido, com espessura entre 200 e 300 nm, evitam que a porta, o dreno e a fonte sejam conectadas eletricamente pelo siliceto formado. Em seguida, uma corrosão seletiva remove o metal que não reagiu com o Si. Na figura 14 mostra-se a seqüência do processo.

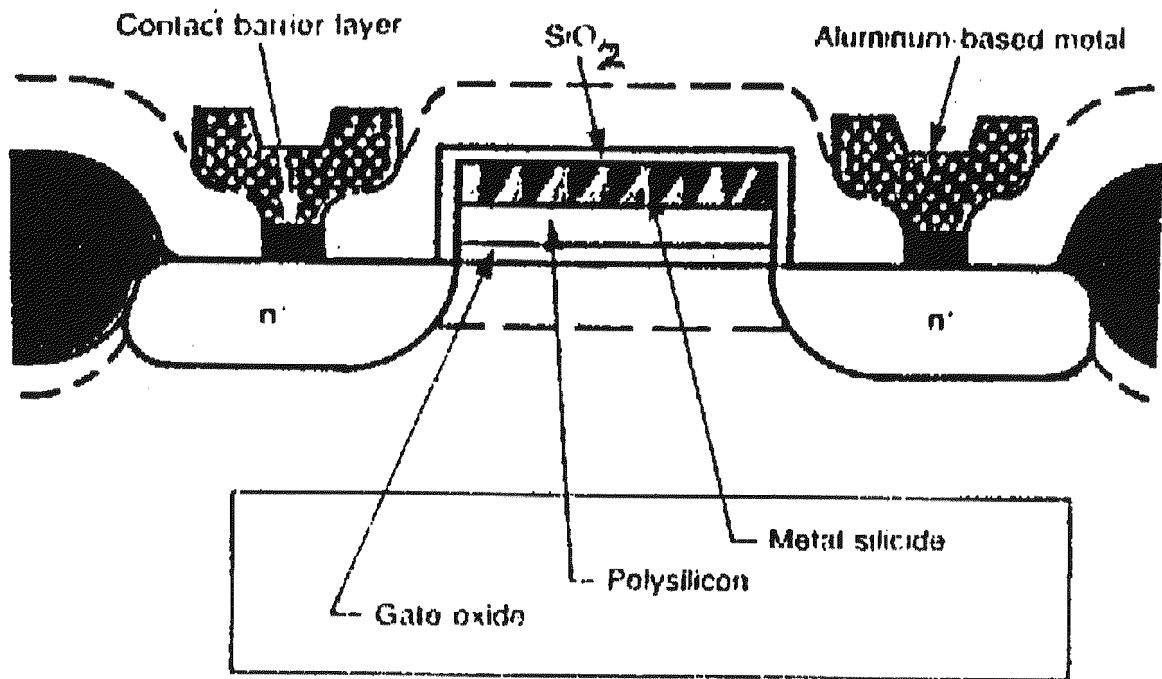


Figura 14 - Tecnologia salicida.

O siliceto mais utilizado nesta tecnologia é $TiSi_2$ por apresentar a menor resistividade, além de reduzir o óxido nativo do Si e do Polisilício por reação térmica. No entanto, o $TiSi_2$ pode reagir com o óxido do espaçador, o que é indesejável. Além disso, o $TiSi_2$ é menos estável que os silicetos como Wsi_2 e $MoSi_2$.

10.3 Interconexões com metais refratários

Filmes de *Polycide* possuem uma resistência de folha de 1 a 5 Ω /. Para se obter resistências menores, é necessário utilizar diretamente os metais refratários. Na tabela 3 são apresentadas as propriedades dos principais silicetos e metais refratários.

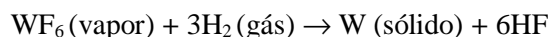
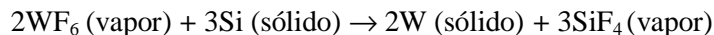
Material	Melting Point ($^{\circ}C$)	Resistivity ($\mu\Omega$ -cm)	Thermal Coefflcient of Expansion ($10^{-6}/^{\circ}C$)
Si	1420	500 (heavily doped poly)	3.0
$TiSi_2$	1540	13-17	10.5
$MoSi_2$	1870	22- 100	8.2
$TaSi_2$	2400	8-45	8.8
Wsi_2	2050	14-17	6.2
Ti	1690	43-47	8.5
Mo	2620	5	5.0
Ta	2996	13-16	6.5
W	3382	5.3	4.5

Tabela 3 - Propriedades dos silicetos e dos metais mais importantes.

O W é um dos metais que mais se destacam para aplicações em circuitos VLSI devido a sua baixa resistividade, baixa tensão ($<5 \times 10^9$ dinas/cm²), excelente cobertura conforme de degrau, coeficiente de expansão térmica quase igual a do Si, boa resistência à eletromigração e deposição seletiva. Por outro lado adere pouco ao Óxido de Silício e ao Nitreto de Silício, oxida em temperaturas maiores que 400 °C e forma siliceto em temperaturas acima de 600 °C.

10.4 Deposição de W por CVD

Tungstênio pode ser depositado tanto em sistemas de parede quente e baixa pressão como em sistemas de parede fria e baixa temperatura. Como fonte podem ser utilizados WF₆ ou WCl₆. O WF₆ tem a vantagem de ser líquido com razoável pressão de vapor (o WCl₆ é sólido, com baixa pressão de vapor). A redução pode ser realizada com Silício, Hidrogênio ou Silana segundo as reações:



Na redução com Hidrogênio em temperaturas <500 °C, as superfícies de Si, de metal ou de silicetos atuam como catalisadores da dissociação do H₂, o que não ocorre com as superfícies de SiO₂, o que resulta em uma deposição seletiva,

No caso da Silana a seletividade é conseguida em temperaturas abaixo de 325 °C.

A redução por Si é auto-limitante, podendo ser utilizada na deposição de filmes finos de W. O filme de W depositado atua como barreira para o Si, impedindo a reação.

11. Problemas nos filmes metálicos

Além dos vários problemas como contaminação, adesão, tensões, formação de fissuras, tamanho de grão, estequiometria em ligas, cobertura de degrau e espessura não uniforme já mencionados, os filmes podem também apresentar a formação de *hillacks* e falha por eletromigração:

Hilocks são projeções de metal causadas pelos valores diferentes dos coeficientes de expansão do metal e do filme subjacente. Se o filme metálico tem uma expansão muito maior que a do substrato, durante um processo de recozimento ele fica submetido a uma tensão de compressão alta que é aliviada pela formação das projeções. Os *hillacks* podem provocar curto circuitos entre camadas condutoras de estruturas multí-níveis e problemas no processo litográfico.

Eletromigração é o fenômeno do deslocamento do metal em linhas finas de interconexão, provocado pela transferência da quantidade de movimento dos elétrons que fluem no condutor aos átomos que compõe o metal. O resultado desta migração é a formação de depressões no filme, devidas à falta de metal, ao lado de projeções, devidas ao seu acúmulo. No estrangulamento do filme ocorre um aumento de temperatura (a resistência fica maior) que acelera o processo, peio aumento de mobilidade dos átomos do metal, levando o filme à ruptura.

12. Referências

- [1] Maissel e Glang, ed., *Handbook of thin film technology*, 1970.
- [2] WOLF, W. e Tauber, R.N., *Silicon processing for VLSI era*, Lattice press, vol. 1, 1986.
- [3] Kern, W., e Schnable, G.L., *IEEE Trans. Electron Devices* ED-26, pag. 647,1979.
- [4] Granneman, E. H. A., *J. Vac. Sci. Technoi. B*, vol. 12, pag. 2741, 1994.
- [5] Harbeke, G., et al., *J. Electrochem. Soe.*, vol. 131, pag. 675, 1984.
- [6] Goczycza, T. B. e Gorowitz, B., *VLSI Electronics Microstructure Science*, vol. 8, pag. 69, Academic Press, 1984.
- [7] Sze, S. M., *VLSI Technology*, McGraw-Hill, 1988.