

CONTRATO TELEBRÁS

143/76

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DE
FILMES FINOS PELA TÉCNICA DE "SPUTTERING"
COM APLICAÇÃO A FILMES DE Ta E TaN

Alfeu Vaz de Melo Junior
Prof. Dr. Len Mei

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
ABRIL DE 1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais Alpheu (in memoriam) e Maria Auxiliadora,
ã minha irmã Jônia e ao meu afilhado Thiago.

Agradecimentos

ao meu orientador Len Mei, professor e amigo,
que com toda paciência e dedicação me conduziu
neste trabalho,

aos amigos Fernando Gomide e Jaime Paladini pela
certeza de todos os momentos,

aos colegas da "Província de Minas", Rob, Elefan-
te, Zê, João e Dudu pela convivência,

aos colegas do LED, na pessoa do Prof. Yukio
Ishikawa (in memoriam) pelo apoio constante em
todas as fases do trabalho,

à equipe de infraestrutura do LED, por todo imen-
so trabalho por ela realizado,

à Niura pela paciência no trabalho de datilogra-
fia e à dedicação na composição deste trabalho,
e a todos que colaboraram.

Este trabalho contou com o apoio financeiro das entidades:

CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO - CNPq
TELECOMUNICAÇÕES BRASILEIRAS S/A. - TELEBRÁS
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido o sistema de deposição de filmes pela técnica de "sputtering" D.C., com aplicação ao Tântalo e seus compostos.

O equipamento foi projetado e construído dentro da opção de se utilizar o máximo de recursos e tecnologias nacionais. Diversos acessórios, necessários à operação do sistema, foram projetados e construídos localmente, e apresentam algumas novidades em suas concepções.

O sistema foi montado e caracterizado dinamicamente, variando-se: as condições de bombeamento, as pressões de operação, a tensão e corrente de deposição, e a natureza do conjunto de gases utilizado.

Como aplicação ao trabalho realizado foram depositados e analisados filmes finos com base no Tântalo, visando a obtenção de tecnologia para a realização posterior de componentes eletrônicos. Foram obtidos filmes de Nitreto de Tântalo, em condições de repetibilidade, com resistividade de "plateau" da ordem de $250 \mu\Omega\text{cm}$ e coeficiente de temperatura da resistividade melhor que $-100 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$, sem o uso complementar de "annealing", oxidação e envelhecimento.

INDICE

CAPÍTULO I - TECNOLOGIA DOS FILMES FINOS

1.1 - Introdução	1.1
1.2 - Filmes Finos de Tântalo e Nitreto de Tântalo	1.5
1.3 - O Processo de "Sputtering"	1.9
1.3.1 - Fundamentos Históricos	1.9
1.3.2 - Teorias de "Sputtering"	1.10
1.3.3 - "Sputtering" em Descarga Gasosa	1.11
Referências Bibliográficas	1.15

CAPÍTULO II - APRESENTAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

2.1 - Introdução	2.1
2.2 - Sistema de Vácuo	2.4
2.3 - Câmara de Deposição	2.6
2.4 - Sistema Catodo	2.16
2.5 - Fontes e Alvos	2.21
2.6 - Acessórios	2.22
2.7 - Sistema de Gases	2.25
2.7.1 - Conjunto de Alimentação	2.25
2.7.2 - Analisador de Gás	2.27
2.7.3 - Purificador de Argônio	2.29
Referências Bibliográficas	2.32

CAPÍTULO III - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

3.1 - Introdução	3.1
3.2 - Sistema de Vácuo	3.1
3.2.1 - Taxa de Bombeamento	3.3
3.2.2 - Pressões Finais e Residuais	3.7
3.2.3 - Pontos Críticos	3.11
3.3 - Sistema de Gases	3.11
3.4 - Sistema de Alta Tensão	3.18
3.5 - Sequência de Operações	3.19
Referências Bibliográficas	3.22

CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO

4.1 - Introdução	4.1
4.2 - Características da Deposição	4.2
4.2.1 - Parâmetros Usados e Materiais	4.2
4.2.2 - Taxa de Deposição	4.5
4.3 - Meio Ambiente da Descarga Gasosa	4.9
4.4 - "Sputtering" Reativo	4.10
4.5 - Repetibilidade na Deposição	4.11
Referências Bibliográficas	4.13

CAPÍTULO V - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

5.1 - Introdução	5.1
5.2 - Parâmetros Mecânicos	5.2
5.3 - Parâmetros Elétricos	5.6
5.3.1 - Especificação dos Parâmetros	5.6
5.3.2 - Equipamentos e Resultados	5.9
5.4 - Análise dos Resultados	5.17
5.4.1 - Forma Geral das Curvas	5.18
5.4.2 - Dependência com a Voltagem	5.19
5.4.3 - Dependência da Densidade de Corrente	5.19
5.4.4 - Dependência com a Taxa de Deposição	5.20
5.4.5 - Dependência com a Espessura	5.21

5.4.6 - Dependência com a Pressão de Argônio	5.21
5.4.7 - Dependência do Substrato	5.21
5.4.8 - Dependência com a Temperatura do Substrato	5.22
Referências Bibliográficas	5.23

CONCLUSÃO

SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

CAPÍTULO I - TECNOLOGIA DOS FILMES FINOS

1.1 - Introdução

No desenvolvimento da Eletrônica, uma das etapas fundamentais foi o aparecimento dos dispositivos ativos a estado sólido. Estes componentes eletrônicos, construídos normalmente com base na tecnologia dos semicondutores, representaram um avanço enorme, tanto sob o ponto de vista da eficiência e confiabilidade, quanto com relação à redução do tamanho físico dos dispositivos. No entanto, tornou-se necessário também que outros componentes periféricos (capacitores, resistores, etc.) acompanhassem esta evolução, procurando atingir níveis de eficiência e microminiaturização que os tornassem compatíveis com as novas tecnologias, principalmente os novos conjuntos em estado sólido chamados de circuitos integrados. Para atingir estes objetivos, foram desenvolvidas novas técnicas onde os materiais apareceriam sob a forma de películas muito finas, chamadas de filmes. Hoje em dia as duas técnicas, circuitos integrados e filmes finos, estão intimamente ligadas, permitindo cada vez mais, soluções melhores aos problemas mais complexos da Eletrônica.

Dentro da Eletrônica, consideramos como filmes finos aqueles cuja espessura t é menor do que $1 \mu\text{m}$. No entanto esta não é uma definição absoluta, em alguns casos chama-se de finos aqueles com $t < 1000 \text{ \AA}$ e, em casos especiais como o estudo de superfícies, apenas aqueles com $t < 100 \text{ \AA}$. Os filmes finos podem também ser caracterizados pelos processos de obtenção - evaporação, "sputtering", CVD (deposição por fase vapor) - bastante diferentes dos processos metalúrgicos convencionais, ou então pela predominância dos efeitos superficiais que modificam o comportamento em relação à sua forma natural.

Entre os diversos processos para a obtenção dos materiais na forma de filmes, encontramos duas técnicas mais utilizadas, a evaporação e o "sputtering". O processo de evaporação se baseia no fato de que os materiais sólidos vaporizam quando aquecidos à temperaturas bastante elevadas, podendo o vapor emitido ser condensado num substrato, produzindo assim filmes sólidos. Este é um método teoricamente simples sendo o mais largamente empregado em escala industrial atualmente, para a obtenção de estruturas convencionais. A vaporização do material é obtida normalmente pelo aquecimento joulico, ou pela incidência de um feixe colimado de elétrons. A operação de deposição é feita em um ambiente de alto vácuo, o que facilita a vaporização e leva a uma maior pureza do material depositado, permitindo um controle mais acurado do processo. As referências 1,2,3 e 4 apresentam maiores detalhes sobre o processo de evaporação térmica. Na figura 1.1 é apresentado o desenho esquemático de um evaporador.

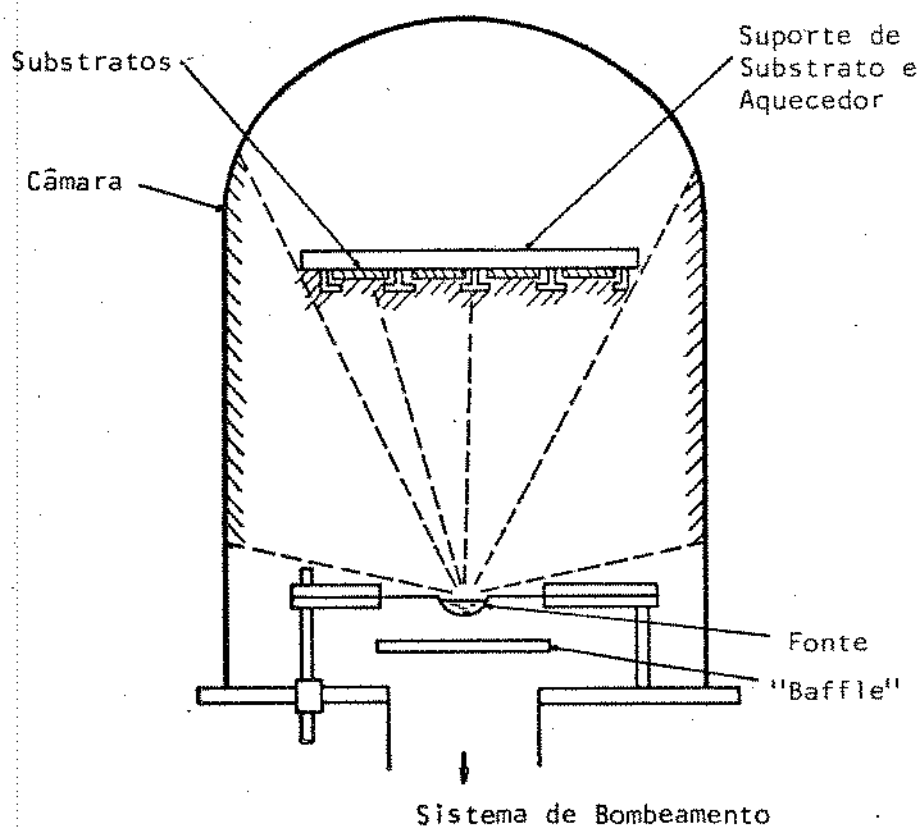


Fig. 1.1 - Desenho esquemático de um evaporador.

A técnica de deposição por "sputtering" é alternativa à evaporação. O material a ser depositado é retirado de uma fonte, através do bombardeio por íons de alta energia, obtidos por uma descarga gasosa, sendo então coletados na superfície do substrato. A deposição neste processo não está ligada, no entanto, ao processo de vaporização, com as restrições naturalmente a ele impostas. O processo deve ser levado a cabo em ambiente limpo, utilizando-se para isto as técnicas de alto vácuo. Maiores detalhes sobre a técnica de "sputtering" serão dados em tópicos subsequentes. A figura 1.2 mostra o desenho esquemático de um sistema de deposição por "sputtering".

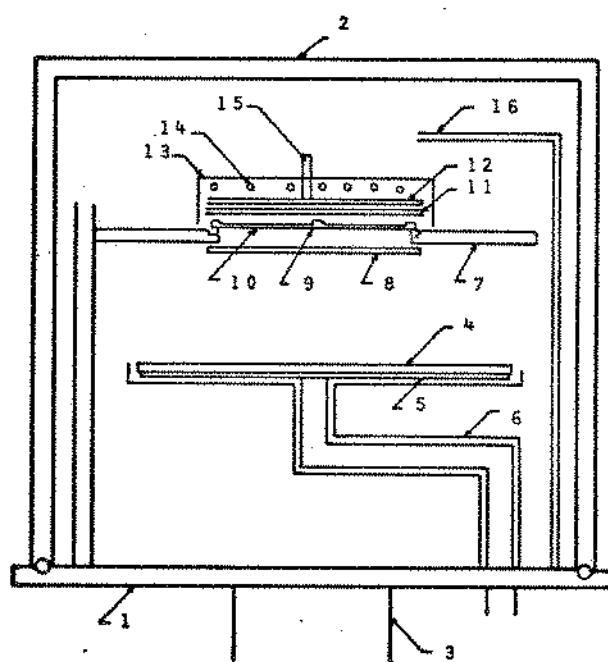


Fig. 1.2 - Diagrama esquemático de um sistema de "sputtering" de.

- 1) base;
- 2) "container";
- 3) sistema de bombeamento;
- 4) catodo;
- 5) eletrodo;
- 6) "shielding";
- 7) anodo;
- 8) "shutter";
- 9) suporte de substrato;
- 10) substrato;
- 11) placa de vidro;
- 12) base de metal;
- 13) caixa do aquecedor;
- 14) resistência do aquecedor;
- 15) termopar;
- 16) entrada de gás.

É importante observar que os processos de deposição procuram principalmente permitir o controle nas propriedades do filme obtido.

Os materiais, sob a forma de filmes finos, apresentam propriedades bastante diversas da forma natural. Os efeitos mais importantes são: 1) o espalhamento superficial de partículas, que passa a ser dominante; 2) maior absorção de gases, durante a deposição, que leva ao aumento do espalhamento devido às impurezas; 3) a distribuição de impurezas pode se apresentar em condições de não equilíbrio, devido às características do processo de crescimento; 4) a densidade pode ser diferente com relação à forma natural; 5) filmes muito finos apresentam uma estrutura de ilhas, com características semicondutoras, o que pode levar a um processo de condução bastante complexo; 6) o possível aparecimento de novas estruturas cristalográficas metaestáveis, bem como ligações e combinações de elementos não convencionais; 7) o possível aparecimento de tensões intrínsecas muito grandes devido às diferenças entre estruturas de rede e coeficientes de expansão, levando a uma taxa elevada de deslocamentos. Estes efeitos permitem uma ampla flexibilidade no controle das propriedades ópticas, mecânicas e elétricas dos filmes, permitindo então uma maior generalização no seu uso.

A aplicação das técnicas de filmes finos tem sido bastante diversificada. Nos dispositivos eletrônicos os filmes finos se tornam bastante importantes sob a forma de resistores, capacitores, componentes magnéticos e supercondutores, fotocondutores e componentes ativos como LED e circuitos integrados. Na indústria mecânica, os filmes finos são usados principalmente para proteger as superfícies contra atrito, corrosão e fadiga.

O objetivo básico deste trabalho é desenvolver a técnica de deposição de filmes finos por "sputtering". Para isto foi feito um estudo teórico envolvendo os principais itens relacionados com o processo. A partir deste estudo foi desenvolvido o projeto do sistema de deposição, sendo este, a seguir, construído e caracterizado. O processo de caracterização foi feito através da deposição de filmes de Tântalo e seus compostos, devido a importância deste material no processamento de componentes eletrônicos. Com isto procurou-se dar um embasamento para trabalhos posteriores com a técnica de deposição por "sputtering" e, simultaneamente, permitir o desenvolvimento de componentes ativos e passivos com base na tecnologia do Tântalo.

1.2 - Filmes Finos de Tântalo e Nitreto de Tântalo

Existe um grande número de materiais que têm sido investigados para um possível uso em circuitos passivos de filmes finos. Existem, no entanto, duas correntes básicas: de um lado aparece o uso de elementos resistivos de nichrome e óxido de silício como elemento dielétrico de capacitores. Outra corrente usa como elementos resistivos compostos com base no Tântalo, e como elemento dielétrico base, o pentóxido de Tântalo. As pesquisas na tecnologia de filmes finos de Tântalo foi primeiramente levada a efeito pela Bell-Northern Research, e apesar dos primeiros circuitos terem aparecido por volta de 1969, as pesquisas mais completas se deram no período de 1969-1975.

O uso de filmes finos de Tântalo em microeletrônica é devido, entre outras razões, à facilidade em variar as propriedades elétricas do filme pela variação na dopagem durante a deposição por "sputtering". Esta dopagem é normalmente obtida pela introdução controlada de pequenas quantidades de gás no sistema durante o "sputtering", sendo esta técnica chamada de "sputtering" reativo. De uma maneira geral, o gás dopante não altera as características gerais da descarga gasosa, sendo incorporado ao filme em parcelas reduzidas.

Atualmente, existe um grande número de trabalhos realizados com filmes de Tântalo dopados com Nitrogênio. As condições usuais de deposição são:

- a) Tensão de operação: 2 KV a 6 KV
- b) Densidade de corrente: 0,1 a 0,5 mA cm⁻²
- c) Taxa de "sputtering": 1 a 9 x 10¹⁶ átomos s⁻¹
- d) Pressão parcial de N₂: 10⁻⁵ a 10⁻³ Torr
- e) Temperatura de substrato: 150 a 400°C
- f) Pressão residual: 10⁻⁷ a 10⁻⁵ Torr
- g) Pressão de operação: 10 a 50 millitorr

As referências 5,6,7,8 são exemplos de trabalho bastante completos na deposição de filmes finos de nitreto de Tântalo.

Quanto às características dos filmes depositados temos:

a) Concentração de Nitrogênio

Determinada basicamente por três métodos [9], a concentração de Nitrogênio nos filmes de nitreto de Tântalo, se torna importante no aspecto em que ela determina a forma do composto depositado. A figura 1.3 [10] é um exemplo

da variação do conteúdo de nitrogênio nos filmes em função da pressão parcial deste gás durante a deposição.

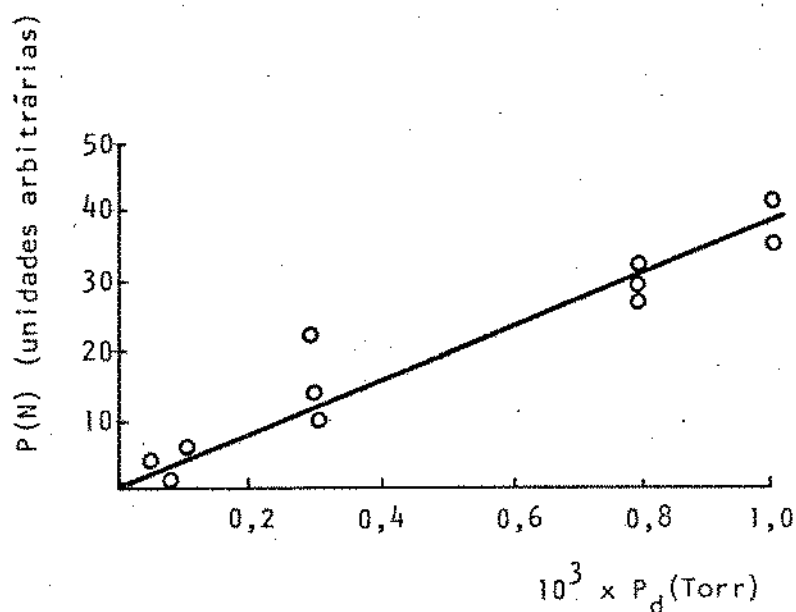


Fig. 1.3 - Variação típica da quantidade de Nitrogênio incorporado ao filme em função da pressão parcial do gás.

b) Propriedades Elétricas

Dentre as propriedades elétricas mais importantes nos filmes de TaN e Ta temos a resistividade e o coeficiente da resistividade com a temperatura. Estes parâmetros são em grande parte controlados pela quantidade de Nitrogênio incorporado nos filmes. A figura 1.4 mostra o comportamento geral destas variáveis. Os valores bases de trabalho são: resistividade (ρ) de 250 a 400 $\mu\Omega\text{cm}$ e coeficiente de temperatura da resistividade (CTR) de -35 a -250 $\text{ppm}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

No entanto, dependendo das características do sistema e da deposição podemos encontrar outros comportamento para ρ e CTR. Um maior detalhamento

destes valores pode ser encontrado na referência 11.

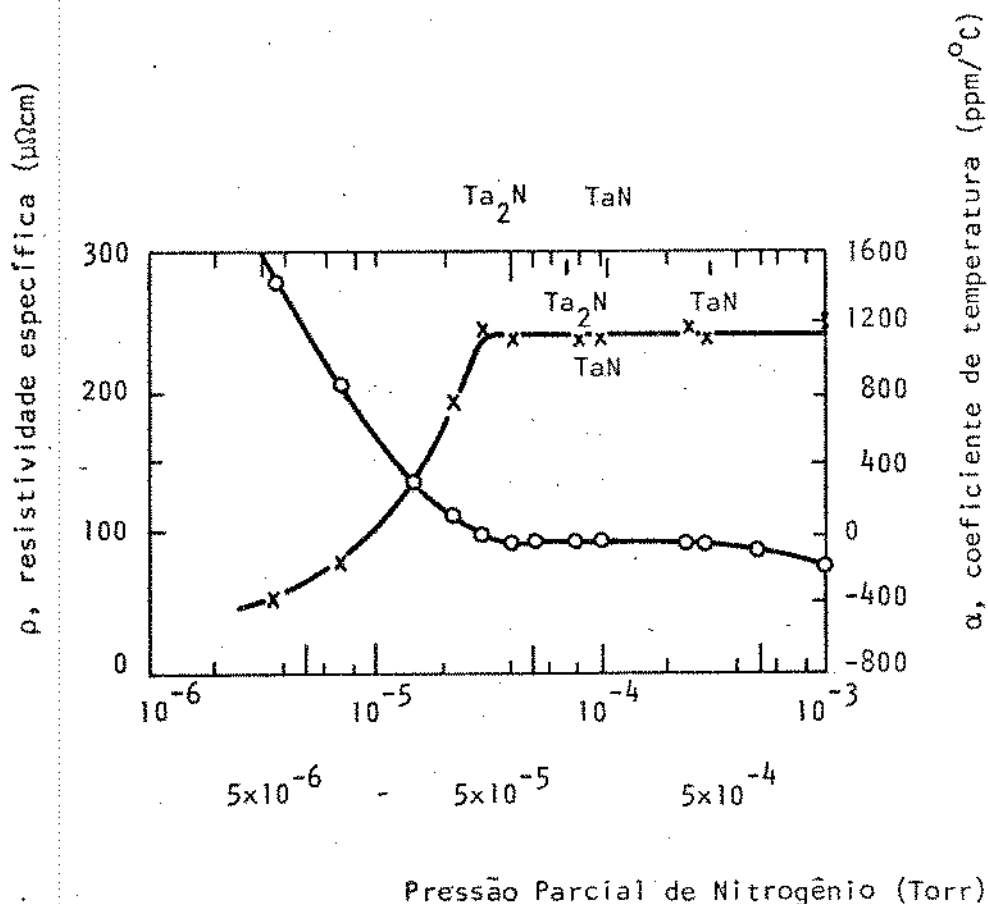


Figura 1.4

c) Tensão Mecânica (STRESS)

Existem poucos trabalhos quantitativos realizados nesta área. No entanto tem-se obtido filmes resistentes até 22 Kgf mm^{-2} [12].

d) Densidade

Mantendo a característica básica da estrutura dos filmes finos, a densidade dos filmes de TaN é normalmente menor do que em sua forma natural. Pelos trabalhos de Wellmott [13] e Brown [14] observa-se que a densidade dos filmes varia de 10 a 15 gcm^{-3} para uma variação no conteúdo de Nitrogênio de até 60%.

e) Estrutura Cristalina

No trabalho de Gerstenberg e Calbick [15] é possível acompanhar a variação da estrutura cristalográfica do composto depositado em função do conteúdo de Nitrogênio do filme. A princípio, sem a adição proposital de N_2 na atmosfera de deposição, o filme de Tântalo pode apresentar sua estrutura normal bcc, ou então uma estrutura metaestável tetragonal chamada de beta-Tântalo. Com o aumento da pressão parcial de nitrogênio, a fase inicial, bcc ou beta-Tântalo, vai sendo substituída por uma fase hcp atribuída ao composto Ta_2N . Se a pressão de nitrogênio continua a aumentar, a fase hcp vai sendo substituída por uma fase fcc correspondente à estrutura do TaN. As figuras 1.5 e 1.6 mostram a variação aproximada de ρ e CTR com a estrutura cristalina do depósito.

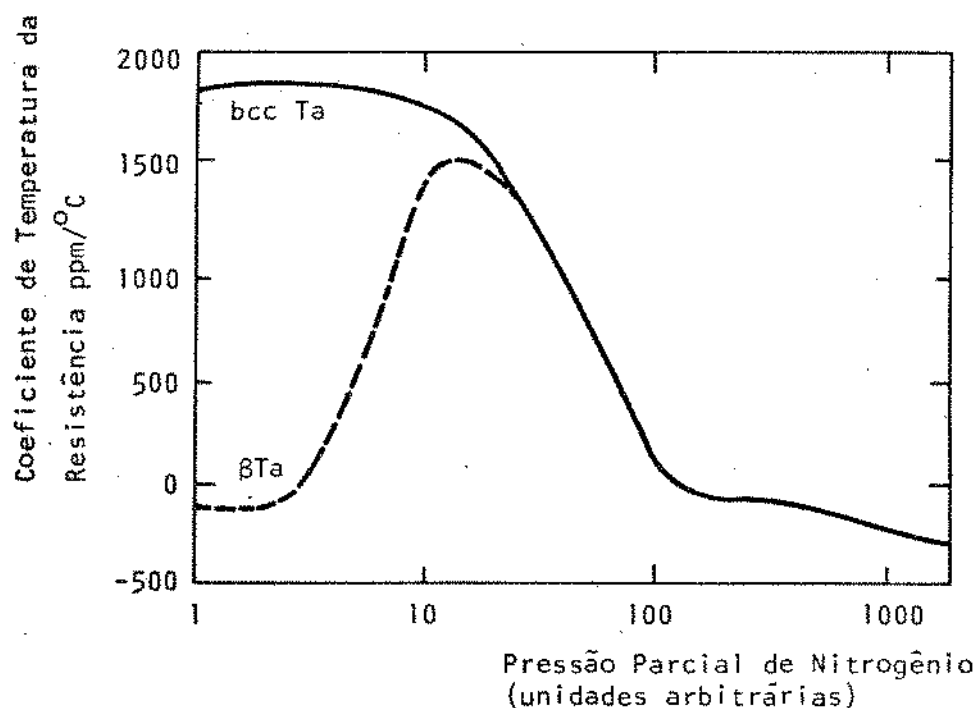


Fig. 1.5 - Característica típica da variação do coeficiente de temperatura da resistência em função da pressão parcial de Nitrogênio, para as várias estruturas cristalográficas do sistema Ta_xN_y .

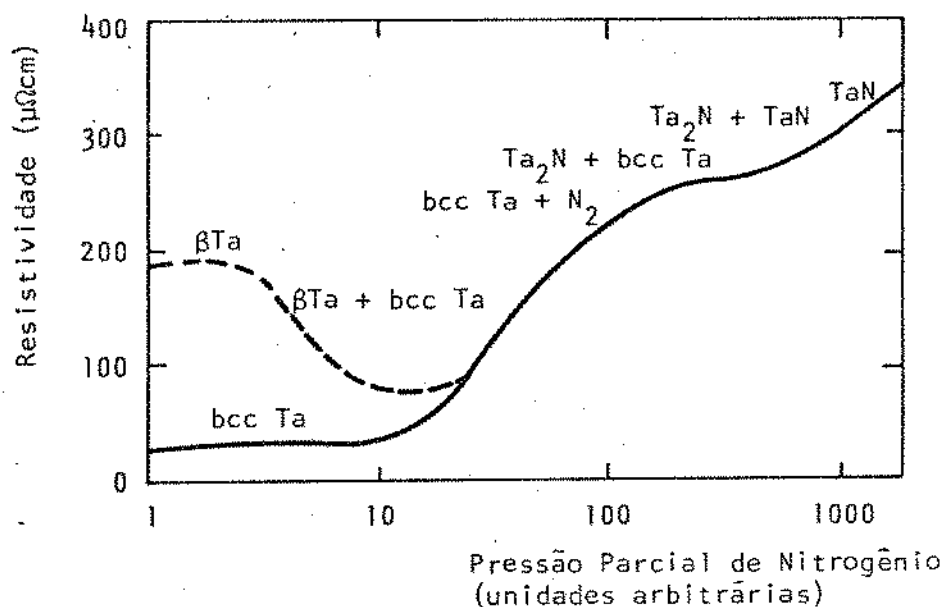


Fig. 1.6 - Característica típica da variação da resistividade em função da pressão parcial de Nitrogênio, para as várias estruturas cristalográficas do sistema Ta_xN_y .

1.3 - O Processo de "Sputtering"

1.3.1 - Fundamentos Históricos

As primeiras observações qualitativas a respeito do bombardeio iônico de superfícies, foram feitas há mais de um século. Em 1851, Plucker observava o aparecimento contínuo de gases, em tubos de raios-X, à medida que estes se tornavam mais "duros", com a conseqüente necessidade de maiores tensões de operação. Um pouco mais tarde, em 1852, Grove observava que as superfícies bombardeadas por íons energéticos eram lentamente erodidas com a retirada de material. Após estas primeiras observações, o assunto permaneceu por muitos anos sem maiores estudos, a menos de alguns pequenos estudos exploratórios de Langmuir e Dushman, nos laboratórios da General Electric, sobre os fenômenos da remoção de gases, e as primeiras investigações na erosão de alvos, ou SPUTTERING, por Guntherschulze.

Durante este período, este fenômeno não recebeu maiores contribuições através de estudos, pois ele se apresentava como um elemento indesejável,

e a maior preocupação era de eliminá-lo. No entanto, outros fenômenos associados com o bombardeio iônico de sólidos foram observados, mas ainda de uma maneira muito superficial. Entre estes fenômenos destacam-se a ejeção de elétrons secundários, a reflexão e neutralização dos íons incidentes e a ejeção de partículas neutras e carregadas do alvo, durante o "sputtering". Os resultados destas primeiras investigações foram coletadas por Massey e Burshop, Dushman e Guntherschultz, revelando, no entanto, um desconhecimento quase que completo do assunto até 1940. Mesmo no período de 1939/45, onde a aceleração em quase todos os ramos da pesquisa científica foram imensos, muito poucos foram os conhecimentos acrescentados à área de bombardeio iônico de superfícies.

Mais recentemente, o uso de "sputtering", como um método para depositar filmes com propriedades controladas, ganhou maiores considerações, principalmente devido ao interesse em filmes de materiais refratários para aplicações em eletrônica. Atualmente vários são os problemas em que são necessários conhecimentos maiores a respeito do fenômeno de "sputtering", como: danos em astronaves espaciais por bombardeio, danificação por íons de alta energia em superfícies de reatores, limpeza de superfícies por bombardeio iônico, bombeamento em sistemas de vácuo por ação de "sputtering", etc.

Hoje em dia, existem um grande número de publicações direta e indiretamente relacionadas com estes assuntos. Fruth [16] e Glocker e Lind [17] são exemplos de trabalhos bastante extensos de revisão do assunto até a data de 1939, apresentando, no entanto, apenas o interesse histórico, por estarem completamente ultrapassados. Os trabalhos mais recentes de Wehner [18], Holland [19], Moore [20], Thompson [21] e Kaminsky [22] apresentam uma base de conhecimentos necessários para o estudo destes fenômenos.

1.3.2 - Teorias de "Sputtering"

Existem duas teorias principais propostas, para explicar a ejeção de material de um alvo bombardeado por íons. A primeira, proposta por Crookes [23] em 1891 e von Hippel [24] em 1926, postulava que o "sputtering" era devido à criação de pontos localizados, de alta temperatura, devido ao bombardeio de íons, tendo como consequência a evaporação localizada do material do alvo. Segundo esta teoria a taxa de "sputtering" deveria ser uma função do calor de sublimação do alvo, bem como da energia dos íons. Também era de se esperar, baseados nas teorias de evaporação, que os átomos ejetados tivessem uma distribuição

cossenoidal. Como primeira aproximação, o modelo foi aceito, e alguns dados experimentais, baseados em descargas gasosas, pareciam concordar com a teoria. Mais tarde, com o aprimoramento dos equipamentos de "sputtering" e o aprimoramento dos métodos de análise, verificou-se que o modelo era impraticável e discordante com a maioria dos novos dados experimentais.

Uma teoria mais coerente foi proposta por Stark [25], em 1909, sugerindo um mecanismo envolvendo a transferência direta de momentum do íon ao átomo do alvo. Existe uma quantidade considerável de dados coletados que suportam esta teoria, incluindo "sputtering yield" (razão entre o número de partículas ejetadas e número de íons que bombardeiam), e dados em distribuição angular dos átomos ejetados de alvos monocristalinos. Os principais elementos que suportam esta teoria de transferência de momentum são:

a) A distribuição dos átomos ejetados de um alvo monocristalino, não obedece a uma lei cossenoidal, tendendo a se concentrar nas direções de maior empacotamento do cristal.

b) O "sputtering yield" não depende apenas da energia dos íons de bombardeio, mas também de sua massa.

c) Existe uma energia mínima, abaixo da qual o "sputtering" não ocorre.

d) O "sputtering yield" diminui para íons de energia muito alta.

e) A energia dos átomos ejetados é muitas vezes maior do que a dos átomos obtidos por evaporação térmica.

f) O bombardeio de superfícies por elétrons não provoca "sputtering" mesmo em faixas de energia muito alta.

Um dos trabalhos mais extensos e completos sobre o estudo teórico do processo de "sputtering" é apresentado por Sigmund [26].

1.3.3 - "Sputtering" em Descarga Gasosa

Apesar de existirem uma série de técnicas que permitem a geração de íons necessários para o bombardeio do alvo e seu conseqüente "sputtering", o

método mais simples é sem dúvida a criação de uma descarga gasosa, na forma luminosa (Glow Discharge). Esta é normalmente obtida pela aplicação de um alto potencial entre dois eletrodos planos e paralelos em um gás a baixa pressão (1 a 100 millitorr).

Existem vários tipos de descarga gasosa, cuja característica pode depender bastante de fatores como: a pressão do gás, a tensão aplicada, a configuração de eletrodos, etc., que podem influenciar no comprimento da descarga e na densidade de corrente [27].

A figura 1.7 mostra a característica corrente-tensão de uma descarga entre dois eletrodos planos num gás a uma pressão de algumas dezenas de millitorrs.

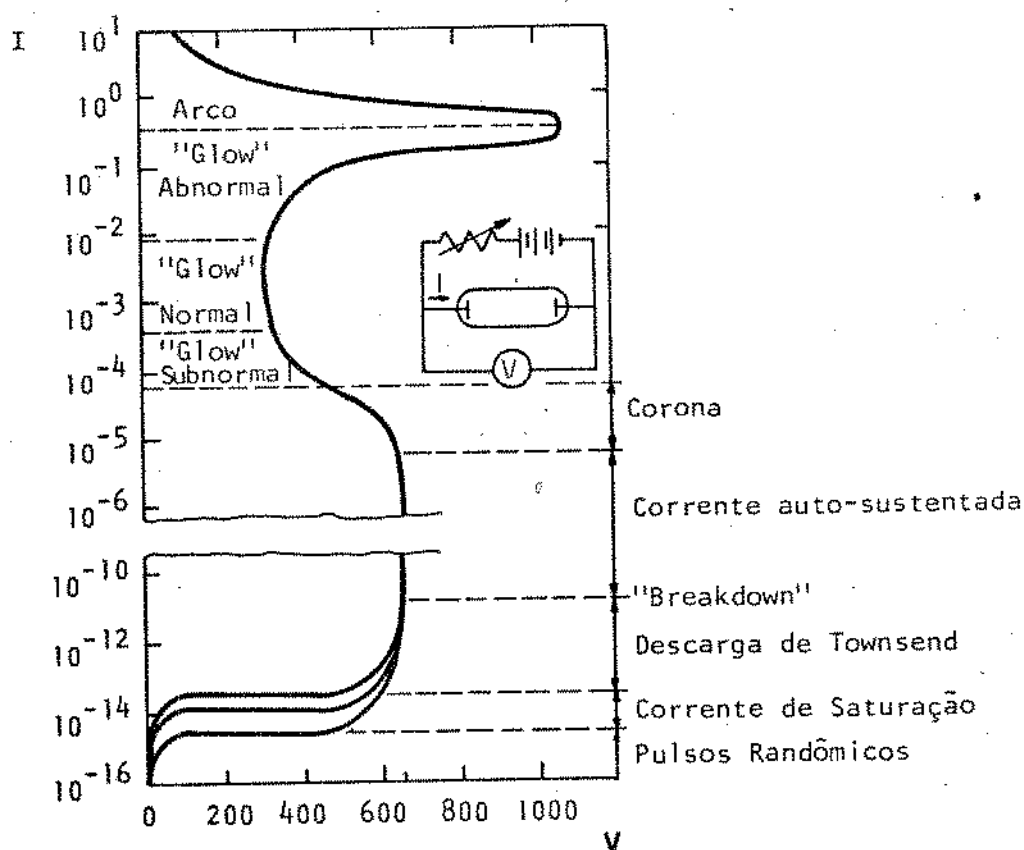


Fig. 1.7 - Relação típica tensão-corrente para uma descarga gasosa. Esta curva foi obtida com gás Neon a 1 Torr, com eletrodos circulares de 2 cm de diâmetro e uma interseparação de 50 cm.

De início não existe nenhuma corrente abaixo de uma tensão mínima na qual a rigidez dielétrica do gás se rompe. Esta região é chamada de descarga de Townsend, podendo a corrente aumentar sem acréscimo de tensão. A seguir, passando por uma região de transição, a corrente pode aumentar com a descarga apresentando uma resistência negativa. Para um novo acréscimo de corrente atinge-se a região de "glow" normal, onde a tensão permanece constante. Se a corrente é normalmente aumentada acima de um determinado valor, a voltagem aumenta com o acréscimo de corrente e atinge-se a região de brilho anormal. É nesta região que são feitos a maioria dos trabalhos em análise e deposição por "sputtering". Se é possível ainda uma maior acréscimo de corrente, a tensão cai violentamente e a descarga se transforma em arco.

A figura 1.8 apresenta esquematicamente a estrutura de uma descarga gasosa e os gráficos abaixo, alguns parâmetros mais importantes relacionados com sua estrutura física.

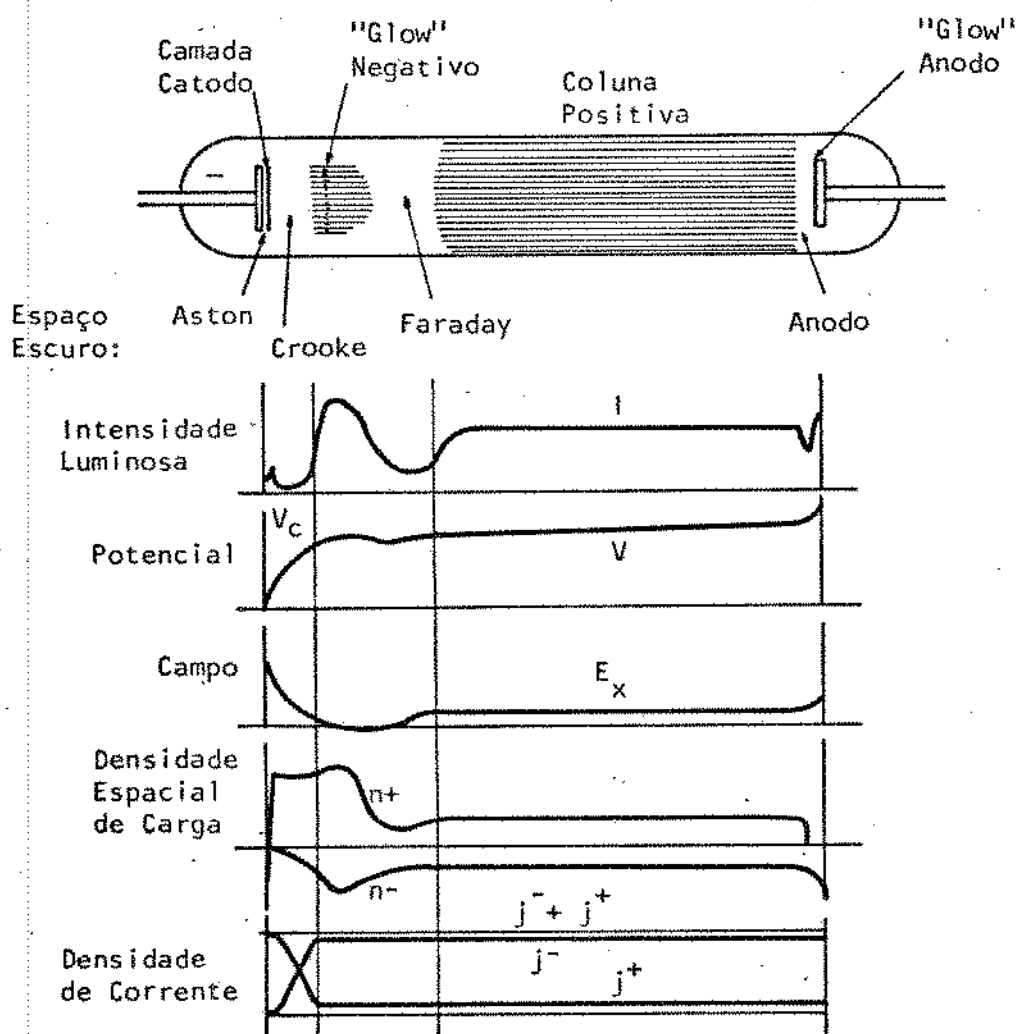


Figura 1.8

Uma descarga gasosa deste tipo apresenta uma série de regiões claras e escuras, sendo as de maior importância para os sistemas de "sputtering" em descarga em "glow" as regiões escuras de Aston e Crookes, e as luminosas do catodo e negativa. Uma maneira simplificada de explicar o aparecimento destas regiões é acompanhar o comportamento físico de um elétron secundário emitido pelo catodo depois do impacto de um íon. O elétron secundário é emitido com uma velocidade inicial muito pequena tal que sua energia é da ordem de 1 elétron-volt. De uma maneira geral esta energia não é suficiente para excitar as moléculas do gás criando, portanto, uma região estável chamada espaço escuro de Aston. Devido a repulsão de cargas entre catodo e elétron, este vai adquirindo maior energia até atingir o valor do potencial de ionização do gás, dando origem a uma primeira região luminosa próxima ao catodo. À medida que o elétron se afasta a sua energia aumenta ultrapassando o valor do potencial de excitação do gás, uma menor quantidade de luz é emitida, aparecendo a segunda região escura chamada de espaço de Crookes. A segunda região luminosa chamada de negativa, aparece devido ao grande número de elétrons de menor energia (que aparecem devido à ionização por colisão), que apesar de não serem capazes de ionizar as moléculas do gás, podem excitá-lo, levando-o à luminescência [28].

Para o trabalho de deposição é essencial que o "sputtering" se dê na região de "glow" normal, com isto obtendo-se a atividade de toda a região de catodo - portanto, uma maior uniformidade de depósito em áreas maiores - e uma corrente efetiva maior - correspondendo a uma maior taxa de deposição. No entanto, nestas condições, qualquer estrutura com potencial de anodo deve estar posicionada a não obstruir o espaço de Crookes, o que leva a extinção do "glow", ou a passagem para a descarga em arco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- | 1 | - MAISSEL, L.I. e GLAND, R. (eds.) *Handbook of thin film technology*. McGraw Hill Book Company, 1970.
- | 2 | - BERRY, R.W.; HALL, P.M. e HARRIS, M.T. (eds.) *Thin film technology*. Van Nostrand Reinhold Company, 1968.
- | 3 | - CHOPRA, K.L. *Thin film phenomena*. McGraw Hill Book Company, 1969.
- | 4 | - DILLON, J.A. e HARWOOD, V.J. *Experimental vacuum science and technology*. American Vacuum Society (eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 1973.
- | 5 | - BERRY, R.W. *Bell Labs. Record* 41, 46, 1965.
- | 6 | - GERSTENBERG, D. e MAYER, E.H. *Proc. Electronic Components Conf.* p. 47, 1962 (b).
- | 7 | - KRICKORIAN, E. e SNEED, R.J. *J. Appl. Phys.* 37, 3674, 1966.
- | 8 | - COYNE, H.J. e TAUBER, R.N. *J. Appl. Phys.* 39, 5585, 1967.
- | 9 | - GULDNER, W.G. e BROWN, R. *Measurements techniques for thin films*. Electrochem. Soc. Publ., 1967.
- | 10 | - GULDNER, W.G. *Proc. Electron. Components Conf.* 1964, nº 9, 1962 (b).
- | 11 | - WESTWOOD, W.D.; WATERHOUSE, N. e WICCOX, P.S. *Tantalum thin films*. Academic Press Inc., 1975, Londres.
- | 12 | - STUART, P.R. *Vacuum* 19, 507, 1969.
- | 13 | - WILLMOTT, D.J. *J. Appl. Phys.* 43, 4865, 1972.

- [14] - BROWN, R. *Measurements techniques for thin films* Electrochem. Soc. Publ., 1967, p. 178.
- [15] - GERSTENBERG, D. e CALBICK, C.J. *J. Appl. Phys.* 35, 402, 1964.
- [16] - FRUTH, H.F. *Physica* 2, 280, 1968.
- [17] - GLOCKLER, G. e LIND. S.C. *Electrochemistry of gases and other dielectrics.* 400, J. Willey Sons Inc., New York, 1970.
- [18] - WEHNER, G.K. *Advances in electronics and electron physics.* 7, 239, 1969.
- [19] - HOLLAND, L. *Vacuum deposition of thin films.* Chapter 14, Chapman e Hall, Londres.
- [20] - MOORE, W.J. *American Scientist* 48; 108, 1964.
- [21] - THOMPSON, M.W. *J. Appl. Phys.* 13, 194.
- [22] - KAMINSKY, M. *Atomic and ionic impact phenomena.* Springer-Verlag.
- [23] - CROOKES, W. *On electrical evaporation.* Proc. Roy. Soc., London 50, 88.
- [24] - VON HIPPEL, A. "On the teory of cathode sputtering" *Ann. Physic*, 81, 1043.
- [25] - STARK, F. "On the theory of sputtering by atomic rays" *Z. Eletrochem.* 15, 509.
- [26] - SIGMUND, F. *Phys. Rev.* 49, 57, 1963.
- [27] - COBINE, J.D. *Gaseous conductors.* McGraw Hill Book Company Inc., 1970.
- [28] - PENNING, F.M. *Electrical discharge in gases.* The MacMillan Co., 1968.

CAPÍTULO II - APRESENTAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

2.1 - Introdução

Na fase de projeto e construção do sistema de deposição por "sputtering" levou-se em consideração dois pontos fundamentais: a) o projeto do sistema deveria se basear em trabalhos já realizados anteriormente e, b) na execução do projeto procurar-se-ia dar a esta um caráter o mais ligado à realidade brasileira. Quanto à fase de projeto, procurou-se gerar um sistema não industrial, mas que permitisse a execução de deposições para a confecção de alguns componentes eletrônicos.

Uma segunda preocupação, durante a fase de projeto, foi procurar permitir ao sistema uma maior flexibilidade na adaptação de novos equipamentos que permitissem, tanto a sua utilização em outros projetos diretamente relacionados (deposição em multi-alvos, deposição por R.F., "sputter etching", etc.), como também aparelhagens especiais que permitissem um aprofundamento maior nas pesquisas realizadas.

Durante o processo de construção do equipamento, a preocupação básica foi realizar o maior número de etapas dentro da tecnologia nacional. Para isto foi utilizado o máximo possível de equipamento e material acessível no País, bem como em muitos casos, procurando-se adaptações que tornasse ainda viável o projeto e, ao mesmo tempo, fossem de aquisição simples no mercado.

A figura 2.1 apresenta o diagrama em blocos do sistema desenvolvido. As figuras 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam detalhes do equipamento construído.

A descrição de cada parte do sistema é apresentada nos itens subseqüentes deste capítulo.

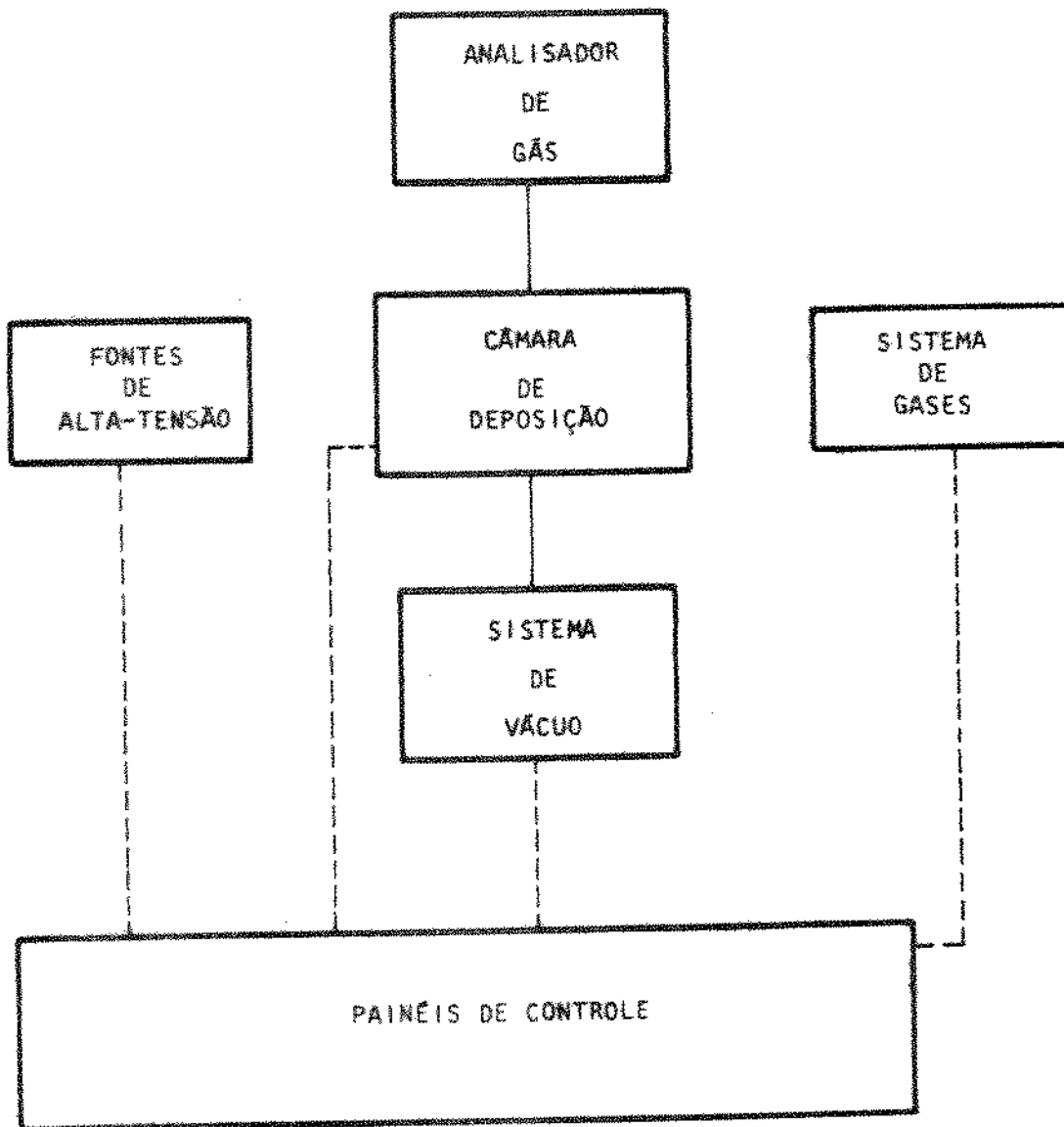


Fig. 2.1 - Diagrama de blocos.

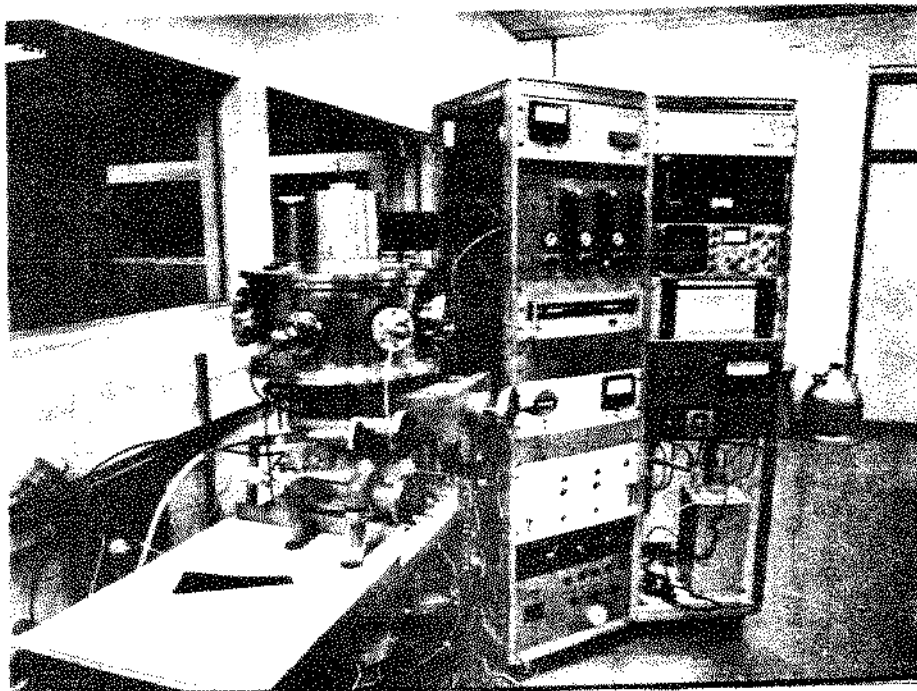


Fig. 2.2 - Vista geral do sistema.

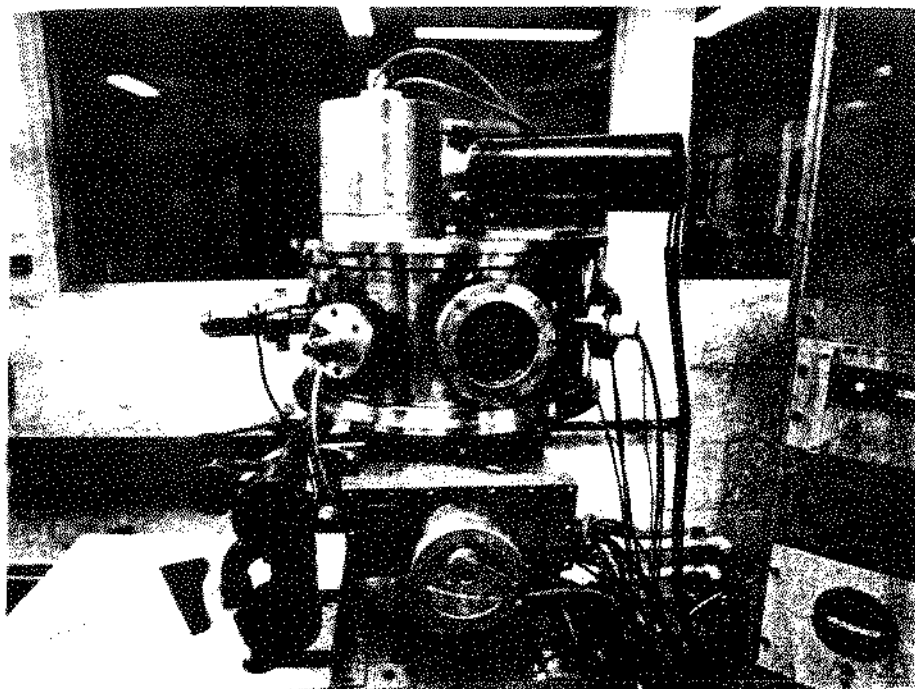


Fig. 2.3 - Vista da câmara de deposição com estrutura de catodo montada.

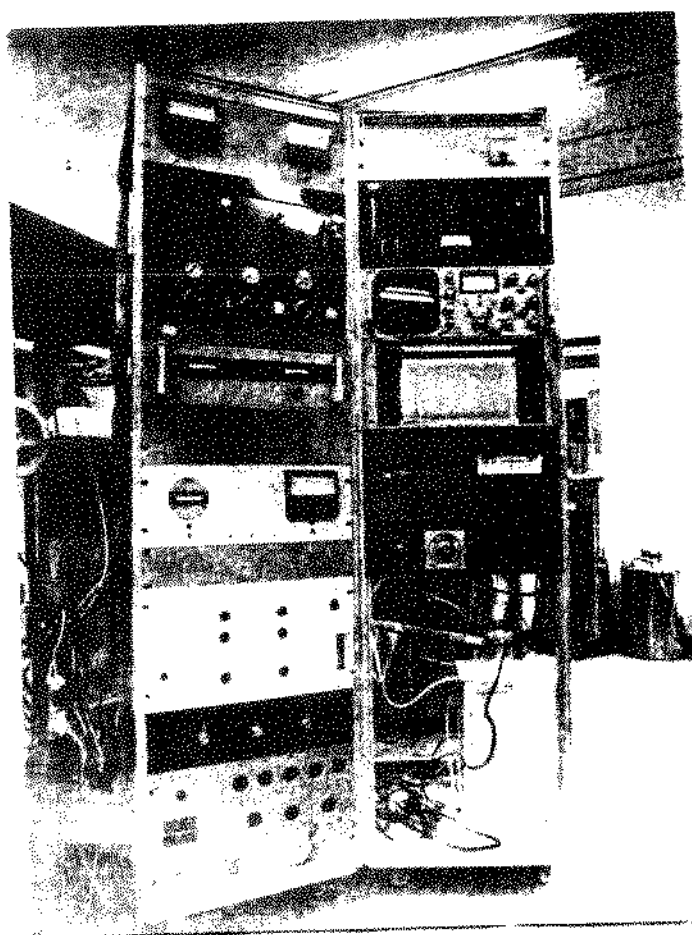


Fig. 2.4 - Vista geral do painel de controle e sistema purificador de Argônio.

2.2 - Sistema de Vácuo

Para o trabalho de deposição de filmes por "sputtering", o sistema de vácuo utilizado deve ter características muito especiais. No entanto, entre os diversos requisitos que ele deve preencher, existem alguns conflitantes e quase que mutuamente exclusivos [1] como: a) nível de limpeza de ultra-alto-vácuo, com pressões finais da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} Torr [2]; b) operação em pressões de 10 a 20 militorr, podendo chegar em alguns casos até mais que 100 militorr; c) operação em presença de uma intensa descarga gasosa. Para o sistema desenvolvido, optou-se por um conjunto de bomba mecânica e bomba difusora como base para todo o sistema de bombeamento.

No sistema primário de bombeamento, foi usada uma bomba rotatória de dois estágios, selada em óleo, acionada eletricamente. Este conjunto, 1376B da SARGENTE WELCH, linha DUO-SEAL, tem uma capacidade de 300 litros/minuto e uma pressão final de 0,1 militorr. Estas características permitem portanto ao sistema, operações com carga de gás bastante grande, bem como um tempo de bombeamento bem reduzido.

Para o estágio de alto vácuo foi usado um módulo completo da NORTON Co., da série NRC NHS, composto de uma bomba de difusão de fracionamento, uma válvula de alto vácuo, um "criobaffle" e um sistema geral de "manifold". A figura 2.5 mostra o desenho esquemático do sistema [3].

A bomba difusora usada é do tipo NRC NHS-6-1500, de 6", 4 estágios de fracionamento, com uma velocidade de 1500 litros/minuto e uma tolerância máxima de 700 microns. A bomba tem um corpo de aço inox, sendo o conjunto de jatos construído em alumínio. O sistema de tubos de refrigeração é soldado externamente ao corpo da bomba e o aquecedor é firmemente preso na base do corpo. Este tipo de bomba permite o uso de diversos tipos de líquidos orgânicos para o fracionamento. No entanto, para se atingir a pressão final especificada de 10^{-8} Torr, optou-se pelo composto DOW CORGING 705 [4].

A válvula de alto vácuo NRC 1279-6, é de 6", do tipo gaveta, operada manualmente. Isto permite um ajuste da pressão no topo da bomba, a valores toleráveis, durante a operação de deposição [5].

O "cold trap" utilizado é o NRC 0316-6" com uma condutância de 1200 litros/segundo. A introdução de nitrogênio líquido para a refrigeração é feita através de uma peça única, provendo ao mesmo tempo a ventilação do "trap".

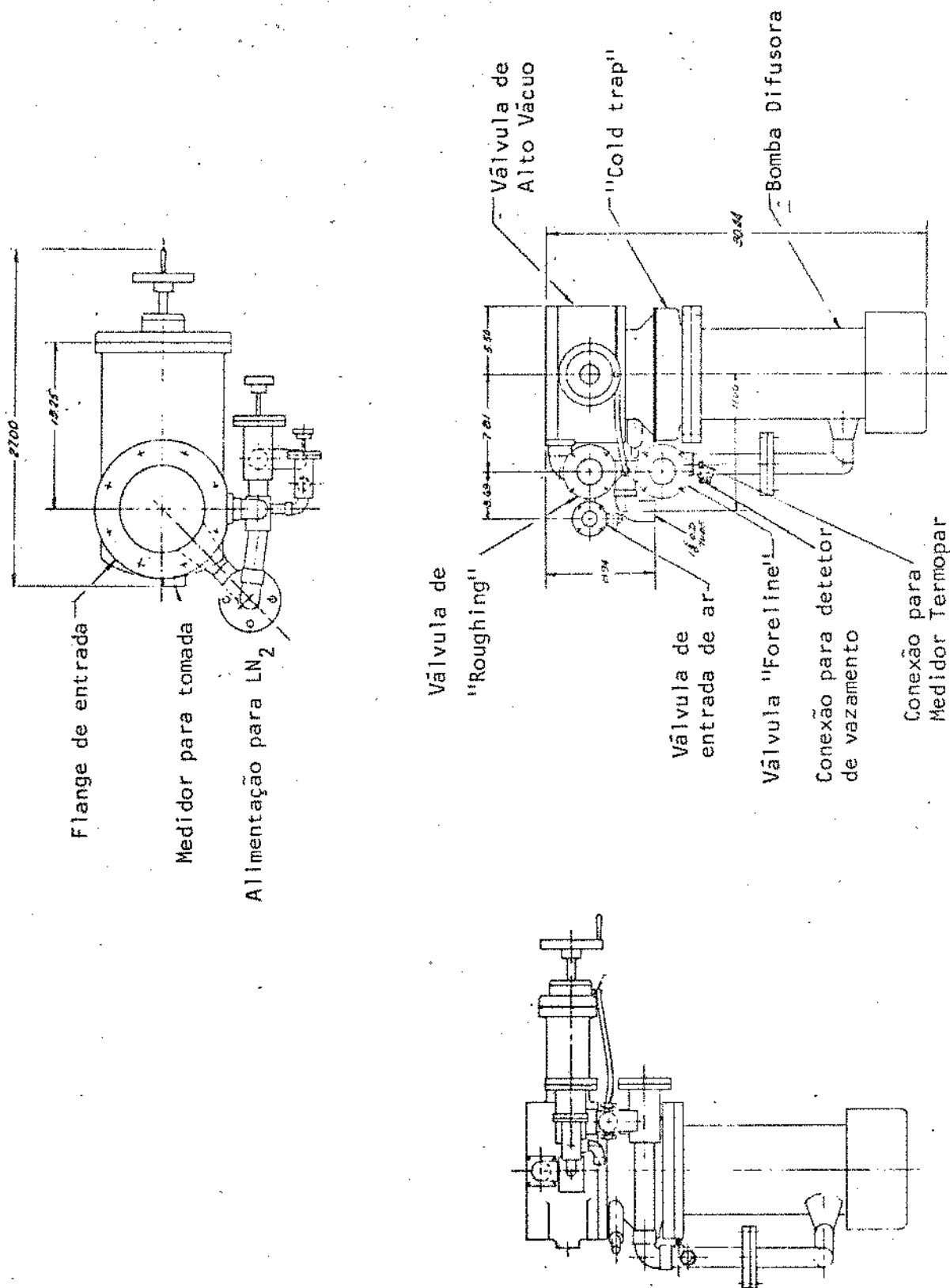


Fig. 2.5 - Sistema de bombeamento. Detalhes do sistema de bomba difusora e acessórios.

O conjunto de "manifold" consiste de:

- a) Uma válvula manual tipo "bellows", para "roughing" NRC-1251-5/8
- b) Uma válvula manual tipo "bellows", para "foreline" NRC-1251-5/8
- c) Uma válvula manual tipo "bellows", para admissão de ar NRC-1251-3/4.
- d) Duas conexões para medidor de termopar.
- e) Um ponto para acoplamento de detector de vazamento.
- f) Tubos de interconexão do sistema. Isto faz com que a única conexão externa necessária, seja a ligação direta entre a bomba mecânica e a entrada da válvula de "foreline".

Os medidores de pressão utilizados no sistema de bombeamento são de dois tipos. Para a medida de pressão até 10^{-3} Torr é usado um medidor a termopar NRC-531 conectado entre as bombas mecânica e difusora. Na faixa de pressão de 10^{-2} até 10^{-7} Torr usa-se um medidor de ionização a catodo frio 524-2 da VARIAN, conectado entre o "criobaffle" e a válvula de alto vácuo. Com isto tem-se condições de se observar toda a faixa de operação de pressão do sistema de bombeamento, quer durante o período inicial de limpeza, quer durante o processo de deposição.

Todo o sistema de controle da estação de bombeamento se encontra em placas colocadas em um "rack" padrão de 19". A água de refrigeração é tomada da linha geral, a uma pressão de 30 libras e uma temperatura da ordem de 12°C , passando então no controle por um rotâmetro para inspeção visual de fluxo. O sistema de alimentação de nitrogênio líquido para o "criobaffle" também tem seu controle automático colocado no "rack", sendo o seu circuito a ser apresentado "a posteriori". Os monitores de pressão estão colocados em um painel subsequente constando de um monitor 860-K2645-301 da VARIAN para o catodo frio e um NRC-801 para o termopar. Todo o sistema é protegido termo-magneticamente.

2.3 - Câmara de Deposição

No projeto da câmara do sistema "sputtering" foram levados em consideração uma série de pontos básicos, entre eles: a) o catodo deverá ficar acima do suporte de substratos, para maior facilidade na colocação destes; b) deve ser aberta a possibilidade para a colocação de três catodos, para um eventual trabalho de deposição em multi-alvos; c) o espaço da câmara deverá ser suficien

te para a colocação de novas estruturas de interesse específico; d) deverá haver facilidade na montagem e desmontagem da câmara para maior simplicidade no processo de limpeza. As figura 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9 mostram esquematicamente a estrutura da câmara de deposição.

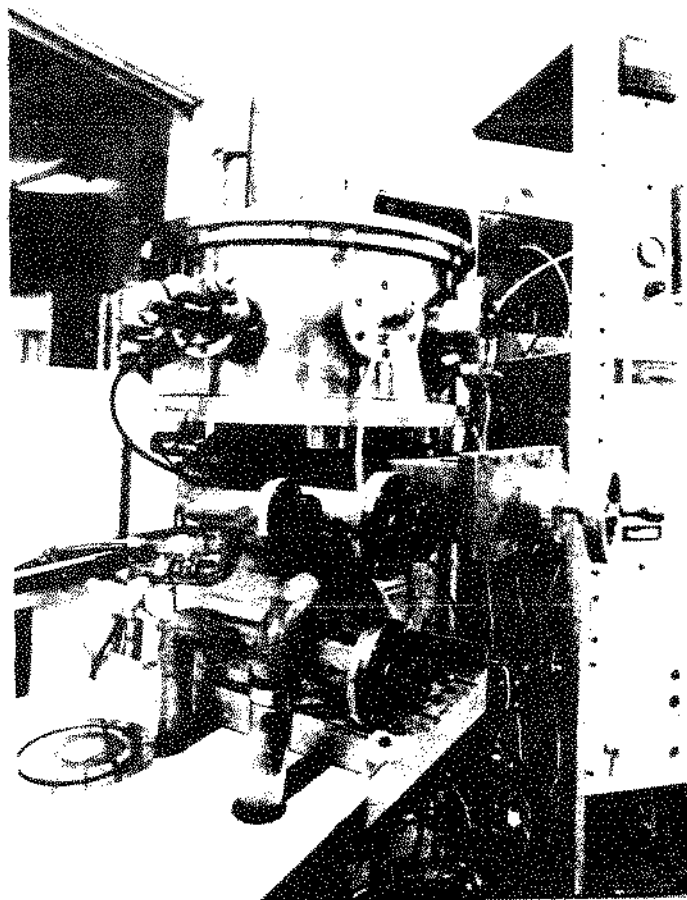


Fig. 2.6 - Vista geral da câmara de deposição montado no sistema de bombeamento.

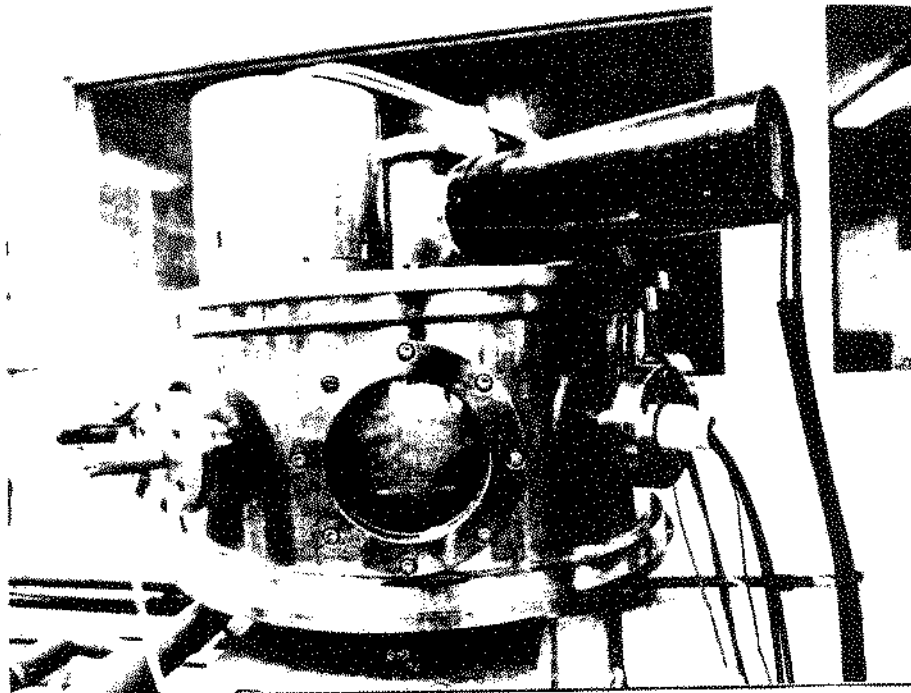


Fig. 2.7 - Vista frontal da câmara de deposição aparecendo janela-visor e "feed-through".

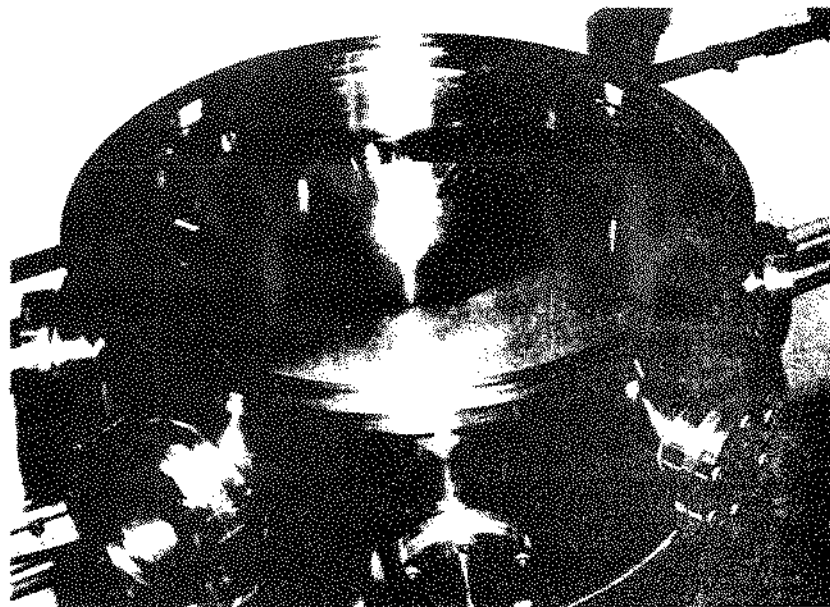


Fig. 2.8 - Detalhe da câmara de deposição aberta, indicando a placa suporte para substratos, os acessos externos para vácuo e as janelas-visores.

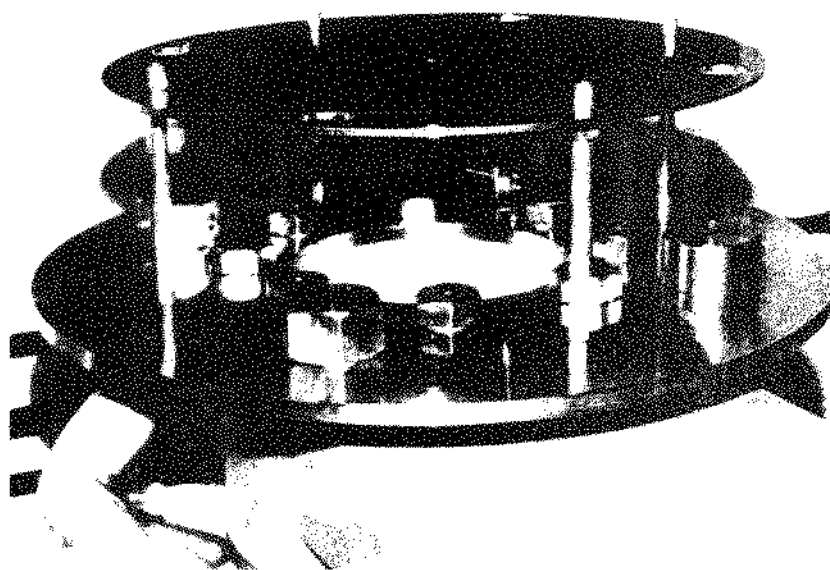


Fig. 1.2 - Detalhe da montagem da câmara de deposição, indicando a base "container", a placa suporte de substratos e as tomadas de vácuo base.

A câmara é constituída basicamente por 4 conjuntos de peças: I) "container" principal; II) base de acoplamento; III) tampa superior e IV) suporte de substratos, sendo todos construídos em aço inox (316L). Desta maneira garante-se uma maior resistência mecânica, um ambiente com características não-ferromagnéticas e uma menor possibilidade de autocontaminação devido ao baixo "yield" do aço inox [6,7]. O sistema foi projetado e construído usando-se como base a tecnologia de alto vácuo [8], sendo todas as soldas feitas a Argônio e a vedação das partes móveis com "o-ring".

O "container" principal consta de um tubo cilíndrico de diâmetro externo de 458,0 mm e altura de 200 mm. Nas duas extremidades deste tubo estão soldados anéis de acoplamento, onde existem os canais para a colocação dos "o-rings" de vedação com a base e a tampa superior. Este "container" é provido de duas janelas diametralmente opostas e seis tomadas de vácuo equidistantes, afastadas do corpo do tubo, para colocação de elementos acessórios e "feed-throughs". Cada janela tem um diâmetro de 102 mm, o que permite uma visão completa do interior da câmara.

A base de acoplamento é o elemento suporte do "container", que permite a ligação direta da câmara ao sistema de bombeamento através da válvula de alto vácuo. Esta base é constituída de um anel com diâmetro externo de 508 mm e interno de 180 mm, onde existem oito furos para a colocação dos parafusos de fixação do sistema de bombeamento. Ainda na base aparecem quatro tomadas de vácuo diametralmente opostas, com diâmetro de 32 mm, bem como quatro pontos de apoio para a placa suporte de substratos. As tomadas de vácuo são normalmente vedadas por flanges lisas.

A tampa superior, é constituída de um disco com diâmetro de 508,0 mm, com três aberturas, para a colocação dos catodos, com diâmetro de 120,0 mm. As aberturas para os catodos devem ser vedadas com flanges lisas. Ainda na tampa principal encontramos uma abertura central de diâmetro de 1" onde deverá ser instalado um "feedthrough" para o suporte rotativo de lâminas. A tampa principal assenta-se sobre o "container" provendo a vedação necessária através de "o-ring".

O conjunto suporte para lâminas, é constituído de uma placa de apoio e quatro tirantes de sustentação. Cada tirante é constituído de uma barra cilíndrica de 150,0 mm de altura, sendo toda ela rosqueada para permitir maior flexibilidade de ajuste de altura. Estes tirantes são presos à base por rosca. A placa suporte tem um diâmetro de 406 mm apresentando quatro aberturas meno-

res para fixação dos tirantes, e quatro aberturas maiores correspondentes às existentes na base.

As figuras 2.10, 2.11, 2.12 e 2.13 apresentam detalhes da câmara de deposição construída.

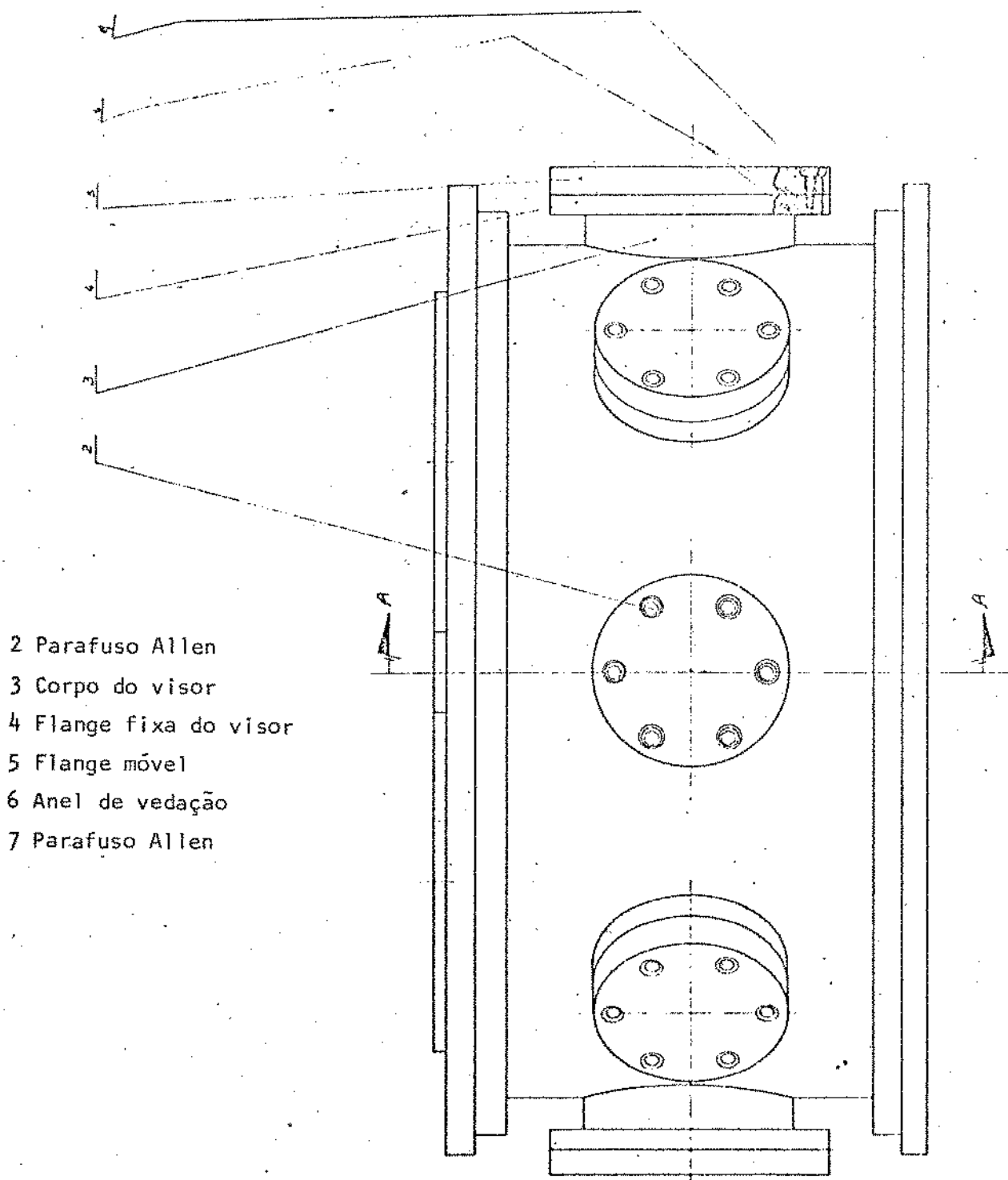


Fig. 2.10 - Vista lateral da câmara de deposição.

- 8 Anel de vedação
- 9 Anel de vedação
- 10 Anel de vedação
- 11 Tampa
- 12 Tampa principal
- 13 Anel de acoplamento
- 14 Tubo
- 15 Suporte para lâminas
- 16 Tampa do F-th
- 17 Flange fixa do F-th
- 18 Corpo do F-th
- 19 Porca
- 20 Tirante
- 21 Anel de vedação
- 22 Parafuso para base
- 23 Base

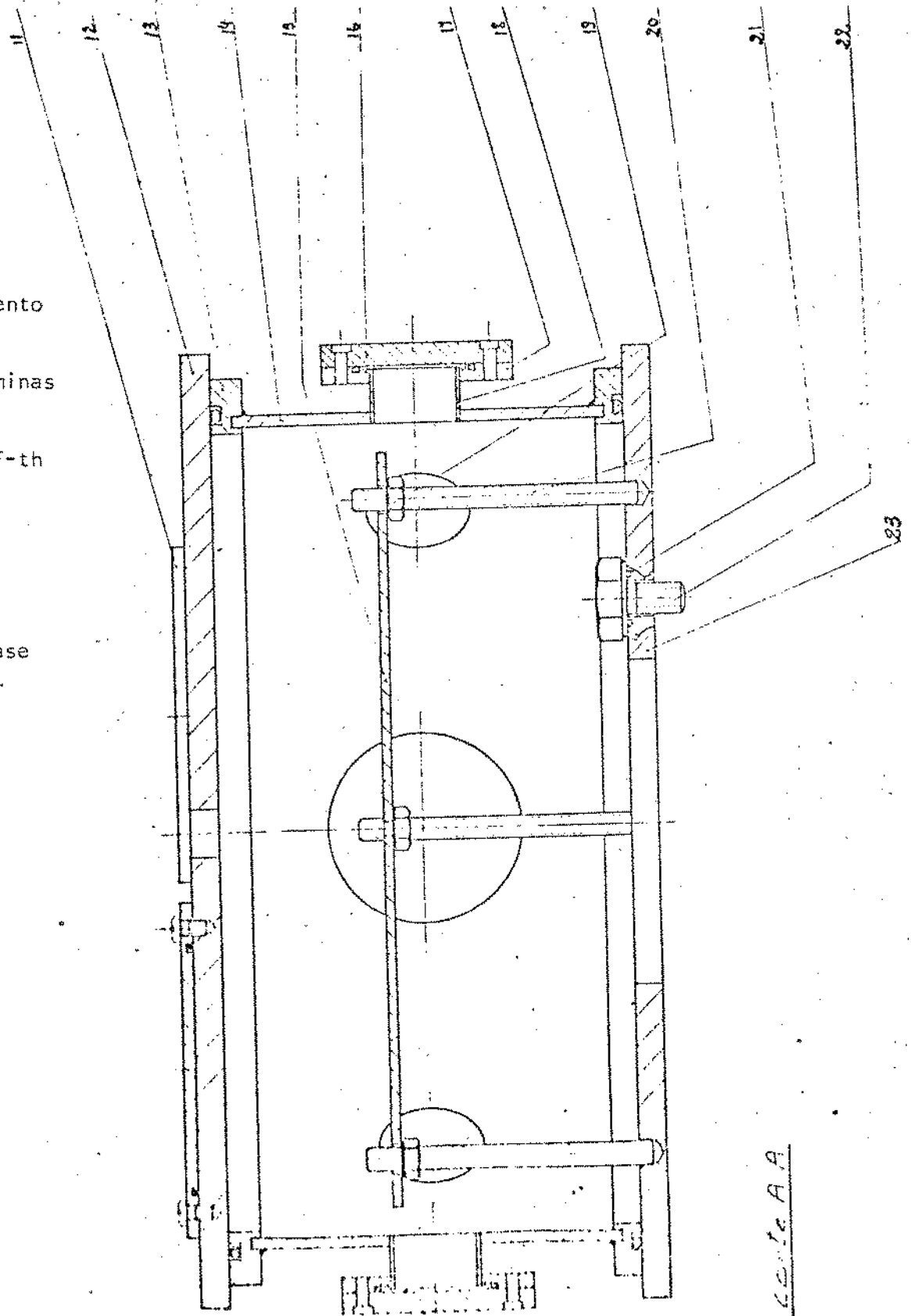


Fig. 2.11 - Vista em corte (lateral) da câmara de deposição.

1 Parafuso

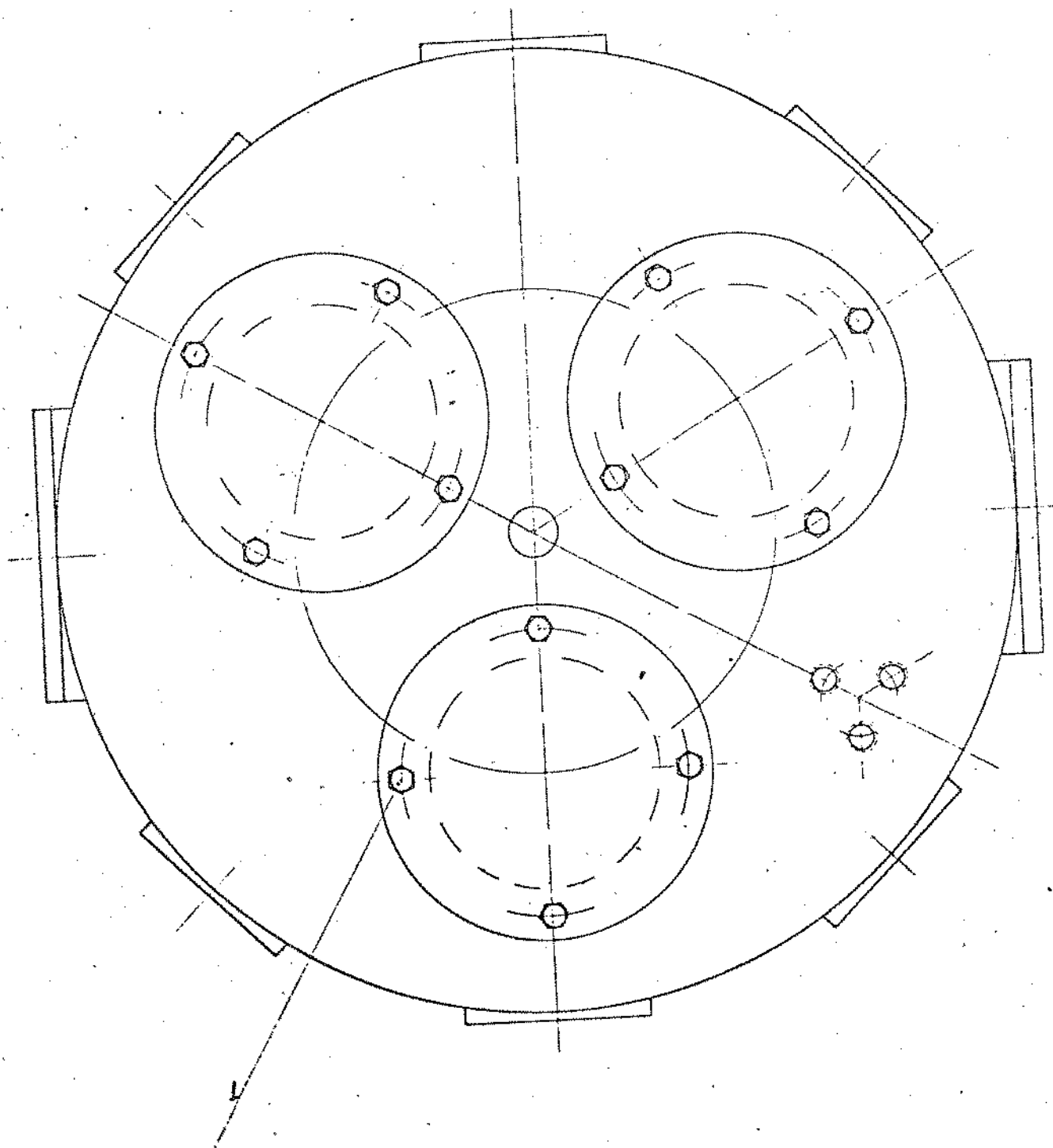


Fig. 2.12 - Vista superior da câmara de deposição.

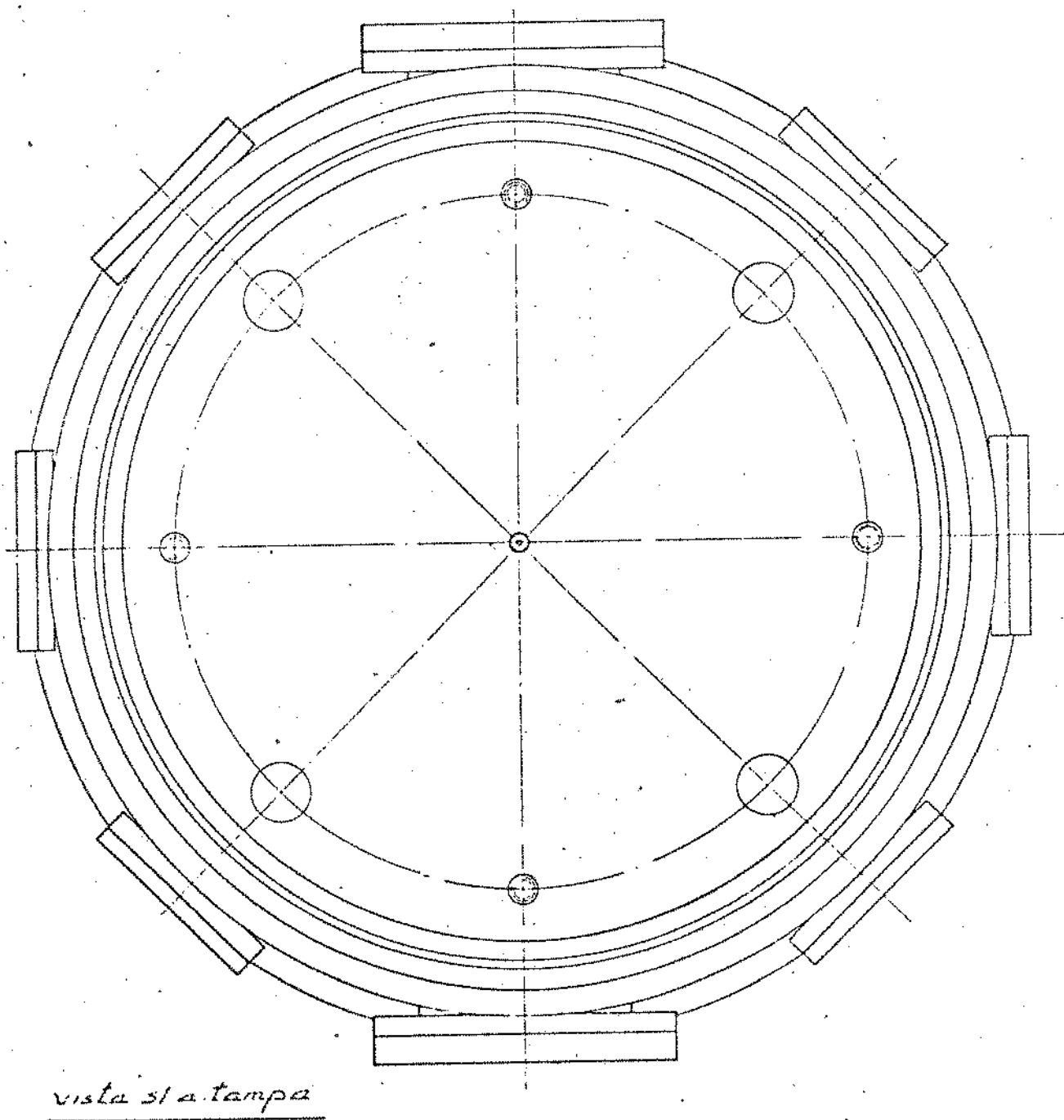


Fig. 2.13 - Vista em corte (topo) da câmara de deposição.

2.4 - Sistema Catodo

No projeto do conjunto do catodo foram levados em consideração vários aspectos de importância, como:

- a) O conjunto deveria ser colocado na tampa superior da câmara facilitando desta maneira, o seu manuseio.
- b) O catodo deveria estar isolado dos pontos de terra para uma tensão de até 10 KV [9].
- c) O catodo deveria ser refrigerado a água para manter melhor dissipação térmica [10].
- d) As conexões para a alta tensão e refrigeração deveriam ser feitas em pontos externos ao ambiente de vácuo, evitando-se o uso de "feedthroughs" mais sofisticados.
- e) O material do catodo deveria ter baixo "sputtering yield", não interferindo, portanto, no processo de deposição [11,12].

f) O catodo deveria prover sistema de "shielding" para o alvo, evitando o "sputtering" deste em regiões não necessárias [13].

g) O catodo deveria ter facilidade para colocação de alvos com diâmetro de até 5".

Baseado nestes princípios, o conjunto do catodo foi projetado e construído. O material básico utilizado foi Alumínio, e optou-se por um isolante orgânico do tipo nylon ou teflon. A vedação foi feita para alto vácuo, usando-se o sistema de "o-ring". Constituído basicamente de um sistema de apoio e fixação, um isolante de alta tensão e o catodo propriamente dito, o sistema pode ser representado esquematicamente como apresentado na figura 2.14.

O sistema de apoio e fixação é constituído de duas peças, sendo a de maior importância a apresentada na figura 2.15, chamada de fixador interno.

Esta peça é o elemento de ligação entre a estrutura da câmara e o catodo. Tem a função dupla de prover a vedação do conjunto e proporcionar ao mesmo uma estrutura com potencial elétrico equivalente ao da câmara. Nesta estrutura encontra-se o sistema de "shielding" do alvo [14], representada pelo segmento cilíndrico de diâmetro interno de 100,0 mm e altura 25,0 mm. Os valores assumidos foram obtidos levando-se em consideração que esta estrutura deveria estar a uma distância do alvo, menor do que o espaço de Crookes, para evitar o desenvolvimento da descarga nesta região. Entretanto, esta distância deve ser maior que a crítica [15], evitando-se assim o aparecimento de descargas em arco. Para estes cálculos foram levados em consideração as condições limites de tensão 6 KV máxima, pressão 10^{-4} Torr a 10^{-2} Torr, diâmetro de alvo 4". O fixador externo, a segunda peça do sistema, tem a função apenas de posicionador.

O elemento de isolação elétrica do catodo é constituído de uma estrutura cilíndrica de teflon, com uma espessura mínima de parede de 19,5 mm, o que garante, com segurança, uma isolação para tensões de até 10 KV. O detalhe do canal, na face externa do isolante, aparece como obstáculo à possível deposição de um filme contínuo condutor sobre a superfície.

O catodo é constituído de duas peças. A primeira, o suporte, ao qual é preso o alvo, e que simultaneamente completa a caixa de refrigeração. A segunda peça é o corpo do catodo, estrutura semi-oca, completando o sistema trocador de calor. O conjunto é preso ao sistema através de uma porca externa ao ambiente de vácuo, onde também são fixos o condutor de alta tensão, e os tubos de refrigeração de água.

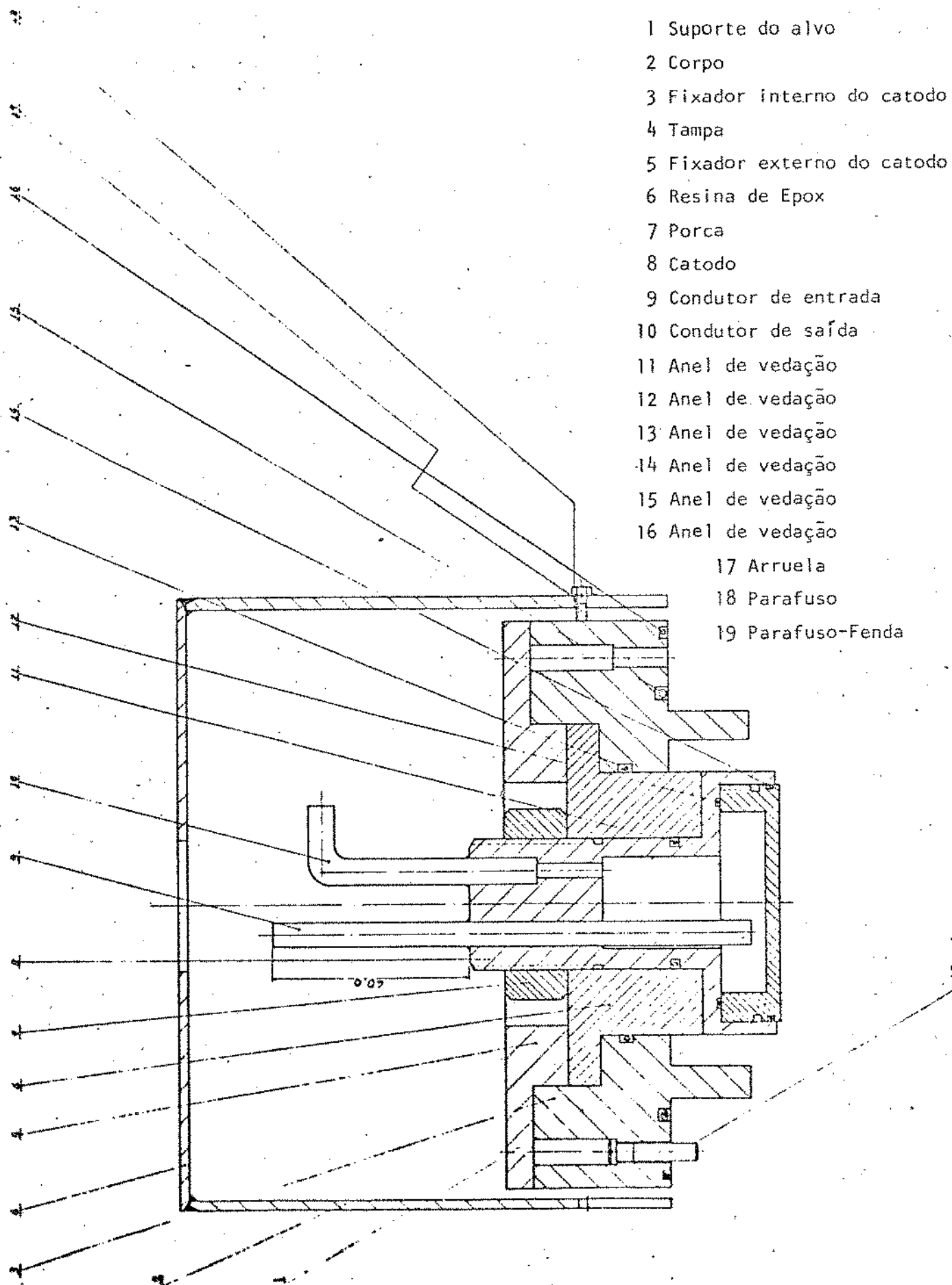


Fig. 2.14 - Detalhe do conjunto do catodo.

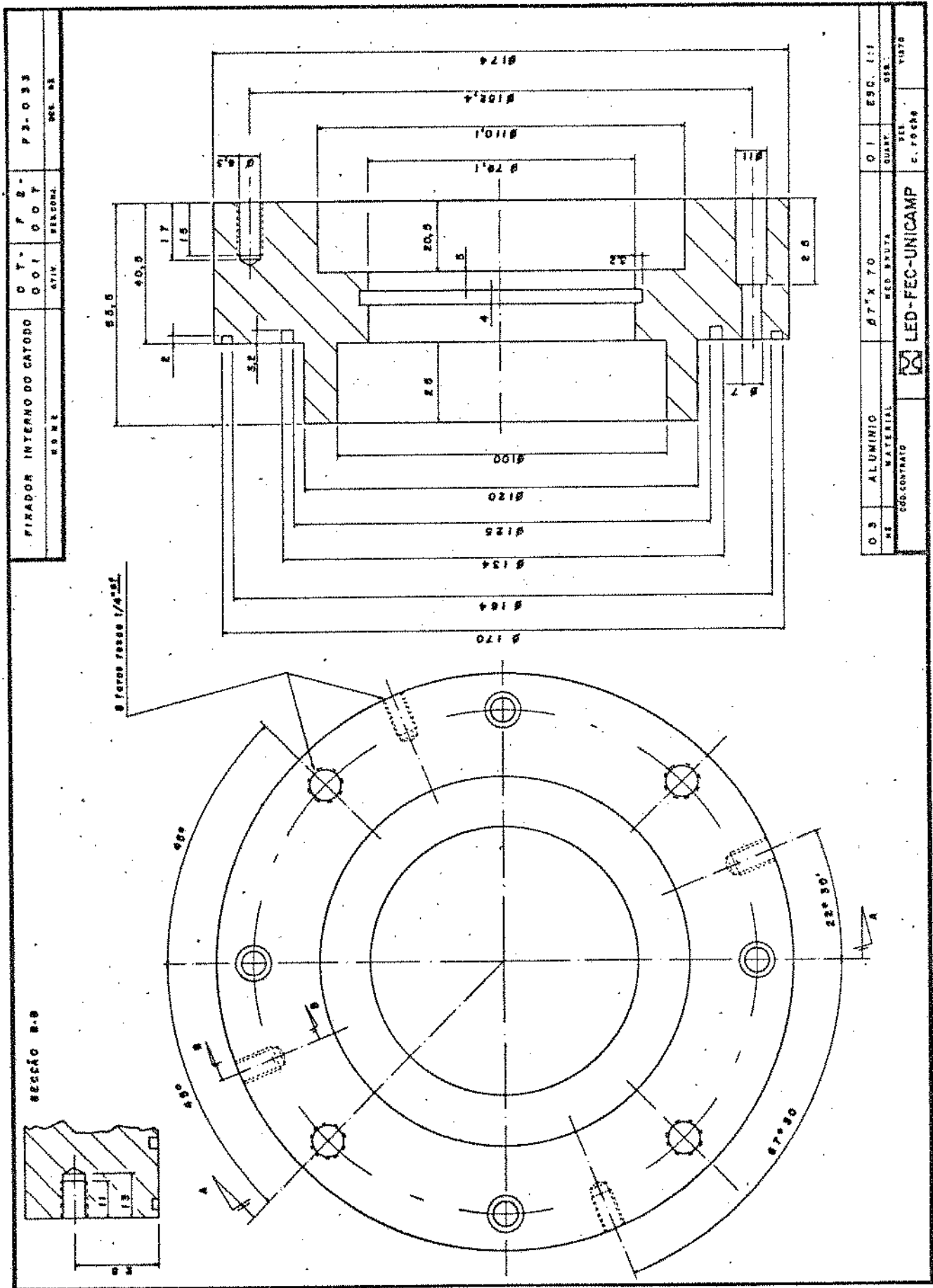


Fig. 2.15 - Detalhe do fixador interno do catodo.

As figuras 2.16, 2.17 e 2.18 apresentam detalhes do conjunto construído.

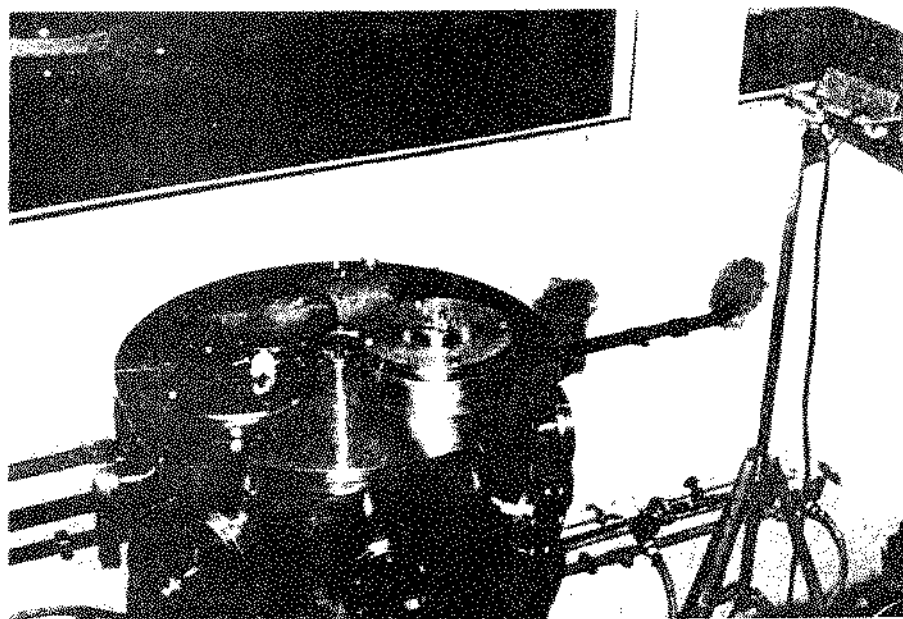


Fig. 2.16 - Detalhe da montagem do cátodo na tampa superior de "container", apresentando os pontos para conexão da água de refrigeração.

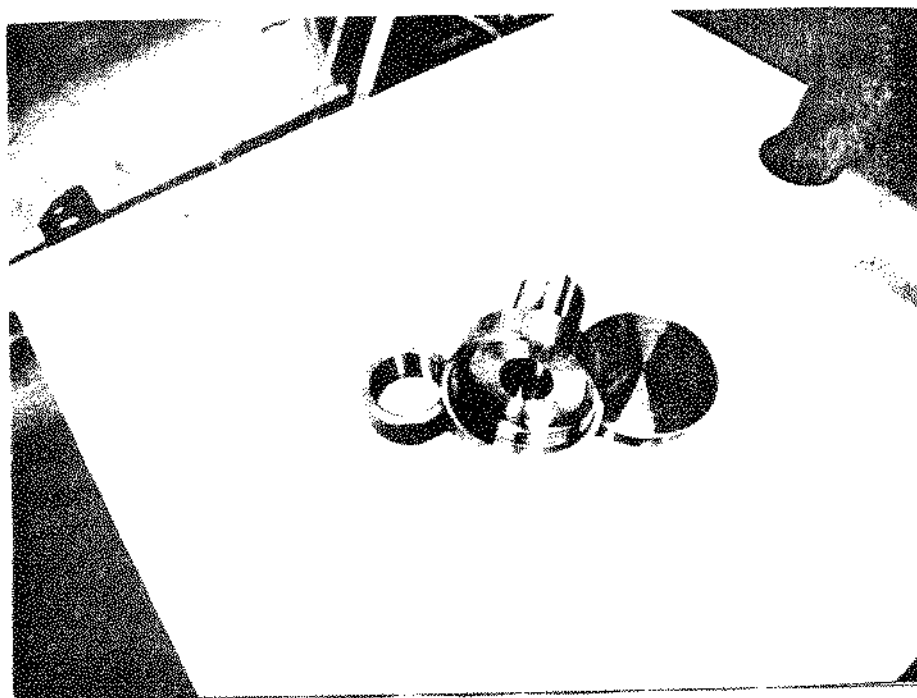


Fig. 2.17 - Detalhe do conjunto cátodo mostrando a estrutura onde o alvo é montado. Observe a câmara de refrigeração do alvo.

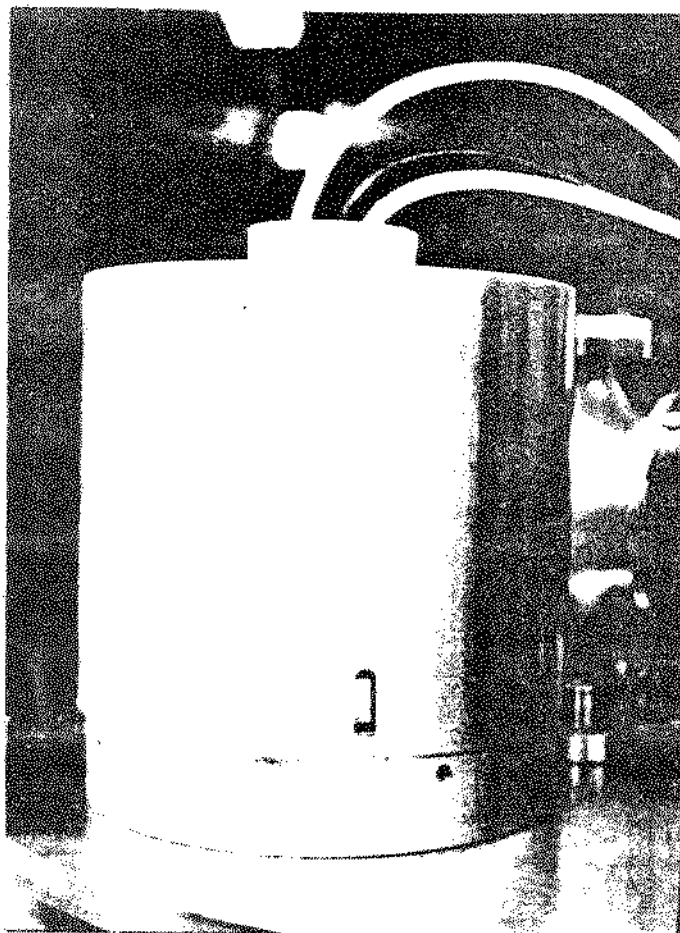


Fig. 2.18 - Conjunto catodo montado na câmara de deposição, apresentando sua capa externa de proteção, os tubos de refrigeração e cabo de alimentação de tensão.

2.5 - Fontes e Alvos

O sistema de alimentação de alta tensão do catodo conta com três fontes. Uma primeira fonte, com tensão de 0-2000 V e corrente de 0-100 mA, modelo 6522A da HEWLETT-PACKARD, serve para deposições com maiores taxas de onde a baixa tensão de operação não influencia as características do filme [16]. Uma segunda fonte, HEWLETT-PACKARD, modelo 6525A com tensão até 4000V e corrente até 50 mA, representa uma alternativa intermediária para trabalhos um pouco mais sofisticados. Para deposições, onde a característica de nucleação e crescimento do filme são parâmetros fundamentais, o sistema está dotado de uma fonte de tensão variável até 6000 V e corrente máxima de 20 mA da JOHN FLUCKE MFG Co. Ing., modelo 408A. O sistema é alimentado por um único cabo coaxial RG8/A-AV, interconectável em cada fonte.

O alvo de Tântalo utilizado foi fabricado pela CERAC Inc., tendo um diâmetro de 4" e espessura de 1/8". A pureza típica especificada do material é de 99,95%. Este alvo é conectado ao suporte do catodo através de um epoxi con

dutor, com baixa resistividade e alta condutância térmica. A figura 2.19 mostra o alvo utilizado.

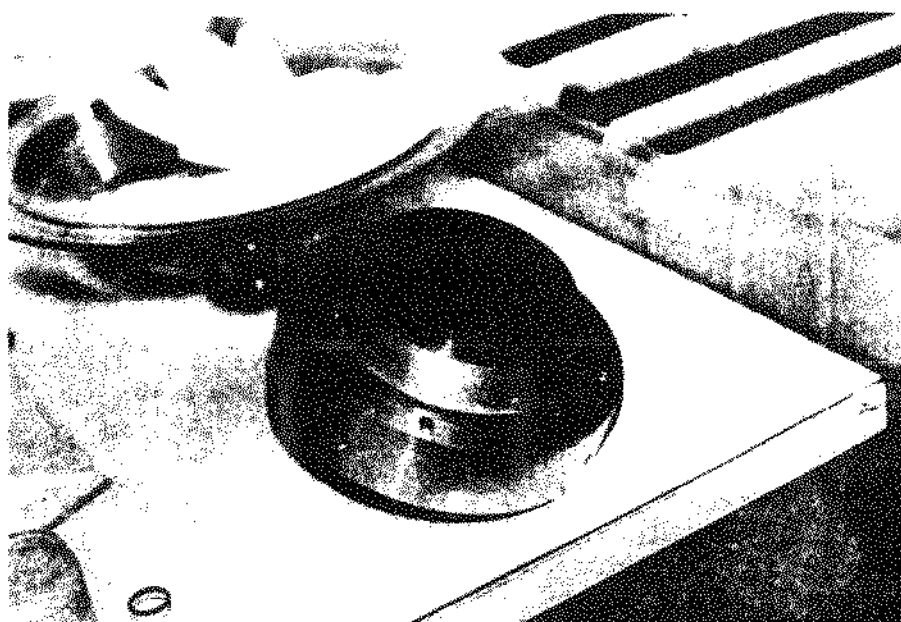


Fig. 2.19 - Alvo de Tântalo montado no conjunto catodo, indicando a estrutura de "shielding", e o sistema de vedação com a câmara de deposição.

2.6 - Acessórios

Para a operação da câmara de deposição, é necessário que este este ja dotada de uma série de equipamentos, cuja função básica é prover um acesso do meio externo de controle, ao sistema de vácuo. Este acesso pode ser ou a nível de informação tais como: medidor de temperatura e pressão, alimentação, injeção de gases e corrente elétrica, ou a nível mecânico como o "shutter". A técnica utilizada para criar estes acessos é baseada na tecnologia de alto vácuo [17], sendo no projeto especificado uma vedação para pressões de até 10^{-8} Torr.

O sistema de medição de pressão da câmara consta de uma cabeça termopar VARIAN, modelo NRC 531, um sensor do tipo catodo frio, modelo 860 VARIAN, e os correspondentes medidores. A cabeça termopar está acoplada ao sistema, diretamente no conjunto de bombeamento, na parte superior da válvula de alto vácuo. O catodo frio, responsável pela medida de pressão na faixa de 10^{-2} Torr a

10^{-7} Torr, está acoplado diretamente à câmara de deposição. A cabeça medidora está colocada em uma flange que veda um dos seis acessos da câmara. O sistema de medição de pressão está colocado em um painel de 19", colocado no "rack" de controle.

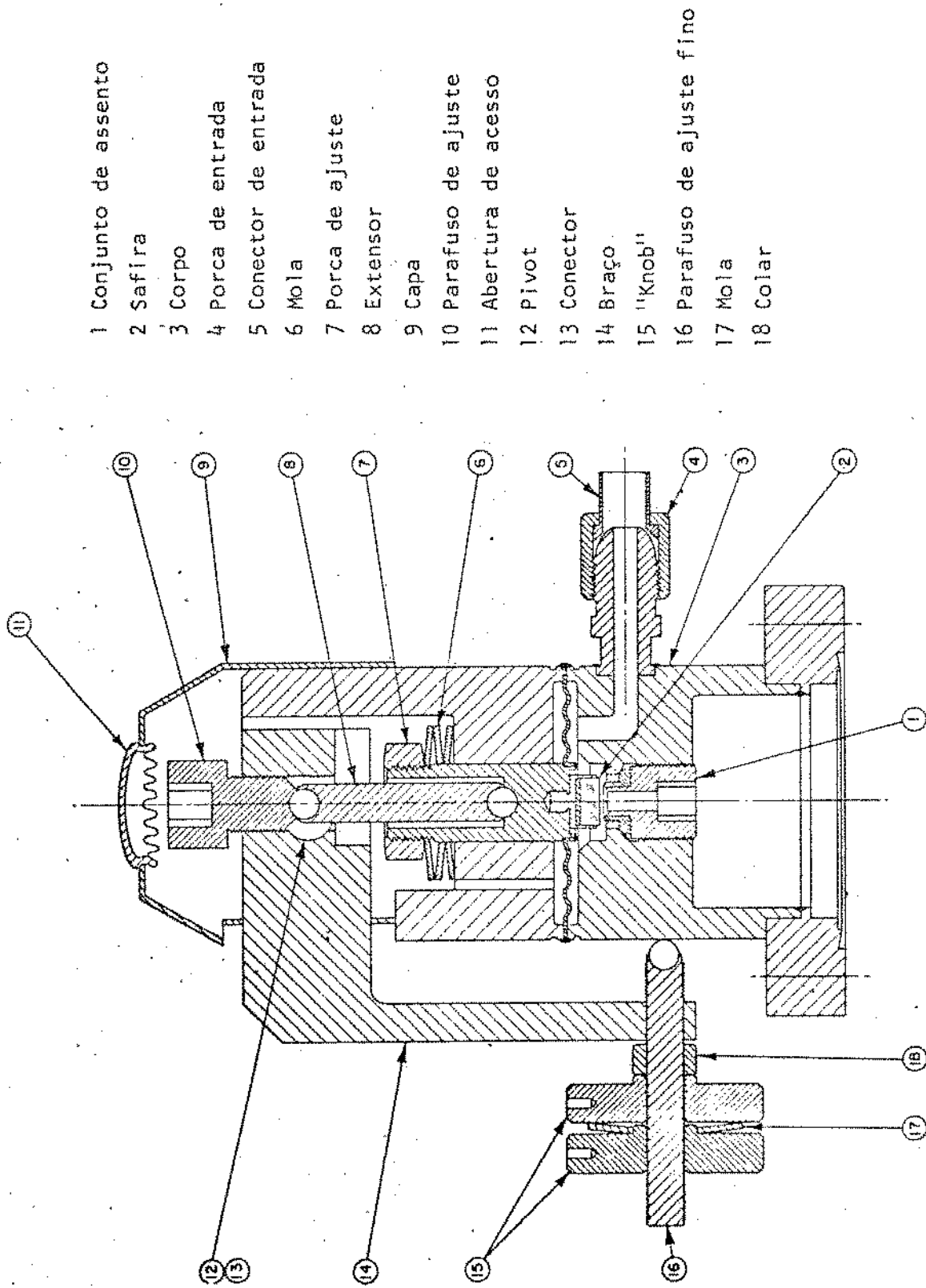
Os gases, necessários para a formação da descarga durante a deposição, são injetados na câmara através de duas válvulas de ajuste fino de fluxo. O Argônio, gás básico da descarga, é injetado no sistema por uma válvula agulha EDWARDS, modelo OSID, com um controle fino de fluxo até um máximo de $3000 \text{ cm}^3/\text{min}$. Para operação do sistema em deposições do tipo de "sputtering" reativo [18], é necessário a introdução de um gás dopante. No sistema isto é feito através de uma válvula de fluxo variável VARIAN, modelo 951-5106, cujo desenho esquemático é mostrado na figura 2.20 [19].

As duas válvulas de alimentação de gases estão colocadas em flanges que vedam os acessos da câmara de deposição. Estas válvulas são colocadas contíguas e o mais próximo possível da região do catodo. A figura 2.21 mostra a montagem das válvulas na câmara.

Uma outra flange, que veda um dos acessos da câmara, foi modificada para permitir a passagem de condutores elétricos para o ambiente de vácuo. A solução encontrada, devido a escassez no mercado de equipamento especializado, foi utilizar a base de uma cabeça termopar soldada à flange. Com isto obtém-se quatro pontos de acesso elétrico ao interior da câmara.

No processo de deposição, uma das etapas necessárias é uma pré-limpeza do alvo, através da própria descarga gasosa [20]. Durante este processo, chamado de pré-"sputtering", deve-se proteger os substratos para que neles não se deposite este material impuro. Isto é feito através de um "shutter", de ação mecânica, colocado na base da câmara de deposição. A chapa de proteção do "shutter" é de Alumínio, e quando girada sobre os substratos fica a uma distância da ordem de 1 cm destes, cobrindo-os integralmente. Durante a deposição o "shutter" é retirado da área do plasma gasoso, ficando bastante afastado da região de deposição [21].

Como complemento necessário ao processo de deposição, existe ainda no interior da câmara, um sistema que permite aquecer os substratos, mesmo durante o processo de deposição [22,23,24]. O aquecedor de substrato foi construído com uma caixa de aço inox polido, onde no interior existem os elementos aquecedores que são duas lâmpadas halogêneas de quartzo de 150 Watts e 25 volts. Este tipo de elemento permite um aquecimento, não poluente ao ambiente de vá-



- 1 Conjunto de assento
- 2 Safira
- 3 Corpo
- 4 Porca de entrada
- 5 Conector de entrada
- 6 Mola
- 7 Porca de ajuste
- 8 Extensor
- 9 Capa
- 10 Parafuso de ajuste
- 11 Abertura de acesso
- 12 Pivot
- 13 Conector
- 14 Braço
- 15 "Knob"
- 16 Parafuso de ajuste fino
- 17 Mola
- 18 Colar

Fig. 2.20 - Desenho esquemático da válvula de admissão de Nitrogênio.

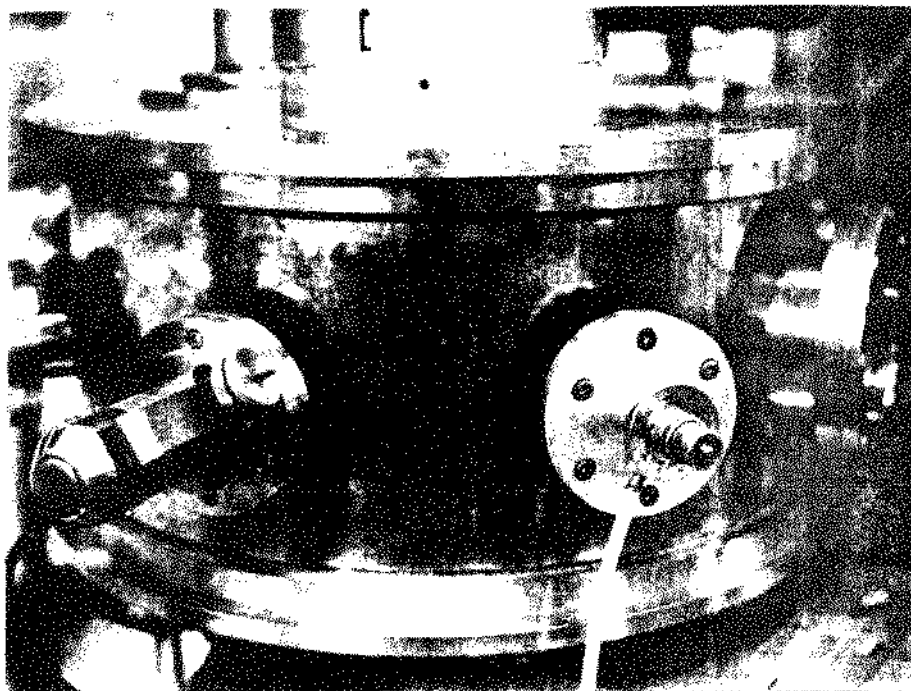


Fig. 2.21 - Válvulas de admissãc de gases (Argônio e Nitrogênio) nos "feed-through" da câmara de deposição observe seu posicionamento em relação à estrutura de catodo.

cuo, permitindo atingir temperaturas da ordem de 600°C . Na superfície superior da caixa está colocado um sensor de temperatura de Cromel-Alumel, que permite a monitoração do processo. O sistema de aquecimento e controle de temperatura é alimentado através do "feedthrough" elétrico descrito acima. A fonte de alimentação e o controle do sistema de aquecimento estão colocados no conjunto de "racks".

2.7 - Sistema de Gases

2.7.1 - Conjunto de Alimentação

A figura 2.22 mostra o desenho esquemático do sistema de gases utilizado para as deposições. Sendo o gás, o elemento de ação e transporte na descarga gasosa, e sendo ele uma das principais fontes de impurezas no material depositado [25,26,27], é bastante importante que não somente se utilize de gases de alta pureza, como também se tenha um meio de transporte limpo e eficiente.

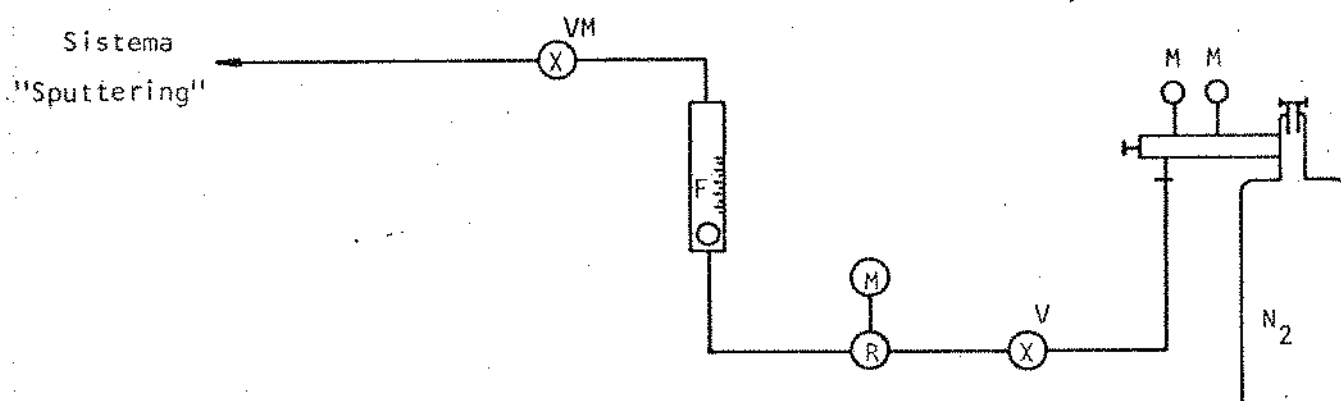
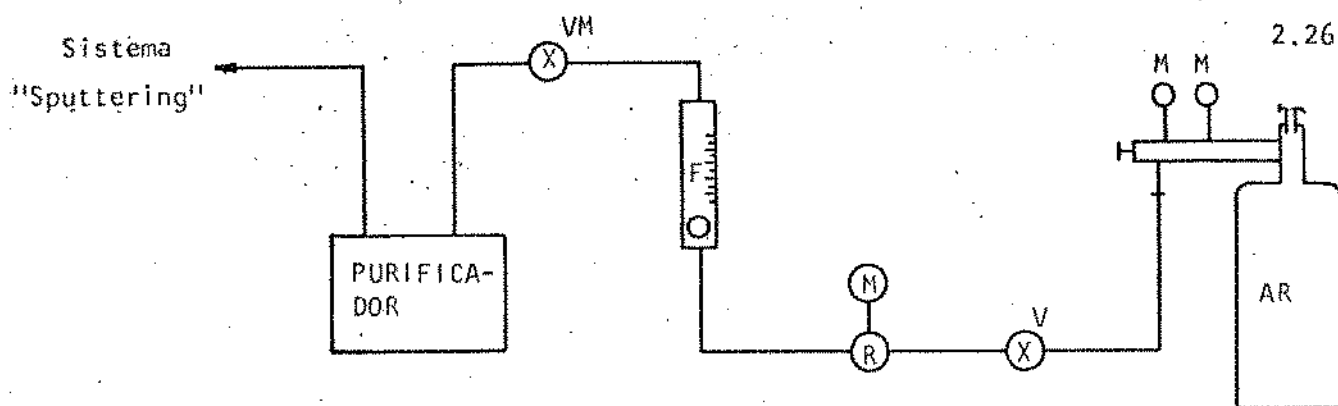


Fig. 2.22 - Desenho esquemático do sistema de gases utilizado.

M - manômetro

V - válvula de abertura manual

R - rotâmetro

VM - válvula de controle eletro-mecânico

O sistema permite o controle de três gases diferentes. No atual processo de deposição usamos apenas duas espécies gasosas: Argônio e Nitrogênio. Os gases fornecidos são da linha U, considerados de alta pureza - comumente dois nove - com conteúdo especificado de Oxigênio e vapor de água menores que 5 vpm [28]. Os gases são acondicionados em cilindro B20, com 5 m³ em média, e à saída dos cilindros é colocada uma válvula D12, redutora de alta pressão à uma pressão regulável. A pressão de saída dos tubos é selada entre 2 e 3 bar.

Toda a tubulação do sistema foi construída na linha POLIFLO da DETROIT S/A., que apresentaram excelente comportamento em relação à limpeza e deterioração posterior desta. Não se observou em testes posteriores nenhuma contaminação do gás devido à tubulação. Os controles auxiliares, como válvulas de

abertura e fechamento, redutores de pressão, manômetros e rotômetros, estão colocados em chapas padrão de 19" nos "racks" de controle.

2.7.2 - Analizador de Gás

Um complemento de extrema importância que se encontra acoplado ao sistema de "sputtering" é o espectrômetro de massa. O equipamento utilizado é um analisador de gás residual, tipo monopolo, modelo SPI-10, da VEECO INSTRUMENTS Inc. A figura 2.23 [29] mostra o desenho esquemático do sistema com o princípio básico de funcionamento. Maiores informações sobre este sistema de análise de massa podem ser obtidas nas referências [30,31,32].

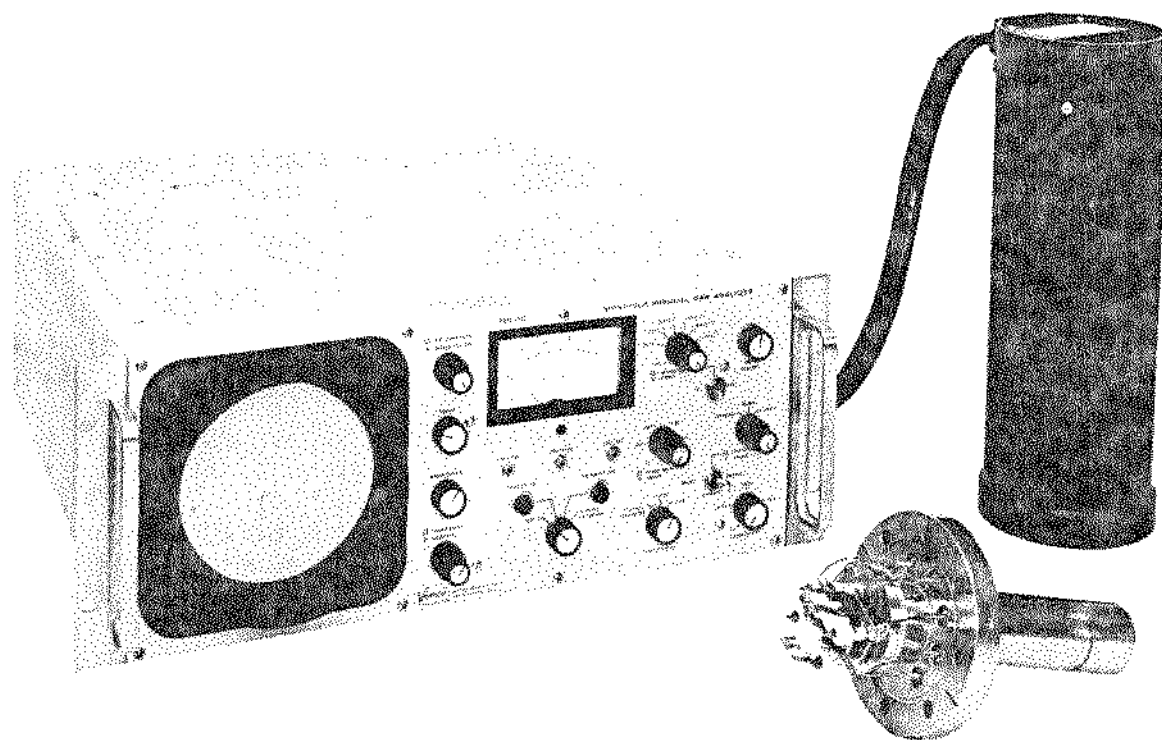


Fig. 2.23a - Sistema de análise de gás residual SPI-10.

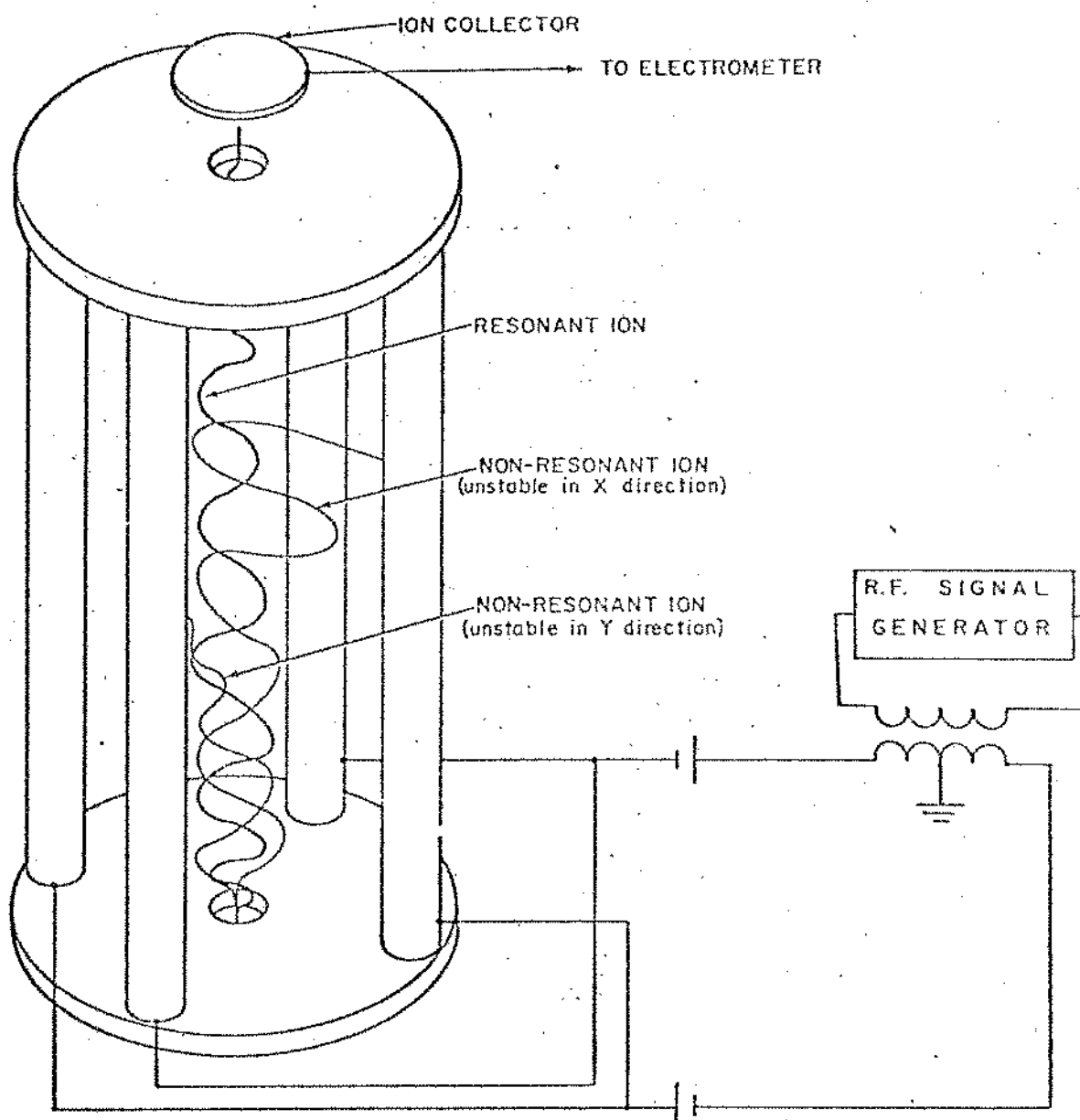


Fig. 2.23b - Princípio básico de funcionamento do espectrômetro de massa.

O sistema utilizado opera até uma pressão máxima de 10^{-4} Torr, com três modos de operação, faixa de massa de 1-50 amu, 1-200 amu, e pressão total. A sensibilidade limite corresponde a uma corrente iônica da ordem de 1×10^{-3} amperes. A apresentação do espectro de massa é feita na tela de um osciloscópio existente no módulo de controle. Para permitir a gravação dos diversos espectros de massa analisados, foi acoplado ao SPI-10, um traçador de curvas da HEWLETT-PACKARD, modelo 71008M-11-12. A figura 2.24 mostra um espectro típico

do equipamento.

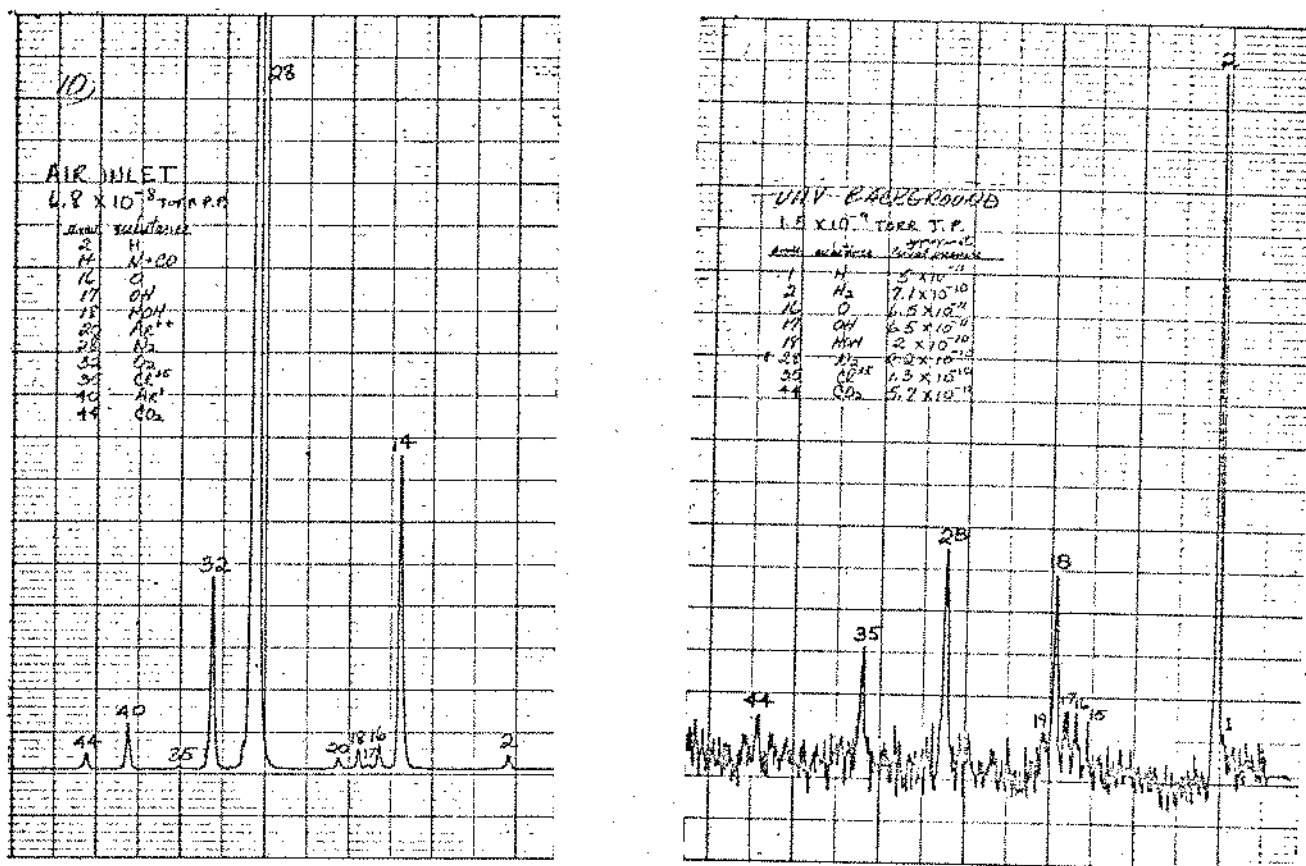


Fig. 2.24 - Espectros típicos obtidos com o sistema monopolo SPI-10.

2.7.3 - Purificador de Argônio

A necessidade de se trabalhar com gases de alta pureza durante o processo de deposição por "sputtering" tem sido amplamente reconhecida e estudada [33,34,35]. Durante a operação do sistema verificou-se que os gases usados, apesar das especificações de pureza garantidos pela fábrica, apresentaram taxas de contaminação muito superiores ao nível mínimo exigido. Os testes foram feitos utilizando o espectrômetro de massa, descrito anteriormente, e a sequência mais detalhada destes testes é apresentada no capítulo seguinte. No entanto, pode-se verificar que entre as impurezas detetadas, o Oxigênio e o vapor de água, principalmente no Argônio, atingiram a cifras da ordem de 3% a 5%, o que poderia comprometer seriamente o processo.

Decidiu-se então por uma purificação adicional dos gases, e entre os diversos processos estudados optou-se pela adsorção das impurezas (O_2 e H_2O). Construiu-se, então, um purificador de Argônio, por adsorção, com limalha de Titânio aquecido. A figura 2.25 mostra o desenho esquemático do purificador construído.

O sistema consiste de uma ampola de quartzo contendo limalha de Titânio, onde o gás é forçado a passar por este material, quando aquecido. O aquecimento é feito num pequeno forno vertical, com potência de 500 Watts, capaz de atingir temperaturas da ordem de $1100^{\circ}C$. A temperatura do sistema é obtida através de um termopar de Cromel-Alumel, e controlada por um conjunto ENGR0, modelo 310. Durante o funcionamento o sistema é levado a atingir uma temperatura de $850^{\circ}C$, gastando um tempo da ordem de 10 minutos. Devido a alta temperatura, o gás passa por um trocador de calor e daí é levado até a câmara, onde o fluxo de entrada é controlado pela válvula para Argônio.

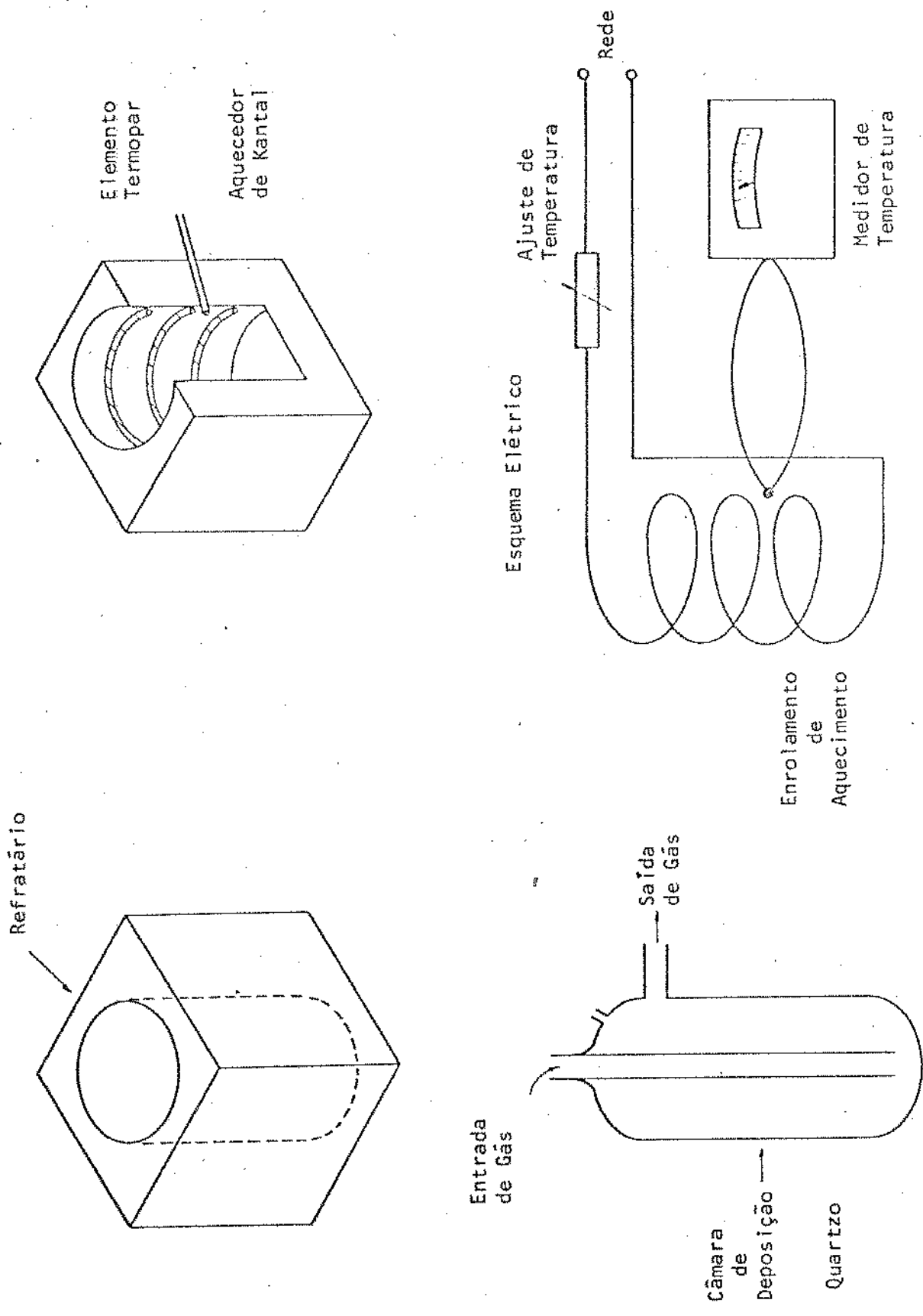


Fig. 2.25 - Desenho esquemático do purificador de Argônio construído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- | 1 | - AMONT, T.L. *J. Vac. Sci. Technol.* 10, 251, 1973.
- | 2 | - SHIRN, G.A. e PATTERSON, W.L. Proc. 3rd. Symp. on the Deposition of Thin Films by Sputtering (The Bendix Corp., Rochester, N.Y., 123, 1969).
- | 3 | - CATÁLOGO VARIAN Lexington Vacuum Division, nº 3342, NRC 3342 MODULAR Pumping System 6" NHS SYSTEM.
- | 4 | - HABLANIAN, M.H. e MALIAKAL, J.C. *J. Vac. Sci. Technol.* 10, 58, 1973.
- | 5 | - BALL, D.J. *J. Appl. Phys.* 43, 3047, 1973.
- | 6 | - RÔL, P.K.; ONDERLINDEN, D.; KISTEMAKER, J. "Some Physical Aspects of Sputtering" In: _____ Advances in Vacuum Science and Technology, vol. 1, London, Pergamon Press, 1966, p. 75-82.
- | 7 | - KOHL, W.H. *J. Vac. Sci. Techn.* 9, 13, 1972.
- | 8 | - ROTH, A. *Vacuum Technology* North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- | 9 | - CHOPRA, K.L. *Thin film phenomena.* McGraw Hill Book Co., New York, 1969.
- | 10 | - MAISSEL, L.I. *Physics of thin film.* Academic Press Inc., New York, 1966, vol. 3, p. 61.
- | 11 | - WEHNER, G.K. *J. Appl. Phys.* 25, 270.
- | 12 | - DATZ, S. e SNOEK, C. *Phys. Rev.* 134, 347.

- [13] - HOLLAND, L. *The vacuum deposition of thin films.* John Willey Sons, Inc. New York.
- [14] - SCHWARTZ, G.C.; JONES, R.E. e MAISSEL, L.I. *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 351, 1964.
- [15] - NASSER, E. *Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics.* Willey Interscience, New York, 1971.
- [16] - SCHUETZE, H.J.; EHLBECK, H.W. e DOERBECK, G.G. "Investigation of thin Tantalum films" *Trans. 10th. Nat. Vac. Symposium, 1963, New York* The MacMillan Co., pp. 434-439.
- [17] - ROLLAND, R. LAPELLE *Practical Vacuum Systems.* McGraw Hill Book Co., New York, 1972.
- [18] - HOLLAND, L. e SIDDALL, G. *Vacuum* 35, 245, 1963.
- [19] - VARIAN VACUUM DIVISION Variable Leak Valve Catalog nº 87-400 085T.
- [20] - GERSTEMBERG, D. e MAYER, E.H. *Proc. Electronic Components Conf.* p. 47, 1962.
- [21] - CHIPLONKAR e JOSAI "Radial distribution of the positive ionic density on the cathode surface of a D.C. glow discharge" *Physica* 30, 1746, 1960.
- [22] - MIKOMIS, P. e GREEN, A.K. *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 849, 1974.
- [23] - BLAND, R.D. *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 906, 1974.
- [24] - HOFFMAN, D.M. e TAMS, F.J. *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 647, 1975.
- [25] - STERN, E. e CASWELL, H.L. *J. Vac. Sci. Technol.* 4, 128, 1963.
- [26] - JONES, R.E.; WINTERS, H.F. e MAISSEL, L.I. *J. Vac. Sci. Technol.* 5, 84, 1963.
- [27] - HASSELTINE, E.H.; HURLBUT, F.C.; OLSON, N.T. e SMITH, H.P. *J. Appl. Phys.* 38, 4313, 1966.
- [28] - CATÁLOGO OXIGENIO DO BRASIL, SERVIÇO PRECIGÁS, Gás de Alta Pureza e Mistura de Gases.
- [29] - CATÁLOGO VEECO INSTRUMENTS INC. "Residual Gas Analyses Model SPI-10"
- [30] - VON ZAHN U. *Rev. Sci. Instrum.* 34, 1.
- [31] - HUDSON, J.B. e WATTERS, R.L. *Trans. IEEE* IM-15, 94, 1965.

- |32| - DAWSON, P.H. e WHETTEN, N.R. *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 97, 1963.
- |33| - MOULIN. M. e MOULIN, J.C. *J. Appl. Phys.* 9, 557, 1970.
- |34| - MONROE, R. *Western electric engineer.* p. 24, vol. 1, 1968.
- |35| - BUVINGER, E.A. *Appl. Phys. Letters* 7, 14.

CAPÍTULO III - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

3.1 - Introdução

Estando definidos os elementos chaves para o projeto do equipamento de deposição, e havendo sido este executado e montado, deve-se então procurar definir a sua funcionalidade. Durante esta etapa são feitas as correções e adaptações necessárias, e estando o equipamento em condições de operação, procura-se então caracterizá-lo.

Neste capítulo procuramos levantar as características de operação do sistema de deposição, sem no entanto, nos preocuparmos com as propriedades do filme obtido. São apresentadas as principais características dos elementos chaves de composição do sistema - sistema de vácuo, câmara de deposição, cátodo, sistema de gases, etc. - bem como são apresentados os principais itens sobre o seu comportamento global. Ao final deste capítulo é apresentada uma sequência simplificada de etapas para a operação do sistema de "sputtering".

3.2 - Sistema de Vácuo

Chamamos de sistema de vácuo o conjunto de bomba mecânica (primária), bomba difusora (alto vácuo) e câmara de deposição. O comportamento do conjunto das bombas isoladamente, apresenta-se dentro das especificações de fábrica [1]. A bomba difusora é sempre mantida em vácuo, através do fechamento de todas as suas válvulas, e na inicialização do processo a bomba mecânica leva, em média, de 5 a 10 minutos para levar o vácuo no corpo da difusora a 5×10^{-3} Torr. Quando a bomba difusora é ligada, durante a fase normal de degaseificação

do óleo e entrada em regime térmico, a pressão na entrada da bomba primária atinge entre 20×10^{-3} Torr e 30×10^{-3} Torr, voltando ao valor de 5×10^{-3} Torr após a estabilização da difusora. O comportamento final do conjunto de bombeamento pode ser visto na tabela I.

TABELA I

	Pressão (Torr)	Tempo (min)
Conjunto de bombas sem LN ₂ no TRAP	$5 \times 10^{-3} \rightarrow 2 \times 10^{-6}$	50
	$2 \times 10^{-6} \rightarrow 8 \times 10^{-7}$	70
Conjunto de bombas com LN ₂ no TRAP (*)	$5 \times 10^{-3} \rightarrow 2 \times 10^{-6}$	40
	$2 \times 10^{-6} \rightarrow 5 \times 10^{-7}$	40

(*) O LN₂ é colocado no TRAP com a pressão atingindo a região abaixo de 5×10^{-5} Torr.

As melhores pressões finais obtidas foram:

- a) Sem LN₂ no TRAP $\rightarrow 7 \times 10^{-7}$ Torr
- b) Com LN₂ no TRAP $\rightarrow < 2 \times 10^{-7}$ Torr

Chamamos a atenção para o fato de que com a constante operação em alta carga de gás, o tempo de vida útil dos óleos, tanto da bomba primária e difusora, se torna menor do que o especificado. Recomenda-se, então, a verificação mais constante do estado dos óleos, e sua troca num período médio de 8 meses de operação. Observa-se que após a troca, o sistema demora de 3 a 4 dias de operação, até atingir o regime normal acima citado.

A câmara de deposição, diretamente ligada ao conjunto de bombeamento através da válvula de alto vácuo, apresenta um comportamento em relação à pressão que pode ser analisado pelos itens subsequentes.

3.2.1 - Taxa de Bombeamento

A figura 3.1 mostra a curva de bombeamento da câmara de deposição, numa atmosfera base de nitrogênio e à temperatura ambiente.

Observe-se que, de acordo com o gráfico da figura 3.1, o tempo necessário para a pressão atingir a faixa de 10^{-3} Torr, e o sistema ser aberto para a ação da bomba difusora, é da ordem de 3 a 4 minutos. Em condições especiais: a atmosfera de nitrogênio e câmara pré-aquecida (70°C), a pressão final obtida com a bomba mecânica atinge a 5×10^{-4} Torr com um tempo de operação de 10 minutos, o que normalmente torna o processo subsequente de bombeamento mais rápido.

A bomba difusora é conectada à câmara através da abertura da válvula de alto vácuo. A figura 3.2 mostra o comportamento típico do sistema para duas condições: sem LN_2 no TRAP, e este em regime com LN_2 .

As curvas da figura 3.2 foram obtidas com a mesma atmosfera básica anterior de nitrogênio, e com a câmara em temperatura ambiente. O conjunto de bombeamento se encontrava, em ambos os casos, numa pressão final de 8×10^{-7} Torr quando da abertura da válvula.

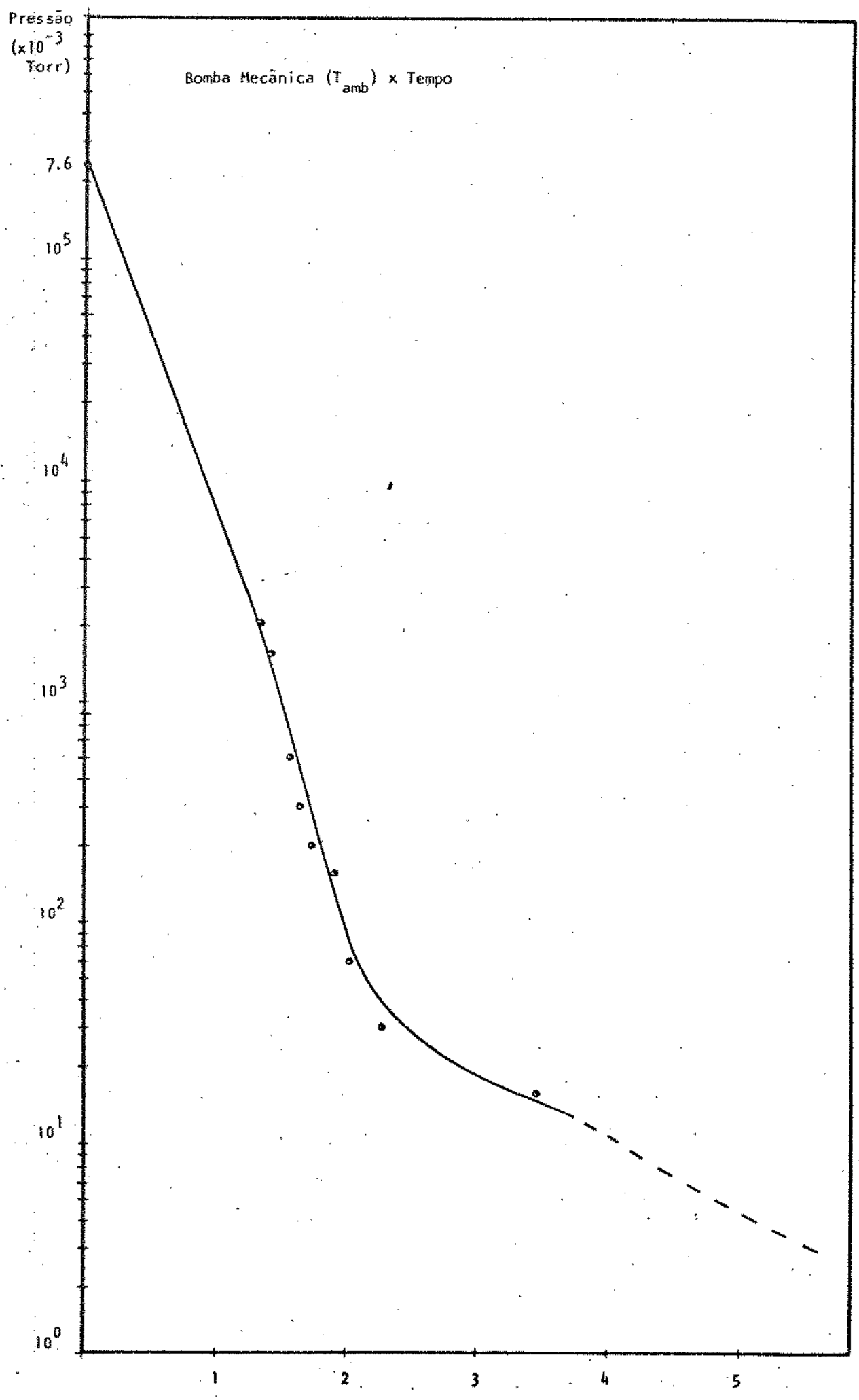


Fig. 3.1 - Taxa de bombeamento do sistema primário (bomba mecânica). Curva base para a operação do sistema para processo de deposição.

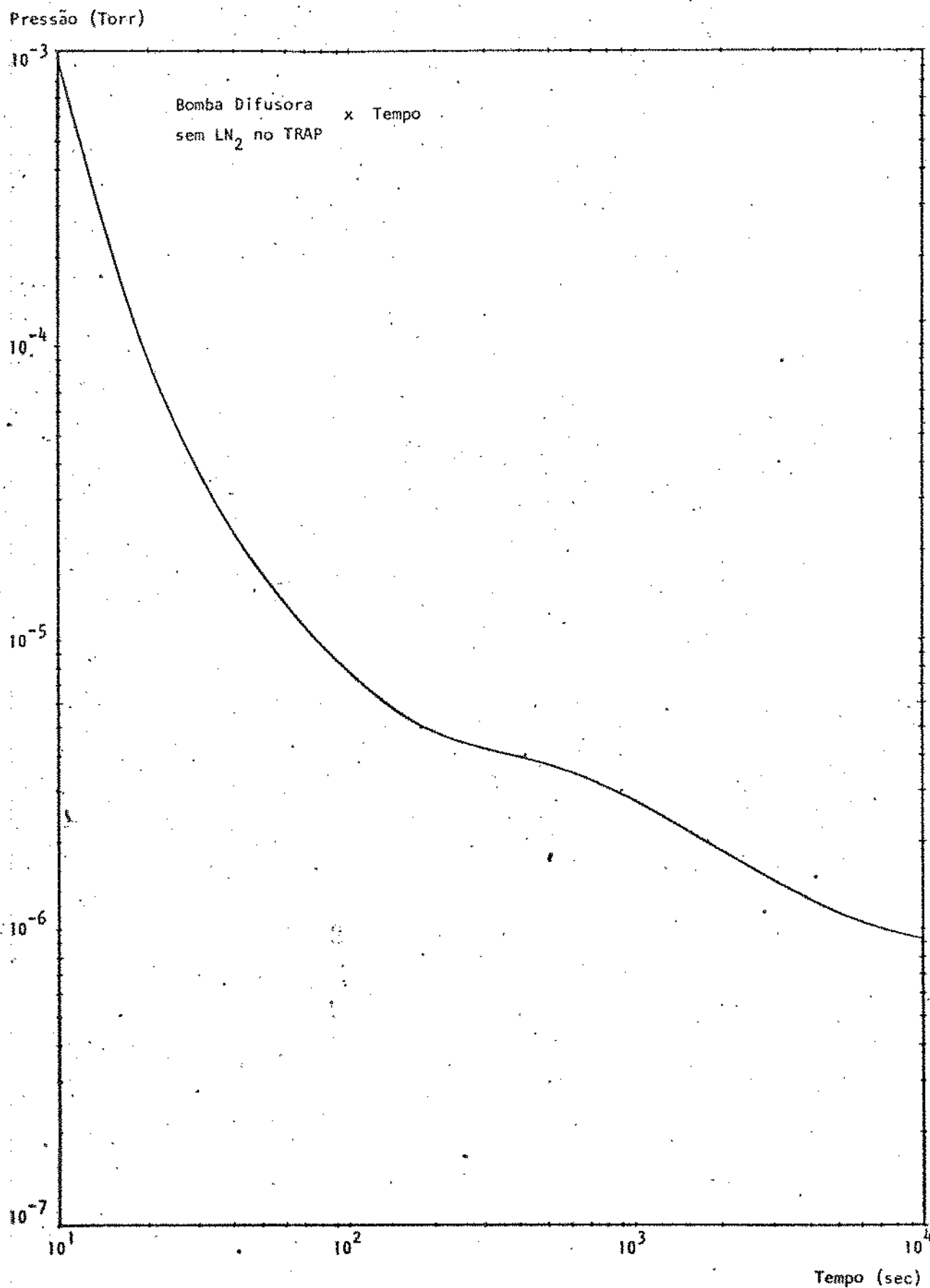


Fig. 3.2a - Taxa de bombeamento do sistema de alto-vácuo (bomba difusora) sem a colocação de LN₂ no TRAP. Curva base para a operação do sistema para processo de deposição.

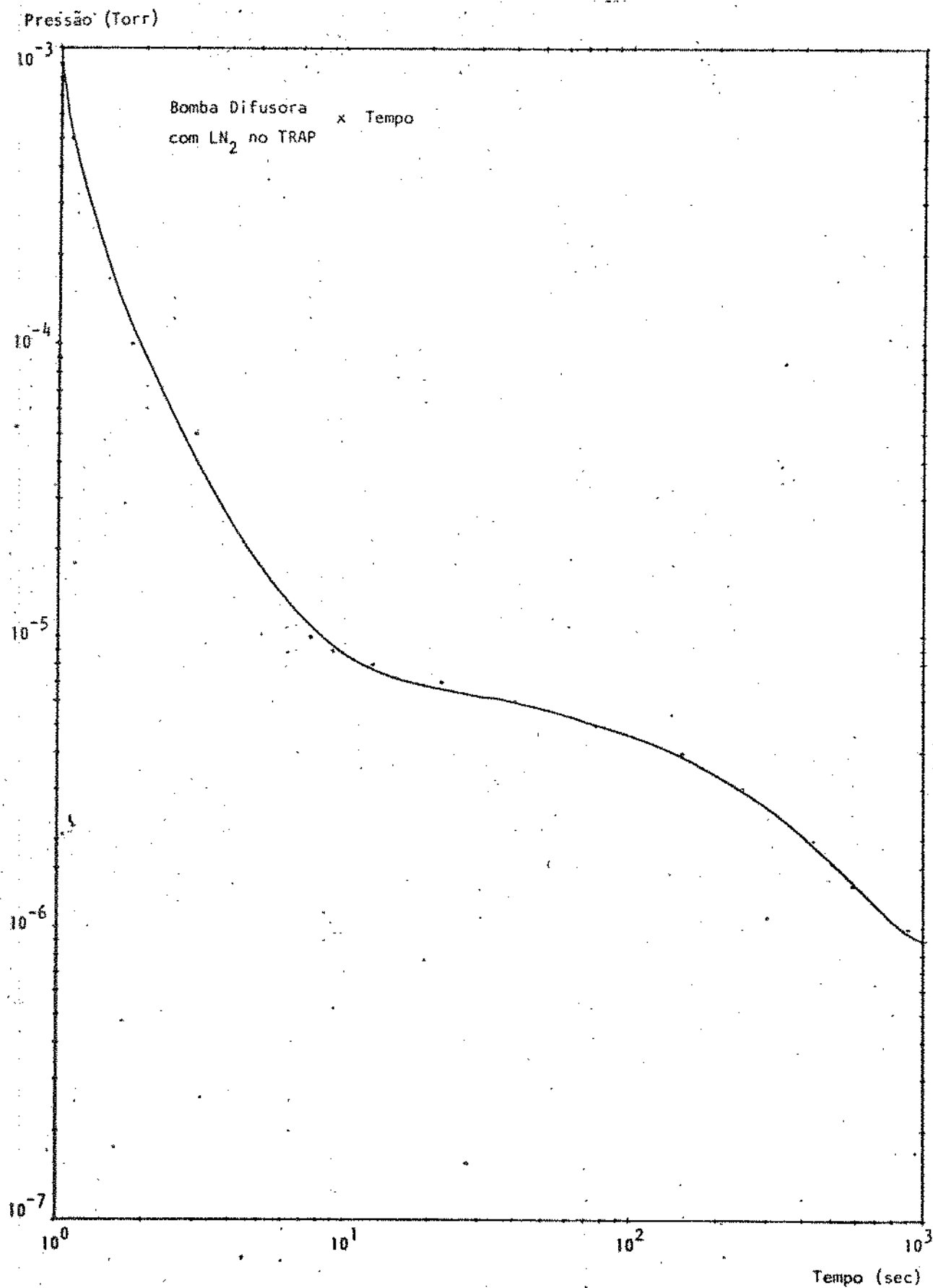


Fig. 3.2b - Taxa de bombeamento do sistema de alto vácuo (bomba difusora) com LN₂ no TRAP. Curva base para a operação do sistema para processo de deposição.

3.2.2 - Pressões Finais e Residuais

No processo de deposição por "sputtering" é de suma importância a condição de limpeza do ambiente onde o processo se dará [2]. Esta limpeza é mais facilmente medida através do vácuo final atingido pelo sistema, bem como a pressão residual existente na câmara com a válvula de alto vácuo fechada na posição de operação de deposição. A tabela II mostra as diversas condições em que o sistema foi operado, bem como os valores típicos de pressão.

PRESSÕES RESIDUAIS	
1) Melhor pressão residual sem aquecedor	3×10^{-6} Torr
2) Melhor pressão residual com pré-aquecimento 200°C	$1,5 \times 10^{-6}$ Torr
3) Pressão residual média sem aquecedor	5×10^{-6} Torr
4) Melhor pressão residual com aquecedor 230°C	2×10^{-6} Torr
5) Pressão residual média com aquecedor	4×10^{-6} Torr

PRESSÕES FINAIS	
1) Melhor pressão final sem aquecedor	7×10^{-7} Torr
2) Melhor pressão final com aquecedor ligado 230°C $T_{\text{médio}} \text{ câmara} = 70^{\circ}\text{C}$	6×10^{-7} Torr
3) Melhor pressão final aquecedor ligado-desligado	5×10^{-7} Torr
4) Pressão final média	8×10^{-7} Torr
5) Pressão final média com aquecedor 230°C	7×10^{-7} Torr

TABELA II

Um segundo fator que pode também caracterizar a limpeza do ambiente de deposição é a constituição dos gases residuais na câmara. Utilizando-se o espectrômetro SPI-10 para a análise destes gases residuais observou-se uma predominância de vapor de água, sendo a sua presença acentuada quando da não utilização de LN_2 no TRAP. A figura 3.3 mostra uma sequência típica de espectros obtidos para a pressão final e residual, com e sem LN_2 no TRAP.

Observe-se além da presença do já citado vapor de água, o aparecimento dos picos de oxigênio, nitrogênio, argônio e hidrocarbonetos. Destes elementos o que merece maior atenção é o oxigênio, devido a alta atividade na formação de óxidos. No entanto, nas diversas observações feitas em vários espectros verificou-se que o valor típico de pressão parcial para este elemento encontrava-se na faixa de 10^{-9} Torr a 10^{-8} Torr, valores estes abaixo da faixa crítica de 10^{-6} Torr.

Um terceiro parâmetro importante na caracterização de deposição é a chamada taxa total de vazamento, que corresponde à soma dos vazamentos reais e virtuais. Este dado tem seu valor ressaltado quando observamos que na operação de deposição a válvula de alto vácuo se encontra parcialmente fechada, o que reduz bastante a velocidade de bombeamento no sistema. Portanto, qualquer entrada de gás não proposital pode levar à perda de controle na atmosfera de deposição. No sistema este parâmetro foi calculado medindo-se a pressão inicial e final da câmara isolada do sistema de bombeamento, durante um período de 10 horas. O valor típico obtido foi de $1,8 \times 10^{-5}$ Torr litro/seg abaixo do padrão comumente aceito | 3 |.

Pressão Final (1×10^{-6} Torr)	Pressão Residual (3×10^{-6} Torr)
OH $\rightarrow 2,9 \times 10^{-7}$ Torr	OH $\rightarrow 8,00 \times 10^{-7}$ Torr
HOH $\rightarrow 6,71 \times 10^{-7}$ Torr	HOH $\rightarrow 2,00 \times 10^{-6}$ Torr
O $\rightarrow 1,45 \times 10^{-8}$ Torr	O $\rightarrow 5,71 \times 10^{-8}$ Torr
N $\rightarrow 6,73 \times 10^{-9}$ Torr	N $\rightarrow 6,30 \times 10^{-8}$ Torr
Ar $\rightarrow 5,48 \times 10^{-8}$ Torr	Ar $\rightarrow 7,32 \times 10^{-8}$ Torr
Impurezas $\rightarrow 1,03 \times 10^{-8}$ Torr	Impurezas $\rightarrow 5,32 \times 10^{-8}$ Torr

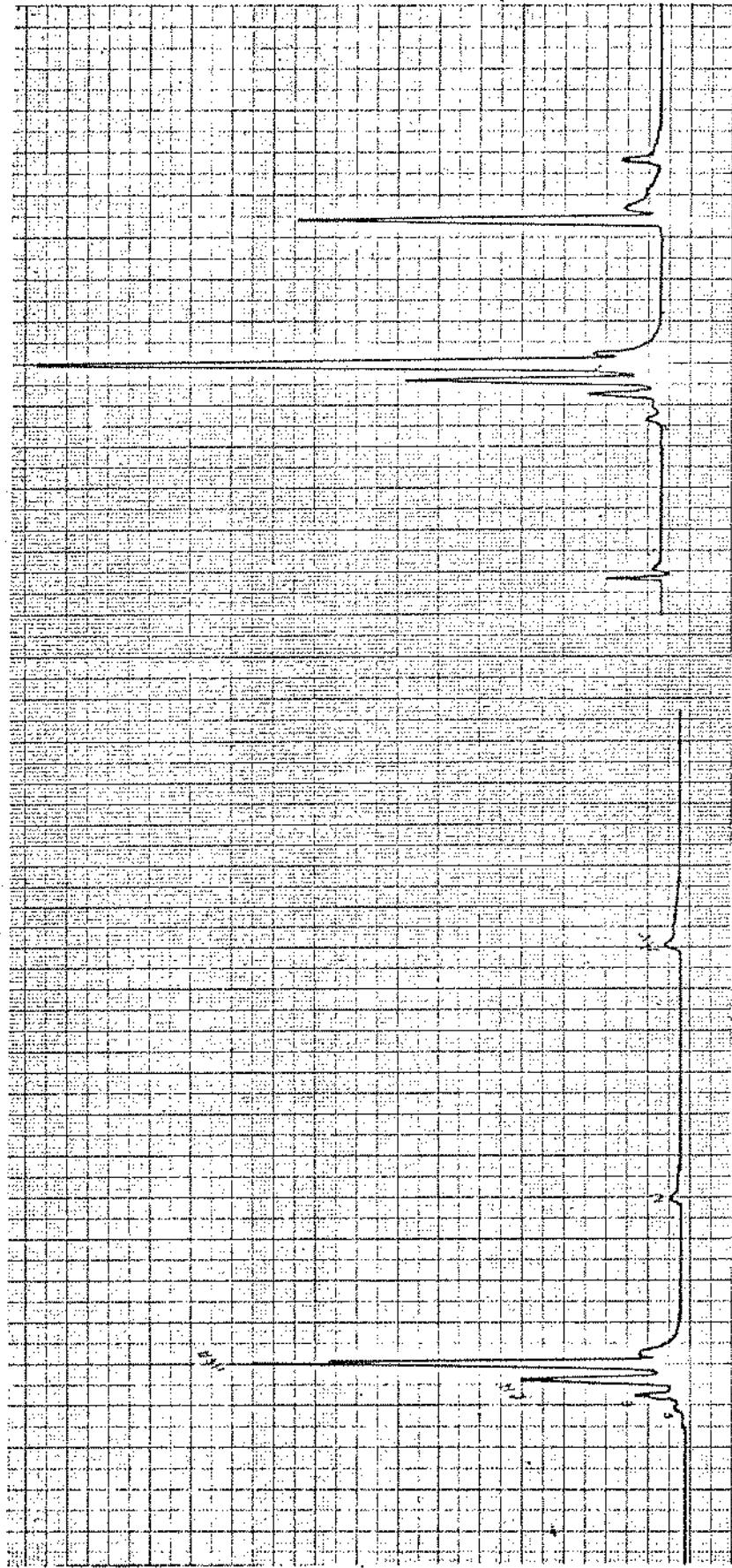
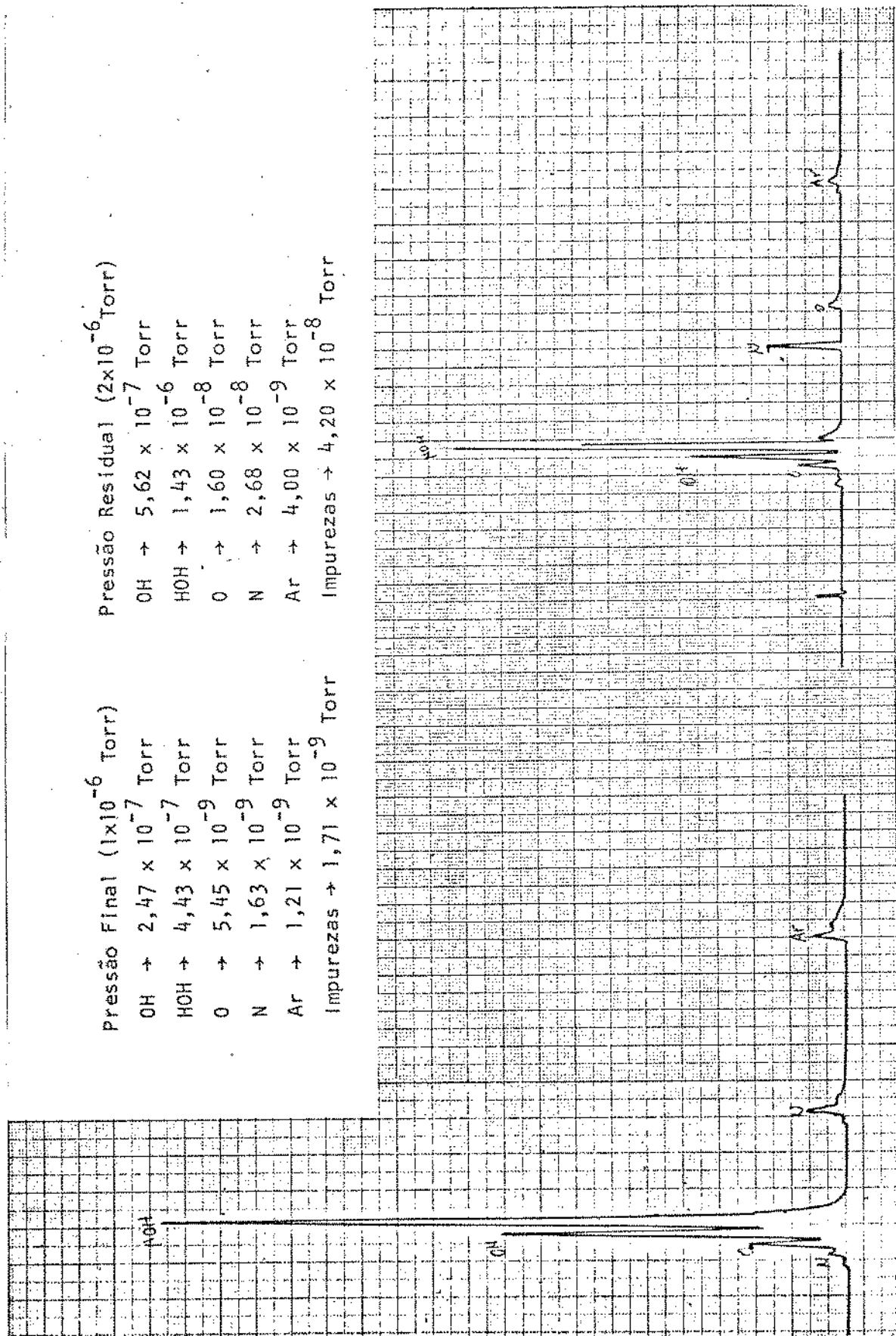


Fig. 3.3a - Espectro típico do ambiente de deposição, sem a colocação de LN_2 no TRAP. Os espectros representam a pressão final ("Backpressure") e a pressão residual (válvula de alto vácuo em posição de operação).



Pressão Final (1×10^{-6} Torr)	Pressão Residual (2×10^{-6} Torr)
OH $\rightarrow 2,47 \times 10^{-7}$ Torr	OH $\rightarrow 5,62 \times 10^{-7}$ Torr
HOH $\rightarrow 4,43 \times 10^{-7}$ Torr	HOH $\rightarrow 1,43 \times 10^{-6}$ Torr
O $\rightarrow 5,45 \times 10^{-9}$ Torr	O $\rightarrow 1,60 \times 10^{-8}$ Torr
N $\rightarrow 1,63 \times 10^{-9}$ Torr	N $\rightarrow 2,68 \times 10^{-8}$ Torr
Ar $\rightarrow 1,21 \times 10^{-9}$ Torr	Ar $\rightarrow 4,00 \times 10^{-9}$ Torr
Impurezas $\rightarrow 1,71 \times 10^{-9}$ Torr	Impurezas $\rightarrow 4,20 \times 10^{-8}$ Torr

Fig. 3.3b - Espectro típico do ambiente de deposição, com a colocação de LN₂ no TRAP. Os espectros representam a pressão final ("Backpressure") e a pressão residual (válvula de alto vácuo em posição de operação).

3.2.3 - Pontos Críticos

Apesar dos resultados obtidos para o comportamento do sistema de vácuo terem se mostrado acima dos padrões, existem alguns pontos críticos no sistema que devem merecer cuidados extras.

a) No conjunto de bombeamento deve-se verificar com frequência a temperatura da água de refrigeração, que deve ser mantida abaixo de 20°C, caso contrário a velocidade de bombeamento diminui sensivelmente.

b) Na montagem do "shutter" deve-se procurar preencher, com graxa de alto vácuo, todo o canal de passagem da haste de acionamento para evitar o aparecimento de vazamentos virtuais.

c) A montagem do conjunto do catodo é bastante crítica, representando este o ponto mais vulnerável ao aparecimento de vazamentos no sistema. Recomenda-se a colocação do "fixador externo do catodo" depois do sistema em vácuo e garantida a sua estanqueidade.

d) Devido à constante retirada do conjunto catodo para o carregamento da câmara com substratos, o anel externo de vedação do conjunto deve ser limpo e lubrificado com maior frequência.

e) Durante as operações de deposição, parte do material vai aderindo às paredes e outras peças da câmara, o que leva, devido à maior facilidade de adsorção de gases, a deteriorização natural do nível de vácuo. Recomenda-se a limpeza geral da câmara quando o melhor vácuo final obtido foi ainda maior que 1×10^{-6} Torr.

3.3 - Sistema de Gases

O sistema de gases, projetado e contruído para o uso de três espécies de gases diferentes, tem como características básicas o uso de tubulação não convencional em material orgânico, e a presença de um sistema de purificação suplementar de gases. A opção, para o trabalho de deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo, de gases de argônio e nitrogênio na linha da OXIGÊNIO DO BRASIL tornou-se justificada pela padronização existente no laboratório e pela conseqüente facilidade de obtenção dos materiais básicos.

A pressão na saída dos bujões de gás é regulada para uma pressão de 2 Bar, o que permite uma maior flexibilidade em valores de pressão no restan

te do circuito, sem maiores preocupações com problemas de perda de carga em linhas e pontos de estrangulamento. Para o sistema de controle e alimentação de fluxo de gases para a câmara, a pressão é setada através do regulador em $1,2 \text{ kg/cm}^2$, o que permite uma pressão positiva constante em toda a linha, sem sobrecarga, procurando garantir a não penetração de impurezas por transporte de massa. No sistema de controle de admissão de gases, os rotômetros, primariamente projetados para determinar e controlar o fluxo, se mostraram ineficientes, para a presente operação de deposição, devido à pequena vazão utilizada, da ordem de 50 cc/min máxima. Com isto foram instaladas as duas válvulas de pequeno fluxo diretamente na câmara. A colocação destas em linhas separadas, traz o problema da flutuação na pressão parcial dos gases admitidos e sua menor homogeneização. Estes problemas, no entanto, podem ser sobrepassados pela calibração do sistema de admissão de gases. A válvula de entrada de nitrogênio foi regulada para a faixa de pequenos fluxos, e é capaz de estabilizar a pressão, dentro da faixa de trabalho de 5×10^{-6} Torr a 3×10^{-4} Torr, em um tempo menor que 3 minutos. A válvula agulha utilizada para a alimentação de argônio é ainda para fluxos mais elevados, sendo utilizada com no máximo $3/4$ de uma volta de abertura, o que dificulta o controle da pressão, e leva o sistema a demorar da ordem de 7 minutos para estabilizar a pressão na faixa de 10^{-2} Torr.

Durante o processo de deposição dos filmes e caracterização do sistema, observou-se que apesar do nível de pureza especificado pela firma, para os gases (argônio: N_2 -6,0 VPM; O_2 -5 VPM; H_2O -5 VPM e nitrogênio: O_2 -5 VPM e H_2O -5 VPM), estes apresentavam um nível de impurezas acima destes valores, levando à perda no controle do processo. Para eliminar estes problemas foi construído um purificador para argônio, descrito anteriormente sendo a sua característica de ação verificada através dos espectros obtidos no monopolo SPI-10. No nitrogênio utilizado verificou-se que a impureza mais importante era a presença do oxigênio devido a sua reatividade. A figura 3.4 mostra o gráfico da pressão parcial de oxigênio em função da pressão de nitrogênio.

Desta figura pode-se notar o crescimento linear da quantidade de oxigênio em função da pressão de nitrogênio. No entanto, como os trabalhos de operação de deposição foram realizados até a pressão máxima de N_2 de 5×10^{-4} Torr, verifica-se que a pressão parcial de O_2 atinge ao máximo de 6×10^{-7} Torr, valor ainda aceito para a deposição daqueles filmes. No entanto, para o gás de argônio, devido a alta pressão de trabalho (1×10^{-2} Torr a 4×10^{-2} Torr), a presença de impurezas poderia mascarar sensivelmente a atmosfera de deposição, modificando a constituição desejada. A figura 3.5 mostra os gráficos das pres-

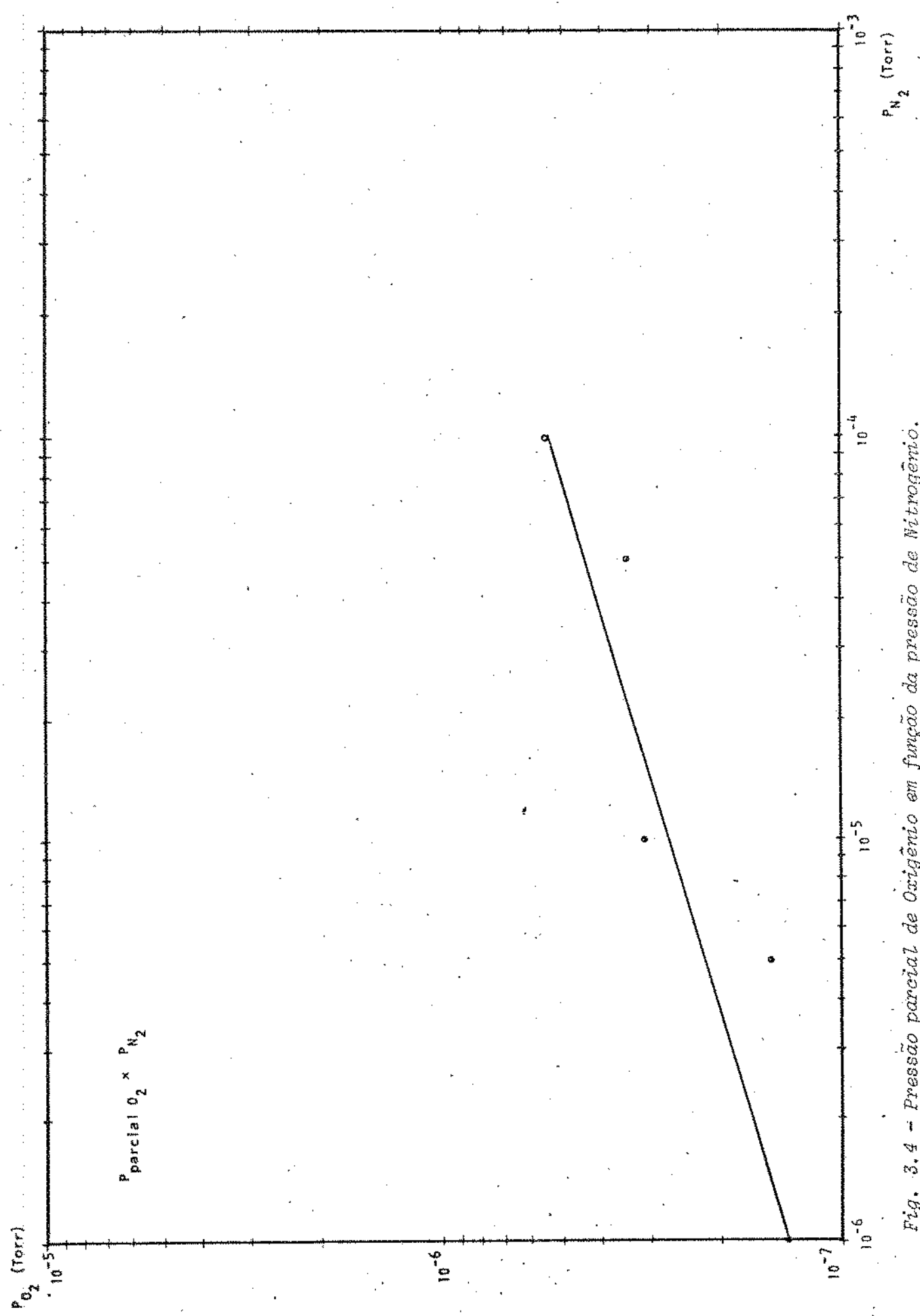


Fig. 3.4 - Pressão parcial de Oxigênio em função da pressão de Nitrogênio.

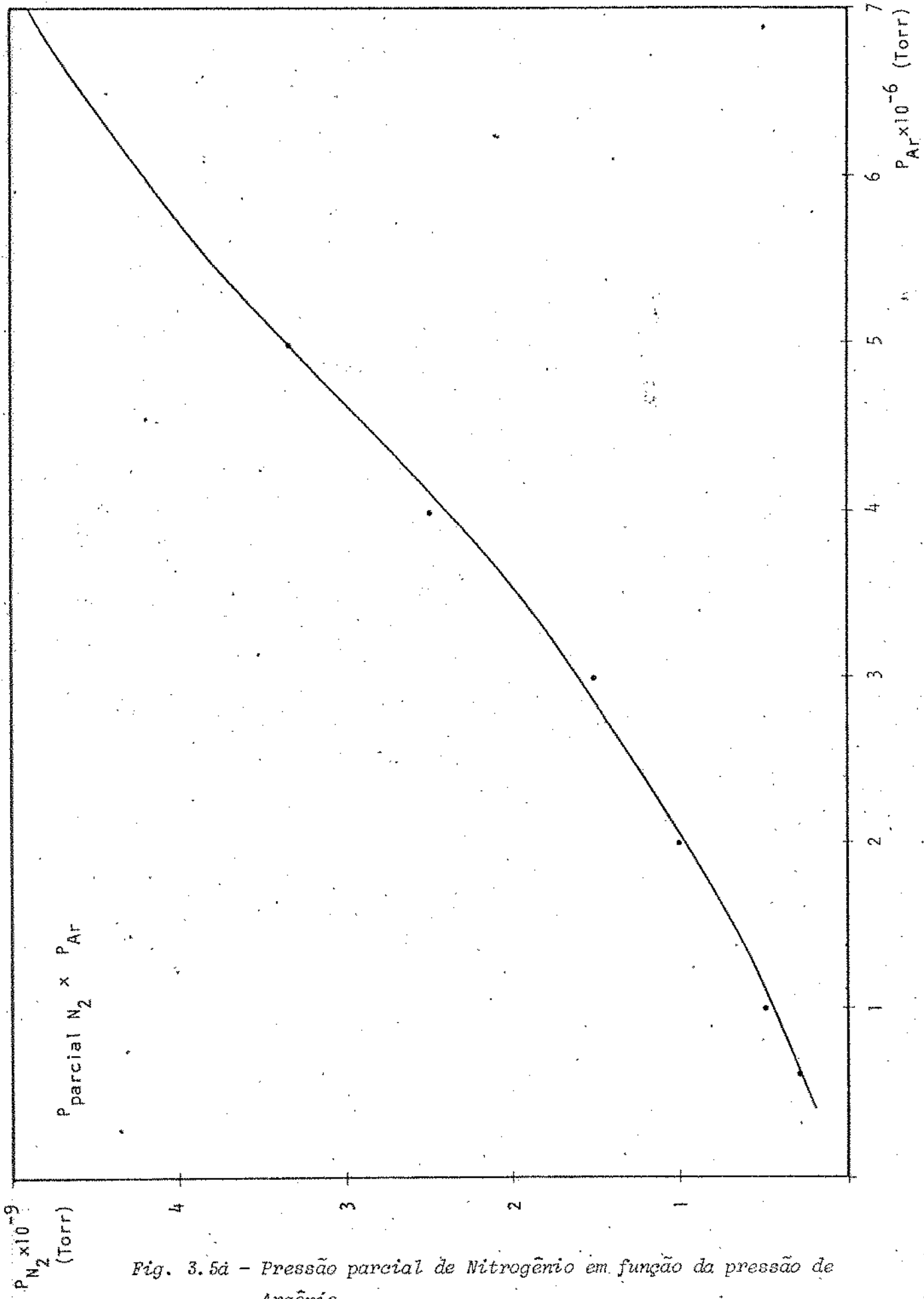


Fig. 3.5a - Pressão parcial de Nitrogênio em função da pressão de Argônio.

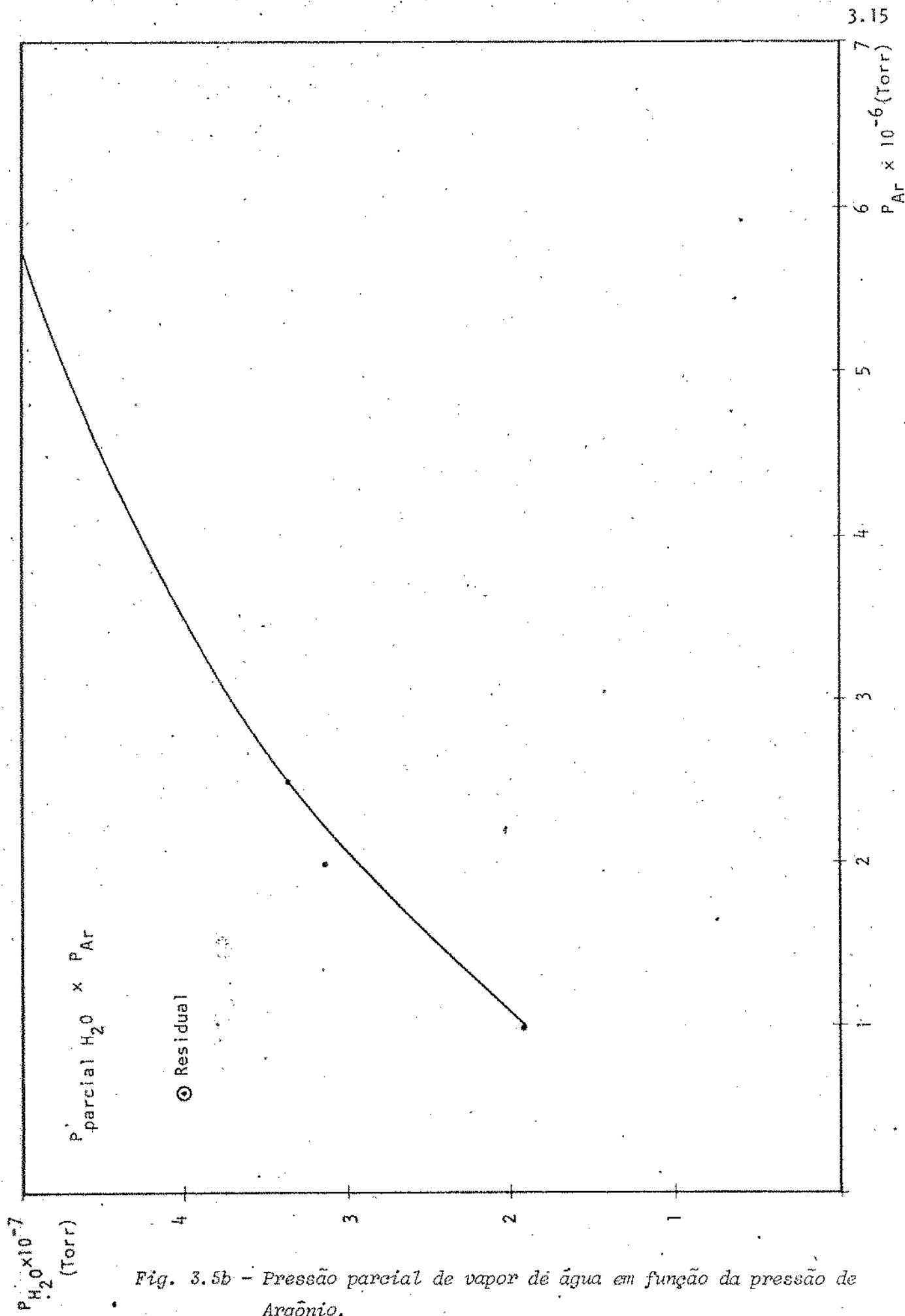


Fig. 3.5b - Pressão parcial de vapor de água em função da pressão de Argônio.

sões parciais de vapor de água e nitrogênio em função da pressão total de argônio. Estas curvas representam os resultados obtidos com e sem o uso do purificador, o que nos leva a crer na sua ineficiência para a retirada destes materiais.

O mesmo não ocorre com o oxigênio contido no argônio. A figura 3.6 representa graficamente o comportamento do purificador com relação a este constituinte.

A figura 3.6 deixa clara a ação efetiva do purificador na absorção de oxigênio, bastando para isto verificar que a uma pressão de 6×10^{-4} Torr de argônio a pressão parcial de oxigênio seria de 2×10^{-6} Torr sem o purificador, e com este ela deve estar por volta de 7×10^{-8} Torr. As flutuações nos valores de pressão parcial de oxigênio encontradas na curva 2 são mais uma prova da eficiência na retirada deste constituinte pelo purificador, pois representam na realidade, as "pulsações" do sistema de bombeamento. Devido ao superdimensionamento do purificador não se observou saturação na sua eficiência.

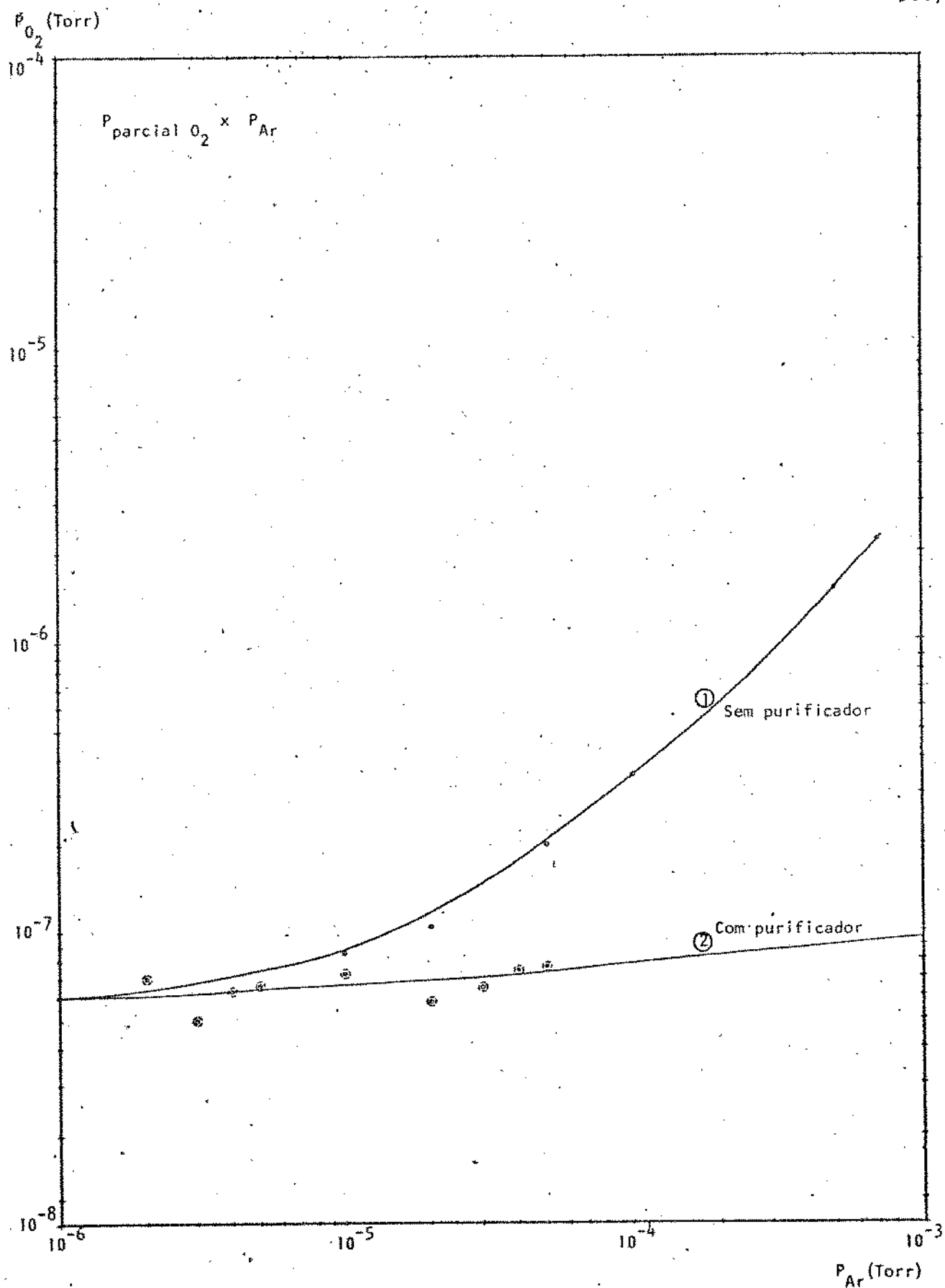


Fig. 3.6 - Variação da pressão parcial de Oxigênio em função da pressão de Argônio, com e sem o uso do purificador de Titânio.

3.4 - Sistema de Alta Tensão

Das três fontes de alta tensão que o sistema está dotado, as de 2 KV e 4 KV da H.P. não apresentam qualquer dificuldade de operação, pois são internamente protegidas contra curtos francos, tendo um sistema de programação de tensão e limitadores de corrente bastante efetivos. O único cuidado especial a ser tomado é durante a sua ligação em série, onde uma das fontes deve ser mantida flutuante em relação ao terra. Ambas as fontes apresentaram um nível de estabilidade muito acima do necessário, mesmo em condições de carga máxima.

A terceira fonte de alta tensão, de 6 KV da FLUKKE, apesar de ser um modelo mais antigo, também demonstrou sua viabilidade de operação desde que mantida a restrição de uma corrente máxima de 20 mA. Esta fonte programável não tem limitador e indicador de corrente, o que faz necessária a inserção de um amperímetro em série com o circuito de carga, e o controle de corrente ser exercido através da variação da pressão na operação de deposição. Com isto é necessário uma monitoração mais constante no valor da corrente, principalmente até o sistema atingir a condição de regime. Um cuidado extra a ser tomado durante o uso desta fonte é durante as etapas de ligação e corte em que a tensão deve ser variada em etapas e não levada diretamente ao seu valor final. Isto é devido à capacitância no circuito de carga que pode levar o circuito a transientes muito violentos.

Todas as fontes são adicionalmente protegidas contra curtos durante o processo de deposição através da colocação de um resistor de carga de 10 K Ω e 20 Watts. Este resistor deve ser ligado diretamente ao catodo, evitando-se seu uso na linha de aterramento, o que eleva o potencial de terra.

O catodo, como um segundo elemento chave no circuito de alta tensão, também mereceu considerações especiais. A isolação utilizada, entre a estrutura de terra e o eletrodo de alta tensão em teflon, mostrou-se suficiente até a tensão máxima testada de 6 KV. No entanto deve-se usar um mínimo de graxa de alto vácuo, na montagem do conjunto, pois esta favorece a formação de descarga em arco, principalmente quando vaporizada através do bombardeio pelo plasma. O sistema de refrigeração do catodo manteve a temperatura deste sempre abaixo de 50°C, mesmo durante as deposições mais demoradas (2 horas).

3.5 - Sequência de Operações

Com o intuito de melhor caracterizar a operação do sistema montado, apresenta-se, a seguir, um resumo da sequência de operações, normalmente realizadas durante o ciclo completo de deposição. Para esta sequência assumiu-se o sistema concluído e com a infraestrutura necessária disponível. As principais etapas são as seguintes:

a) SISTEMA DE VÁCUO

1. Ligar a bomba mecânica abrindo a válvula de "foreline".
2. Abrir a água para o sistema de refrigeração da bomba difusora.
3. Verificar a pressão no corpo da bomba difusora, esperando até atingir a faixa de 10^{-2} Torr.
4. Ligar a bomba difusora e esperar que a pressão atinja a faixa de 10^{-5} Torr.
5. Ligar o sistema automático de alimentação de LN_2 .
6. Esperar o sistema entrar em regime a uma pressão na faixa de 10^{-7} Torr.

b) PREPARAÇÃO DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO

1. Preencher a câmara com nitrogênio através da abertura da válvula de ventilação.
2. Retirar a estrutura do catodo, mantendo o fluxo de N_2 , carregar o suporte com os substratos, posicionar o "shutter" sobre eles e recolocar o catodo fechando o fluxo de N_2 .
3. Fechar a válvula de "foreline" e abrir a válvula que conecta a bomba mecânica à câmara, esperando que a pressão atinja a faixa de 10^{-3} Torr.
4. Fechar a válvula de bombeamento da câmara e voltar a abrir a da "foreline".
5. Abrir a válvula de alto vácuo conectando a bomba difusora diretamente à câmara, e esperar a pressão atingir a faixa de 10^{-6} Torr.

6. Ligar o aquecedor de substrato setando a temperatura no controlador. Esperar por volta de 40 minutos para a volta ao regime do sistema de bombeamento.
7. Verificar a pressão final na faixa de 8×10^{-7} Torr.

c) DEPOSIÇÃO DOS FILMES

1. Abrir o comando geral de gases no painel de controle verificando as pressões de linha.
2. Abrir as válvulas solenóides, preenchendo a linha de carga.
3. Ligar o purificador para Argônio com o controlador de temperatura setado em 850°C . Esperar 20 minutos para sua entrada em regime.
4. Abrir as válvulas de pequeno fluxo para a purgagem das linhas, mantendo a pressão acima de 10^{-4} Torr durante 10 minutos.
5. Fechar estas válvulas e esperar a pressão voltar ao valor inicial.
6. Fechar a válvula de alto vácuo até o ponto desejado de operação (≈ 42 voltas), e esperar 5 minutos para reestabilizar a pressão na câmara.
7. Abrir a válvula de nitrogênio, setando a pressão desejada. Esperar 10 minutos para a estabilização da pressão, reajustando-a se necessário.
8. Abrir a válvula de argônio com o mesmo procedimento do item 7.
9. Ligar a fonte de alta tensão levando ao valor desejado e ainda com o "shutter" em posição, proceder ao pré-"sputtering" do alvo.
10. Abrir o "shutter" procedendo à deposição durante o tempo desejado, desligando após a fonte.

d) TÉRMINO DO PROCESSO

1. Fechar a válvula de nitrogênio.
2. Fechar a válvula de alto vácuo.
3. Desligar o purificador e o aquecedor de substratos.
4. Abrir uma volta completa da válvula de argônio, preenchendo a câmara com este gás até uma pressão maior que 2 Torr.
5. Esperar a temperatura do substrato, abaixar ao valor de 50°C e então fechar a válvula de argônio. Isto garante uma atmosfera inerte para a estabilização térmica do substrato.
6. Abrir a câmara em nitrogênio, segundo o ítem 1 da etapa (b).
7. Retirar os filmes depositados, recarregando o sistema com os substratos virgens.
8. Voltar a bombear a câmara mantendo-a em vácuo, independente da realização de nova operação de deposição.

Estes procedimentos foram gerados a partir do uso constante do sistema para a deposição dos filmes de Tântalo, e tem demonstrado ser o mais eficiente e rápido dentre as diversas outras opções testadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- | 1 | - MANUAL VARIAN Lexington Vacuum Division Form 3342-1.
- | 2 | - LAMONT, L.T. *J. Vac. Sci. Technol.* 10, 251, 1973.
- | 3 | - BERRY, R.W.; HALL, P.M. e HARRIS, M.T. *Thin film technology*.
Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1968, pag. 236.

CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO

4.1 - Introdução

As etapas subsequentes ao projeto e construção do equipamento de deposição são: a) caracterização estática, onde o equipamento é testado sem a preocupação de análise do depósito, e que foi apresentado no capítulo anterior e b) caracterização dinâmica, onde conhecendo o comportamento do sistema, verificamos, agora, a qualidade do filme depositado em função dos parâmetros de interesse. Neste capítulo procuramos caracterizar os filmes depositados em função do equipamento construído, bem como das condições de deposição.

Para o trabalho de deposição escolheu-se como material base o Tântalo por ser este material de difícil manipulação em operações de evaporação e também por permitir o desenvolvimento da técnica complementar de deposição por "sputtering" reativo. Um outro fator importante, levado em consideração na escolha deste elemento foi a sua larga aplicação no campo da microeletrônica, para a construção de componentes tais como resistores de precisão, capacitores de filme, malhas resistivas, filtros compensados, dispositivos ativos, etc. Chamamos a atenção, no entanto, que não é o objetivo deste trabalho o desenvolvimento de filmes que preencham os padrões específicos para a construção de cada componente individualmente, mas sim desenvolver uma técnica que permita posteriormente a obtenção dos filmes para fins específicos.

Os filmes depositados são em sua grande maioria de Tântalo e Nitreto de Tântalo, e os resultados a serem apresentados correspondem a valores obtidos com os filmes virgens, sem nenhum tratamento térmico (envelhecimento e recozimento) ou químico (anodização, passivação) posterior.

4.2 - Características da Deposição4.2.1 - Parâmetros Usados e Materiais

A Tabela I apresenta o conjunto básico de parâmetros utilizados para a deposição de Ta e TaN.

TABELA I

Método	V _a KV	I mAcm ⁻²	P _{Ar} 10 ⁻³ Torr	P _{N₂} Torr	T _s °C	θ (min)
DC Diodo	4,0	0,247	25	< 10 ⁻⁴		60
DC Diodo	4,0	0,370	30	< 10 ⁻⁴		60
DC Diodo	4,0	0,370	30	< 10 ⁻⁴		30
DC Diodo	4,0	0,197	15	< 10 ⁻⁴		60
DC Diodo	4,0	0,493	40	< 10 ⁻⁴		60
DC Diodo	4,0	0,247	20	< 10 ⁻⁴		15
DC Diodo	4,0	0,222	20	< 10 ⁻⁴	200	30
DC Diodo	4,0	0,370	30	< 10 ⁻⁴	200	60
DC Diodo	4,0	0,370	35	< 10 ⁻³	200	30
DC Diodo	4,0	0,370	35	< 10 ⁻³	200	60
DC Diodo	4,0	0,222	15	< 10 ⁻⁴	230	60
DC Diodo	5,5	0,222	15	< 10 ⁻³	230	60
DC Diodo	4,5	0,222	15	< 10 ⁻⁴	230	60

V_a - tensão de "sputtering"

I - corrente de deposição

P_{Ar} - pressão de Argônio durante a deposição

P_{N₂} - pressão parcial de Nitrogênio

T_s - temperatura do substrato

θ_{min} - tempo de deposição

Os valores de pressão parcial de nitrogênio foram obtidos através da medida direta de pressão pelo sistema de catodo frio acoplado à câmara. Esta medida foi calibrada em sua baixa pressão (menor que 10^{-4} Torr) pelo analisador de gás residual SPI-10, descrito anteriormente, sendo determinada uma dispersão máxima de 12%, e média de 8% entre os dois valores obtidos. Esta diferença de - corre principalmente devido à presença do "vapor de água" no sistema, também computado na medida direta de pressão. O valor apresentado na tabela corresponde ao limite superior de pressão utilizado estando a faixa média de pressão parcial de nitrogênio entre 5×10^{-6} Torr e 4×10^{-4} Torr.

O valor da pressão base de argônio para a operação de deposição foi obtido pela leitura direta do medidor a termopar, sem as correções necessárias pela variação da sensibilidade deste, em função do tipo de gás. Este valor, no entanto, não ultrapassa os limites pré-estabelecidos de 40×10^{-3} Torr [1] e sua importância maior está em análise por processos comparativos.

Em algumas deposições não foi feito nenhum aquecimento proposital do substrato. No entanto, durante o processo, devido à dissipação da energia das partículas incidentes, verificou-se que, para um período de deposição de 60 minutos a temperatura do substrato atingia ao valor estável de 135°C . A temperatura ambiental na câmara, durante a deposição, é da ordem de 20 a 40°C maior que a temperatura média externa, independentemente de estar o aquecedor de substrato ligado.

Em todos os casos de deposição, procurou-se fazer um pré-"sputtering" do alvo, antes de iniciada a deposição com o "shutter" sobre os substratos. Este procedimento foi experimentado em diversas circunstâncias, e a melhor opção prática é de perfazê-lo durante um período da ordem de 15 minutos com a máxima corrente permitida pelas fontes - 4,0 KV + 50 mA, 6,0 KV + 20 mA. Com isto garante-se uma retirada de material do alvo, suficiente para expor uma nova superfície limpa [2]; e simultaneamente garantir a redução do nível de H_2O pela formação de compostos de NH_3 e NO [3, 4, 5, 6, 7], rapidamente adsorvidos ou bombeados.

Os filmes foram depositados em três tipos de substratos; vidro, alumina "as-fired" e alumina "glazed". As lâminas de vidro são do tipo usado em microscopia óptica, sem especificação especial para uso como substrato, com uma grande variação em suas dimensões geométricas (~20% em média); e com uma planicidade e acabamento superficial nada repetitivos. As lâminas de alumina são da TECHNICAL CERAMICS, PRODUCT DIVISION - 3M Co., tipo 60402 BM e 66037A, especial

ente fabricadas para o uso em laboratório, e com características próprias para este tipo de trabalho.

Os substratos de vidro sofreram uma limpeza inicial, sem no entanto, devido às dificuldades existentes ainda no laboratório, atenderem ao padrão normalmente especificados [8, 9, 10]. Os maiores problemas encontrados foram a formação prévia de depósitos inorgânicos, e a perda do polimento superficial, levando em alguns casos ao aparecimento de conjuntos de defeitos bem definidos. Os substratos de alumina não sofreram qualquer tipo de limpeza prévia, devido ainda à falta de condições do laboratório, bem como ao fato daqueles já serem entregues pela firma limpos e numa embalagem de segurança. Observe-se no entanto, que estes fatores implicam no decréscimo da taxa de repetibilidade, para os resultados obtidos nos filmes. Ainda na etapa de limpeza de substratos, ao deixá-los dentro da câmara de deposição, deve-se procurar manter o "shutter" sobre eles, evitando o acúmulo de pequenas partículas que possam se desprender do alvo e da tampa superior da câmara.

Os substratos foram montados no aquecedor de substratos, citado anteriormente, e para cada deposição foram usados pelo menos dois conjuntos de lâminas. O primeiro conjunto recebe a máscara mecânica com a figura de VAN DER PAUW, firmemente presa à lâmina, através de um suporte especialmente construído. A figura 4.1 mostra o conjunto de lâminas, máscara e suporte usados.

O segundo conjunto de lâminas foi chamado de teste, e serviu para medidas elétricas, medidas mecânicas e micrometalúrgicas. As lâminas receberam uma pequena lamínula na sua superfície, firmemente presa por dois grampos-jacaré, servindo assim de máscara mecânica contínua. A posição desta máscara mecânica na superfície da lâmina foi variada propositalmente, em função das análises posteriores.

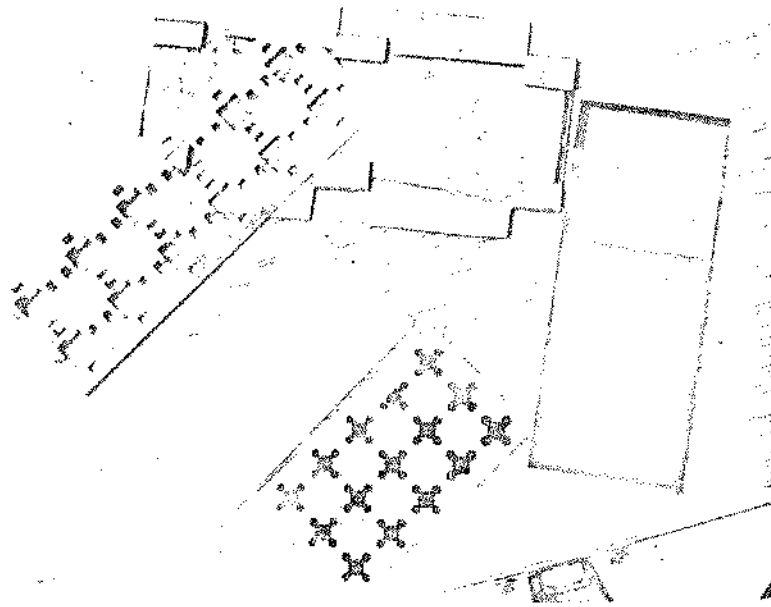


Fig. 4.1 - Conjunto de substratos, suporte e máscara, usado nas deposições.

4.2.2 - Taxa de Deposição

A taxa com que o material é depositado no substrato está diretamente relacionada com a taxa com que é removido do catodo-alvo, podendo representá-la por

$$T = CI\gamma$$

onde T é a taxa de deposição, C uma constante que caracteriza o conjunto de sistema de deposição, γ é o "sputtering yield" que representa o número de átomos retirados por cada íon incidente e I a corrente de deposição. A figura 4.2 mos-

tra o gráfico do comportamento geral da taxa de deposição em função da densidade de corrente, para o conjunto de deposições realizadas no equipamento construído.

A figura 4.2 permite comprovar a relação linear, prevista para a corrente e taxa de deposição, bem como determinar o valor da constante C do sistema. Para isto precisamos conhecer o "sputtering yield", que no caso do par Argônio-Tântalo, a uma tensão de 4 KV, tem o valor da ordem de 0,9 atm/íon [11]. Desta maneira a constante do sistema vale $3,9 \text{ \AA min}^{-1} \text{ mA}^{-1}$, valor que pode ser considerado bom, pois permite a obtenção de taxas acima de 100 \AA/min com uma densidade de corrente ainda aceitável.

A figura 4.3 mostra o gráfico da taxa de deposição em função da densidade de corrente para as várias pressões de trabalho. Podemos observar, portanto, que até uma pressão de 40×10^{-3} Torr, a constante do sistema se mantém na faixa de $3,5$ a $4 \text{ \AA min}^{-1} \text{ mA}^{-1}$, e a taxa de deposição segue aproximadamente uma mesma lei. Chama-se atenção, no entanto, para o fato de que às pressões mais elevadas, o comportamento do sistema pode modificar-se devido ao aumento do retorno dos átomos arrancados ao catodo devido à difusão.

A operação do sistema a uma tensão de 5,5 KV foi efetuada a uma corrente constante de 18 mA, devido às características da fonte de alta tensão. A constante do sistema, determinada neste caso, tem um valor de $3,2 \text{ \AA min}^{-1} \text{ mA}^{-1}$ com uma taxa de deposição de 57 \AA min^{-1} . A redução no valor da constante do sistema pode ser explicada pelo aumento da distância substrato-alvo, utilizada nestas deposições.

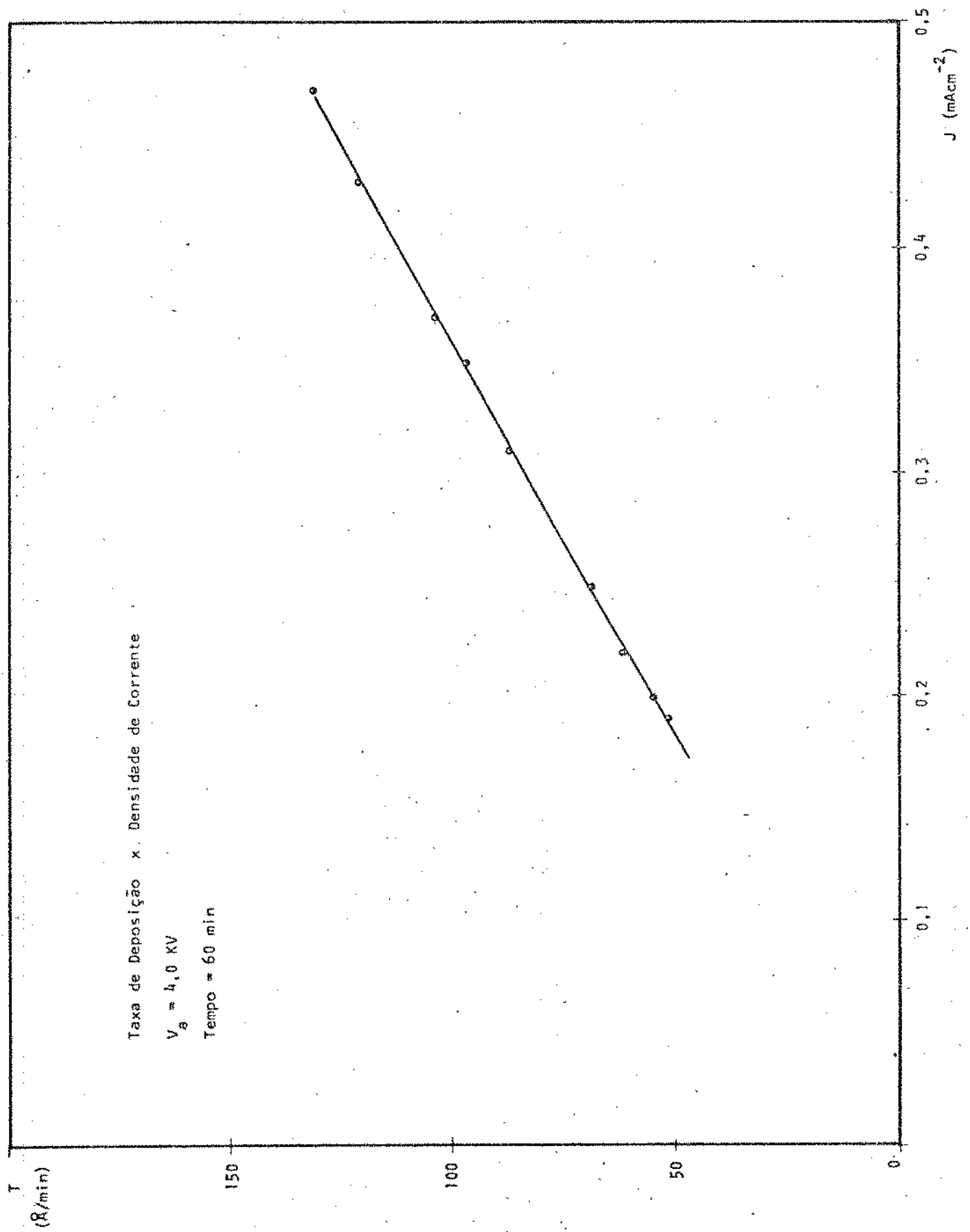


Fig. 4.3 - Taxa de deposição em função da densidade de corrente, para uma pressão de operação de 30×10^{-3} Torr, durante a deposição.

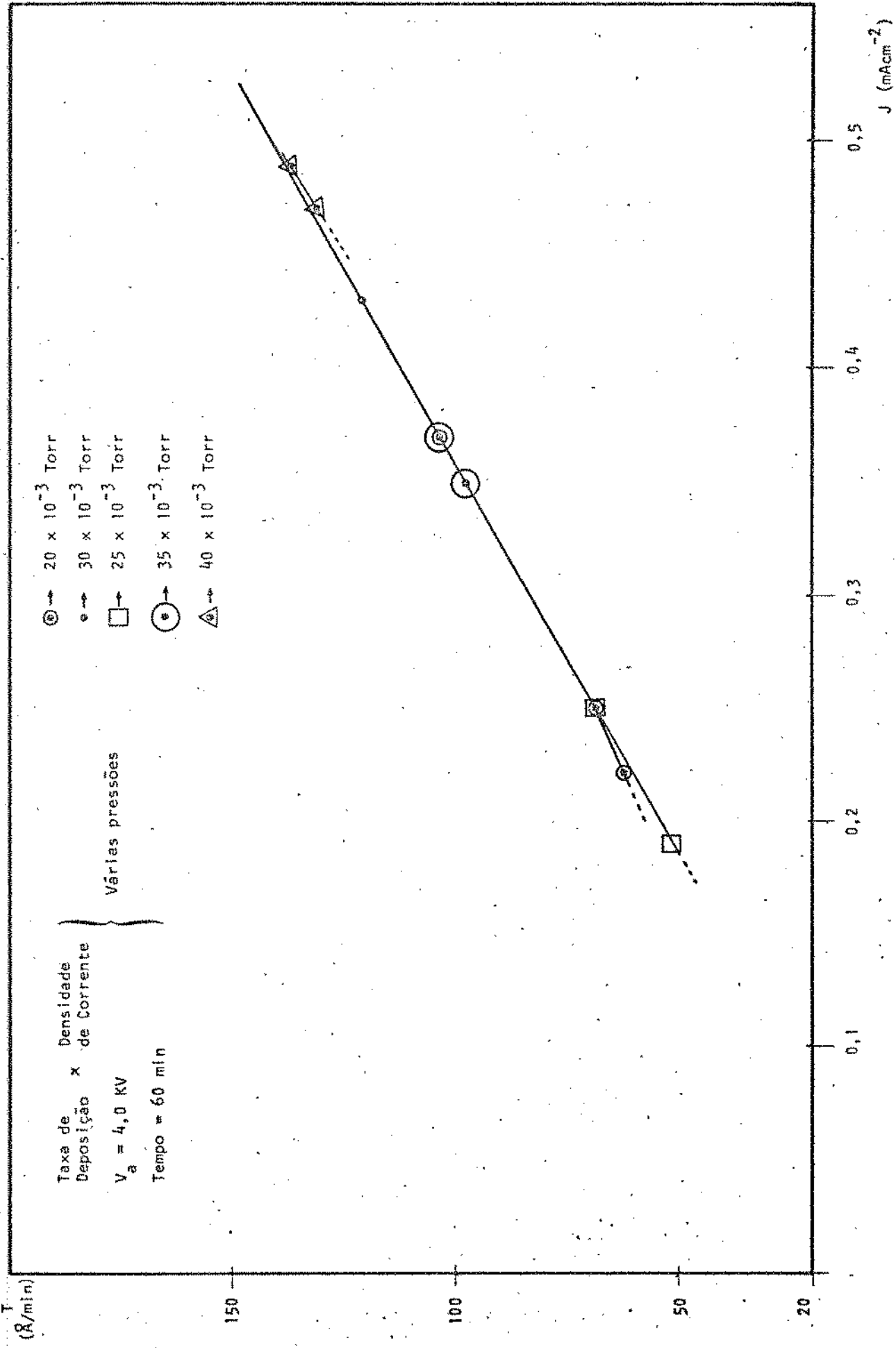


Fig. 4.3 - Taxa de deposição em função da densidade de corrente para as várias pressões de operação durante as deposições.

4.3 - Meio Ambiente da Descarga Gasosa

O conjunto de parâmetros que caracterizam o meio ambiente em que a deposição foi realizada, é bastante numeroso. Entre eles temos: a atmosfera de deposição; a energia das partículas arrancadas, e o bombardeio por partículas de alta energia. Alguns destes parâmetros são de difícil obtenção por métodos diretos, e serão analisados por observação de fatos consequentes e em função da literatura existente.

A atmosfera de deposição é de suma importância nas características do filme obtido, principalmente por estar diretamente ligada à possível contaminação deste. A caracterização do ambiente de "sputtering" pode ser vista em três etapas de composição dos gases: a) vácuo final, b) pressão residual com a válvula de alto vácuo em posição de trabalho de deposição, c) atmosfera final de deposição. A análise detalhada de cada item acima citado já foi feita no capítulo anterior, sendo aqui comentados apenas os pontos mais relevantes para a deposição. Os espectros de composição obtidos pelo SPI-10 para o vácuo final e residual, mostram como contaminantes principais, o vapor de água e o oxigênio presentes. O último, pelo processo já descrito de purificação do argônio, foi mantido dentro de uma faixa razoável, com uma pressão parcial média de 10^{-7} Torr. Isto garante uma interferência mínima deste elemento nas dopagens propositalmente posteriores. Já, no entanto, o vapor de água presente nos espectros, tem uma pressão parcial elevada e que tende a aumentar com a introdução do argônio na câmara por ser ele imune ao processo de purificação. Entretanto, baseados numa série de publicações [12,12,14], esperava-se uma redução a um nível desprezível do vapor de água, durante a fase de pré-"sputtering", pela sua adsorção pelo Tântalo depositado nas estruturas secundárias ("shutter", paredes, suportes, etc.) [15] e principalmente pela sua decomposição dentro da descarga gasosa com a formação de NO e NH_3 . Esta redução foi observada pela comparação dos espectros antes e logo após o pré-"sputtering", tendo a pressão parcial do vapor de água reduzido, em média, a menos de 1% do seu valor original. Não se observou contaminação da atmosfera por produtos orgânicos devido ao cuidado de se trabalhar com uma baixa pressão (10^{-5} - 10^{-4} Torr) na cabeça da bomba difusora, o que mantém um nível mínimo de "backstreaming". A verificação efetiva da composição da descarga gasosa durante o período de deposição não pode ser efetuada devido ao limite superior de pressão de operação do SPI-10, na faixa de 10^{-4} Torr.

A distribuição angular do material retirado do alvo não foi diretamente verificada. No entanto era esperado [16,17] uma distribuição subcossenoí

dal, devido ao uso do alvo policristalino. As medidas de uniformidade do filme confirmam em parte o resultado esperado, não indicando nenhuma direção preferencial de ejeção do alvo. A energia dos átomos arrancados do alvo é também um parâmetro de importância na característica da deposição, pois está diretamente ligada ao processo de nucleação e crescimento do filme [18], bem como a aderência deste ao substrato [19]. No entanto, devido a alta complexidade da medida, os valores para energia e velocidade dos átomos arrancados foram estimados a partir da literatura [20]. Para as condições gerais de deposição, já apresentadas, a energia média de saída dos átomos de Tântalo deve ser da ordem de 30 a 40 eV, com uma velocidade média de 5×10^5 a 8×10^5 cm/seg. A forte aderência do filme de Tântalo ao substrato e às paredes da câmara são elementos que podem comprovar, em parte, os valores assumidos.

Devido as condições em que a descarga gasosa é realizada, "glow" anormal, as estruturas que a envolvem, principalmente os substratos, estão sujeitos a uma elevada taxa de bombardeio por partículas de alta energia. Estas partículas podem ser representadas por átomos e íons arrancados do alvo, átomos neutros do gás, elétrons, etc. Para as deposições realizadas, este efeito tornou-se bastante claro, através da medida de temperatura do suporte de substratos. De uma maneira geral, após iniciada a deposição a temperatura do substrato se eleva em 70°C ou mais. Também as regiões da parede da câmara, mais próximas da descarga gasosa, mostram uma variação de temperatura positiva. Estes fenômenos podem caracterizar, mais tarde, a formação de estruturas especiais nos filmes [21,22].

4.4 - "Sputtering" Reativo

Chama-se "sputtering" reativo, a introdução intencional de um gás dopante ("reativo") na atmosfera de deposição, para permitir alterar ou controlar as propriedades do material depositado. De uma maneira geral este gás é adicionado ao gás inerte, usado na deposição, o que evita, em parte, a formação contínua e intensa sobre a superfície do alvo do composto desejado. A maioria dos trabalhos realizados com esta técnica estão ligados à obtenção de óxidos, nitretos e sulfetos, e para informações mais detalhadas destes sistemas ver referências [23,24].

O mecanismo exato, em que a reação de composição do material se dá ainda não está completamente conhecido. Existem três teorias aceitas: a) o composto é formado na superfície do alvo [25], b) o composto é formado na superfí-

cie do substrato [26], c) o composto é formado na fase gasosa da descarga [27]. Numa primeira aproximação podemos dizer que se a pressão parcial do gás dopante é pequena, a reação se dá na superfície do substrato, no caso de uma maior pressão parcial a probabilidade de formação na superfície do alvo é maior. A possibilidade de formação do composto na fase gasosa é mínima devido a problemas de conservação de momento, e dissipação de energia, que favorecem a decomposição da estrutura formada.

O procedimento para a realização do "sputtering" reativo, é equívoca lante ao "sputtering" convencional, havendo a necessidade de maiores precauções apenas no caso de uso de componentes que contenham filamentos aquecidos, para evitar sua deteriorização prematura. Também é aconselhável o uso dos gases pré-misturados ou então injetados separadamente, mas o mais próximos entre si.

Nas deposições realizadas, usando nitrogênio como gás dopante, a pressão parcial deste foi medida através do analisador de gás residual SPI-10 já descrito anteriormente, tendo sido também testada sua mixagem ao argônio, pelo mesmo processo. Não foram tomadas outras precauções extras durante o processo, tendo sido todo ele desenvolvido sob o ponto de vista de uma calibração posterior.

4.5 - Repetibilidade na Deposição

Sob o ponto de vista do comportamento do sistema perante as deposições realizadas, verificou-se uma repetibilidade ótima, nos principais parâmetros que o caracterizam. Estes dados tomam uma importância ainda maior, quando utilizados mais tarde na análise do material depositado e sua posterior conexão com os parâmetros usados. A listagem abaixo resume os dados de repetibilidade encontrados nas diversas (próximo de 100) deposições efetuadas.

a) Pressão Final ("backpressure") - Após um período médio de 3 horas em 95% dos casos atingiu-se uma pressão final de bombeamento na faixa de 7 a 8×10^{-7} Torr.

b) Pressão Residual - Em 90% dos casos, para uma mesma posição da válvula de alto vácuo, obteve-se uma pressão residual na faixa de 4 a 6×10^{-6} Torr.

c) Espectros de Gases Residuais - Os espectros dos gases residuais, que no ítem (a) ou (b) acima, apresentaram uma coincidência de próximo de 85% de composição. Quantitativamente, os níveis de impurezas também se encontram nesta faixa.

d) Pressão Parcial de Nitrogênio - Devido ao elevado nível de controle apresentado pela válvula utilizada para a introdução de nitrogênio, conseguiu-se uma repetibilidade na pressão parcial deste gás da ordem de 95%. Estes testes também foram realizados em função das características de bombeamento do sistema.

e) Pressão Final de Argônio - Os valores de pressão final de argônio apresentaram uma maior oscilação, provavelmente devido à imprecisão da válvula agulha utilizada. No entanto, a oscilação de $\pm 10\%$ de valor médio encontrada, não afeta seriamente o processo de deposição.

f) Tensão e Corrente - Pode-se tomar uma repetibilidade de 100% nestes dois parâmetros devido ao uso de fontes programáveis para a deposição.

g) Temperatura do Substrato - Sem a utilização do aquecedor de substrato, a temperatura indicada oscila bastante, durante a deposição e comparativamente entre as deposições. A oscilação média da temperatura neste caso foi da ordem de $\pm 20\%$ de valor médio. Já com o uso do aquecedor-controlador a temperatura do substrato apresenta-se mais repetitiva com um valor próximo de 95%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - BERRY, R.W.; HALL, P.M.; HARRIS, M.T. *Thin film technology* New York Van Nostrand Reinhold Company, 1968, pag. 205.
- [2] - GERSTEMBERG, D. e MAYER, E.H. *Proc. Electronics Components Conf.* pag. 47, 1962.
- [3] - FUJIMORI, M.; NAKAMURA, M. e NISHIMURA, Y. *Fujitsu* 6, 89, 1970.
- [4] - NAKAMURA, M.; FUJIMORE, M.; NISHIMURA, Y. *J. Appl. Phys.* 9, 577, 1970.
- [5] - WESTWOOD, W.D. *J. Appl. Phys.* 44, 2619, 1973.
- [6] - WESTWOOD, W.D. *Thin Solid Films* 15, 15, 1973.
- [7] - WESTWOOD, W.D. *J. Vac. Science and Technol.* 11, 466, 1974.
- [8] - BERRY, R.W.; HALL, P.M. e HARRIS, M.T. *Thin Film Technology* New York Van Nostrand, Reinhold Company, 1968, pag. 413.
- [9] - ORR, W.H. e MASESSA, A.J. "The effect of substrate ion migration on thin Tantalum Nitride" *Electrochemical Society Extended Abstract of Electrodeposition Division* 8, 52, 1965.
- [10] - HOLLAND, L. *The properties of glass surfaces.* New York, John Wiley and Sons, 1964.
- [11] - CARLSTON, C.E.; MAGNUSON, G.D.; COMEAUX, A. e MAHADEVAN, P. *Phys. Rev.* 138, 759, 1965.
- [12] - NAKAMURA, M.; FUJIMORI, M. e NISHIMURA, Y. *J. Appl. Phys.* 12, 30, 1970.

- |13| - KRICKORIAN, E. and SNEED, R.J. *J. Appl. Phys.* 12, 30, 1970.
- |14| - WESTWOOD, W.D. *J. Appl. Phys.* 44, 2619, 1973.
- |15| - THEUERER, H.C. and HAUSER, J.J. *J. Appl. Phys.* 35, 554, 1964.
- |16| - WEHNER, G.K. e ROSEMBERG, D. *J. Appl. Phys.* 40, 803, 1960.
- |17| - ROL, P.K.; FLUIT, J.M. e KISTEMAKER, J. *J. Appl. Phys.* 26, 1000, 1960.
- |18| - MACDONALD, R.J. and HANEMAN, E. *J. Appl. Phys.* 37, 3049, 1966.
- |19| - MATTOX, B.M. and MACDONALD, J.E. *J. Appl. Phys.* 34, 2493, 1963.
- |20| - STUART, R.V.; WEHNER, G.K., ANDERSON *J. Appl. Phys.* 40, 803, 1969.
- |21| - READ, M.H. and ALTMAN, C. *Appl. Phys. Letters* 7, 51, 1965.
- |22| - CHOPRA, K.L; RANDLETT, A.R. e DUFF, R.D. *J. Appl. Phys.* 38, 4656,
1967.
- |23| - SCHWARTZ, N. *Trans. 10th. Natl. Vacuum Symp.*, pag. 235, 1963.
- |24| - HOLLAND, L. *The vacuum deposition of thin films.* John Willey and Sons
Inc., New York, 1965.
- |25| - MCHUGH, J.A. e SCHEFFIED *J. Appl. Phys.* 35, 512, 1964.
- |26| - PERNY, G. *Vide* October, pag. 106, 1966.
- |27| - WINTERS, H.F. e KAY, E. *J. Appl. Phys.* 38, 1898, 1962.

CAPÍTULO V - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

5.1 - Introdução

Nesta etapa do trabalho procura-se caracterizar o material depositado sob a forma de filme fino. Esta caracterização procura ligar os parâmetros do filme, ao equipamento utilizado e às próprias condições de deposição. Com isto fecha-se o ciclo do trabalho proposto, permitindo então a obtenção dos subsídios necessários à realização de trabalhos futuros a serem realizados com o equipamento desenvolvido.

Os filmes depositados têm, todos eles, como material base o Tântalo, sendo em sua grande maioria nitretos deste elemento, com uma composição dependente das condições de deposição. Podemos representá-los numa forma simplificada por Ta_xN_y , onde os valores de x e y dependem basicamente da pressão parcial do gás dopante (Nitrogênio); desta maneira é possível cobrir uma ampla faixa de composições. Numa atmosfera de Argônio o filme depositado de Tântalo puro pode ter duas estruturas; a forma normal bcc e uma estrutura metaestável tetragonal, não convencional, chamada de beta-Tântalo. Estas duas estruturas têm características bastante diferenciadas. Com a adição proposital de nitrogênio na atmosfera de deposição, este vai sendo incorporado intersticialmente na estrutura do tantalato, dando origem à formação de Ta_2N . No acréscimo contínuo da pressão parcial de nitrogênio dá origem então à formação de uma nova estrutura cúbica de face centrada correspondente à composição TaN . Em cada caso acima apresentado, bem como as fases intermediárias apresentam características especiais, principalmente em relação à resistividade e coeficiente de temperatura [1].

O estudo dos filmes se divide, no presente caso, em duas etapas básicas: 1) o estudo das características mecânicas do filme; 2) o estudo das propriedades elétricas do filme. Apesar da divisão morfológica apresentada, deve-se levar sempre em consideração o fato de que cada parâmetro estudado está intimamente relacionado com os outros, e o que se procura, na realidade, é a formação de uma estrutura lógica de análise.

5.2 - Parâmetros Mecânicos

Os principais parâmetros mecânicos estudados nos filmes são: a espessura, a densidade e a aderência. Para a caracterização de cada elemento acima, foram usados os métodos disponíveis no momento, não sendo em alguns casos a melhor opção de medida. Os resultados e as análises destes foram feitos também com o auxílio das publicações já existentes, devido ao possível uso futuro dos filmes em aplicações de eletrônica.

A espessura dos filmes foi medida segundo dois processos. No primeiro caso, usou-se o método de STYLUS, através de um TALYSURF da TAYLOR-HOBSON LTD., em filmes de Tântalo e nitretos de Tântalo, depositados em substratos de vidro, em várias condições de deposições. A figura 5.1 mostra o perfil gráfico obtido em um dos filmes medido, representando a secção reta do degrau do filme, bem como as irregularidades na superfície do substrato.

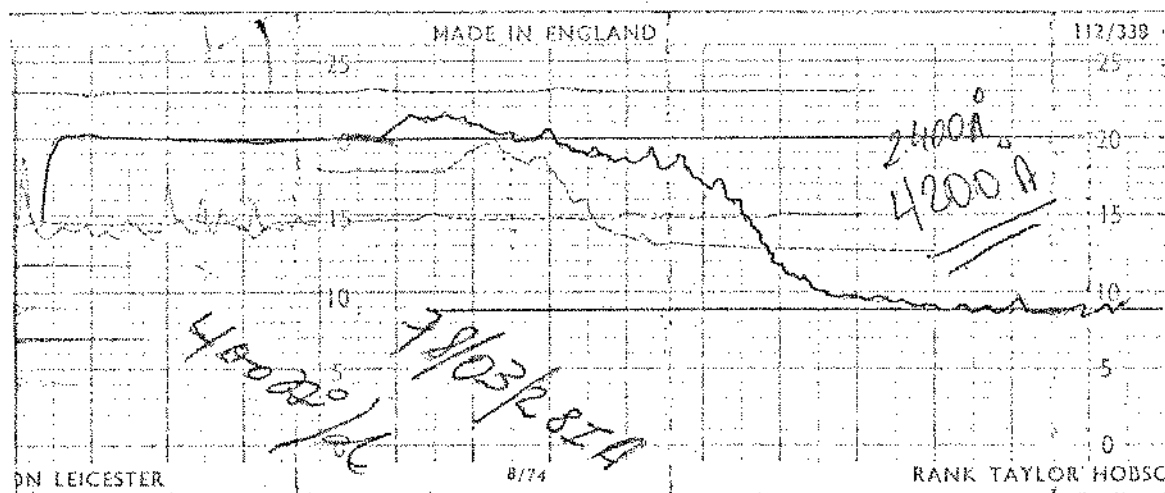


Fig. 5.1 - Perfil típico do degrau do filme, sobre substratos de vidro, obtido pelo método "TALYSURF". Observe-se a rugosidade do substrato, bem como a pouca definição do degrau devido ao uso de máscara mecânica.

É interessante notar que os resultados obtidos por este processo são em parte mascarados por dois fatores: o substrato de vidro, cuja superfície é bastante irregular e sem a planicidade desejada para esta medida, e a característica do degrau, não muito bem definido, já que este foi obtido por máscara mecânica.

O segundo processo de medida de espessura usado é baseado em interferometria óptica. Usou-se nesta etapa um microscópio interferométrico da ERNST LEITZ GMBH WETZLAR [2], cujas características técnicas permitem a medida nas amostras sem necessidade do processo convencional de metalização. A figura 5.2 mostra o resultado típico de uma medida feita com um filme, usando a aparelhagem acima citada.

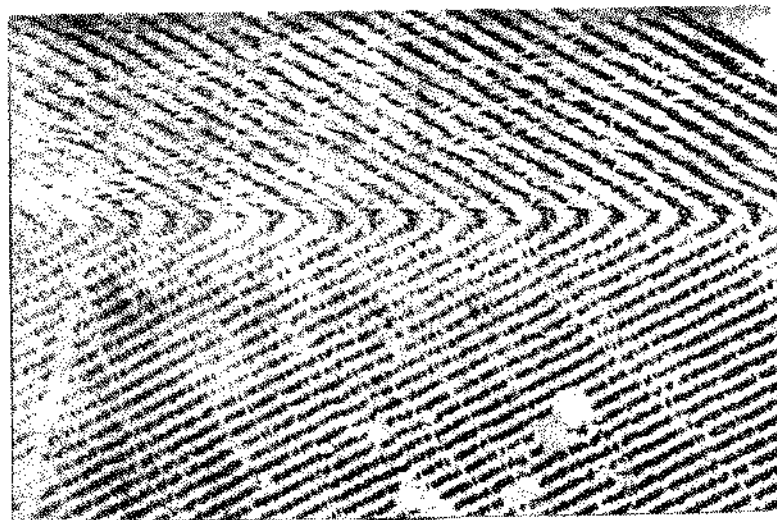


Fig. 5.2 - Figura característica obtida com o equipamento de microscopia interferométrica ("step" obtido por desbaste em ângulo).

De acordo com os dois métodos acima descritos, e usando-os com informações complementares [3, 4, 5], foram determinadas as espessuras dos filmes. A figura 5.3 mostra a tabela com as faixas de espessuras obtidas em função do tipo de substrato utilizado.

TABELA DE ESPESSURA

Tipo de Substrato	Faixa de Espessura (Å)
Lâmina de vidro	1400 — 8300
Alumina "glazed"	1300 — 7900
Alumina "as-fired"	1300 — 4200

OBS.: Estes valores correspondem a várias condições de deposição diferentes, que serão apresentadas mais adiante, neste trabalho.

Fig. 5.3 - Tabela de espessura.

Observe-se a larga faixa de valores de espessura depositados, praticamente de 1000 Å a 1 µm. Procurou-se também trabalhar com filmes de espessura acima de 2000 Å para simplificar o uso dos equipamentos de medição, tornando estas medidas menos críticas.

A densidade dos filmes foi obtida pelo processo indireto de pesagem, onde o substrato era pesado antes e após a deposição. Com o valor da massa do filme obtido, e conhecendo-se geometricamente o volume do filme depositado, temos então o valor da densidade. A balança usada para as pesagens foi o modelo H64 da METTLER Inc. [6]. A figura 5.4 mostra a tabela de densidade em função da pressão parcial de nitrogênio para filmes depositados com 4,0 KV e 5,5 KV.

V_a (KV)	P_{N_2} (Torr)	J mAcm ⁻²	D g/cm ³
4,0	2×10^{-5}	0,25	15.2
4,0	3×10^{-5}	0,25	15.2
4,0	5×10^{-5}	0,25	14.3
4,0	6×10^{-5}	0,25	13.8
4,0	1×10^{-4}	0,25	12.5
4,0	2×10^{-4}	0,25	12.0
4,0	2×10^{-5}	0,37	15.4
4,0	3×10^{-5}	0,37	15.3
4,0	5×10^{-5}	0,37	14.5
4,0	6×10^{-5}	0,37	14.2
4,0	1×10^{-4}	0,37	13.3
5,5	1×10^{-6}	0,22	15.3
5,5	3×10^{-5}	0,22	15.3
5,5	4×10^{-5}	0,22	14.8
5,5	5×10^{-5}	0,22	14.5
5,5	7×10^{-5}	0,22	14.2
5,5	1×10^{-4}	0,22	13.1
5,5	3×10^{-4}	0,22	12.8

V_a (KV) - tensão de "sputtering"

P_{N_2} (Torr) - pressão parcial de nitrogênio

J (mAcm⁻²) - densidade de corrente durante a deposição

D (gcm⁻³) - densidade do material depositado

Fig. 5.4 - Tabela de densidade.

A densidade dos filmes parece diminuir em todos os casos, com o acréscimo da pressão parcial de nitrogênio. Pela tabela também pode-se verificar que aumentando a densidade de corrente durante a deposição, a densidade aumenta e varia menos com o conteúdo de nitrogênio dos filmes. Ainda pela tabela da figura 5.4, podemos observar que nas deposições a uma tensão mais elevada

(5,5 KV), a densidade é mais constante na faixa de pressão parcial de nitrogênio usada. Observou-se também nas outras medidas realizadas, um ligeiro acréscimo na densidade, com o aumento na espessura dos filmes. Estes dados obtidos estão dentro da faixa de valores apresentados na literatura [7, 8, 9].

A aderência do material depositado ao substrato é importante tanto do ponto de vista mecânico, como em relação ao processamento posterior que o filme pode sofrer; manipulação, aquecimento, fotogração, etc. Existem uma série de testes passíveis de serem realizados [10] para a determinação deste parâmetro, mas no entanto a maioria deles é apenas qualitativo e não apresenta dados suficientes para o desenvolvimento de um modelo referente a estes. O método usado para a determinação da aderência dos filmes ao substrato, foi o chamado método da fita adesiva [11,12]. Este consiste em comprimir um pedaço de fita adesiva ao filme e depois retirá-la, verificando a quantidade de material preso à fita. Nas medidas realizadas, a verificação da fita adesiva, depois de retirada do filme, foi feita por inspeção visual direta e também por microscopia óptica. A aderência dos filmes de Tântalo e nitreto de Tântalo, verificados por este processo é ótima, não tendo sido demonstrado em nenhum dos casos a retirada do material pela fita. Este resultado foi verificado para todos os casos típicos de deposição, em ambos os tipos de substratos.

5.3 - Parâmetros Elétricos

5.3.1 - Especificação dos Parâmetros

No processo de caracterização do material depositado, os parâmetros elétricos estudados correspondem aos itens de maior interesse imediato. Isto se deve fundamentalmente ao possível uso futuro destes resultados para a geração de dispositivos com base no Tântalo; através de deposição por "sputtering". Dentro das características elétricas dos filmes, os elementos de maior importância são: a resistividade, o coeficiente de temperatura da resistividade, a resistência pelicular (resistência por quadrado) e o coeficiente Hall. Este último não foi estudado, devido às dificuldades encontradas para a obtenção da aparelhagem necessária. Sabe-se [13], no entanto, por medida de efeito Hall, que a concentração de portadores aumenta com a pressão parcial de nitrogênio até próximo de 30%, e a partir desta faixa os portadores mudam de lacunas para elétrons, e sua concentração diminui.

De acordo com a moderna teoria de eletrônica quântica, a condução elétrica em metais é devida aos elétrons, enquanto que a resistividade elétrica resulta do espalhamento destes elétrons pela rede cristalina. Devido à sua natureza ondulatória, os elétrons podem passar através de uma rede perfeita sem nenhuma atenuação, mas no entanto, nenhuma rede tem este índice de perfeição. Portanto os elétrons sempre sofrem algum espalhamento à medida que se movem pelo sólido, sendo a distância média entre duas colisões chamada de caminho livre médio [14,15]. Mesmo uma rede que não tivesse defeito estrutural, não poderia ser considerada regular, em nenhuma temperatura pois os átomos não são estacionários, mas vibram em torno de posições de equilíbrio. Sendo assim, podemos dizer que a resistência elétrica em metais provém de várias fontes, tais como oscilações térmicas, impurezas, descontinuidade de rede, vacâncias, etc.

A regra de MATTHIESSEN, permite, de uma maneira simplificada, determinar a resistividade de um material como sendo a soma das contribuições individuais da resistividade. Em materiais sob a forma de filmes, a resistividade é melhor determinada através do processo de medida da resistência pelicular. A figura 5.5 simplifica a definição deste parâmetro, bem como a sua interconexão com a resistividade.

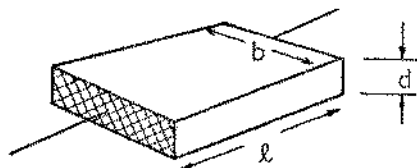


Fig. 5.5 - Esquema usado para definição de resistência pelicular.

d - espessura do filme.

b - largura da amostra.

l - comprimento da amostra.

Pela figura acima, podemos ver que a resistência elétrica da secção do filme apresentado pode ser dada por:

$$R = \rho \frac{l}{d} \frac{l}{b}$$

se fazemos, geometricamente, $l = b$, temos:

$$R = \rho \frac{l}{d} = R_s$$

onde R_s é chamada de resistência pelicular, ou resistência por quadrado no filme. Observe que R_s , assim definido, fica independente do tamanho do quadrado tomado para a medida, dependendo geometricamente apenas da espessura do filme. Conhecida esta, temos:

$$\rho = d R_s$$

Como a resistividade é bastante dependente da temperatura podemos definir o chamado coeficiente de temperatura de resistividade (CTR) como:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

ou em casos lineares:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$$

O CTR é na realidade um dos parâmetros de maior interesse nos filmes para aplicações em eletrônica, pois fundamentalmente ele define a estabilidade do componente perante às condições térmicas de trabalho.

5.3.2 - Equipamentos e Resultados

Os três parâmetros básicos, no estudo das propriedades elétricas dos filmes são: a resistência pelicular, a resistividade e o coeficiente de temperatura da resistividade. Além da determinação de seus valores, procura-se ainda, através do interrelacionamento com as condições de deposição, conseguir um controle sobre eles. Para a determinação dos seus valores, as deposições foram, em sua maioria, realizadas em dois substratos isolados: um deles com uma lamina de vidro usada como máscara mecânica. Esta amostra serviu para as medidas de espessura, testes de quatro pontas [16], medidas metalúrgicas, etc. A segunda amostra constitui de um substrato, ao qual é firmemente presa uma máscara mecânica de aço inox, cuja função era gerar filmes com uma forma geométrica que facilitasse as medidas pelo método de Van der Pauw [17]. A figura 5.6 mostra um conjunto de substratos usados.

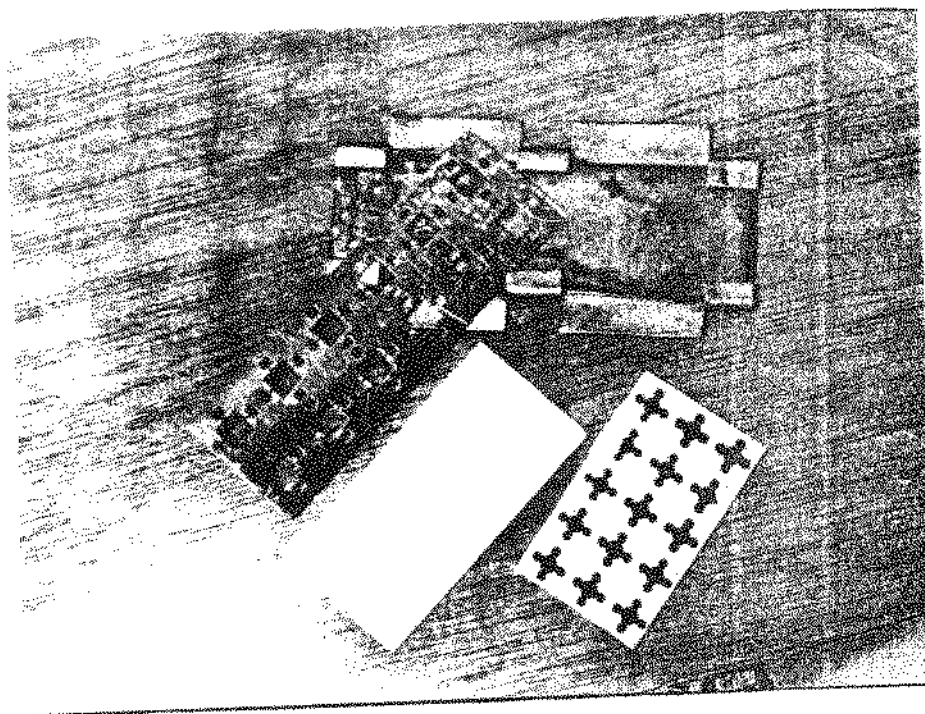


Fig. 5.6 - Conjunto de substratos e máscara usados, indicando um substrato virgem e um com o filme depositado, através da máscara. Este filme é usado nas medidas pelo método de Van der Pauw.

Os valores encontrados foram obtidos seguindo a sequência de medidas abaixo:

- a) Medida de espessura t do filme por um dos métodos já descrito anteriormente.
- b) Medida da resistência pelicular R_s pelo método de quatro pontas e método de Van der Pauw.
- c) Cálculo da resistividade pela aplicação de $\rho = R_s \cdot t$.
- d) Cálculo do coeficiente de temperatura da resistividade, pela observação da variação desta até uma temperatura próxima à do nitrogênio líquido [18].

Para a medida de resistência pelicular, pelo método das quatro pontas, usou-se um equipamento composto de uma base de prova de resistividade da KULICKE AND SOFFA INC., modelo 3007 [19], associado a um miliohmmeter modelo 503 da KEITLEY INSTRUMENTS INC. [20]. Estas medidas foram feitas apenas em temperatura ambiente.

O equipamento usado na medida de R_s pelo método de Van der Pauw e coeficiente de temperatura da resistividade, segue os padrões convencionais do processo. Os componentes básicos são: a) um "dewar", para variação da temperatura de ambiente até nitrogênio líquido; b) uma fonte de corrente com ajuste fino; c) um medidor de tensão e d) um suporte para fixação de amostras.

Os valores da resistência pelicular para o conjunto de filmes depositados está apresentado na figura 5.7, que é uma tabela simplificada dos dados. É interessante observar que estes dados aparecerão mais explícitos, nas análises de resistividade posteriores.

V_a (KV)	I (mA)	t (min)	P_{N_2} (Torr)	R_s Ω/\square
4,0	30	30	1×10^{-5} 5×10^{-5}	95-150
4,0	18	30	1×10^{-5} 5×10^{-5}	17-24
4,0	30	60	1×10^{-5} 4×10^{-4}	70-270
5,5	18	60	1×10^{-5} 3×10^{-4}	3-30

V_a (KV) - tensão de "sputtering"

I (mA) - corrente de deposição

t (min) - tempo de deposição

P_{N_2} (Torr) - pressão parcial de nitrogênio

R_s (Ω/\square) - resistência pelicular

Fig. 5.7 - Tabela R_s .

Observe-se a ampla faixa de valores obtidos de resistência pelicular, em função das diversas condições de deposição.

Ainda durante as medidas de 4 pontas foram feitos testes de uniformidade nos depósitos. Estes testes consistiam em medir o valor da resistência pelicular em toda a extensão do filme. A uniformidade, para toda a extensão da lâmina, foi determinada em 87%, em média, sendo que sobre estes valores não incidiram os fatores de correção geométrica para os pontos nos cantos da lâmina.

Na região central dos filmes depositados, onde o sistema pode ser considerado infinito, a dispersão no valor da resistência pelicular foi da ordem de 2,1%. Isto indica uma uniformidade bastante aceitável, considerando-se as condições de limpeza dos substratos bem como o não tratamento térmico posterior dos filmes.

As medidas de resistividade e coeficiente de temperatura da resistividade foram feitas pelo método de Van der Pauw, com o equipamento acima descrito. Durante este processo procurou-se não somente determinar os valores dos parâmetros, mas também relacioná-los com as principais características das deposições. Para a simplificação da análise, os resultados foram divididos em dois grandes grupos: o primeiro com filmes depositados com uma tensão de "sputtering" de 4,0 KV e o segundo com uma tensão de 5,5 KV.

A figura 5.8 mostra o gráfico de resistividade (ρ) e coeficiente de temperatura de resistividade (CTR) em função da pressão parcial de nitrogênio usada. As amostras neste caso foram depositadas com uma tensão de 4,0 KV, uma corrente de 30 mA, uma pressão final de argônio de 30×10^{-3} Torr, tempos de deposição variando entre 30 e 60 minutos, e uma temperatura de substrato, não controlada da ordem de 120°C . Para simplicidade da análise a espessura dos filmes foi padronizada em 1000 Å.

Como a medida de pressão parcial de nitrogênio depende do método de medida e do sistema, e como a maioria dos trabalhos publicados, usados na análise não utilizam diretamente estes parâmetros, a figura 5.9 mostra o gráfico de $\Delta\rho/\Delta T$ em função de ρ , para as mesmas amostras.

A característica geral destes filmes parece ser um acréscimo "semi linear" da resistividade com a pressão parcial de nitrogênio. No entanto observa-se que o coeficiente de temperatura da resistividade mantém-se, praticamente durante todo o espectro, em torno do valor de $-200 \text{ ppm } ^{\circ}\text{C}^{-1}$.

A figura 5.10 mostra o segundo conjunto de dados obtidos, nas deposições em que se usou uma voltagem de trabalho de 5,5 KV. As outras condições de deposição foram: corrente de 18 mA, pressão de trabalho 15×10^{-3} Torr e temperatura de aquecimento de substrato de 230°C .

Pelas mesmas razões já descritas anteriormente, a figura 5.11 apresenta o gráfico de $\Delta\rho/\Delta T$ em função de ρ , para as mesmas amostras da figura 5.12.

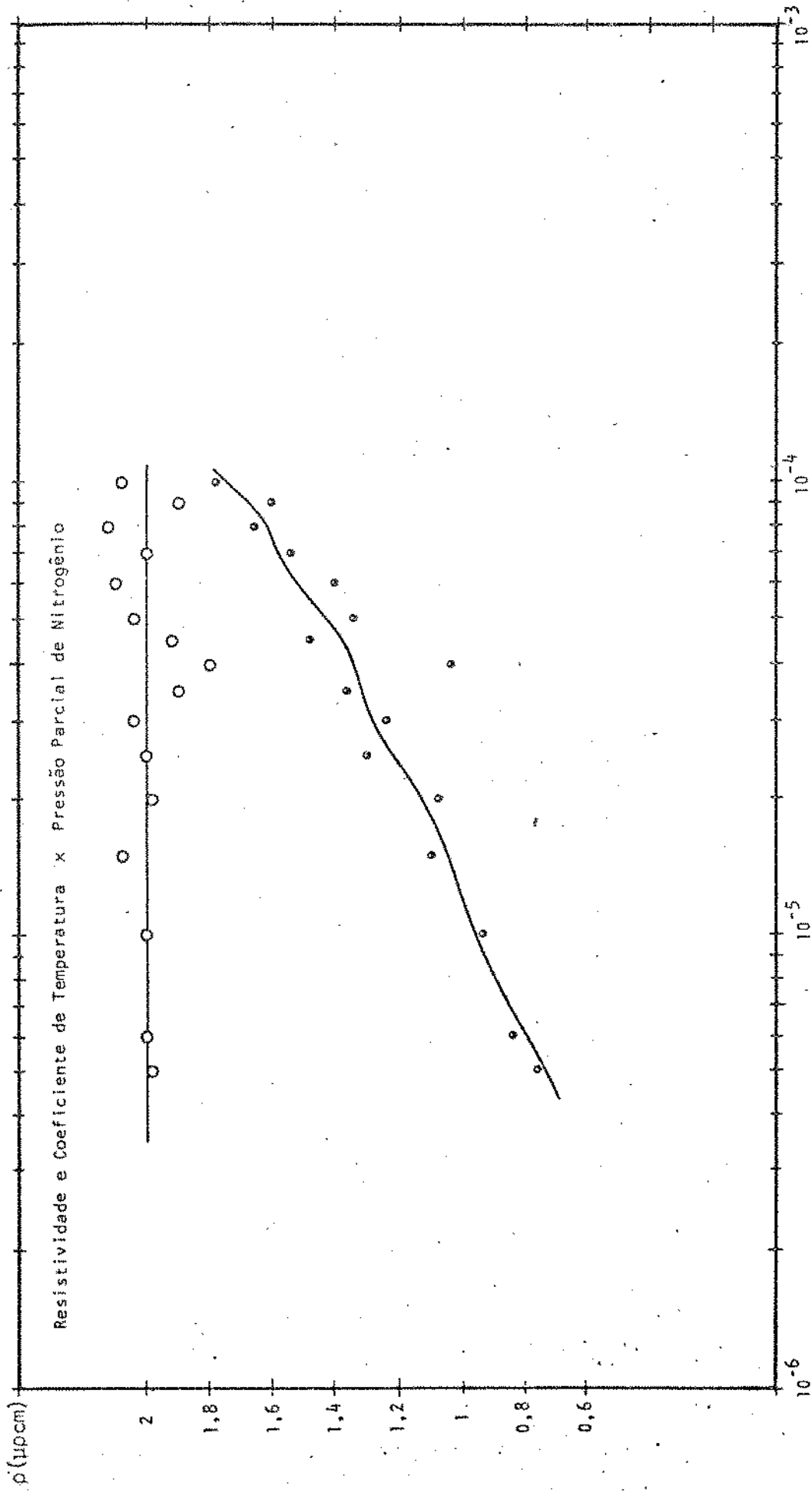


Fig. 5.8 - Resistividade e coeficiente de temperatura em função da pressão parcial de Nitrogênio. P_{N_2} (Torr).
 Filmes depositados com uma tensão de 4,0 KV.

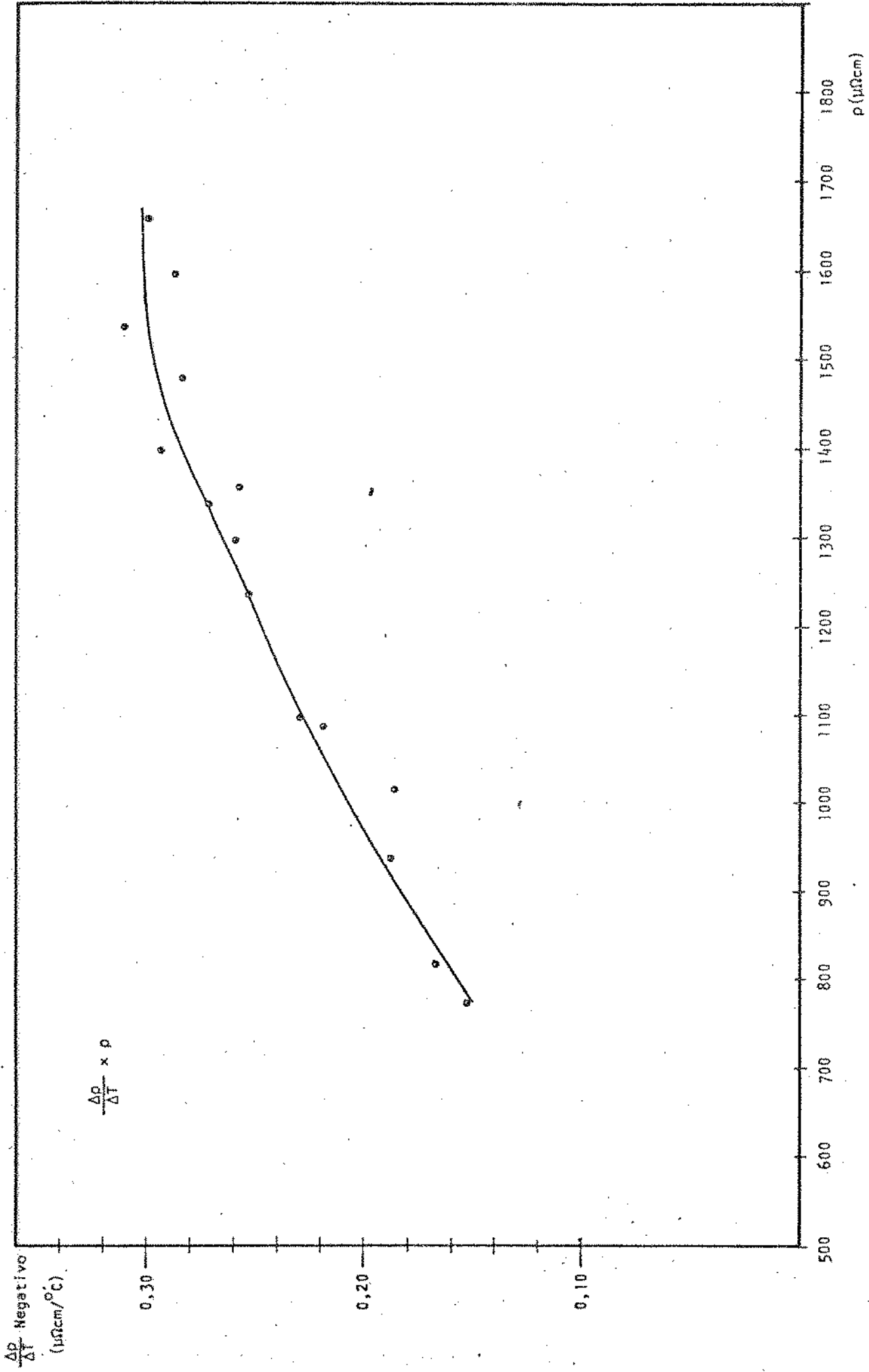


Fig. 5.9 - Variação da resistividade com a temperatura em função da resistividade. Filmes depositados com uma tensão de 4,0 KV.

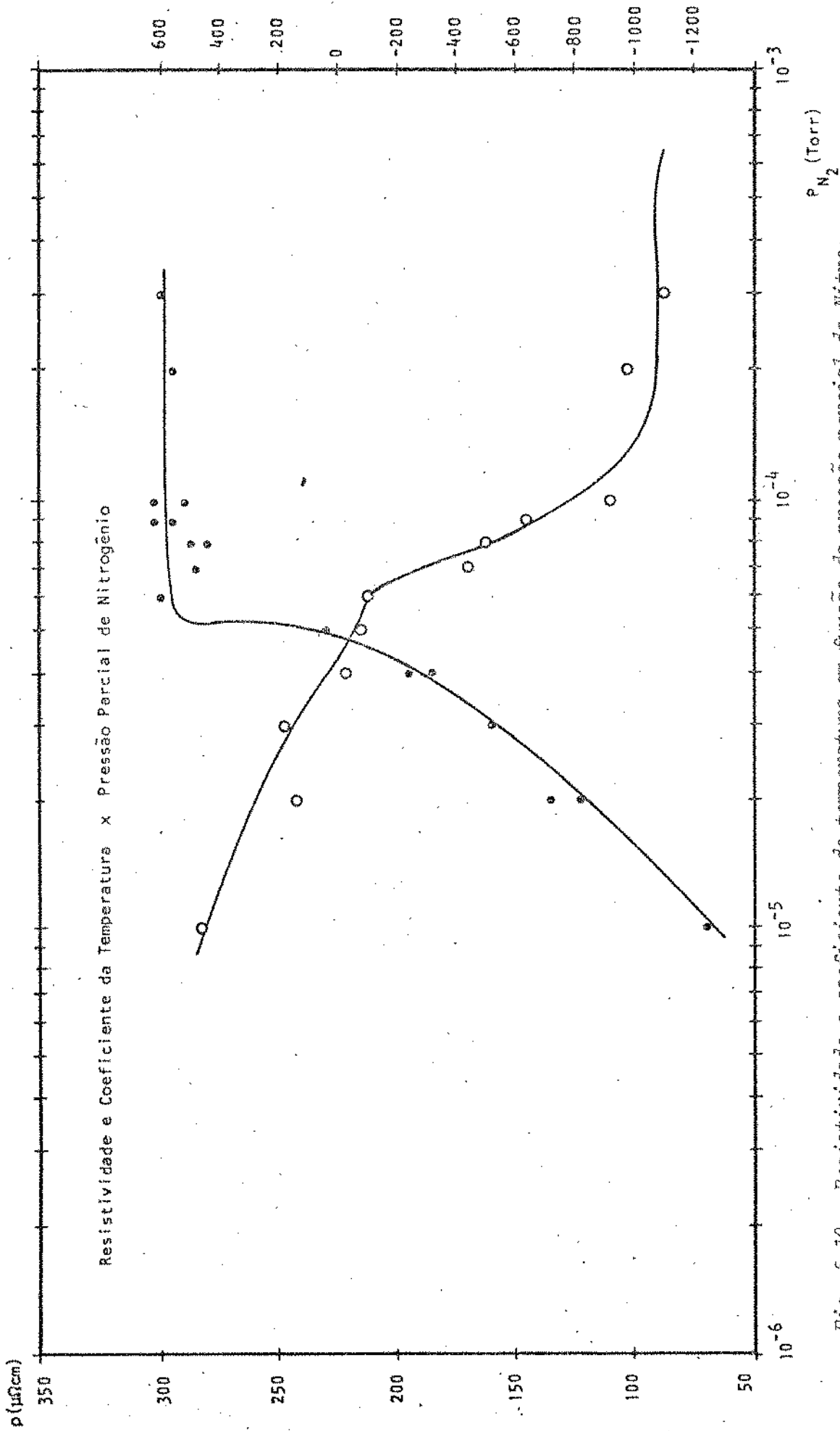


Fig. 5.10 - Resistividade e coeficiente de temperatura em função da pressão parcial de Nitrogênio. Filmes depositados com uma tensão de 5,5 kV.

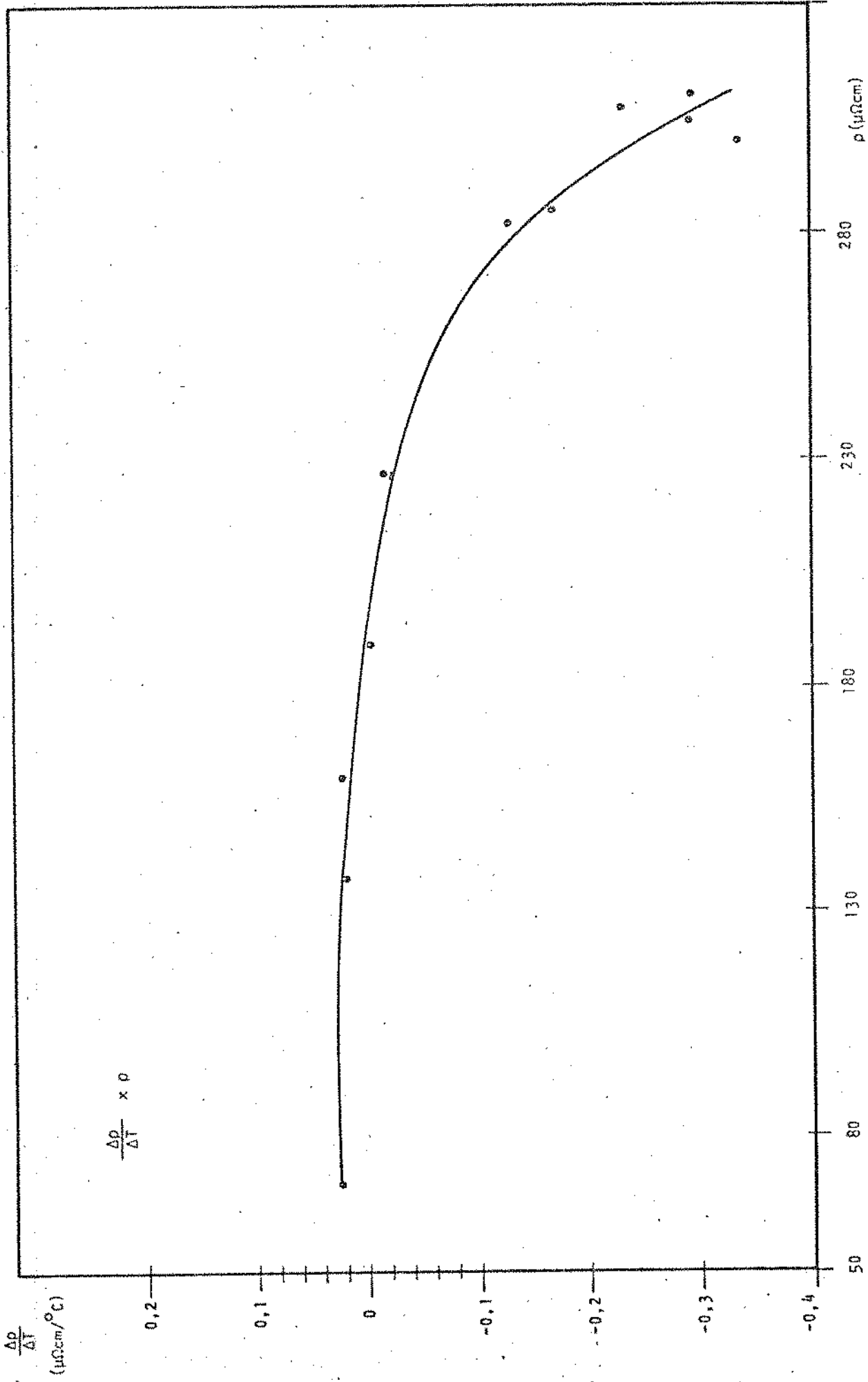


Fig. 5.11 - Variação da resistividade com a temperatura em função da resistividade. Filmes depositados com uma tensão de 5,5 KV.

Observe-se agora, as mudanças nas características da resistividade e coeficiente de temperatura desta, comparativamente aos dados apresentados nas figuras 5.8 e 5.9. Nestes filmes a resistividade e o coeficiente de temperatura se comportam como era esperado [21,22]. A resistividade aumenta com o acréscimo do conteúdo de nitrogênio, atingindo um ponto de semi-saturação ("plateau") onde passa a se manter praticamente constante.

5.4 - Análise dos Resultados

Os resultados encontrados na literatura [23], e que tomamos como base para o desenvolvimento do trabalho de deposição dos filmes de Tântalo e nitreto de Tântalo, são bastante diversificados e principalmente dependentes das características das deposições. No entanto, de uma maneira geral, o comportamento mais comum da resistividade e coeficiente de temperatura da resistência para estes filmes pode ser caracterizado pelo gráfico apresentado na figura 5.12 [24].

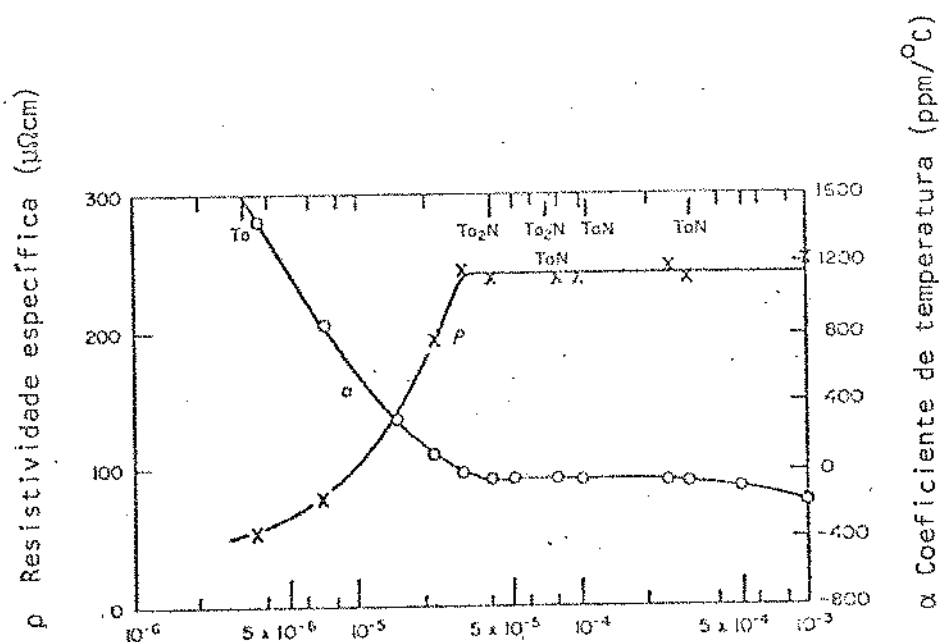


Fig. 5.12 - Comportamento característico dos filmes de Ta_xN_y , resistividade e coeficiente de temperatura, para diversas pressões parciais de Nitrogênio. Este comportamento representa o padrão para filmes a serem utilizados para fabricação de componentes eletrônicos.

Baseados neste gráfico, que na realidade representa um consenso entre os diversos valores publicados, podemos distinguir nos resultados apresentados nas figuras 5.8 , 5.9 , 5.10 e 5.11, do ítem anterior, a existência de dois tipos de filmes. O primeiro tipo (figuras 5.10 e 5.11), representando os filmes depositados com uma tensão de 4 KV, e o segundo conjunto de filmes (figuras 5.10 e 5.11), representando as deposições com uma tensão mais elevada de 5,5KV. As análises dos resultados obtidos, serão feitas levando em consideração este fato, e procurar-se-á, para maior simplificação, destacar em ítems os pontos de maior importância.

5.4.1 - Forma Geral das Curvas

Comparando as curvas das figuras 5.8 , 5.10, e 5.12 podemos notar claramente que os filmes depositados com uma tensão de 4 KV (figura 5.8) têm um comportamento bastante diferente do padrão. De uma maneira geral a resistividade é uma ordem de grandeza maior para estes filmes e aparenta aumentar seu valor continuamente, com o acréscimo do conteúdo de nitrogênio dos filmes. Já o CTR, para estas amostras apresenta-se com um valor básico de $-200 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$, oscilando um pouco na faixa de pressão de nitrogênio de 3×10^{-5} Torr até 1×10^{-4} Torr. Este comportamento, no entanto, não é de todo estranho, já tendo aparecido nos trabalhos de COYNE e TAUBER [25], GULDNER e BROWN [26], KRICKORIAN e SNEED [27], etc. A explicação encontrada para este efeito é baseada na formação de uma estrutura metalúrgica porosa, com um espaçamento médio entre os grãos metálicos da ordem de 40 a 50 Å. Esta estrutura daria origem a um caminho "estreito e tortuoso" para a corrente, com o conseqüente valor elevado de resistividade. Observe-se, ainda na figura 5.8 , a larga dispersão nos valores da resistividade, o que indica uma maior dificuldade no controle do processo.

Comparando-se agora, a figura 5.10 e 5.12, podemos observar que suas formas gerais são bastante semelhantes. Isto pode indicar que os filmes depositados com 5,5 KV, têm um comportamento dentro dos padrões esperados. No entanto, dois fatos devem ser ressaltados; o primeiro diz respeito ao nível do "plateau", que nos casos dos filmes depositados vale $300 \mu\Omega\text{cm}$ ao invés de $250 \mu\Omega\text{cm}$ esperado. Este resultado também encontrado no trabalho de BERRY et al [28], pode ser em parte explicado por não terem os filmes sofrido qualquer tipo de tratamento térmico posterior à deposição.

O segundo ponto de importância diz respeito à variação do CTR na

curva da figura 5.10, que apesar de apresentar regiões onde este se encontra muito próximo de zero, a sua região de saturação se encontra por volta de $-1000 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$. Mais uma vez nos parece que um dos fatores preponderantes para esta diferença foi a não realização do "annealing" posterior à deposição. No entanto, pelas diversas medidas realizadas, verificamos que é possível obter e repetir filmes de nitreto de Tântalo com resistividade da ordem de $300 \mu\Omega\text{cm}$ e CTR de -50 a $-100 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$.

5.4.2 - Dependência com a Voltagem

A tensão utilizada, talvez seja o parâmetro da deposição mais preponderante para a caracterização dos dois tipos de filmes obtidos. Nas deposições em que o "sputtering" foi feito com uma tensão de 4 KV, os valores de resistividade encontrados foram sempre altos, de uma a três décadas do valor padrão. De uma maneira geral, o seu controle com o conteúdo de nitrogênio não esteve bem definido. Também o coeficiente de temperatura não se alterava com a variação na pressão parcial de nitrogênio. Já os filmes depositados com 5,5 KV tiveram um comportamento bastante diferenciado, como visto nos gráficos das figuras 5.8, 5.10 e 5.12.

5.4.3 - Dependência da Densidade de Corrente

A densidade de corrente usada na deposição não parece um fator de maior relevância nas características elétricas dos filmes. Observa-se que, nos filmes depositados com 4,0 KV, à medida que a densidade de corrente diminui, os valores nas faixas de resistividade obtidas, diminuem, sem no entanto modificar o comportamento geral com o conteúdo de nitrogênio.

A figura 5.13 apresenta uma tabela simplificada da variação de resistividade com a densidade de corrente.

Observe que apesar da ligeira variação da resistividade com a densidade de corrente, o coeficiente de temperatura da resistividade mantém-se dentro do valor de $-200 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$.

V_a (KV)	J (mAcm^{-2})	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	CTR ($\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$)
4,0	0,37	950-1500	100-270
4,0	0,222	430-950	172-258
4,0	0,185	101-200	103-200

V_a (KV) - tensão de "sputtering"

J (mAcm^{-2}) - densidade de corrente durante a deposição

ρ ($\mu\Omega\text{cm}$) - resistividade dos filmes

CTR ($\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$) - coeficiente de temperatura da resistividade.

OBS.: Valores para filmes com espessura padronizada em 1000 Å.

Fig. 5.13 - Tabela $\rho \times J$.

5.4.4 - Dependência com a Taxa de Deposição

Os diversos valores de taxa de deposição usados não chegam a alterar as características elétricas dos filmes. O que se observa é que com a redução na taxa de deposição a resistividade parece diminuir, sem alterar o comportamento geral da dependência do conteúdo de nitrogênio dos filmes. Mais uma vez o coeficiente de temperatura da resistividade não é alterado pela variação nos valores das taxas de deposição. A figura 5.14 mostra uma tabela para os filmes depositados com 4,0 KV, onde é ilustrado o comportamento com a taxa de deposição.

V_a (KV)	$R \text{ \AA}/\text{min}$	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	CTR ($\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$)
4,0	104	950-1500	100-260
4,0	62	430-950	172-230
4,0	51	200-1100	103-198
4,0	65	720-1370	197-285

V_a (KV) - tensão de "sputtering"

$R(\text{\AA}/\text{min})$ - Taxa de deposição

$\rho(\mu\Omega\text{cm})$ - resistividade dos filmes

CTR ($\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$) - coeficiente de temperatura da resistividade

OBS.: valores para filmes com espessura padronizada em 1000 \AA

5.4.5 - Dependência com a Espessura

Não se observou nenhuma variação mais acentuada dos parâmetros elétricos com a espessura dos filmes depositados.

5.4.6 - Dependência com a Pressão de Argônio

Também neste caso a resistividade e o coeficiente de temperatura da resistividade, parecem não ser diretamente afetados. No entanto não se trabalhou com pressões maiores que 40×10^{-3} Torr de Argônio.

5.4.7 - Dependência do Substrato

Foram usados principalmente dois tipos de substratos; vidro e alumina vitrificada. Não se observou nenhuma modificação nas características elétricas dos filmes para substratos diferentes. Chamamos atenção mais uma vez, ter sido a limpeza dos substratos um dos pontos críticos do trabalho, exatamente pela impossibilidade de realizá-la a contento.

5.4.8 - Dependência com a Temperatura do Substrato

O aquecimento ou não do substrato parece não afetar diretamente as características elétricas do filme. Trabalhando-se até uma temperatura máxima de 300°C , o efeito esperado foi apenas de se obter uma limpeza adicional em vácuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- | 1 | - GERSTEMBERG, D. e MAYER, E.H. "Investigation of Thin Tantalum Films"
Trans. 10th. Natl. Vac. Symposium, 1963, New York, The MacMillan
Company, pag. 434, 1964.
- | 2 | - TOLANSKY, S. *Multiple beam interferometry of surface and films*.
Oxford University Press, London 1948.
- | 3 | - MICROSCÓPIO INTERFEROMÉTRICO, Catálogo ERNST LEITZ GMBH WETZLAR
nº 520-39R.
- | 4 | - FLINT, P.S.; SCHWARTZ, B. e SCHWARTZ, N. (eds.) *Measurements techniques
for thin films*. The Electrochemical Society, New York, 1961.
- | 5 | - WATERHOUSE, N. *Proc. 22nd Electronic Components Conf.* pag. 58, 1972.
- | 6 | - BROWN, R. "Measurements techniques for thin films" *Electrochem.
Soc. Publ.* pag. 173, 1967.
- | 7 | - WILLMOTT, D.J. *J. Appl. Phys.* 43, 4865, 1972.
- | 8 | - CATÁLOGO METTLER Balança de Precisão H64 nº 0.5/1073/111.
- | 9 | - COYNE, H.J.; TAUBER, R.N. *J. Appl. Phys.* 39, 5585, 1968.
- | 10 | - MAISSEL, L.I. e GLAND, R. (eds.) *Handbook of thin film technology*.
McGraw Hill Book Company, New York, pag. 12-5, 1970.
- | 11 | - BELSER, R.S. e HICKLIN, W.H. *Rev. Sci. Instr.* 27, 293, 1975.
- | 12 | - HAGSTRUM, H.D. e D'AMICO, C. *J. Appl. Phys.* 31, 715, 1960.
- | 13 | - WATERHOUSE, N.; WILLOX, P.S. e WILLMOTT, D.J. *J. Appl. Phys.* 42, 5649
1972.

- [14] - BLATT, J.F. *Physics of electronic conduction in solids.* McGraw Hill Book Co., 1968, New York.
- [15] - MOTT, N.F. e JONES, H. *The teory of the properties of metals and alloys.* Douer Publications Inc., New York, 1958.
- [16] - VALDES, L.B. *Proc. IRE* 42, 420, 1954.
- [17] - VAN DER PAUW, L.J. *Phillips Tech. Rev.* 20, 220, 1959.
- [18] - GERSTEMBERG, D. e CALBICK, C.J. *J. Appl. Phys.* 35, 542, 1964.
- [19] - MAISSEL, L.I. e SCHAIBLE, P.M. *J. Appl. Phys.* 36, 237, 1965.
- [20] - LIVERMORE, F.C.; WILCOX, P.S. e WESTWOOD, W.D. *J. Vac. Science and Technology* 8, 155, 1971.
- [21] - CATÁLOGO DA "KULICKE AND SOFFA INC." Resistivity Probe Base, Model 3007, 1973.
- [22] - INSTRUCTIONS MANUAL, MILLIOHMMETER MOD. 503, Keitley Instruments Inc.
- [23] - WESTWOOD, W.D.; WATERHOUSE, N. e WILCOX, P.S. (eds.) *Tantalum thin films.* Academic Press New York, 1975.
- [24] - GERSTEMBERG, D.; MAYER, E.H. *Proc. Electron Components Conf.* 57, 1962.
- [25] - COYNE, H.J. e TAUBER, R.N. *J. Appl. Phys.* 39, 5585, 1968.
- [26] - GULDNER, W.G. e BROWN, R. "Measurements techniques for thin films" *Eletrochem. Soc. Publ.* pag. 82, 1967.
- [27] - KRIKORIAN, E. e SNEED, R.J. *J. Appl. Phys.* 37, 3674, 1966.
- [28] - BERRY, R.W.; JACKSON, W.H.; PARISI, G.I. e SCHAFER, A.H. *Prod. Electron Comp. Conf.* pag. 86, 1964.

CONCLUSÃO

O trabalho realizado permite afirmar, como principal conclusão, que é possível, hoje no Brasil, desenvolver equipamentos bastante sofisticados como o sistema de "sputtering". O índice de nacionalização de todo o processo, referente à atividade, estaria hoje por volta de 80% a 90%, nos parecendo que, num futuro próximo este índice atinja a casa ideal de 100%. O sistema desenvolvido mostrou operar dentro das especificações, quer sob o ponto de vista de projeto e construção, quer em relação à repetibilidade do processo, quer em relação à flexibilidade para adaptações de novas técnicas.

O trabalho com filmes com base no Tantalato foi realizado para a caracterização do equipamento. Os resultados obtidos permitem afirmar que os fundamentos da técnica de "sputtering" D.C., e D.C. reativo, foram implantados, e que estas técnicas aplicadas à obtenção controlada de filmes de TaN apresentaram resultados satisfatórios. Com o processo desenvolvido, é possível a obtenção de filmes com as especificações necessárias para seu uso na construção de componentes eletrônicos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Dentro da continuidade natural do trabalho desenvolvido, vários pontos restam ainda a serem atacados. Na estrutura da tecnologia do Tântalo é necessário estabelecer um modelo mais extenso quanto ao relacionamento entre as condições de deposição e o comportamento diferencial na condução eletrônica dos filmes. É necessário ainda estabelecer o processo controlado da obtenção das fases Óxido de Tântalo.

O equipamento de deposição deve ser ainda complementado com a adaptação de fonte de tensão em rádio-frequência, e os consequentes acessórios necessários à sua utilização. Como implantação para o processo de deposição por "sputtering" com R.F., sugere-se o trabalho com alvos de Silício, visando inicialmente a obtenção de filmes de óxidos, nitretos e silício policristalino.