

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
SETOR DE MATERIAIS E PROCESSOS

DESENVOLVIMENTO E OPERAÇÃO DE UM REATOR PARA A
DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO PURO A PARTIR DE TRICLOROSILANO

José Angelo Rodrigues Gregolin

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS.

- CAMPINAS -
1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Aos Professores *Dr. Maurício Prates de Campos Filho* e *Dr. Trevor William Clyne*, pela orientação e confiança na realização deste trabalho.

Ao Professor *Dr. Emmanuel Mooser* (Escola Politécnica de Lausanne, Suíça), a mais sincera gratidão pelos ensinamentos e incentivos no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Professor *Dr. Adnei Melges de Andrade* (Laboratório de Microeletrônica, USP, São Paulo), pelo intercâmbio de informações, cessão de materiais e colaboração nas realizações experimentais.

Ao colega *José Wilson C. Carvalho*, cooperador constante e aos demais colegas pesquisadores do Projeto MGE, pela colaboração e sugestões.

Aos colegas dos Laboratórios do Setor de Materiais e Processos e Projeto MGE, da parte Administrativa do Projeto MGE e da Secretaria do Departamento de Engenharia Mecânica, pelo apoio e dedicação.

A todos aqueles que contribuíram para a elaboração deste trabalho, o meu muito obrigado.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À TELEBRÁS S/A - Telecomunicações Brasileiras S.A., pela confiança e suporte financeiro, que possibilitaram a realização desta pesquisa dentro do Projeto MGE (Materiais de Grau Eletrônico).

Í N D I C E

| | <u>PAG.</u> |
|--|-------------|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO | 1 |
| I.1 - Materiais de Grau Eletrônico | 1 |
| I.2 - O Silício e suas Aplicações | 3 |
| I.3 - Produção e Purificação de Silício | 4 |
| I.4 - Objetivos deste Trabalho | 12 |
| TABELAS DO CAPÍTULO I | 13 |
| FIGURAS DO CAPÍTULO I | 20 |
| | |
| CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TERMOQUÍMICOS DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO | 31 |
| II.1 - Reações do Sistema Si-Cl-H | 31 |
| II.2 - Seleção das Variáveis Termodinâmicas do Processo | 33 |
| II.3 - Comportamento Termodinâmico do Sistema Si-Cl-H | 38 |
| II.4 - Fatores Cinéticos do Processo | 41 |
| II.5 - Modelos para a Análise da Cinética do Processo | 43 |
| II.6 - Balanço de Massa do Sistema Si-Cl-H no Equilíbrio | 54 |
| II.7 - Propriedades Físicas do Sistema Si-Cl-H | 55 |
| II.8 - Balanço de Calor no Processo | 56 |
| TABELAS DO CAPÍTULO II | 60 |
| FIGURAS DO CAPÍTULO II | 68 |
| | |
| CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 75 |
| III.1 - Materiais Utilizados | 75 |
| III.2 - Instalações de Infraestrutura | 76 |
| III.3 - Sistema de Deposição de Silício | 77 |
| III.4 - Operação do Sistema de Deposição | 80 |
| III.5 - Técnicas de Medida e Análise | 83 |
| TABELAS DO CAPÍTULO III | 90 |
| FIGURAS DO CAPÍTULO III | 93 |

| | <u>PAG.</u> |
|--|-------------|
| CAPÍTULO IV - RESULTADOS OBTIDOS | 110 |
| IV.1 - Montagem e Características de Crescimento do Substrato | 110 |
| IV.2 - Características do Aquecimento do Reator ... | 111 |
| IV.3 - Características Operacionais do Sistema de Alimentação de Reagentes | 112 |
| IV.4 - Formação de Compostos Sólidos no Reator | 113 |
| IV.5 - Características Operacionais do Sistema de Tratamento e Eliminação de Subprodutos .. | 113 |
| IV.6 - Tratamento dos Resultados Experimentais de Deposição de Silício | 114 |
| IV.7 - Influência do Diâmetro do Substrato no Processo de Deposição | 115 |
| IV.8 - Influência da Temperatura no Processo de Deposição | 117 |
| IV.9 - Influência da Concentração de Triclorosilano no Processo de Deposição | 117 |
| IV.10 - Caracterização do Silício Produzido | 118 |
| TABELAS DO CAPÍTULO IV | 120 |
| FIGURAS DO CAPÍTULO IV | 125 |
| | |
| CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 151 |
| V.1 - Características do Reator de Deposição | 151 |
| V.2 - Características do Sistema de Aquecimento | 160 |
| V.3 - Características do Sistema de Alimentação de Reagentes | 161 |
| V.4 - Características do Sistema de Tratamento e Recuperação de Subprodutos | 163 |
| V.5 - Características do Silício Produzido | 164 |
| V.6 - Condições Viáveis para o Desenvolvimento do Processo em Escala Piloto | 167 |
| TABELAS DO CAPÍTULO V | 168 |
| FIGURAS DO CAPÍTULO V | 174 |

| | <u>PAG.</u> |
|--|-------------|
| CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES | 189 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 191 |
| SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 200 |
| APÊNDICES | 201 |

DESENVOLVIMENTO E OPERAÇÃO DE UM REATOR PARA A
DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO PURO A PARTIR DE TRICLOROSILANO

RESUMO

Este trabalho apresenta a pesquisa realizada durante 1977 a 1979, do processo de deposição de Silício policristalino a partir de Triclorosilano e Hidrogênio. Este processo se constitui numa das etapas fundamentais da moderna tecnologia de produção do Silício com pureza de grau eletrônico.

A análise experimental do processo envolveu o projeto e construção dos equipamentos para permitir a deposição de Si e simultaneamente investigar a influência de diversos parâmetros, como a temperatura e composição dos gases sobre o processo de deposição. Pode-se salientar os seguintes componentes do sistema experimental utilizado:

- reator tubular de deposição
- controle semiautomático de temperatura
- controle manual da alimentação de reagentes (SiHCl₃ e H₂)
- tratamento e eliminação dos subprodutos.

Os equipamentos individuais, bem como o sistema completo apresentaram um desempenho muito satisfatório e as condições operacionais típicas foram as seguintes:

- temperatura de reação: 1090°C
- consumo de energia
por grama de Si : 0,66 kWh/g
- alimentação de SiHCl₃
por cm³ de H₂ : 1,0 x 10⁻⁶ moles/cm³
- vazão de H₂ : 133 cm³/s

Estes valores permitiram uma taxa de deposição de Silício de

$$D = 7,0 \times 10^{-4} \text{ g/s}$$

e um rendimento da reação $\left(\frac{\text{moles de Si depositado}}{\text{moles de SiHCl}_3 \text{ alimentado}} \times 100\% \right)$

$$\alpha = 19\%$$

O Silício obtido foi tipo p, provavelmente devido à presença de Boro, com uma resistividade de 1,9 ohm.cm .

Investigou-se a influência da temperatura e composição dos gases sobre a taxa de deposição e rendimento da reação, e os resultados foram analisados em termos do comportamento termodinâmico do sistema Si-H-Cl e dos modelos cinéticos propostos por Laskafeld & Rosnov [56] e Bawa, Goodman & Truitt [57].

O balanço de calor no reator para condições representativas utilizadas, mostrou que a dissipação é essencialmente devido às perdas por radiação e convecção enquanto que somente uma parte insignificante de calor é consumida pela própria reação.

A partir dessa análise experimental e comparação com trabalhos similares descritos na literatura, propõe-se procedimentos para o aprimoramento do projeto e otimização operacional dos equipamentos, sugerindo-se condições viáveis para o desenvolvimento do

DEVELOPMENT AND OPERATION OF A REACTOR FOR THE
DEPOSITION OF HIGH PURITY SILICON FROM TRICHLOROSILANE

ABSTRACT

The present report covers work carried out from 1977 to 1979 on the deposition of polycrystalline Silicon by reduction of Trichlorosilane (SiHCl_3). This process represents one of the fundamentals steps in modern Silicon technology towards producing electronic grade, i.e. high purity Silicon.

Experimental equipment was designed and constructed to deposit Si from SiHCl_3 and simultaneously to analyse the influence upon deposition of such parameters as temperature and gas composition. Among the components of the equipment one can distinguish between

- the tubular deposition reactor,
- the semiautomatic temperature control,
- the manual control of the reaction components (H_2 , SiHCl_3) and
- the treatment of reaction waste and by-products.

Perform of each component as well as of the complete equipment was very satisfactory. Typical operation data were:

- reaction temperature: 1090°C
- energy consumption per
gram of deposited Si: 0,66 kWh/g
- SiHCl_3 per cm^3 of H_2
fed into reactor : $1,0 \times 10^{-6}$ moles/ cm^3
- H_2 flow : 133 cm^3/s

These values resulted in a deposition rate of

$$D = 7,0 \times 10^{-4} \text{ g/s}$$

and a yield $\left(\frac{\text{moles of Si deposited}}{\text{moles of SiHCl}_3 \text{ fed into reactor}} \times 100 \% \right)$

$$\alpha = 19\%$$

The resulting polycrystalline Silicon was p-type, probably because of its Boron content, with a resistivity of 1,9 ohm.cm.

The influence upon deposition rate and yield of reaction of temperature and gas-composition was investigated and the results were analysed in terms of the thermodynamic data of the system Si-H-Cl and of the kinetic reaction models proposed by Laskafeld and Rosnov [56] and Bawa, Goodman and Truitt [57].

The heat balance for a set of representative working conditions shows that dissipation is essentially due to radiation and convection losses. Only an insignificant part of the heat is consumed in the reaction itself.

Together with a critical review of similar experiments described in the literature the present work allows us to formulate a series of propositions for the construction of a pilot reactor for high purity Silicon deposition and its optimum operation conditions.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - Materiais de Grau Eletrônico

A tecnologia eletrônica, durante as últimas décadas, desenvolveu-se de uma forma surpreendente e se transformou num poderoso fator econômico e de desenvolvimento para os países industrializados. Um aspecto relevante desta sofisticada tecnologia é a problemática dos materiais envolvidos na fabricação dos componentes e dispositivos, especialmente os materiais com pureza de grau eletrônico. Entende-se como Materiais de Grau Eletrônico (MGE) os materiais que apresentam uma pureza elevada ($> 99,9999\%$) e normalmente estão envolvidos diretamente na confecção de componentes e dispositivos eletrônicos, ou indiretamente pela participação nos processos como reagentes e algumas vezes na construção de equipamentos.

Estes materiais possuem uma grande importância econômica e estratégica [1] pois representam a base de toda a produção e manutenção dos sistemas e equipamentos eletrônicos, óticos, magnéticos, destinados aos mais variados campos de aplicação (Fig. I.1). Os MGE fundamentais são: os semicondutores elementares (Si, Ge, Se e Te) e ligas com propriedades semicondutoras (GaP, GaAs, InSb, CdS, PbS, etc), que são utilizados diretamente na confecção dos dispositivos eletrônicos e ótico-eletrônicos; metais e semimetais (B, Al, Au, Sn, P, As, etc) que são utilizados como dopantes na obtenção das propriedades finais dos dispositivos; cerâmicos especialmente SiO_2 e Al_2O_3 , na utilização como substratos; além de gases (H_2 , Ar, N_2 , etc) e líquidos (SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_4 , etc) que são usados como reagentes e atmosferas inertes.

Além dos MGE, inúmeros materiais possuem aplicação na indústria eletrônica, como os metais utilizados em contatos, interconexões, supercondução; cerâmicos, óxidos e outros compostos como isolantes, dispositivos óticos; polímeros para o encapsulamento de componentes, etc, além da participação destes tipos de materiais na construção de equipamentos de fabricação. A Fig. I.2 apresenta de uma forma geral os materiais utilizados na indústria eletrônica. Os requisitos essenciais para cada material baseiam-se na necessidade de reprodutibilidade das suas propriedades e precisão dos processos envolvidos na fabricação dos produtos eletrônicos.

Ultra pureza é uma especificação essencial para os materiais utilizados diretamente na fabricação dos componentes e dispositivos. O Silício, para certas aplicações, deve possuir nível de impurezas máximo da ordem de partes por bilhão de átomos, para permitir o controle de seu processamento. Os gases e reagentes envolvidos nos processos devem ser ultrapuros para evitar contaminações. Os materiais de construção dos equipamentos não podem contaminar as matérias primas processadas, enquanto que materiais para o encapsulamento devem resistir a diferentes solicitações térmicas, mecânicas e químicas, para evitar a deterioração dos dispositivos.

A capacidade de produção dos componentes e dispositivos está intimamente associada com a tecnologia de preparação dos MGE. Em muitos ramos da indústria eletrônica só foi possível o desenvolvimento dos produtos finais após a descoberta de novos métodos de preparação dos MGE. O efeito transistor foi descoberto na década de 40, mas sua aplicação ficou economicamente viável apenas com o desenvolvimento dos processos de fusão zonal e puxamento Czochralski, na década de 50.

A origem da tecnologia dos semicondutores deu-se com a obtenção do Germânio com alta pureza na década de 40. Depois, o Silício despontou como um semiconductor mais promissor, principalmente devido à maior banda proibida de energia (1,1 e V comparado com 0,7 para o Ge), tendo entre outras vantagens menor sensibilidade às flutuações térmicas [2].

Com a produção de um retificador de Silício e a descoberta do efeito transistor induziu-se à pesquisa de novas técnicas de produção de cristais altamente puros e com baixos níveis de defeitos [3], desenvolvendo-se os processos de puxamento Czochralski [4] e fusão zonal flutuante [5], que permitiram a produção de monocristais de Silício. Paralelamente, a necessidade de matérias primas extremamente puras trouxe uma pesquisa exaustiva na purificação de Silício, iniciada com o método de redução de tetracloreto de Silício (SiCl_4) com Zinco [6] e que culminou com o processo de deposição a partir de Triclorosilano (SiHCl_3) e Hidrogênio (processo Siemens-C) [7], durante os anos 50.

O desenvolvimento das técnicas de preparação e purificação de Silício, bem como da tecnologia de processamento baseada no sistema Silício/Óxido (máscaras, passivação, isolamento), con-

tribuíram para uma verdadeira revolução dos conceitos e sistemas eletrônicos [2]. A Fig. I.3 apresenta um fluxograma das diversas etapas de processamento envolvidas na preparação de um dispositivo eletrônico à base de Silício [8].

A partir da década de 60, o Silício então transformou-se no material fundamental para a indústria eletrônica.

I.2 - O Silício e Suas Aplicações

O Silício, de maneira geral, possui variadas aplicações que exigem diferentes graus de pureza (Fig. I.4).

Os maiores consumidores, em termos de quantidade são as indústrias de Alumínio e Ferro, que utilizam o Silício de grau metalúrgico (95-99% Si) para a melhoria das propriedades de suas ligas (como por exemplo, o aumento da resistência à corrosão, usinabilidade e fundibilidade). Este Silício também é utilizado pela indústria de Silicones [9].

Com o advento da crise energética mundial, tem-se pesquisado e desenvolvido o Silício de grau solar (que já foi intensamente estudado nos anos 60, em programas espaciais). O Silício grau solar é um ótimo atrativo para a conversão de energia solar em energia elétrica por efeito fotovoltaico [10]. Para esta finalidade, o Silício deve conter nível de impurezas da ordem de 10-100 ppm, com um baixo custo e consumo de energia na sua produção para justificar a sua utilização em larga escala.

Por outro lado, a indústria eletrônica envolve menores quantidades de Silício, quando comparado com outras aplicações, mas impõe o elevado grau de pureza do Silício eletrônico, com nível inicial de algumas impurezas da ordem de partes por bilhão.

Os elementos do Grupo III, B, Al, Ga, In (aceitadores) e do Grupo V, P, As, Sb, Bi (doadores), além de outros elementos (como por exemplo o Ouro, que age como centro de recombinação), tem uma grande influência nas propriedades extrínsecas do Silício e são introduzidos em etapas subseqüentes de difusão, de forma con-

trolada, para fornecerem as características finais do dispositivo desejado. A Fig. I.5 mostra os níveis energéticos existentes no Si^* , devido à introdução de vários elementos como impurezas ou dopantes [11].

Os níveis de impureza envolvidos na indústria eletrônica são tão reduzidos, que se encontram frequentemente abaixo dos limites de detecção dos métodos analíticos convencionais. Para a caracterização da pureza do Silício de grau eletrônico, utilizam-se técnicas de medidas de propriedades elétricas do monocristal (dentre as quais, a mais importante é a resistividade), que determinam indiretamente o nível de impurezas do material. A Fig. I.6 apresenta uma relação entre a concentração total de impurezas e a resistividade do monocristal [12]. Esta concentração total de impurezas (N_t) corresponde à diferença (em módulo) entre a concentração de impurezas doadoras (N_d), como os elementos do Grupo V e a concentração de impurezas aceitadoras (N_a), como os elementos do Grupo III.

Existem diferentes áreas de aplicação do Silício eletrônico na tecnologia de dispositivos, que estão associadas com diferentes faixas de resistividades e níveis totais de dopantes, como é mostrado na Tabela I.1 [13].

I.3 - Produção e Purificação de Silício

Normalmente, o Silício metalúrgico é produzido pela redução de Quartzo (SiO_2) com Carbono, em forno a arco submerso [14-16]. A matéria prima constitui-se de Quartzo na forma de pedras ou quartzitos, e as fontes de Carbono são o carvão vegetal, coque e lascas de madeira. A reação se processa a temperaturas da ordem de 1800°C , sendo:



* Os níveis energéticos correspondentes a diferentes impurezas são as posições dos estados aceitadores ou doadores no intervalo proibido, entre a banda de valência e a banda de condução do Silício.

O Silício metalúrgico constitui-se no material inicial para a maioria dos processos de purificação. Para produzir-se Silício puro, as maiores dificuldades relacionam-se com algumas de suas propriedades [17], como:

- seu alto ponto de fusão (1420°C) e alto ponto de ebulição (3500°C);
- alta reatividade na forma líquida, resultando a formação de soluções sólidas, ligas e silicetos, com os materiais que entrem em contato durante sua produção e purificação a altas temperaturas.

Não existe material conveniente para a fabricação de um cadinho que possa resistir completamente ao ataque do Silício líquido.

Estas propriedades delimitam os processos ou processamentos que podem ser utilizados com sucesso, para promover a purificação desejada do Silício:

- lixiviação do Silício em pó, por meio de ácidos;
- purificação indireta, de compostos de Silício com baixo ponto de fusão ou ponto de ebulição. Após a purificação (por destilação, por exemplo), efetua-se a recuperação de Silício (por decomposição ou redução), obtendo-se Silício mais puro;
- processos envolvendo a transformação líquido-sólido (fusão zonal, puxamento Czochralski, solidificação unidirecional, e outros), procurando-se minimizar as contaminações pelos materiais dos equipamentos.

A Fig. I.7 apresenta as principais alternativas para se promover a purificação do Silício e os graus de pureza obtidos. A dificuldade tecnológica aumenta sensivelmente com o grau de pureza desejado e pode-se notar este fato pela avaliação comparativa dos preços, como é mostrado na Tabela I.2 [18 - 19].

O Silício metalúrgico em forma de pó, pode ser lixiviado por uma combinação de ácidos (água régia, ácido clorídrico, ácido fluorídrico) [20,21], conseguindo-se uma purificação devido ao ataque dos contornos de grão. Este método é efetivo para partículas menores que 0,5 mm (40 mesh) e pode-se utilizar por exemplo, uma sequência de HCl, água régia e HF, por períodos de 12 horas e temperaturas próximas de 75°C [21]. A redução do nível de impurezas é da ordem de 90%, exceto para B, P e Cu.

Nos primeiros processamentos efetuados para a obtenção de Silício de grau eletrônico, utilizava-se a lixiviação como etapa inicial de purificação mas com o desenvolvimento das técnicas modernas, torna-se desnecessário o pré-tratamento do Silício metalúrgico. A lixiviação tem sido novamente pesquisada, para a produção de Silício de grau solar.

O Silício de grau solar é um material que vem crescendo enormemente na importância científica e tecnológica. Sua utilização como elemento de conversão de energia poderá apresentar-se como uma grande contribuição para as fontes alternativas de energia. O estágio atual de sua produção consiste na seleção de métodos econômicos, que permitam a obtenção de um produto a preços em torno de 10 dólares por kg, necessitando um nível de pureza bastante inferior ao do Silício de grau eletrônico (quantidades de Boro e Fósforo presentes, da ordem de 10^4 vezes maiores que no Silício eletrônico) [21].

Existem vários processos em estudos para a produção de Silício de grau solar, entre os quais podem-se destacar:

- redução de SiCl_4 , SiI_4 (compostos também utilizados na obtenção de Silício eletrônico), com diferentes reagentes (Na, Zn, H_2), em altas velocidades de produção e menores restrições quanto à pureza dos materiais envolvidos na produção de Silício de grau eletrônico [22,23];
- redução de SiF_4 (subproduto de indústrias de fertilizantes) com Na [21,23].

O Silício assim obtido, passa por um processo de crescimento de cristais. Os processos de crescimento, com particular in-

teresse na produção de células solares, são o crescimento de lâmina definida por dendritas (processo dendritic web) [24] e crescimento de filme definido por matriz (processo EFG) [25]. Estes processos, ainda no estágio experimental, permitem a produção de células solares numa forma final para sua utilização.

Alguns compostos (SiCl_4 , SiI_4) e alguns processos de crescimento de cristais empregados na obtenção de Silício solar, como a fusão zonal, o puxamento Czochralski, são os mesmos utilizados na produção de Silício eletrônico. Porém, para atingir o grau eletrônico, são necessárias maiores restrições quanto à pureza dos materiais iniciais e contaminações advindas dos equipamentos de processamento.

A Tabela I.3 apresenta uma comparação entre os níveis de impurezas para diferentes graus de purificação.

Altas concentrações de impurezas no Silício eletrônico podem provocar tensões na rede cristalina e não permitir a produção adequada do monocristal [12]. Impurezas eletricamente inativas, como Oxigênio, Nitrogênio, induzem precipitados, defeitos pontuais (lacunas), de linha (discordâncias) além de agirem como nucleadores de contorno de grão [26,27]. Elas podem, porém, ser toleradas a níveis superiores aos de impurezas eletricamente ativas, que vão influenciar diretamente nas propriedades desejadas. Além de proporcionarem a formação de defeitos físicos, como o Carbono por exemplo [27], estes elementos ativos podem trazer complicações na fabricação de dispositivos, como é o caso do Ouro e do Cobre, que trazem características anfotéricas (caráter p e n ao mesmo tempo) [12].

As impurezas eletricamente ativas que mais influenciam nas características eletrônicas do Silício são os elementos dos Grupos III e V (Tabela I.4). Para analisar o efeito destas impurezas, pode-se estudar a introdução de seus átomos no reticulado cristalino do Silício, como é mostrado na Fig. I.8.

À temperatura ambiente, o Silício puro forma um cristal covalente, com ligações fortes e seus elétrons não podem ser acelerados por um campo elétrico externo. Substituindo-se um átomo de Silício pelo Fósforo, por exemplo (Grupo V), um elétron encontra-se livre, contribuindo para a condução elétrica no material. Im-

purezas deste tipo são chamadas doadoras, pois contribuem com elétrons para a condução.

Por outro lado, substituindo-se um átomo de Silício pelo de Boro, por exemplo (Grupo III), uma das ligações terá a falta de um elétron, formando uma lacuna que pode ser preenchida por elétrons vizinhos. Mas então, surge uma nova lacuna no local de origem do elétron que a preencheu, constituindo-se na verdade um movimento desta lacuna que pode ser dirigida num campo elétrico externo. Estas impurezas são denominadas aceitadoras.

Pequenas variações nas quantidades destes elementos trazem grandes variações das propriedades eletrônicas. Por isso sua eliminação durante a purificação, e adição subsequente de forma controlada através de difusão por exemplo, assume um aspecto essencial no processamento.

Para a eliminação destas impurezas é imprescindível que se faça uma purificação indireta, ou seja, a purificação de um composto de Silício e recuperação do Silício no grau eletrônico.

O primeiro método utilizado na produção de Silício eletrônico foi a redução de SiCl_4 com Zn [6,28], em temperaturas entre 900 - 1100°C. Utilizou-se um reator tubular com deposição do produto sobre as paredes de quartzo do reator. O Silício assim produzido possuía pureza maior que 99,97% com resistividade em torno de 0,01 ohm-cm.

O desenvolvimento de um reator em campânula e utilização de Hidrogênio como redutor (ao invés de Zinco) permitiu a produção de Silício mais puro, depositado sobre filamentos aquecidos de Tântalo [29]. A resistividade atingia 100 - 150 ohm.cm. Porém, a necessidade de se extrair o núcleo de Tântalo por meio de ácido fluorídrico trazia uma fonte potencial de contaminação para o depósito além de operações adicionais.

O grande passo para a otimização do processo foi a utilização de substratos aquecidos de Silício, ao invés de Tântalo ou outros materiais refratários [3,30]. Desta maneira pôde-se evitar o contato de qualquer superfície estranha com o Silício depositado, durante a reação em altas temperaturas.

Paralelamente, pesquisaram-se vários compostos para a obtenção do Silício eletrônico policristalino, cujos principais são:

- tetraiodeto de Silício (SiI_4) [31-34]
- monosilano (SiH_4) [35-37]
- tetracloreto de Silício (SiCl_4) [38-41]
- triclorosilano (SiHCl_3) [42-45]

As principais características de produção e purificação destes compostos são apresentadas na Tabela I.5.

O SiH_4 por ser um gás, é mais facilmente purificável que os outros compostos. A contaminação pelos materiais dos equipamentos é menos severa. Porém, sua natureza explosiva quando em mistura com traços de Oxigênio torna-se um fator desfavorável à sua utilização em larga escala, na produção de Silício eletrônico [35]. Sua aplicação se restringe ao crescimento epitaxial de Silício nas etapas subsequentes da preparação dos dispositivos eletrônicos, em que as vantagens de processamento a baixas temperaturas superam as dificuldades de manuseio do composto [46].

O SiI_4 , sendo sólido, pode ser purificado por fusão zonal para a remoção de Boro, cujo coeficiente de distribuição k é 0,16 (enquanto que no Silício elementar $k \approx 0,8$) [47].

Os Clorosilanos SiCl_4 e SiHCl_3 , por sua vez, são largamente utilizados em forma impura nas indústrias de Silicone, e como tal a indústria eletrônica representa uma pequena parcela da demanda destes compostos. Sendo líquidos, podem ser purificados facilmente por destilação.

A recuperação de Silício eletrônico, a partir destes compostos puros, é feita normalmente por decomposição ou redução (principalmente com H_2). A Tabela I.6 apresenta uma comparação entre as características dos processos de deposição de Silício [8].

Dentre estes processos, o mais utilizado é a deposição de Silício a partir dos Clorosilanos (SiCl_4 e SiHCl_3) pela redução com Hidrogênio. Os Clorosilanos apresentam as seguintes vantagens [48]:

- podem ser facilmente produzidos pela reação de HCl anidro com Silício metalúrgico, a temperaturas relativamente baixas (200 - 400°C);
- são líquidos à temperatura ambiente e portanto, são facilmente purificáveis por técnicas convencionais de destilação;
- o manuseio é mais simples, por possuírem toxicidade e inflamabilidade relativamente baixas, e podem ser armazenados em tanques de aço;
- possuem alta pressão de vapor e misturas com Hidrogênio podem ser transportadas em linhas de aço;
- são reduzidos por Hidrogênio à pressão atmosférica;
- pode-se efetuar a deposição sobre substratos aquecidos de Silício, minimizando o contato de superfícies estranhas.

Dentre os Clorosilanos, o SiHCl_3 é o mais utilizado na produção de Silício eletrônico em larga escala, por reagir a temperaturas inferiores, com maior rendimento e taxa de deposição que o SiCl_4 . O SiCl_4 , do mesmo modo que o SiH_4 , é utilizado no crescimento epitaxial de Silício [46].

A Fig. I.9 apresenta um esquema do processamento envolvido com a produção de Silício eletrônico, desde as matérias primas básicas (Quartzo e Carbono) até a produção do monocristal [13]. O Silício eletrônico obtido pela deposição a partir de Triclorosilano, em forma policristalina, é transformado em monocristal por fusão zonal ou pelo processo Czochralski, alternativamente. Dentre os dois processos de crescimento, a fusão zonal flutuante é o que propicia a obtenção de cristais mais puros.

O processo Czochralski permite o contato do Silício líquido com o cadinho, frequentemente de Quartzo que sempre contém Boro, e estando sujeito a contaminações principalmente com Oxigênio. De qualquer forma, deve-se esperar apenas a manutenção da pureza inicial (e isto é impossível na prática).

Pela fusão zonal flutuante, pode-se obter uma nova purificação do Silício eletrônico, embora para este elemento sua utili-

zação normal vise a não contaminação, evitando o contato com materiais estranhos.

Após a transformação em monocristal, o Silício eletrônico é submetido a várias etapas de processamento que podem variar de acordo com o tipo e características do dispositivo. A Fig. I.10 apresenta o esquema simplificado de uma sequência deste processamento [13].

A indústria de semicondutores apresenta atualmente vários fatores que induzirão no futuro, uma reavaliação qualitativa e quantitativa da demanda de Silício [13, 48]:

- o aumento do diâmetro das barras crescidas pelo processo Czochralski (procurando atingir até 15 cm) vão requerer maiores quantidades de matéria prima por unidade produzida;
- o aumento no diâmetro e comprimento dos cristais crescidos por fusão zonal, associado à dopagem mais versátil, trará a ampliação do mercado para monocristais F. Z.; além da diversificação dos dispositivos MOS, requerendo lingotes com maiores resistividades, que também contribuirá para a ampliação deste mercado;
- o aumento da demanda do Silício de grau solar propiciará o desenvolvimento acelerado de novas técnicas de crescimento de cristais de Silício, por exemplo, o crescimento de lâmina definida por dendritas (processo web) e o crescimento de filme definido por matriz (processo EFG);
- para a fabricação de tiristores de alta voltagem surgirá uma demanda de mercado para Silício eletrônico com elevadíssima pureza, no "grau detetor", sofrendo dopagem por ativação com neutrons;
- os processamentos subsequentes do Silício monocristalino (como difusão, crescimento epitaxial) sendo efetuados a maiores temperaturas, vão requerer sistemas totalmente construídos em Silício [49], o que significa não somente sua utilização como matéria prima básica, mas também como integrante efetivo dos equipamentos de processamento.

Pode-se notar que cada vez mais, as necessidades de Silício policristalino puro estarão diversificadas, desde uma pureza extraordinária (grau detetor) até altas velocidades de produção - (grau solar). No futuro poderá existir uma superposição entre os limites extremos de aplicação do Silício de grau solar e de grau eletrônico [18] (limite superior e inferior respectivamente).

Porém no momento atual, a deposição a partir de misturas de Triclorosilano e Hidrogênio constitui-se no processo dominante, quase exclusivo nas produções em larga escala de Silício eletrônico policristalino [3,13,18,48].

I.4 - Objetivos do Trabalho

Este trabalho visa a análise da viabilidade e alternativas para o desenvolvimento do processo de deposição de Silício a partir de triclorosilano e hidrogênio, que se constitui de uma das etapas de processamento do Silício de grau eletrônico. Para tanto, estabeleceram-se os seguintes objetivos:

- a) Pesquisa bibliográfica dos fundamentos científicos e tecnológicos do processo, salientando-se os modelos termoquímicos e características técnicas de sistemas que possam contribuir no desenvolvimento do processo.
- b) Projeto e construção de um sistema experimental de deposição de Silício, utilizando-se o máximo possível de recursos nacionais.
- c) Análise do desempenho operacional e cinético do sistema experimental, estabelecendo-se uma correlação entre as condições necessárias para se atingir o máximo de eficiência do processo.
- d) Análise da correlação entre contaminações no Silício produzido, gases utilizados como matéria prima e materiais de construção dos equipamentos.
- e) Estabelecimento das condições para o desenvolvimento do processo em escala piloto, visando a otimização dos equipamentos bem como a pureza do Silício produzido até o grau eletrônico.

TABELAS
DO
CAPÍTULO I

TABELA I.1

COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES NÍVEIS DE RESISTIVIDADE E QUANTIDADES APROXIMADAS DE IMPUREZAS DO SILÍCIO, PARA DIFERENTES ÁREAS DE APLICAÇÃO NA TECNOLOGIA DE DISPOSITIVOS [13].

| Resistividade (ohm.cm) | Concentração de Impurezas N_T^* (ppb) | Aplicação |
|---------------------------|---|---|
| 0,001 - 5 | $300 - 2 \times 10^6$ | Diodos Zener |
| 0,5 - 25 | 4 - 1000 | Circuitos Integrados, portas lógicas, Memórias Diodos túnel Transistores Células Solares |
| 15 - 40 | 2 - 20 | Transistores de potência Transistores de alta frequência Diodos Retificadores controlados (SCR) Tiristores de baixa voltagem Triacs, Diacs Diodos de avalanche Retificadores |
| 40 - 100 | 1 - 10 | Diodos de avalanche Dispositivos CCD Diodos Tiristores Retificadores controlados (SCR) |
| 100 - 1000 | 0,1 - 3 | Retificadores Tiristores de Alta Potência Diodos de Potência |
| >1000 | <0,3 | Diodos e transistores acoplados Detetores |

* $N_T = [Na-Nd]$ = diferença entre concentrações de impurezas aceitadoras e doadoras.

TABELA I.2

PREÇOS COMPARATIVOS ENTRE OS DIFERENTES GRAUS DE PUREZA DO SILÍCIO [18, 19].

| CLASSIFICAÇÃO | PREÇOS MÉDIOS Ú\$ / kg |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Metalúrgico (95 - 99% Si) | ~ 1 |
| Solar (~ 100 ppm de impurezas) | 10 - 50 |
| Eletrônico (~ 100 ppb de impurezas) | 50 - 100 |
| Eletrônico Monocristalino | 300 - 400 |

TABELA I.3

COMPARAÇÃO ENTRE OS NÍVEIS DE IMPUREZAS APRESENTADOS PELOS DIFERENTES GRAUS DE PUREZA DO SILÍCIO*.

| CLASSIFICAÇÃO UNIDADE ELEMENTOS | METALÚRGICO (ppm) | LIXIVIADO (ppm) | SOLAR (ppm) | ELETRÔNICO (ppb) |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------|---------------------|
| Al | 1000 - 4000 | 10 - 400 | 0,05 -10 | - |
| Fe | 1000 - 4000 | 10 - 400 | 0,05 -10 | - |
| B | 10 - 100 | 8 - 80 | 1 -50 | ~1 |
| P | 10 - 50 | 20 - 40 | 1 -50 | ~1 |
| Cu | 10 - 100 | 5 - 60 | 0,05 - 1 | - |
| Mn | 30 - 300 | 1 - 10 | 0,05 - 1 | - |
| Ni | 10 - 100 | 0,5 - 5 | 0,05 - 1 | - |
| Ti | 30 - 300 | 2 - 20 | 0,05 - 1 | - |
| V | 100 - 1000 | 5 - 50 | 0,05 - 1 | - |
| Cr | 30 - 300 | 1 - 10 | 0,05 - 1 | - |
| ELEMENTOS DO GRUPO III ~ 1 | | | | |
| ELEMENTOS DO GRUPO V ~ 1 | | | | |
| METAIS PESADOS | | | | ~ 0,1 |
| CARBONO | | | | ~ 100 |
| OXIGÊNIO | | | | ~ 100 |

(*) Esta Tabela foi obtida por uma análise global das informações encontradas nas bibliografias referenciadas no texto.

TABELA I.4

ELEMENTOS DOS GRUPOS III, IV e V DA TABELA PERIÓDICA [8].

| III | IV | V |
|-----|----|----|
| B | C | N |
| Al | Si | P |
| Ga | Ge | As |
| In | Sn | Sb |
| Tl | Pb | Bi |

TABELA I.5. MÉTODOS DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS DE SILÍCIO ENVOLVIDOS NA INDÚSTRIA ELETRÔNICA.

| COMPOSTO | PRODUÇÃO | | | PURIFICAÇÃO | | | REF. |
|--------------------|-----------------------|--|------------|----------------------|---|--|-------|
| | MÉTODO | REAÇÃO | TEMP. (°C) | ESTADO FÍSICO A 20°C | MÉTODO | | |
| SiH ₄ | reação entre líquidos | Si Cl ₄ + Li Al Cl ₄ → → Si H ₄ + Al Cl ₃ + Li Cl | ambiente | Gás | Absorção em carvão ativado a -80°C | | 35-37 |
| SiI ₄ | leito fluidizado | Si + 2I ₂ → Si I ₄ | 800°C | Sólido | Recristalização, fusão zonal, destilação fracionada | | 31-34 |
| SiCl ₄ | leito fluidizado | Si + 4HCl + SiCl ₄ + 2H ₂ | 300-600°C | Líquido | Destilação fracionada, absorção | | 38-41 |
| SiHCl ₃ | leito fluidizado | Si + 3HCl → SiHCl ₃ + H ₂ | 200-400°C | Líquido | Destilação fracionada, absorção | | 42-45 |

TABELA I.6 - PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO

| CARACTERÍSTICAS GERAIS | | CONDIÇÕES OPERACIONAIS ESPECÍFICAS | | | | ALIMENTAÇÃO REAGENTES | | | EFICIÊNCIA NAS CONDIÇÕES INDICADAS | | |
|------------------------|--|--|---|--------------------------------|---|---|--------------------------|--|--|------|----|
| PROCESSO (REAÇÃO) | TIPO DE REATOR (ESCALA) | SUBSTRATO (MATERIAL DIÂMETRO ÁREA SUPER- FICIAL) | TEMPERATURA DE REAÇÃO °C | PRESSÃO DO SISTEMA mm Hg | COMPOSTO DE SILÍCIO $\times 10^3$ g/s | VAZÃO DE HIDROGÊNIO cm^3/s (CNTP) | RENDI- MENTO (*) % | TAXA DE DEPOSIÇÃO $\times 10^3$ g Si/s | FLUXO DE DEPOSIÇÃO $\times 10^3$ g Si/ cm^2 s | REF. | |
| DECOMPOSIÇÃO | $\text{SiH}_4 \rightarrow$ $\text{Si} + 2\text{H}_2$ | — | 1000 | ~18 | 6,7 | — | 33 | 1,9 | — | 8 | |
| | $\text{SiI}_4 \rightarrow$ $\text{Si} + 4\text{I}$ | BARRA DE SILÍCIO $\varnothing = 1,6$ cm $A = 180$ cm ² | 1000 | $\sim 2 \times 10^{-2}$ | 120 | — | 45 | 2,8 | 1,6 | 33 | |
| REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO | $\text{SiI}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow$ $\text{Si} + 4\text{HI}$ | TUBO DE GRAFITE $\varnothing = 1,9$ cm $A = 60$ cm ² (*) | 950 | 760 | 25 | — | 55 | 0,72 | 1,2 | 31 | |
| | $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow$ $\text{Si} + 4\text{HCl}$ | BARRA DE SILÍCIO $\varnothing = 5,1$ cm $A = 1630$ cm ² | 1050 | 760 | 660 | 1670 | 15 | 16 | 0,98 | 57 | |
| | $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$ $\text{Si} + 3\text{HCl}$ | TUBULAR (INDUS- TRIAL) | BARRA DE SILÍCIO $\varnothing = 5,4$ cm $A = 1730$ cm ² | 1100 | 760 | 870 | 1500 | 15 | 27 | 1,5 | 57 |
| | | CAMPANU- LA (INDUS- TRIAL) | BARRAS EM U DE SILÍCIO $\varnothing = 5,4$ cm $A = 1970$ cm ² | 1100 | 760 | 320 | 230 | 20 | 14 (*) | 0,71 | 56 |

(*) ESTIMATIVA (**) O RENDIMENTO É OBTIDO PELA RELAÇÃO ENTRE SILÍCIO CONVERTIDO EM DEPOSITO PELO CONTEÚDO EM SILÍCIO NOS REAGENTES.

FIGURAS
DO
CAPÍTULO I

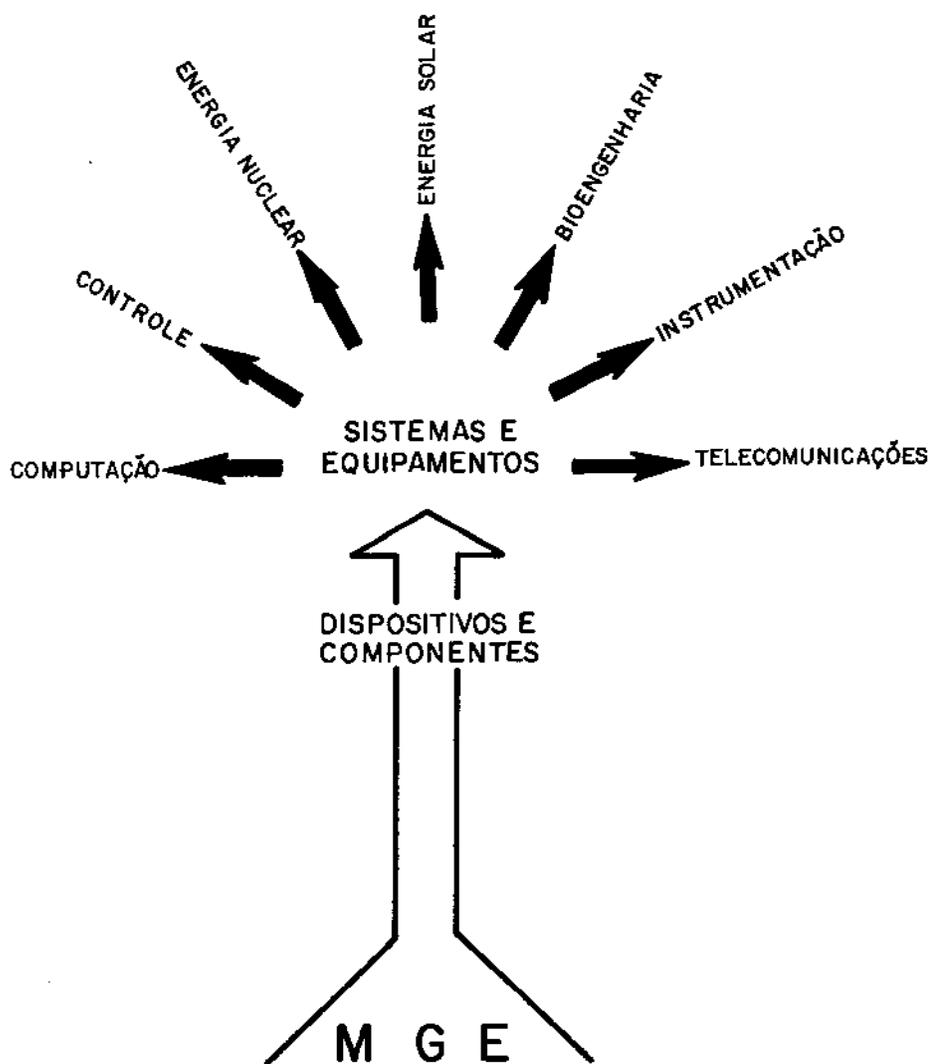


FIGURA I.1 - ÁRVORE TECNOLÓGICA DOS MGE [1].

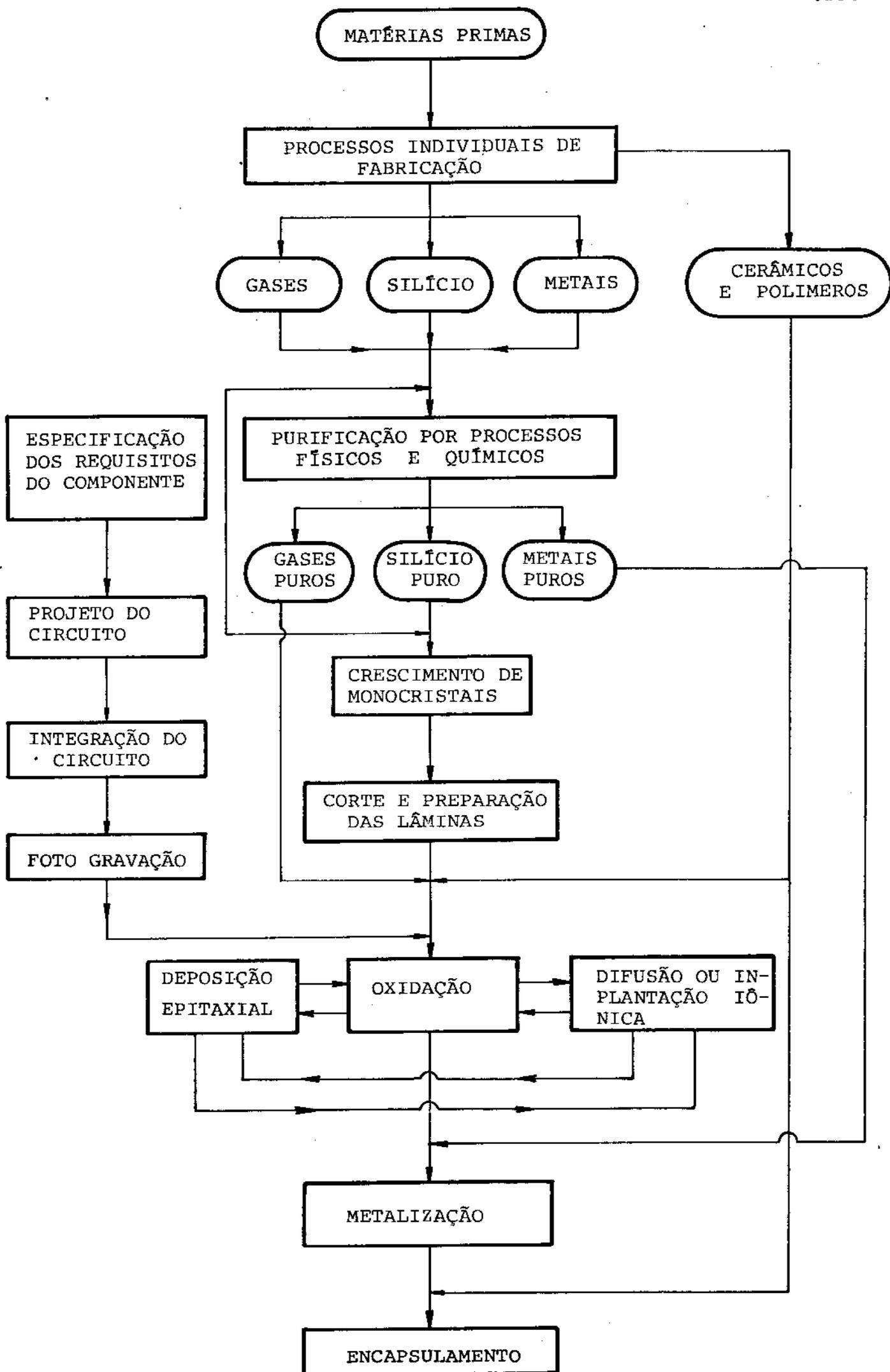


FIGURA I.3 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSAMENTO ENVOLVIDO NA CONFECCÃO DE UM DISPOSITIVO ELETRÔNICO À BASE DE SILÍ

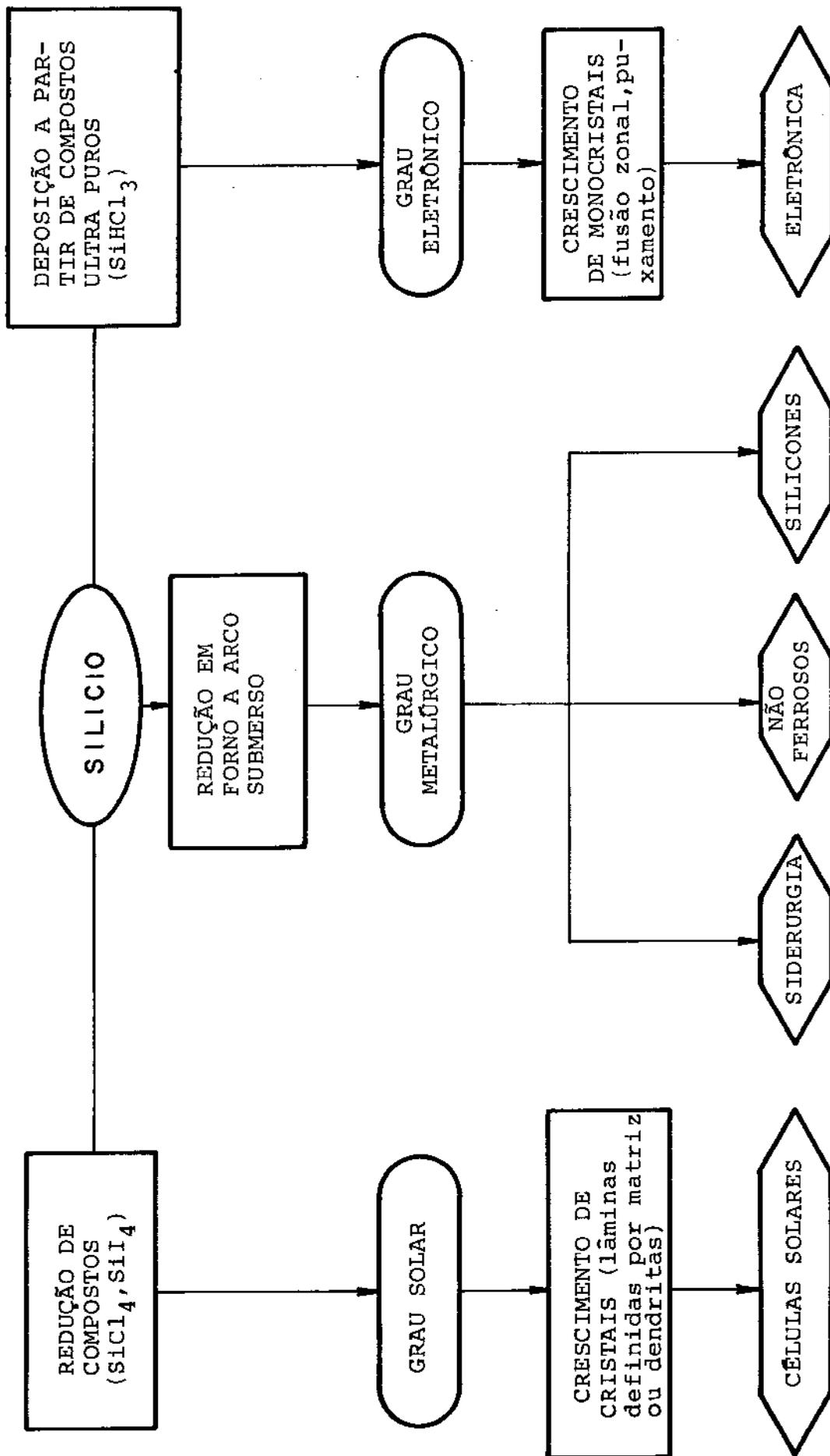


FIGURA I.4 - CAMPOS DE APLICAÇÃO DO SILÍCIO | 9,48 |

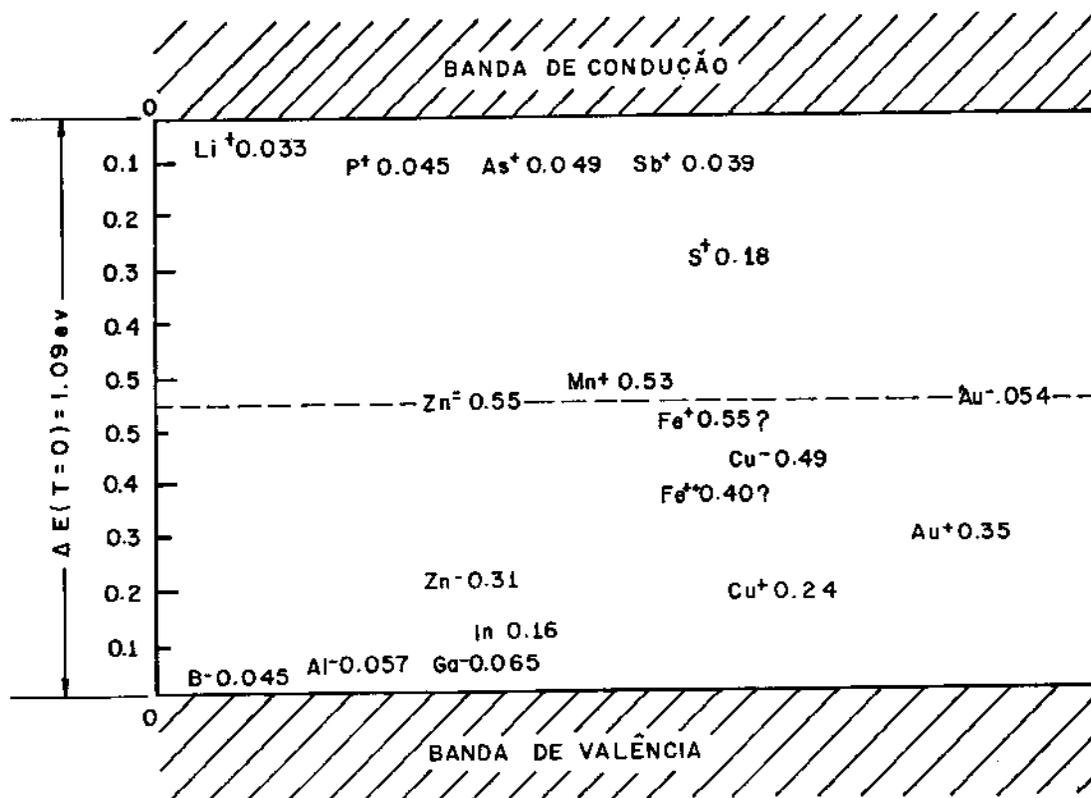
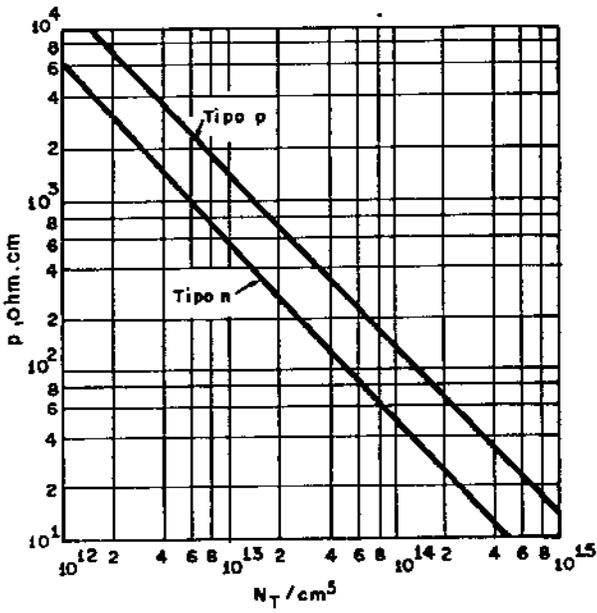
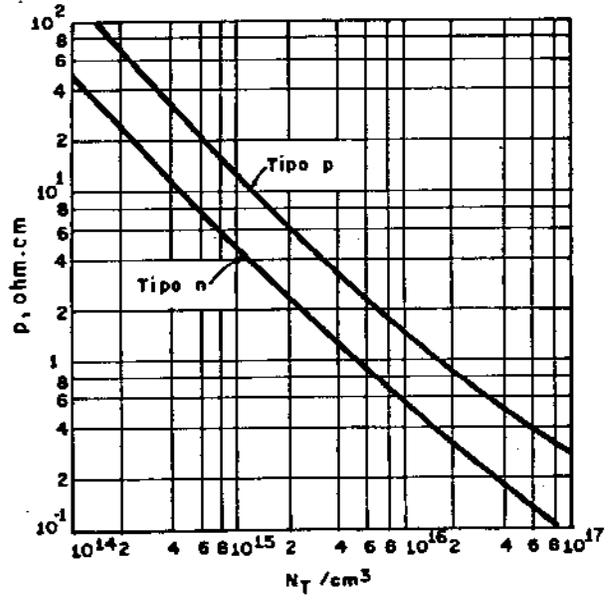


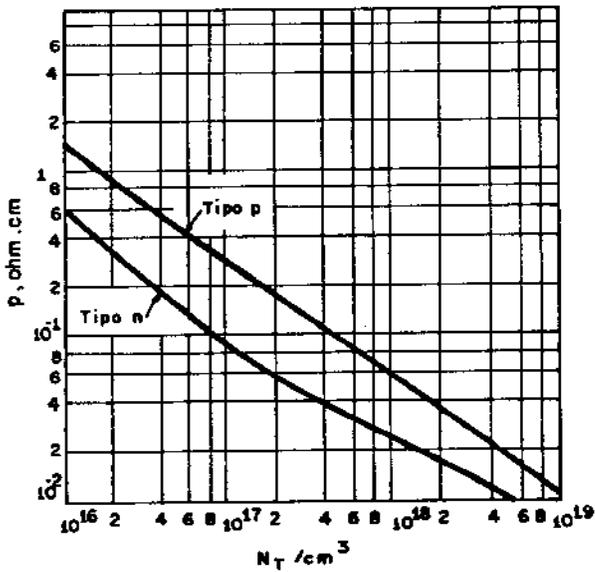
FIGURA I.5 - NÍVEIS DE ENERGIA DE DIFERENTES IMPUREZAS NO SILÍCIO [11].



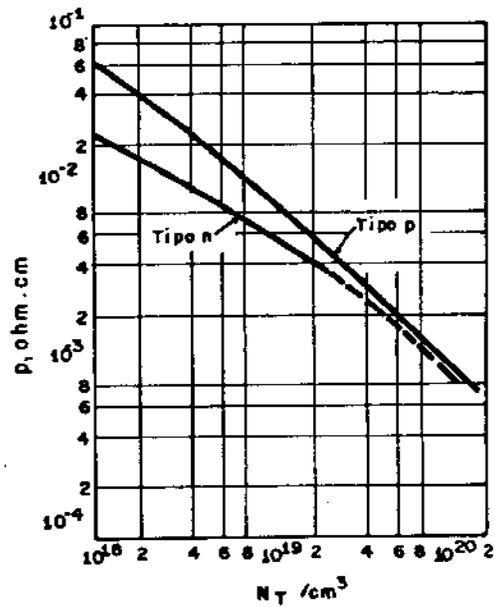
a) N_T^* entre 10^{12} - 10^{15} átomos/ cm^3
(0,02 - 20 ppba)*



b) N_T entre 10^{14} - 10^{17} átomos/ cm^3
(2 - 2000 ppba)



c) N_T entre 10^{16} - 10^{19} átomos/ cm^3
(0,2 - 200 ppma)



d) N_T entre 10^{18} - 10^{20} átomos/ cm^3
(20 - 2000 ppma)

$$N_T = |N_a - N_d| \quad |at./cm^3|$$

$$1 |ppba| = 2 \times 10^{-14} |at./cm^3|$$

FIGURA I.6 - VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE COM A CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS NO SILÍCIO [12].

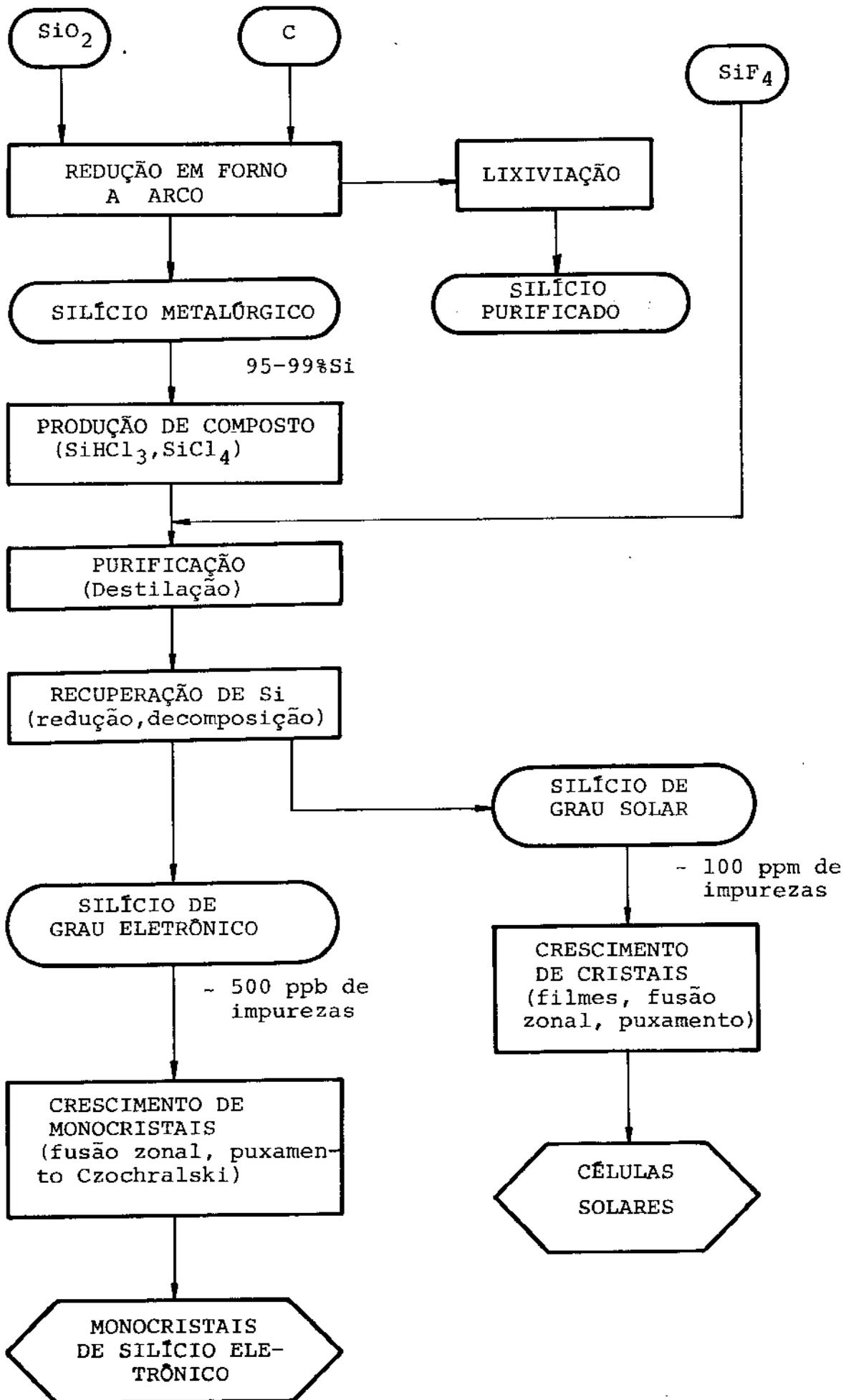
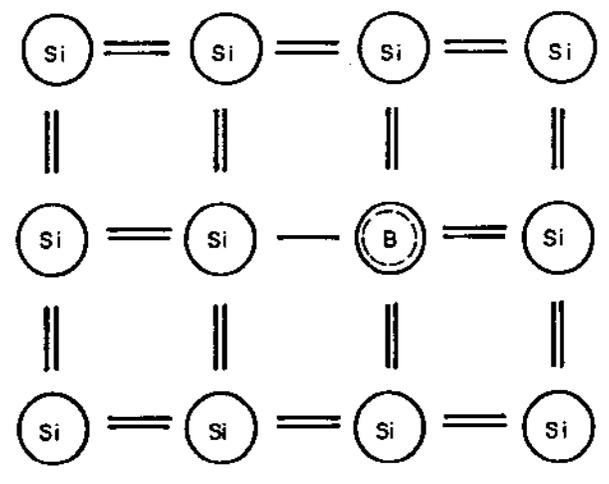
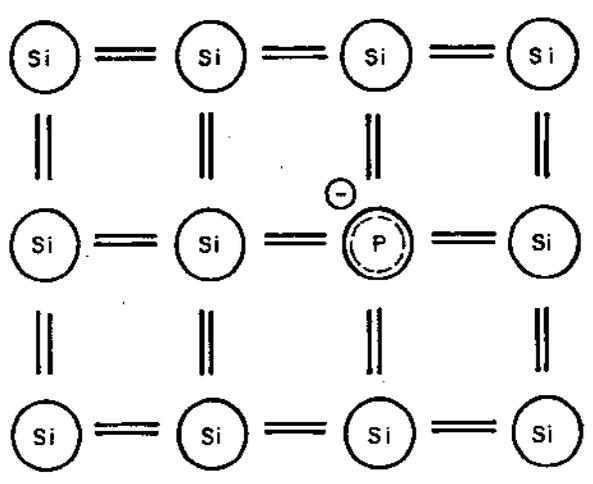


FIGURA I.7 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO [48].

ADIÇÃO DE FOSFORO (DOADOR)

ADIÇÃO DE BORO (ACEITADOR)



IONIZAÇÃO TÉRMICA À
TEMPERATURA AMBIENTE

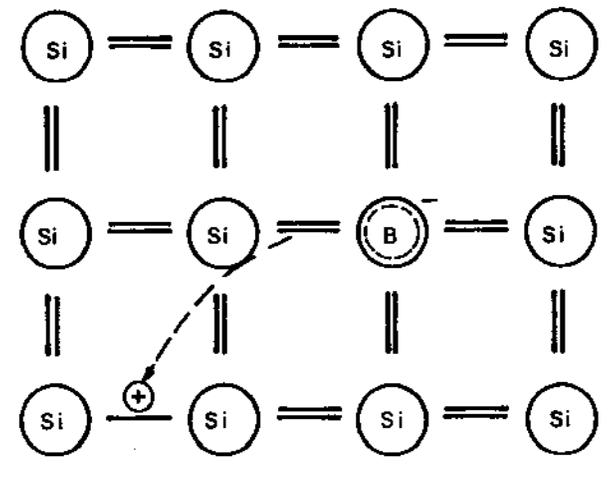
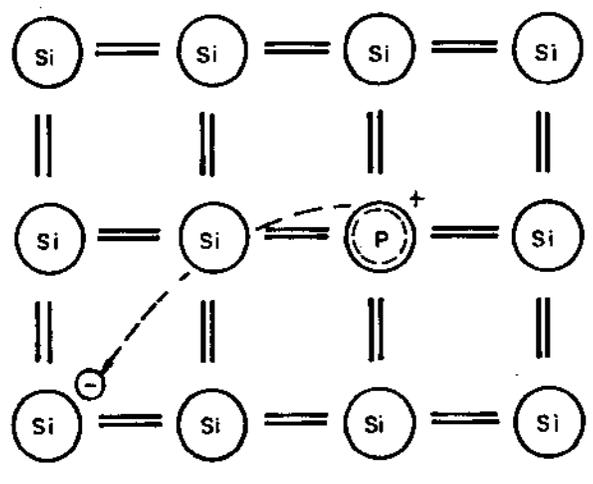


FIGURA I.8 - EFEITO DA ADIÇÃO DE IMPUREZAS ELETRICAMENTE ATIVAS NO SILÍCIO |8|.

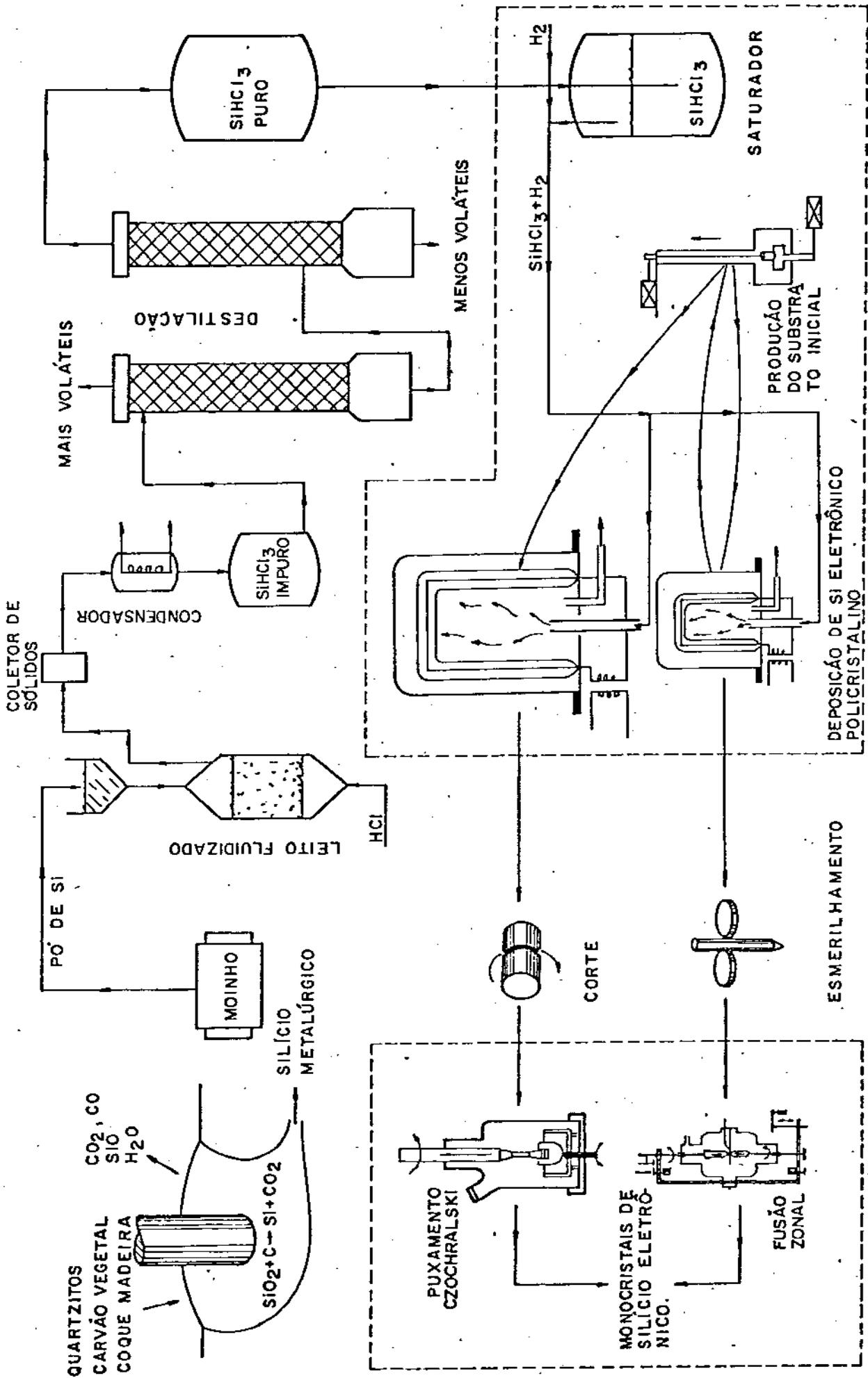


FIGURA I.9 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSAMENTO DO SILÍCIO ATÉ OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS [13].

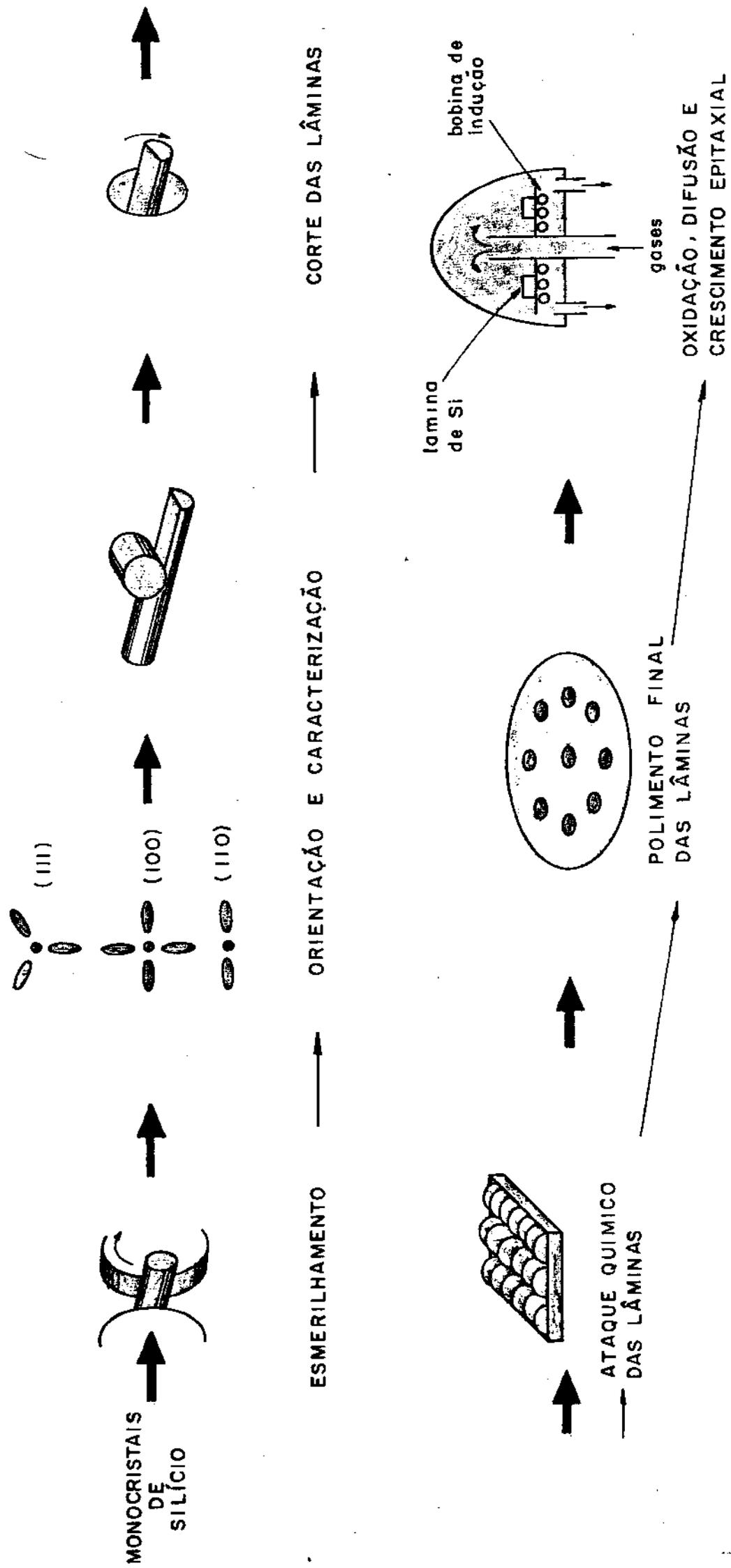


FIGURA I.10 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSAMENTO DO MONOCRISTAL DE SILÍCIO ATÉ A PREPARAÇÃO DO DISPOSITIVO ELETRÔNICO [13].

CAPÍTULO II

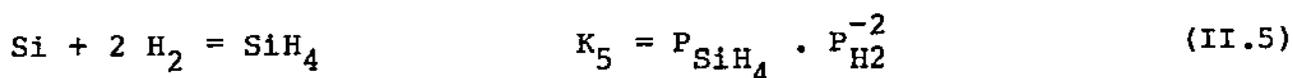
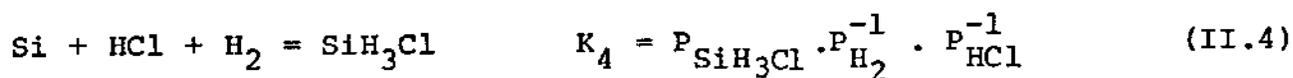
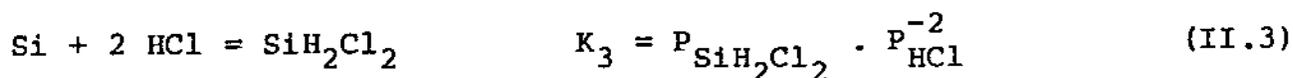
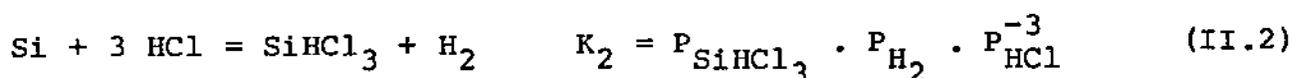
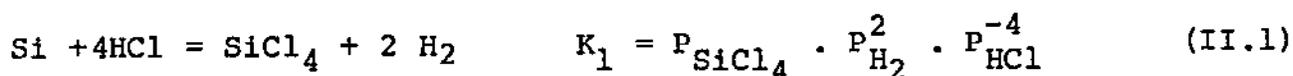
FUNDAMENTOS TERMOQUÍMICOS DO PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO

II.1 - Reações do Sistema Si-Cl-H

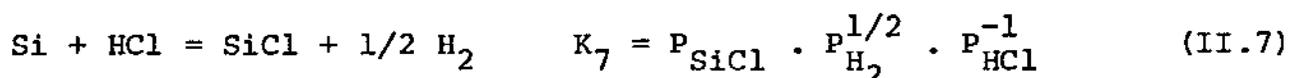
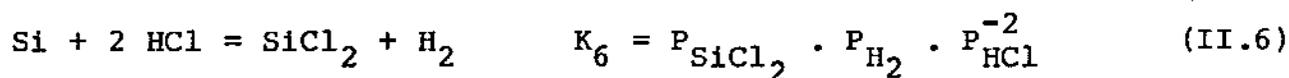
A altas temperaturas, quando se utiliza uma mistura de Triclorosilano e Hidrogênio na promoção da deposição, podem coexistir em equilíbrio com Si sólido diversos haletos e hidretos de Silício além de HCl e H₂. Como se apresentará mais adiante, a deposição de Silício a partir dos clorosilanos é termodinamicamente favorável em temperaturas superiores a 1000°K. A reação básica pode ser representada por:



Para melhor compreensão do processo, necessita-se de uma análise global das reações concorrentes que envolvem os haletos e hidretos, termodinamicamente possíveis e que de alguma maneira interferem no processo. Segundo Lever [50], pode-se descrever o sistema Si-Cl-H através das seguintes reações, com as correspondentes constantes de equilíbrio em função das pressões parciais dos gases envolvidos*:



(*) Com exceção do Silício, que sempre se apresenta na fase sólida, todos os outros compostos envolvidos estão na fase gasosa.



Estas reações incluem a maior parte dos compostos de Silício que podem estar em equilíbrio com o Silício sólido em quantidades significativas, durante o processo de deposição. Hunt e Sirtl [51] analisam inicialmente este sistema Si-Cl-H considerando além dos compostos mencionados acima, a formação de $\text{Si}_{(g)}$, $\text{Cl}_{(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$, SiCl_3 e $\text{Si}_2\text{Cl}_6_{(g)}$. Pelo estudo termodinâmico concluem que estes são desprezíveis, bem como $\text{SiH}_4_{(g)}$ e $\text{SiCl}_{(g)}$ que também foram considerados por Lever [50]. As variações da energia livre ΔG_T^0 , na temperatura T e pressão 1 atm, para as reações que envolvem os principais compostos presentes no equilíbrio são apresentadas na Fig. II.1 [52]. Observa-se na Fig. II.1a que a conversão em Si a partir de SiCl_4 e SiHCl_3 pela redução com H_2 é favorável a temperaturas superiores a 1200 - 1500°K com $\Delta G < 10$ Kcal/mol. Por outro lado, pode-se esperar a tendência de formação de Si sólido a partir de SiCl_2 em qualquer temperatura de interesse (<2000 °K). Outros compostos, como por exemplo SiH_3Cl e SiH_2Cl_2 , possuem a tendência de formar Si sólido desde temperaturas mais baixas, como mostra a Fig. II.1b. Nesta figura pode-se observar também a impossibilidade de se decompor piroliticamente SiCl_4 e SiHCl_3 , o que caracteriza a necessidade básica de se utilizar um agente redutor apropriado (neste caso o H_2) para propiciar a deposição de Si a partir destes compostos.

De forma geral, nota-se que todos os principais compostos podem contribuir para a deposição e enriquecimento da fase sólida de Si a altas temperaturas. Além disso a própria coexistência de uma série de compostos, apesar da alimentação do sistema ser de apenas $\text{H}_2 + \text{SiHCl}_3$ (ou algum outro composto, como o SiCl_4), demonstra a necessidade de avaliações globais das tendências do processo, de promover a deposição de Silício ou reversivelmente propiciar a dissolução do Silício sólido.

II.2 - Seleção das Variáveis Termodinâmicas do Processo

O processo de deposição em equilíbrio como analisado anteriormente, envolve uma fase gasosa composta por H_2 , HCl , haletos e hidretos de Silício interagindo com uma única fase sólida que é o próprio Silício. Existem relações entre as magnitudes termodinâmicas dos constituintes das diferentes fases, que permitem avaliar a ocorrência da deposição perante diferentes variáveis [50]. Para definir estas variáveis que influenciam no comportamento do sistema, tem-se a "regra das fases de Gibbs" :

$$M = N - F + 2$$

onde

$$M = \text{n}^\circ \text{ de graus de liberdade}$$

$$N = \text{n}^\circ \text{ de componentes}$$

$$F = \text{n}^\circ \text{ de fases}$$

Para o sistema analisado:

$$N = 3 \text{ (Si, Cl, H)}$$

$$F = 2 \text{ (fase gasosa, fase sólida Si)}$$

Obtêm-se então $M = 3$.

Portanto, quando se fixa a temperatura (T), a pressão total (P) e a composição (dada por exemplo pela proporção molar entre átomos de Cl e átomos de H, n_{Cl}/n_H), o sistema está completamente determinado. As duas primeiras variáveis T e P são comuns e facilmente determinadas no sistema. O variável n_{Cl}/n_H é experimentalmente adequada, por ser constante ao longo do sistema e determinada pela proporção de gases alimentados no sistema, n_{SiHCl_3}/n_{H_2} * (correspondente ao número de moles de Triclorosilano e Hidrogênio), ficando totalmente definida pelo ajuste das condições de entrada [50].

É interessante também a determinação de uma variável dependente que permita caracterizar a conversão de Silício para a fase sólida, ou a dissolução deste para a fase gasosa. Sendo J_{Si} e

(*) A relação n_{Cl}/n_H , para a alimentação de n_{SiHCl_3} moles de Triclorosilano e n_{H_2} moles de Hidrogênio é dada por: $n_{Cl}/n_H = \frac{3 n_{SiHCl_3}}{2 n_{H_2} + n_{SiHCl_3}}$

J_{Cl} respectivamente a taxa de átomos de Silício (moles/s) e a taxa de átomos de cloro (moles/s) na fase gasosa, que atravessam uma área A (cm^2) com velocidade v (cm/s) :

$$J_{Si} = n_{Si} A v$$

$$J_{Cl} = n_{Cl} A v$$

onde

$$n_{Si} = \text{concentração molar de Si (moles/cm}^3\text{)}$$

$$n_{Cl} = \text{concentração molar de Cl (moles/cm}^3\text{)}$$

A taxa J_{Cl} é constante ao longo do sistema, enquanto que J_{Si} pode variar, pois apenas átomos de Silício aparecem ou desaparecem devido à interação com a fase sólida [50]. Nos sistemas práticos, onde gradientes de pressão é que possibilitam o fluxo de gases e ainda a área de diferentes secções varia enormemente, n_{Cl} , n_{Si} , A e v também possuem grandes variações. Por estas razões, pode-se estabelecer um parâmetro apropriado como sendo:

$$\frac{J_{Si}}{J_{Cl}} = \frac{n_{Si}}{n_{Cl}} \quad (\text{II.8})$$

Desde que J_{Cl} é constante ao longo do sistema, o empobrecimento ou enriquecimento da fase gasosa em átomos de Silício está diretamente associada com a equação II.8 (por qualquer um dos dois lados da equação). Pode-se então definir uma variável dependente, com as características necessárias para a obtenção de informações quantitativas, como sendo o rendimento termodinâmico α_T :

$$\alpha_T = \frac{(n_{Si}/n_{Cl})_E - (n_{Si}/n_{Cl})_{eq.}}{(n_{Si}/N_{Cl})_E} \quad (\text{II.9})$$

onde

$(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq.}}$ = proporção entre átomos de Silício e de cloro, presentes nos compostos gasosos em equilíbrio com $\text{Si}_{(s)}$.

$(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{E}}$ = proporção entre átomos de Silício e de cloro alimentados ao sistema. Por exemplo, na alimentação da mistura $\text{H}_2 + \text{SiHCl}_3$, $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{E}} = \frac{1}{3} = 0,33$, enquanto que para a mistura $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$, $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{E}} = \frac{1}{4} = 0,25$.

Deve-se salientar que o rendimento termodinâmico α_T corresponde ao valor máximo possível de rendimento para as condições experimentais fixadas ($T, P, n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$) e desde que os sistemas reais não atingem as condições de equilíbrio, a conversão real sempre será menor que o valor termodinâmico. Desta maneira, conhecidas as proporções $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{E}}$ e $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq.}}$, a equação II.9 prevê no equilíbrio do sistema, que:

Se $\alpha_T > 0$ ocorre deposição de Silício
 $\alpha_T < 0$ ocorre dissolução da fase sólida Si

A alimentação simultânea de hidrogênio e clorosilano (SiHCl_3 ou SiCl_4) não interfere na relação $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{E}}$ que além disso está perfeitamente caracterizada de acordo com o composto de Si alimentado. Deve-se portanto procurar a caracterização de $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq.}}$, para conhecer o rendimento termodinâmico (α_T) do processo.

Lever [50] foi o primeiro investigador a elaborar uma análise termodinâmica bastante crítica do sistema Si-Cl-H. A partir de dados termodinâmicos tabelados e estimativas de valores ainda não existentes pôde representar razoavelmente o comportamento de equilíbrio. A sistemática usada para os cálculos mostrou-se bastante simples e eficiente para a determinação do efeito das diferentes variáveis sobre as propriedades do sistema, e por esta razão será abordada com maiores detalhes.

Para o estudo dos gases envolvidos é uma boa aproximação assumir um comportamento ideal:

$$P_i = n_i \cdot RT$$

onde

P_i = pressão parcial do componente gasoso
 n_i = concentração molar do componente gasoso
 R e T , constante dos gases e temperatura absoluta

Assim, as quantidades n_{Si} , n_{Cl} , n_H podem ser definidas de uma forma mais apropriada:

$$n_{Si}^{RT=P} = P_{Si} = P_{SiCl_4} + P_{SiHCl_3} + P_{SiH_2Cl_2} + P_{SiH_3Cl} + P_{SiH_4} + P_{SiCl_3} + P_{SiCl} \quad (II.10)$$

$$n_{Cl}^{RT=P} = P_{Cl} = 4P_{SiCl_4} + 3P_{SiHCl_3} + 2P_{SiH_2Cl_2} + P_{SiH_3Cl} + P_{HCl} + 2P_{SiCl_2} + P_{SiCl} \quad (II.11)$$

$$n_H^{RT=P} = P_H = P_{HCl} + P_{SiHCl_3} + 2P_{SiH_2Cl_2} + 3P_{SiH_3Cl} + 4P_{SiH_4} + 2P_{H_2} \quad (II.12)$$

Como a pressão total do sistema é dado por $P = \sum P_i$ obtêm-se:

$$P = P_{SiCl_4} + P_{SiHCl_3} + P_{SiH_2Cl_2} + P_{SiH_3Cl} + P_{SiH_4} + P_{SiCl_2} + P_{HCl} + P_{H_2} + P_{SiCl} \quad (II.13)$$

Enquanto isso:

$$\frac{P_i}{P_{TOTAL}} = \frac{n_i}{n_{TOTAL}} = \text{fração molar} \quad (II.14)$$

Para o tratamento da equação II.13, é conveniente a procura de uma solução paramétrica, denominando-se $P_{HCl}/P_{H_2} = X$. Utilizando as constantes de equilíbrio K_1, K_2, \dots, K_7 , das respectivas equações II.1, II.2, ... II.7, pode-se substituir as pressões parciais dos compostos por relações em P_{HCl} , K_n ($n = 1, 2 \dots 7$) e X .

Por exemplo, $P_{\text{SiCl}_4} = P_{\text{HCl}}^2 K_1 X^2$, $P_{\text{SiHCl}_3} = P_{\text{HCl}}^2 K_2 X \dots$

Substituindo-se estas relações na equação II.13,

$$P = P_{\text{HCl}}^2 \left(K_1 X^2 + K_2 X + K_3 + \frac{K_4}{X} + \frac{K_5}{X^2} \right) + P_{\text{HCl}} \left(K_6 X + 1 + \frac{1}{X} \right) + P_{\text{HCl}}^{1/2} K_7 X^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

As constantes de equilíbrio K_n podem ser calculadas pela relação termodinâmica de energia livre dos compostos:

$$\ln K = - \frac{\Delta G_T}{RT}$$

ou ainda

$$4,574 \log K = \Delta S_T - \frac{\Delta H_T}{T} \quad (\text{II.16})$$

onde

ΔG_T = variação energia livre (cal/mol)

ΔH_T = variação da entalpia (cal/mol)

ΔS_T = variação da entropia (cal/mol K)

T = temperatura absoluta °K

R = cte dos gases 1,987 cal/K mol

Os valores ΔS_T e ΔH_T são calculados a partir de dados tabelados (Apêndice 1) e as constantes de equilíbrio ficam determinadas pela equação II.16 na temperatura de trabalho.

Dos termos considerados na equação II.15, $P_{\text{SiCl}} = P_{\text{HCl}}^{1/2} K_7 X^{1/2}$ é desprezível em relação à pressão total do sistema e para simplificação dos cálculos pode-se tomar $P \approx P - P_{\text{SiCl}}$. Observa-se que os cálculos para a solução destas equações são trabalhosos, resultando porém num sistema simples para o processamento com auxílio de computador, podendo-se obter valores de P_{Si} , P_{Cl} , P_{H} , P_i e $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$ em função de P, T, e $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$.

Como a entalpia de formação ΔH e a entropia de formação ΔS não variam apreciavelmente com a temperatura (a menos que exista mudança de estado), Lever utilizou em seus cálculos valores de entalpia a 1500 K existentes na bibliografia, como válidos na faixa de 800 - 1750 K; e estimou para alguns compostos (tais como SiH_2Cl_2 e SiH_3Cl) por interpolação linear entre valores conhecidos para outros compostos. Desta forma, os resultados de Lever sobre o comportamento de equilíbrio do sistema Si-Cl-H não podem ser considerados exatos [53], apesar de terem sido utilizados por muitos pesquisadores para a estimativa de valores teóricos como comparação com os resultados experimentais [54 - 57]. Outros autores [51,58] descrevem posteriormente métodos de estimativa de entalpia mais seguros e analisam o comportamento de equilíbrio do sistema Si-Cl-H com estes valores, cujos resultados serão utilizados durante a análise desenvolvida neste trabalho.

II.3 - Comportamento Termodinâmico do Sistema Si-Cl-H

A Fig. II.2 apresenta a variação das pressões parciais P_i dos componentes gasosos para valores de $\text{Cl}/\text{H}^{(*)}$ a diferentes temperaturas e pressão total de 1 atm, que são representativos em processos de transformação dos clorosilanos [51], ou seja:

Fig. II.2a, $\text{Cl}/\text{H} = 0,1$ → deposição de Silício policristalino com
 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{SiHCl}_3} = 14,5$ na alimentação

Fig. II.2b, $\text{Cl}/\text{H} = 0,01$ → crescimento epitaxial do Silício com
 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{SiCl}_4} = 200$ na alimentação

Fig. II.2c, $\text{Cl}/\text{H} = 1$ → obtenção de triclorosilano ou tetracloreto de Si

Pode-se observar que para menores temperaturas os compostos predominantes são H_2 , SiHCl_3 e SiCl_4 ; enquanto isso, em maiores temperaturas predominam o H_2 , HCl , SiCl_2 e para maiores valores de Cl/H (de 0,01 a 1) os compostos SiCl_4 , SiHCl_3 e SiH_2Cl_2 tor

(*) Para simplicidade de notação, chama-se normalmente $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}} = \text{Cl}/\text{H}$, bem como $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}} = \text{Si}/\text{Cl}$.

nam-se mais significativos em temperaturas elevadas. O aumento da proporção Cl/H induz o aumento das proporções dos cloretos como SiCl_4 , SiHCl_3 , SiCl_2 , SiH_2Cl_2 e HCl , com conseqüente diminuição dos hidretos, como o SiH_3Cl e o próprio H_2 . Maiores temperaturas induzem à formação de HCl que pode ser associado à maior conversão em $\text{Si}_{(s)}$ (equações II.1 a II.7). Pode-se observar também que o SiCl_2 apresenta-se em grandes quantidades para temperaturas maiores, enquanto a temperaturas inferiores a 900°K ele torna-se quase desprezível, fato este que tem sido argumentado para explicar a condensação dos polímeros do tipo $(\text{SiCl})_x$ que se observa nas paredes frias do reator de deposição [54,56].

Para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas mais objetivas do processo, é interessante analisar as variáveis dependentes $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}}$ e α_T , que fornecem uma característica global de comportamento do sistema em equilíbrio. Na Fig. II.3 apresenta-se um diagrama típico da influência da proporção Cl/H sobre a proporção $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}}$, para diferentes temperaturas e pressão total = 1 atm [58]. Observa-se que para valores de Cl/H entre 0,01 e 0,1, existe uma diminuição de $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}}$ para aumento da temperatura, desde 800 até 1400°K . Valores de temperatura fora destes limites provocam superposição dos efeitos nos extremos. Para valores de Cl/H maiores que 0,1 (entre 0,1 e 10), existe uma região onde há o entrelaçamento dos efeitos entre maiores temperaturas, $1400 - 1700^\circ\text{K}$, e menores temperaturas, $1000 - 1400^\circ\text{K}$ (com superposição de temperaturas menores que 1000°K neste extremo), enquanto que em outra região, com valores crescentes de Cl/H torna-se bem definido o efeito inverso, de aumento dos valores $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}}$ com as temperaturas entre $1400 - 1700^\circ\text{K}$ e novamente superposição no limite inferior.

Uma análise semi-quantitativa da variação de $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}}$ pode ser feita como mostra a Tabela II.1. Estas relações mostram que menores valores Cl/H propiciam menores limites $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}}$ (maior α_T) e a priori apresentam-se mais convenientes para a conversão em Silício. Observando-se os extremos das famílias de curvas da Fig. II.2a vê-se que a extremidade a_1 (altas temperaturas e baixo Cl/H) induzem $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}} \rightarrow 0$, o que implica a conversão total dos compostos em Silício sólido. Enquanto isso, a extremidade a_2 (altos Cl/H e T) induzem a $(\text{Si/Cl})_{\text{eq}} \rightarrow 0,5$, o que induz a uma alta

formação de SiCl_2 . Na extremidade b_1 (baixos Cl/H e T) existe um acúmulo de curvas em que $(\text{Si}/\text{Cl})_{\text{eq.}} \rightarrow 0,33$ que mostra a grande importância relativa do SiHCl_3 sobre o SiCl_4 e outros compostos de Si em equilíbrio. No entanto, na extremidade b_2 (alto Cl/H e $T = 1300^\circ\text{K}$) a tendência $(\text{Si}/\text{Cl})_{\text{eq.}} \rightarrow 0,25$, evidencia a preponderância do SiCl_4 sobre os outros compostos de Si .

Para a alimentação do sistema com uma mistura de H_2 e SiHCl_3 pela equação II.9:

$$\alpha_T < 0 \rightarrow (\text{Si}/\text{Cl})_{\text{eq}} > 0,33 \quad (\text{dissolução})$$

$$\alpha_T > 0 \rightarrow (\text{Si}/\text{Cl})_{\text{eq}} < 0,33 \quad (\text{deposição})$$

Comparando-se este valor referencial $(\text{Si}/\text{Cl})_{\text{eq}} = 0,33$ às curvas da Fig. II.5, pode-se observar que a dissolução só ocorre para $T = 1600^\circ\text{K}$ e $\text{Cl}/\text{H} \gtrsim 0,5$ e existem grandes possibilidades de combinações entre as variáveis, para se promover a deposição. Deve-se então analisar a faixa ou as faixas de maior interesse prático, em que pode-se esperar uma conversão de Silício (α_T) significativa. Em função disto, para uma análise quantitativa, deve-se avaliar as conversões termodinâmicas possíveis em função das variáveis operacionais. Estabelecendo-se um limite mínimo para a conversão termodinâmica desejada $\alpha_T > 0,2$, e que quantidades mais adequadas são $\alpha_T > 0,3$, pode-se correlacionar as variáveis de uma maneira representativa, pois as conversões reais são sempre menores que as termodinâmicas, e ainda pode-se selecionar mais apropriadamente as faixas das variáveis operacionais.

Da Fig. II.3, segundo estas condições limitantes estipuladas, obtêm-se as correlações apresentadas na Tabela II.2. Acima das temperaturas indicadas não há um aumento significativo da deposição, o que pode ser associado às condições de equilíbrio da fase gasosa. Pode-se observar que quando $\text{Cl}/\text{H} \lesssim 0,2$ em qualquer temperatura considerada sempre ocorre a deposição do Silício. Enquanto isso, para $\text{Cl}/\text{H} \gtrsim 0,2$, obtêm-se $\alpha_T \lesssim 0,3$ para qualquer T , e a partir de $\text{Cl}/\text{H} \gtrsim 1$, dependendo das condições pode ocorrer a dissolução da fase sólida. Estes resultados condicionam limites apropriados para as variáveis operacionais. Como o interesse primordial é a quantidade de Silício depositado, pode-se então estipular

uma primeira aproximação para as faixas operacionais das variáveis de controle. Para a pressão de 1 atm, assumindo-se uma conversão termodinâmica mínima de 0,3, obtêm-se as combinações apresentadas na Tabela II.3.

Observa-se portanto que a análise termodinâmica por si só, já propicia uma primeira indicação das condições experimentais mais apropriadas na investigação do processo. Deve-se salientar entretanto, que a termodinâmica é insuficiente para prever a inércia dos sistemas reais para a efetivação da reação. Deve-se portanto conhecer os princípios cinéticos básicos do processo, que permitem a análise da velocidade com que este se aproxima do equilíbrio, bem como podem auxiliar enormemente na caracterização e otimização dos sistemas reais.

II.4 - Fatores Cinéticos do Processo

A cinética da reação é influenciada por diferentes variáveis operacionais, como a temperatura de reação (T), concentração molar dos reagentes (C) e vazão dos gases (V). Além disso, outras características inerentes a cada sistema real possuem grande influência, como por exemplo dimensões e configurações de reatores, gradientes térmicos nas vizinhanças do substrato de Silício, densidade de sítios preferenciais de deposição na superfície, etc. Desta maneira, o estudo cinético é geralmente dependente das condições experimentais utilizadas e os conceitos básicos são de extrema utilidade para a otimização dos sistemas reais.

A variável dependente normalmente analisada, é a taxa de deposição (D), que na deposição de Silício policristalino (*) pode ser avaliada em termos de massa depositada (ou moles) por unidade de tempo (g_{Si}/s em n_{Si}/s), podendo-se ainda analisar o fluxo de deposição (F) sendo a taxa de deposição por unidade de superfície - ($g_{Si}/cm^2 \cdot s$ ou $n_{Si}/cm^2 \cdot s$).

Geralmente as variáveis operacionais possuem uma influência similar sobre a taxa de deposição para diferentes tipos de pro

(*) Para outros processos, a taxa de deposição (D) pode ser calculada de uma forma mais conveniente por outras relações. Como exemplo, no crescimento epitaxial de Silício D é determinado pelo crescimento de espessura por unidade de tempo ($\mu m/min$) devido à superfície de deposição ser plana e constante.

cessos e de processamentos, devido à similaridade de mecanismos que governam as reações. Na maioria dos sistemas dois mecanismos contribuem como resistência ao desenvolvimento da reação [59,60]:

1. Transporte de massa, envolvendo a difusão de reagentes desde o fluxo principal de gases até a superfície de reação e a difusão dos produtos gasosos em sentido contrário.
2. Cinética superficial, envolvendo a adsorção-desorção de gases e a própria reação química da superfície.

A Fig. II.4 apresenta uma ilustração do fenômeno de transporte envolvido na deposição. Existe um filme gasoso relativamente estático ao redor da superfície de deposição, onde o escoamento é essencialmente laminar, e por onde os reagentes (Reag) e produtos (Prod) se difundem entre a interface com o fluxo principal (f) e a interface da reação (R). O filme gasoso possui uma espessura δ que muitas vezes pode ser avaliada através de propriedades fluidodinâmicas, envolvendo a teoria da camada limite. Por outro lado a cinética superficial engloba todos os fenômenos intrínsecos à reação química, sendo fortemente dependente da temperatura. Estes dois fatores da reação atuam simultaneamente, mas em geral existe a predominância de um deles de acordo com as condições operacionais e características do sistema real.

Para condições termodinâmicas favoráveis a Fig. II.5 apresenta qualitativamente a influência da temperatura de reação sobre a taxa de deposição [58,59,60]. Observa-se que em diferentes faixas de temperatura há diferentes dependências da taxa de deposição.

A baixas temperaturas (região I), existe uma influência acentuada de T , que está associada à ativação térmica das interações sólido/gás na interface de deposição. Neste caso, a taxa de deposição é limitada pela cinética superficial, sendo relativamente insensível às condições de fluxo gasoso no sistema (exceto, é claro, para fluxos extremamente baixos). A temperaturas mais elevadas (região II), pode-se notar uma influência menos acentuada da temperatura, devido à ativação térmica dos fenômenos intrínsecos da reação química terem atingido o seu ponto máximo e novos aumentos na taxa de deposição estão associados com a aceleração da difusão gasosa entre o substrato e o fluxo principal de gases. Nessas condições o fator limitante da reação é o transporte de gases,

que possui grande sensibilidade aos fluxos gasosos do sistema. Em temperaturas excessivamente elevadas (região III), há um decréscimo da taxa de deposição. Este efeito pode ser explicado pelas limitações de equilíbrio, reações promovedoras da dissolução de Si e empobrecimento de reagentes nas vizinhanças do substrato [58,60].

A influência de parâmetros inerentes ao sistema experimental é mais complexa, necessitando-se de uma definição precisa das condições utilizadas. De forma geral, independentemente das características dos equipamentos e condições experimentais, pode-se avaliar a contribuição dos diferentes parâmetros sobre o mecanismo de controle da reação, conforme a Tabela II.4 [58]. Estes dados podem ser analisados globalmente, para estimar qual a tendência qualitativa do fator limitante da reação. Como na deposição de Silício policristalino deseja-se maximizar a taxa de deposição, as condições mais indicadas são aquelas que induzem o controle da reação pelo transporte da massa conforme a Fig. II.5. Desta maneira as tendências apresentadas na Tabela II.4 podem ser de grande auxílio numa seleção preliminar de condições experimentais mais convenientes, procurando-se atingir o controle da reação pelo transporte de massa.

A cinética de reação foi analisada por diversos autores em sistemas de crescimento epitaxial a partir de clorosilano (SiCl_4 ou SiHCl_3) e Hidrogênio [54,55,58,59]. Enquanto isso, poucos trabalhos foram publicados sobre a cinética de deposição de Silício policristalino [56,57], embora os princípios básicos sejam equivalentes. Tem-se proposto diferentes modelos analíticos para descrever o comportamento cinético de sistemas de deposição de Silício, obtendo-se a correlação da taxa de deposição com as variáveis operacionais. Esta análise é possível quando se considera o fator predominante no controle de reação como sendo o fenômeno de transporte, o que é verídico para as condições de interesse prático.

II.5 - Modelos para a Análise da Cinética do Processo

a) Análise pelo coeficiente de transferência de massa

Laskafeld & Rosnov [56] foram os primeiros autores a desenvolverem um modelo analítico para a deposição de Silício policristalino. Supondo-se que o fator predominante no controle da rea

ção é a difusão gasosa pelo filme gasoso, a equação geral que descreve a taxa de deposição pode ser tomada como:

$$D = K \cdot (C_f - C_R) \cdot A \quad (\text{II.17})$$

onde

- D = taxa de deposição de Silício (atomo g/s)
 C_f = concentração dos compostos gasosos de Si na interface (f) (Fig. II.4), em moles/cm³
 C_R = concentração dos compostos gasosos na interface R de deposição, em moles/cm³
 A = área superficial da barra de Si, cm²
 K = coeficiente de transferência de massa, cm/s

Esta equação geral descreve o processo através do coeficiente de transferência de massa K, que engloba o coeficiente de difusão dos gases (D) e a espessura do filme gasoso δ .

Para a solução desta equação em termos de parâmetros controláveis e determináveis experimentalmente, assume-se as seguintes condições de controle:

- a) próximo à barra de Silício, existe um filme gasoso envolvente, por onde os reagentes se difundem desde a interface com o fluxo gasoso principal, até a superfície de reação.
- b) após as reações superficiais de deposição de Silício sólido, os produtos gasosos se difundem em sentido contrário alcançando o fluxo principal, onde se homogeneizam com os outros gases ou mesmo podem provocar novas reações gasosas. Nestas reações não há formação adicional de Silício sólido.
- c) Para simplificação do tratamento, assume-se que a difusão gasosa pelo filme ocorre numa temperatura constante, igual à temperatura do substrato (temperatura de reação).
- d) em todo o espaço do reator com exceção do filme envoltório, desenvolve-se um escoamento suficiente para que a mistura gasosa seja completamente homogênea.
- e) considerando-se que o fator de controle do processo é a difusão gasosa, a taxa de difusão é muito menor que a taxa de reação superficial e assume-se que a superfície da barra de Silício atinge o equilíbrio termodinâmico.

f) a pressão total do sistema mantém-se constante e se estabelece um regime permanente.

Desta maneira, deve-se procurar correlações entre A , C_R , C_f , K , para descrever a equação II.17 em termos conhecidos. Lembrando-se que para a deposição de Silício o substrato possui geometria cilíndrica, a área superficial A é dada por:

$$A = 2 \pi r h \quad (\text{II.18})$$

onde

h = comprimento da barra de Si que permanece constante durante a reação (cm)

r = raio do substrato que aumenta durante a reação (cm)

Para a determinação da concentração C_R , deve-se lembrar da equação II.9, em que o rendimento termodinâmico α_T representa a fração dos átomos de Silício que deixam a fase gasosa para se incorporarem ao substrato. Pela suposição de que a mistura gasosa nas proximidades do substrato atingem o equilíbrio, C_R é determinado por:

$$C_R = C (1 - \alpha_T) T_O/T_R \quad (\text{II.19})$$

onde

C = concentração de triclorosilano alimentado ao sistema, moles/cm³

α_T = rendimento termodinâmico

T_O = temperatura de alimentação (°K)

T_R = temperatura de reação (°K)

a relação T_O/T_R expressa a variação na concentração de um gás ideal, devido ao aquecimento.

Por sua vez, a concentração C_f corresponde ao limite entre o fluxo principal de gases e o filme gasoso que envolve o substrato. Como o fluxo principal dos gases, por suposição se apresenta como uma mistura perfeita pode-se assumir que n_{Si}/n_{Cl} é constante ao longo desta região, pois conforme o desenvolvimento da equação II.8, apenas na interface da reação existe o aparecimento ou desaparecimento dos átomos de Silício. Desta maneira,

$$n_{Si}/n_{Cl} = \frac{C'}{3 C (T_0/T)} \quad (II.20)$$

onde

C' = concentração dos compostos de Si em qualquer ponto do reator na região do fluxo principal

T = temperatura deste ponto onde a concentração é C' , sendo $T \in < T_0, T_R >$

T_0/T = relação que expressa a variação de C devido ao aumento de temperatura.

Esta relação generaliza os conceitos da equação II.8, incluindo o fato de que n_{Si}/n_{Cl} independe da temperatura nas regiões onde não há formação de Silício sólido [56]. Desta maneira, C_f pode ser determinado pelo balanço de materiais no reator:

$$(dn_{Si}/d\theta)_E = D + (dn_{Si}/d\theta)_S \quad (II.21)$$

onde

$(dn_{Si}/d\theta)_E$ = taxa de átomos de Si que entram no reator (moles/s)

D = taxa de átomos de Si que reagem (moles/s), taxa de deposição

$(dn_{Si}/d\theta)_S$ = taxa de átomos de Si que saem (moles/s)

θ = tempo de reação (s)

Este balanço de materiais pode ser feito na temperatura de reação T_R . Pelas equações II.17 e II.19, tem-se:

$$D = K [C_f - C(1 - \alpha_T) T_0/T_R] \cdot A \quad (II.22)$$

Por outro lado, no regime permanente:

$$(dn_{Si}/d\theta)_S = C_f V' (T_R/T_0) \quad (II.23)$$

$$(dn_{Si}/d\theta)_E = C \cdot V^{(*)} \quad (II.24)$$

(*) O produto $C \cdot V$ na temperatura de reação é dado por:

$$\left(C \frac{T_0}{T_R}\right) \cdot \left(V \frac{T_R}{T_0}\right) = C V$$

onde

V = vazão dos gases que entram no reator (cm^3/s)
 V' = vazão dos gases que saem do reator (cm^3/s), na temperatura T_0 .

Em todos os casos práticos, V e V' são muito próximos, devido ao pequeno volume de gases que reage (variações menores que 1,5%) e pode-se considerar $V = V'$ [56]. Substituindo-se os termos II.22, II.23 e II.24 na equação geral II.21 e tomando-se $V=V'$, a concentração C_f fica determinada por:

$$C_f = \frac{C V + K (1 - \alpha_T) (T_0/T_R) \cdot A}{K A + V (T_R/T_0)} \quad (\text{II.25})$$

substituindo-se A (equação II.18), C_R (eq. II.19) e C_f (eq. II.25) na relação inicial para a taxa de deposição (eq. II.17), obtêm-se:

$$D = \frac{K 2 \pi r h C V \alpha_T}{K 2 \pi r h + V T_R/T_0} \quad [\text{átomos } g_{Si}/\text{s}] \quad (\text{II.26})$$

A taxa de deposição descrita por esta equação refere-se ao raio r e comprimento h do substrato. Portanto, como durante a deposição ocorre um crescimento no diâmetro do substrato, a área de reação terá um mesmo comportamento, devendo-se esperar um aumento de D com o desenvolvimento do processo. Pode-se notar que todos os parâmetros à direita da equação II.26, com exceção do coeficiente K são perfeitamente determináveis, por serem variáveis operacionais (C, V, T_R, T_0) ou valor termodinâmico conhecido (α_T) ou ainda valores mensuráveis experimentalmente (r, h).

O desenvolvimento de uma expressão para o coeficiente de transferência de massa K pode ser obtido através da análise da equação II.26 pelo lado esquerdo. A taxa de deposição D pode ser relacionada com a taxa de crescimento no diâmetro, $dr/d\theta$ por:

$$D = 2 \pi r h \left(\frac{\rho}{M} \right) dr/d\theta \quad (\text{II.27})$$

onde

$dr/d\theta$ = taxa de variação no raio r do substrato com o tempo de reação (cm/s)

ρ = densidade de Si na temperatura de reação = 2,27 g/cm³ [56]

M = massa de um átomo grama de Silício = 28,1

Substituindo-se II.27 em II.26, obtêm-se

$$2 \pi r h (\rho/28,1) dr/d\theta = \frac{K 2 \pi r h C V \alpha_T}{K 2 \pi r h + V(T_R/T_O)} \quad (\text{II.28})$$

$$\left[K 2 \pi r h + V(T_R/T_O) \right] dr = K C V \alpha_T \left(\frac{28,1}{\rho} \right) d\theta \quad (\text{II.29})$$

Pela integração em r e θ :

$$K \pi h (r^2 - r_0^2) + V(T_R/T_O) (r - r_0) = K C V \alpha_T \left(\frac{28,1}{\rho} \right) \theta \quad (\text{II.30})$$

onde r e r_0 são respectivamente os diâmetros final e inicial do substrato (cm), θ é o tempo de reação (s).

Reagrupando os termos da equação II.30, obtêm-se a expressão de K :

$$K = \frac{V(T_R/T_O) (r - r_0)}{C V \alpha_T \frac{28,1}{\rho} \theta - K \pi h (r^2 - r_0^2)} \quad (\text{II.31})$$

Portanto, o coeficiente de transferência de massa K também se correlaciona com os parâmetros conhecidos, sendo determinado por resultados experimentais facilmente medidos, diâmetros r , r_0 e tempo de reação θ .

Observa-se que a eq. II.30 é parabólica em r , e reagrupando-se os termos de forma conveniente:

$$K\pi hr^2 + V(T_R/T_O) - \left[K\pi hr_0^2 + V(T_R/T_O)r_0 + K C V \alpha_T \left(\frac{28,1}{\rho} \right) \theta \right] = 0 \quad (\text{II.32})$$

A solução desta equação fornece valores para r :

$$r = \frac{-V(T_R/T_O) + \{V^2(T_R/T_O)^2 - 4K\pi h [K\pi h r_O^2 + V(T_R/T_O)r_O + KCV\alpha_T (\frac{28,1}{\rho})\theta]\}^{1/2}}{2 K \pi h}$$

(II.33)

Desta maneira, o crescimento no raio (ou diâmetro) do substrato pode ser também empregado na caracterização do desenvolvimento do processo podendo-se comparar os valores experimentais medidos diretamente sobre o substrato e determinados pela expressão II.33.

Pode-se também definir uma taxa média de deposição referente a um intervalo de crescimento no diâmetro. Para isso, integrando-se a equação II.26 entre os limites r_0 e r :

$$\bar{D} = \frac{1}{r - r_0} \int_{r_0}^r D(r) dr$$

$$\bar{D} = \alpha_T CV \left\{ 1 - \frac{2,3V(T_R/T_O)}{2\pi Kh(r - r_0)} \log \left[\frac{2\pi r Kh + V(T_R/T_O)}{2\pi r_0 Kh + V(T_R/T_O)} \right] \right\} \quad (II.34)$$

Portanto, a taxa média de deposição \bar{D} , referente ao crescimento no raio desde r_0 até r pode ser utilizada para a caracterização do desempenho global do processo, alternativamente à taxa de deposição referente a um determinado diâmetro r .

As taxas de deposição calculadas por II.26 e II.34 permitem ainda a caracterização do rendimento real α_R do processo:

$$\alpha_R = \frac{D}{C V} \quad (II.35)$$

$$\bar{\alpha}_R = \frac{\bar{D}}{C V} \quad (II.36)$$

onde

α_R também se refere a um determinado raio do substrato r e $\bar{\alpha}_R$ está associado a um intervalo de raios, desde r_0 até r

Observa-se que apesar da quantidade de termos presentes nestas equações, sua apresentação e a própria utilização prática é de grande simplicidade, envolvendo variáveis comuns, como por exemplo a vazão dos gases V , temperaturas T_R , T_0 , concentração C de Tri-clorosilano na entrada do reator, enquanto que as variáveis a serem determinadas experimentalmente também são facilmente medidas, como as dimensões r , r_0 , h e o tempo de reação θ .

Desta maneira, a utilização adequada destas equações pode trazer um grande auxílio na caracterização do sistema utilizado.

b) Análise pela espessura do filme gasoso

Por outro lado, Bawa, Goodman & Truitt [57] desenvolveram um modelo analítico para a descrição da taxa de deposição, através de considerações sobre a espessura δ do filme gasoso (Fig. II.4), supondo também que o fator de controle na reação é o transporte de massa.

Assumindo-se que existe uma difusão equimolar entre os reagentes e produtos através do filme o coeficiente de transferência de massa K é dado por:

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (\text{II.37})$$

onde

D = coeficiente de difusão dos clorosilanos, cm^2/s

δ = espessura do filme gasoso (cm)

Pela substituição de II.37 na equação geral II.17 e transformando-se as concentrações em termos de pressões parciais $P_i = C/RT$ obtém-se:

$$D = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{(P_f - P_R) \cdot A}{R \cdot T} \quad (\text{II.38})$$

onde

- R = constante dos gases ($\text{cm}^3 \text{ atm}/^\circ\text{K mol}$)
 T = temperatura, $^\circ\text{K}$
 P_R = pressão parcial dos clorosilanos na interface de reação (atm)
 P_f = pressão parcial dos clorosilanos na interface fluxo principal/filme gasoso (atm)

O coeficiente de difusão D pode ser expresso em termos da temperatura pela equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (\text{II.39})$$

onde

- E = energia de ativação (cal/mol)

A espessura média do filme gasoso δ , através de correlações experimentais publicadas sobre a camada limite fluidodinâmica, para as condições de contorno analisadas e geometria cilíndrica, pode ser tomada aproximadamente por [57]:

$$\delta = B r^{-0,44} v^{-0,56} \quad (\text{II.40})$$

onde

- v = vazão dos gases nas condições de reação (cm^3/s)
 r = raio do substrato, cm
 B = constante dimensional associada à viscosidade (μ) e densidade (ρ) da mistura gasosa envoltória do substrato, além do comprimento (h) do substrato. As dimensões de B são $(\text{cm}^4/\text{s})^{0,56}$.

Por outro lado, pela suposição que na superfície de reação (R) existe o equilíbrio, pode-se também equacionar as concentrações dos compostos de Silício nos limites do filme gasoso. Bawa et al [57] utilizaram a aproximação de que, para as temperaturas de interesse prático ($1050 - 1200^\circ\text{C}$), o rendimento termodinâmico α_T (equação II.9) varia linearmente com a proporção molar Cl/H (item II.2) através de:

$$\alpha_T = 1 - 2,2 (Cl/H) \quad (II.41)$$

O rendimento termodinâmico pode também ser obtido pela expressão:

$$\alpha_T = \frac{P_f - P_R}{P_f} \quad (II.42)$$

Substituindo-se II.42 em II.41:

$$P_R = 2,2 (Cl/H) P_f \quad (II.43)$$

Pela substituição de II.39, II.40 e II.43 em II.38, a equação final da taxa de deposição torna-se:

$$D = G r^{0,56} v^{0,56} \exp(-E/RT) P_f (1 - 2,2 Cl/H) \quad (II.44)$$

onde

G = constante dimensional

$$= \frac{D_o 2 \pi h}{B R T} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{atm}} \cdot \text{cm}^{-2,5} \cdot \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)^{0,44} \right]$$

Os parâmetros V , T , Cl/H são determinados pelas condições operacionais utilizadas. Por sua vez, o raio r pode ser tomado como o valor médio entre o raio inicial e final de cada experiência, enquanto que a pressão parcial P_f bem como a taxa de deposição D podem ser avaliadas experimentalmente pelas pressões parciais de entrada e saída do reator. Chamando-se P_E e P_S respectivamente às pressões parciais dos clorosilanos de entrada e saída no reator, medidas experimentalmente:

$$P_f = \left(\frac{P_E + P_S}{2} \right)_{\text{experimental}}$$

$$D = \frac{V}{R T} (P_E - P_S)_{\text{experimental}}$$

Desta maneira, as constantes G e E da equação II.44 são determinadas a partir de pelo menos duas experiências realizadas, obtendo-se assim uma equação para a taxa de deposição através de medidas experimentais. Este modelo fundamentado em considerações sobre a espessura do filme gasoso apresenta uma dependência da taxa de deposição em relação à temperatura, por $\exp(-E/RT)$, que está de acordo com a teoria cinética geral, conforme Fig. II.5. Além disso, a vazão dos gases V e o raio r são elevados a uma potência de 0,56 ($\sim \sqrt{V}$ e $\sim \sqrt{r}$), e por sua vez, prevê-se uma dependência linear com as pressões parciais P_f dos clorosilanos (ou concentração C em moles/cm³).

No desenvolvimento das equações que descrevem a cinética do processo deve-se salientar a necessidade do conhecimento de parâmetros medidos experimentalmente, além das próprias variáveis de controle.

Para o modelo de Laskafeld e Rosnov, deve-se medir experimentalmente o raio do substrato (r, r_0) e o tempo de reação (θ), além das variáveis operacionais temperatura (T), vazão dos gases (V) e concentração dos compostos na entrada do sistema (C). Consegue-se desta maneira a caracterização do coeficiente de transferência de massa K , taxa de deposição (D) e rendimento real da reação (α_R). Por sua vez o desenvolvimento efetuado por Bawa et al, em adição às medidas necessárias para a descrição do modelo anterior, necessita também o conhecimento da concentração dos gases na saída do reator (em termos de pressão parcial P_s), o que representa a determinação experimental das proporções dos componentes da mistura gasosa na saída do sistema ($SiHCl_3, SiCl_4, SiH_2Cl_2, H_2$, etc). Consegue-se desta maneira caracterizar as constantes G e E , além da equação geral que descreve a taxa de deposição (D).

A aplicação dos conceitos extraídos na descrição cinética do processo podem trazer grande auxílio na caracterização segura do sistema utilizado, bem como facilitar a escolha de condições operacionais mais adequadas para se conseguir a otimização do processo. Parâmetros como a taxa de deposição D, \bar{D} (equações II.26, II.34 e II.44), bem como o rendimento real $\alpha_R, \bar{\alpha}_R$ (equações II.35 e II.36), apresentam o comportamento dos sistemas de uma forma comparável, para diferentes condições operacionais ou diferentes equipamentos utilizados.

O coeficiente de transferência de massa K (eq. II.31) bem como a energia de ativação E (eq. II.39) são também parâmetros inerentes a cada sistema real, podendo ser utilizados para sua caracterização. Além disso, apesar da complexidade aparente das equações apresentadas observa-se relações simples entre a taxa de deposição e os diferentes parâmetros experimentais, podendo-se analisar a validade e extensão de seus resultados para cada sistema.

II.6 - Balanco de Massa do Sistema Si-Cl-H no Equilíbrio

O balanço de massa da deposição de Silício é muito importante para a avaliação prática do balanço de carga envolvido no processamento, dado o envolvimento de matérias primas de alto valor econômico e tecnológico. Medidas experimentais são as mais significativas para o conhecimento da quantidade real dos materiais, mas as informações de equilíbrio podem auxiliar significativamente na análise do processo.

Através da Fig. II.2a, pode-se obter as concentrações dos diferentes compostos de Si em equilíbrio com $Si_{(s)}$ nas condições representativas do processo de deposição ($Cl/H = 0,1$ e $P = 1 \text{ atm}$) em termos de pressões parciais P_i . Lembrando-se que:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = Y_i = \text{fração molar dos componentes gasosos}$$

Como $P = 1$ obtém-se diretamente a fração molar Y_i dos diferentes componentes. Pode-se então efetuar o balanço de massa, para a produção referencial de 1 mol de Silício em diferentes temperaturas, como mostra a Tabela II.5. As temperaturas 1030°C e 1230°C estão próximas a limites representativos com interesse prático. Observa-se que numa temperatura menor (1030°C) são necessárias maiores quantidades iniciais de reagentes (H_2 e $SiHCl_3$) para a deposição de uma mesma quantidade de Silício. Este fato é também evidenciado pelo rendimento termodinâmico α_T calculado em termos de Silício depositado em relação ao conteúdo em Silício nos reagentes. Por outro lado, deve-se salientar a existência de reações durante o aquecimento dos reagentes até a temperatura de reação e no res-

friamento dos produtos gasosos até a temperatura de saída do sistema. Além disso, para os sistemas reais como o rendimento real α_T é inferior ao termodinâmico α_T as interações de não equilíbrio produzem desvios no balanceamento termodinâmico dos componentes, tornando difícil o balanço de carga efetivo para o processo através de cálculos estimativos.

II.7 - Propriedades Físicas do Sistema Si-Cl-H

Para a análise fluidodinâmica e energética do processo necessita-se conhecimentos de propriedades termodinâmicas, térmicas e fluidodinâmicas das substâncias envolvidas bem como as proporções da mistura gasosa. Devido principalmente à aplicação restrita dos compostos de Silício, existem normalmente poucas informações publicadas, especialmente sobre propriedades térmicas e fluidodinâmicas, como por exemplo condutividade térmica, viscosidade, densidade em altas temperaturas.

O calor específico C_p para os compostos envolvidos no processo podem ser calculados pela relação [51]:

$$C_p = A + B T + C T^{-2} \quad (\text{II.45})$$

onde

C_p = calor específico (cal/mol . K)

T = temperatura (K)

A , B e C são constantes apresentadas no Anexo 1.

Enquanto isso a entalpia de formação de cada composto na temperatura é determinada por [51]:

$$(\Delta H_f^0)_T = (\Delta H_f^0)_{298} + \int_{298}^T C_p \cdot dT \quad (\text{II.46})$$

A Tabela II.6 apresenta as entalpias de formação calculadas a diferentes temperaturas.

Propriedades térmicas e fluidodinâmicas, como a viscosidade μ , densidade ρ , condutividade térmica k e o coeficiente de expansão β , podem ser estimados a partir de outras propriedades [61,62] como mostra a Tabela II.7. As propriedades críticas e pesos moleculares dos componentes gasosos são apresentados no Anexo 2. Como existem vários componentes gasosos no interior do sistema, deve-se estimar as propriedades médias da mistura gasosa, a partir do conhecimento das proporções molares y_i de cada componente, conforme as equações da Tabela II.8 [61,62]. Tanto as propriedades individuais dos componentes gasosos como suas proporções molares dependem em última análise, da temperatura escolhida como representativa para o interior do sistema e normalmente pode-se considerar a temperatura média, entre a do substrato e das paredes do reator. Desta forma pode-se estimar as propriedades médias da mistura gasosa, que são fundamentais para o estudo e especulações sobre as características energéticas e fluidodinâmicas do sistema.

II.8 - Balanco de Calor no Processo

O balanço de calor para o processo de deposição pode ser representado de uma forma simplificada, como:

$$\begin{array}{l} \text{CALOR FORNECIDO} \\ \text{AO SISTEMA} \end{array} = \begin{array}{l} \text{CONSUMO DE CALOR} \\ \text{PELA REAÇÃO} \end{array} + \begin{array}{l} \text{CONSUMO DE CALOR} \\ \text{DEVIDO ÀS PERDAS} \end{array}$$

Avaliando-se os consumos de calor pelos diferentes mecanismos envolvidos, pode-se obter uma estimativa global do calor necessário para o desenvolvimento do processo. A entalpia de reação ΔH é dada por:

$$\Delta H = \left[\sum_j n_j (\Delta H^{\circ}_f)_j \right]_{\text{PRODS.}} - \left[\sum_i n_i (\Delta H^{\circ}_f)_i \right]_{\text{REAGS.}} \quad (\text{II.47})$$

onde

ΔH_f° = entalpia de formação de cada componente (Kcal/mol)

n = nº de moles de cada componente, na produção de 1 mol de Si

i, j se referem aos reagentes e produtos

ΔH = entalpia de reação (Kcal/mol de Si)

Através do ΔH da reação e da taxa de deposição D de Silício obtém-se a taxa de consumo de calor pela reação:

$$q_{\Delta H} = \Delta H \cdot D \quad (\text{II.48})$$

onde

ΔH = entalpia de reação (Kcal/mol)

D = taxa de deposição (moles/s)

$q_{\Delta H}$ = taxa de consumo de calor pela reação (Kcal/s)

Para a estimativa das perdas de calor deve-se determinar os mecanismos que contribuem com maior intensidade na dissipação de calor. Os sistemas reais representados pelo processo de deposição podem ser caracterizados como uma barra cilíndrica de Silício, envolta por uma mistura gasosa em movimento que se constitui dos reagentes e produtos da reação. Nestas condições, o substrato perde calor devido principalmente aos seguintes mecanismos:

- radiação (q_R) para o meio ambiente devido às altas temperaturas em que o substrato está aquecido (1000 - 1100°C).
- convecção natural (q_{CN}) ou forçada (q_{CF}) (ou ambas) dependendo das características fluidodinâmicas do sistema.

As perdas por condução são normalmente desprezíveis devido às baixas condutividades térmicas dos gases.

Assim, a taxa de perda de calor q_p pode ser avaliada por:

$$q_p = \sum q_i = q_R + q_{CN} + q_{CF} \quad (\text{II.49})$$

Conhecendo-se os coeficientes de transferência de calor, h_r , h_{CN} e h_{CF} , as taxas q_i podem ser determinadas através de:

$$q_i = h_i A \Delta T \quad (\text{II.50})$$

onde

$$\begin{aligned} q_i &= \text{taxa de perda de calor (Kcal/s)} \\ h_i &= \text{coeficiente de transferência de massa (Kcal/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C)} \\ A &= 2 \pi r h, \text{ área superficial do substrato (cm}^2\text{)} \\ \Delta T &= T - T_p = \text{diferença de temperatura entre o substrato e as paredes do reator (}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

Para a estimativa dos coeficientes de transferência de calor e conseqüentemente das perdas de calor pelos diferentes mecanismos deve-se encontrar modelos que apresentem similaridades convenientes com o sistema real utilizado. Pode-se então avaliar os coeficientes h_i a partir das correlações inerentes aos modelos aproximados. A Fig. II.6 apresenta modelos que, em primeira análise, apresentam similaridades apropriadas. A partir destes modelos, pode-se utilizar as correlações apresentadas na Tabela II.9, que derivam das características geométricas e propriedades das substâncias existentes no sistema [63,64].

No estudo da dissipação de calor por radiação, considera-se o substrato aquecido como um corpo cinza, possuindo uma emissividade ϵ e transmitindo calor para o meio ambiente. Estas suposições permitem a determinação do coeficiente de transferência de calor por radiação, h_r através da Equação (A) da Tabela II.9.

Por outro lado, o estudo da transferência de calor por convecção está associado a condições térmicas e fluidodinâmicas que são caracterizadas pelos parâmetros adimensionais P_r , Re , Gr e Nu , cujos valores são obtidos a partir de dimensões e propriedades do modelo considerado.

O estudo da convecção forçada, segundo o modelo de uma barra cilíndrica imersa num gás em movimento por entre duas placas planas, permite a avaliação do coeficiente h_{CF} através das equações (B), (C) e (D) apresentadas na Tabela II.9. As propriedades médias da mistura gasosa devem ser calculadas numa temperatura representativa, que pode ser tomada como o valor médio entre a temperatura do substrato e a temperatura das paredes do reator. Por sua vez os coeficientes C e n da equação (C) da Tabela II.9 são obti-

dos pelo conhecimento do valor de Re_{ϕ} conforme a Tabela II.10 [64]. Finalmente o coeficiente de transferência de calor devido à convecção natural h_{CN} quando se tem uma barra cilíndrica horizontal imersa em um fluido, pode ser calculado através das equações (E), (F) e (G) da Tabela II.9.

Através do modelo da Fig. II.6d, que apresenta um tubo circular no interior do qual se encontra o substrato (concêntrico), e entre os dois corpos há um fluxo gasoso, pode-se comparar qualitativamente os mecanismos de convecção. Conhecendo-se Gr_{DH} e Re_{DH} (Tabela II.9) pode-se analisar a ordem de grandeza das contribuições relativas entre a convecção natural e a convecção forçada sobre um coeficiente global de transferência de calor devido à convecção, como mostra a Fig. II.7. Esta comparação pode ser útil como uma indicação do interrelacionamento dos resultados pelos diferentes modelos utilizados.

Portanto, pode-se aproximar uma estimativa das perdas de calor através das equações II.49 e II.50. O consumo total de calor previsto pelas estimativas ($q_{\Delta H} + q_p$) permite uma comparação com o fornecimento real de energia efetuado durante experiências de deposição. Boas aproximações nos resultados podem indicar a validade dos modelos e relações consideradas, permitindo a estimativa porcentual da contribuição dos diferentes mecanismos que atuam como consumidores de calor.

TABELAS
DO
CAPÍTULO II

TABELA II.1

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS NA PROPORÇÃO $(Si/Cl)_{eq}$.

| PROPORÇÃO Cl/H | TEMPERATURA T | PROPORÇÃO $(Si/Cl)_{eq}$ | LIMITES DE $(Si/Cl)_{eq}$ |
|----------------|---------------|--------------------------|---------------------------|
| 0,01 | ↑ | + | 0,29 - 0,04 |
| 0,1 | ↑ | + | 0,27 - 0,18 |
| 1,0 | ↓ | + | 0,34 - 0,26 |
| 10,0 | ↓ | + | 0,37 - 0,26 |

TABELA II.2

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS SOBRE O RENDIMENTO TERMODINÂMICO.

| Cl/H | T (°K) (*) | α_T | AUMENTO DE Cl/H | AUMENTO DE T |
|------|-------------|-------------|-----------------|----------------|
| 0,01 | 1000 a 1400 | 0,3 a 0,9 | $(\alpha_T)^+$ | $(\alpha_T)^+$ |
| 0,1 | 1200 a 1400 | 0,3 a 0,45 | + | + |
| 0,2 | 900 a 1400 | 0,2 a 0,29 | + | + |
| | 1400 a 1700 | 0,2 a 0,29 | \cong cte | + |
| 1,0 | 900 a 1500 | 0,2 a 0,23 | \cong cte | + |
| | 1500 a 1700 | 0 a 0,2 | + | + |
| 10,0 | 900 a 1400 | -0,23 | \cong cte | + |
| | 1400 a 1700 | -0,5 a 0,23 | + | + |

TABELA II.3

INTERVALOS DE INTERESSE PARA AS VARIÁVEIS DE CONTROLE, COM BASE NA ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.

| α_T | Cl/H | $n_{H_2} : n_{SiHCl_3}$ | T (°K) | T (°C) |
|------------|------------|-------------------------|-------------|------------|
| $\geq 0,3$ | 0,01 - 0,2 | 200 - 7 | 1000 - 1400 | 730 - 1130 |

TABELA II.4

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS SOBRE O FATOR DE CONTROLE DA REAÇÃO.

| VARIÁVEIS | CONTROLE POR TRANSPORTE POR MASSA | CONTROLE PELA CINÉTICA DE REAÇÃO |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| VAZÃO LINEAR | BAIXA ($< 0,3$ cm/s) | ALTA (> 3 cm/s) |
| PROP.MOLAR Cl/H | BAIXA ($< 0,015$) | ALTA ($> 0,15$) |
| TEMPERATURA | ALTA ($> 1550^{\circ}\text{K}$) | BAIXA ($< 1300^{\circ}\text{K}$) |
| GRADIENTES TÉRMICOS | BAIXOS | ALTOS |
| DENSIDADE DE SÍTIOS | ALTA | BAIXA |
| ÁREA/VOLUME DE REAÇÃO | ALTA | BAIXA |

TABELA II.5

BALANÇO DE MASSA PARA O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO EM CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO.

Cl/H = 0,1

P = 1 atm

| COMPOSTOS | Nº DE MOLES | ALIMENTAÇÃO DE REAGENTES | PRODUTOS | ALIMENTAÇÃO DE REAGENTES | PRODUTOS |
|---|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | a 20°C | a 1030°C | a 20°C | a 1230°C |
| H ₂ | | 37 | 36 | 31 | 30 |
| SiHCl ₃ | | 2,6 | 0,48 | 2,1 | 0,27 |
| SiCl ₄ | | - | 0,84 | - | 0,4 |
| SiH ₂ Cl ₂ | | - | 0,052 | - | 0,3 |
| SiH ₃ Cl | | - | 0,0025 | - | 0,0017 |
| SiCl ₃ | | - | 0,0039 | - | 0,00057 |
| SiCl ₂ | | - | 0,22 | - | 0,4 |
| HCl | | - | 2,4 | - | 2,8 |
| DEPÓSITOS DE Si | | - | 1,0 | - | 1,0 |
| RENDIMENTO TERMODINÂMICO (α_T) | | - | 0,38 | - | 0,48 |

TABELA II.6

ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PARA OS COMPONENTES DO SISTEMA
Si-Cl-H EM DIFERENTES TEMPERATURAS (*).

| COMPONENTE DO SISTEMA Si-Cl-H | ENTALPIA DE FORMAÇÃO (ΔH°_f) _T (Kcal/mol) | | |
|--------------------------------------|--|----------|----------|
| | a 298°K | a 1300°K | a 1500°K |
| Si (s) | 0,00 | 6,00 | 7,33 |
| SiCl ₄ (g) | -156,7 | -132,0 | -127 |
| SiHCl ₃ (g) | -116,9 | -94,15 | -89,2 |
| SiH ₂ Cl ₂ (g) | -75,0 | -54,1 | -49,3 |
| SiH ₃ Cl (g) | -34,0 | -14,7 | -9,78 |
| SiCl ₃ (g) | -78,0 | -58,9 | -55,0 |
| SiCl ₂ (g) | -38,2 | -24,7 | -21,9 |
| HCl (g) | -22,0 | -14,6 | -13,04 |
| H ₂ (g) | 0,0 | +7,19 | +8,71 |

(*) Esta Tabela foi obtida a partir dos dados do
Apêndice 1.

TABELA II.7 - MÉTODOS DE ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES PARA SUBSTÂNCIAS GASOSAS.

| PROPRIEDADE | EQUAÇÃO | SIGNIFICADO DOS TERMOS | REF. |
|---|---|--|-------|
| VISCOSIDADE (μ) (g/cm.s) | $\mu = \frac{33,3 (M T_C)^{1/2}}{V_C^{2/3}} \cdot f$ $\text{onde } f = 1,058 T_R^{0,645} - \frac{0,261}{(1,9T_R)^{0,9} \log(1,9T_R)}$ | <p>M = peso molecular V_C = volume crítico (cm³/g mol) T_C = temperatura crítica OK T_R = temperatura reduzida = T/T_C</p> | 61,62 |
| DENSIDADE (ρ) (g/cm ³) | $\rho = \frac{M P}{R T}$ | <p>M = peso molecular P = pressão do sistema (atm) T = temperatura (OK) R = constante dos gases cm³ atm/g mol OK</p> | 61 |
| CONDUTIVIDADE TÉRMICA (K) (cal/cm.s, °C) | $K = \mu \left(C_p + \frac{2,48}{M} \right)$ | <p>μ = viscosidade (g/cm.s) C_p = calor específico [cal/g °C] M = peso molecular</p> | 61,62 |
| COEFICIENTE DE EXPANSÃO (β) (°K ⁻¹) | $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$ | <p>T = temperatura (°K) V = volume (cm³) P = pressão constante, atm</p> | 61 |

TABELA II.8 - MÉTODOS DE ESTIMATIVAS DE PROPRIEDADES MÉDIAS DE MISTURAS GASOSAS.

| PROPRIEDADE MÉDIA | EQUAÇÃO | REF. |
|---------------------------------|---|-------|
| CALOR ESPECÍFICO \bar{C}_p | (a) $\bar{C}_p = \frac{\sum Y_i M_i C_{p,i}}{\sum Y_i M_i}$ | 61,62 |
| VISCOSIDADE $\bar{\mu}$ | (b) $\bar{\mu} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mu_i}{1 + \sum_{j=1}^n \phi_{ij} Y_j / Y_i} \right]$ <p>onde $\phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{\sqrt{8} [1 + M_i / M_j]^{1/2}}$</p> | 62 |
| DENSIDADE $\bar{\rho}$ | (c) $\bar{\rho} = \frac{\sum Y_i \rho_i}{\sum Y_i}$ | 61 |
| CONDUTIVIDADE TÉRMICA \bar{K} | (d) $\bar{K} = \frac{\sum Y_i K_i (M_i)^{1/3}}{\sum Y_i (M_i)^{1/3}}$ | 61,62 |

TABELA II.9 - MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR POR RADIAÇÃO E CONVECÇÃO.

| MECANISMO | MODELO (FIGURA) | EQUAÇÕES | REF. | SIGNIFICADO DOS TERMOS |
|--------------------------|-----------------|--|------|---|
| RADIAÇÃO (R) | II.6a | $h_r = 1,38 \times 10^{-7} \frac{\epsilon}{(T-T_p)} \left(\frac{T}{100}\right)^4$ <p>(A)</p> | 63 | <p>ϵ = emissividade do silício T = temperatura do substrato (°C) T_p = temperatur. das paredes do reator (°C) h_r = coef.transf.calor por radiação (cal. cm⁻².s⁻¹.°C⁻¹) $\bar{\rho}$ = densidade dos gases (g.cm⁻³) $\bar{\mu}$ = viscosidade dos gases (g.cm⁻¹.s⁻¹) ϕ = diâmetro do substrato (cm) U_p = velocidade dos gases entre as placas (cm.s⁻¹) = $V/\lambda.d$ λ = comprimento do reator ou da placa (cm) d = diâmetro do reator ou largura da placa (cm) V = vazão dos gases (cm³.s⁻¹) Re_ϕ = nº de Reynolds associado a ϕ Pr = nº de Prandtl = $C_p \cdot \mu / K$ C, n = constantes dependentes de Re (Tabela II.10) Nu_ϕ = nº de Nusselt associado a ϕ K = condutividade térmica dos gases (cal.cm⁻¹.s⁻¹.°C⁻¹) h_{CF} = coef.transf.calor por CF (cal.cm⁻².s⁻¹.°C⁻¹) β = coeficiente de expansão dos gases (°C⁻¹) g = aceleração da gravidade (cm².s⁻¹) L = comprimento característico (cm) = $\phi.h / (\phi+h)$ h = comprimento do substrato (cm) Gr_L = nº de Grashof relativo a L Nu_L = nº de Nusselt relativo a L h_{CN} = coef.transf.calor por CN (cal.cm⁻².s⁻¹.°C⁻¹) DH = diâmetro hidráulico = $d-\phi$ Gr_{DH} = nº de Grashof relativo a DH U_T = velocidade dos gases no tubo (cm.s⁻¹) = $V / (d^2-\phi^2)$ Re_{DH} = nº de Reynolds relativo a DH</p> |
| CONVECÇÃO FORÇADA (CF) | II.6b | $Re_\phi = \frac{\bar{\rho} U_p \phi}{\bar{\mu}}$ <p>(B)</p> | 64 | |
| | | $Nu_\phi = C Re_\phi^n Pr^{0,33}$ <p>(C)</p> | | |
| | | $h_{CF} = \frac{Nu_\phi \bar{K}}{\phi}$ <p>(D)</p> | | |
| CONVECÇÃO NATURAL (CN) | II.6c | $Gr_L = \frac{L^3 \bar{\rho}^2 \beta g (T-T_p)}{\bar{\mu}^2}$ <p>(E)</p> | 64 | |
| | | $Nu_L = 0,55 (Gr_L Pr)^{0,25}$ <p>(F)</p> | | |
| | | $h_{CN} = \frac{Nu_L \bar{K}}{L}$ <p>(G)</p> | | |
| COMPARAÇÃO ENTRE CN e CF | II.6d | $Gr_{DH} = (D_H)^3 \frac{\bar{\rho}^2 \beta g (T-T_p)}{\bar{\mu}^2}$ <p>(H)</p> | 64 | |
| | | $Re_{DH} = \frac{\bar{\rho} U_T DH}{\bar{\mu}}$ <p>(I)</p> | | |

TABELA II.10

CONSTANTES C e n PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE MÉDIO DE TRANSMISSÃO DE CALOR DE UM CILINDRO COLOCADO NUM GÁS ESCOANDO NORMALMENTE AO SEU EIXO, PELA EQUAÇÃO (C) TABELA II.9 [64].

| Re_{ϕ} | C | n |
|----------------|--------|-------|
| 0,4 - 4 | 0,891 | 0,330 |
| 4 - 40 | 0,821 | 0,385 |
| 40 - 4000 | 0,615 | 0,466 |
| 4000 - 40000 | 0,174 | 0,618 |
| 40000 - 400000 | 0,0239 | 0,805 |

FIGURAS
DO
CAPÍTULO II

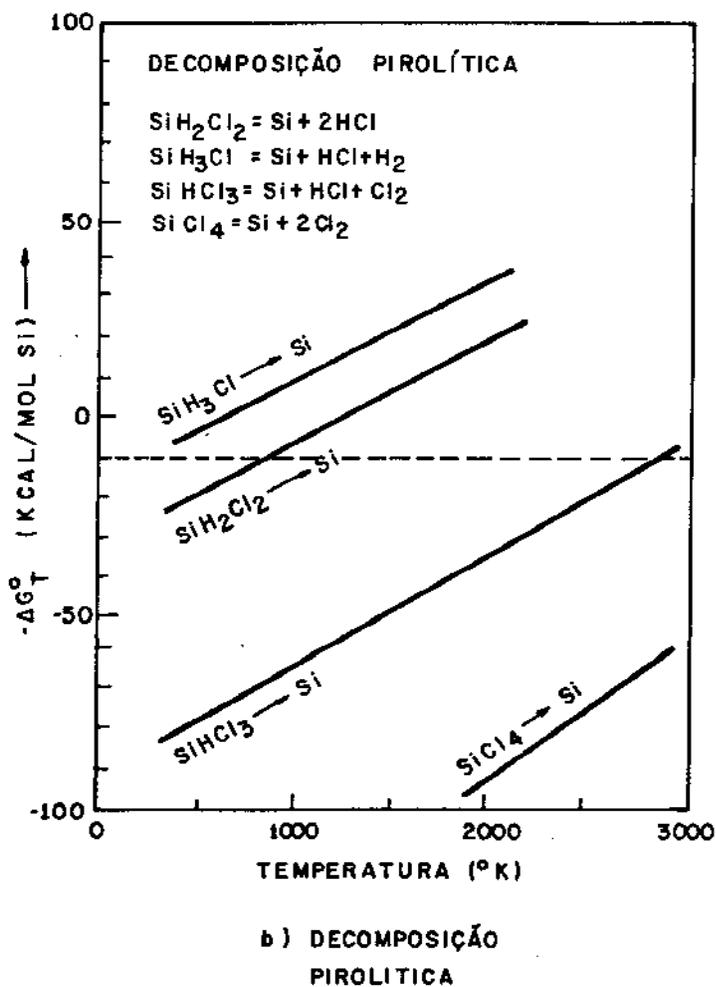
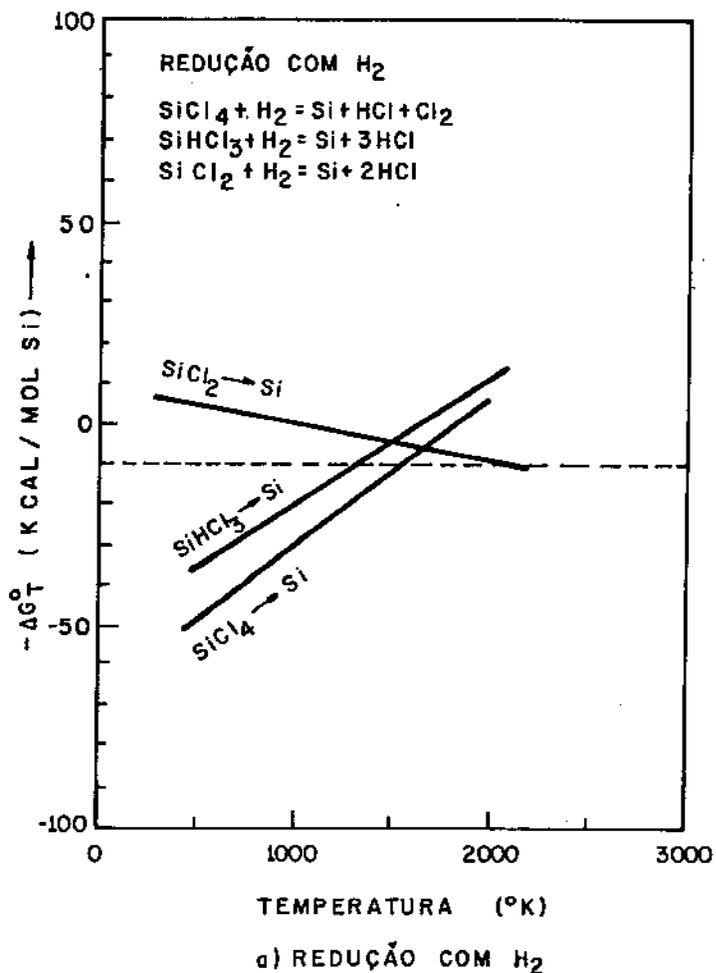
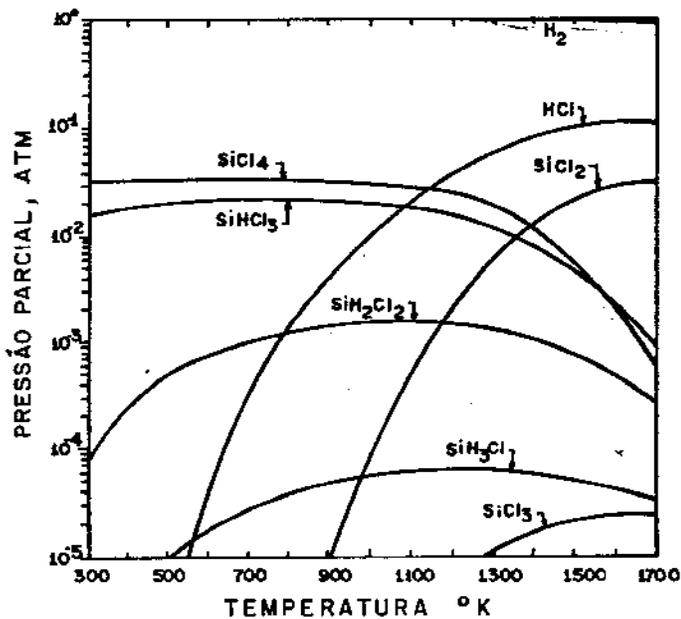
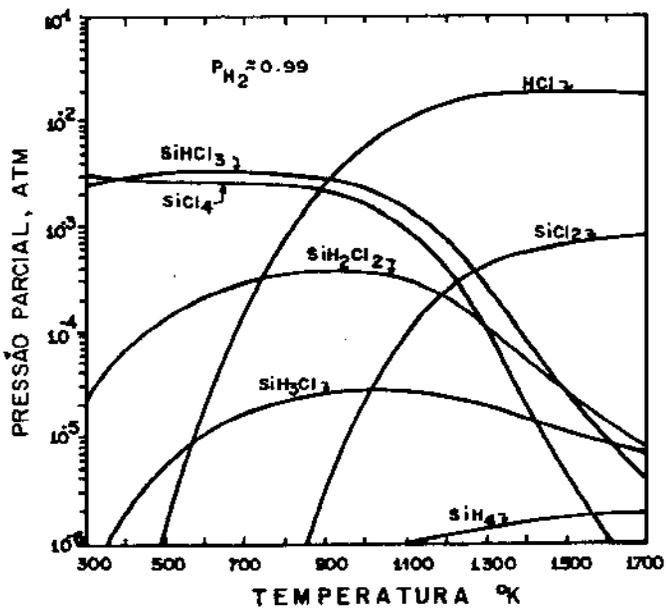


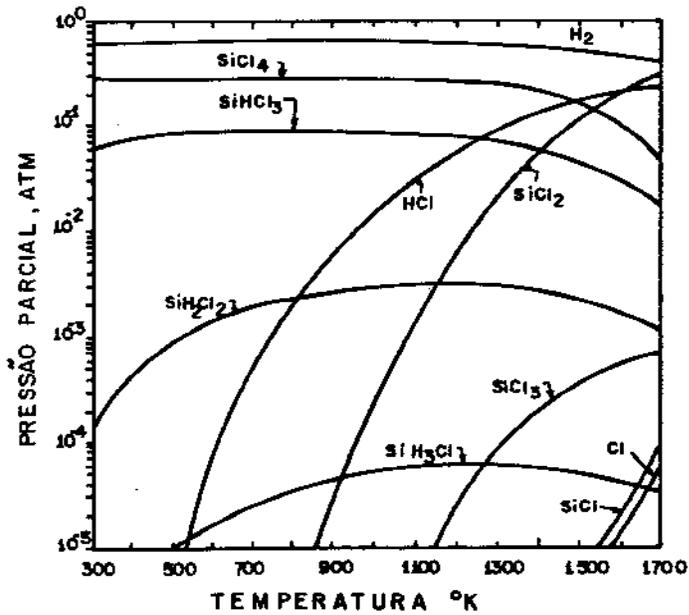
FIGURA II.1 - VARIACÃO DA ENERGIA LIVRE PARA AS PRINCIPAIS REAÇÕES DO SISTEMA Si-Cl-H | 52 |.



a) $P = 1 \text{ ATM}$
 $Cl/H = 0,1$



b) $P = 1 \text{ ATM}$
 $Cl/H = 0,01$



c) $P = 1 \text{ ATM}$
 $Cl/H = 1,0$

FIGURA II.2 - COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO NO SISTEMA Si-Cl-H |51|.

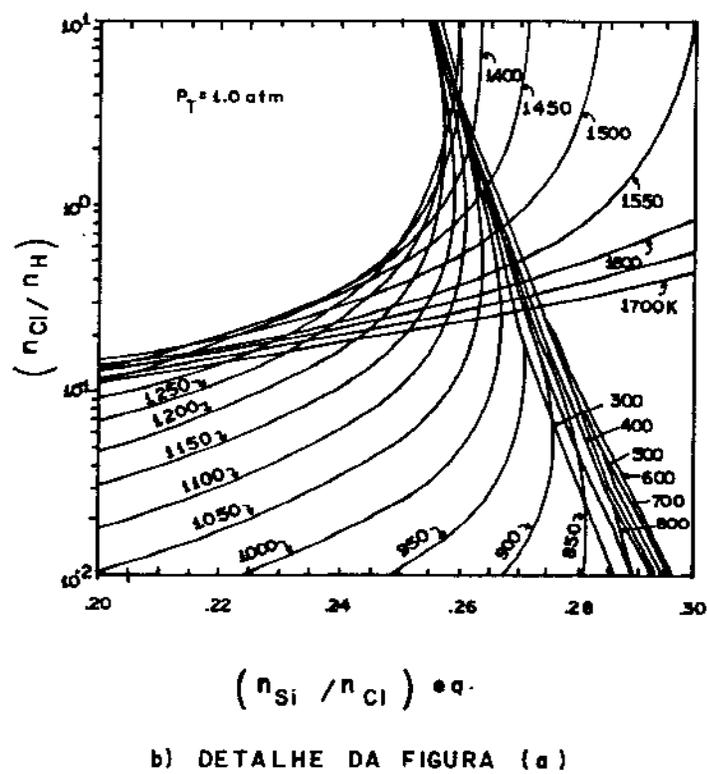
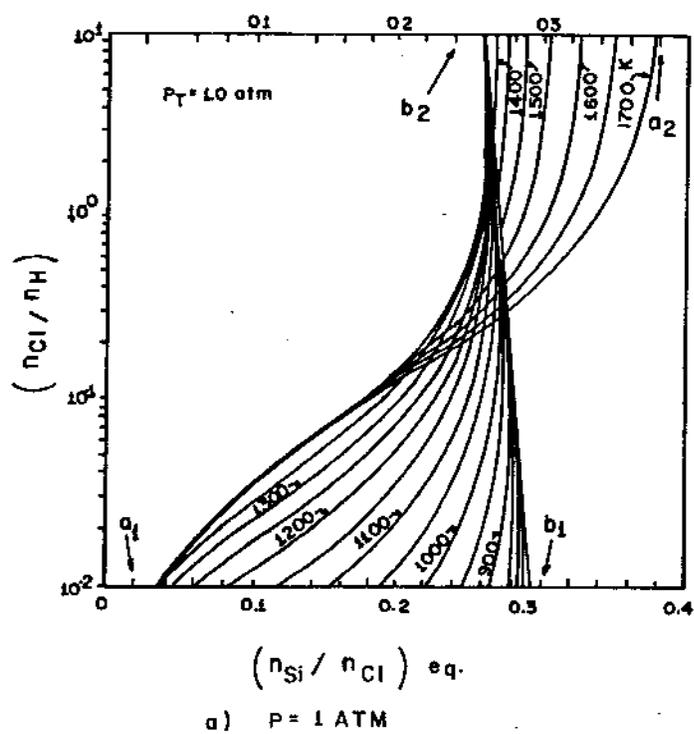


FIGURA II.3 - VARIACÃO DA PROPORÇÃO $(Si/Cl)_{eq}$ COM A TEMPERATURA E PROPORÇÃO (Cl/H) [58].

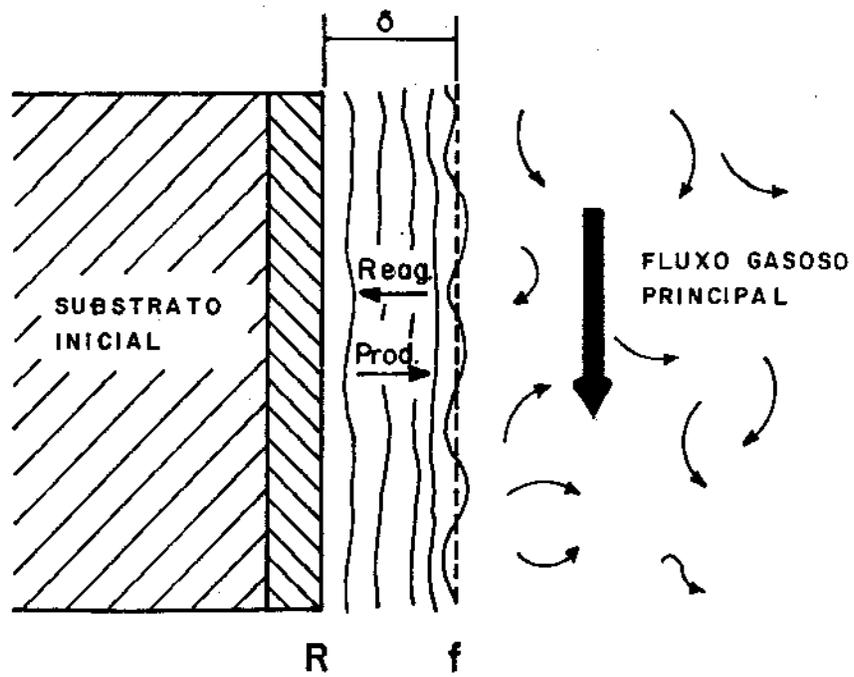


FIGURA II.4 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO FENÔMENO DE TRANSPORTE NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO [59].

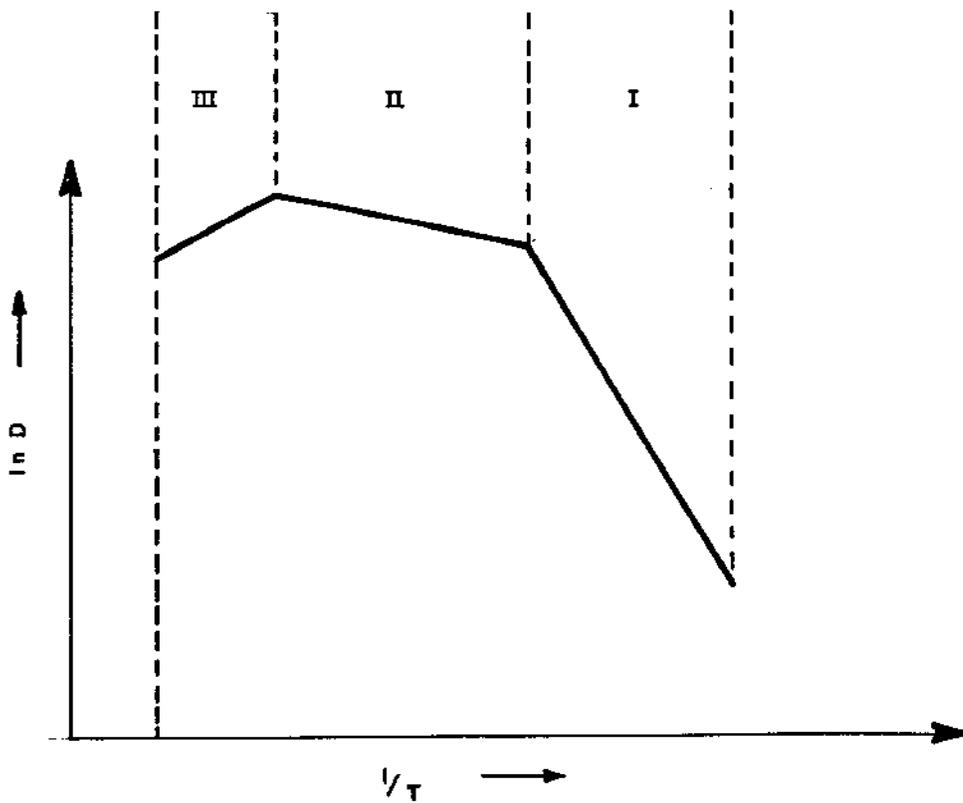
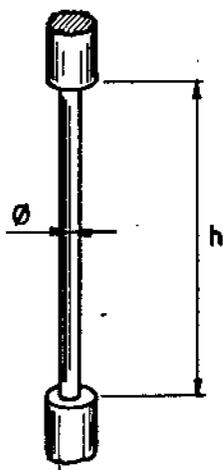
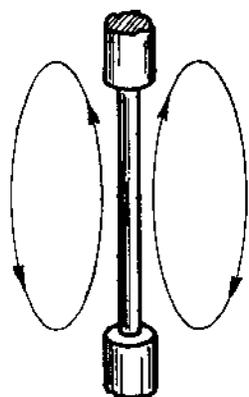
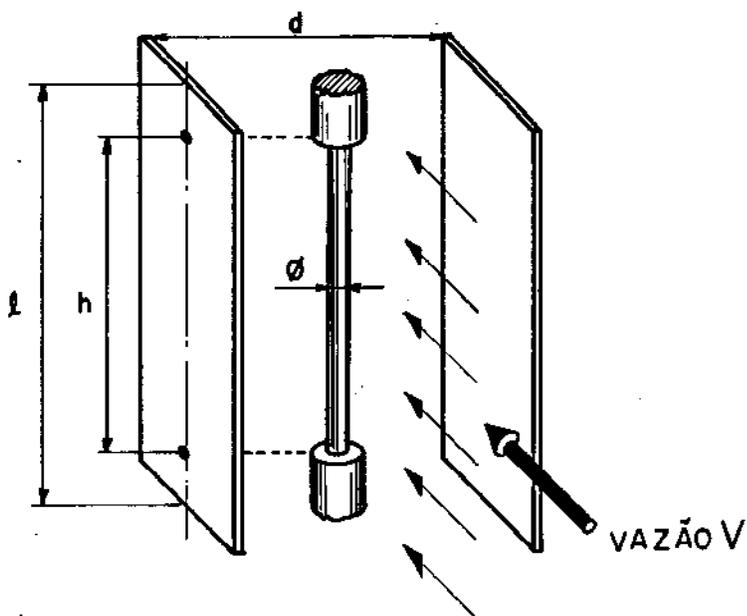


FIGURA II.5 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO [59,60].

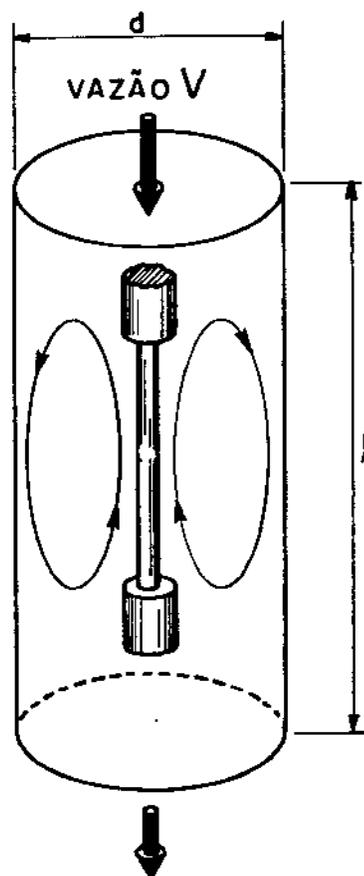
a) RADIAÇÃO



b) CONVECÇÃO FORÇADA



c) CONVECÇÃO NATURAL



d) COMPARAÇÃO ENTRE CONVECÇÃO FORÇADA E NATURAL.

FIGURA II.6 - MODELOS PARA A ANÁLISE DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO PROCESSO DE DEPOSICÃO.

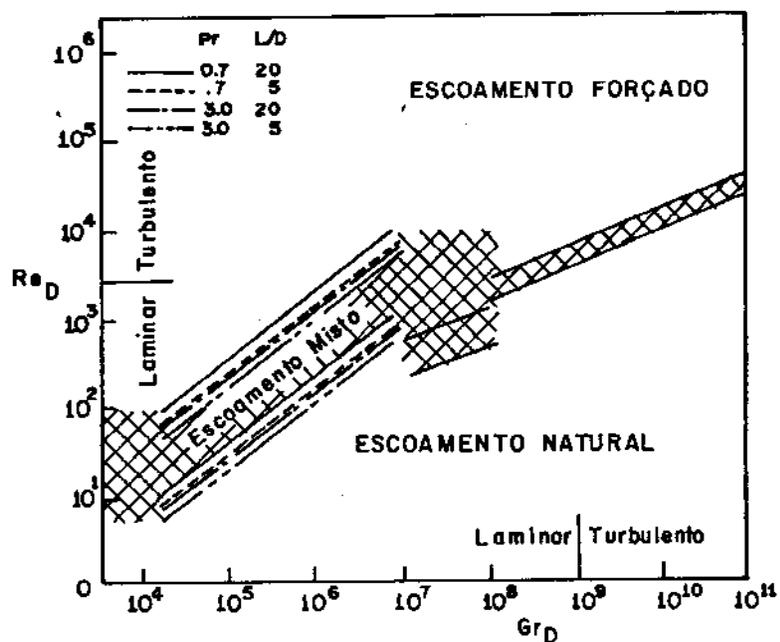


FIGURA II.7 - REGIMES DE CONVECCÃO FORÇADA, NATURAL E ESCOAMENTO MISTO NO INTERIOR DE TUBOS [64].

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - Materiais Utilizados

Durante os trabalhos experimentais, para promover a reação de deposição empregou-se os seguintes materiais:

a) Silício de grau eletrônico, na forma de barras policristalinas delgadas (diâmetro de 6,2 mm), com resistividade da ordem de 250 ohm.cm, que serviram de substrato inicial para a deposição de Silício. Estas barras foram provenientes da indústria Wacker Chemitronic, Burghausen, Alemanha.

b) Triclorosilano de grau eletrônico, como reagente principal para a reação de deposição. Este composto teve duas procedências:

1. Doação do Laboratório de Microeletrônica (LME) da Universidade de São Paulo, proveniente da indústria Phoenix Materials Corporation, Kittaning, USA, com as especificações:

SiHCl_3 para epitaxia

crescimento de Silício tipo n com resistividade 30 ohm.cm

2. Adquirido da Wacker Chemitronic, Burghausen, Alemanha, com as seguintes especificações:

SiHCl_3 qualidade SWA

nível doador 2000 ohm.cm (tipo n)

nível aceitador 5000 ohm.cm (tipo p)

O manuseio destas matérias primas, como por exemplo a transferência de recipientes e armazenagem em recipientes de pyrex provavelmente contaminou o Triclorosilano, podendo-se esperar neste caso, que a pureza durante as experiências seja inferior aos valores iniciais indicados pelos fabricantes.

c) Hidrogênio, adquirido da S.A. White Martins, com os níveis nominais de impurezas:

pureza mínima 99,95%

umidade máxima 10 ppm

oxigênio máximo 10 ppm

Além destas matérias primas básicas, utilizou-se outros materiais suplementares, para permitir o controle adequado das experiências:

- a) Argônio tipo SB, proveniente de S.A. White Martins, com os níveis nominais de impurezas:

| | |
|-----------------|--------|
| pureza mínima | 99,99% |
| umidade máxima | 3 ppm |
| oxigênio máximo | 3 ppm |

Sua aplicação se restringiu à limpeza do sistema de deposição.

- b) Álcool etílico e gelo seco (CO₂ sólido), para formação de mistura refrigerante (que atinge -80°C).
- c) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10%, para a hidrólise de subprodutos finais da reação, além da limpeza de componentes do reator.
- d) Água destilada, álcool etílico P.A. e acetona P.A., para sequências de limpeza dos componentes do reator.
- e) Graxa e óleo de silicone, para a selagem das juntas esmerilhadas de vidro e anéis "O" de borracha para vedação.

III.2 - Instalações de Infraestrutura

O sistema de produção de Silício está integrado ao Laboratório de Obtenção, do Departamento de Engenharia Mecânica, FEC, UNICAMP. Além da deposição de Silício, estuda-se neste Laboratório a produção e purificação de Triclorosilano (em outra linha de pesquisa), fazendo-se também trabalhos simples em vidro para a construção e restauração de componentes. A infraestrutura foi desenvolvida para suprir as necessidades básicas destes processamentos.

A Fig. III.1 apresenta um esquema geral do Laboratório e seus anexos. O Laboratório (A) com uma área interna de 18 m² possui as instalações normais de água, energia elétrica e esgotos. Além destas facilidades, ele é suprido por uma linha elétrica especial de 13 KVA (usada para o aquecimento principal do reator de deposição) e um sistema alternativo de reciclagem de água. Conta ainda com um sistema de exaustão com capacidade para 95 m³/min.

No anexo externo (B), localizam-se os sistemas de reciclagem de água e exaustão, bem como cilindros de Oxigênio e de gás GLP, usados no trabalho com vidros, e um transformador 11 KVA que compõe o sistema de aquecimento do reator de deposição. Na casa de gases (C) localizam-se os cilindros de H_2 , Ar, N_2 e HCl, usados em experiências efetuadas no Laboratório.

III.3 - Sistema de Deposição de Silício

O projeto, construção e montagem dos equipamentos seguiu critérios de viabilidade técnica e econômica, que permitissem versatilidade nas reformulações necessárias. Os componentes foram construídos em materiais comuns como vidro pyrex, cobre prateado, anéis de borracha, com exceção da câmara de reação que foi construída em quartzo devido às altas temperaturas de deposição, enquanto as linhas de gases foram montadas com tubulações de nylon, polietileno, teflon e vidro pyrex. Pode-se prever que estes materiais contribuem para a contaminação do Silício produzido, mas trazendo economia e rapidez nas reformulações e substituições de componentes, que foram extremamente importantes e em grande número durante as experiências preliminares. Desta forma, desenvolveu-se os equipamentos procurando atingir uma melhor operacionalidade a partir de critérios e equipamentos iniciais como se apresenta no Capítulo IV, itens 1 a 5.

O sistema assim otimizado compõe-se dos seguintes subsistemas:

- a) Alimentação de reagentes
- b) Reator de deposição
- c) Tratamento e eliminação dos subprodutos
- d) Controle principal de aquecimento

A Fig. III.2 apresenta um esquema geral do sistema de deposição (exceto os componentes eletro-eletrônicos de aquecimento). As Figs. III.3 - 11 apresentam as vistas gerais dos diversos conjuntos utilizados.

a) Alimentação de reagentes

Os gases utilizados (Figs. III.1, III.2, III.3), Argônio e Hidrogênio são provenientes de cilindros de armazenamento (1) localizados na casa de gases externa ao Laboratório. Eles são transportados por tubulações de nylon até o interior do Laboratório e as pressões de entrada são controladas por ajuste fino, com alívio (2), entre 0-2 atm (conjunto construído pela Norgren).

A seguir, os gases passam por componentes de secagem (3) constituídos por coluna de sílica gel e frascos de congelamento a -80°C e são distribuídos pelas diferentes linhas. As vazões dos gases são controladas (4) por rotâmetros (Argônio) e fluxômetros em "U" (Hidrogênio). Os fluxômetros F1 e F2 foram construídos pela "Ultra Micro", estão calibrados com coluna de óleo de silicone e possuem as seguintes faixas de operação:

- F1 - 6,0 a 16,0 l/min (CNTP), para o controle de H_2 diretamente pelo reator.
- F2 - 0,0 a 1,5 l/min (CNTP), para o controle do H_2 pelo saturador.

As válvulas de controle da alimentação de gases são de latão e corpo de aço inoxidável, provenientes da Detroit S.A.

O saturador (5) é construído em pyrex e as torneiras de entrada, saída e sobrepasse de gases são de teflon (marca Young). Utilizou-se alternativamente saturadores com capacidade para 500 e 2000 ml.

b) Reator de deposição

O reator (Figs. III.2, 4, 5, 6 e 7) possui uma configuração tubular com as dimensões principais da câmara de reação (8):

| | |
|---------------------|--------|
| comprimento | 345 mm |
| diâmetro interno | 74 mm |
| espessura da parede | 3 mm |

O conjunto consiste de uma câmara de pré-homogeneização dos gases de entrada (6) e cabeças do reator (7) em pyrex para a introdução da mistura gasosa na câmara de reação (8). A câmara de reação é de quartzo, dada as grandes solicitações térmicas durante

a deposição (tanto sobre a possibilidade de altas temperaturas como gradientes de temperaturas). Os eletrodos (9) são construídos com tubos de cobre prateado diâmetro externo de 1,27 cm, possuindo cabeças de grafite para a fixação do substrato de Silício como mostra a Fig. III.5. Os eletrodos são acoplados a uma fonte de potência eletro-eletrônica (descrito no item III.3d). Para se obter uma corrente pelo substrato de Silício, este precisa estar a uma temperatura relativamente elevada ($\sim 600^{\circ}\text{C}$). Para isso, realizam-se aquecimentos externos iniciais da câmara de reação, por meio de uma resistência elétrica (10) enrolada no tubo de quartzo e suportada por cordões de amianto (ver Fig. III.4). A resistência total é de 25Ω e utilizou-se uma manta refratária como cobertura durante o aquecimento externo. A característica Potência x Temperatura deste aquecimento externo é mostrada na Fig. III.8.

Na saída de subprodutos da câmara de reação procura-se manter um gradiente térmico durante as operações, entre o lado próximo à parede da câmara e a conexão (13) entre o reator e o conjunto de tratamento dos subprodutos. Obtém-se este gradiente térmico através de um componente isolante (11) e um componente de refrigeração (12). A conexão (13) de ligação entre a saída do reator e o conjunto final de tratamento é construída em teflon, com anéis "O" de viton para vedação. Procura-se desta forma minimizar a condensação de subprodutos sólidos nas paredes ao lado da câmara e ao mesmo tempo refrigerar suficientemente os anéis "O" de vedação da conexão (13).

A Fig. III.6 apresenta vistas gerais do reator em funcionamento (temperatura do substrato de 1090°C). Pode-se notar na foto inferior o anteparo de proteção construído com tela de aço e chapa de acrílico. Pode-se ver na Fig. III.7, o esquema detalhado do reator de deposição.

c) Tratamento e eliminação de subprodutos

As Figs. III.2 e III.9 mostram vistas gerais do conjunto de tratamento e eliminação de subprodutos. Ele é composto por um condensador primário de refrigeração com água (14), a seguir o condensador principal (15) onde se coleta a maior parte de subprodutos líquidos (com capacidade para 500 ml) ambos construídos em pyrex. As torneiras de entrada, saída e sobrepasse do condensador são de teflon (marca Young). A seguir, tem-se o hidrolizador (16)

onde os subprodutos líquidos restantes são transformados em sílica amorfa e silicatos, permitindo a expulsão de hidrogênio para a exaustão.

d) Subsistema eletro-eletrônico de aquecimento principal

O sistema de aquecimento pelos eletrodos constitui-se basicamente de um controlador automático de corrente à base de tiristores (11 KW), alimentando diretamente a carga (eletrodos acoplados à barra de Silício) ou passando por um transformador (11 KW) antes da carga. O controlador a tiristores foi essencialmente construído pela indústria Amplimag S.A. e adaptado para as condições experimentais desejadas, enquanto que o transformador é proveniente da indústria Gordon S.A.

A Fig. III.10 apresenta o esquema do circuito eletro-eletrônico utilizado para o controle de aquecimento. Os componentes principais são relacionados na Tabela III.1.

Pode-se ver na Fig. III.11 as vistas gerais do painel de controle (a), a montagem dos componentes do circuito (b) e o transformador utilizado (c).

III.4 - Operação dos Equipamentos de Deposição

A realização das experiências de deposição envolveram as seguintes etapas de trabalho:

- 1^a. Preparação inicial
- 2^a. Promoção da reação de deposição
- 3^a. Operações finais

Os principais eventos de cada uma dessas etapas de trabalho são descritas a seguir.

1^a. ETAPA - Preparação Inicial do Sistema

Preliminarmente efetua-se a montagem dos componentes e teste de vazamentos (por sobrepressão e método de "bolha de sabão"). A seguir, realiza-se a seguinte sequência de operações:

- a) Funcionamento das linhas normais de refrigeração (com água).
- b) Refrigeração do saturador (com gelo).
- c) Refrigeração do frasco de congelamento para o Argônio (com álcool e gelo seco, -80°C).
- d) Limpeza com Argônio de todas as linhas do sistema (incluindo o conjunto de secagem do H_2).
- e) Funcionamento do sistema de exaustão.
- f) Refrigeração do frasco de congelamento para o Hidrogênio com álcool e gelo seco (interrompendo-se a passagem de argônio por este conjunto).
- g) Preenchimento do hidrolizador com solução NaOH 10%.
- h) Limpeza do sistema com Hidrogênio (interrompendo-se totalmente a passagem de Argônio). Ajuste das vazões desejadas para as linhas de Hidrogênio, salientando-se que as torneiras de entrada e saída do saturador estão ainda fechadas.
- i) Refrigeração dos coletores de subprodutos líquidos, com álcool e gelo seco.
- j) Aquecimento externo do reator.
- k) Aplicação de voltagem sobre os eletrodos, com o controle principal.
- l) Passagem de corrente pelo substrato.
- m) Controle da corrente pelo substrato e interrupção do aquecimento externo.
- n) Ajuste da temperatura de reação desejada (conferindo-se com o pirômetro ótico).

Desta maneira, o sistema de deposição está pronto para promover a reação.

2ª. ETAPA - Acompanhamento da Reação

Para iniciar a deposição, basta permitir a passagem de hidrogênio pelo interior do saturador, o que é promovido pela abertura das torneiras de saída e entrada (nesta ordem) e fechamento da torneira de sobrepassagem.

Durante a reação, os principais eventos são os seguintes:

- a) Manutenção da temperatura de reação, pelo aumento, quando necessário, da corrente pelos eletrodos. Isto é devido principalmente ao aumento no diâmetro da barra de Silício, permitindo maiores perdas de calor por radiação. A correção da temperatura para as condições usadas, é necessária aproximadamente em intervalos de 5 - 10 minutos (controlando-se pelo pirômetro ótico).
- b) Manutenção da temperatura dos componentes refrigerados, adicionando-se mais misturas refrigerantes quando necessárias (normalmente em intervalos de 40 - 60 minutos).
- c) Cuidados principais a serem tomados durante o processo: o sistema de deposição é suscetível a obstruções em pontos de estrangulamento, devido à formação de subprodutos sólidos (esbranquiçados) no início do processo, que se condensam principalmente nas regiões frias da câmara de reação e em especial, próximo à saída dos gases (podendo inclusive dificultar a leitura da temperatura com pirômetro ótico, para certas regiões do substrato). Com o desenvolvimento da reação e conseqüente aumento da temperatura das paredes estes depósitos diminuem de intensidade.

Outro ponto crítico quanto à possibilidade de obstrução, é a forma de entrada de subprodutos no interior do hidrolizador, quando este está molhado internamente com solução de NaOH. Por esta razão, adiciona-se a solução (operação f, 1ª ETAPA) somente após a existência de fluxo gasoso (operação d, 1ª ETAPA).

3ª. ETAPA - Operações Finais

Após o tempo de corrida desejado, procedeu-se da seguinte forma:

- a) Interrupção na alimentação de Triclorosilano, sem variar as condições de passagem do Hidrogênio durante aproximadamente 20 minutos.
- b) Redução da temperatura do substrato, até se atingir a temperatura ambiente, a aproximadamente 5 minutos.
- c) Limpeza do sistema com Argônio, com interrupção da alimentação de Hidrogênio.

- d) Fechamento dos condensadores de subprodutos e retirada (para pesagem).
- e) Extração do produto obtido, mantendo-se o fluxo de Argônio para evitar entrada de ar e umidade pelos orifícios dos eletrodos (após a retirada, os orifícios são novamente fechados).
- f) Retirada do saturador para pesagem.
- g) Paralisação do fluxo de gases com fechamento da linha final de saída.
- h) Limpeza dos componentes: após a experiência, os subprodutos líquidos foram derramados em local e condições seguras, ou esgotados por arraste com nitrogênio para o hidrolizador e exaustão. O condensador foi limpo com solução NaOH 10%, enxaguando-se com água destilada e seco por álcool e acetona, passando-se a seguir Nitrogênio ou Argônio. Os frascos de congelamento para secagem dos gases foram secados com álcool e acetona a cada 3 experiências.

III.5 - Técnicas de Medida e Análise

a) Parâmetros operacionais: pressão, vazão e concentração de reagentes, temperatura

Durante todas as experiências, manteve-se constante a pressão do sistema e vazão de hidrogênio, analisando-se o efeito de diferentes concentrações de reagentes e temperatura de reação.

A pressão do sistema foi controlada entre 1,0 e 1,2 atm através do conjunto (2) indicado nas Figs. III.2 e III.3 e pode ser considerada constante e aproximadamente igual à pressão atmosférica.

A vazão total de Hidrogênio foi mantida constante em 8 l/min (133 cm³/s), CNTP, e consistiu na soma das razões pelos fluxômetros F1 e F2 (componentes (4) das Figs. III.2 e III.3). As curvas de calibração para os dois fluxômetros são apresentadas nas Figs. III.12 e III.13.

As concentrações de triclorosilano e hidrogênio foram fixadas em cada experiência, pelo ajuste de diferentes vazões de gases pelos fluxômetros F1 e F2. A proporção molar desejada, η (número

ro de moles de H_2 /número de moles de $SiHCl_3$) foi pré-estimada considerando-se o comportamento ideal dos gases pela relação:

$$\eta_{est} = \frac{(1 - P_T) V_{F1} + V_{F2}}{P_T \cdot V_{F1}} \quad (III.1)$$

onde

- η_{est} = proporção molar $H_2:SiHCl_3$ estimada
 V_{F2} = vazão de hidrogênio pelo fluxômetro F2 (l/min)
 V_{F1} = vazão de hidrogênio pelo fluxômetro F1 (l/min)
 P_T = pressão de vapor do Triclorosilano (atm)

Após cada experiência, pôde-se calcular a proporção molar por:

$$\eta_{exp} = \frac{\rho_{H2} V_{H2} / M_{H2}}{\Delta m_T / \Delta \theta \cdot M_T} = 9,756 \times 10^6 \frac{\Delta \theta}{\Delta m_T} \quad (III.2)$$

- η_{exp} = proporção molar $H_2:SiHCl_3$ calculado com os dados experimentais

onde

- ρ_{H2} = densidade do H_2 (CNTP) = $8,346 \times 10^{-7}$ g/l
 V_{H2} = vazão de Hidrogênio (CNTP) = 8,0 l/min
 M_{H2} = massa molecular de H_2 = 2
 M_T = massa consumida de Triclorosilano (g) (*)
 $\Delta \theta$ = tempo de reação (segundos)
 M_T = massa molecular de triclorosilano = 135,4

(*) As técnicas de medida de massa serão apresentadas no item seguinte III.5b.

A temperatura de reação por sua vez, foi medida com pirômetro da Leeds & Northrup, modelo 8627 com escala de 770 a 1750 °C precisão de 5°C. As leituras foram corrigidas para os valores correspondentes à emissividade do Silício ($\epsilon \approx 0,6$), conforme a Fig. III.14 [65]. Ao longo do comprimento do substrato observou-se perfis de temperatura, como mostra a Fig. III.15. Por esta razão, o pirômetro foi sempre apontado à mesma posição do substrato (altura média), possibilitando assim o registro de temperaturas comparáveis para diferentes experiências.

b) Parâmetros de deposição: taxa de deposição, rendimento da reação, diâmetro do substrato

A taxa de deposição D , pode ser avaliada através da relação simples:

$$D = \frac{\Delta m_S}{\Delta \theta} \quad (\text{III.3})$$

onde

Δm_S = massa de Silício depositada (g)

$\Delta \theta$ = tempo de reação (s)

O rendimento real da reação α_R , por outro lado, pode ser avaliado por

$$\alpha_R = \frac{\Delta m_S}{A \Delta m_T} = \frac{\Delta m_S}{0,207 \Delta m_T} \quad (\text{III.4})$$

onde

Δm_S = massa de Silício depositado (g)

Δm_T = massa de SiHCl_3 consumida (g)

A = conteúdo em Silício por mol de $\text{SiHCl}_3 = 0,207$

Como o substrato possui uma geometria cilíndrica, o desenvolvimento da reação produz um crescimento no diâmetro do substrato e conseqüentemente, um aumento na área de reação. Por esta razão, é conveniente que D e α_R sejam referenciados ao diâmetro médio, ou intervalo de diâmetros a que as medidas são representati

vas, considerando-se que nas condições experimentais utilizadas ocorre um crescimento do diâmetro aproximadamente linear.

Para o cálculo dos parâmetros de deposição efetuam-se medidas de massa e dimensões da seguinte forma:

Massa de Silício depositada Δm_S - utilizou-se uma balança analítica Mettler H33AR, peso máximo 160 g, desvio de 0,1 mg. Como os substratos foram montados com cabeças de grafite fixadas nas extremidades da barra de Silício (Fig. III.16), obteve-se Δm_S por:

$$\Delta m_S = (m_S + m_G)_f - (m_S + m_G)_i$$

onde

m_S = massa da barra de Silício

m_G = massa da cabeça de grafite

i, f = se referem aos valores inicial e final da reação

Como o grafite é propenso à erosão devido ao atrito com outras superfícies, estudou-se a perda de massa com rosqueamentos consecutivos entre eletrodos/substrato, conforme a Tabela III.2.

Pode-se notar que as perdas tendem a diminuir, para maior número de rosqueamentos e estes valores afetam a 3a. casa decimal da massa total de Silício depositado com 3 algarismos significativos, (0,01 g).

Massa de Triclorosilano consumida Δm_T - utilizou-se para as medidas Mettler H 2000, peso máximo 2000 g, precisão de 0,1 g. A massa Δm_T é dada por:

$$\Delta m_T = (m_T + m_R)_i - (m_T + m_R)_f$$

onde

m_T = massa de triclorosilano (g)

m_R = massa de recipiente (saturador) (g)

i, f = se referem ao início e término da reação

Diâmetro do substrato ϕ - o diâmetro inicial dos substratos ϕ_0 , antes de se efetuar a deposição, foi medido com micrômetro Mitutoyo, para 0 - 2,5 cm, precisão de 0,001 mm. Os diâmetros, após n corridas sobre um substrato, foram calculados em função deste diâmetro inicial e dos incrementos de massa após cada experiência, da seguinte forma:

$$\phi_0 = \phi_0 \text{ medido} = 0,616 \text{ cm para todos os substratos usados}$$

$$\phi_n = \sqrt{\frac{4 (m_s)_n}{\pi \rho h}} \quad (\text{III.5})$$

onde

$$\rho = \text{densidade do Silício} = 2,33 \text{ g/cm}^3$$

$$h = \text{comprimento útil do substrato, cm, conforme a Fig. III.15}$$

$$(m_s)_n = \text{massa da barra de Silício (g), após } n\text{-ésima corrida, sendo calculada por:}$$

$$(m_s)_n = (\Delta m_s)_n + (m_s)_{n-1}$$

$$e \quad m_0 = \frac{\pi \rho h \phi_0^2}{4} \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta m_s = \text{massa de Silício depositada (g), cujos valores foram medidos.}$$

Para a utilização destas relações, mediu-se a densidade real do produto obtido, pela possibilidade desta ser inferior ao valor tabelado para o Silício ($\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$, à temperatura ambiente). Pode-se esperar esta variação, quando existe porosidade acentuada ou mesmo inclusões estranhas no depósito. A densidade do Silício pode ser calculada por [66]:

$$\rho_{\text{Si}} = \frac{(m_s)_{\text{ar}} \times \rho_{\text{água}}}{(m_s)_{\text{ar}} - (m_s)_{\text{água}}} \quad (\text{III.7})$$

onde

$(m_s)_{\text{ar}}$ = massa do corpo de prova de Silício imerso no ar

$(m_s)_{\text{água}}$ = massa do corpo de prova de Silício imerso na água

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água (g/cm^3), na temperatura experimental

A Fig. III.17 apresenta o esquema da montagem experimental utilizada. As medidas de massa foram obtidas por meio de uma balança analítica Chyo Jupiter SDP-160, capacidade 150 g, desvio de 0,1 mg e adaptada para as experiências através da substituição do prato por um peso correspondente. Os corpos de prova, cilíndricos, tiveram dimensões entre $\phi \sim 0,6$ a 1,0cm e $l \sim 1,0$ a 4,0cm, sendo sustentados por um fio bem fino de cobre ($\phi = 0,026$ cm). Para as medidas de m_s água utilizou-se água deionizada (por deionizador Permutation), sendo a temperatura ambiente de 20°C.

c) Caracterização do produto: metalografia, propriedades elétricas

Para a observação da microestrutura do Silício produzido, utilizou-se um microscópio metalográfico Olympus modelo PME ; preparou-se amostras em cortes transversais e longitudinais com serra de diamante, embutimento a frio em resina epoxi, lixamento em lixas 220, 420, 400 e 600, e polimento em pasta de diamante 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0,25 μm . Após a observação sem ataque, as amostras foram atacadas em solução apropriada para a revelação dos contornos de grão [67], constando de 15 partes de HNO_3 conc., 5 partes de CH_3COOH glacial e 2 partes de HF (40%), com tempo de ataque de 20 segundos.

A resistividade elétrica do Silício foi avaliada pelo método de quatro pontas, que é adequado para medidas em amostras monocristalinas [68]. Como o produto obtido possui microestrutura policristalina, as medidas foram efetuadas em posições internas do

núcleo inicial do substrato onde as regiões eram monocristalinas, como mostra a Fig. III.18. Utilizou-se para as medidas um equipamento "Four-Point Probe" Modelo SR1000 (Siltec. Corp.), com fundos de escala de 200 m Ω a 2000 Ω . As pontas são de carbeto de tungstênio e o espaçamento entre elas é de 1,0 mm. A pressão de contato é de 85 g. As amostras analisadas foram cortadas em serra de diamante, com espessuras de 0,8 - 1,0 mm medidas com micrômetro Mitutoyo (com Dial Gage Stand Modelo D6S-M) para a calibração do medidor de resistividade. Após o corte, as amostras foram limpas com água destilada, álcool etílico e acetona.

As amostras de Silício foram cortadas da região central de uma barra de Silício processada a 1090°C durante 12 horas, com diâmetro final de 1,0 cm e diâmetro do substrato inicial de 0,6 cm. Para comparação, analisou-se com os mesmos procedimentos uma amostra referencial de Silício puro, produzida por método similar de deposição e possuindo diâmetro externo de 1,5 cm e núcleo inicial com diâmetro de 0,4 cm.

TABELAS
DO
CAPÍTULO III

TABELA III.1 - DESCRIÇÃO DOS COMPONENTES DO CIRCUITO DE CONTROLE DO AQUECIMENTO PRINCIPAL.

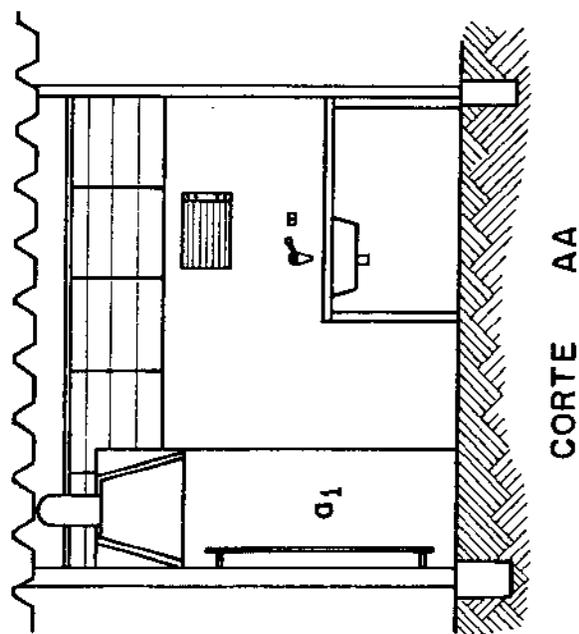
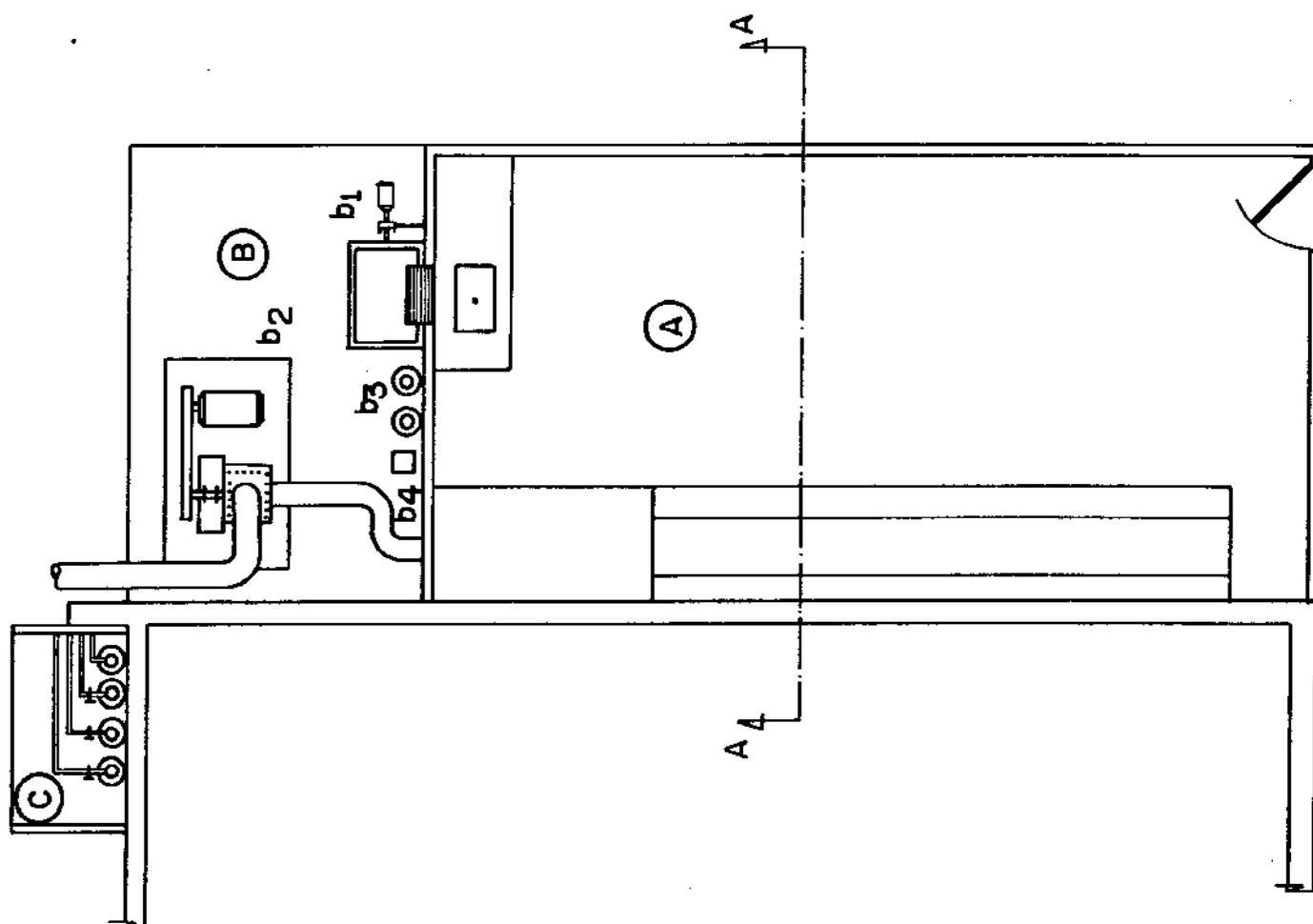
| | |
|---|---|
| b ₁ | botão vermelho (normal fechado) |
| b ₂ | botão verde (normal aberto) |
| CH ₁ , CH ₂ , CH ₃ | chaves magnéticas |
| F | fusível ultra rápido 80A |
| C ₁ | capacitor 5 μ F/380V (óleo) |
| C ₂ | capacitor 0,22 μ F/400V (poliester) |
| C ₃ | capacitor 0,5 μ F/1000V (óleo) |
| R ₁ , R ₂ , R ₄ | resistores 1K/50W |
| R ₃ | resistor 47 Ω /30W |
| R _X | resistência 2 Ω /10W (Para corrente pelos tiristores de 50A) |
| Circuito P601016 | controle de tiristores, sob responsabilidade do fabricante (Amplimag) |
| Z ₅ | diodo Zener 5V |
| P | potenciômetro 5K/4W (fio) |
| TH ₁ , e TH ₂ | tiristores SK T55/08 (SEMICRON) |
| T ₁ | transformador de corrente 50A/5A |
| T ₂ | transformador de voltagem 11 Kw, com as características: - Primário: 220V/50A - Secundário X $\left\{ \begin{array}{l} 110V/100A \\ 73V/150A \\ 50V/200A \end{array} \right.$ |
| D ₁ | ponte retificadora 1A/200V |
| v ₁ | voltímetro C.C. 0 - 10 V |
| V ₁ | voltímetro C.A. 0 - 220V |
| A ₁ | amperímetro C.A. 0 - 50 V |

TABELA III.2

ANÁLISE DA PERDA DE MASSA EM GRAFITE DURANTE O
MANUSEIO DO SUBSTRATO.

| Nº DE ROSQUEAMENTOS | MASSA DE GRAFITE (g) | PERDA DE MASSA (g) |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 0 | 3,8447 | - |
| 1 | 3,8384 | 0,0063 |
| 2 | 3,8355 | 0,0029 |
| 3 | 3,8335 | 0,0020 |
| 4 | 3,8323 | 0,0012 |
| 5 | 3,8310 | 0,0013 |
| MÉDIA | 3,836 | - |
| DESVIO PADRÃO | 0,006 | - |

FIGURAS
DO
CAPÍTULO III



A - LABORATÓRIO DE OBTENÇÃO

a₁ - localização dos equipamentos

B - ANEXO EXTERNO

b₁ - reciclagem de água

b₂ - sistema de exaustão

b₃ - gases (O₂+GLP)

b₄ - transformador

C - CASA DE GASES (N₂,Ar,HCl,H₂)

FIGURA III.1 - ESQUEMA DO LABORATÓRIO E SEUS ANEXOS.

- 1 - Cilindros de gases
- 2 - Controle de pressão
- 3 - Desumidificadores
- 4 - Controle de vazões
- 5 - Saturador
- 6 - Câmara de homogeneização
- 7 - Cabeça do reator
- 8 - Câmara de reação
- 9 - Eletrodo
- 10 - Aquecimento externo
- 11 - Isolante térmico
- 12 - Refrigeração de saída
- 13 - Conexão de saída
- 14 - Condensador primário
- 15 - Coletor subprods. liqs.
- 16 - Hidrolisador

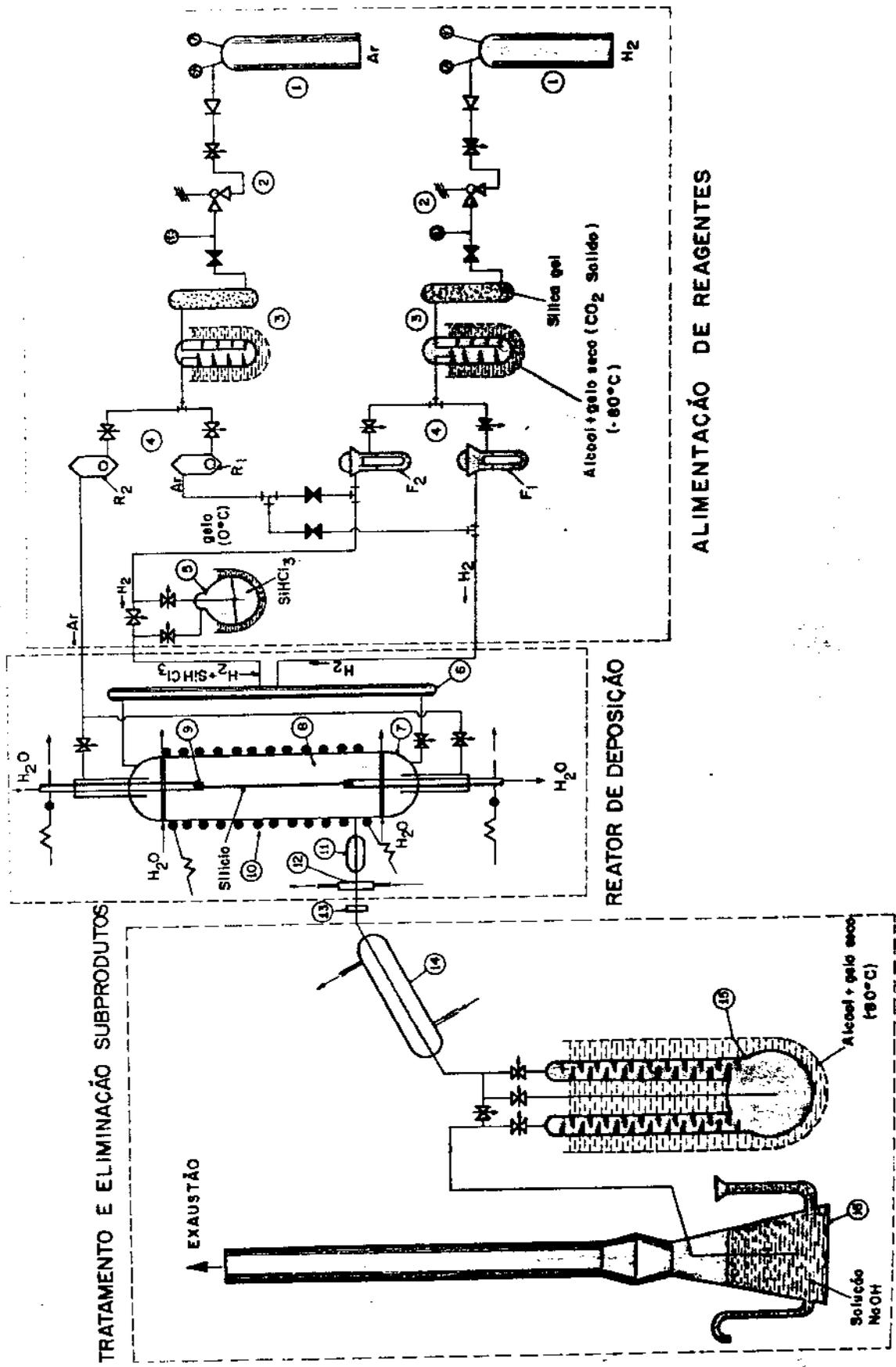
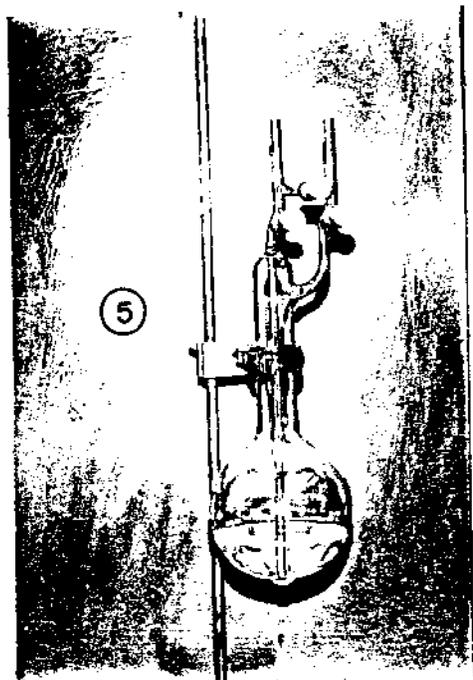


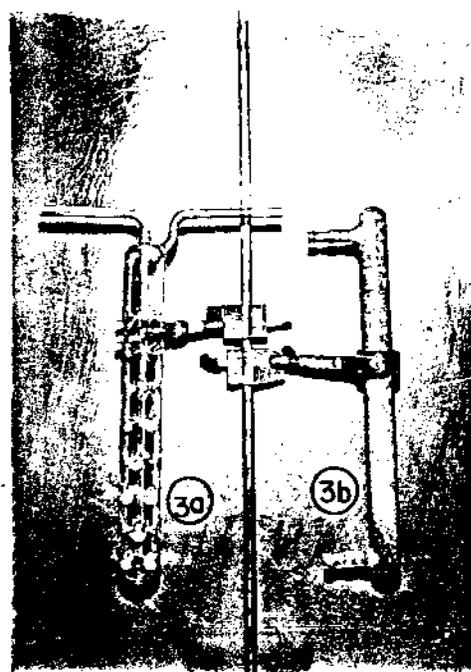
FIGURA III.2 - ESQUEMA DO SISTEMA EXPERIMENTAL DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO.



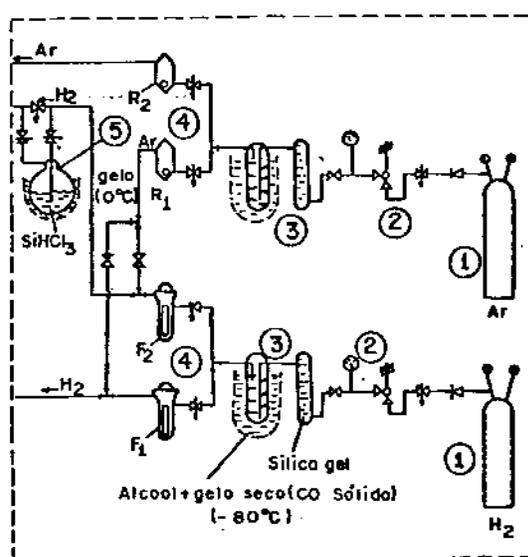
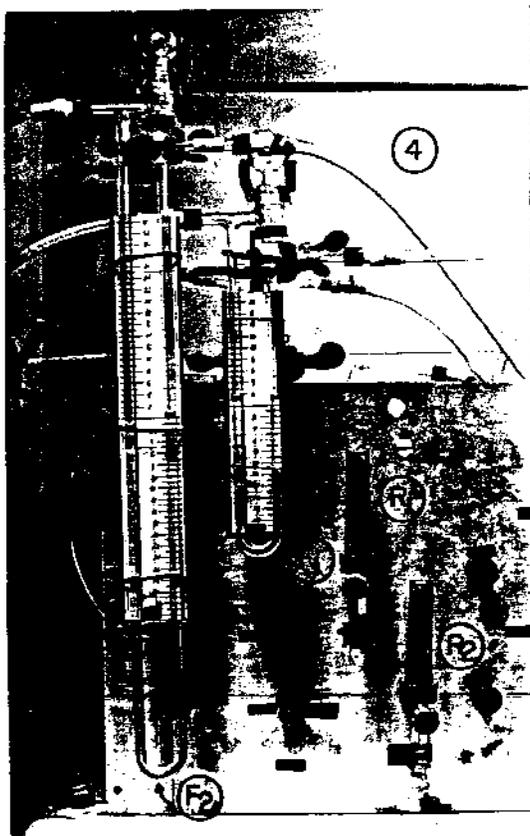
⑤ SATURADOR

COLUNA DE SILICA GEL ③a

FRASCO DE CONGELAMENTO ③b



④ CONTROLE DA VAZÃO DOS GASES
F₁ e F₂ - HIDROGÊNIO
R₁ e R₂ - ARGÔNIO



ALIMENTAÇÃO DE REAGENTES

② CONTROLE DE PRESSÃO

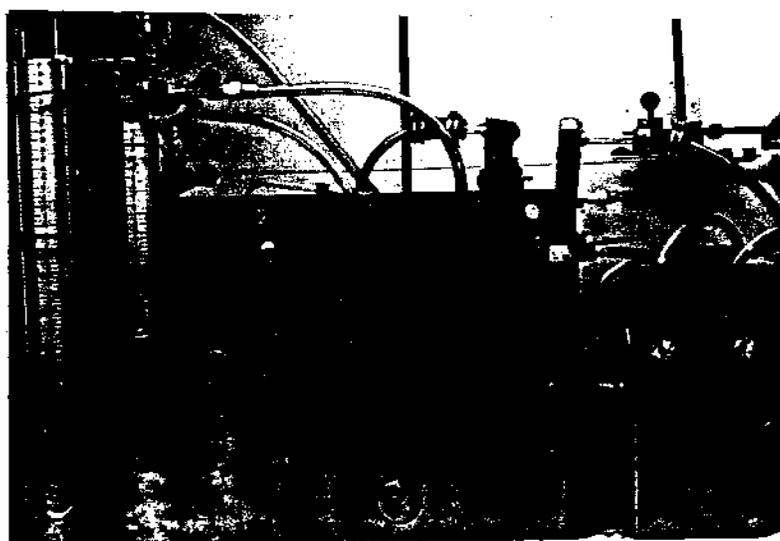
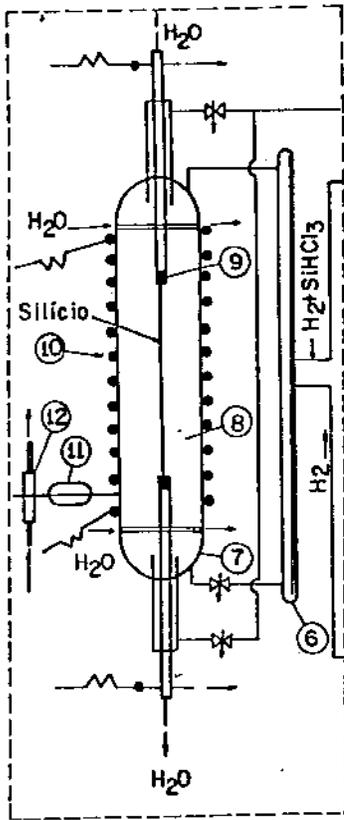
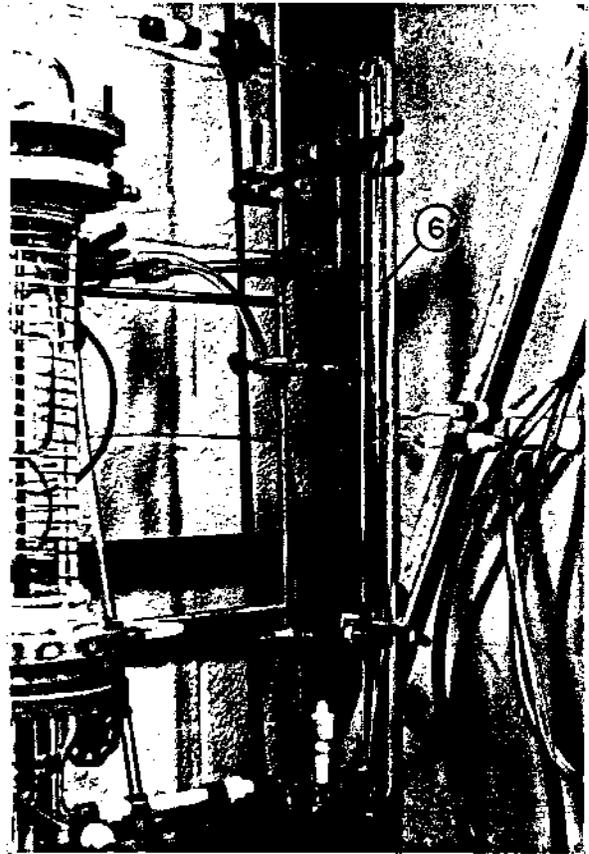


FIGURA III.3 - VISTAS GERAIS DA ALIMENTAÇÃO DE GASES.



REATOR DE DEPOSIÇÃO



- ⑥ CÂMARA DE HOMOGEINIZAÇÃO
- ⑦ CABEÇA DO REATOR
- ⑧ CÂMARA DE REAÇÃO
- ⑨ ELETRODO

- ⑩ RESISTÊNCIA ELÉTRICA
- ⑪ ISOLANTE TÉRMICO
- ⑫ REFRIGERAÇÃO

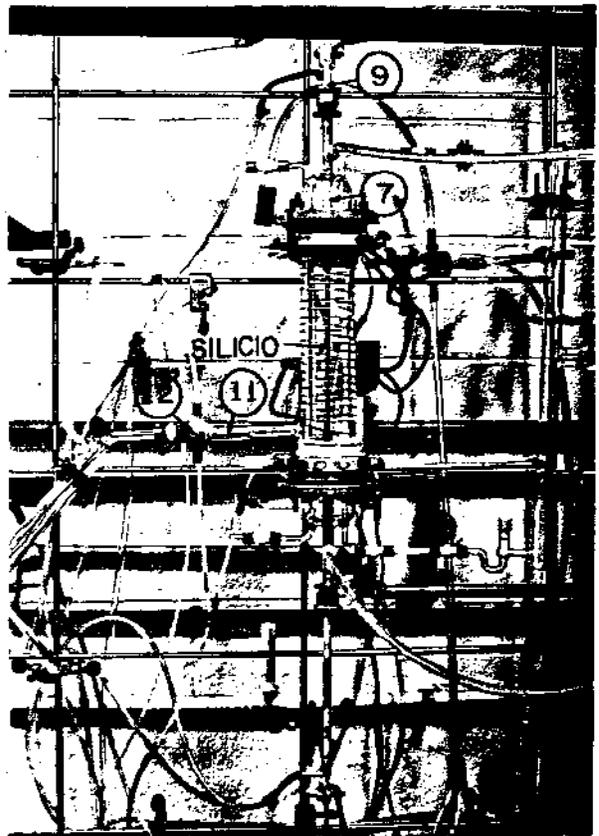
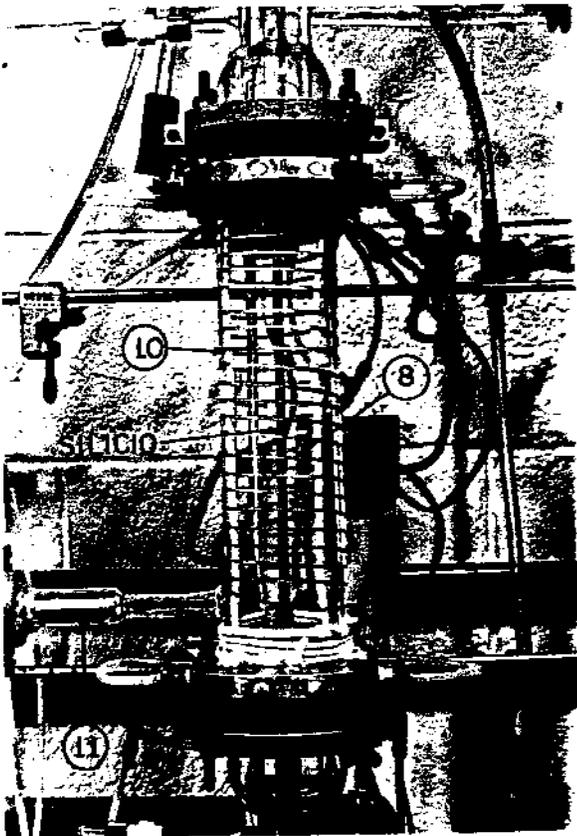
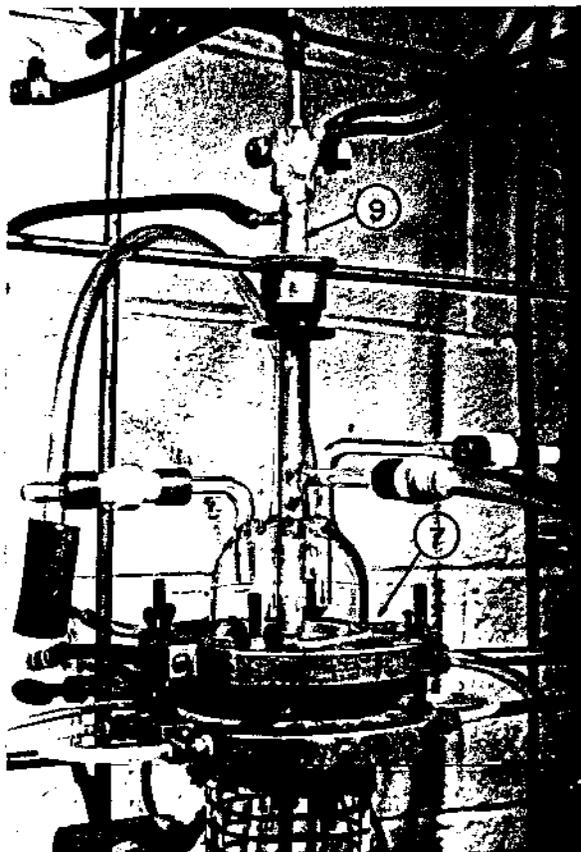


FIGURA III.4 - VISTAS GERAIS DO REATOR DE DEPOSIÇÃO.



- ⑦ CABEÇA DO REATOR
- ⑨ ELETRODO

⑨ ELETRODOS PRATEADOS E FIXADORES (SISTEMA COM ANEL "O")
SUBSTRATO - BARRA DE SILÍCIO (CABEÇAS DE GRAFITE)

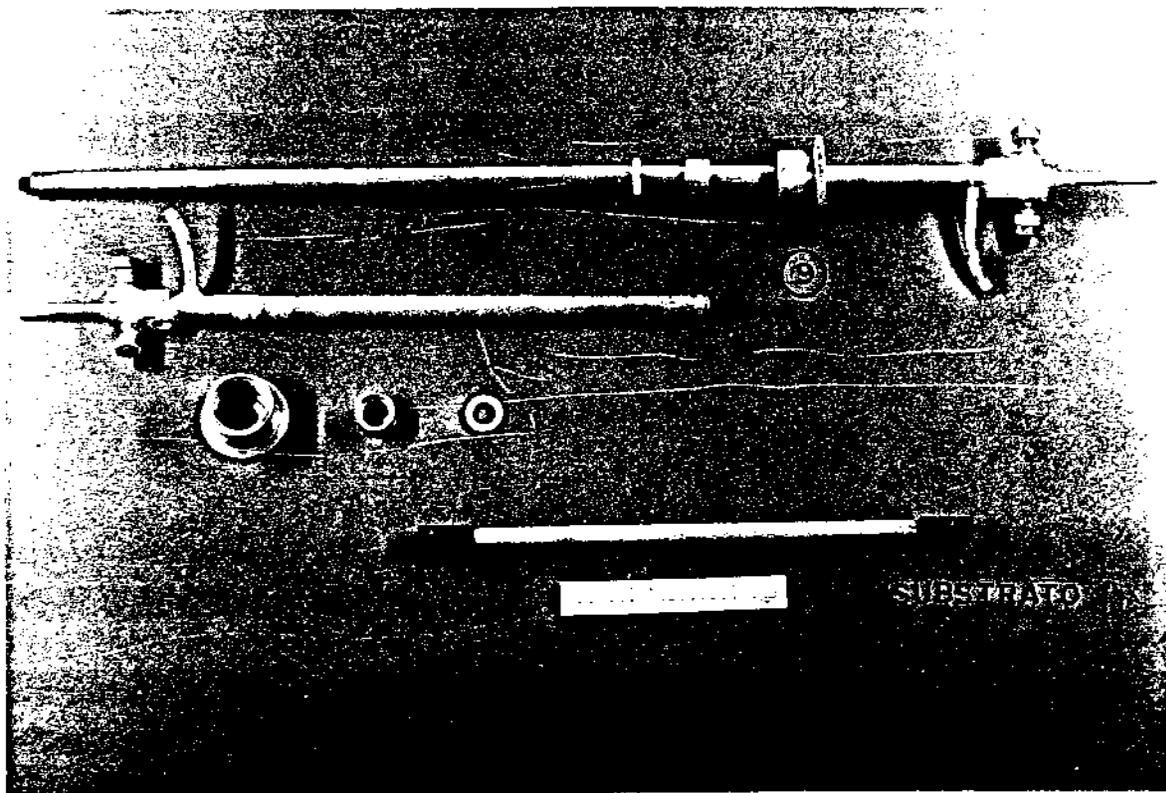
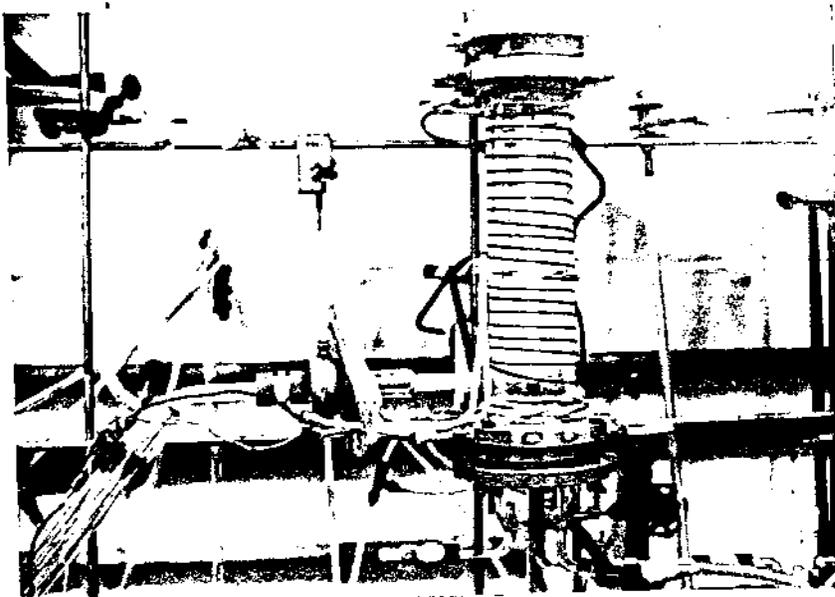
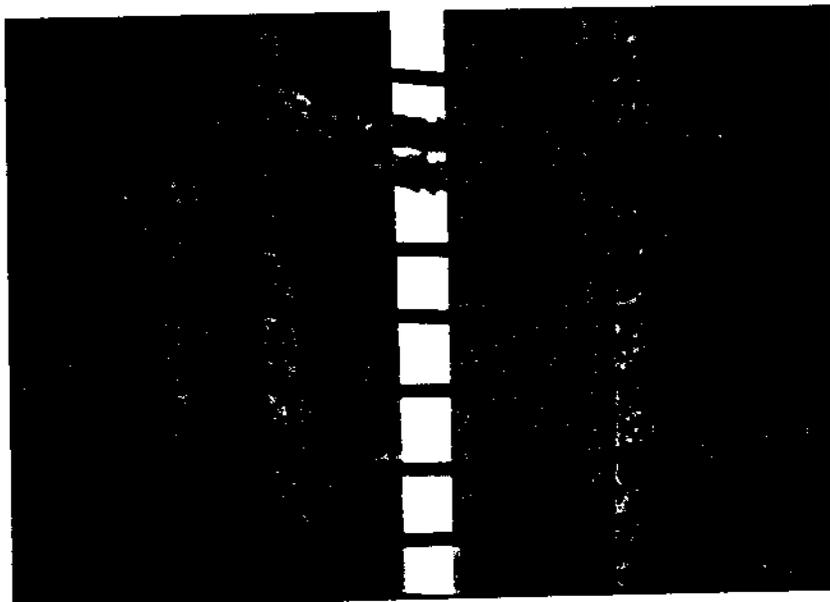


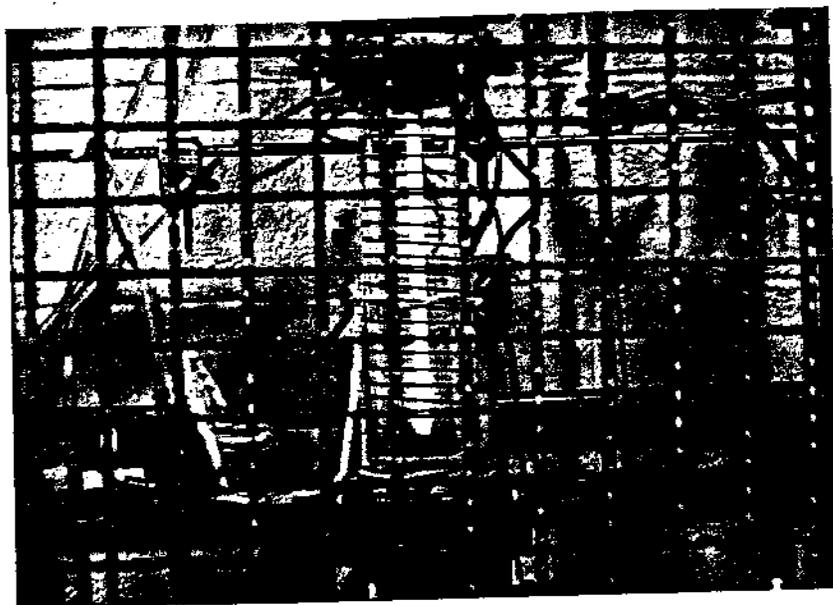
FIGURA III.5 - VISTAS GERAIS DOS ELETRODOS E SUBSTRATO.



REATOR EM
OPERAÇÃO



DETALHE DA
BARRA DE
SILÍCIO AQUECIDA



ANTEPARO DE
PROTEÇÃO, PARA A
OPERAÇÃO COM O
REATOR

FIGURA III.6 - VISTAS GERAIS DO REATOR EM FUNCIONAMENTO.

| | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1 - CÂMARA DE HOMOGEINIZAÇÃO | 7 - SUBSTRATO DE SILÍCIO |
| 2 - CÔNEXÃO DE TEFLON | 8 - ELETRODO |
| 3 - CABEÇA DO REATOR | 9 - FIXAÇÃO DO ELETRODO |
| 4 - CÂMARA DE REAÇÃO | 10 - ISOLANTE TÉRMICO |
| 5 - AQUECIMENTO EXTERNO | 11 - REFRIGERAÇÃO |
| 6 - VEDAÇÃO COM ANÉIS "O" | 12 - CONEXÃO DA SAÍDA |

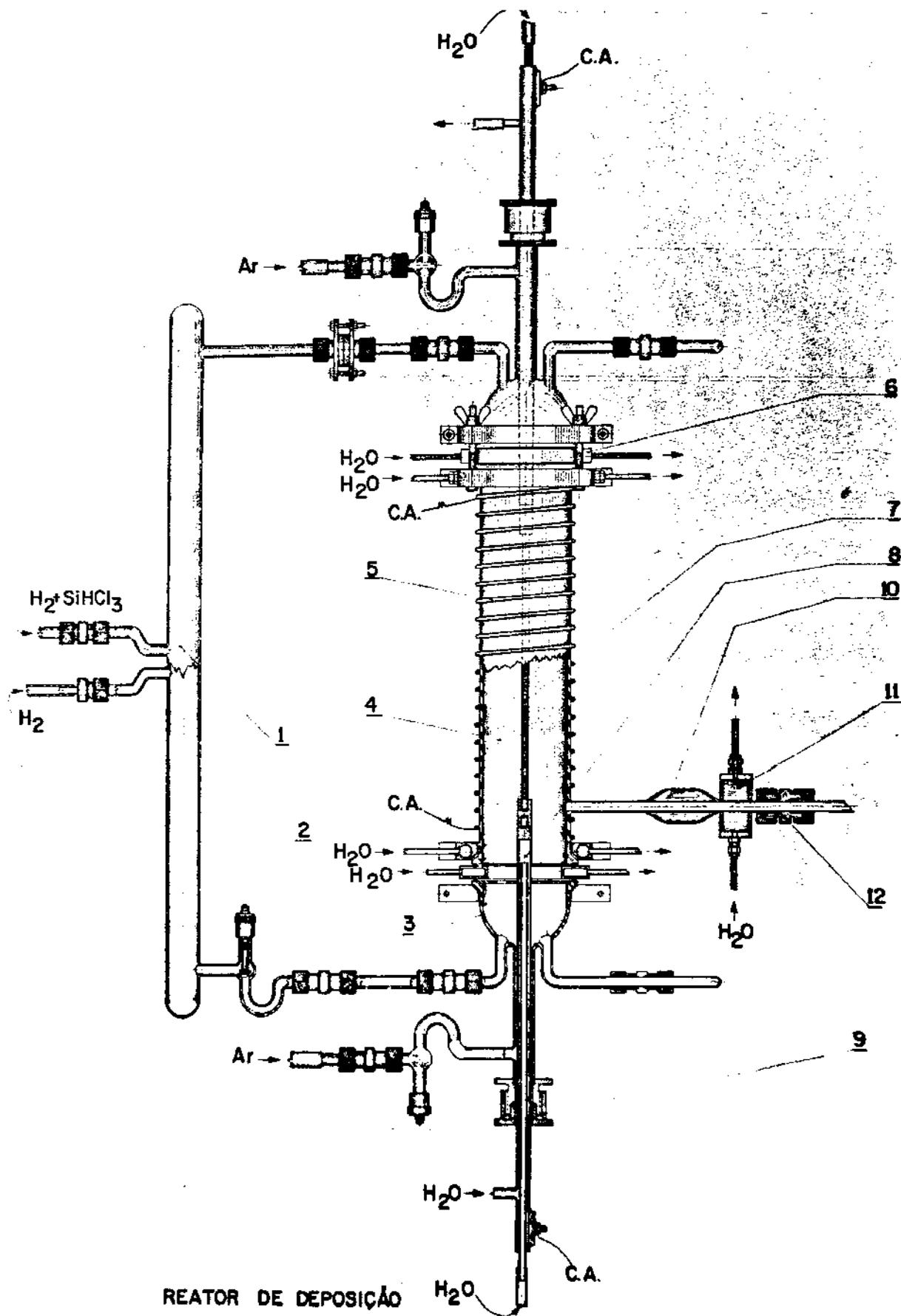


FIGURA III.7 - ESQUEMA DO REATOR DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO.

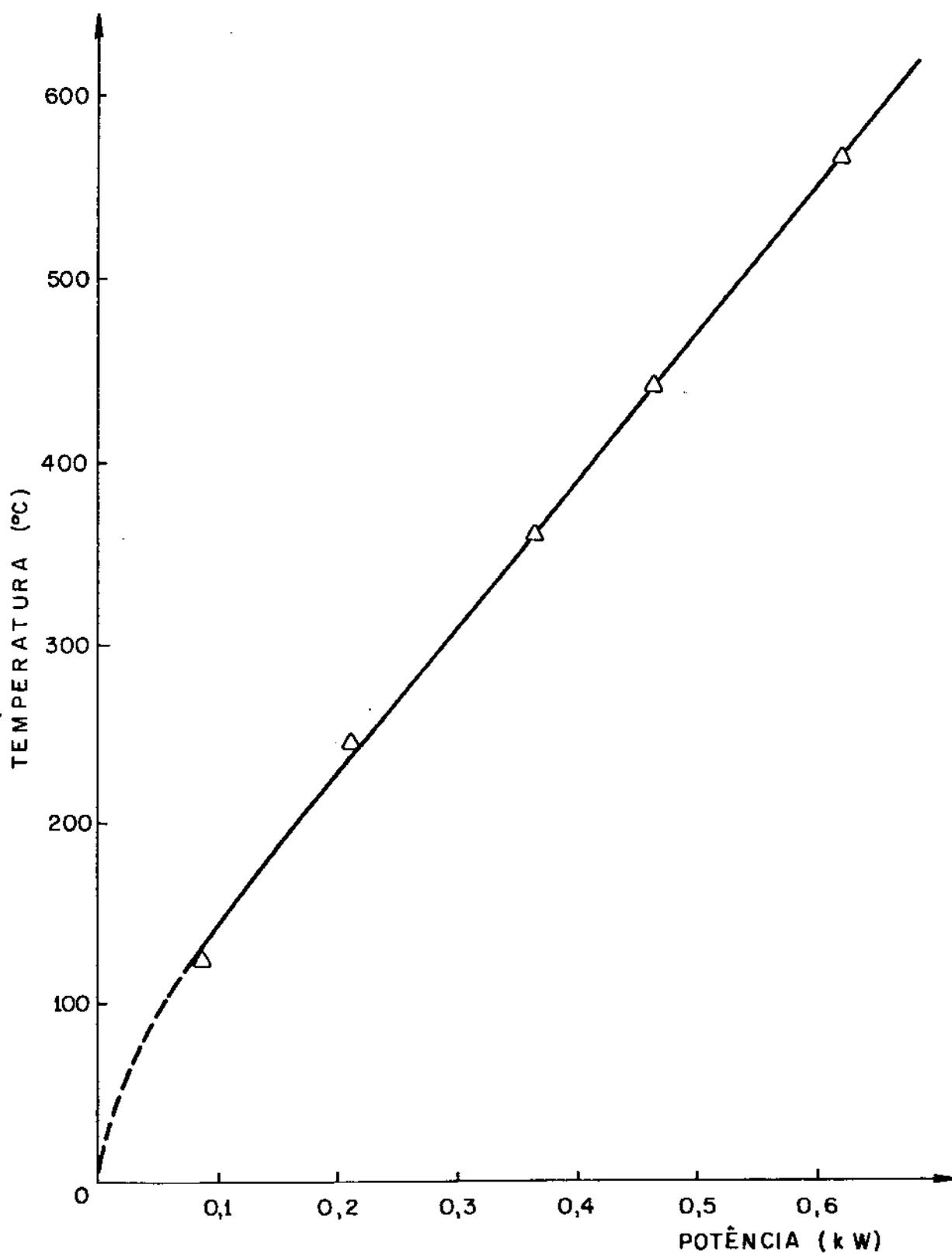
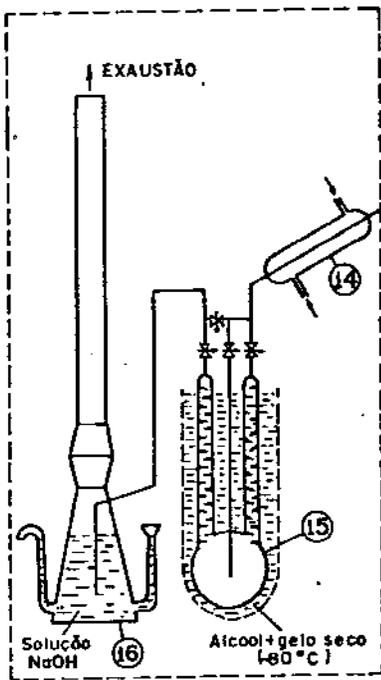
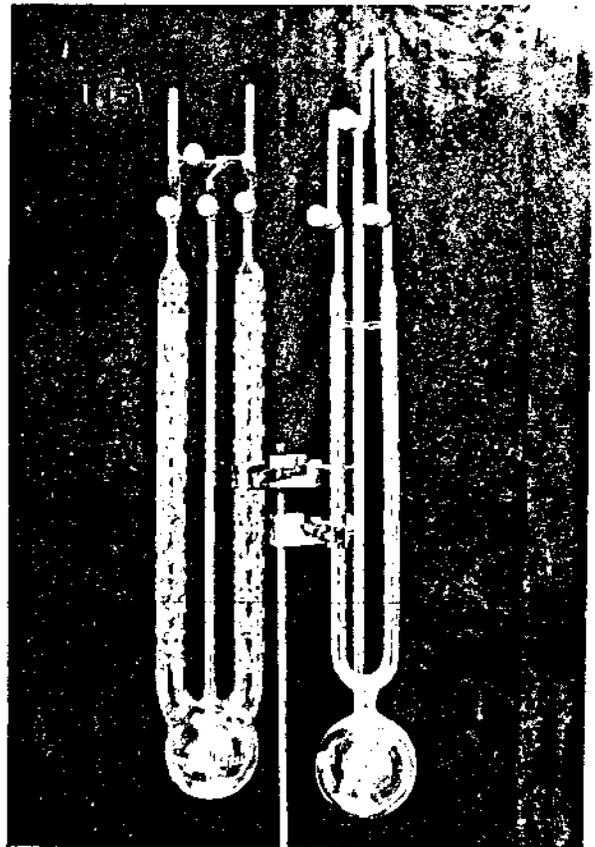


FIGURA III.8 - CURVA DO AQUECIMENTO EXTERNO DO REATOR DE DEPOSIÇÃO USANDO-SE UMA COBERTURA REFRA-TÁRIA SOBRE A CÂMARA DE REACÃO.



TRATAMENTO E ELIMINAÇÃO SUBPROD.



15 CONDENSADORES PRINCIPAIS

16 HIDROLIZADOR

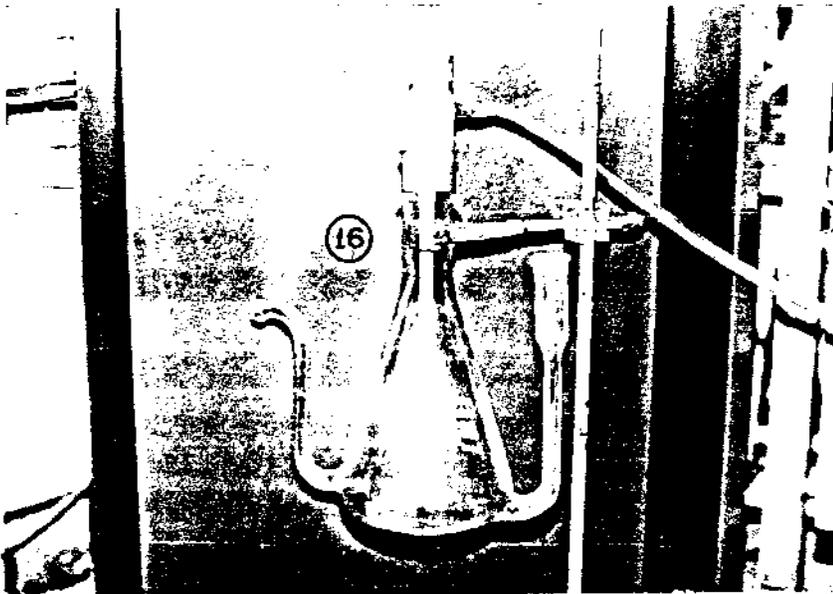
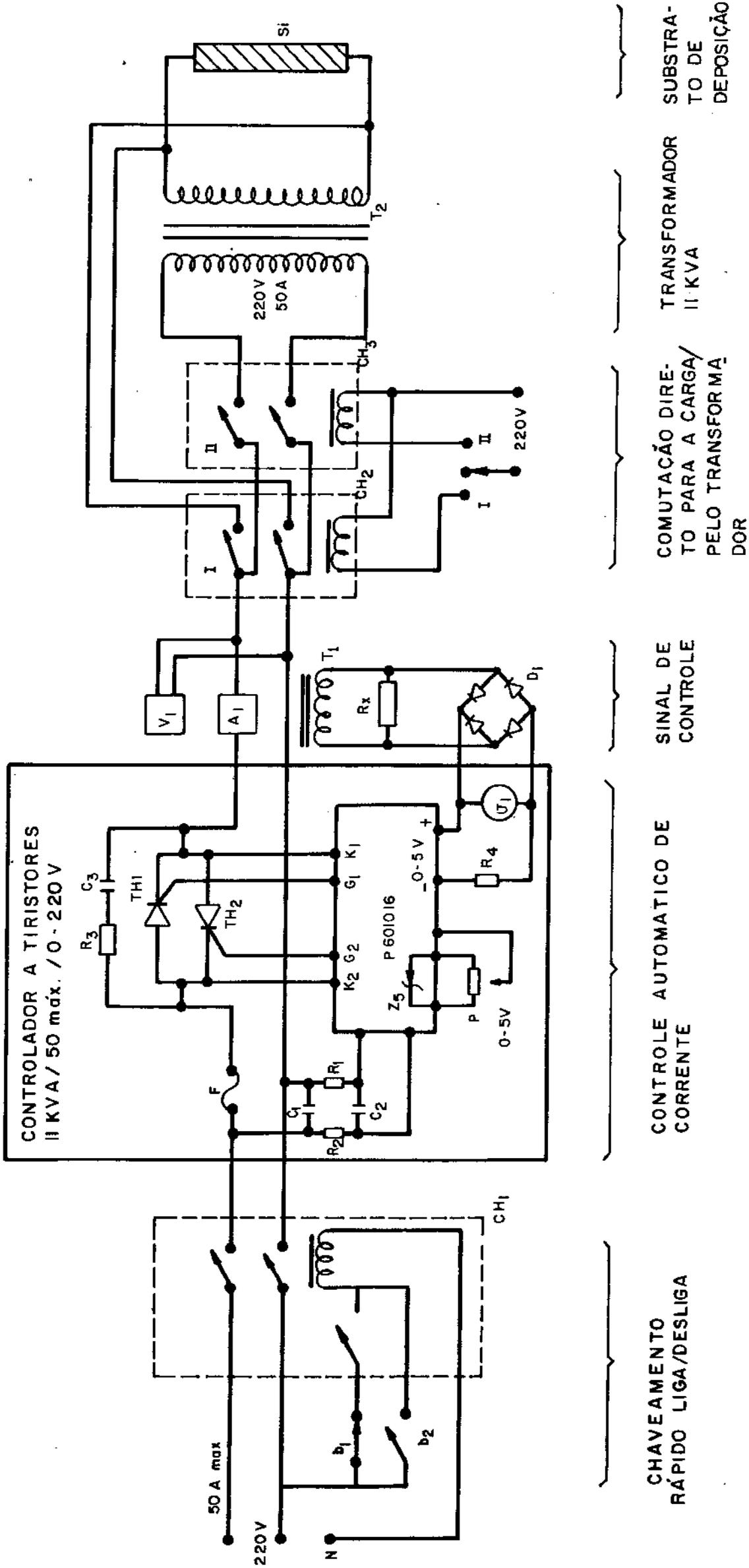


FIGURA III.9 - VISTAS GERAIS DO SISTEMA DE TRATAMENTO E ELIMINAÇÃO DE SUBPRODUTOS.



CHAVEAMENTO RÁPIDO LIGA/DESLIGA

CONTROLE AUTOMÁTICO DE CORRENTE

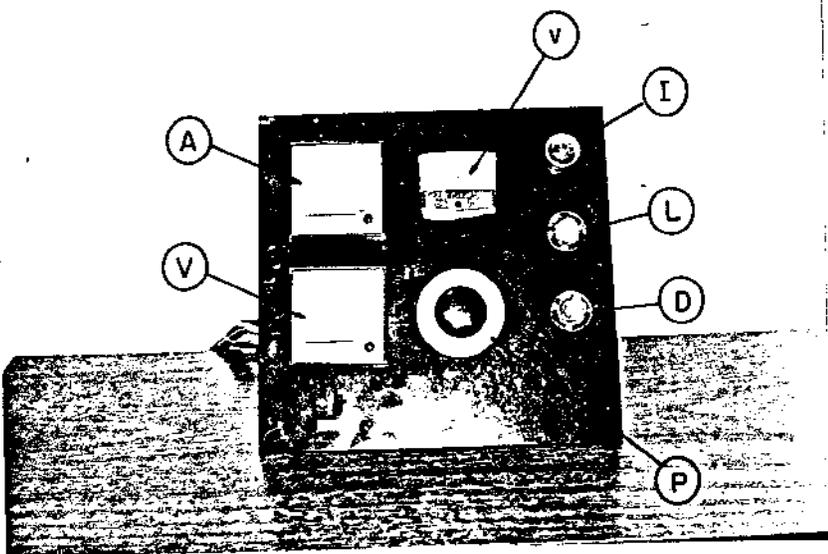
SINAL DE CONTROLE

COMUTAÇÃO DIRETO PARA A CARGA/PELO TRANSFORMADOR

TRANSFORMADOR 11 KVA

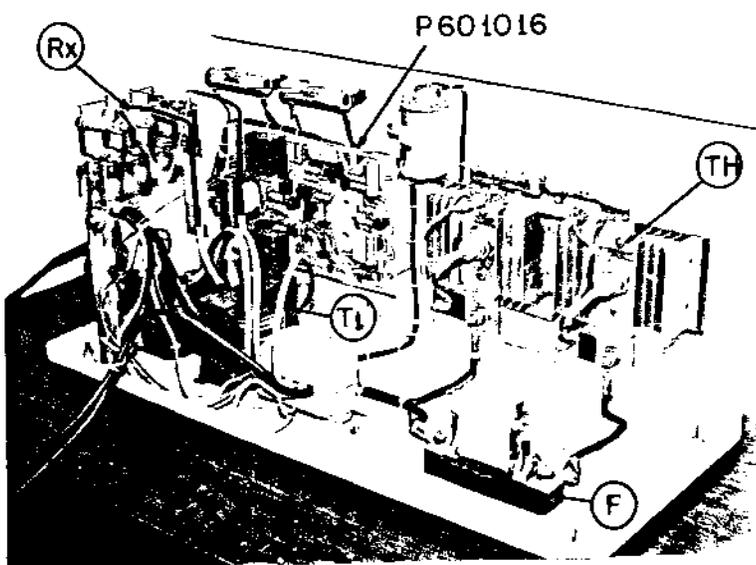
SUBSTRATO DE DEPOSIÇÃO

FIGURA III.10 - ESQUEMA DO CIRCUITO ELETRÔNICO DO SUBSISTEMA DE AQUECIMENTO PRINCIPAL.



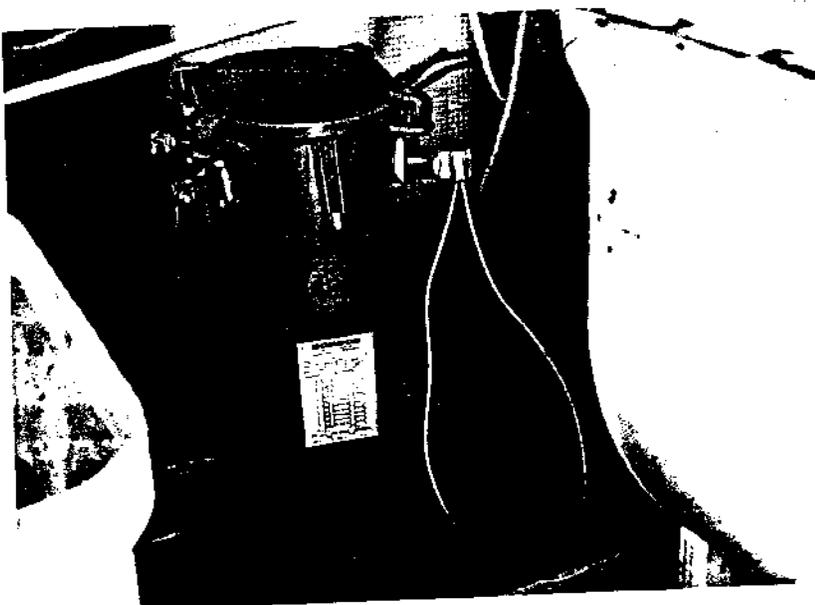
(a) PAINEL DE CONTROLE

- I - Lâmpada indicativa (acesa = ligado)
- L - Botão Liga
- D - Botão Desliga
- P - Potenciômetro
- V - Voltímetro 220 V
- A - Amperímetro 50 A
- v - Voltímetro do sinal de controle (5 V)



(b) MONTAGEM DOS COMPONENTES

- F - Fusível 80 A
- T_H - Tiristores
- P601016 - Controle dos tiristores
- T₁ - Transformador de corrente 50A/5A
- R_X - Resistência 2Ω/50w



(c)
TRANSFORMADOR 11 Kw

FIGURA III.11 - VISTAS GERAIS DO SISTEMA DE AQUECIMENTO PRINCIPAL.

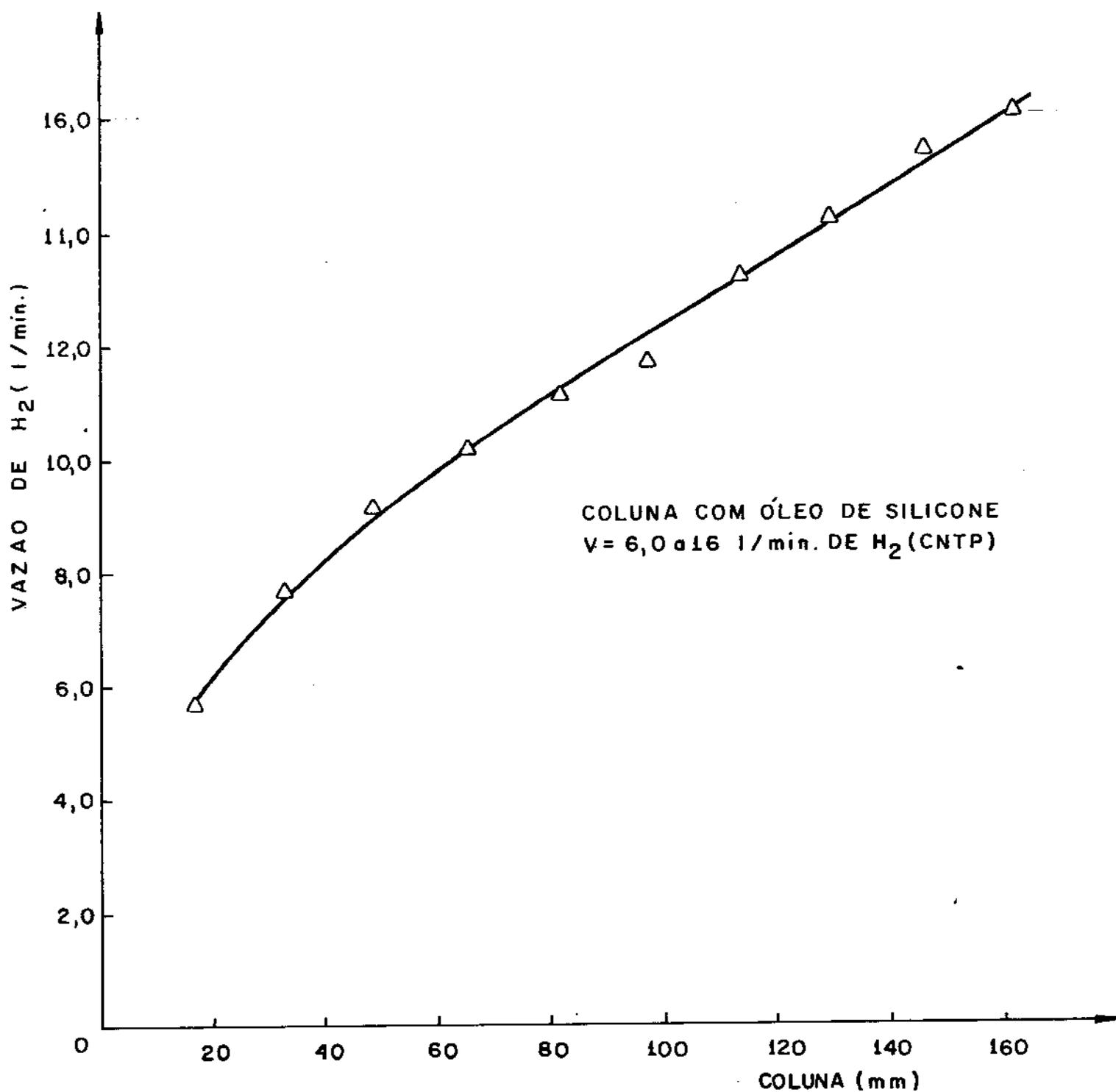


FIGURA III.12 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FLUXÔMETRO DE HIDROGÊNIO F₁.

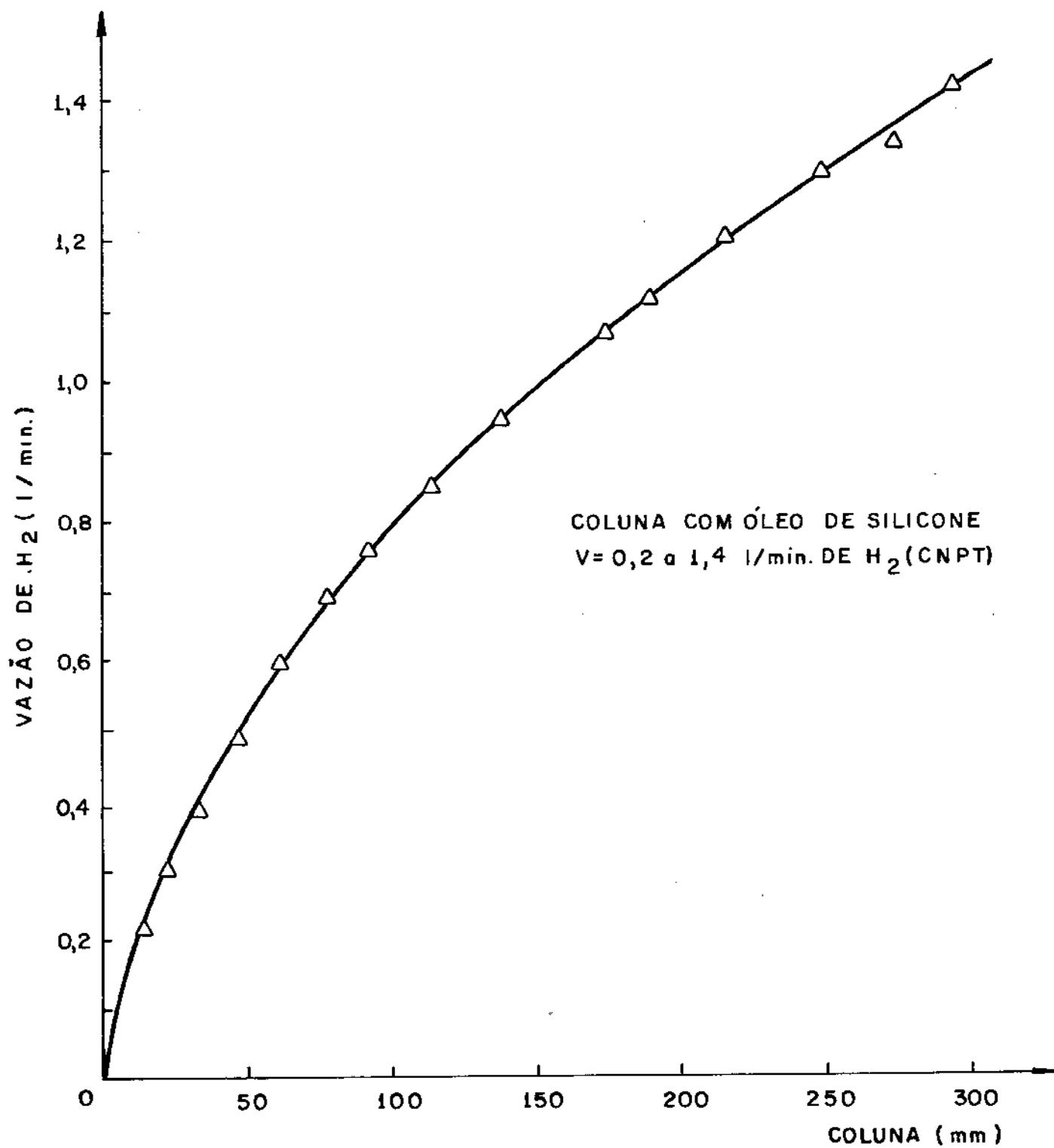


FIGURA III.13 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FLUXÔMETRO DE HIDROGÊNIO. F₂.

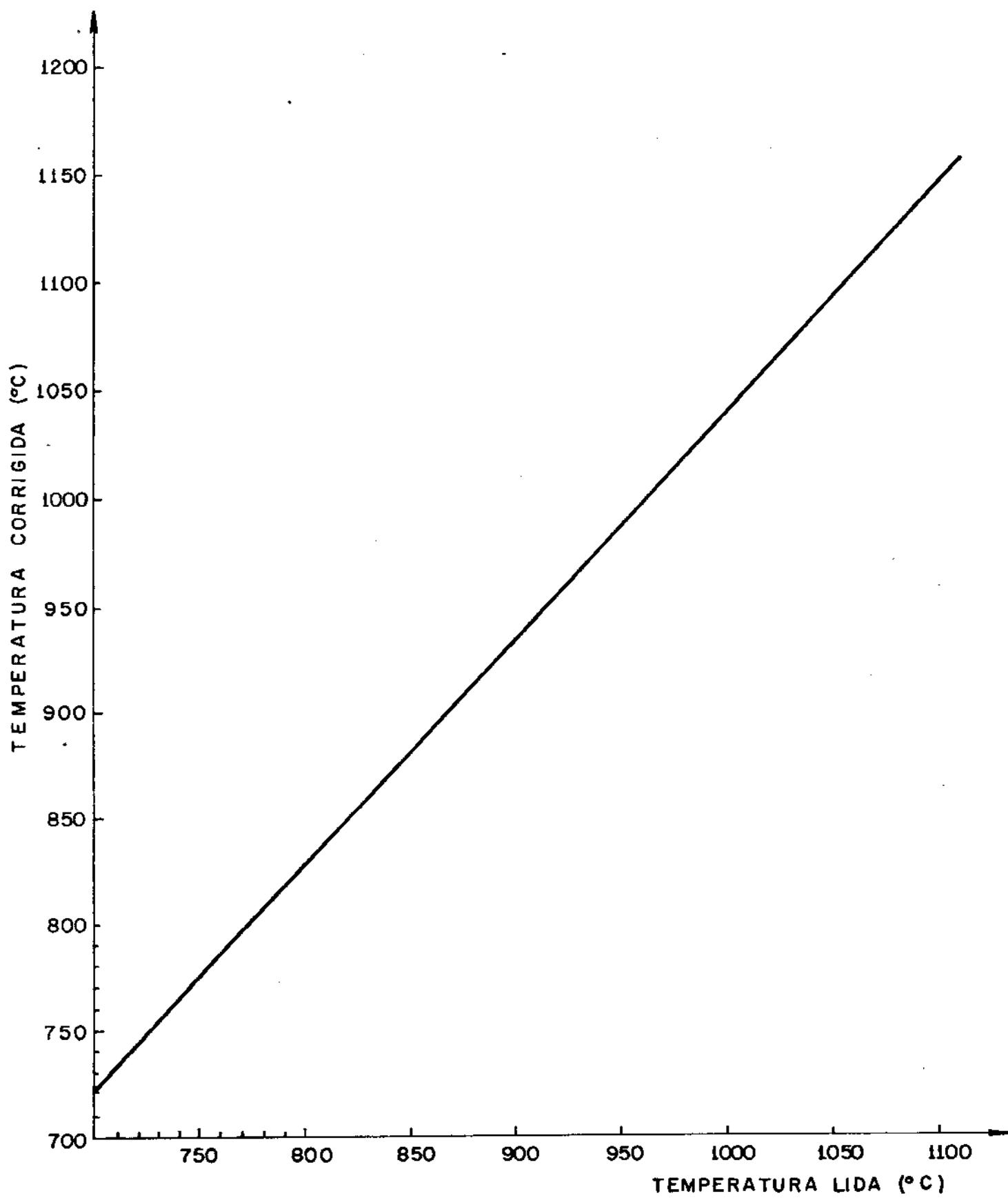


FIGURA III.14 - CORREÇÃO DE TEMPERATURA PARA O PIRÔMETRO ÓTICO |65|.

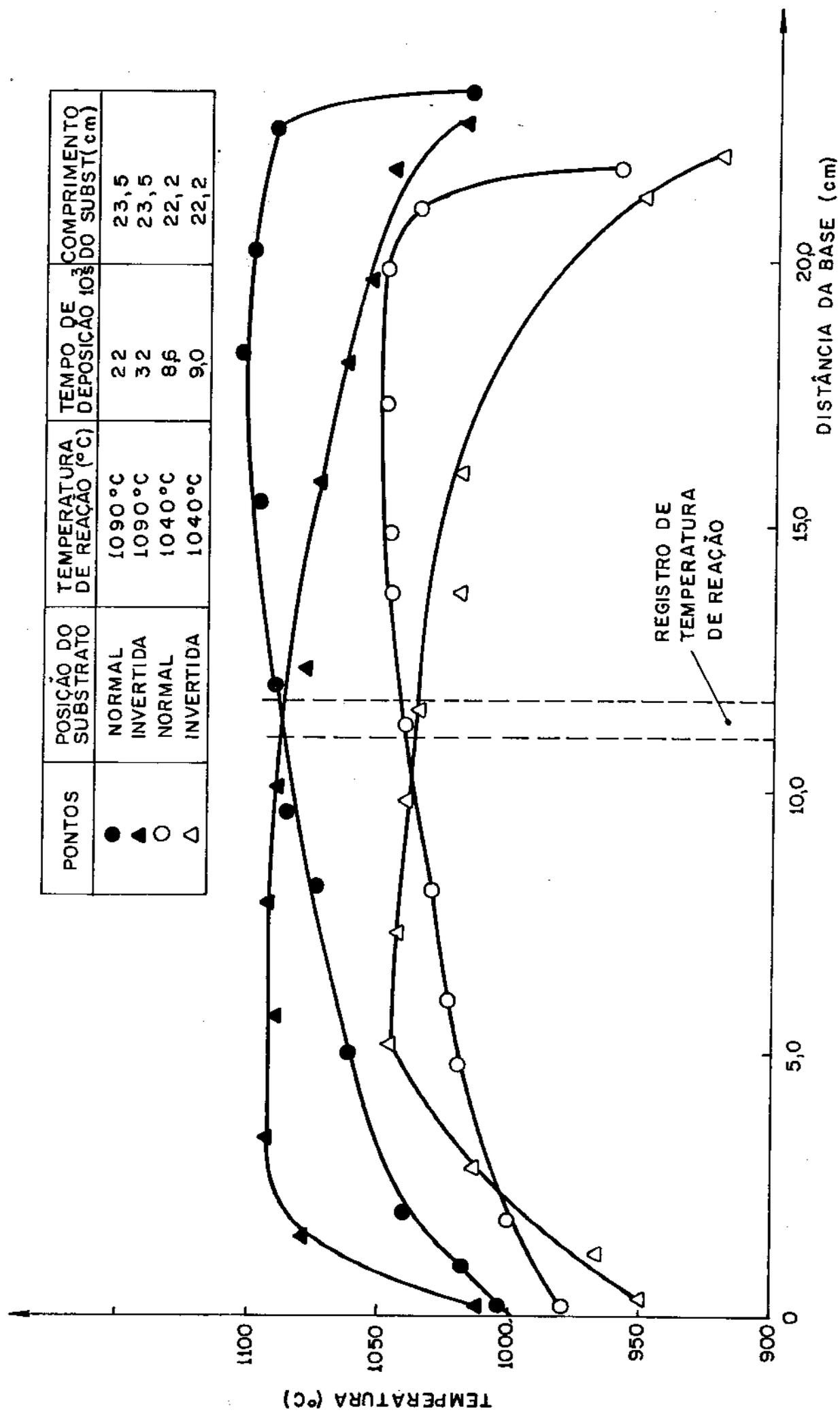


FIGURA III.15 - PERFIS DE TEMPERATURA AO LONGO DO SUBSTRATO DURANTE O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.

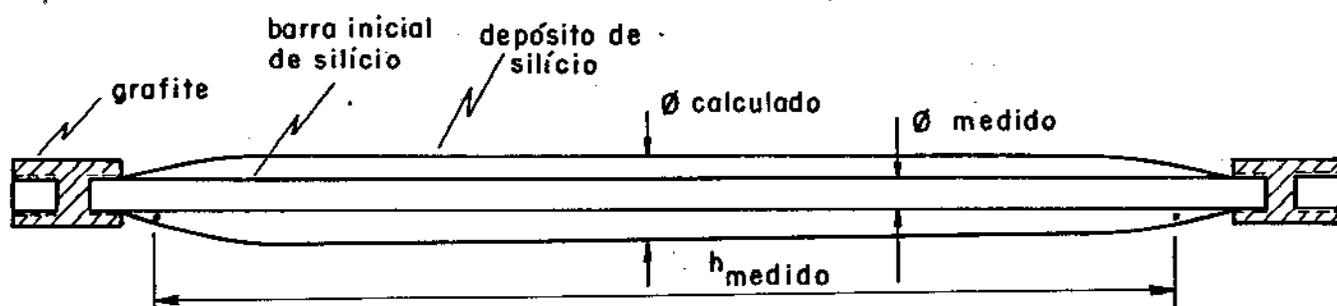


FIGURA III.16 - PROCEDIMENTO NA MEDIDA DE DIMENSÕES DO SUBSTRATO.

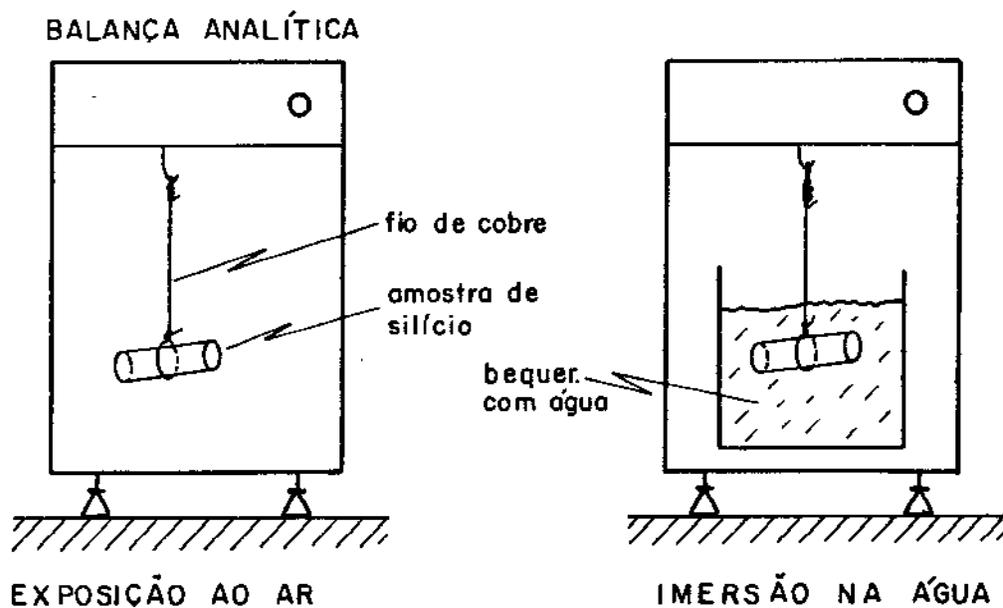


FIGURA III.17 - PROCEDIMENTO NA MEDIDA DA DENSIDADE DO SILÍCIO.

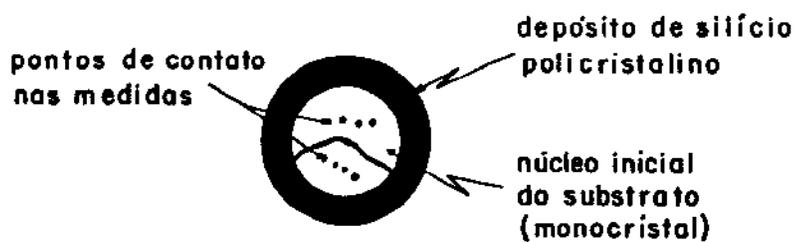


FIGURA III.18 - PROCEDIMENTO NA MEDIDA DE RESISTIVIDADE DO SILÍCIO.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS OBTIDOS

IV.1 - Montagem e Características de Crescimento do Substrato

Durante as experiências de deposição ocorreram crescimentos característicos no diâmetro da barra de Silício, como mostra a Fig. IV.1. Pelas curvas A e B, vê-se que no desenvolvimento da reação existe a tendência de um aumento mais acentuado na base do substrato, diminuindo de uma forma aproximadamente linear até o topo. Invertendo-se a posição do substrato (curva C), pode-se uniformizar o diâmetro, ocorrendo a seguir nova diferenciação (curva D). Este efeito sugere a existência de condições reais não uniformes no interior da câmara de reação. Ele é influenciado pelo comprimento e forma do reator e pela maneira de introdução dos gases.

Durante as primeiras montagens do sistema usando-se um reator com comprimento de 55 cm, percebeu-se uma grande dificuldade de colocação e fixação do substrato, pela necessidade de boa centralização dos componentes, que é difícil para os materiais e sistemas usados. O Silício por ser um material muito frágil, possui grande facilidade de se fraturar devido a solicitações mecânicas excessivas. Fez-se então uma redução no comprimento do reator, de 55 cm para 34,5 cm, conforme a Fig. IV.2, o que facilitou consideravelmente a fixação e evitou as perdas das barras de Silício durante a montagem do sistema.

Por outro lado, pelas condições de aquecimento usadas para elevar a temperatura do substrato, necessita-se de um bom contato elétrico entre a barra de Silício e o suporte de grafite. A Fig. IV.3 apresenta a variação da resistência do substrato com a temperatura, para diferentes condições de contato. Em experiências preliminares, tentou-se o contato simples entre as superfícies lisas dos dois materiais (curvas A e B). Devido a falta de reprodutibilidade fez-se o rosqueamento da barra de Silício (curva C), obtendo-se boa reprodutibilidade e menores níveis de resistência que anteriormente.

IV.2 - Características do Aquecimento do Reator

Devido as características elétricas dos semicondutores como o Silício, à temperatura ambiente não se consegue passar uma corrente elétrica significativa pelo substrato de deposição com voltagens normais. Por esta razão deve-se aumentar a temperatura do substrato até que a resistência elétrica seja suficientemente pequena e se possa efetuar o aquecimento por dissipação de potência pela própria barra de Silício.

A Fig. IV.4 mostra as condições de controle e o comportamento do substrato durante seu aquecimento. No estágio (I) utiliza-se um sistema auxiliar de aquecimento externo para elevar a temperatura, até que se inicie a corrente pelos eletrodos com aplicação de voltagem da rede elétrica comum, 220 V (estágio II). Num próximo estágio (III), deve-se interromper o aquecimento externo auxiliar e nas condições experimentais utilizadas, retirar a cobertura refratária do reator para evitar uma temperatura excessiva das paredes e componentes. Neste estágio é importante o controle da corrente, evitando-se diminuição excessiva que traz um esfriamento excessivo ou aumento excessivo que pode propiciar a fusão da barra. Finalmente, pôde-se atingir a temperatura desejada para a reação (estágio IV) com o aumento de corrente pelo substrato, havendo uma pequena diminuição de voltagem que acompanha a diminuição da resistência da barra.

Em experiências preliminares, para o aquecimento pelos eletrodos (estágios II, III e IV) utilizou-se um sistema de controle por Variac (Fig. IV.5a), que apresentou grande dificuldade de operação, exigindo a vigilância constante do operador. Pelo estudo do comportamento do substrato, pôde-se substituir o Variac por um controlador de corrente a tiristores (Fig. IV.5b), que apresentou ótimo desempenho quanto a todas as características necessárias. Na passagem inicial de corrente (estágio II), houve um decaimento automático da voltagem e as correntes desejadas nos outros estágios foram mantidas constantes, havendo operação manual apenas nos ajustes de corrente desejados.

Durante o desenvolvimento da reação, para a manutenção da temperatura deve-se aumentar a potência necessária devido ao crescimento no diâmetro do substrato e conseqüente aumentada dissi

pação de calor por radiação e outros fatores. A Fig. IV.6 apresenta o controle da potência efetuado por correções periódicas de corrente, procurando-se manter a temperatura com precisão de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Novamente, o controlador a tiristores apresentou desempenho excelente, eliminando a maior parte do trabalho manual e vigilância do operador, peculiares ao controle por Variac.

IV.3 - Características Operacionais do Subistema de Alimentação de Reagentes

O saturador inicialmente foi operado à temperatura ambiente encontrando-se dificuldade no controle da mistura $\text{H}_2 + \text{SiHCl}_3$. Devido à alta pressão de vapor do triclorosilano, 0,7 atm [85] produziram-se misturas excessivamente ricas em SiHCl_3 , com difícil controle nos limites operacionais do sistema. Com a manutenção da temperatura do saturador a 0°C , houve uma diminuição da pressão de vapor do SiHCl_3 para 0,25 atm [85], que se mostrou experimentalmente conveniente. A Fig. IV.7 apresenta o consumo de triclorosilano para dois diferentes saturadores utilizados. Para saturadores S_1 (500 ml) e S_2 (2000 ml), tem-se o consumo de SiHCl_3 de ~ 61 g/h e ~ 64 g/h respectivamente, com mesma vazão de Hidrogênio de 0,7 l/min. e temperatura do saturador de 0°C .

Inicialmente, experimentou-se a utilização dos gases (H_2 e Ar) em sua forma original de aquisição. Os altos níveis de impureza, especialmente umidade e oxigênio, trouxeram oxidações intensas e formação de compostos amarelados (provavelmente óxidos complexos), que se depositaram no reator e substrato. Através da eliminação de umidade, por meio de colunas com Sílica gel e frascos de congelamento, pôde-se eliminar as oxidações, ainda que persistissem os compostos amarelos. Procurou-se então minimizar a utilização de Argônio (somente para a limpeza do sistema como medida de segurança), conseguindo-se eliminar as contaminações. Este sucesso comprovou que os níveis de impureza no Argônio fornecido eram maiores e mais diversificados que no Hidrogênio usado. O Hidrogênio, por ser o gás mais facilmente purificado deve ser o único gás a ser utilizado durante a deposição, para garantir a qualidade do Silício produzido.

IV.4 - Formação de Compostos Sólidos no Reator

Nas experiências iniciais com gases impuros, ocorreu oxidação intensa nas regiões inferiores do substrato de Silício, na forma de filmes característicos de SiO_2 (coloração azul). Por outro lado, nas regiões superiores do substrato e nas paredes do reator, formaram-se camadas densas de depósitos amarelos estranhos, que provavelmente são óxidos complexos à base de monóxido de Silício, SiO . Esses depósitos estranhos formaram camadas mais acentuadas na saída do reator. Pode-se avaliar o efeito destas contaminações sobre a produção de Silício, pelo crescimento do diâmetro no substrato conforme a Fig. IV.8. Nas curvas A e B, as regiões de pequeno crescimento coincidem com os locais de formação de finas camadas de óxidos (base do substrato) e de compostos amarelos (topo), para a utilização de gases impuros (H_2 e Ar) e o reator original.

A curva C representa o crescimento com a utilização de somente Hidrogênio, sem unidade e efetuando a deposição no reator otimizado. Neste caso, ocorreram depósitos esbranquiçados sobre as paredes do reator, mais acentuadamente na saída de gases. Estes compostos esbranquiçados são subprodutos normais da reação e se condensam nas superfícies frias da câmara de reação (temperaturas inferiores a 300°C). Eles são constituídos de polímeros da série $(\text{SiCl})_x$ que possuem altas relações área/volume, podendo aprisionar impurezas da atmosfera durante a abertura do reator. A incidência destes compostos poliméricos pode ser reduzida pelo aquecimento externo do reator a temperaturas de $\sim 500^\circ\text{C}$. De qualquer forma são facilmente removidos por limpeza periódica com uma solução de NaOH 10%.

IV.5 - Características Operacionais do Subsistema de Tratamento e Eliminação dos Subprodutos

Na obtenção de um sistema adequado para o tratamento e eliminação de subprodutos desenvolveu-se os conjuntos apresentados na Fig. IV.9. O princípio de seu funcionamento consiste na coleção de subprodutos líquidos, que são SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , etc e fazendo-se a seguir a hidrólise das quantidades não coletadas para evitar sua emissão para a atmosfera junto com o Hidrogênio. A hi-

drólise consiste na formação de Sílica amorfa (SiO_2), Silicatos gelatinosos, Cloreto de Hidrogênio e Hidrogênio [9], eliminando-se para a atmosfera apenas Hidrogênio e partículas sólidas de Silicatos gelatinosos e SiO_2 .

Com a utilização do sistema inicial A (Fig. IV.9), ocorreram obstruções no hidrolisador após 5-10 min de operação, devido à baixa eficiência de refrigeração do coletor, que retirou baixas quantidades de líquido. O sistema também foi ineficiente devido às dimensões pequenas do hidrolisador, permitindo o estrangulamento das passagens de gases após a formação de relativamente pouca Sílica amorfa. Fez-se então a reformulação total do conjunto, construindo-se o sistema final B, que foi experimentado por períodos ininterruptos de até 5 horas, sem apresentar obstruções. A Fig. IV.10 apresenta as características de eficiência dos coletores utilizados no sistema B.

Pode-se ver na Tabela IV.1 um sumário das características e reformulações efetuadas no sistema de deposição.

IV.6 - Tratamento dos Resultados Experimentais de Deposição de Silício

Com o intuito de se analisar o efeito da temperatura de reação e concentração dos reagentes sobre os parâmetros de deposição (taxa de deposição e rendimento real da reação), efetuaram-se as medidas experimentais mostradas na Tabela IV.2. Para todas as experiências manteve-se constante a pressão do sistema ($P = 1 \text{ atm}$) e a vazão de reagentes ($V = 133 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Em cada reação (Tabela IV.2a) determinou-se o tempo de reação Δt , massa de Silício depositada (Δm_S), massa de tricloro silano consumido (Δm_T), proporção molar de reagentes (η) e temperatura de reação (T_R). O diâmetro inicial dos diferentes substratos utilizados não apresentaram variações, enquanto que em experiências consecutivas com o mesmo substrato, o seu comprimento (h) também não apresentou variação significativa. Como diferentes substratos tiveram diferentes comprimentos úteis, determinou-se o valor médio para todas as experiências, como mostra a Tabela IV.2b. Da mesma forma, nas experiências de 1 a 8, determinou-se o valor mé-

dio da proporção molar dos reagentes (η), obtendo-se conseqüentemente a uniformização da proporção molar Cl/H e da concentração de triclorosilano C.

A Tabela IV.3a apresenta as variáveis operacionais uniformizadas adequadamente bem como os parâmetros de deposição determinados. Além da avaliação da taxa de deposição (D) e rendimento real (α_R), obteve-se o coeficiente de transferência de massa (K) segundo o modelo teórico-experimental de Laskafeld e Rosnov (equação II.31). O rendimento termodinâmico α_T cujo conhecimento é necessário para a determinação de K, foi obtido graficamente para as condições experimentais investigadas, conforme a Tabela IV.3b. Pelas experiências de nº 1 a 4, com deposições consecutivas sobre mesmo substrato e com condições experimentais constantes (Tabela IV.3a) pôde-se obter um valor médio para K. As condições utilizadas foram: $T = 1090^\circ\text{C}$, $C = 1,0 \times 10^{-6}$ moles/cm³ e $V = 133$ cm³/s, obtendo-se K com dois algarismos significativos. Para as outras condições experimentais, considerou-se extensível este comportamento, como mostra a Tabela IV.3c.

A possibilidade de se determinar o coeficiente de transferência de massa K permite a caracterização dos parâmetros de deposição (D, \bar{D} , α_R , $\bar{\alpha}_R$) segundo o modelo teórico experimental proposto por L & R^(*), conforme analisado no item II.5a. Desta maneira, tem-se um segundo procedimento para a determinação experimental dos parâmetros de deposição, cujos resultados podem ser comparados aos valores apresentados na Tabela IV.4.

IV.7 - Influência do Diâmetro do Substrato no Processo de Deposição

O crescimento no diâmetro do substrato durante a deposição de Silício é apresentado nas Figs IV.11 e IV.12, respectivamente para diferentes temperaturas de reação (T_R) e concentrações de Triclorosilano na alimentação (C). Os pontos experimentais correspondem aos valores medidos ao término (e início) de cada experiência, enquanto que as curvas experimentais foram determinadas pelo modelo desenvolvido por L & R (Equação II.33).

(*) A abreviação L & R será utilizada em referência ao modelo e relações propostas por Laskafeld & Rosnov [56].

Observa-se a tendência de uma boa aproximação dos resultados obtidos pelos dois métodos de determinação do diâmetro do substrato, apesar de suas naturezas totalmente distintas. Maior número de experiências seria necessário para uma análise conclusiva desta comparação.

Uma análise qualitativa do efeito das variáveis operacionais indica que nas condições analisadas, para maiores temperaturas (Fig. IV.11) e maiores concentrações de Triclorosilano (Fig. IV.12) obtêm-se maiores diâmetros finais do substrato, para um mesmo tempo de reação. Este comportamento está diretamente associado à taxa de deposição que se apresenta maior para maiores T_R e maiores C , conforme as Figs. IV.13 e IV.14. Nestas figuras pode-se também observar a contribuição do diâmetro no aumento da taxa de deposição. É evidente que, para maiores diâmetros do substrato cilíndrico correspondem maiores áreas de reação, existindo assim um incremento contínuo da taxa de deposição durante o desenvolvimento da reação, nas condições investigadas.

A mesma influência do diâmetro sobre o rendimento real da reação pode ser observada pelas Figs. IV.15 e IV.16. O aumento da temperatura de reação também permite um aumento no rendimento real (Fig. IV.15), enquanto que a concentração C possui uma influência contrária (Fig. IV.16), com diminuição no rendimento para maiores valores de C .

A Fig. IV.17 mostra correlações entre a taxa de deposição (D), e o diâmetro do substrato (ϕ), para $T = 1090^\circ\text{C}$, $C = 1,0 \times 10^{-6}$ moles/cm³ e $V = 133$ cm³/s. O modelo proposto por Bawa et al (equação II.44) prevê uma correlação da forma $D \propto \phi^{0,56}$ (Fig. IV.17a). Por outro lado, pode-se também observar que existe a tendência de uma correlação linear (Fig. IV.17b) nas condições experimentais analisadas.

Devido ao efeito do diâmetro sobre os parâmetros de deposição, deve-se então analisar os comportamentos para um diâmetro fixado ou um intervalo de diâmetros. Esta segunda opção é o objetivo dos parâmetros médios de deposição (equações II.34 e II.36) definidos pelo modelo de L & R e que permitem determinações comparáveis.

IV.8 - Influência da Temperatura no Processo de Deposição

Através da avaliação da taxa de deposição para intervalos fixos de diâmetros, pode-se analisar o seu comportamento perante a temperatura como mostra a Fig. IV.18a. Os valores \bar{D} foram determinados para intervalos $\phi_0 = 0,624$ cm e $\phi = 1,02$ cm, pela equação II.34. Pode-se observar a tendência de uma correlação linear entre $\log(10^5 \bar{D})$ e $1/T$, de acordo com as previsões cinéticas de caráter geral e também mostrado no modelo de Bawa (equação II.44). Pode-se então estimar a energia de ativação do processo, como sendo $E = 12$ Kcal/mol.

Da mesma forma, o coeficiente de transferência de massa K , apresenta uma correlação da forma $\log K \times T$ com a temperatura como mostra a Fig. IV.18b. Este resultado experimental também foi apresentado por Laskafeld e Rosnov [56]. Esta correlação permite a obtenção de um valor para a energia de ativação $E = 16$ Kcal/mol.

Pode-se também analisar a variação do rendimento médio (obtido para o mesmo intervalo de diâmetros anterior) com a temperatura, conforme a Fig. IV.19. O rendimento real pode ser comparado com o rendimento termodinâmico para as mesmas condições de temperatura, composição e pressão.

IV.9 - Influência da Concentração de Triclorosilano no Processo de Deposição

A Fig. IV.20 apresenta as tendências observadas quanto à influência da concentração de triclorosilano sobre a taxa de deposição e o coeficiente de transferência de massa K .

Laskafeld e Rosnov [56] sugerem a possibilidade de se encontrar uma relação de \bar{D} com \sqrt{C} , enquanto que entre os parâmetros K e C , pode-se esperar uma relação linear, comportamentos estes não diretamente perceptíveis nas equações desenvolvidas. Por outro lado, pelo modelo de Bawa et al deve-se esperar uma correlação linear entre \bar{D} e C .

Pode-se observar a tendência de um aumento da taxa de deposição \bar{D} com aumento da concentração C , enquanto que seu efeito é inverso sobre o coeficiente K .

Sobre o rendimento real da reação, maiores concentrações C propiciam menores rendimentos (Fig. IV.21) como também é esperado termodinamicamente.

IV.10 - Caracterização do Silício Produzido

a) Metalografia

A Fig. IV.22 apresenta as vistas gerais de barras de Silício com diferentes procedências. No centro vê-se uma barra de Silício produzido neste trabalho e abaixo desta, pode-se ver uma amostra do substrato inicial utilizado. Observa-se uma superfície mais brilhante para o substrato inicial, devido à sua natureza quase monocristalina. Acima do Silício depositado, vê-se uma amostra de Silício produzido industrialmente por processo similar de deposição. Observa-se em sua extremidade direita uma pequena porção brilhante que foi crescida em monocristal. Comparando-se a amostra de referência com o Silício depositado observa-se uma superfície similar, com brilho ligeiramente mais acentuado para a primeira que pode ser associado à menor presença de Oxigênio.

A estrutura das amostras pode ser analisada pela Fig. IV.23. Em (a) e (b), observa-se as quatro camadas de Silício depositadas sobre o substrato inicial em quatro experiências consecutivas. Pode-se comparar com o depósito da amostra referencial (c) em que o diâmetro final é obtido por uma única corrida e apresenta portanto uma única grande camada, sendo perceptível também uma estrutura intermediária entre o substrato inicial e o corpo do depósito. Em todas as amostras observa-se a tendência de formação de policristais alongados radialmente, na camada depositada.

As Figs. IV.23d e IV.24e apresentam as amostras depositadas sem ataque. Em (d) pode-se observar uma grande identidade entre o substrato inicial e o depósito, delineando-se um tênue contorno entre as duas regiões. Numa outra região da amostra (e) vê-se um contorno mais acentuado entre duas das camadas depositadas, que se pode associar à porosidade e inclusões devido à superfície insuficientemente limpa entre duas corridas.

As microestruturas das amostras de Silício são apresentadas na Fig. IV.24. Pode-se comparar os cortes transversais de amostras de Silício produzidas neste trabalho (a) e (b) com a amostra de referência (c) e (d), observando-se a similaridade de morfologias. Por outro lado, pela observação adicional de cortes longitudinais assimétricos (sem atingir o núcleo da amostra onde se encontra o substrato inicial), observa-se que a estrutura é policristalina com grãos alongados, acompanhando a direção de deposição. Com maiores aumentos, conforme a Fig. IV.25, observa-se no início da primeira camada depositada (a) a formação de grãos equiaxiais, o mesmo ocorrendo no início da terceira camada em menor intensidade.

As características microestruturais do Silício depositado, (a), (b), (c), podem ser novamente comparadas com a amostra de referência (d) e (e) apresentando similaridade em microestrutura. Na micrografia da Fig. IV.25d observa-se no início da camada depositada a formação de uma estrutura coerente com o substrato inicial, o que sugere o próprio crescimento epitaxial durante os primeiros momentos da reação. Finalmente, na Fig. IV.25f vê-se novamente um corte longitudinal assimétrico, que apresenta a secção dos grãos alongados da segunda camada.

b) Propriedades

Para a análise das características de compactação do depósito de Silício, mediu-se a densidade de amostras com depósito, e de referência (sem depósito) conforme a Tabela IV.4. Observa-se uma grande aproximação dos resultados com o valor tabelado para o Silício [69] ($\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$) indicando uma alta compactação do Silício depositado. Este fato está de acordo com as características de microestrutura observadas nas Figs. IV.23d e IV.23e.

Os resultados de medidas da resistividade elétrica do Silício processado são apresentados na Tabela IV.5. Obteve-se uma resistividade média de 1,9 ohm.cm (tipo p), que está associada à natureza e quantidade de impurezas eletricamente ativas no material.

TABELAS
DO
CAPÍTULO IV

TABELA IV.1 - CARACTERÍSTICAS E REFORMULAÇÕES DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO.

| CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA INICIAL | | CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA APRIMORADO | |
|---|--|---|--|
| COMPONENTE | DEFICIÊNCIAS | REFORMULAÇÕES | DESEMPENHO FINAL |
| PURIFICAÇÃO DE GASES | oxidação e deposição de substâncias estranhas no substrato e reator | introdução de frascos de congelamento (-80°C) e minimização do uso de Argônio | eliminação de oxidações e depósitos indesejáveis |
| SATURADOR | operação à temperatura ambiente com dificuldade no controle da mistura $H_2 + SiHCl_3$ | refrigeração do saturador a 0°C | controle da mistura $H_2 + SiHCl_3$ nas vazões utilizadas (8 l/min) |
| REATOR E SUBSTRATO | fraturas eventuais do substrato e mal contato Silício/Grafite | redução no comprimento do reator e substrato e rosqueamento entre Si/C | facilidade de colocação e fixação do substrato além de melhor contato elétrico |
| AQUECIMENTO PRINCIPAL | controle manual ininterrupto da corrente pelo substrato | uso de um controle de corrente a tiristores semi-automático | manutenção automática da corrente e ajuste manual apenas do nível desejado |
| TRATAMENTO E ELIMINAÇÃO DOS SUBPRODUTOS | obstruções nas linhas devido à baixa eficiência do conjunto | uso de novos coletores com maior eficiência de refrigeração e novo hidrolisador com renovação de solução NaOH | eliminação das obstruções em corridas maiores que 5,5 horas |

TABELA IV.2 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS OBTIDAS PARA O ESTUDO DO COM-
PORTAMENTO DO SISTEMA PERANTE AS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

a) Medidas Experimentais em sua Forma Original

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$V = 133 \text{ cm}^3/\text{S}$$

| EXP Nº | BARRA DE Si | $\Delta\theta$ $\times 10^3 \text{S}$ | Δm_S (g) | Δm_T (g) | η (a) moles/ moles | T_R (°C) | ϕ_o (cm) | h (cm) |
|--------|-------------|--|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------|------------------|-----------|
| 1 | A | 12,2 | 7,73 | 201,4 | 45,4 | 1090 | 0,616 | 23,5 |
| 2 | A | 12,6 | 9,36 | 250,8 | 39,3 | 1090 | - | 23,5 |
| 3 | A | 9,00 | 6,88 | 163,9 | 41,3 | 1090 | - | 23,5 |
| 4 | A | 9,00 | 7,07 | 151,3 | 44,7 | 1090 | - | 23,5 |
| 5 | B | 10,8 | 5,72 | 165,4 | 49,1 | 1070 | 0,616 | 22,5 |
| 6 | B | 6,59 | 4,07 | 109,5 | 45,2 | 1070 | - | 22,5 |
| 7 | C | 9,00 | 4,56 | 165,8 | 40,8 | 1040 | 0,616 | 22,2 |
| 8 | C | 7,20 | 3,07 | 114,7 | 47,2 | 1000 | - | 22,2 |
| 9 | C | 7,20 | 4,02 | 83,8 | 60,6 | 1090 | - | 22,2 |
| 10 | C | 7,20 | 7,64 | 266,5 | 20,3 | 1090 | - | 22,2 |

b) Uniformização de Parâmetros

| EXP.Nº | PARÂMETRO | UNIDADES | MÉDIA | DESVIO | SIGNIFICATIVO |
|--------|------------|-----------------------------------|-------|--------|---------------|
| 1 a 8 | η (a) | moles/ moles | 44,1 | 3,37 | 44 |
| 1 a 8 | Cl/H (b) | 10^{-2} | 3,38 | 0,26 | 3,4 |
| 1 a 8 | c (c) | 10^{-6} moles/ cm^3 | 0,995 | 0,076 | 1,0 |
| 1 a 10 | h | cm | 22,8 | 0,63 | 22,8 |

$$(a) \eta = 9,756 \times 10^6 \Delta\theta/\Delta m_T \quad (\text{Eq.III.2})$$

$$(b) Cl/H = \frac{3}{1 + 2\eta}$$

$$(c) c = \frac{1}{1 + \eta} \times \frac{1}{22400} \quad [\text{moles}/\text{cm}^3]$$

TABELA IV.3 - TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.

P = 1 atm V = 133 cm³/S h = 22,8 cm

a) Determinação dos Parâmetros de Deposição.

| EXP. Nº | ϕ_{TR} (a) (cm) | Cx10 ⁻⁶ moles/cm ³ | T _R (°C) | Dx10 ⁻⁴ (b) (g/S) | α_R (c) | K (d) (cm/S) |
|---------|-------------------------|---|------------------------|---------------------------------|----------------|-----------------|
| 1 | 0,691 | 1,0 | 1090 | 6,34 | 0,185 | 4,0 |
| 2 | 0,825 | 1,0 | 1090 | 7,43 | 0,180 | 4,2 |
| 3 | 0,937 | 1,0 | 1090 | 7,64 | 0,203 | 3,8 |
| 4 | 1,02 | 1,0 | 1090 | 7,86 | 0,226 | 3,6 |
| 5 | 0,677 | 1,0 | 1070 | 5,30 | 0,167 | 3,6 |
| 6 | 0,762 | 1,0 | 1070 | 6,18 | 0,180 | 3,8 |
| 7 | 0,668 | 1,0 | 1040 | 5,07 | 0,133 | 3,6 |
| 8 | 0,737 | 1,0 | 1000 | 4,26 | 0,129 | 2,6 |
| 9 | 0,795 | 0,72 | 1090 | 5,58 | 0,232 | 4,8 |
| 10 | 0,882 | 2,1 | 1090 | 10,6 | 0,138 | 3,5 |

b) Rendimento termodinâmico α_T

c) Coeficiente de transferência de massa K

| EXP. Nº | T _R (°C) | Cl/H | Si/Cl (e) (eq,) | α_T (f) |
|---------|------------------------|------|--------------------|----------------|
| 8 | 1000 | 3,4 | 0,135 | 0,59 |
| 7 | 1040 | 3,4 | 0,130 | 0,61 |
| 6e5 | 1070 | 3,4 | 0,115 | 0,65 |
| 4a1 | 1090 | 3,4 | 0,110 | 0,67 |
| 9 | 1090 | 2,4 | 0,100 | 0,70 |
| 10 | 1090 | 7,2 | 0,160 | 0,52 |

| T _R (°C) | Cx10 ⁻⁶ (moles/cm ³) | K (cm/s) |
|------------------------|--|-------------|
| 1000 | 1,0 | 2,6 |
| 1040 | 1,0 | 3,6 |
| 1070 | 1,0 | 3,7 |
| 1090 | 1,0 | 3,9±0,3 |
| 1090 | 2,4 | 4,8 |
| 1090 | 7,2 | 3,5 |

(a) ϕ = diâmetro médio durante a experiência (corrigido p/ temperatura de reação T_R)

(b) D = $\Delta m_S / \Delta \theta$ (Eq.III.3)

(c) $\alpha_R = \Delta m_S / 0,207 \Delta m_T$ (Eq.III.4)

(d) K = coeficiente de transferência de massa (Eq.II.31)

(e) (Si/Cl)_{eq} obtido pela Fig.II.3

$$(f) \alpha_T = \frac{0,33 - (Si/Cl)_{eq}}{0,33}$$

TABELA IV.4

MEDIDAS DE DENSIDADE DO SILÍCIO

| AMOSTRAS DEPOSITADAS | | AMOSTRAS DE REFERÊNCIA | |
|----------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| Nº | DENSIDADE g/cm ³ | Nº | DENSIDADE g/cm ³ |
| 1 | 2,3200 | 1 | 2,3259 |
| 2 | 2,3217 | | |
| 3 | 2,3190 | 2 | 2,3272 |
| 4 | 2,3345 | | |
| 5 | 2,3323 | 3 | 2,3286 |
| MÉDIA | 2,3255 | | |
| DESVIO | 0,00732 | MÉDIA | 2,3272 |
| | | DESVIO | 0,00135 |

TABELA IV.5

MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA

| AMOSTRAS DEPOSITADAS | | AMOSTRA DE REFERÊNCIA | |
|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Nº | RESISTIVIDADE/TIPO ohm.cm p/n | Nº | RESISTIVIDADE ohm.cm |
| 1 | 2,0 (tipo p) | 1 | > 2000 |
| 2 | 2,0 (tipo p) | | |
| 3 | 1,7 (tipo p) | 2 | > 2000 |
| MÉDIA | 1,9 (tipo p) | | |

FIGURAS
DO
CAPÍTULO IV

CONDIÇÕES DE REAÇÃO

T = 1090°C

V = 133 cm³/s (CNTP)

$\eta = 44$

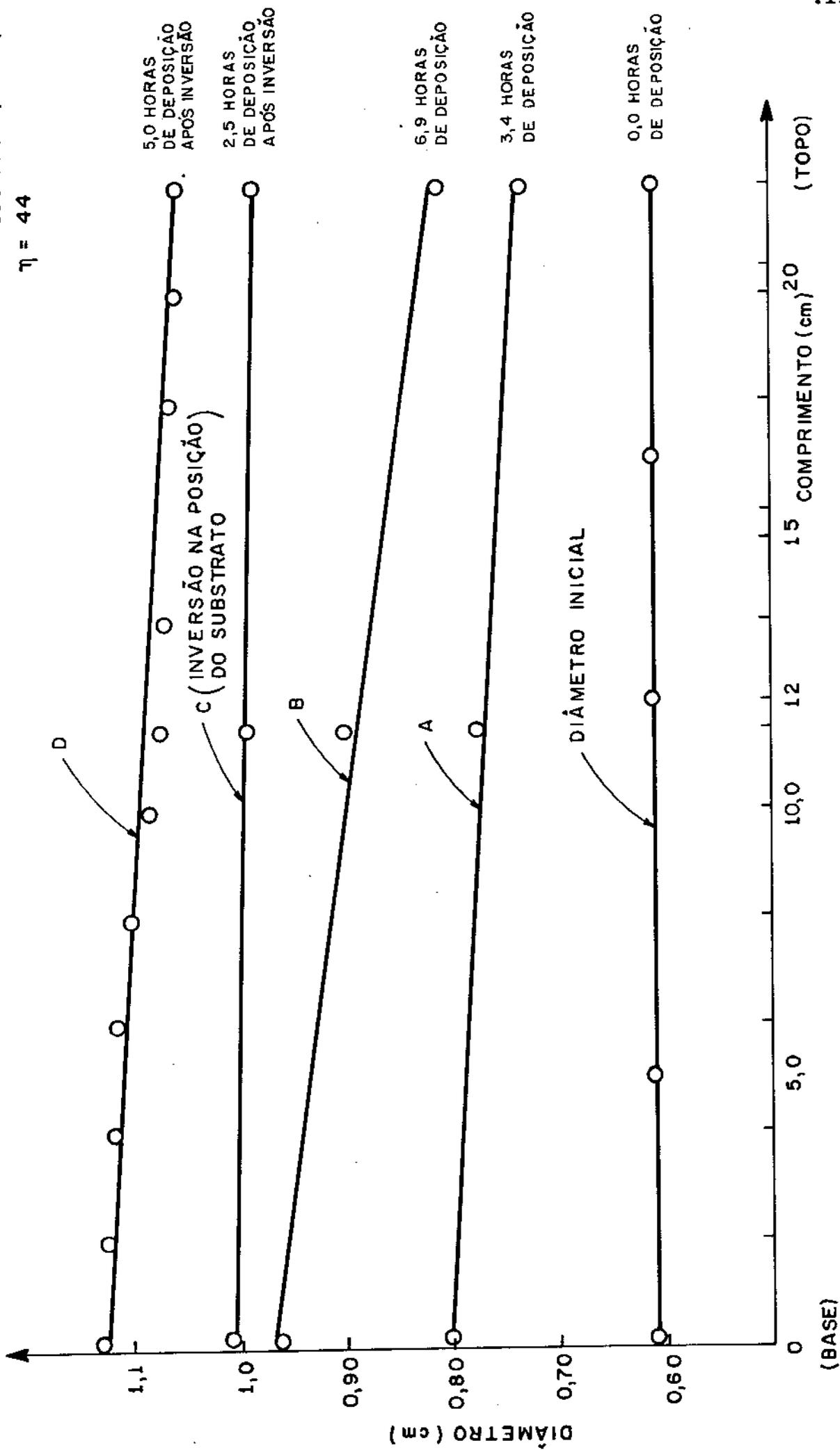


FIGURA IV.1 - CRESCIMENTO CARACTERÍSTICO DO SUBSTRATO.

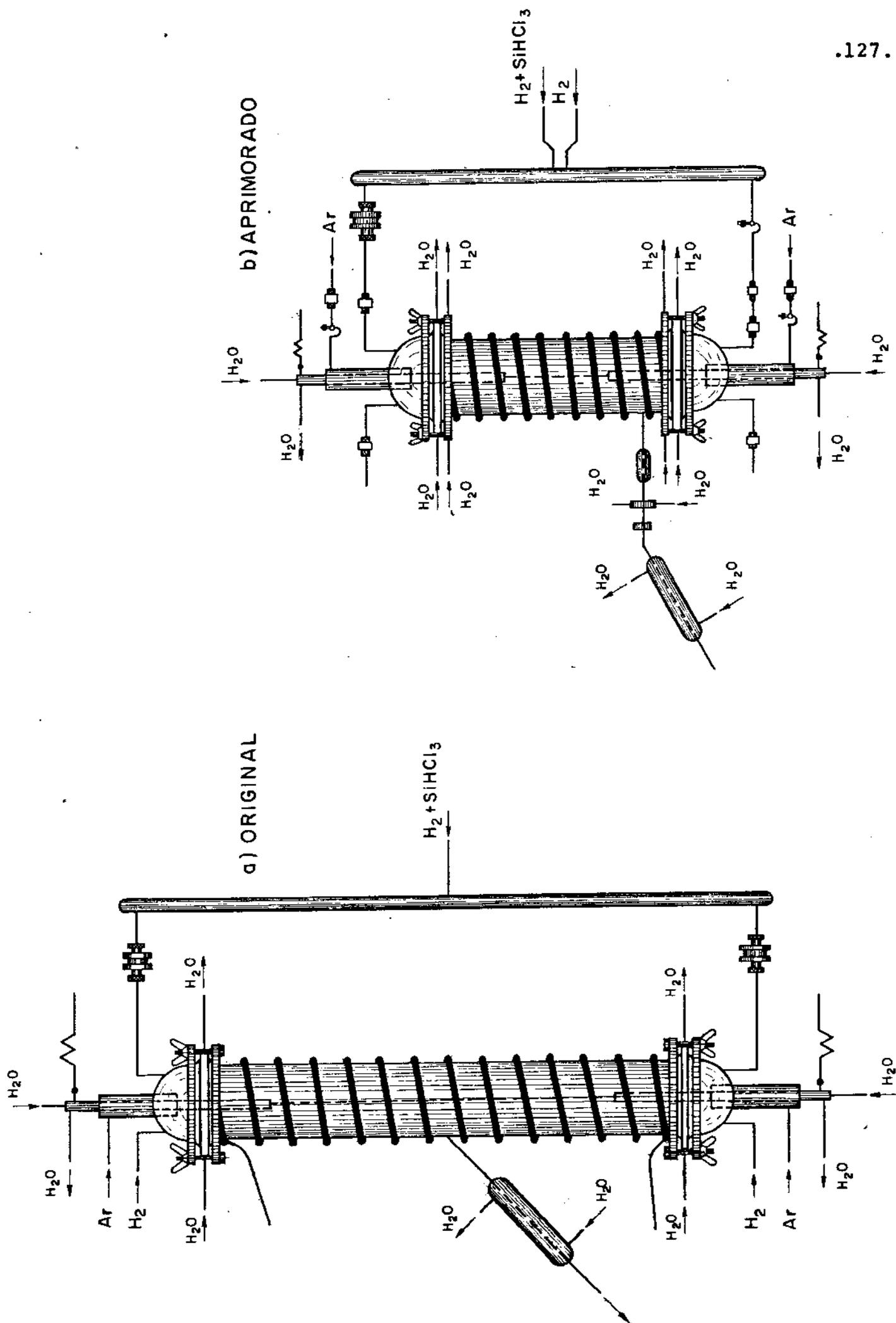


FIGURA IV.2 - DESENVOLVIMENTO DO REATOR DE DEPOSITAÇÃO.

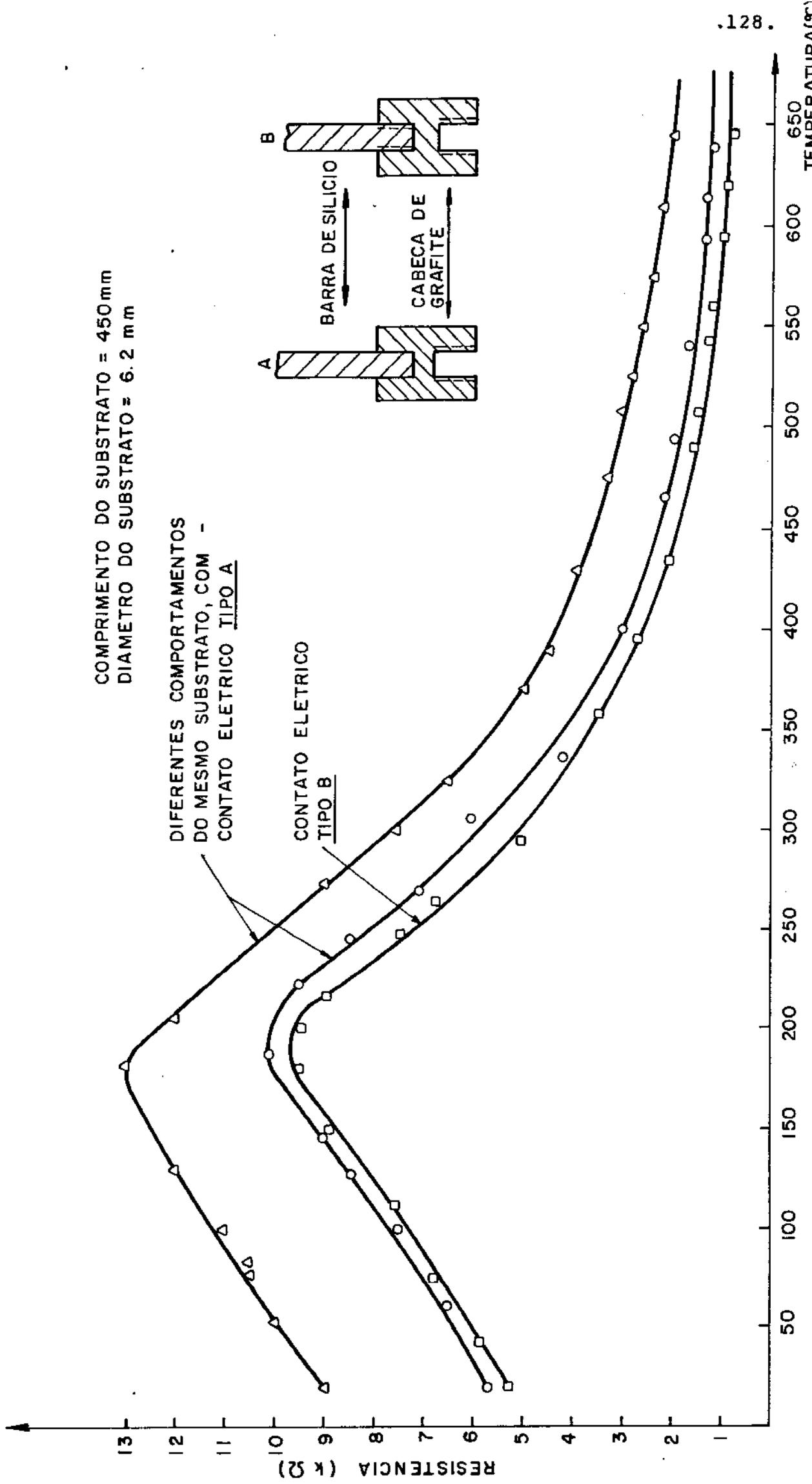


FIGURA IV .3 - INFLUÊNCIA DO CONTATO ELÉTRICO GRAFITE/SILÍCIO NA RESISTÊNCIA DO SUBSTRATO DE DEPOSIÇÃO.

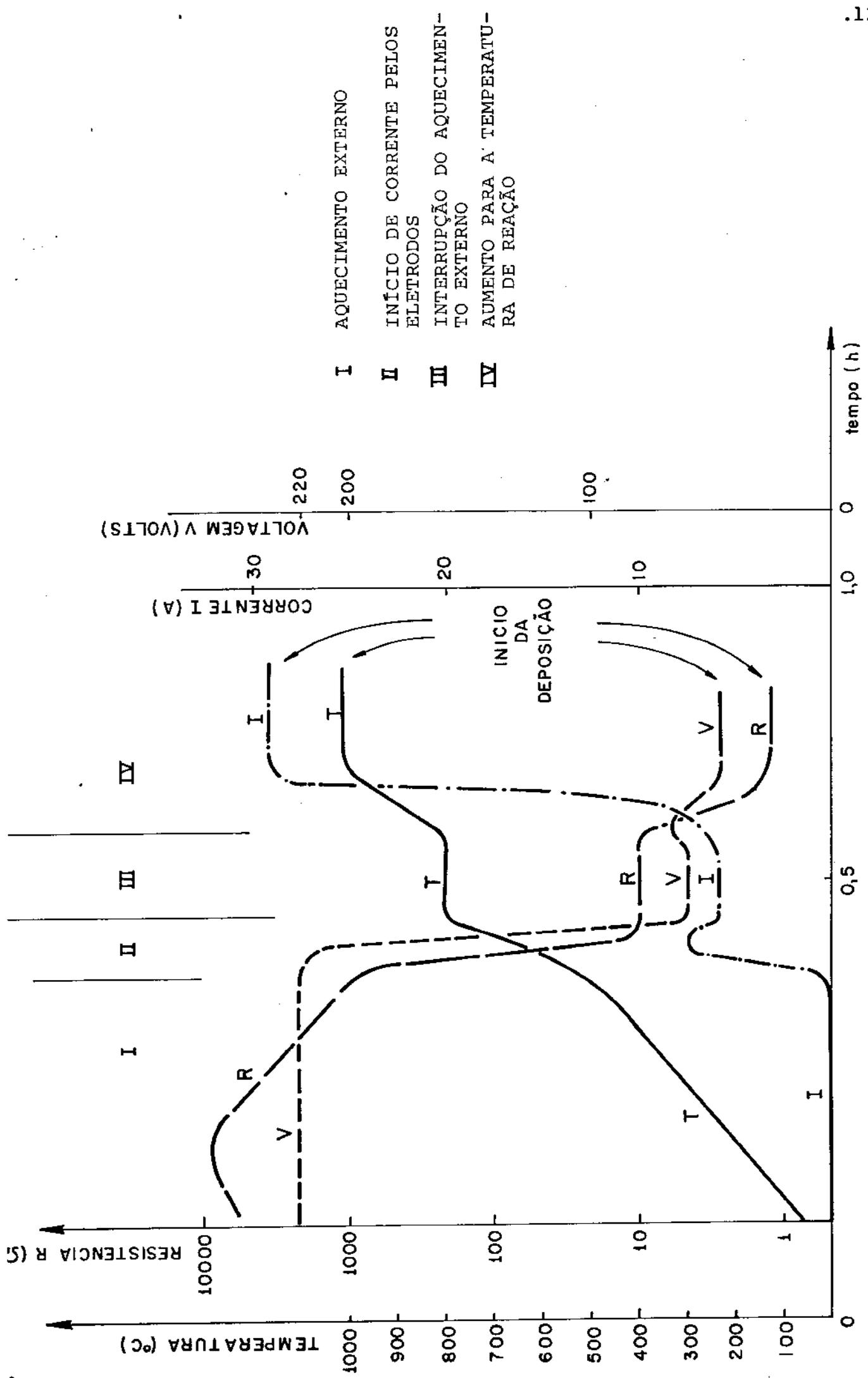
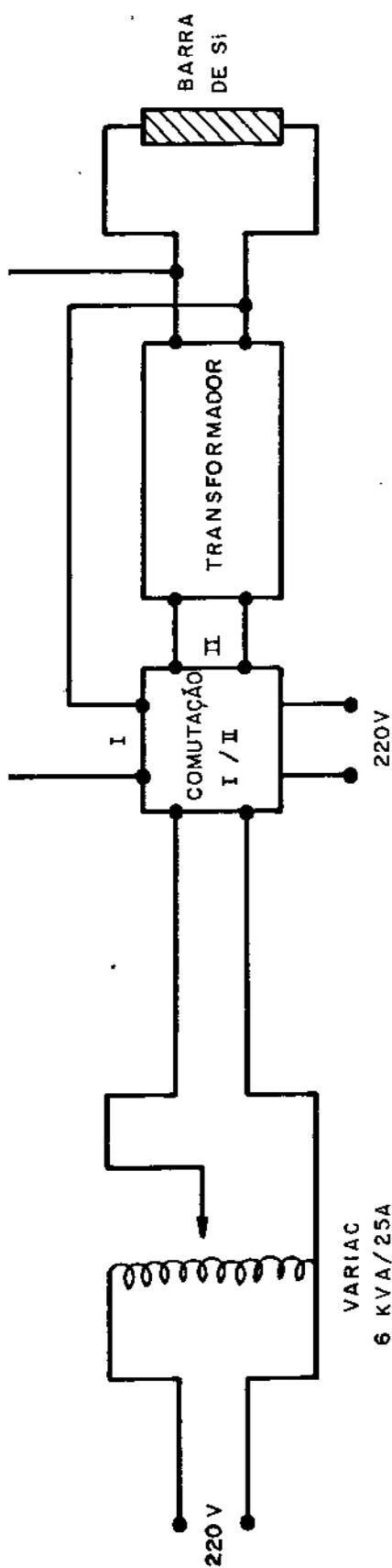
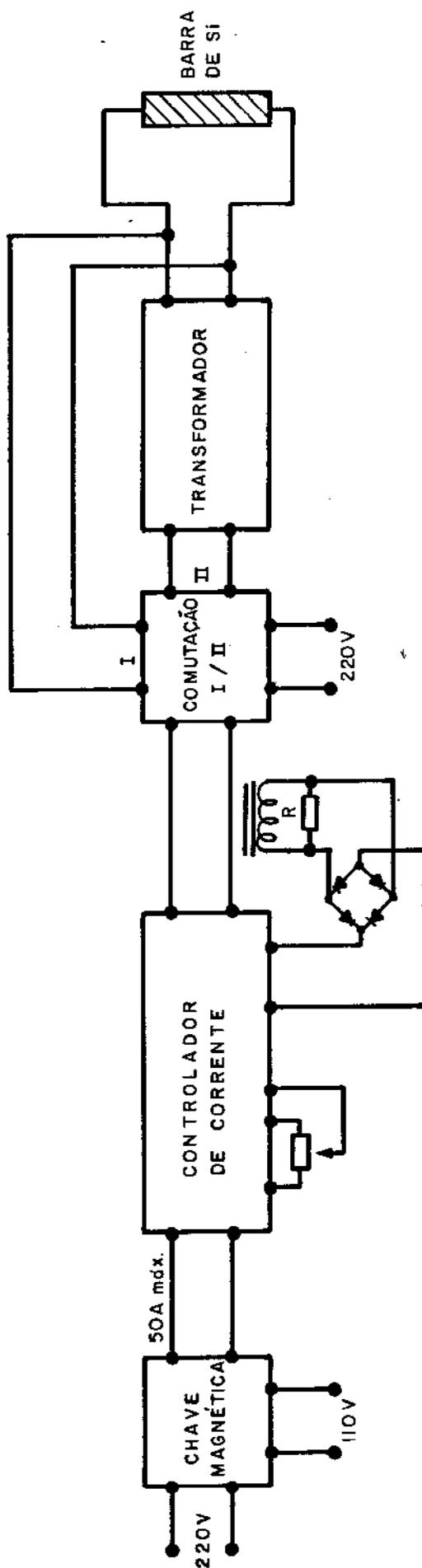


FIGURA IV.4 - CARACTERÍSTICAS DO AQUECIMENTO DO SUBSTRATO DE SILÍCIO.



A - CONTROLE MANUAL COM VARIAC



B - CONTROLE AUTOMÁTICO DE CORRENTE

FIGURA IV.5 - DESENVOLVIMENTO DO SUBSISTEMA DE AQUECIMENTO PRINCIPAL.

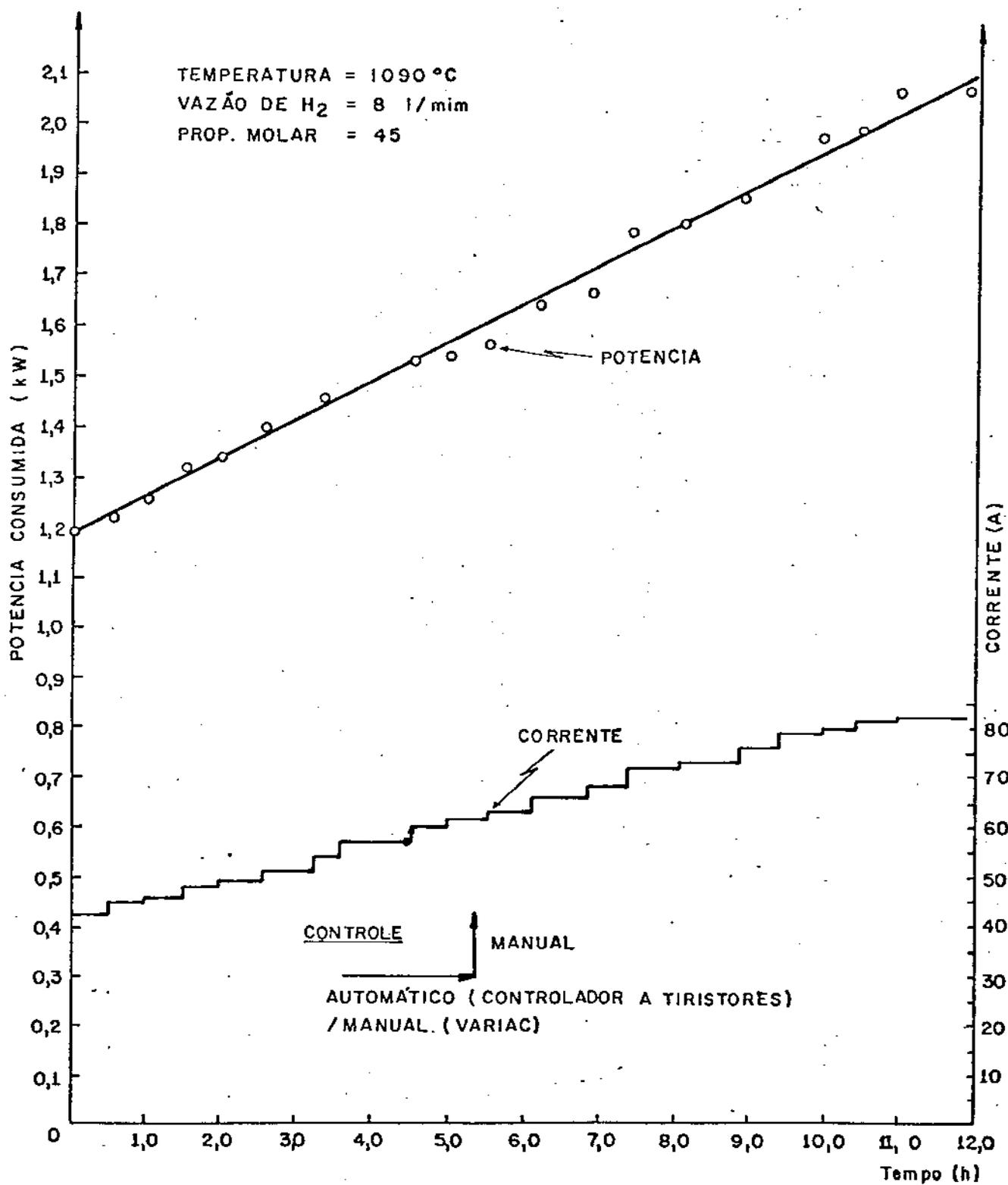


FIGURA IV.6 - CARACTERÍSTICAS DO CONTROLE DO AQUECIMENTO PRINCIPAL DURANTE O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.

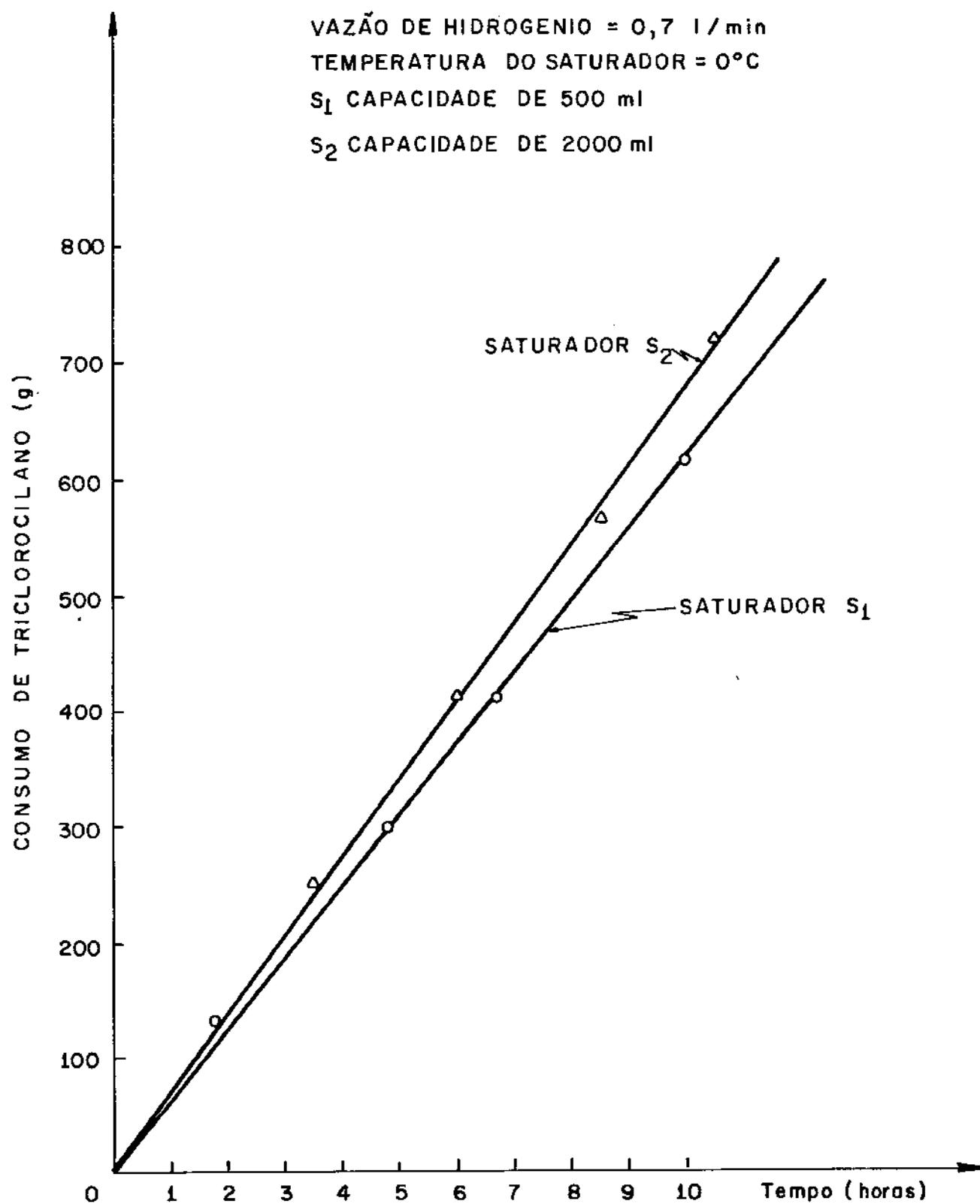
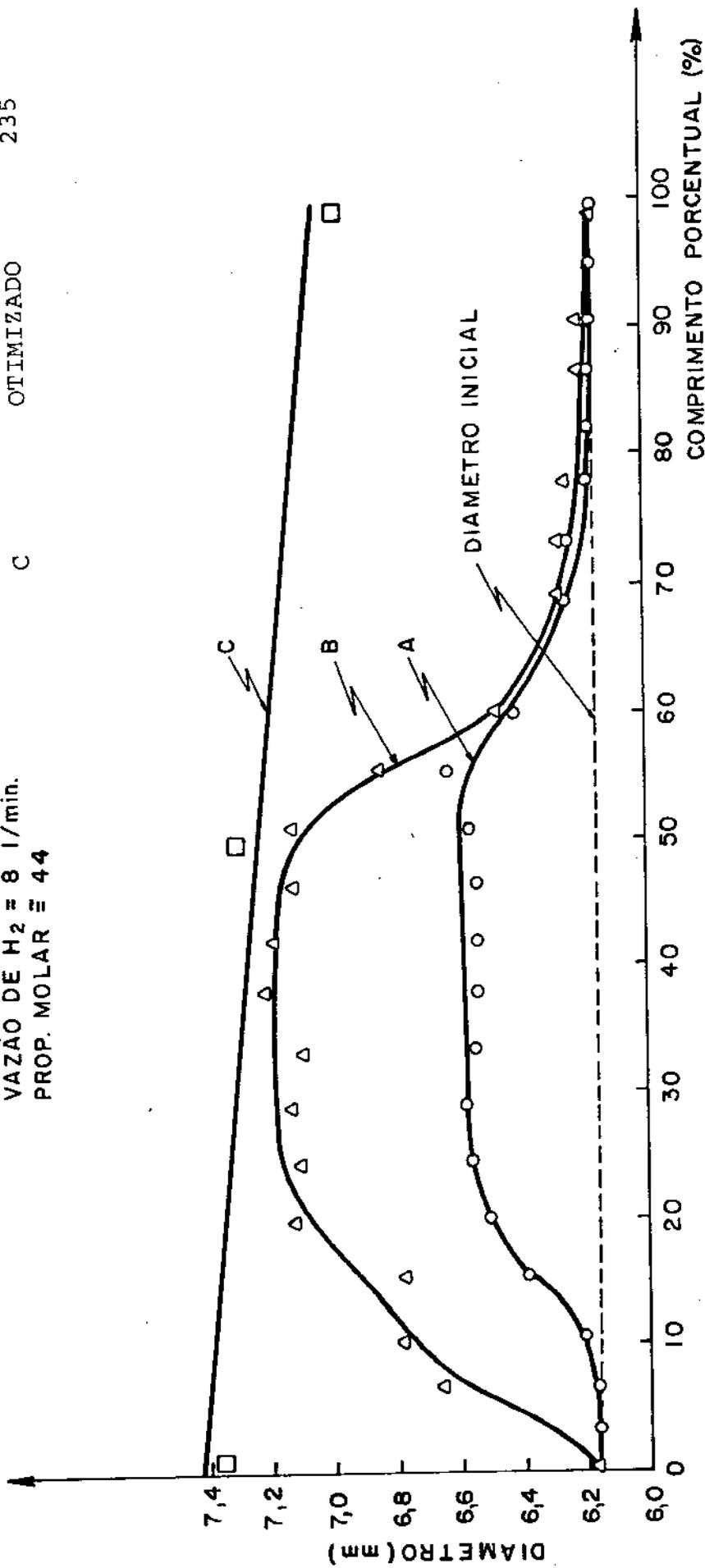


FIGURA IV.7 - CARACTERÍSTICAS DA ALIMENTAÇÃO DE TRICLOROSILANO.

| CURVA | REATOR | COMPRIMENTO DO SUBSTRATO (mm) | TEMPO DE REAÇÃO (HS) |
|-------|-----------|-------------------------------|----------------------|
| A | ORIGINAL | 450 | 1,83 |
| B | ORIGINAL | 450 | 3,11 |
| C | OTIMIZADO | 235 | 2,5 |

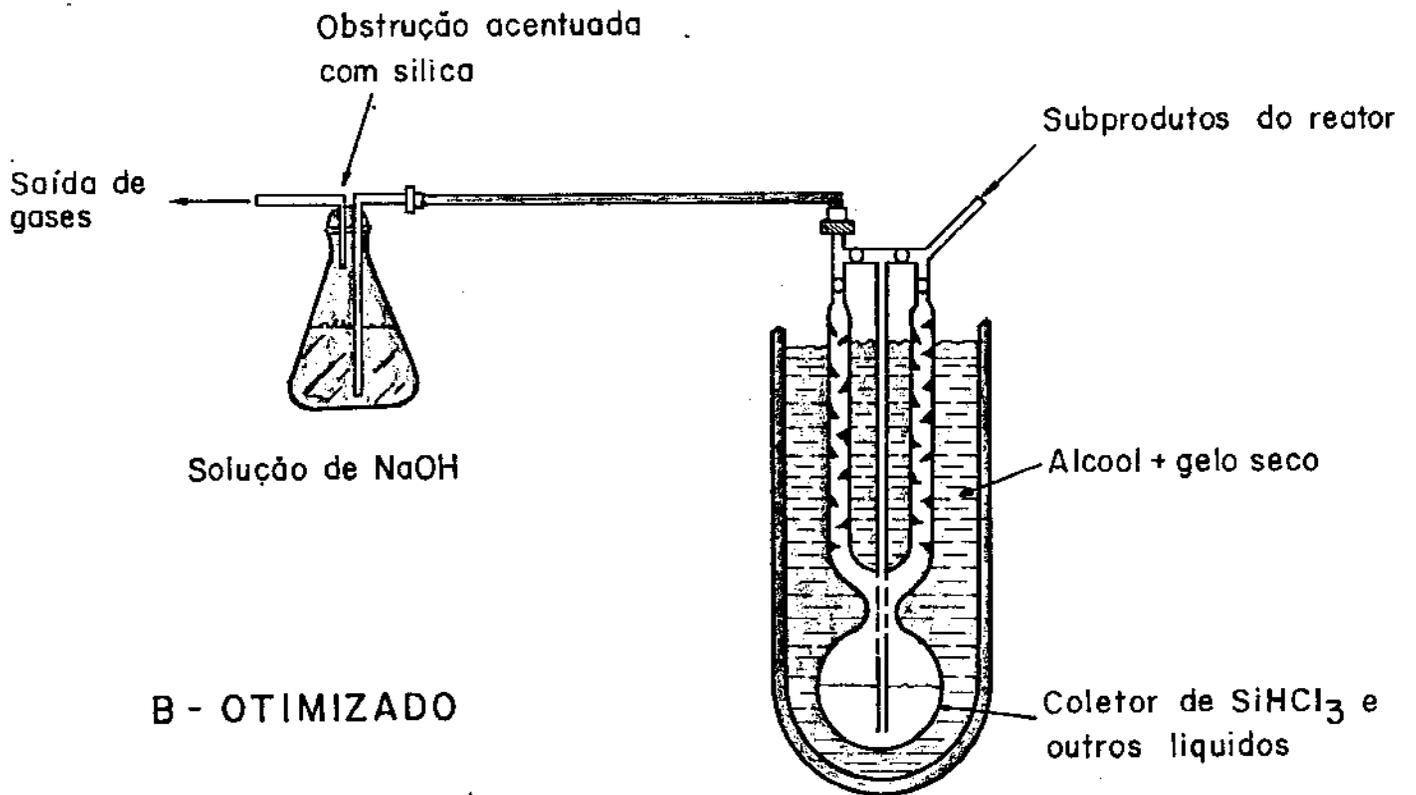
CONDIÇÕES DE REAÇÃO:
 TEMPERATURA = 1040 °C
 VAZÃO DE H₂ = 8 l/min.
 PROP. MOLAR = 44



(BASE)

FIGURA IV.8 - COMPARAÇÃO DOS PERFIS DE CRESCIMENTO DO SUBSTRATO NOS DIFERENTES REATORES UTILIZADOS.

A- INICIAL



B - OTIMIZADO

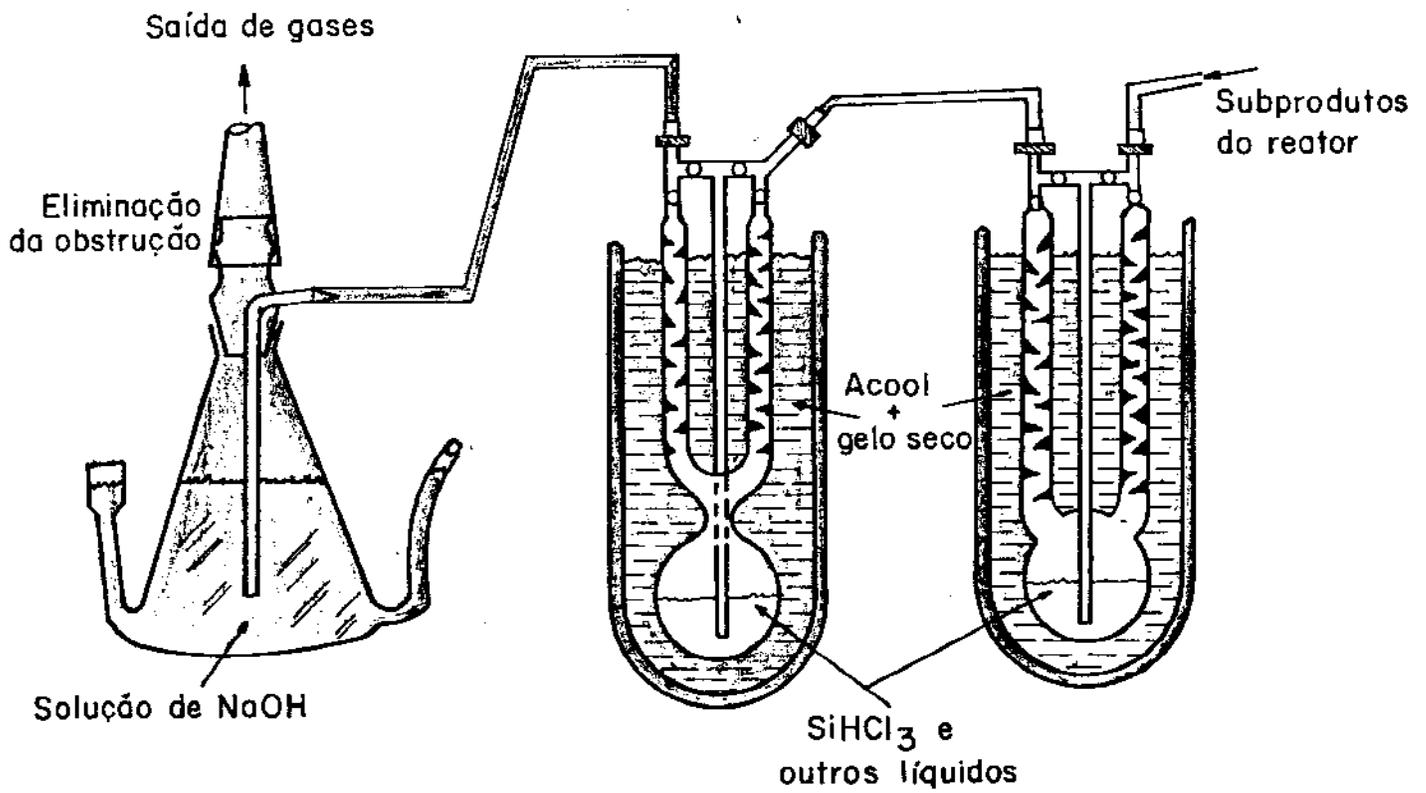


FIGURA IV.9 - DESENVOLVIMENTO DO SUBSISTEMA DE TRATAMENTO E ELIMINAÇÃO DOS SUBPRODUTOS.

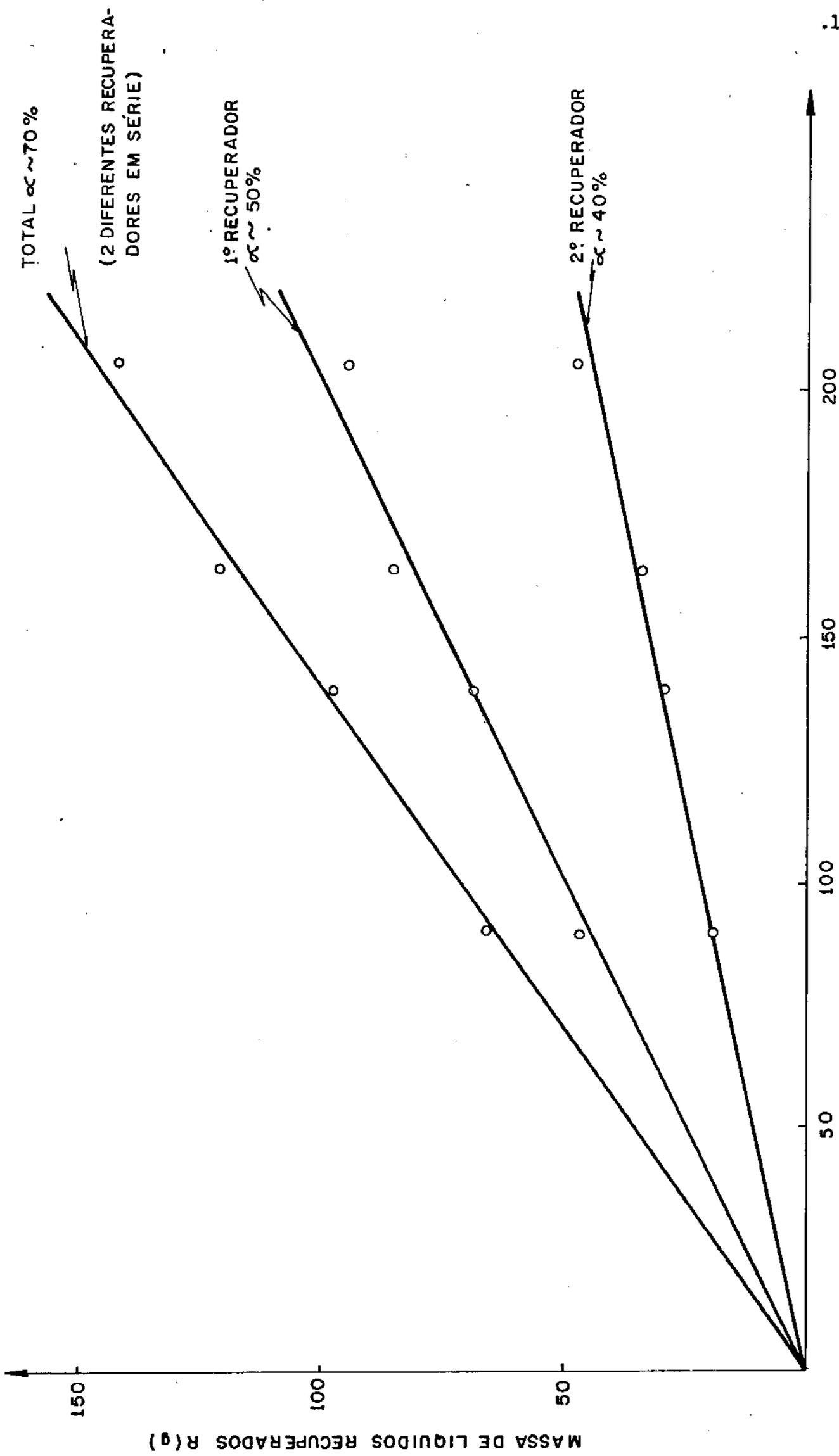


FIGURA IV.10 - CARACTERÍSTICAS DA RECUPERAÇÃO DOS SUBPRODUTOS LÍQUIDOS.

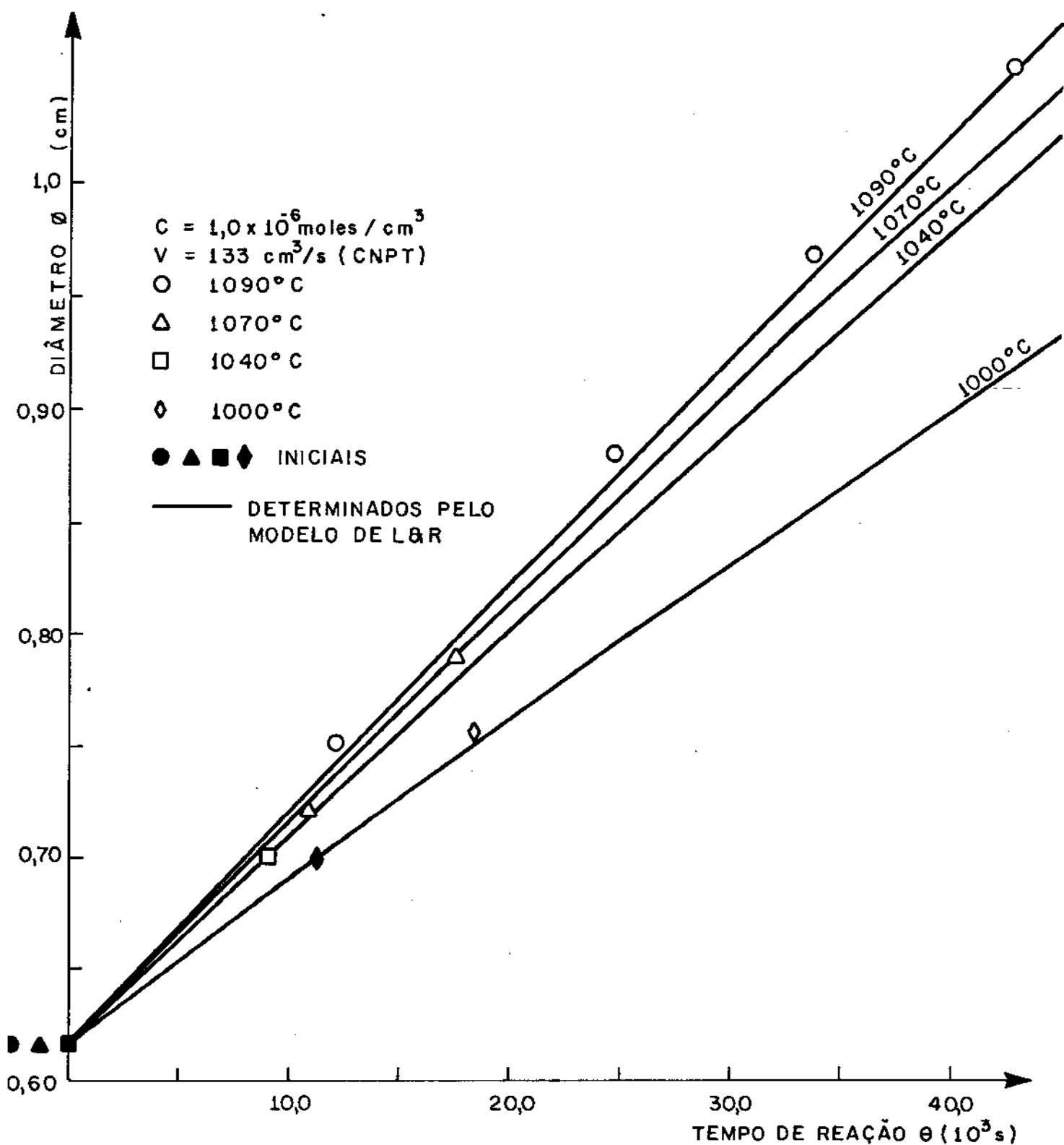


FIGURA IV.11 - CRESCIMENTO NO DIÂMETRO DO SUBSTRATO EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE DEPOSIÇÃO.

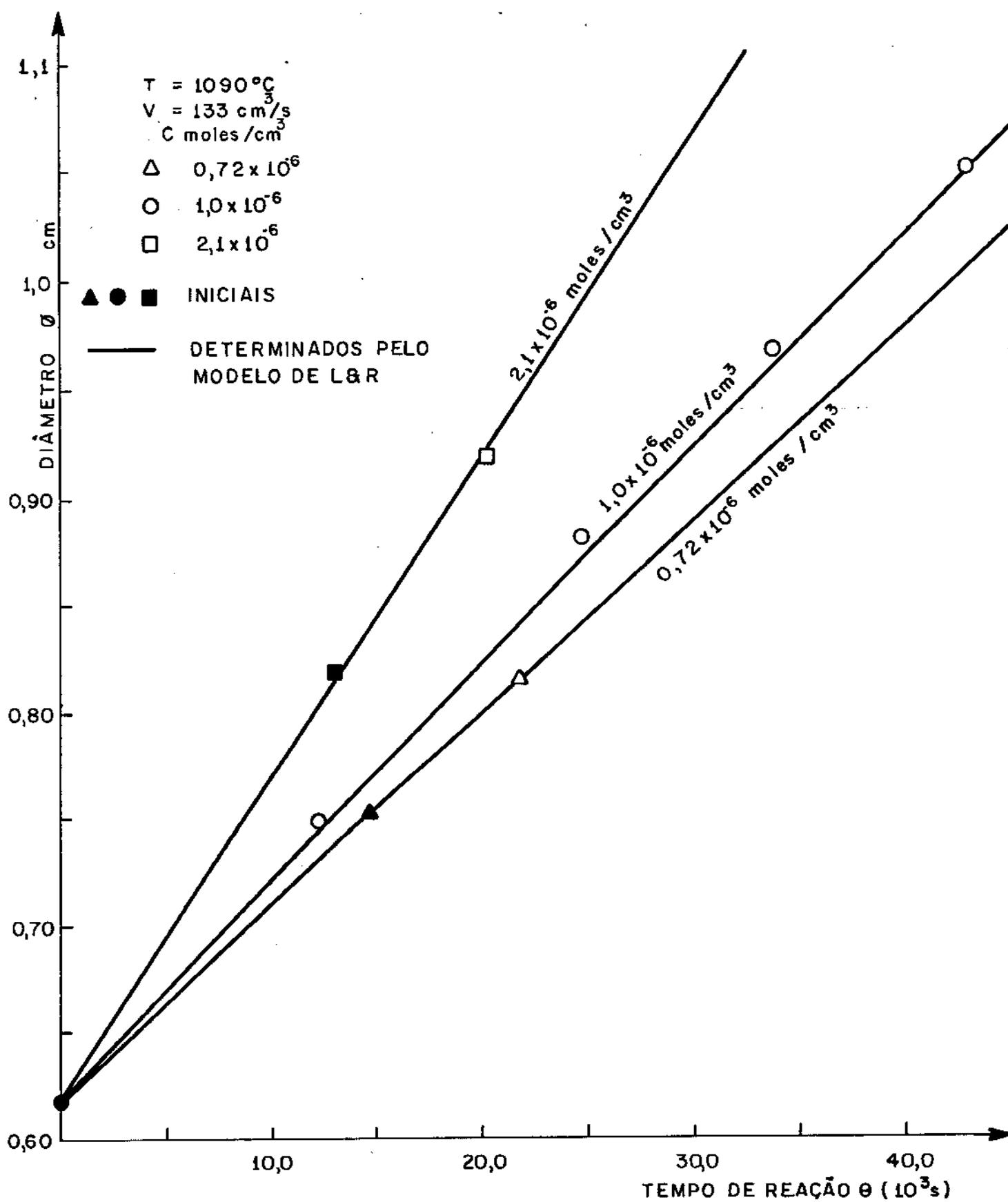


FIGURA IV.12 - CRESCIMENTO NO DIÂMETRO DO SUBSTRATO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TRICLOROSILANO NA ALIMENTAÇÃO.

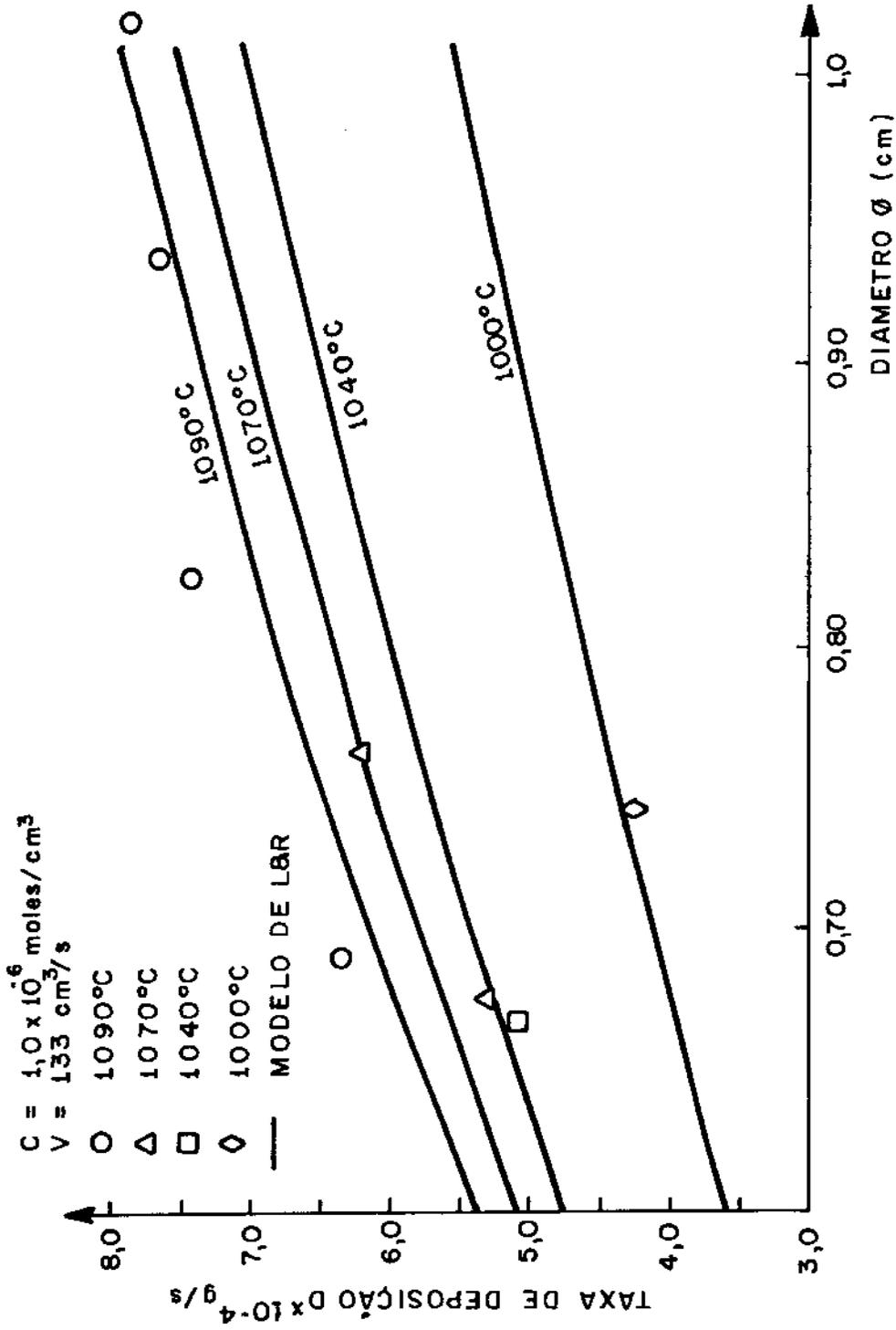


FIGURA IV.13 - INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO SUBSTRATO SOBRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS.

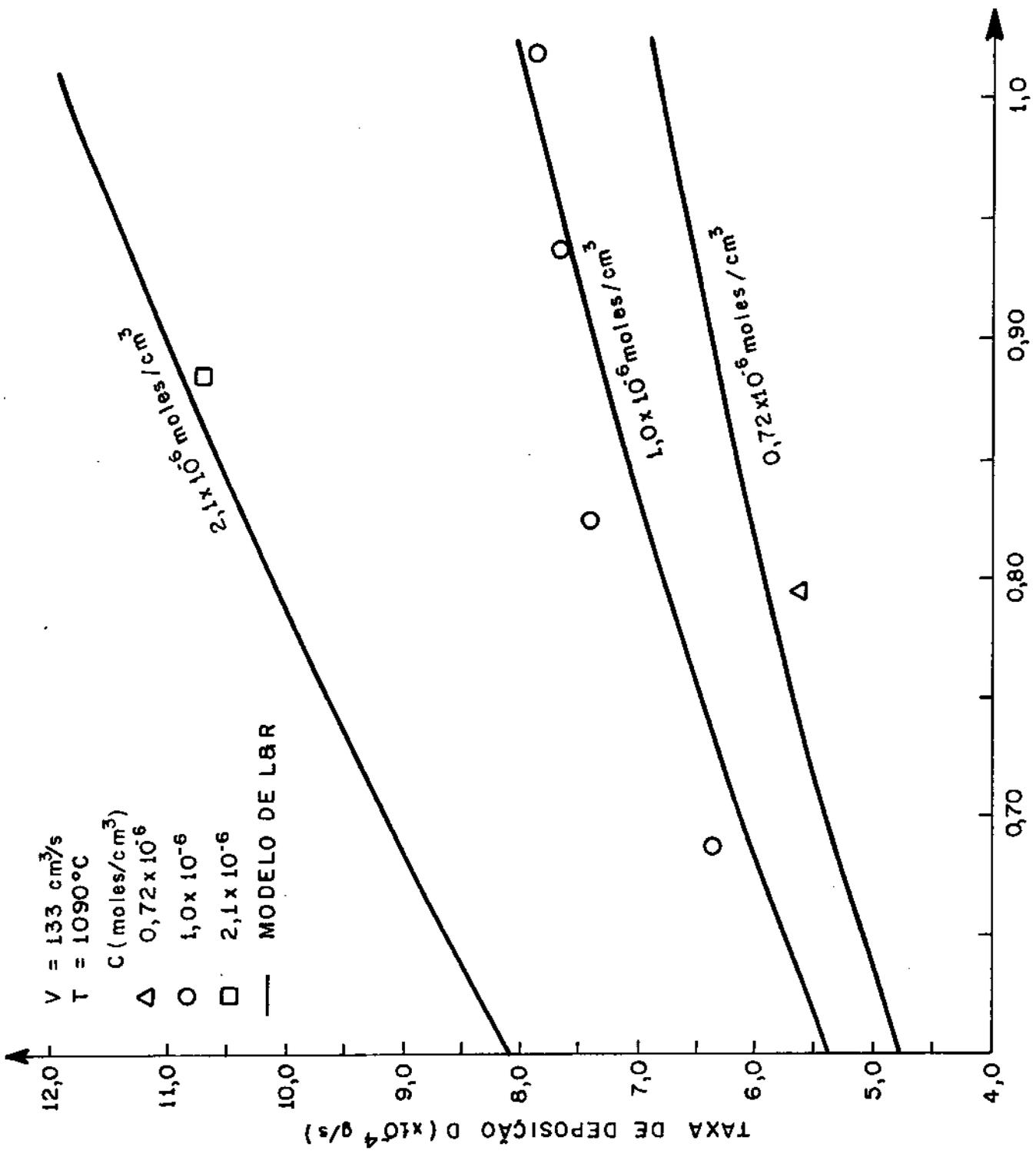


FIGURA IV.14 - INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO SUBSTRATO SOBRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TRICHLOROSILANO NA ALIMENTAÇÃO.

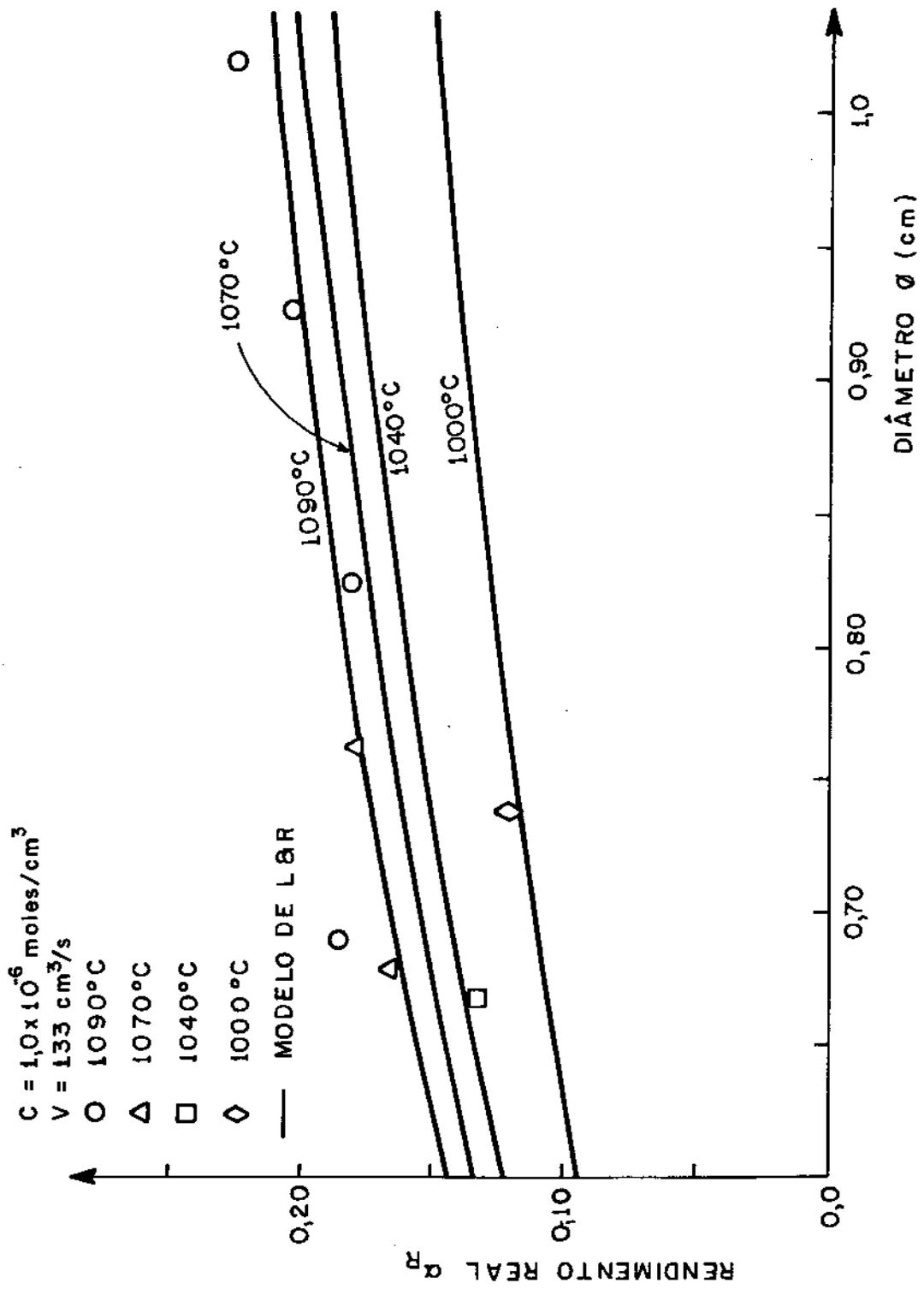


FIGURA IV.15 - INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO SUBSTRATO SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS.

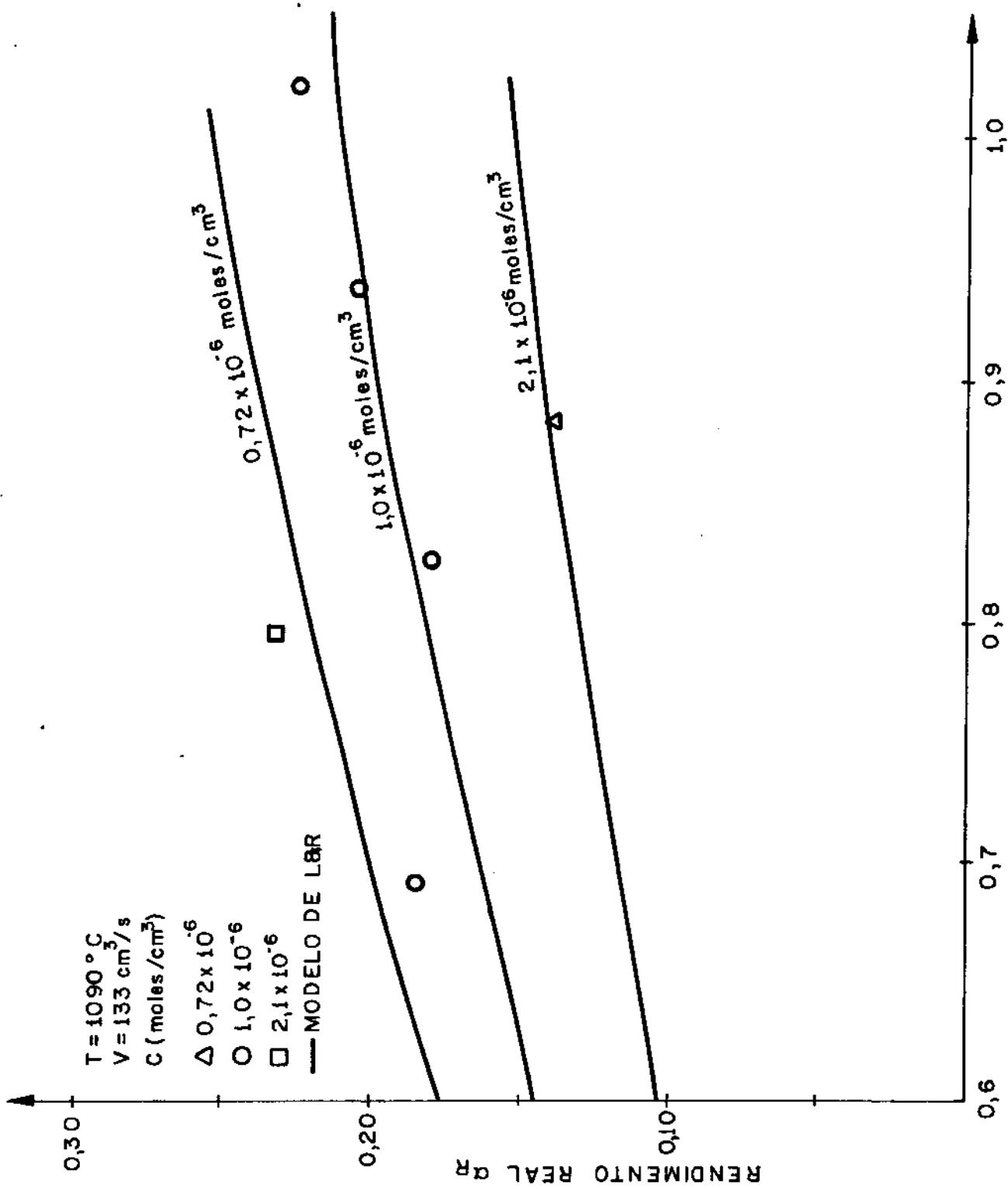
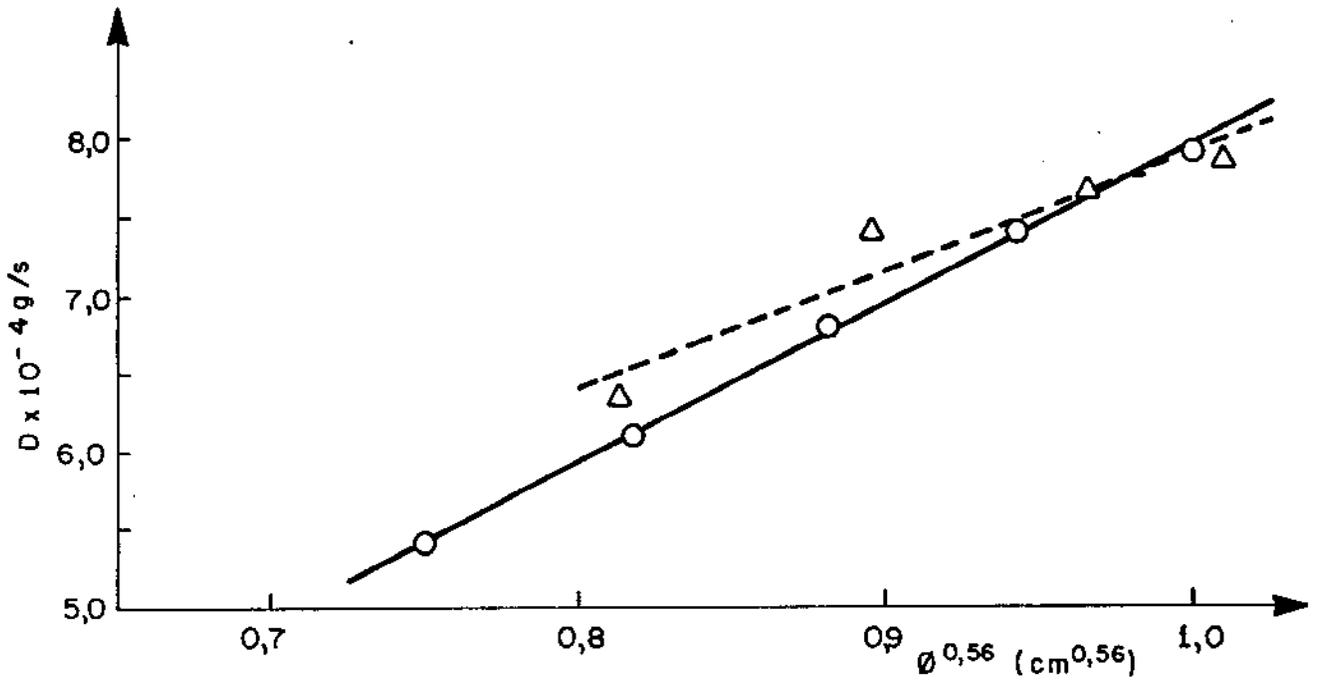


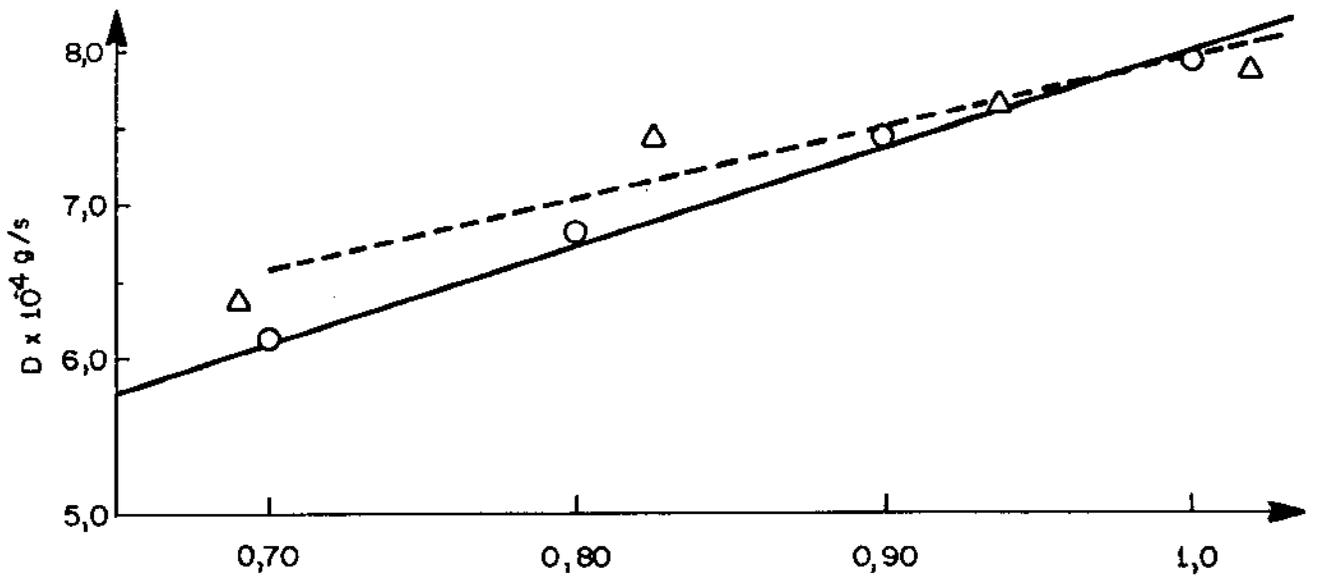
FIGURA IV.16 - INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO SUBSTRATO SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TRICLOROSILANO NA ALIMENTAÇÃO.



a) RELAÇÃO PREVISTA PELO MODELO BAWA ET AL

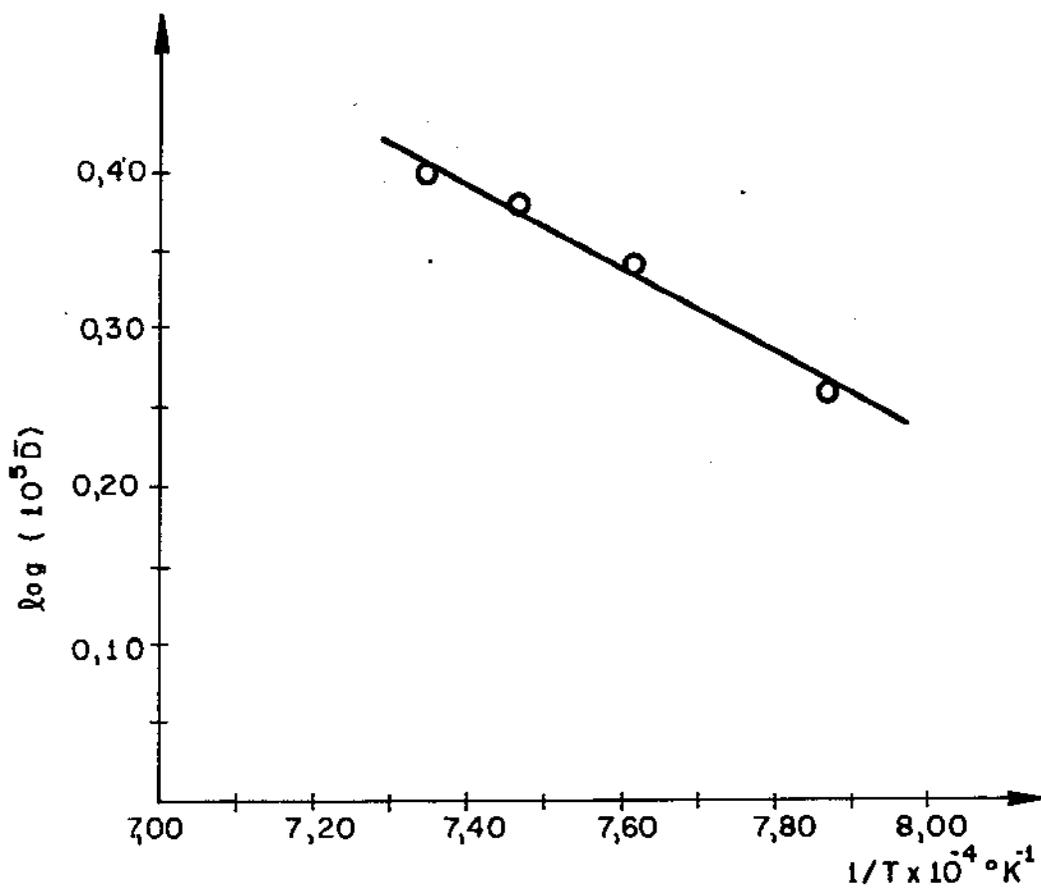
$T = 1090^{\circ}\text{C}$
 $C = 1,0 \times 10^{-6}$
(moles/cm³)
 $V = 133 \text{ cm}^3/\text{s}$

| | | |
|---|----------|---------------------------------|
| { | Δ | DETERMINAÇÃO SIMPLES |
| | --- | CORRELAÇÃO LINEAR |
| | O | DETERMINAÇÃO PELO MODELO DE L&R |
| | — | CORRELAÇÃO LINEAR |



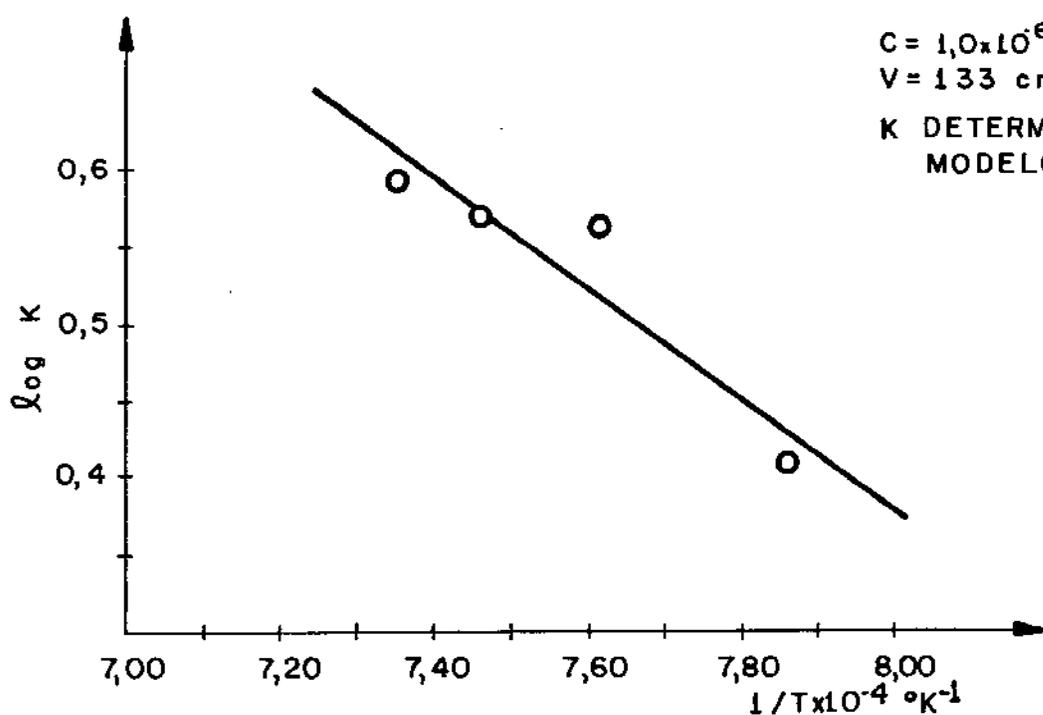
b) RELAÇÃO LINEAR $\phi \text{ (cm)}$

FIGURA IV.17 - CORRELAÇÕES ENTRE A TAXA DE DEPOSICÃO E O DIÂMETRO DO SUBSTRATO.



$C = 1,0 \times 10^6 \text{ moles/cm}^3$
 $V = 133 \text{ cm}^3/\text{s}$
 $D = [\text{at. g/s}] \text{ DETERMINADO}$
 $\text{PELO MODELO DE L\&R}$
 $\phi_0 = 0,624 \text{ cm}$
 $\phi = 1,024 \text{ cm}$

a) CORRELAÇÃO ENTRE \bar{D} e T



$C = 1,0 \times 10^6 \text{ moles/cm}^3$
 $V = 133 \text{ cm}^3/\text{s}$
 $K \text{ DETERMINADO PELO}$
 MODELO DE L\&R

b) CORRELAÇÃO ENTRE K e T

FIGURA IV.18 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA MÉDIA DE DEPOSIÇÃO E O COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

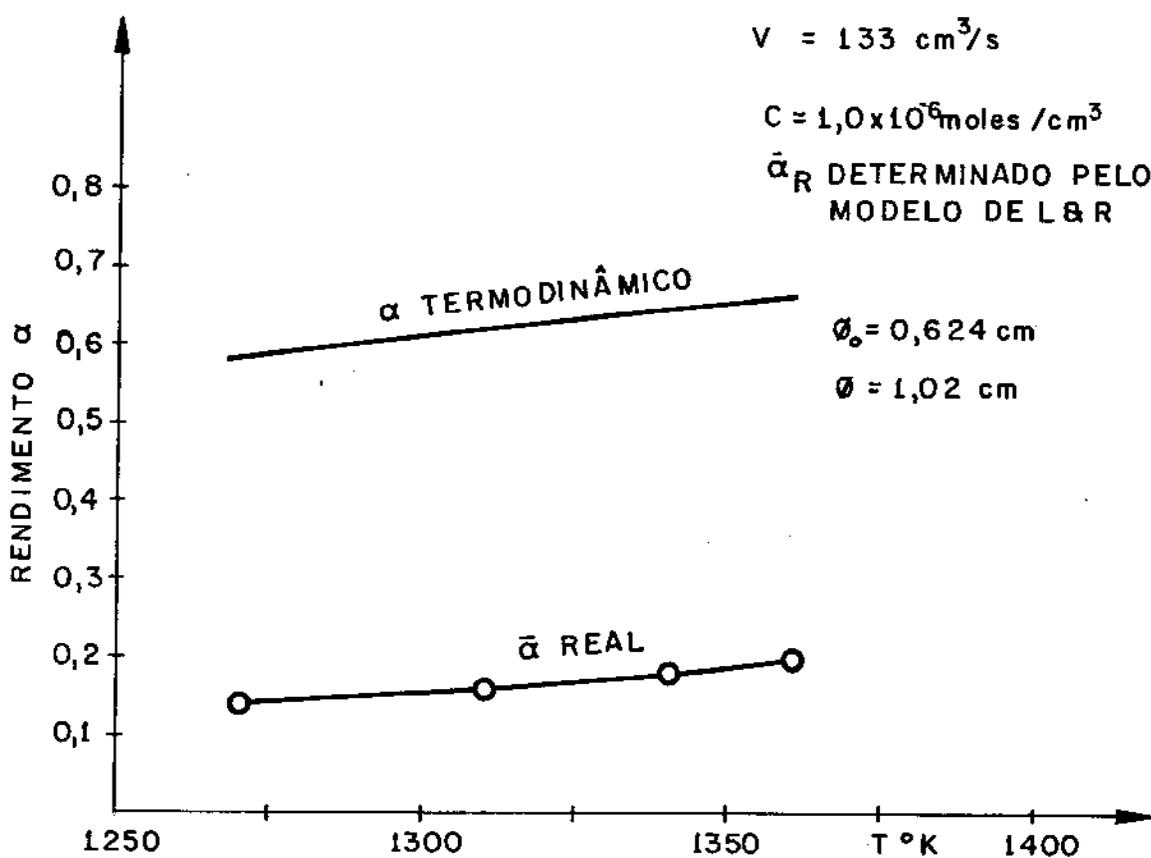
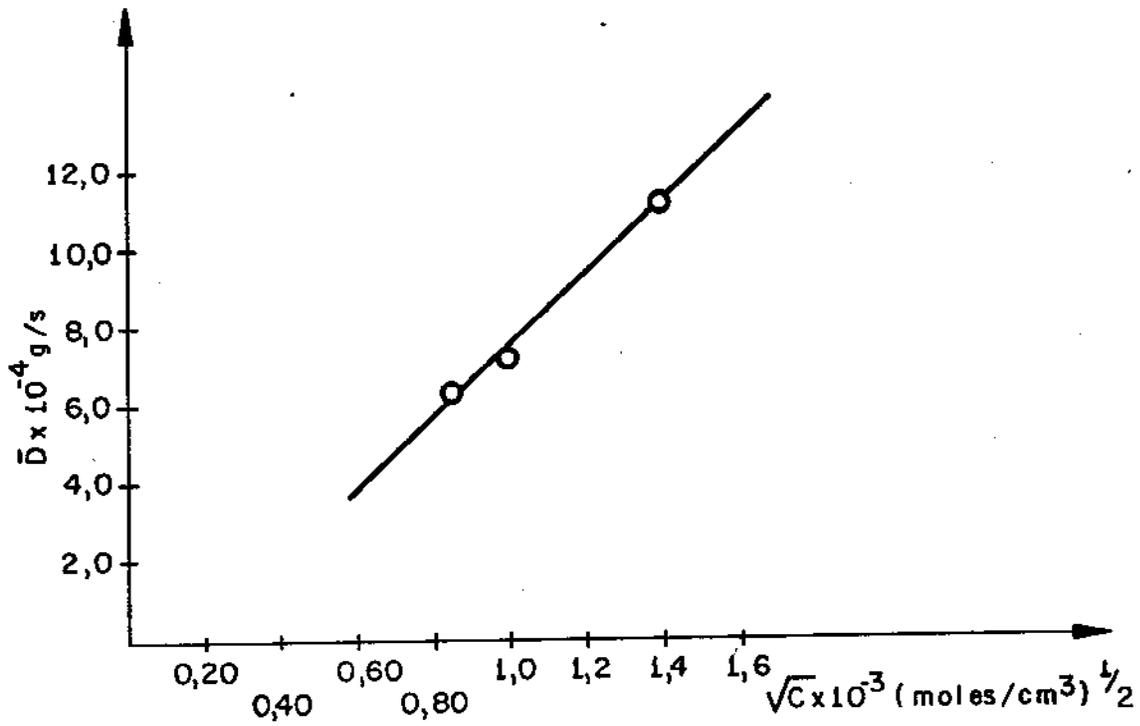
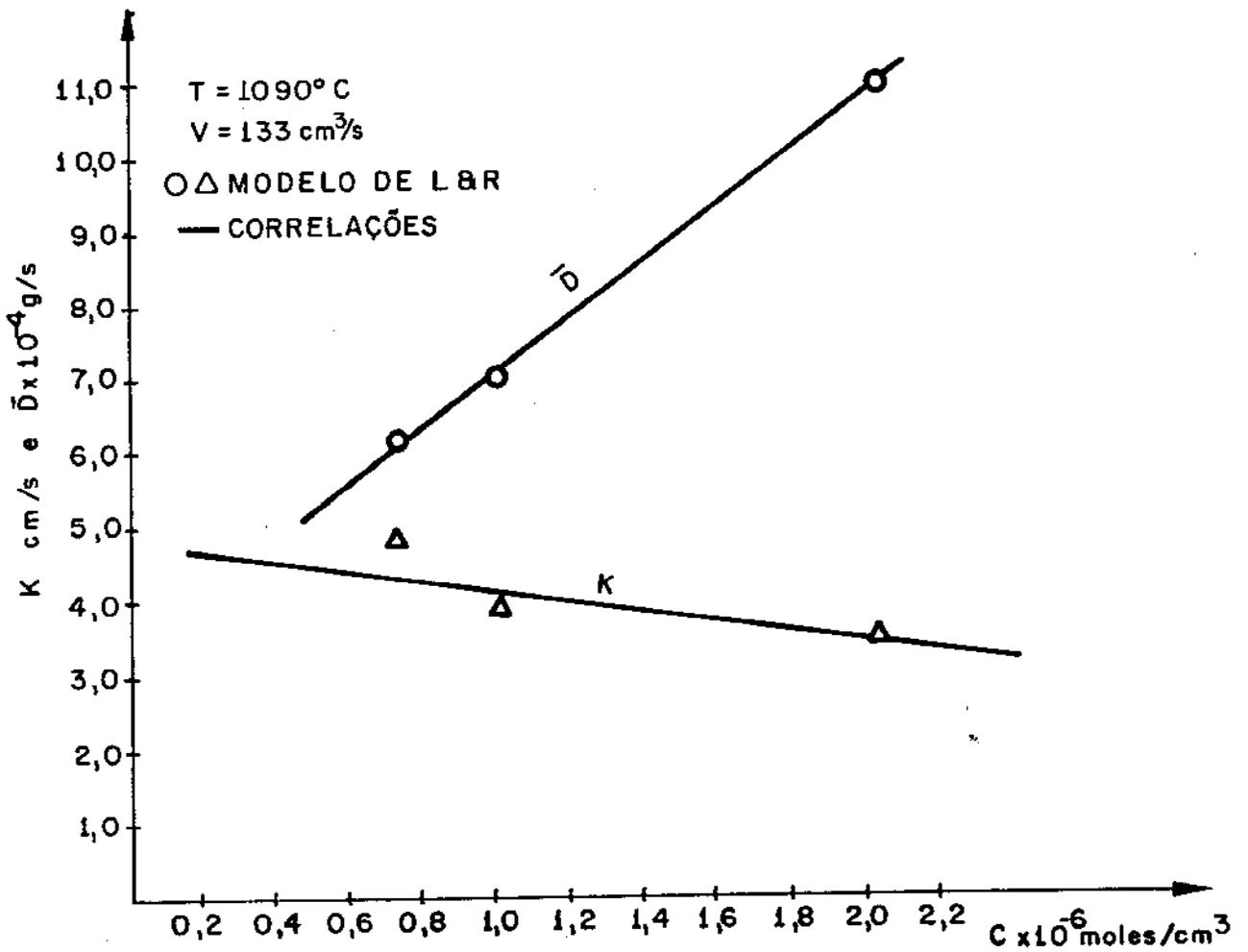


FIGURA IV.19 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O RENDIMENTO MÉDIO DA REACÇÃO.



a) CORRELAÇÃO ENTRE \bar{D} e \sqrt{C}



b) CORRELAÇÕES LINEARES

FIGURA IV.20 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROSILANO SOBRE A TAXA MÉDIA DE DEPOSIÇÃO E O COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

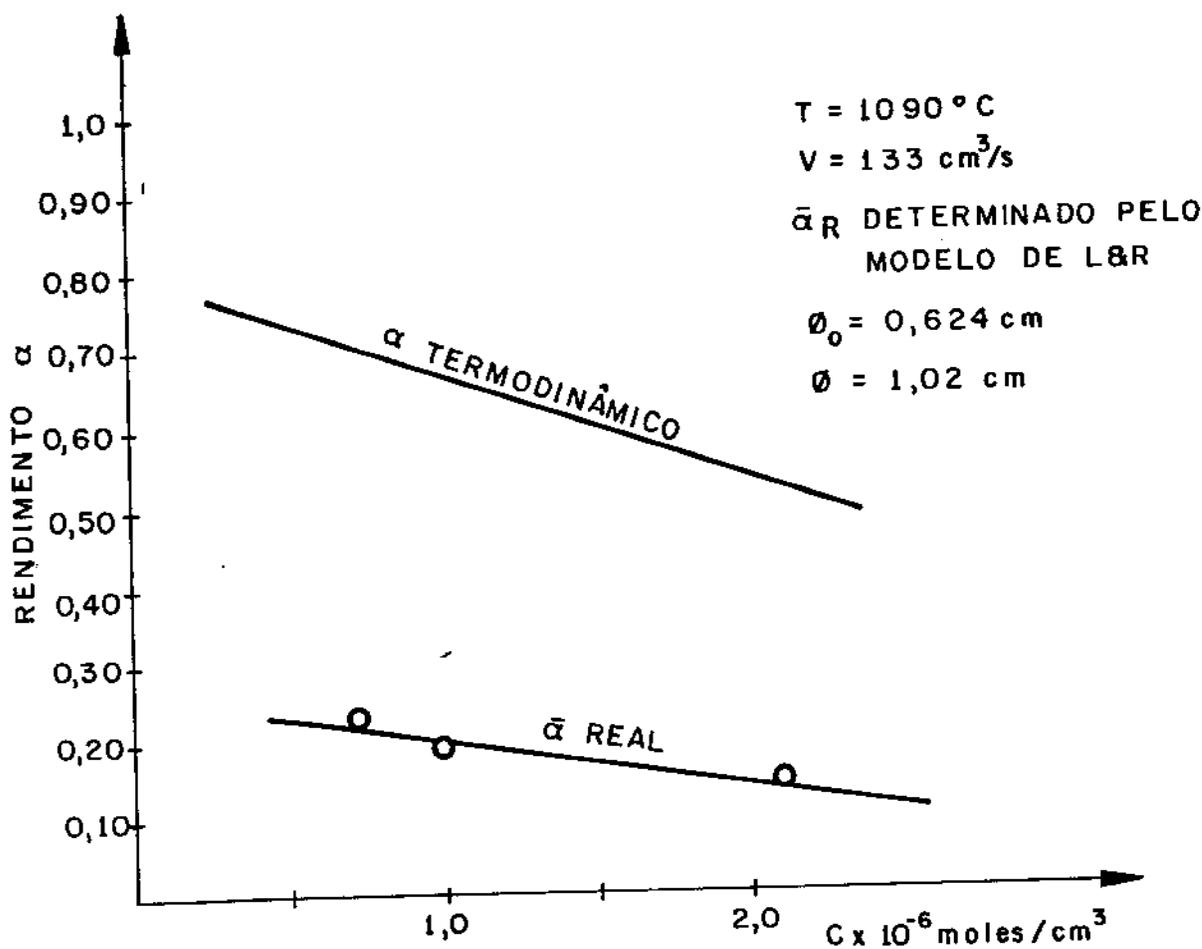


FIGURA IV.21 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROSILANO SOBRE O RENDIMENTO MÉDIO DA REAÇÃO.

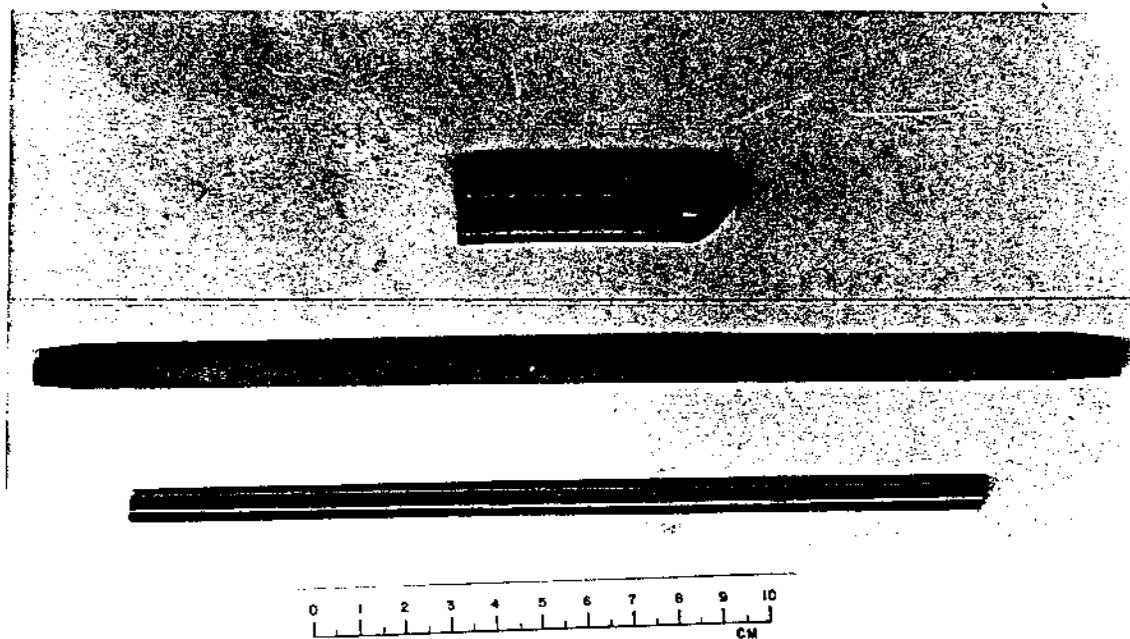
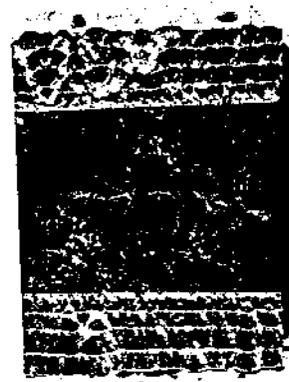
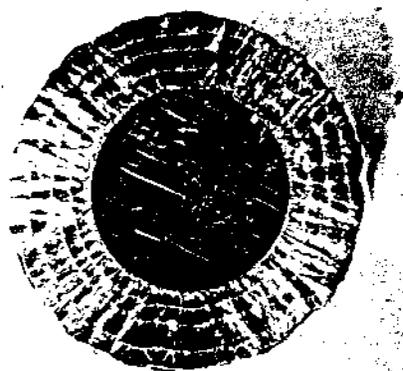
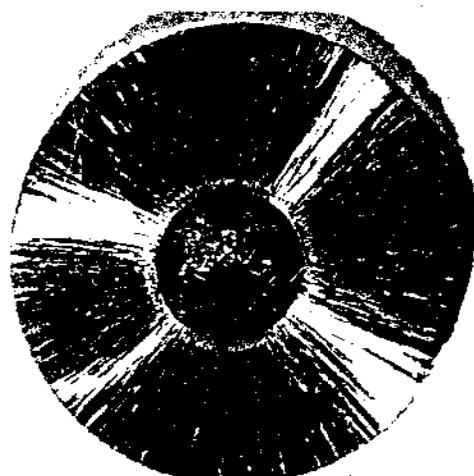


FIGURA IV.22 - VISTA GERAL DO SUBSTRATO INICIAL E SILÍCIO DEPOSITADO, ALÉM DE UMA AMOSTRA DE REFERÊNCIA.

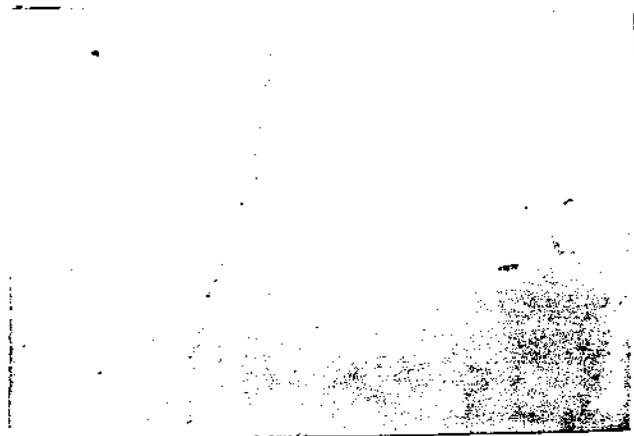


(a) Silício depositado
com ataque 3,6 x
Corte transversal

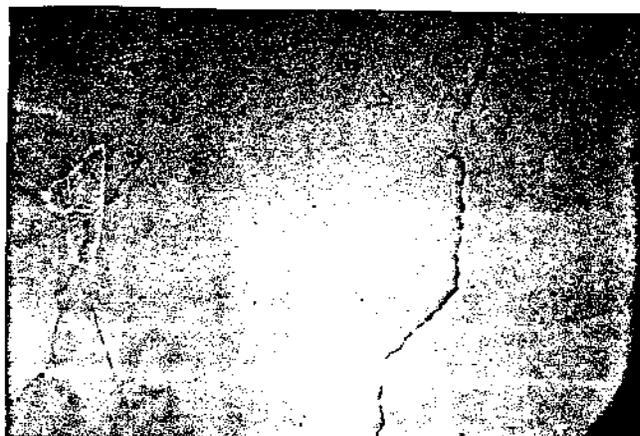
(b) Silício depositado
com ataque 3,6 x
Corte longitudinal



(c) Amostra de referência
com ataque 3,6 x
Corte transversal



(d) Silício depositado
sem ataque 37,5 x
Corte transversal



(e) Silício depositado
sem ataque 37,5 x
Corte transversal

FIGURA IV.23 - VISTAS GERAIS DA ESTRUTURA CRISTALINA DE AMOSTRAS DE SILÍCIO.



(a) silício depositado

CORTES TRANSVERSAIS

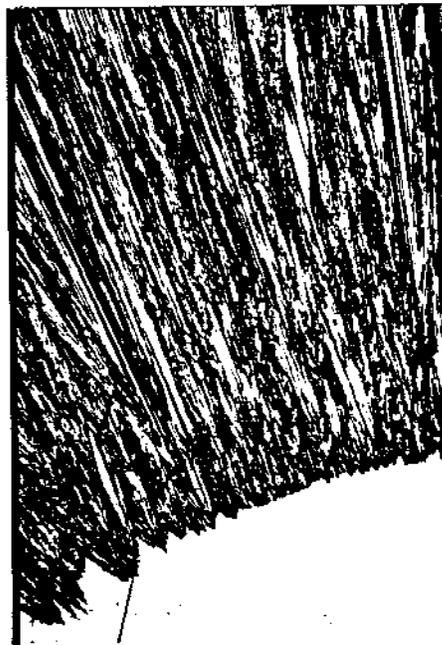


(b) silício depositado

CORTES LONGITUDINAIS
ASSIMÉTRICOS



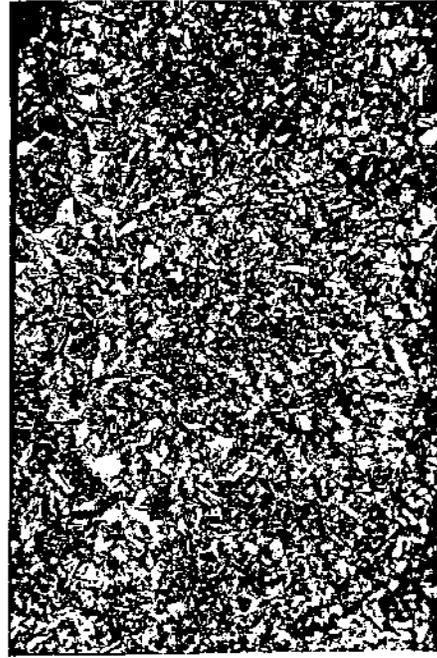
(e) silício depositado



(c) Amostra de referência



(d) Amostra de referência

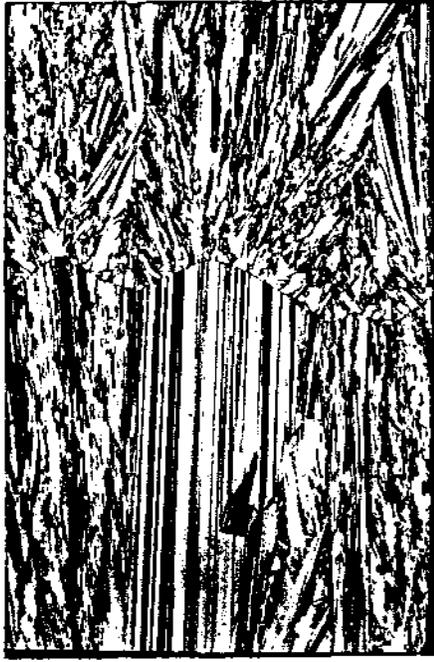


(f) silício depositado

FIGURA 24 - MICROESTRUTURAS DAS AMOSTRAS DE SILÍCIO COM AUMENTO DE 37,5 X E COM ATAQUE.



(a) Silício depositado



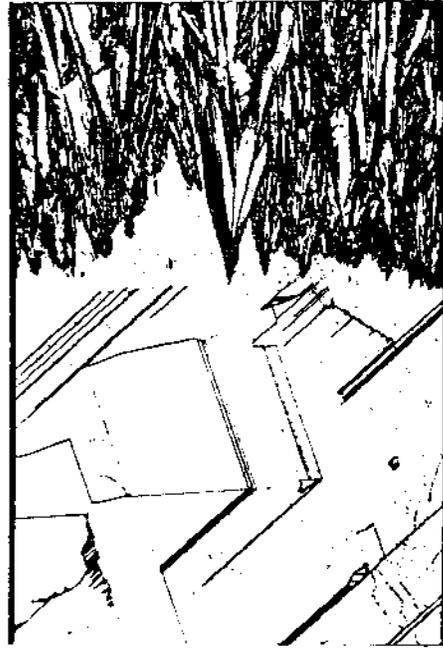
(b) Silício depositado



(c) Silício depositado

CORTES TRANSVERSAIS

Corte longitudinal Assimétrico



(d) Amostra de referência



(e) Amostra de referência



(f) Silício depositado (2ª camada)

FIGURA IV.25 - MICROESTRUTURAS DAS AMOSTRAS DE SILÍCIO COM AUMENTO DE 200 x E COM ATAQUE.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1 - Características do Reator de Deposição

O reator de deposição pode ser analisado sob diferentes aspectos, quanto ao seu desempenho durante a deposição. De maior relevância é a caracterização experimental de seu comportamento cinético, que permita avaliar a taxa de produção de Silício bem como a quantidade de matérias primas e subprodutos envolvidos na deposição. Deve-se salientar a importância de se caracterizar experimentalmente a taxa de energia fornecida durante o desenvolvimento do processo, e a tentativa de se detectar os mecanismos pelos quais esta energia foi consumida.

Estes conhecimentos básicos de desempenho do reator aliados a uma análise crítica de propriedades inerentes ao seu funcionamento, como por exemplo as técnicas operacionais, características do depósito, pode permitir um estudo comparativo com outros sistemas e configurações viáveis, visando a seleção de alternativas que possibilitem a sua otimização.

Deve-se também salientar a dependência das características necessárias para os outros componentes do sistema de deposição em relação ao reator. De fato, a taxa de deposição e o rendimento impõem a capacidade necessária para a alimentação dos reagentes bem como para o tratamento dos subprodutos. Por outro lado, a própria taxa de deposição associada às características de transferência de calor e propriedades elétricas do substrato, é que vão permitir a seleção apropriada das condições de aquecimento durante a deposição. Portanto, as características do reator possuem um papel fundamental sobre todo o sistema.

a) Análise dos Parâmetros de Deposição

Os procedimentos na medição dos parâmetros de deposição, por meio de relações simples (item III.5.b) e pela aplicação das relações de Laskafeld e Rosnov (item II.5.a) apresentaram tendências similares, conforme as Figs. IV.11 a IV.17. Dentro das limitações da quantidade de resultados pode-se esperar que os dois pro

cedimentos de medidas sejam equivalentes. Este aspecto é importante quando se deseja comparar as influências de diferentes variáveis (T, C, V), sem a contribuição do diâmetro como fator de influência. Desta forma as relações de L & R facilitam a comparação de resultados num diâmetro fixo ou num intervalo de diâmetros.

O reator permitiu a deposição de Silício, numa taxa média de produção de $7,0 \times 10^{-4}$ g/s (2,5 g/h) e rendimento médio de 0,19 (19%), sob as seguintes condições:

- crescimento no diâmetro desde 0,616 em até 1,02 cm^(*)
- temperatura de reação de 1090°C
- concentração de triclorosilano de $1,0 \times 10^{-6}$ moles/cm³
- vazão dos gases de 133 cm³/s (CNTP)

A influência qualitativa das variáveis operacionais analisadas sobre os parâmetros de deposição podem ser avaliados de uma forma geral conforme a Tabela V.1. Nota-se que as variáveis influem positivamente sobre a taxa de deposição, enquanto que sobre o rendimento da reação a concentração de triclorosilano é o único fator a agir negativamente. Estes comportamentos podem ser compreendidos, observando-se que a temperatura é um fator de ativação e o diâmetro do substrato está associado à área de reação. Enquanto isso maiores concentrações de triclorosilano permitem maior quantidade de reagentes ricos em Silício em todo o fluxo gasoso, gerando um maior gradiente de concentração nas proximidades da camada fluida próxima ao substrato, o que propicia maior taxa de deposição. Por outro lado, para maiores quantidades de compostos de Silício em equilíbrio com o substrato, prevê-se termodinamicamente uma diminuição no rendimento, como mostra a Fig. IV.21, o que pode ser analisado como a tendência de formação concorrente de outros compostos gasosos de Silício, em detrimento à produção de Silício sólido.

Correlações entre o diâmetro do substrato e a taxa de deposição podem ser vistas na Fig. IV.17. Nestas curvas, notam-se as mesmas tendências entre os pontos determinados por uma relação simples (Δ) e os pontos determinados pelas relações do modelo de L & R (O). As correlações estimadas não são totalmente coincidentes, o que pode ser explicado pela maior dispersão dos efeitos das variáveis, quando se calculou a taxa de deposição pelo método sim-

(*) Estes valores de diâmetro correspondem às medidas efetuadas na temperatura ambiente.

plificado (equação III.3), enquanto que a uniformização de parâmetros (Tabela IV.2b) para a aplicação das relações de L & R aparentemente minimizam estas dispersões (*).

Pode-se observar na Fig. IV.17a, que nas condições analisadas a relação prevista por Bawa et al ($D \propto \phi^{0,56}$) é adequada quando se utiliza os valores da taxa de deposição determinados pelo modelo de L & R, aproximando os dois modelos entre si. Na Fig. IV.17b, nota-se também a possibilidade da utilização de uma correlação linear, especialmente para pequenos intervalos no diâmetro, justificando a avaliação da taxa de deposição e rendimento conforme as equações III.3 e III.4.

b) Comparação de Resultados

Laskafeld & Rosnov aplicaram o seu modelo teórico-experimental sobre resultados experimentais obtidos em reatores industriais de deposição de Silício. Em todas as condições analisadas, nas quais o fator predominante da reação foi a difusão dos gases entre o fluxo gasoso principal e o substrato, observou-se uma excelente predição de comportamentos permitindo a utilização prática deste método estimativo para uma otimização precisa, rápida e simples das condições operacionais de reatores [56].

Para uma análise comparativa entre o estudo experimental de outros autores e os resultados deste trabalho, pode-se ver na Tabela V.2 os sistemas reator/substrato empregados.

A Fig. V.1 apresenta a variação da taxa de deposição com a concentração de triclorosilano, encontradas em diferentes investigações (**). Observa-se um comportamento similar, quanto ao aumento da taxa de deposição para maiores concentrações molares. Os níveis da taxa de deposição para o reator industrial (sistema II) são mais elevados, da ordem de três vezes os encontrados neste trabalho, isto devido a todas as características dimensionais e variá-

(*) Este efeito pode ser argumentado em todas as Figs. de IV.11 a IV.17.

(**) As curvas experimentais obtidas por L & R serão indicadas por linhas tracejadas, omitindo-se os pontos experimentais devido à grande correlação dos dados e também para simplicidade de visualização.

veis operacionais existentes serem mais elevadas (a menos dos níveis de concentração de triclorosilano analisados).

Na Fig. V.2, vê-se uma comparação entre os coeficientes de transferência massa. Observa-se na Fig. V.2a, que o sistema utilizado por L & R (sistema II), apresentou coeficientes de transferência de massa pouco variante com a concentração de triclorosilano, enquanto que neste trabalho existe uma variação aparentemente mais acentuada. Nota-se que a ordem de grandeza do coeficiente K é a mesma para os dois casos, apesar das condições experimentais serem totalmente diferentes. Para a compreensão da influência da concentração de triclorosilano sobre K , seriam necessárias conhecimentos que relacionassem mais promenorizadamente sobre os fenômenos de transporte existentes no interior do reator, considerações do fenômeno de difusão gasosa, espessura do filme gasoso e variações locais de concentração, e até o presente momento, aparentemente não se desenvolveram correlações que possam descrever este comportamento [56].

A Fig. V.2b apresenta a influência da temperatura sobre o coeficiente de transferência de massa. Destas correlações, pode-se caracterizar a energia de ativação (E) do processo, segundo as predições das equações II.37 e II.39.

Encontrou-se uma energia de ativação da ordem de 16 Kcal/mol, para $T = 1090^{\circ}\text{C}$, $C = 1,0 \times 10^{-6}$ moles/cm³ e $V = 133$ cm³/s, calculando-se por este procedimento. Por outro lado, a teoria cinética geral prevê um correlacionamento global da taxa de deposição com respeito à temperatura, conforme mostrado na Fig. V.4, além da equação II.44 apresentada por Bawa et al. A correlação entre D e T pode fornecer valor diferente daquela calculada anteriormente para a energia de ativação, devido as concentrações e a espessura do filme gasoso sofrerem influência da temperatura. Desta forma, através da correlação da Fig. IV.18a obtém-se $E = 12$ Kcal/mol.

A Tabela V.3 apresenta uma comparação das energias de ativação obtidas neste trabalho e aquelas obtidas pelos diferentes autores. Nota-se que apesar das características gerais dos sistemas empregados serem bastante distintas, os resultados são da mesma ordem de grandeza. Estes níveis de energia de ativação caracterizam o fator predominante no controle da reação como sendo a difusão dos gases [56,57].

Pode-se ainda comparar o rendimento da reação para diferentes condições. Na Fig. V.3, analisando-se os rendimentos reais (curvas Ia e IIa) vê-se um rendimento ligeiramente maior para este trabalho (sistema I). Porém, comparando-se os valores reais com os rendimentos termodinâmicos (curvas Ib e IIb), observa-se uma diferença muito maior para o sistema I, sugerindo uma menor eficiência relativa de conversão para este sistema. Por outro lado, através da Fig. V.4, observa-se níveis de rendimento também da mesma ordem de grandeza e as comparações das previsões termodinâmicas e valores reais indicam novamente uma eficiência relativa inferior para o sistema I.

A vazão dos gases também é um fator que exerce influência sobre os parâmetros de deposição. Como durante as experiências realizadas ela foi mantida constante, apresenta-se na Fig. V.5 uma ilustração dos resultados obtidos por L & R. Observa-se na Fig. V.5a um ligeiro aumento do coeficiente de transferência de massa com a vazão de gases, em baixas vazões, enquanto que a partir de $\sim 150 \text{ cm}^3/\text{s}$ o coeficiente K permanece inalterado, significando uma pequena influência. A taxa de deposição cresce com o aumento na vazão de gases (Fig. V.5b), o que é compreensível pela maior taxa de alimentação de triclorosilano. Paralelamente, o rendimento da reação decresce com maiores vazões (Fig. V.5c) o que também pode ser analisado como anteriormente. O efeito da vazão de gases pode ser comparado com o das outras variáveis operacionais através das Figs. V.1 a V.5.

De uma forma global, observa-se que a realização de experiências envolvendo todas as variáveis operacionais, vazão de gases, temperatura de reação, concentração de triclorosilano, propiciam uma boa caracterização da eficiência do reator, quanto à taxa de deposição, rendimento, etc. As equações e correlações teórico-experimentais desenvolvidas por L & R e Bawa et al [56,57], dentro dos limites analisados indicam que podem auxiliar grandemente em correlações e extrapolações de comportamentos, o que pode resultar numa grande economia de esforços quando se procura a otimização dos reatores de deposição.

c) Consumo de Energia

Para avaliar a taxa de energia consumida por g de Silício de uma forma representativa, pode-se estimar a energia média

fornecida através da Fig. IV.6, com a deposição de 29,7 g de Silício (2,5 g/h). Obtém-se então o consumo de 0,66 KWh/g de Si. Este resultado pode ser comparado com o consumo representativo para os sistemas industriais [22,70] de 0,4 KWh/g Si, sendo portanto da ordem de 1,65 vezes superior, com a temperatura de reação de 1090°C, vazão de gases 133 cm³/s e concentração de triclorosilano $1,0 \times 10^{-6}$ moles/cm³.

Conforme analisado no Capítulo II (item II.8) para se obter a estimativa das diferentes formas de consumo de energia, deve-se associar o sistema empregado com modelos existentes que apresentem soluções analíticas. A Fig. V.6 apresenta um esquema simplificado da câmara de reação do reator, com as características representativas. Para efeito de avaliações de propriedades, é uma boa aproximação a de considerar-se uma temperatura interna média de 1000°K (730°C). Desta maneira, para o estudo da convecção gasosa pode-se avaliar as propriedades dos gases nesta temperatura representativa, conforme as equações da Tabela II.7. Tendo-se valores representativos das frações molares dos componentes gasosos, pode-se calcular as propriedades médias das misturas gasosas, segundo as equações da Tabela II.8. Para a estimativa dos valores Y_i na mistura gasosa, pode-se admitir as características gerais de fluxo gasoso como aquelas representadas na temperatura média da mistura. Então as frações molares Y_i podem ser estimadas pelas condições de equilíbrio nesta temperatura, através da Fig. II.2a. Este procedimento supõe também que as frações de equilíbrio quando a proporção molar Cl/H é 0,1 (conforme Fig. II.2a), são da mesma ordem de grandeza que na proporção molar experimental (Cl/H=0,03) o que é razoável, comparando-se as Figs. II.2a e II.2b.

A Tabela V.4 apresenta propriedades dos componentes e da mistura gasosa, estimadas segundo estas considerações, para a temperatura de 1000°K (730°C).

Pelo conhecimento estimativo destas propriedades da mistura gasosa, torna-se possível a análise do comportamento fluido-dinâmico do sistema e a avaliação dos coeficientes de transferência de calor por convecção. Portanto, obtém-se todas as propriedades e características dimensionais necessárias para analisar o fenômeno térmico, sob o ponto de vista dos modelos sugeridos na Fig. II.6, podendo-se então utilizar as equações apresentadas na Tabela II.9. Os valores estimados dos parâmetros de interesse para a

análise térmica e fluidodinâmica do reator são mostrados na Tabela V.5, para o diâmetro do substrato da ordem de 0,8 cm. Observa-se que os mecanismos de radiação e convecção são preponderantes nas perdas de calor, por apresentarem coeficientes h_r e h_{CN} bem maiores que h_{CF} . Pela avaliação de Gr_{DH} e Re_{DH} pode-se esperar pela Fig. II.9, que h_{CN} é uma ordem de grandeza maior que h_{CF} , o que está de acordo com os dados da Tabela V.5.

Pelos modelos analisados obteve-se número de Reynolds baixo ($Re \ll 2100$), e analisando-se a Fig. II.9, observa-se uma tendência global laminar para $Re_{DH} \sim 9,8$ e $Gr_{DH} \sim 6,6 \times 10^6$. Estes resultados evidenciam uma tendência de escoamento laminar para os fluxos gasosos, devendo-se salientar porém que na situação real, efeitos de entrada e saída dos gases bem como os gradientes térmicos entre o substrato e as paredes influenciam não somente nas propriedades como também sobre a movimentação dos gases. Pode-se esperar entretanto, que a convecção natural dos gases é o fator predominante na circulação dos gases, como também é comentado por L & R em experiências com o sistema II (Tabela V.2).

A variação dos coeficientes de perda de calor h_i com o diâmetro ϕ do substrato são mostradas na Tabela V.6a. Observa-se pequena variação dos coeficientes. Os diâmetros utilizados, são os valores médios em cada experiência de deposição efetuada, nas condições em estudo. Pelos valores de entalpia apresentados na Tabela II.6, pode-se obter por interpolação linear uma entalpia de reação ΔH de $2,5 \times 10^3$ cal/g de Si, na temperatura de reação de 1090°C . Através da equação II.48, dos valores da taxa de deposição (D) e diâmetros (ϕ) da Tabela IV.3, pode-se determinar a taxa de consumo $q_{\Delta H}$ nas dimensões compatíveis com as taxas de perda de calor segundo as equações II.49 e II.50.

Desta forma, pode-se calcular as diferentes contribuições no consumo de energia, como mostra a Tabela V.6b. O tempo de reação é o correspondente à obtenção do diâmetro assumindo-se uma relação linear. O consumo total de calor pode então ser comparado com o fornecimento de energia efetuado experimentalmente como mostra a Fig. V.7. Observa-se uma boa aproximação e previsão do comportamento do sistema real. Este resultado permite uma análise estimativa da contribuição dos diferentes fenômenos para o consumo energético do reator utilizado e condições analisadas, conforme a Tabela V.6c. Nota-se o consumo de energia pela própria reação ex-

tremamente baixo, quando comparado às perdas pelos diferentes mecanismos. Enquanto isso a radiação térmica é o fator predominante nas perdas de calor e estas características podem ser esperadas também para outras geometrias e dimensões de reatores. Enquanto isso, a contribuição das diferentes formas de convecção está intimamente ligada às condições térmicas e fluidodinâmicas do sistema, podendo existir variações e mesmo inversões da predominância entre natural e forçada, esperando-se todavia que no conjunto, as perdas por convecção sejam menores que por radiação.

Para o estudo de melhorias no reator visando sua eficiência térmica, deve-se então examinar as alternativas que se tem para a minimização de perdas por radiação. Por exemplo, pode-se utilizar coberturas com refletores que permitam a recuperação da radiação, conforme a Fig. V.8 para reatores em campânula [71]. Um sistema de controle da convecção externa do ar permite a prevenção de temperaturas excessivamente altas nas paredes do reator (que induziriam deposições de Silício neste local) ou muito baixas (propiciando depósitos de compostos poliméricos de Silício). Este sistema pode permitir bons resultados quando o diâmetro do substrato foi crescido significativamente e existe uma grande área de Si para a absorção da radiação recuperada. Este fato é evidenciado pela necessidade de um aquecimento auxiliar externo (Fig. V.8) no início da reação, para minimizar os produtos poliméricos sobre as paredes do reator enquanto o diâmetro do substrato é ainda pequeno.

Outra alternativa aparentemente mais promissora, é a utilização de quartzo opaco (superfície rugosa) na construção da câmara de reação, possuindo faixas ou anéis de quartzo transparente para a inspeção da reação. Neste caso, parte da radiação que normalmente seria perdida é utilizada no aquecimento das paredes do reator, permitindo a diminuição do gradiente térmico substrato/parede, o que induz uma diminuição global das perdas por convecção, como é previsto na equação II.50. Este procedimento também inclui a necessidade de componentes de controle da temperatura das paredes, como analisado na alternativa anterior, com características similares à ilustração da Fig. V.8.

Deve-se também salientar que a diminuição das perdas por radiação, além de propiciar a racionalização de energia, melhora as condições de trabalho e observação dos operadores.

d) Configuração do Reator

As características fluidodinâmicas evidenciadas pela análise anterior indicam uma baixa circulação de gases no interior do reator. Este fato também é perceptível pelos perfis característicos de temperatura (Fig. III.14) e de crescimento no diâmetro (Fig. IV.1). Curiosamente, esses perfis apresentam comportamentos (aparentemente) conflitantes, pois regiões de maior temperatura (região superior do substrato) apresentam a tendência de crescimento mais lento. Este fato pode ser explicado pela maior circulação de gases nas regiões inferiores do substrato, devido à proximidade da abertura de saída de gases (Fig. V.6). Como o fator predominante da reação é a difusão gasosa, pode-se esperar que a maior circulação de gases propicie menores coeficientes de transferência de massa, influenciando mais significativamente que a temperatura de reação. Este comportamento também sugere a necessidade de um controle mais rigoroso na circulação e homogeneidade dos fluxos gasosos no interior da câmara de reação, do que o perfil de temperaturas ao longo do substrato.

A característica de crescimento não uniforme, na utilização de reatores tubulares, também é apresentada por Baldrey [72], que sugere a reversão periódica dos fluxos gasosos para manter a uniformidade.

De qualquer maneira, com a utilização de reatores tubulares deve-se trabalhar com altas vazões de entrada, para induzir uma alta velocidade dos gases no interior da câmara, para a minimização do coeficiente de transferência de massa e com homogeneização dos gases, induzindo maiores taxas de deposição e também mais distribuídas ao longo do substrato.

Além destas características associadas à configuração tubular do reator, pode-se observar também algumas dificuldades de trabalho que provêm das limitações mecânicas, como o manuseio e fixação do substrato, centralização dos componentes, contatos elétricos que são apresentados no Capítulo anterior (itens IV.1 e IV.2). Estes comportamentos induzem à comparação com a configuração do modelo de reator denominado Siemens - C [73] que possui uma forma de campânula (Fig. V.9). O reator em campânula elimina a maioria das dificuldades operacionais presentes com o reator tubular. Os eletrodos com diâmetro suficientemente grandes permitem a fixação apropriada do substrato com parafusos de grafite e a

colocação dos dois eletrodos sobre uma mesma superfície simplifica o manuseio dos substratos, estando a campânula levantada.

Além disso, pela introdução de reagentes com alta velocidade devido ao diâmetro reduzido da entrada (Fig. V.9b), é possível a produção de um maior grau de turbulência além de micro-turbulência altamente eficiente na penetração das camadas fluidas laminares próximas ao substrato [73]. Desta maneira, tem-se uma renovação de reagentes mais acentuada além de alta circulação de gases, que permitem o crescimento mais uniforme no diâmetro do substrato além do aumento da taxa de deposição e do rendimento da reação.

V.2 - Características do Subsistema de Aquecimento

As observações efetuadas durante o aquecimento do substrato de deposição estão sinterizadas na Fig. IV.4. Pode-se analisar qualitativamente as necessidades de desempenho para o sistema de aquecimento nos diferentes estágios, da seguinte forma:

- ESTÁGIO I - aplicação de alta voltagem ou aquecimento externo (ou (600°C) ambos) para vencer a alta resistência do substrato.
- ESTÁGIO II - rápida queda de voltagem, para evitar que a corrente pelo substrato seja excessivamente alta e produza sua fusão, mas também evitando a queda excessiva de temperatura.
- ESTÁGIO III - elevação da temperatura até o nível desejado para a (600-T_R) reação (T_R).
- ESTÁGIO IV - manutenção da temperatura de reação, que exige normalmente altas correntes e baixa voltagem. (T_R)

Na temperatura ambiente, necessita-se de voltagens da ordem de 15000 V na geração de potência elétrica significativa para o auto aquecimento do substrato [56] no estágio I. Por outro lado, como foi utilizado experimentalmente, o aquecimento externo do reator pode propiciar a elevação da temperatura até níveis apro-

priados. Enquanto que a utilização da primeira alternativa implica na sofisticação do circuito eletro-eletrônico de aquecimento, a segunda pode induzir uma maior perda de energia, pois necessita-se aquecer simultaneamente a câmara de reação e gases internos, além do substrato. De qualquer maneira, o sistema de aquecimento externo é aparentemente indispensável para outros objetivos, como a prevenção de depósitos poliméricos sobre as paredes do reator. De caráter fundamental é a capacidade do sistema de aquecimento de evitar o aquecimento excessivo do substrato no estágio transitório II, o que significa uma rápida resposta quanto à variação (exponencial) da resistência do Silício. A manutenção da temperatura de reação, por sua vez requer idealmente um controle automático da temperatura do substrato que permita inclusive o controle por computação [13].

O controlador a tiristores desenvolvido para o controle automático de corrente esquematizado na Fig. V.10a apresentou um ótimo desempenho nos estágios II, III e IV, necessitando de correções no nível de corrente quando desejado. Para conseguir-se o controle totalmente automático de temperatura, o controlador a tiristores pode ser acoplado a um pirômetro ótico como fonte do sinal elétrico de controle conforme a Fig. II.10b. Para a experimentação deste sistema otimizado, deve-se porém salientar a necessidade de um controle rigoroso sobre as deposições poliméricas nas paredes do reator (que podem trazer dificuldades de leitura para o pirômetro). De qualquer maneira, em princípio pode-se automatizar completamente o sistema de aquecimento utilizado.

V.3 - Características do Subsistema de Alimentação de Reagentes

Através do conhecimento do rendimento real e taxa de reação característicos do reator, pode-se efetuar o balanço de carga para o sistema conforme a Fig. V.11. Devido ao baixo rendimento real da reação, que é característico dos processos de deposição necessita-se normalmente de quantidade (em massa) de matérias primas da ordem de 20 vezes maiores que a quantidade de Silício depositado. Pode-se observar também, as quantidades volumétricas das matérias primas, sendo o volume de Hidrogênio (gás) da ordem de 40 vezes maior que o Triclorosilano alimentado. Esta proporção eviden-

cia a necessidade de uma alta purificação do Hidrogênio (especialmente a remoção de traços de umidade e Oxigênio).

Conforme apresentado no item IV.4, nas experiências realizadas a simples eliminação de água permitiu a produção de Silício sem contaminações excessivas, mas o método é seguramente insuficiente para garantir os níveis de pureza apropriados para o Silício requerido pela indústria eletrônica. O argônio utilizado em limpezas do sistema, pode ser purificado por meio de tratamento com titânio (ou outro metal com alta afinidade pelo oxigênio), numa temperatura de $\sim 800^{\circ}\text{C}$ [74], enquanto que a purificação do hidrogênio é geralmente efetuada por células de paládio que operam a $300 - 600^{\circ}\text{C}$ [75], ou catalizadores acoplados a sistemas de secagem [74] conseguindo-se a eliminação necessária das impurezas.

Por outro lado, na produção de Silício em maiores taxas de deposição, esperando-se rendimento da mesma ordem obtida, deve-se analisar também o método de produção da mistura de reagentes $\text{H}_2 + \text{SiHCl}_3$. Pelas discussões anteriores, observou-se que a reação é controlada pela difusão gasosa, que está associada com uma grande influência das concentrações de reagentes na alimentação. É necessário então a utilização de saturadores com alta reprodutibilidade de formação da mistura de vapores.

Pela Fig. IV.7, vê-se o consumo de triclorosilano com o tempo de operação, para diferentes saturadores S_1 e S_2 experimentados. O saturador S_1 apresentou uma taxa constante de evaporação de SiHCl_3 , da ordem de 61 g/h enquanto que S_2 apresentou uma taxa também constante, de 64 g/h. A diferença entre as taxas pode ser analisada pelas características e dimensões dos recipientes utilizados. A geometria esférica utilizada (Fig. III.3) permite a variação na área de contato líquido-gases, bem como na altura relativa interface liq/gases e tubo de entrada de hidrogênio. Para as condições experimentadas, estas variações não representam grande influência, mas quando se analisa as operações envolvendo maiores quantidades de materiais por unidade de processamento (por exemplo, da ordem de 100 horas ininterruptas de operação), necessita-se de saturadores de maior capacidade e com reprodutibilidade controlada, na produção da mistura gasosa. Saturadores com as características apresentadas na Fig. V.12 [76], procuram prevenir estes comportamentos. Sua geometria cilíndrica permite a constância da

área de exposição líquido-gases, enquanto que o flutuador procura injetar o hidrogênio sempre nas mesmas condições, sobre a superfície líquida de triclorosilano. Este pode então ser calibrado, para o conhecimento e controle das proporções molares obtidas.

IV.4 - Características do Subsistema de Tratamento e Recuperação de Subprodutos

Sob o ponto de vista econômico, a recuperação de líquidos (especialmente SiHCl_3 e SiCl_4) além do próprio hidrogênio que é utilizado em grandes quantidades, assumem um papel decisivo na produção de Silício eletrônico. Para uma análise da amplitude destas características pode-se observar os resultados apresentados - por Bawa et al [57], conforme a Tabela V.7. Apesar das condições operacionais bastante diferentes e resultados em rendimentos e taxas de deposição também diferentes, observa-se porcentagens em volume dos diferentes subprodutos da mesma ordem de magnitude para diferentes experiências. O H_2 apresenta-se em altas quantidades volumétricas (~ 90%), enquanto que o SiH_2Cl_2 é o composto em menor proporção (~ 0,06%). O SiHCl_3 e SiCl_4 apresentam-se na mesma ordem de grandeza (~ 3,0%) enquanto que o HCl apresenta maiores variações (1,63 a 5,0%) mas da mesma ordem que os principais compostos, SiHCl_3 e SiCl_4 .

A comparação qualitativa destes resultados com as pressões parciais de equilíbrio previstas na Fig. II.2a permite prever as ordens de grandeza das quantidades dos compostos de saída, pela simples observação à temperatura de 300°K , com exceção da existência do HCl . Pode-se talvez associar este desvio com respeito ao HCl , pela formação dos compostos sólidos, poliméricos $(\text{SiCl})_x$ de não equilíbrio. De qualquer maneira, mais uma vez o estudo termodinâmico do processo se apresenta extremamente útil no estudo e previsões do comportamento real do sistema de deposição.

Para ilustrar o balanço de carga global do sistema de deposição experimentado, como se obteve rendimentos da mesma ordem de magnitude que os dados da Tabela V.7, pode-se esperar um balanço de subprodutos também próximos. Desta maneira, obtêm-se uma estimativa conforme a Fig. V.13. Portanto, os subprodutos possuem alto valor econômico, pois apesar de comporem uma mistura, possuem

ainda uma elevada pureza dada as condições necessárias para a não contaminação do Silício depositado. Assim, torna-se fundamental a separação e recuperação dos componentes desta mistura gasosa, especialmente H_2 , $SiHCl_3$ e $SiCl_4$.

A Fig. V.14 [77] apresenta o fluxograma simplificado da recuperação e reciclagem dos subprodutos do processo de deposição. Observa-se etapas consecutivas com um certo grau de sofisticação, envolvendo diferentes técnicas de separação. Conforme analisado no Capítulo IV (item IV.5), os sólidos formados na hidrólise de pequenas quantidades de clorosilanos não recuperados, podem trazer sérias dificuldades de operação, mesmo em sistemas experimentais de deposição. Por esta razão, observa-se no fluxograma da Fig. V.14 a existência de um hidrolisador, com características sui generis para prevenir obstruções, tanto no hidrolisador como nos componentes consecutivos da linha de gases.

V.5 - Características do Silício Produzido

O depósito de Silício obtido apresentou-se bastante compacto como é mostrado nas Figuras IV.23d e IV.23 e, e também confirmado pela densidade do produto conforme a Tabela IV.4. Observa-se por outro lado que entre camadas de deposição formam-se contornos bem destacados, especialmente em regiões entre a primeira e segunda camadas e terceira e quarta camadas, conforme as Figs. IV.24a e IV.24b. Estes contornos contêm impurezas que são provenientes da exposição superficial ao meio ambiente e manuseio durante desmontagens, pesagens e montagens do substrato. Deve-se salientar portanto um aspecto básico do processo de deposição de Silício, que é a obtenção do produto final em uma única corrida, limitando a exposição superficial para o substrato inicial e a barra final obtida. Desta maneira, a limpeza da superfície da barra inicial antes de se iniciar a deposição assume um papel importante para evitar a contaminação no corpo do material devido às exposições ao meio ambiente. Uma técnica fundamental para a limpeza superficial do substrato [78] envolve sua fixação normal no reator de deposição e exposição numa atmosfera rica em HCl a altas temperaturas (1100 - 1150°C), de forma que se favoreça a dissociação de Silício e sua remoção em conjunto com os óxidos e outras impurezas

adsorvidas. Sugere-se por exemplo, a utilização de uma mistura 30% HCl, 5% SiHCl₃, 65% H₂ numa temperatura de 1150°C, com um tempo de exposição da ordem de 30 minutos [78].

As medidas elétricas do Silício processado apresentaram uma resistividade média de 1,9 ohm.cm, (tipo p) conforme a Tabela IV.5. Estes valores indicam uma pureza muito superior à do Silício metalúrgico, cuja resistividade elétrica é da ordem de 0,01 ohm.cm. Como o Silício foi processado durante 12 horas em temperaturas elevadas (1090°C) ocorreu a difusão de impurezas desde o fluxo gasoso e a camada depositada até o núcleo do substrato, diminuindo sua resistividade inicial de 250 ohm.cm para 1,9 ohm.cm. Pelas medidas elétricas efetuadas e através da Fig. I.6 pode-se estimar o nível de impurezas eletricamente ativas no Silício produzido, como sendo da ordem de 0,130 ppm e devido à construção de diversos componentes de processamento em vidro, pode-se esperar que o elemento eletricamente ativo (tipo p) predominante seja o Boro.

O procedimento utilizado na avaliação do nível de impurezas eletricamente ativas do Silício obtido permite apenas a observação da ordem de grandeza envolvida, devido à limitação do material ser policristalino. Para a determinação segura das quantidades de impurezas doadoras e aceitadoras no Silício eletrônico policristalino, amostras do material devem ser transformadas em monocristais para então efetuarem-se as medidas de resistividade [48]. Emprega-se a fusão zonal em atmosfera de argônio para evitar as perdas de impurezas devido à evaporação durante o crescimento do monocristal, na determinação dos portadores majoritários doadores ou aceitadores. Para a determinação inequívoca da quantidade de boro, uma amostra do Silício é sujeita a várias passadas de fusão zonal em vácuo para a remoção de todas as impurezas, com exceção do próprio boro que possui coeficiente de segregação 0,9. A determinação de boro pela fusão zonal no vácuo em combinação com a determinação da quantidade de portadores majoritários resultam portanto numa avaliação real das quantidades de doadores e portadores no Silício produzido [48].

Por outro lado, deve-se também estimar as quantidades de oxigênio e carbono existentes no Silício. Os níveis de umidade apresentados pelos gases utilizados como matérias primas (Hidrogênio e Argônio) além da utilização de tubulações de plástico para o trans

porte de Triclorosilano, representaram fontes potenciais para grande contaminação do depósito de Silício obtido, especialmente com Oxigênio e Carbono. Em primeira análise, pode-se esperar que os níveis de Oxigênio e Carbono no Silício produzido estejam próximos aos seus limites de solubilidade no Silício, que são respectivamente 63 ppm e 60 ppm [79,80,81].

Para a análise destas impurezas no Silício produzido, desenvolvem-se como extensão desta pesquisa, investigações sobre o método de absorção por infravermelho [79] com um espectrômetro de infravermelho modelo 180, resolução de 0,1 - 10 cm. Este método permite a detecção de Oxigênio (intersticial), entre os limites de 50 ppb e 63 ppm [80], enquanto que o Carbono (substitucional) pode ser detectado entre os limites de 100 ppb e 60 ppm [81]. A dificuldade de aplicação do método está na preparação das amostras com dimensões e tolerâncias apropriadas e na seleção das condições operacionais dos equipamentos para possibilitar a obtenção de resultados significativos [79]. Tendo-se todas as condições otimizadas, este é o método mais indicado para a determinação dos níveis de Oxigênio e Carbono presentes no Silício eletrônico [82 - 84].

A otimização da qualidade do produto depositado ou seja, a obtenção de Silício eletrônico policristalino com pureza controlada, depende fundamentalmente da utilização de matérias primas (SiHCl_3 , H_2) altamente puras bem como a construção dos equipamentos exclusivamente com materiais compatíveis e de alta qualidade. Praticamente os únicos materiais que não trazem contaminações indesejáveis para o Silício de alta pureza são o quartzo, aço inoxidável e teflon [85] além de grafite espectrograficamente puro para a confecção das conexões eletrodo-substrato. Por outro lado, o hidrogênio é utilizado largamente em excesso para propiciar misturas adequadas de reagentes e deve ser purificado por meio de catalisadores ou células de paládio [74,75,77] enquanto que o triclorosilano deve ser purificado por meio de destilação fracionada e adição de agentes complexantes para a eliminação das impurezas eletrônicas [42,45].

V.6 - Condições Viáveis para o Desenvolvimento do Processo em Escala Piloto

Através das observações efetuadas neste trabalho pode-se analisar globalmente as condições básicas para a deposição de Silício em escala piloto. Como este é um processo lento, para a obtenção de quantidades apropriadas de material necessita-se corridas de grande duração, que trazem a necessidade de controles automáticos para a temperatura, vazão dos gases e composição dos gases, além do controle na saída de subprodutos gasosos e prevenção de obstruções. Capacidade de produção de 1000 g de Silício em corridas da ordem de 100 horas pode ser considerado um dimensionamento conveniente para a investigação do processo em escala piloto. A eficiência do processo pode ser caracterizada por uma taxa de deposição da ordem de 10 g de Silício/hora e pode-se esperar um baixo rendimento de reação (20%) além de uma alta taxa de consumo de energia (0,4 Kwh/g de Si), independentemente da configuração selecionada para o reator, se em campânula ou tubular.

O baixo rendimento da reação traz a necessidade da recuperação e reciclagem dos subprodutos como um ponto básico para a realização econômica do processo. Como o hidrogênio é alimentado em grandes quantidades, deve ser exaustivamente purificado para garantir a qualidade do Silício produzido. Deve-se salientar também os materiais a serem utilizados na construção dos equipamentos e linhas de transporte de reagentes que devem ser apenas quartzo, aço inoxidável e teflon, para evitar contaminações, sendo importante que apenas a pureza do triclorosilano utilizado é que determine a pureza do Silício produzido.

Para a produção de Silício eletrônico com pureza adequada para aplicações eletrônicas, deve-se ter em vista a obtenção de Silício com resistividades da ordem de 100 ohm.cm ou ainda maiores.

TABELAS
DO
CAPÍTULO V

TABELA V.1

INFLUÊNCIA QUALITATIVA DAS VARIÁVEIS SOBRE OS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NAS CONDIÇÕES INVESTIGADAS.

| VARIÁVEL | | TAXA DE DEPOSIÇÃO | RENDIMENTO |
|----------------------------------|---|-------------------|------------|
| DIÂMETRO | ↑ | ↑ | ↑ |
| TEMPERATURA | ↑ | ↑ | ↑ |
| CONCENTRAÇÃO DE SiHCl_3 | ↑ | ↑ | ↑ |

TABELA V.2

CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DE SISTEMAS REATOR-SUBSTRATO PARA A DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO.

| SISTEMA | REATOR | | SUBSTRATO | | REF. | |
|---------|--------------|----------------|-----------|-----------------|------|----|
| | CONFIGURAÇÃO | DIMENSÕES (cm) | | DIMENSÕES (cm) | | |
| | | d | l | ϕ | | h |
| I | TUBULAR | 7,5 | 34,5 | 0,616 a 1,02 | 22,8 | - |
| II | CAMPÂNULA | 21 | 70 | 0,5 | 116 | 56 |
| III | TUBULAR | - | - | 0,635 a 10,2 | 102 | 57 |

TABELA V.3

ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O PROCESSO.

| SISTEMA | V (cm^3/s) | $\text{C} \times 10^{-6}$ moles/ cm^3 | T ($^{\circ}\text{C}$) | E_K (*) (Kcal/mol) | E_D (**) (Kcal/mol) | REF. |
|---------|---------------------------------|---|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|------|
| I | 133 | 1,0 | 1000-1090 | 16 | 12 | - |
| II | 233 | 5,7 | 1080-1030 | 8,8 | - 3,3 | 56 |
| II | 233 | 10,1 | 1080-1030 | 7,9 | - 3,3 | 56 |
| III | 750-1670 | 2,0-4,1 | 1040-1170 | - | 13,9 | 57 |

(*) E_K determinado pela correlação entre o coeficiente K e temperatura T.

(**) E_D determinado pela correlação entre a taxa de deposição D e temperatura T.

TABELA V.4

PROPRIEDADES ESTIMADAS PARA OS PRINCIPAIS COMPONENTES E DA MISTURA GASOSA A 1000°K (730°C).

| COMPOSTO PROPRIEDADE | H ₂ | HCl | SiCl ₄ | SiHCl ₃ | SiH ₂ Cl ₂ | MISTURA |
|---|----------------|-------|-------------------|--------------------|----------------------------------|---------|
| CALOR ESPECÍFICO C _p (cal/g) | 3,62 | 0,207 | 0,149 | 0,176 | 0,221 | 0,76 |
| VISCOSIDADE μ (x10 ⁻⁴ g/cm.s) | 1,60 | 4,08 | 3,35 | 3,30 | 3,44 | 3,7 |
| CONDUTIVIDADE TÉRMICA K (x10 ⁻⁴ cal/cm.s.°C) | 7,76 | 1,16 | 0,548 | 0,641 | 0,845 | 6,2 |
| DENSIDADE ρ (x10 ⁻⁴ g/cm ³) | 0,246 | 4,45 | 20,7 | 16,4 | 12,3 | 1,3 |
| Nº DE PRANDTL Pr (=C _p . μ /K) | 0,75 | 0,75 | 0,91 | 0,91 | 0,90 | 0,34 |
| FRAÇÃO MOLAR NA MISTURA (y_i x10 ⁻²) | 93 | 1,2 | 3,3 | 2,0 | 0,13 | 100 |

TABELA V.5

ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS TÉRMICOS E FLUIDODINÂMICOS,
PARA O DIÂMETRO DO SUBSTRATO DA ORDEM DE $\phi = 0,8$ cm.

| MECANISMO | MODELO (FIGURA) | | EQUAÇÃO DA TABELA II.9 |
|--------------------------|-----------------|--|------------------------|
| RADIAÇÃO | II. 8a | $h_R = 39 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ | A |
| CONVECÇÃO FORÇADA (CF) | II. 8b | $Re_\phi = 0,69$ $Nu_\phi = 0,55$ $h_{CF} = 4,1 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ | B C D |
| CONVECÇÃO NATURAL (CN) | II. 8c | $Gr_L = 1,2 \times 10^{-4}$ $Nu_L = 4,4$ $h_{CN} = 34 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ | E F G |
| COMPARAÇÃO ENTRE CN e CF | II. 8d | $Gr_{DH} = 6,6 \times 10^6$ $Re_{DH} = 9,8$ ($h_{CN} \sim 10 h_{CF}$) | H I - |

TABELA V.6

CARACTERÍSTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR DO REATOR

V.6a - Coeficientes de Transferência de Calor com o Crescimento do Substrato.

| DIÂMETRO ϕ (cm) | h_i ($\times 10^{-4}$ cal/cm ² .s.°C) | | |
|-------------------------|---|----------|----------|
| | h_R | h_{CF} | h_{CN} |
| 0,624 | 39 | 5,0 | 36 |
| 0,691 | 39 | 4,6 | 36 |
| 0,825 | 39 | 4,1 | 34 |
| 0,937 | 39 | 3,8 | 33 |
| 1,02 | 39 | 3,6 | 33 |

V.6b - Taxas de Consumo de Energia com o Tempo de Reação e Diâmetro do Substrato.

| θ ($\times 10^3$ s) | ϕ (cm) | q_i (cal/s) | | | | | θ (horas) | Σq (kW) |
|--------------------------------|----------------|----------------|-------|----------|----------|--------------|---------------------|--------------------|
| | | $q_{\Delta H}$ | q_R | q_{CF} | q_{CN} | Σq_i | | |
| 0 | 0,624 | 0 | 131 | 17 | 120 | 270 | 0 | 1,1 |
| 6,1 | 0,691 | 1,6 | 145 | 17 | 130 | 290 | 1,7 | 1,2 |
| 18,5 | 0,825 | 1,9 | 173 | 18 | 150 | 340 | 5,1 | 1,4 |
| 29,3 | 0,937 | 1,9 | 196 | 19 | 160 | 380 | 8,1 | 1,6 |
| 38,3 | 1,02 | 2,0 | 214 | 20 | 180 | 420 | 10 | 1,7 |

V.6c - Estimativa Porcentual da Contribuição dos Fatores de Consumo de Calor.

| FATOR | CONSUMO (%) |
|-------------------|-------------|
| REAÇÃO | 0 - 0,56 |
| CONVECÇÃO FORÇADA | 5,0 - 6,3 |
| CONVECÇÃO NATURAL | 42 - 45 |
| RADIAÇÃO | 49 - 52 |

TABELA V.7

BALANÇOS DE CARGA NA DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO PARA DIFERENTES
CONDIÇÕES OPERACIONAIS [57] (*).

| DIÂMETRO DO SUBSTRATO (cm) | TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C) | VAZÃO DOS GASES (CNTP) (cm ³ /s) | ALIMENTAÇÃO (%) EM VOLUME | | | SUBPRODUTOS & EM VOLUME | | | | | SILÍCIO(**) | |
|----------------------------------|----------------------------------|---|------------------------------|-------------------|----------------|----------------------------|-------------------|----------------------------------|------|----------------|-------------|-----------------------------|
| | | | SiHCl ₃ | SiCl ₄ | H ₂ | SiHCl ₃ | SiCl ₄ | SiH ₂ Cl ₂ | HCl | H ₂ | αR (%) | D (10 ⁻⁴ g/s) |
| 4,29 | 1058 | 1500 | 5,04 | 3,08 | 91,88 | 3,51 | 3,43 | 0,07 | 3,05 | 89,9 | 0,137 | 192 |
| 9,02 | 1065 | 1500 | 4,92 | 3,06 | 92,08 | 2,52 | 3,46 | 0,07 | 5,46 | 88,5 | 0,242 | 333 |
| 5,99 | 1090 | 1500 | 4,12 | 2,76 | 93,12 | 2,48 | 3,08 | 0,05 | 3,54 | 90,8 | 0,185 | 219 |
| 4,55 | 1100 | 750 | 7,50 | -- | 92,50 | 3,01 | 2,93 | 0,06 | 1,63 | 92,4 | 0,200 | 129 |

(*) As características do sistema utilizado são apresentadas na Tabela V.2 (SISTEMA III).

(**) Parâmetros de deposição calculados a partir das % em volume, considerando-se comportamento ideal dos gases, CNTP.

FIGURAS
DO
CAPÍTULO V

| CURVA E SISTEMA | REATOR | | SUBSTRATO | V | T |
|-----------------------|----------------|-------------------|---|----------------------|------|
| | FORMA | (cm) | (cm) | (cm ³ /s) | (°C) |
| I | TUBU- LAR | d= 7,4 ℓ= 34,5 | ∅ ₀ =0,624 ∅=1,02 ℓ=22,8 | 133 | 1090 |
| II | CAMPÂ- NULA | d= 21 ℓ= 70 | ∅=0,5 ℓ=116 | 233 | 1130 |

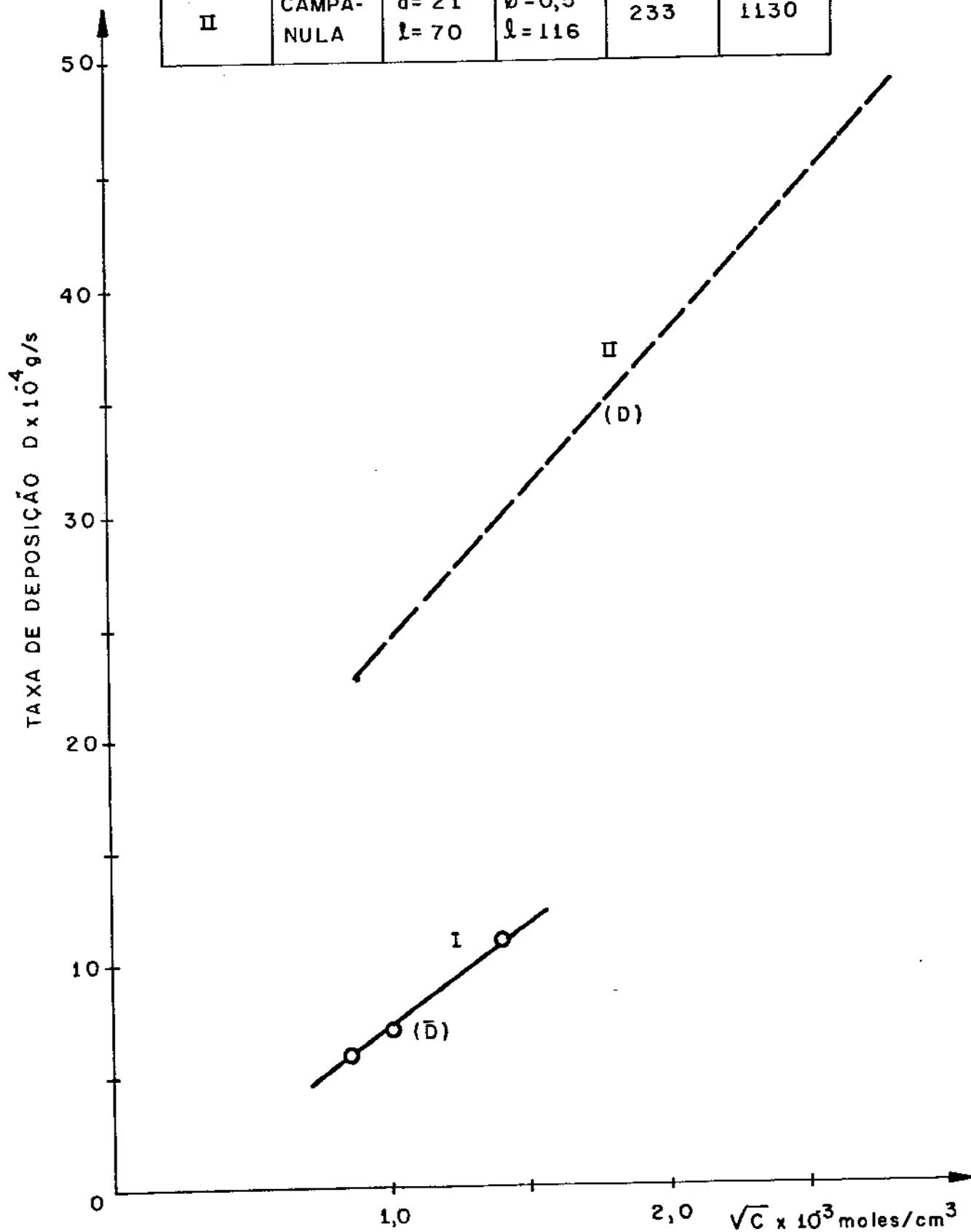
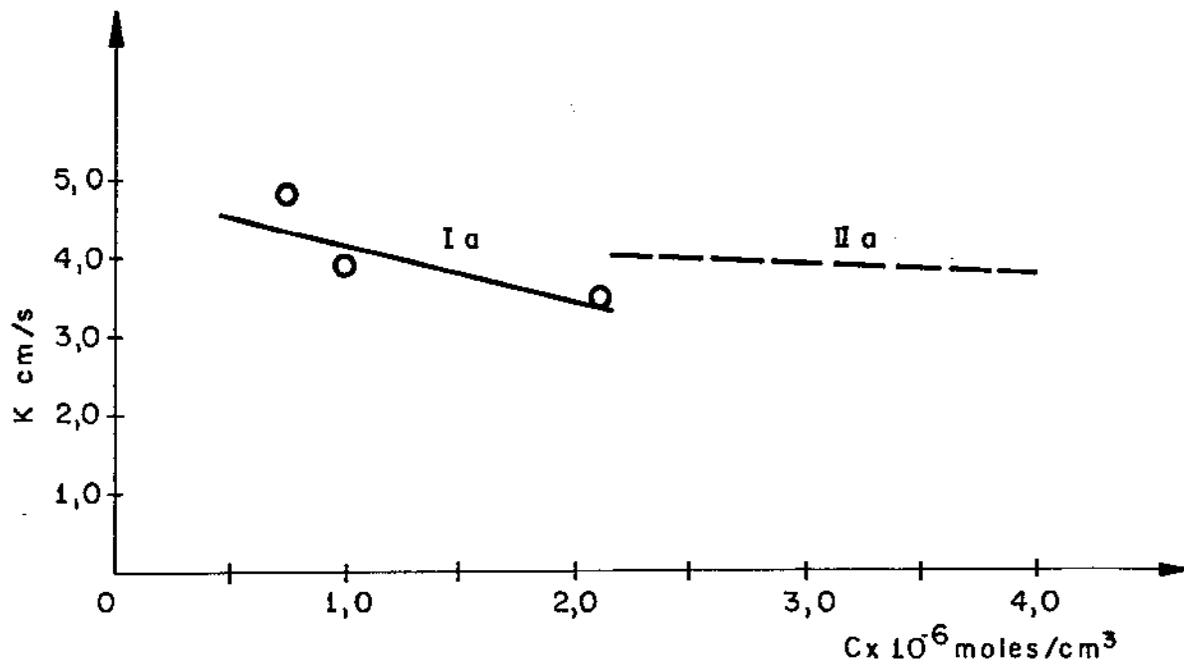
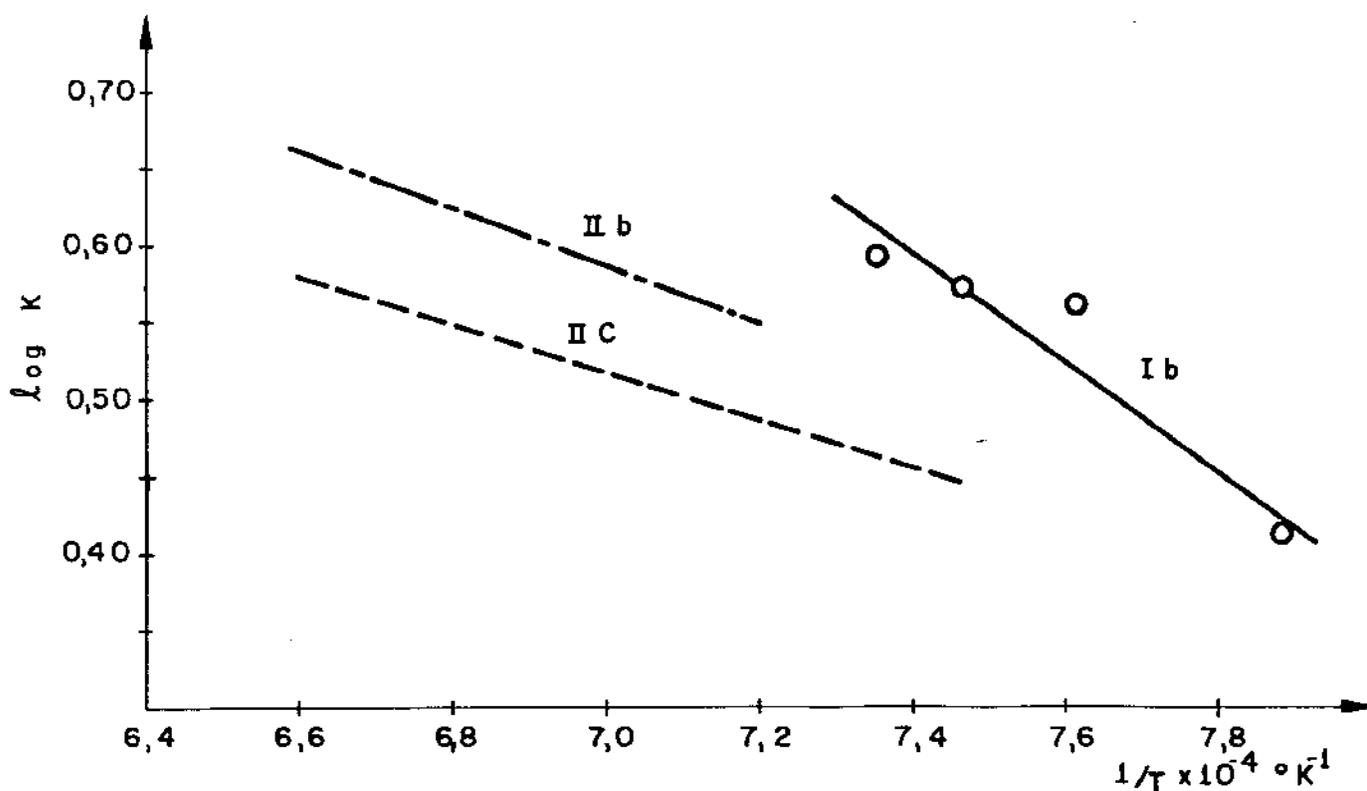


FIGURA V.1 - RESULTADOS COMPARATIVOS DA VARIACÃO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROSILANO.

| FIGURA | (a) | | (b) | | |
|-------------|------|------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| SISTEMA | I | II | I | II | II |
| CURVA | Ia | IIa | Ib | IIb | IIc |
| T (°C) | 1090 | 1130 | — | — | — |
| C(moles/cm) | — | — | $1,0 \times 10^{-6}$ | $5,7 \times 10^{-6}$ | $10,1 \times 10^{-6}$ |
| V(cm/s) | 133 | 233 | 133 | 233 | 233 |



a) CORRELAÇÃO ENTRE K e C



b) CORRELAÇÃO ENTRE K e T

FIGURA V.2 - RESULTADOS COMPARATIVOS DA VARIACÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM A TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROSILANO.

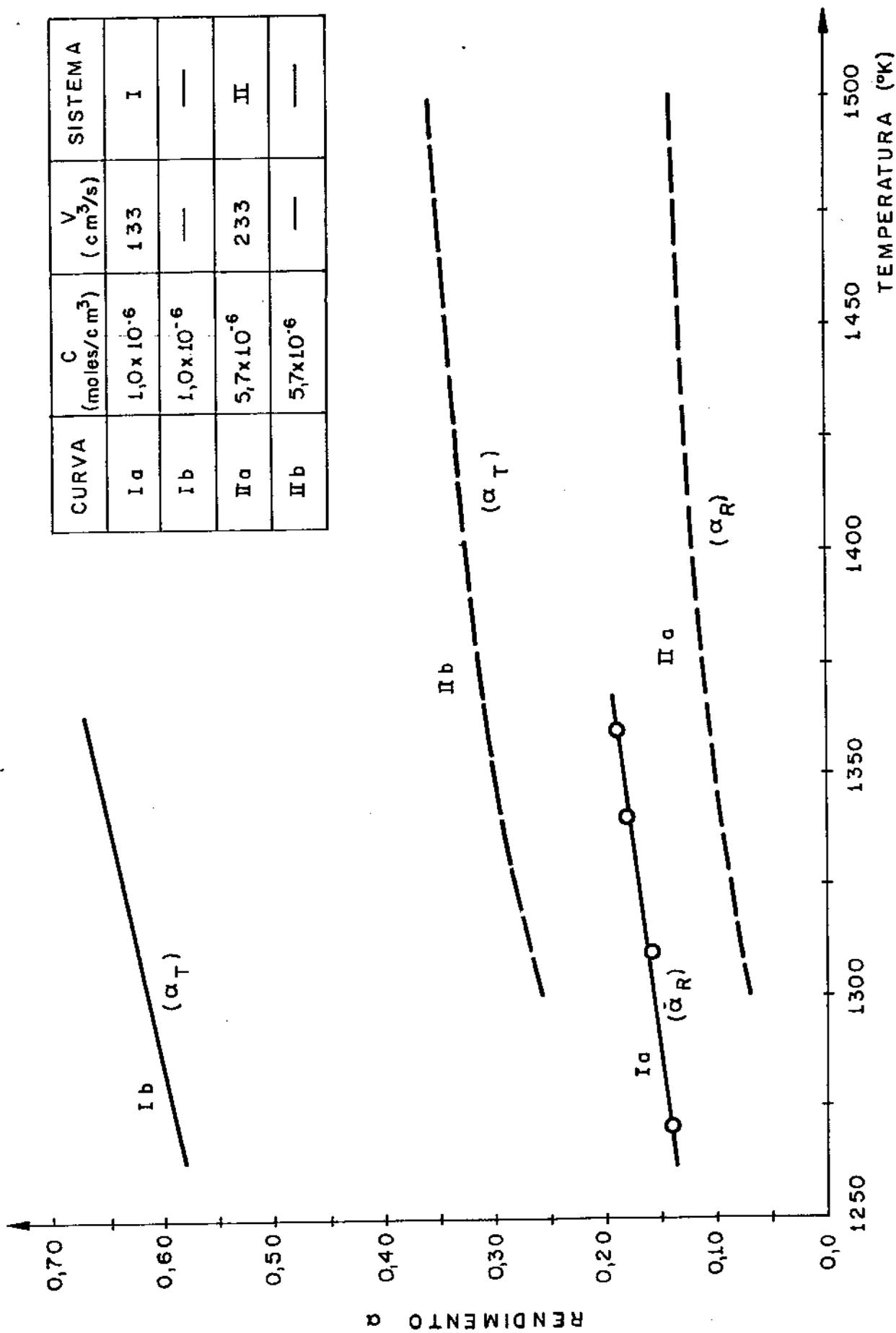


FIGURA V.3 - RESULTADOS COMPARATIVOS DA VARIACÃO DO RENDIMENTO DA REACÇÃO COM A TEMPERATURA.

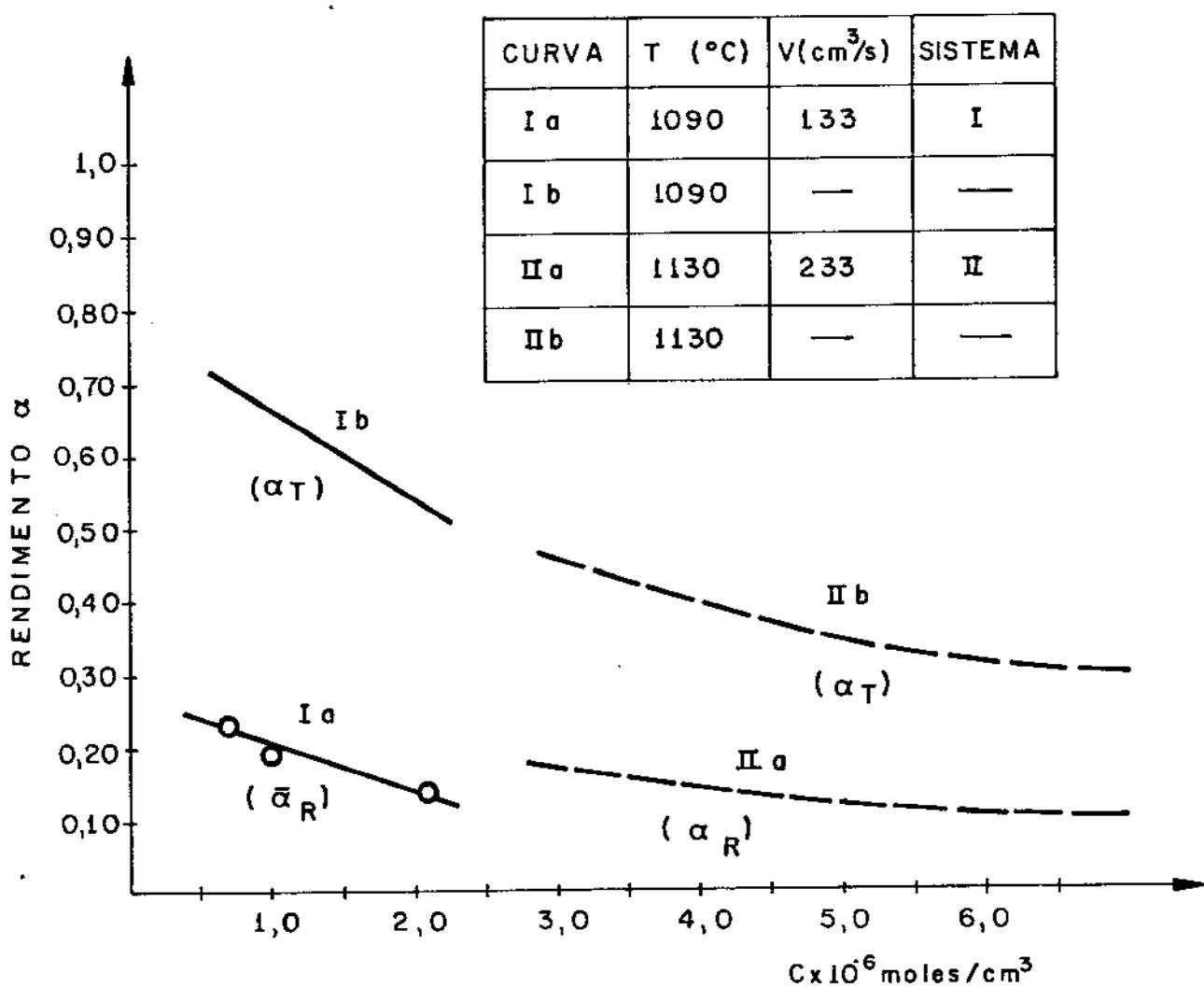
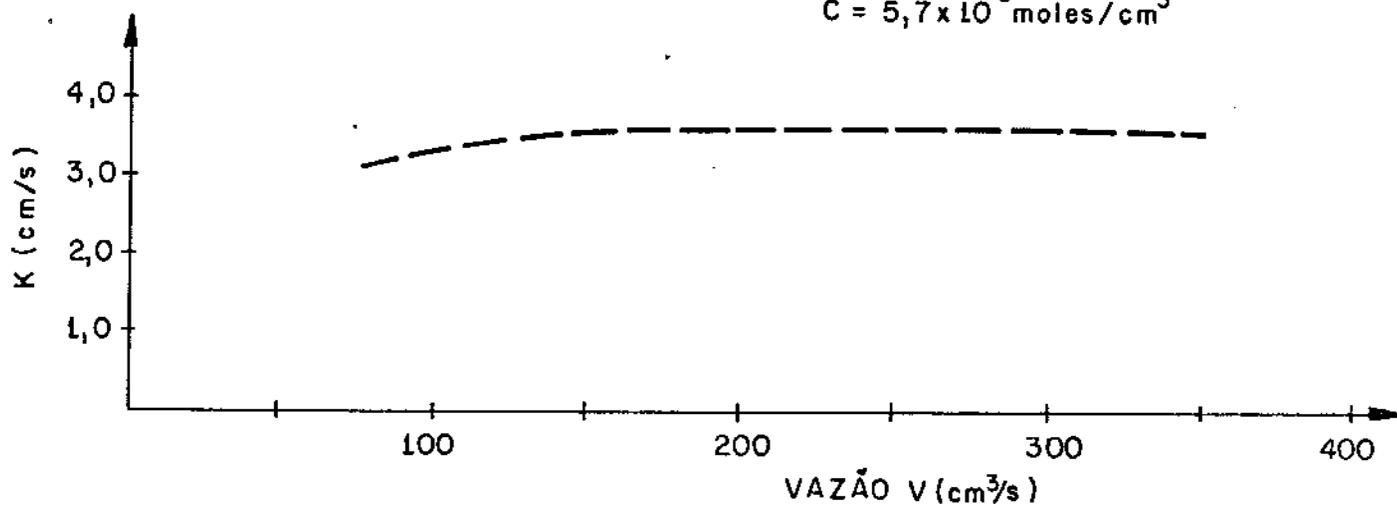


FIGURA V.4 - RESULTADOS COMPARATIVOS DA VARIACÃO DO RENDIMENTO DA REACÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROSILANO.

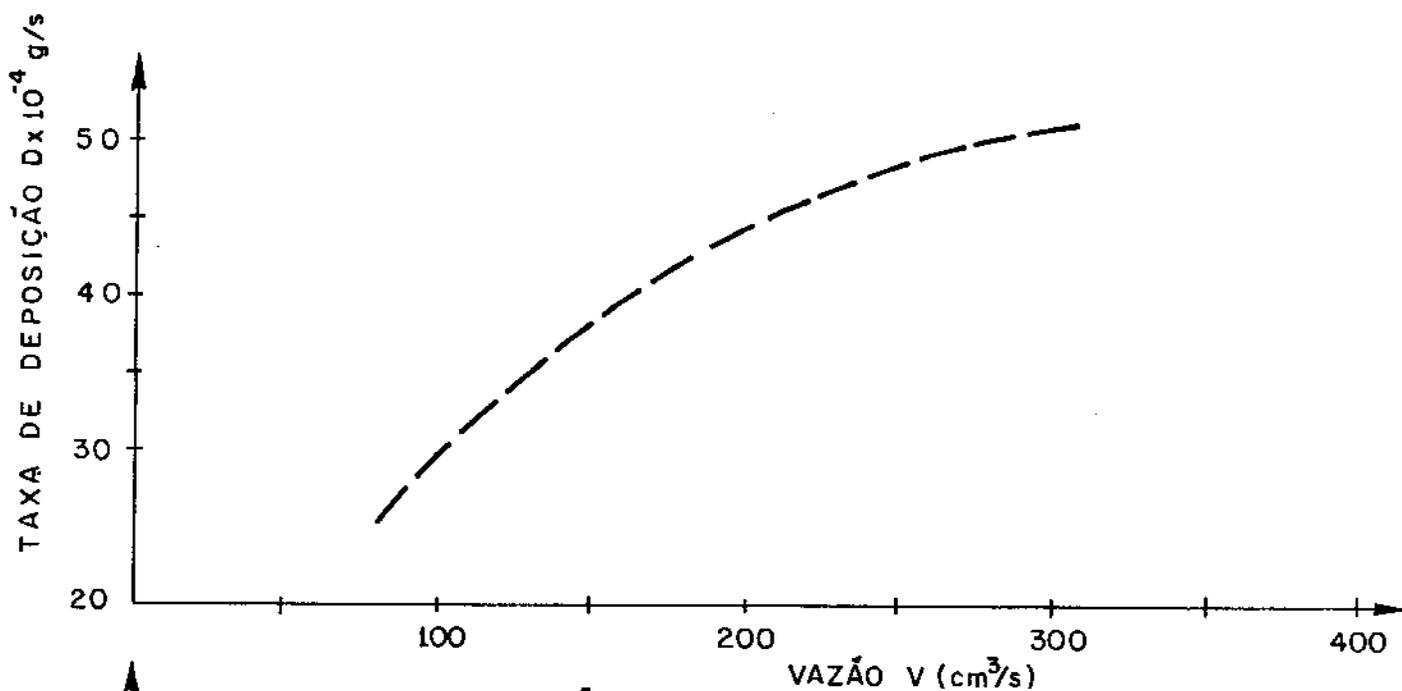
SISTEMA II

T = 1130°C

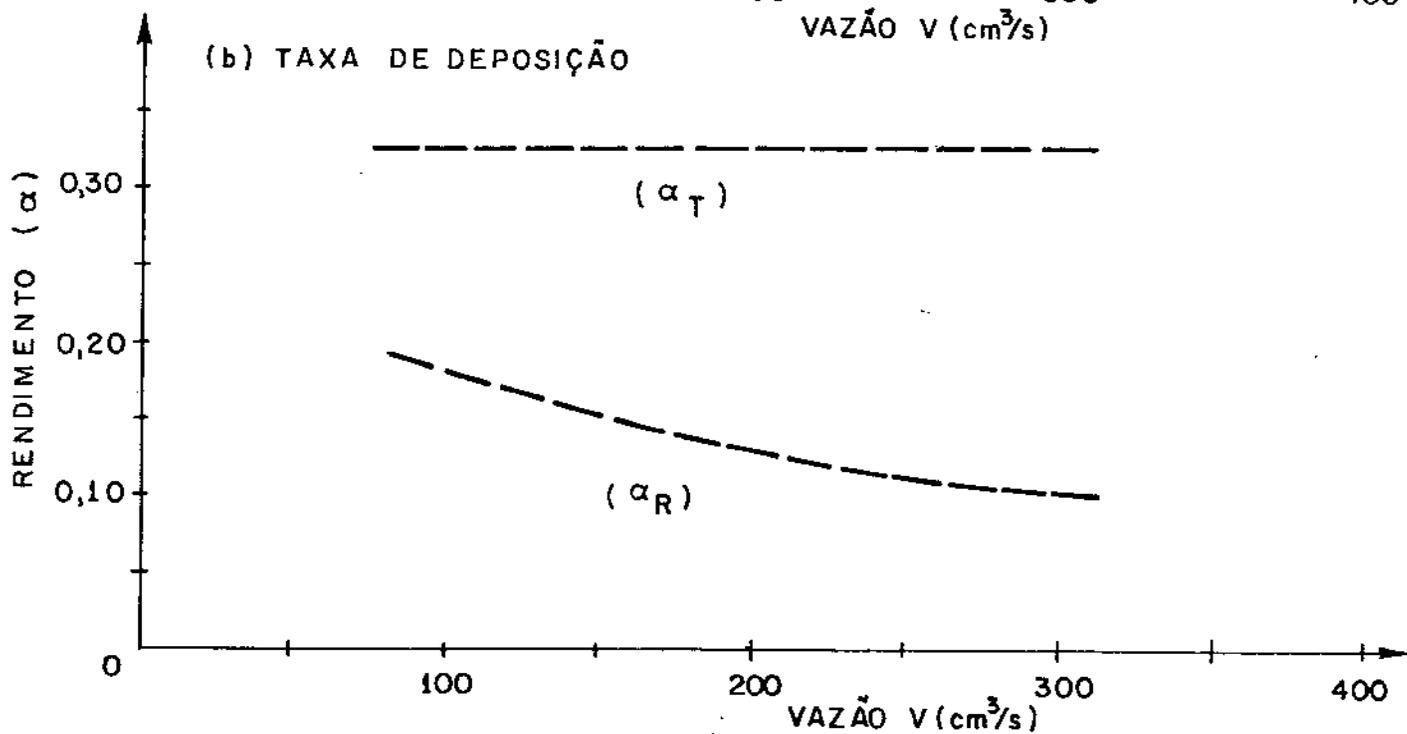
C = 5,7 x 10⁻⁶ moles/cm³



(a) COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA



(b) TAXA DE DEPOSIÇÃO



(c) RENDIMENTO DA REAÇÃO

FIGURA V.5 - INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE GASES NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO |56|.

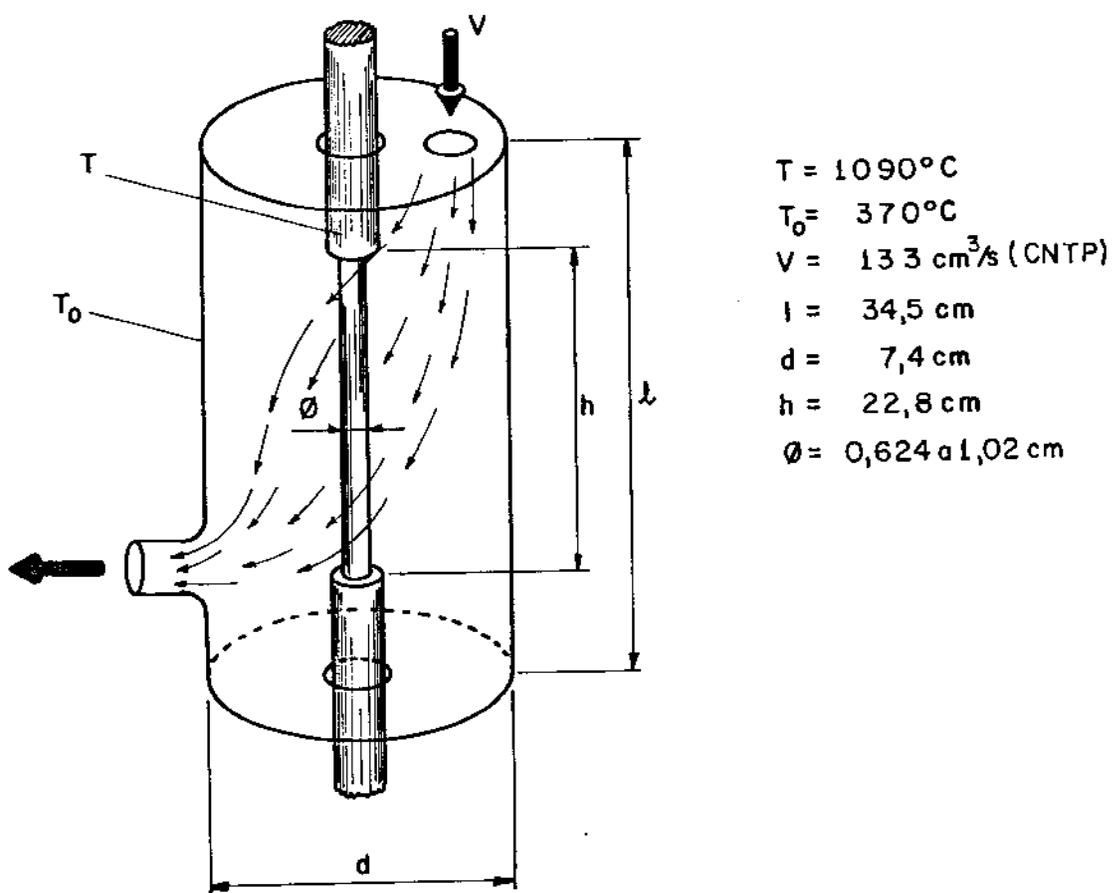


FIGURA V.6 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO DO REATOR.

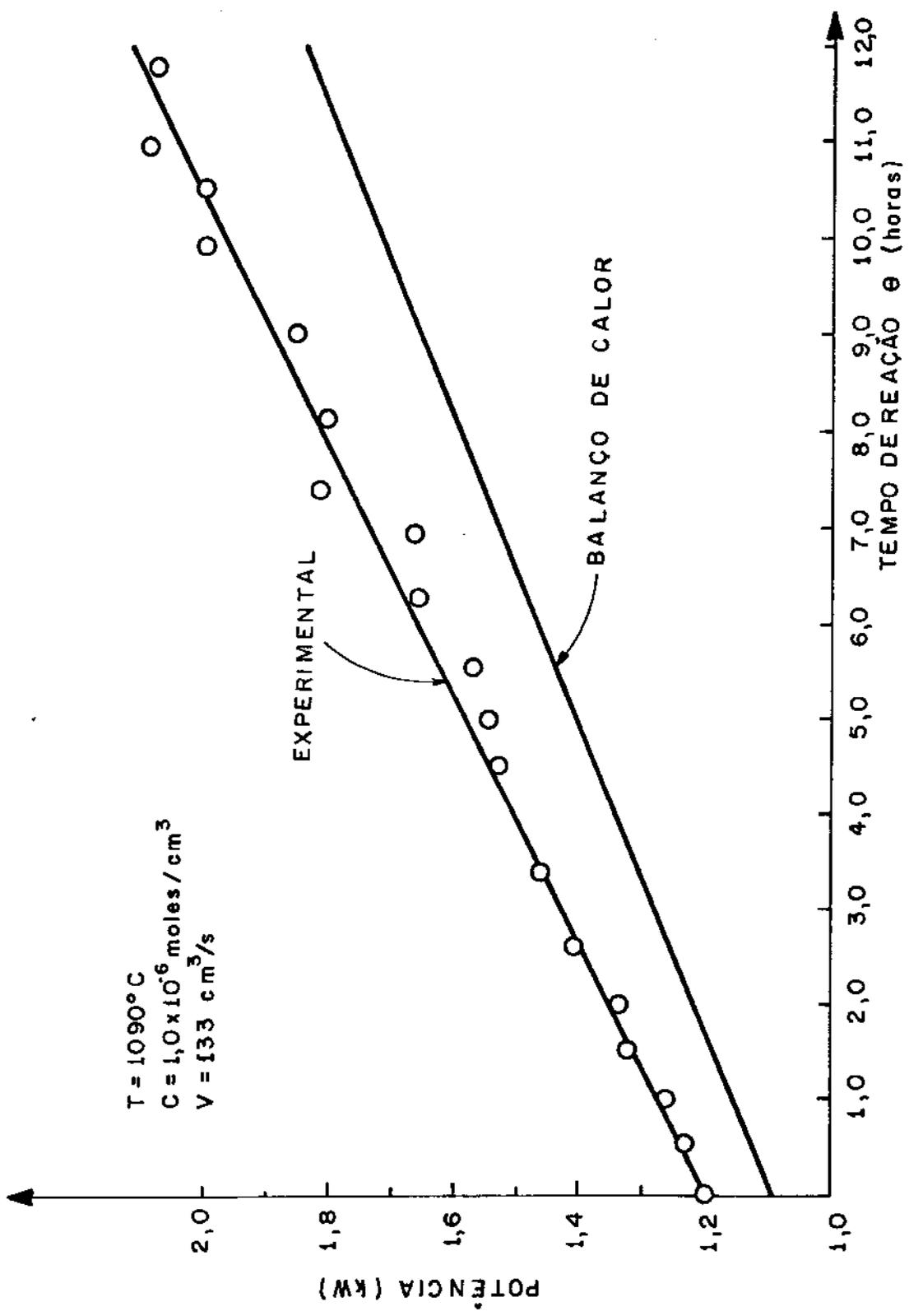


FIGURA V.7 - COMPARAÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA DETERMINADO EXPERIMENTALMENTE COM A ESTIMATIVA ATRAVÉS DO BALANÇO DE CALOR EFETUADO.

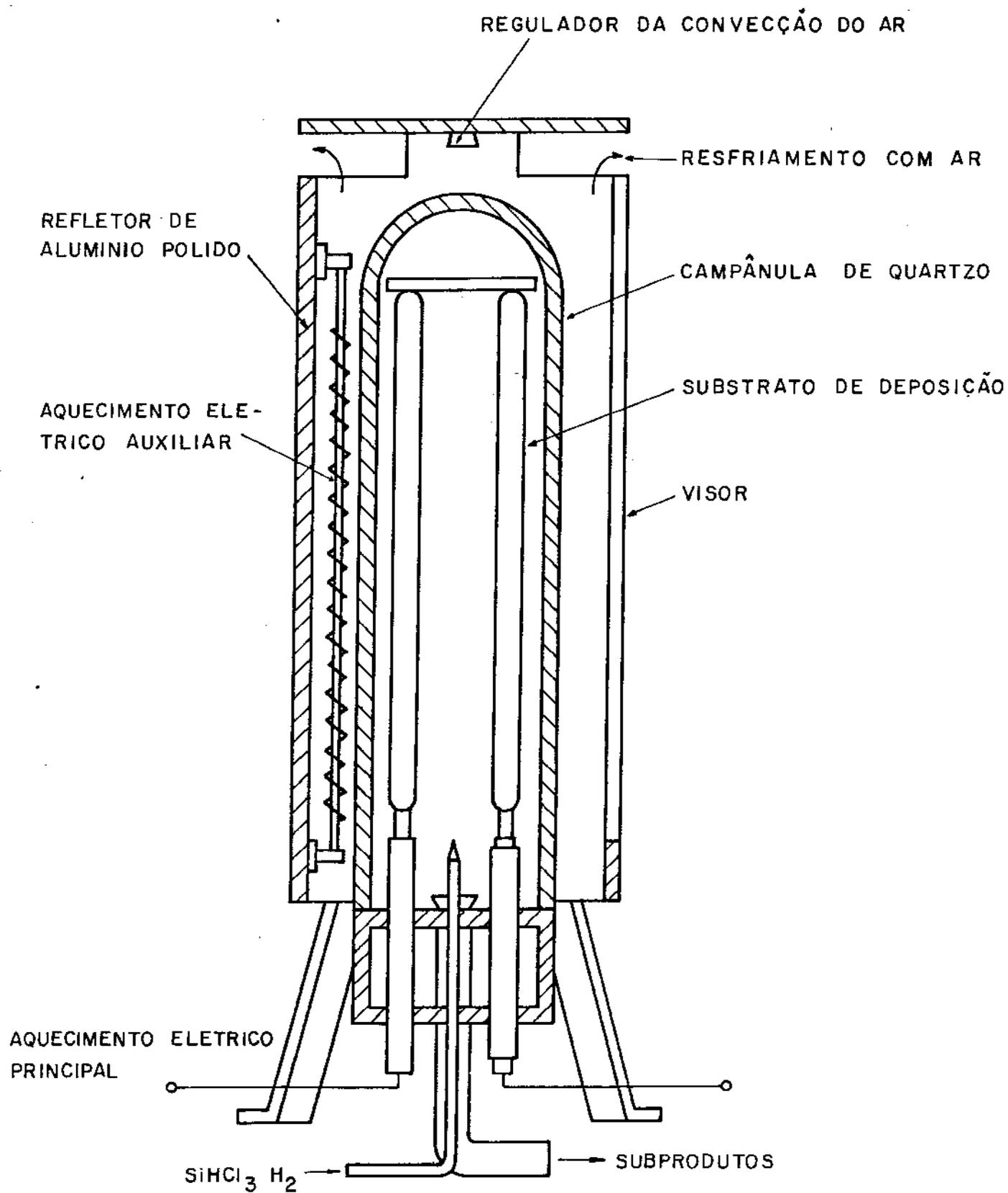
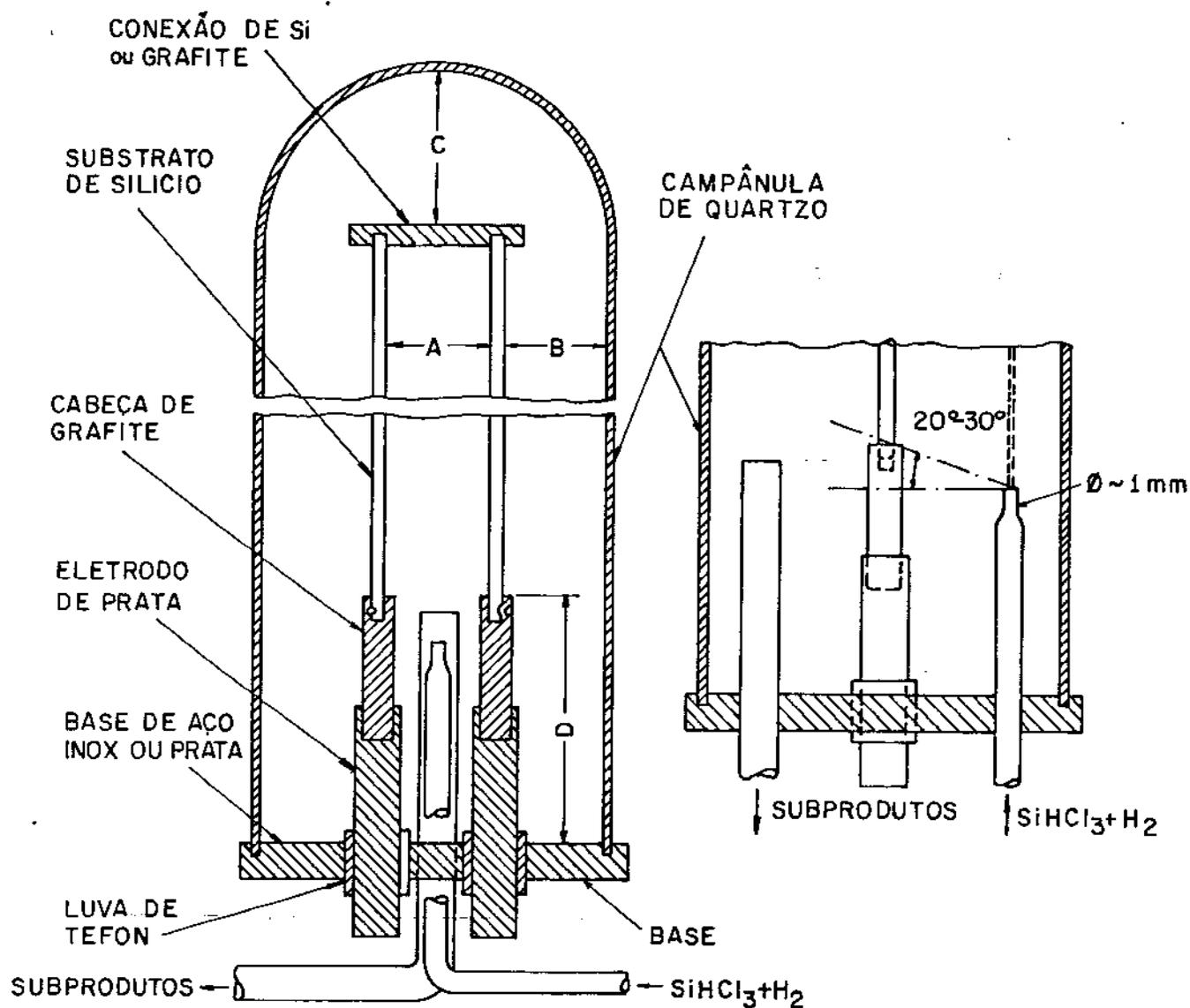


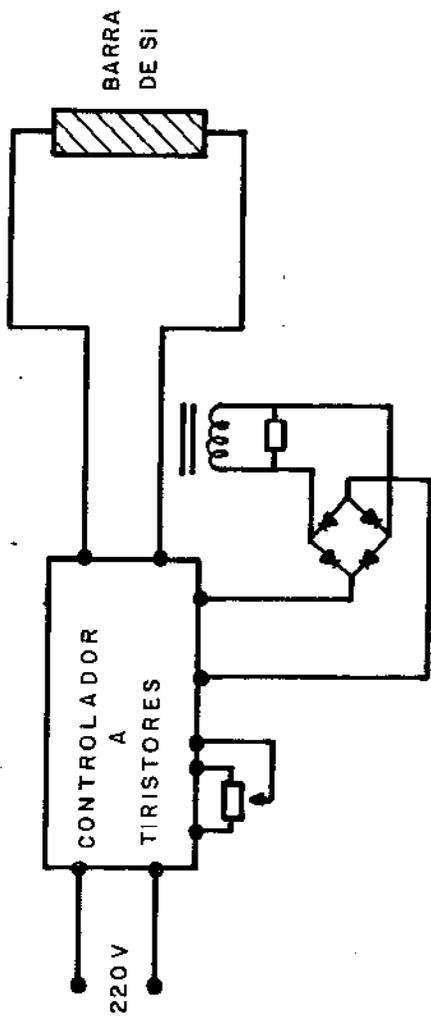
FIGURA V.8 - SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DO CALOR DISSIPADO POR RADIÇÃO DURANTE O PROCESSO DE DEPOSICÃO [71].



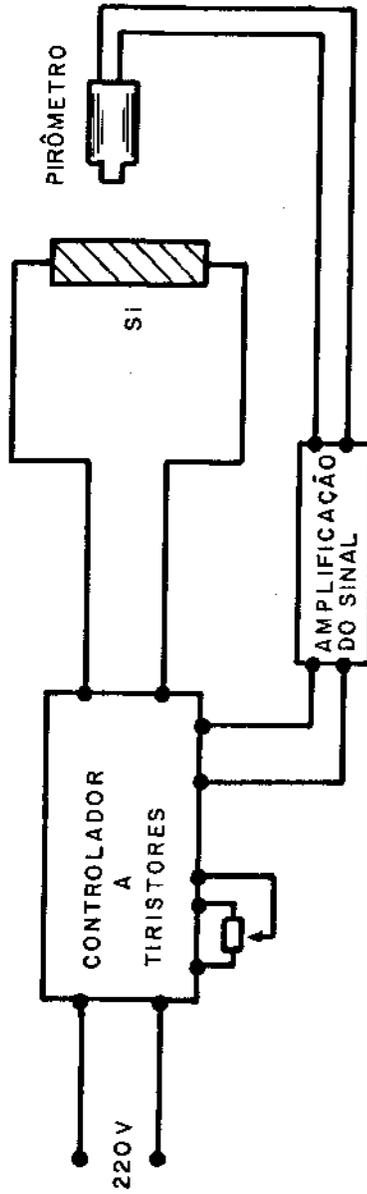
EXEMPLO:
MEDIDAS PARA SUBSTRATOS
COM COMPRIMENTO DE 450 mm

- A ≥ 40 mm
- B ≥ 25 mm
- C ≥ 100 mm
- D ≥ 100 mm

FIGURA V.9 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DO REATOR DE CAMPÂNULA |73|.



A - CONTROLE AUTOMÁTICO DE CORRENTE



B - CONTROLE AUTOMÁTICO DE TEMPERATURA

FIGURA V.10 - PROPOSIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM SUBSISTEMA AUTOMÁTICO DE CONTROLE DE TEMPERATURA DO SUBSTRATO DE DEPOSIÇÃO.

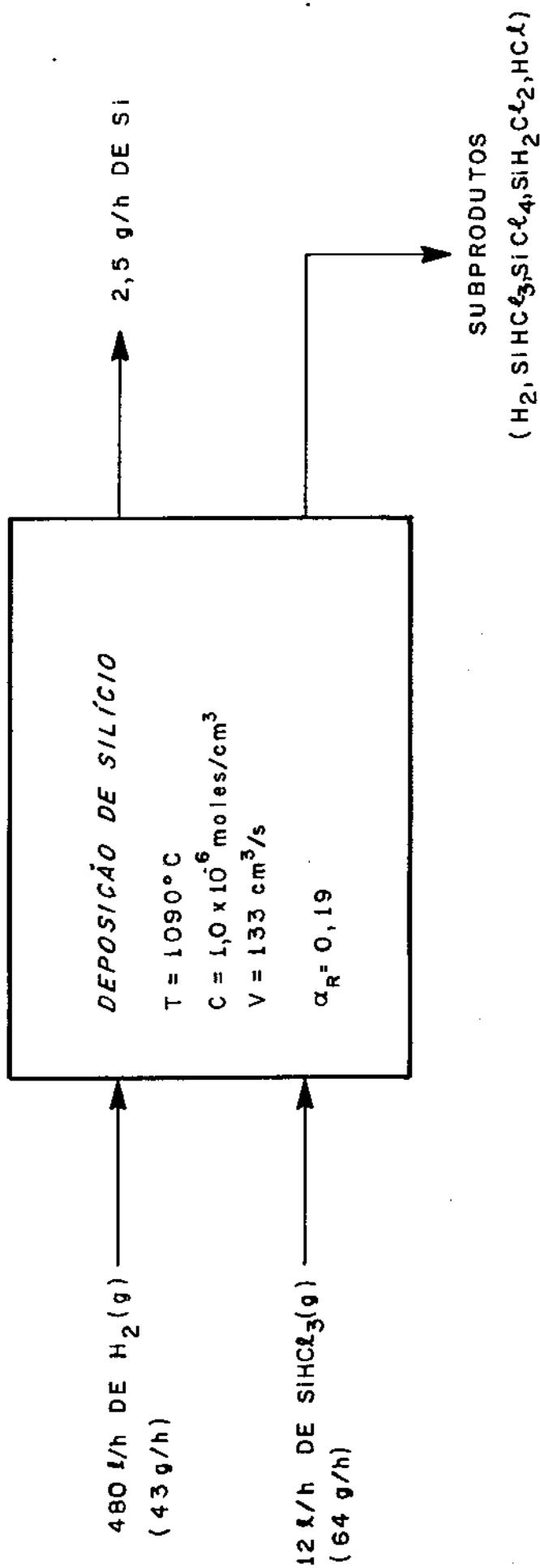


FIGURA V.11 - BALANÇO DE CARGA PARA CONDIÇÕES REPRESENTATIVAS DO PROCESSAMENTO EFETUADO.

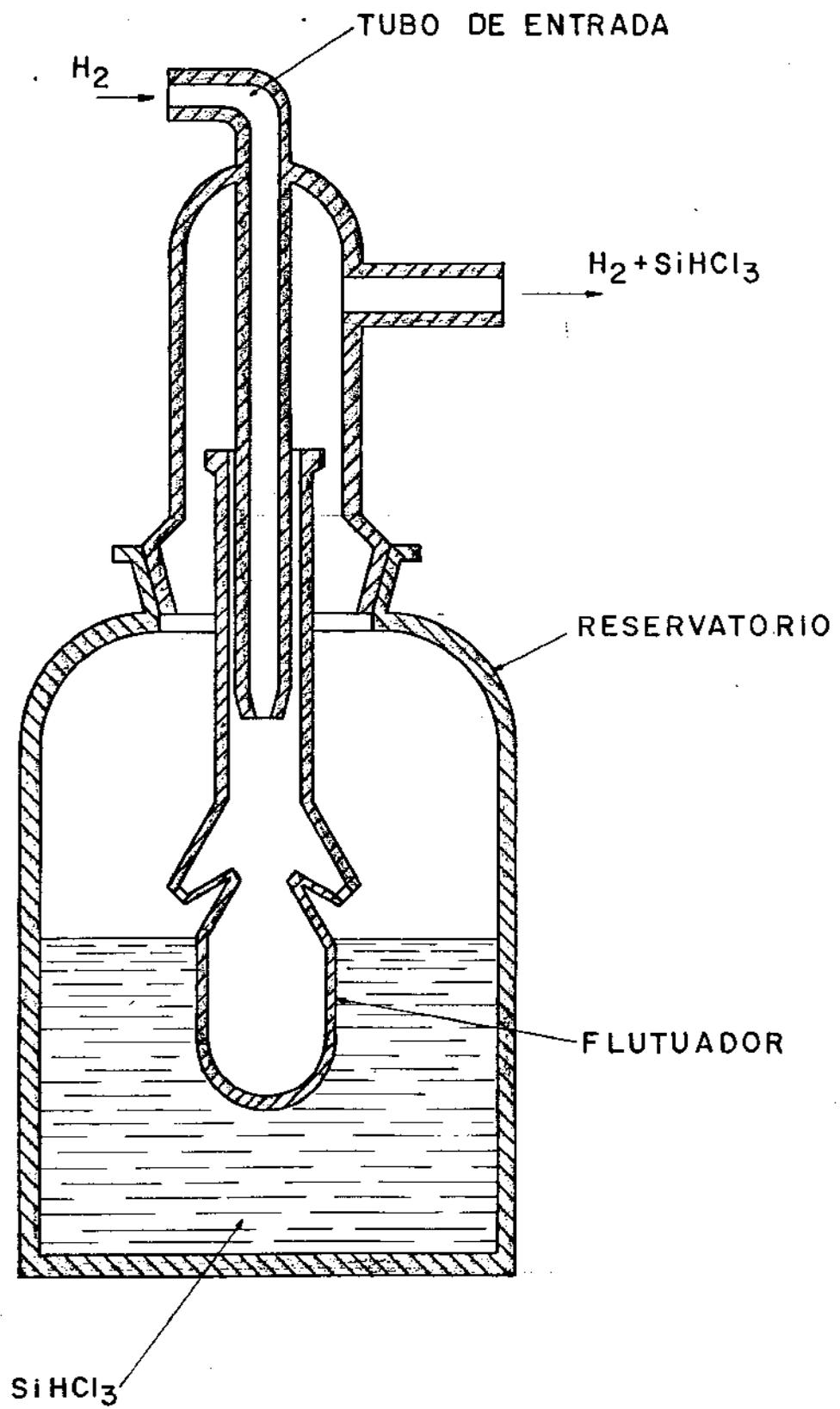


FIGURA V.12 - CONFIGURAÇÃO DO SATURADOR PARA O CONTROLE DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA $SiHCl_3 + H_2$ [76].

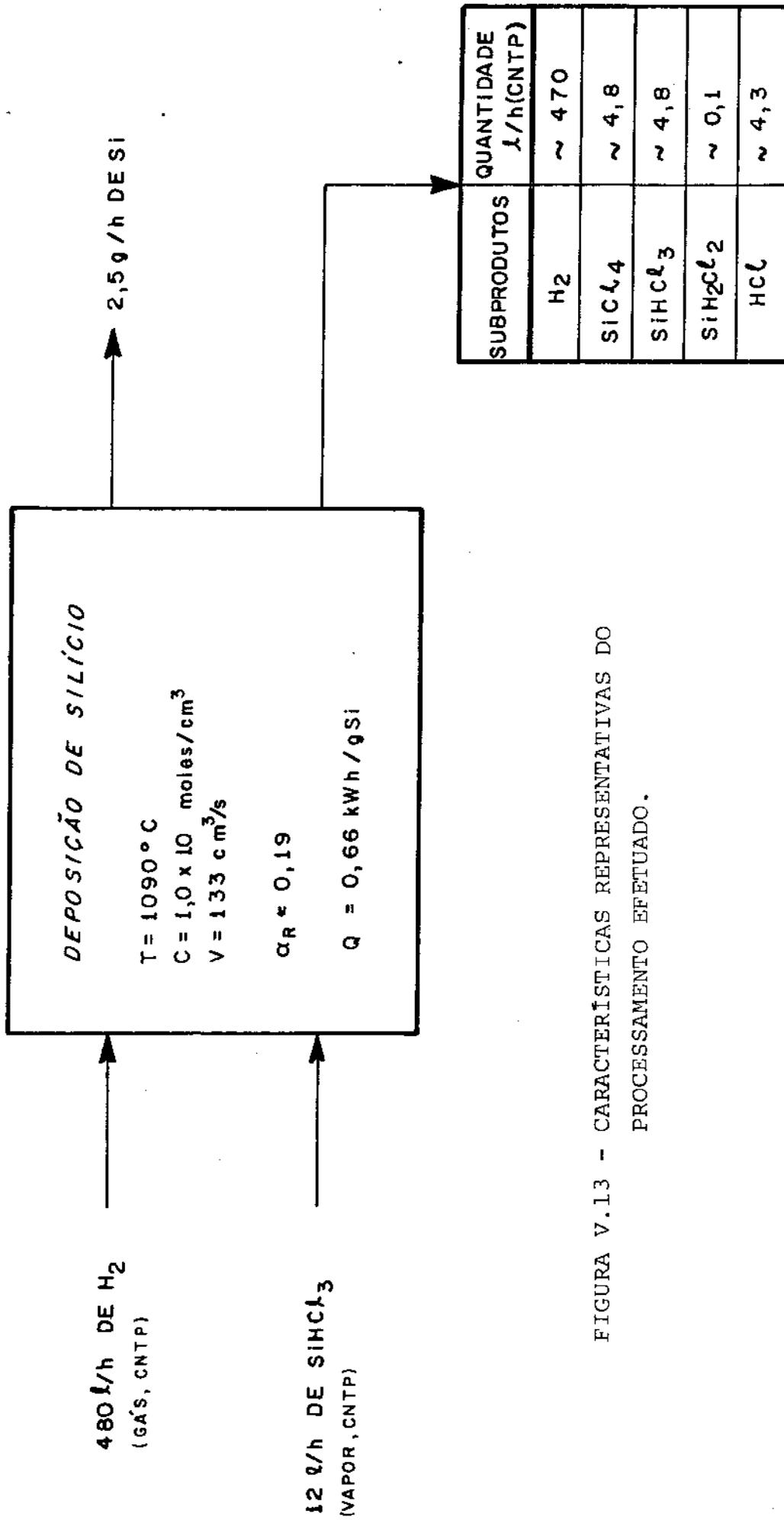


FIGURA V.13 - CARACTERÍSTICAS REPRESENTATIVAS DO PROCESSAMENTO EFETUADO.

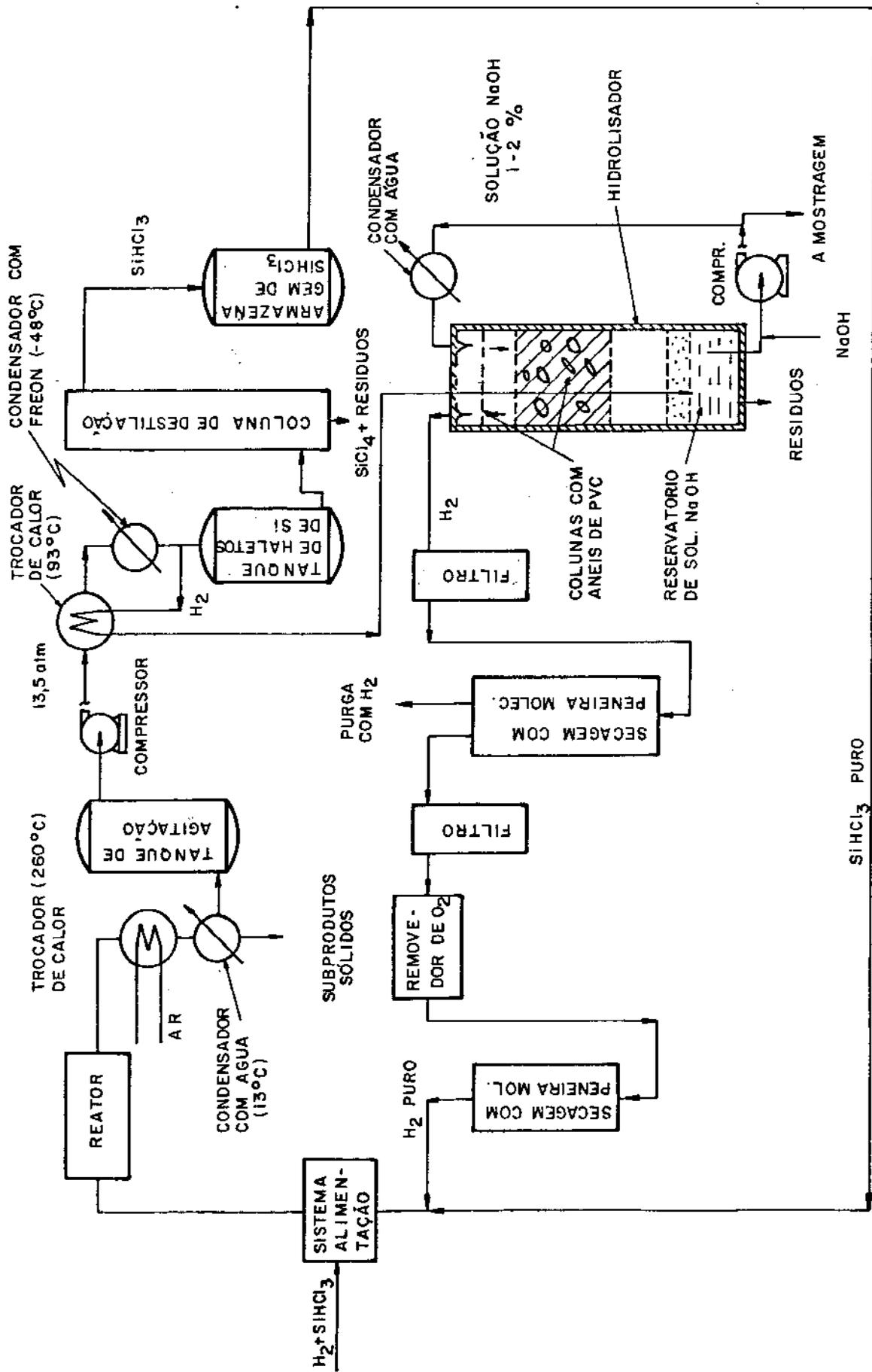


FIGURA V.14 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DOS SUBPRODUTOS NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO [77].

CAPÍTULO VICONCLUSÕES

Os resultados obtidos e discutidos no presente trabalho permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- a) Para valores representativos das condições operacionais empregadas, quais sejam a temperatura de reação de 1090°C, alimentação de triclorosilane de $1,0 \times 10^{-6}$ moles/cm³ e vazão de hidrogênio de 133 cm³/s, com o crescimento no diâmetro do substrato entre 0,616 cm e 1,02 cm o sistema experimental desenvolvido permitiu a deposição de silício segundo os seguintes parâmetros característicos:

TAXA DE DEPOSIÇÃO: $7,0 \times 10^{-4}$ g de Si/seg. (2,5 g/h)

RENDIMENTO : 0,19 (19%)

TAXA DE CONSUMO DE ENERGIA: 0,66 kWh/g de Si

RESISTIVIDADE DO SILÍCIO PRODUZIDO: 1,9 ohm.cm (tipo p)

- b) Os modelos utilizados para a análise da cinética de reação mostraram-se bastante apropriados na correlação de influências das variáveis sobre os parâmetros de deposição, o que evidencia a importância desta análise para a otimização do processo. As energias de ativação encontradas para o processo (12-16 kcal/mol de Si) caracterizam o fator de controle do processo como sendo o transporte de massa nas proximidades do substrato, o que mostra a validade das condições de contorno assumidas.
- c) A análise do balanço de calor por aproximações geométricas e com base em estimativas de propriedades permitiu a previsão do consumo de energia durante a reação, caracterizando a dissipação por radiação como o fator preponderante nas perdas de calor, enquanto que a própria reação consumiu uma taxa desprezível de energia. Sempre que este tipo de análise for possível, pode-se estabelecer alternativas para a redução da taxa de consumo de energia pelo sistema. Na deposição de Silício, espera-se máxima eficiência energética da ordem de 0,44 kWh/g_{Si}, que pode ser comparada com o resultado deste trabalho (0,66 kWh/g_{Si}).

- d) A resistividade elétrica do Silício produzido (1,9 ohm.cm) indica uma pureza muito superior à do Silício metalúrgico (~ 0,05 ohm.cm). Para a obtenção de níveis de pureza ainda maiores no processo de deposição (resistividade do Silício da ordem de 100 ohm.cm ou mais), deve-se utilizar equipamentos construídos com materiais de elevada qualidade (quartzo, aço inoxidável e teflon) além de se empregar matérias primas altamente purificadas.
- e) Este trabalho apresenta a viabilidade de se desenvolver o processo de deposição de Silício com elevada pureza, contribuindo para a elaboração do ante-projeto de uma planta piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PRATES DE CAMPOS Fº, M. - No Grau Eletrônico, a Base Estratégica dos Componentes, Dados e Idéias, vol. 3, nº 6, pp.24-32, 1978.
- [2] BEYEN, W.J. & CECIL, O.B. - Silicon Material Requeriments for Future Device Technology, Semiconductor Silicon 1973, Princeton, Eletrochemical Society, pp.1-16, 1973.
- [3] SPENKE, E. - History and Future Needs in Silicon Technology, Semiconductor Silicon 1969, New York, Eletrochemical Society, pp.1-33, 1969.
- [4] BILLIG, E. & GASSON, D.B. - The Preparation of Single Crystal Ingots of Silicon by Pulling Technique, Journal of Scientific Instruments, vol. 35, pp.360-365, oct. 1958.
- [5] KECK, D.H.; HORN, W.V.; SOLED, J. & MAC DONALD, A. - Floating Zone Recrystallization of Silicon, Review of Scientific Instruments, vol. 25, nº 4, pp.331-334, april 1954.
- [6] LYON, D.W.; OLSON, C.M. & LEWIS, E.D. - Preparation of Hyper Pure Silicon, Journal of the Eletrochemical Society, vol. 96, pp.359-363, 1949.
- [7] VAN DER LINDEN, P.C. & DE JONGE, J. - The Preparation of Pure Silicon, Recueil, vol. 78, pp.962-966, 1959.
- [8] MEI, L. - Curso de Materiais de Grau Eletrônico, Campinas, UNICAMP/DEM/FEC, 1978.
- [9] KIRK, D.E. & OTHMER, D.F. - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience, vol. 18, 1968.
- [10] HUNT, L.P. - Low Cost, Low Energy Process for Producing Silicon, Semiconductor Silicon, 1977, Princeton, Eletrochemical Society, pp.803-819, 1977.

- [11] HUNTER, L.P. - Handbook of Semiconductor Electronics, New York, Mc Graw Hill, 1970.
- [12] RUNYAN, W.R. - Silicon Semiconductor Technology, New York, Mc Graw Hill, 1965.
- [13] HERRMANN, H.; HERZER, H. & SIRTIL, E. - Modern Silicon Technology, Advances in Solid State Physics (Festkörperprobleme XV), pp.279-315, 1975.
- [14] FAIRCHILD, W.T. - Electric Furnace Manufacture of Silicon Metal, Journal of Metals, pp.55-58, 1970.
- [15] NYLANDER, R. - Nomographs for the Control and Analyses of Furnace Operations, Journal of Metals, pp.65-70, 1971.
- [16] L'ELABORATION du Silicium au Four Électrique, Journal du Four Électrique, pp.225-228, 1971.
- [17] SITTING, M. - Silicon, Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, 1969.
- [18] SIRTIL, E. - Facts and Trends in Silicon Material Processing, Semiconductor Silicon 1977, Princeton, Electrochemical Society, pp.4-17, 1977.
- [19] YAWS, C.L.; MILLER Jr., J.W.; LUTWACK, R. & HSU, G. - Polysilicon Production: Cost Analysis of Conventional Process, Solid State Technology, pp.63-67, jan. 1979.
- [20] SHASKHOV, Y.M. - The Metallurgy of Semiconductors, trad. BRADLEY J.E.S., New York, Consultants Bureau, 1961.
- [21] HUNT, L.P. et al - Production of Solar Grade Silicon from Purified Metallurgical Silicon, Proceedings of the Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, IEEE Inc., pp.125-129, 1976.

- [22] BROWNING, M.F. et al - Evaluation of Selected Chemical Process for Production of Low Cost Silicon, Proceedings of the Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, IEEE Inc., pp.130-136, 1976.
- [23] BLOCHER, J.M. & BROWNING, M.F. - The Role of Chemical Vapor Deposition in the Production of High Purity Silicon, Proceedings of the Sixth International Conference on Chemical Vapor Deposition, New Jersey, Electrochemical Society, pp. 129-143, 1977.
- [24] RAVI, K.V. & WALD, F.V. - Solar Cell Material Preparation Technique, Semiconductor Silicon 1977, New York, pp.820-835, 1977.
- [25] RAVI, K.V. - The Growth of EFG Silicon Ribbons, Journal of Crystal Growth, vol.339, pp.1-16, 1977.
- [26] SIRTIL, E. - Incorporation Mechanisms of Point Defects During Preparation of Crystalline Semiconductors, Dow Corning Publishing N^o TR-56, Hemlock, Dow Corning, 1971.
- [27] ABE, T. & MURAYAMA, S. - Microdefects in Dislocation Free Single Crystalline Silicon, Denki Kagaku, 1970.
- [28] HARTMAN, D.K. & OSTAPROVICH, P.L. - Processing and Purification of Silicon for Semiconductor Use, Metal Progress, pp. 100-103, 1956.
- [29] THEUERER, H.C. - Purification of Silicon, Bell Laboratories Record, pp.327-330, 1955.
- [30] REUSCHEL, K. & KERSTING, A. - U.S. Patent 3.099.523, SITTIG M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.234-235, 1963.
- [31] SZEKELY, G. - Preparation of Pure Silicon by the Hydrogen Reduction of Silicon Tetraiodide, Journal of the Electrochemical Society, vol. 104, n^o 11, pp.663-667, 1957.

- [32] McCARTY, L.V. - Electrical Properties of High Purity Silicon Made from Silicon Tetraiodide, Journal of the Electrochemical Society, vol. 106, n° 12, pp.1036-1042, 1959.
- [33] HERRICK, C.S. & KRIEBLE, J.E. - High Purity Silicon from Iodide Process Pilot Plant, Journal of the Electrochemical Society, vol. 107, n° 2, pp.111-117, 1960.
- [34] LITTON, F.B. & ANDERSEN, H.C. - High Purity Silicon, Journal of the Electrochemical Society, vol. 101, n° 6, pp.287-292, 1954.
- [35] DAVIES, G.R. - Production and Properties of Very Pure Silicon and Germanium, Metallurgical Reviews, vol. 10, n° 38, pp. 173-221, 1965.
- [36] WILSON, J.M. - U.S. Patent 3.053.631, SITTING, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.143-145, 1969.
- [37] BUSH, E.L. - U.S. Patent 2.987.139, SITTING, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.145-147, 1969.
- [38] PALLISTER, T.K. - Silicon Tetrachloride Production, British Patent 815.276, 1959.
- [39] KAI, T.S. - A Method of Purifying Silane or Chlorinated Silanes, British Patent 893.495, 1962.
- [40] THEUERER, H.C. - Purification of Silicon Tetrachloride by Adsorption Techniques, Journal of the Electrochemical Society, vol. 107, n° 1, pp.29-32, 1960.
- [41] POHL, F.A. & HAUSKRECHT, T. - U.S. Patent 3.252.752, SITTING, M. ed. Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.151-153, 1969.

- [42] PAULS, G. - U.S. Patent 2.943.918, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.141-151, 1969.
- [43] DUDANI, P.G. & PLUST, H.G. - A Simplified Method for Preparation of Very Pure Siliconchloroform, Nature, pp.85-86 , 1962.
- [44] BOOTH, H.S. & STILLWELL, W. - Trichlorosilane, Journal of American Chemical Society, vol. 56, pp.1529-1530, 1934.
- [45] CHI-HONG, L. & WEI-JEN, C. - The Research of Semiconductor Silicon Production II, Materials Science, Taiwan, vol. 6, n^o 3, pp.125-133, 1974.
- [46] FINK, D.G. & MC KENZLE, A.A. - Electronics Engineer's Handbook, New York, Mc Graw Hill, 1975.
- [47] SEARCHING for High Purity Silicon, Chemical Week, pp.55-62 , jan. 1958.
- [48] CROSSMAN, L.D. & BACKER, J.A. - Polysilicon Technology, Semiconductor Silicon 1977, New York, Electrochemical Society, pp.1-15, 1977.
- [49] DIETZE, W.; HUNT, L.P. & SAWYER, D.H. - The Preparation and Properties of CVD Silicon Tubes and Boats for Semiconductor Device Technology, Journal of the Electrochemical Society, vol. 121, n^o 8, pp.1112-1115, 1974.
- [50] LEVER, R.F. - The Equilibrium Behaviour of the Silicon-Hydrogen-Chlorine System, IBM Journal of Research and Development, pp.460-465, 1964.
- [51] HUNT, L.P. & SIRTIL, E. - A Through Thermodynamic Evaluation of the Silicon-Hydrogen-Chlorine System, Journal of the Electrochemical Society, vol. 119, n^o 12, pp.1741-1745 , 1972.

- [52] HUNT, L.P. - Feasible Reactions for the Synthesis of Silicon as Determined by a Thermodynamic and Economic Screening Process, Proceedings of the Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, IEEE Inc., vol. 11, pp. 259-269, 1976.
- [53] SIRTIL, E. - Thermodynamics and Silicon Vapor Deposition, Semiconductor Silicon 1969, New York, Electrochemical Society, pp.56-73, 1969.
- [54] BRADSHAW, S.E. - The Kinetics of Epitaxial Silicon Deposition by the Hydrogen Reduction of Chlorosilanes, International Journal of Electronics, vol. 21, n^o 3, pp.205-227, 1966.
- [55] SEDGWICK, T.O. - Analysis of the Hydrogen Reduction of Silicon Tetrachloride Process on a Basis of a Quasi-Equilibrium Model, Journal of the Electrochemical Society, vol. 111, n^o 12, pp.1381-1383, 1964.
- [56] LASKAFELD, D. & ROSNOV, T. - Kinetics of Deposition of Semi-crystalline Silicon from a Mixture of Trichlorosilane and Hydrogen, International Chemical Engineering, vol. 9, n^o 3, pp.440-447, 1969.
- [57] BAWA, M.S.; GOODMAN, R.C. & TRUITT, J.K. - Kinetics and Mechanism of Deposition of Silicon by Reduction of Chlorosilanes with Hydrogen, Proceedings of the Fourth Conference on Chemical Vapor Deposition, Princeton, Electrochemical Society, pp.63-73, 1973.
- [58] SIRTIL, E.; HUNT, L.P. & SAWYER, D.H. - High Temperature Reactions in the Silicon-Hydrogen-Chlorine System, Journal of the Electrochemical Society, vol. 121, n^o 7, pp.919-925, 1974.
- [59] POWELL, C.F.; OXLEY, J.H. & BLOCHER Jr., J.M. - Vapor Deposition, New York, John Wiley, 1967.

- [60] BRYANT, W.A. - Review on the Fundamentals of Chemical Vapor Deposition, Journal of Materials Science, nº 12, pp. 1285-1306, 1977.
- [61] PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. - Chemical Engineering's Handbook, New York, Mc Graw Hill, 1973.
- [62] REID, R.C. & SHERWOOD, T.K. - The Properties of Gases and Liquids, Mc Graw Hill, 1966.
- [63] ROSENOVIST, T. - Principles of Extractive Metallurgy, New York, Mc Graw Hill, 1974.
- [64] KREITH, F. - Princípios da Transmissão de Calor, trad. SILVA, R.M. , São Paulo, Edgard Blücher, 1969.
- [65] LEEDS & NORTHRUP, Catalog for 8627 Serie Pyrometers, North Wales, USA.
- [66] MOYER, K.H. - Measuring Density of p/m Materials with Improved Precision, The International Journal of Powder Metallurgy, vol. 15, nº 1, 1979.
- [67] ASTM - Standard Method of Test for Crystallographic Perfection of Silicon by Preferential Etch Techniques, Annual Book of ASTM Standards, ASTM F 47-70, pp.222-232, 1974.
- [68] ASTM - Standard Methods of Test for Resistivity of Semiconductor Materials, Annual Book of ASTM Standards, ASTM F 43-74, pp.206-211, 1974.
- [69] LYON, D.W. & FIELD, J.E. - Silicon, HAMBEL, C.A. ed. - Rare Metals Handbook, New York Reinhold Pub. Co., 1967.
- [70] HUNT, L.P. - Total Energy Use in the Production of Silicon Solar Cells from Raw Materials to Finished Product, Proceedings of the Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, IEEE Inc., 1976.

- [71] GUTSCHE, H. - U.S. Patent 3.042.494, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.225-228, 1969.
- [72] BALDREY, J.A. - U.S. Patent 3.139.363, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, p.219, 1969.
- [73] CHU, T.L. & LONGINI, R.L. - U.S. Patent 3.058.812, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.190-195, 1969.
- [74] ADCOCK, W.A. & SANGSTER, R.C. - U.S. Patent 3.020.128, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.208-215.
- [75] MATHESON GAS PRODUCTS - Catalog n° 30, New Jersey, Matheson Gas Products, 1975.
- [76] KERSTING, A. - U.S. Patent 3.068.078, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.220-221, 1969.
- [77] SHORT, J.P. & FISCHER, J.L. - U.S. Patent 3.091.517, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.215-219, 1969.
- [78] SIRTL, E. - U.S. Patent 3.328.199, SITTIG, M. ed. - Pure Chemical Elements for Semiconductors, New Jersey, Noyes Development, pp.252-254, 1969.
- [79] ASTM - Tentative Recommended Practices for Infrared Absorption Analysis of Impurities in Single Crystal Semiconductor Materials, Annual Book of ASTM Standards, ASTM F120-70T, pp. 486-499, 1970.
- [80] ASTM - Tentative Method of Test for Interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by Infrared Absorption, Annual Book of ASTM Standard, ASTM F121-70T, pp.500-502, 1970.

- [81] ASTM - Standard Method of Test for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption, Annual Book of ASTM Standards, ASTM F123-74, pp.505-506, 1974.
- [82] BAKER, J.A. - Determination of Parts per Billion of Oxygen in Silicon, Solid-State Electronics, vol. 13, pp.1431-1434 , 1970.
- [83] KAISER, W. & KECK, P.H. - Oxygen Content of Silicon Single Crystal, Journal of Applied Physics, vol. 28, nº 8, pp. 882-887, 1957.
- [84] WACKER CHEMITRONIC - The analysis of Carbon Content in Semiconductor Silicon, Wacker Chemitronic Technical Information, Burghausen, Alemanha, 1977.
- [85] WACKER CHEMITRONIC - Chlorosilanes, Wacker Chemitronic Technical Information, Burghausen, Alemanha, 1977.
- [86] DWIGHT, E.G. ed. - American Institute of Physics Handbook, New York, Mc Graw Hill, 1972.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Pela análise dos resultados deste trabalho, pode-se salientar as seguintes linhas de pesquisa que se apresentam importantes na área de produção de Silício puro:

- a) Desenvolvimento do processo de deposição de Silício a partir de triclorosilano em escala piloto, utilizando-se um sistema com capacidade para 1000 g de Si e corridas da ordem de 100 horas, obtendo-se taxas de deposição de 10 g/hora, rendimento de ~ 20% e consumo de energia de 0,4 Kwh/g(*).
- b) Desenvolvimento de equipamentos envolvidos na alimentação de reagentes, confecção de reatores, recuperação e reciclagem de subprodutos e aquecimento automático do reator de deposição de Silício. Os equipamentos em contato com reagentes e produtos devem ser construídos em quartzo, aço inoxidável e teflon para permitir a produção de Silício de grau eletrônico com resistividades da ordem de 100 ohm.cm ou maiores(*).
- c) Pesquisa dos métodos de análise do Silício produzido, salientando-se a preparação de monocristais por fusão zonal combinada com as medidas de propriedades elétricas, como resistividade elétrica e tipo de portadores majoritários, além de métodos de absorção do infravermelho(**).
- d) Desenvolvimento dos processos de produção e purificação de triclorosilano(**).
- e) Desenvolvimento do processo de produção de barras de Silício delgadas (com diâmetros entre 0,4 - 0,6 cm) com elevada pureza para serem utilizadas como substratos iniciais de deposição(**).

(*) Estas linhas de pesquisa constituem-se de futuros desenvolvimentos dentro do projeto MGE-TELEBRÁS/UNICAMP.

(**) Estas linhas de pesquisa já se encontram em andamento no projeto MGE-TELEBRÁS/UNICAMP.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS COMPONENTES DO SISTEMA SI-CL-H [51].

| SUBSTÂNCIA | ENTALPIA ΔH°_{f298} (Kcal/mol) | ENTROPIA S°_{298} (cal/OK mol) | CALOR ESPECÍFICO | | |
|--------------------------------------|---|---|---|----------------------|---------------------|
| | | | $C^{\circ}_p = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2}$ (cal/OK mol) | | |
| | | | A | B x 10 ⁻³ | C x 10 ⁵ |
| Cl ₂ (g) | 0,0 | 53,29 | 8,85 | 0,16 | -0,68 |
| Cl (g) | 29,1 | 39,46 | 5,53 | -0,16 | -0,23 |
| HCl (g) | -22,0 | 44,65 | 6,27 | 1,24 | 0,30 |
| H ₂ (g) | 0,0 | 31,21 | 6,52 | 0,78 | 0,12 |
| Si (g) | 107,7 | 40,12 | 4,82 | 0,18 | 0,42 |
| Si (s) | 0,0 | 4,50 | 5,70 | 0,70 | -1,04 |
| SiH ₄ (g) | 7,3 | 48,87 | 15,38 | 4,88 | -6,35 |
| SiH ₃ Cl (g) | -34,0 | 59,85 | 14,13 | 7,65 | -3,82 |
| SiH ₂ Cl ₂ (g) | -75,0 | 68,47 | 20,34 | 2,58 | -5,86 |
| SiHCl ₃ (g) | -116,9 | 74,85 | 22,79 | 1,43 | -4,76 |
| SiCl ₄ (g) | -156,7 | 79,01 | 25,39 | 0,23 | -3,51 |
| SiCl ₃ (g) | -78,0 | 74,42 | 19,60 | 0,14 | -2,44 |
| SiCl ₂ (g) | -38,2 | 67,4 | 13,62 | 0,22 | -1,26 |
| SiCl (g) | 45,7 | 56,82 | 8,89 | 0,12 | -0,34 |
| Si ₂ Cl ₆ (g) | -236,0 | 101,0 | 42,15 | 1,03 | -8,46 |

APÊNDICE 2

PROPRIEDADES CRÍTICAS E PESOS MOLECULARES DOS COMPOSTOS
GASOSOS DO SISTEMA Si-Cl-H [86] .

| COMPOSTO | TEMPERATURA CRÍTICA T_c (OK) | VOLUME CRÍTICO V_c (cm ³ /mol) | PESO MOLECULAR M |
|----------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------|
| HCl | 324,7 | 81 | 36,46 |
| H ₂ | 33,24 | 64,99 | 2,016 |
| SiCl ₄ | 506,8 | 291 | 169,9 |
| SiHCl ₃ | 495 | 254 | 135,4 |
| SiH ₂ Cl ₂ | 470 | 196 | 101,0 |

APÊNDICE 3

PROPRIEDADES FÍSICAS DO SILÍCIO [69].

| PROPRIEDADES | UNIDADES | VALOR |
|-----------------------------------|--|-----------------------|
| Número Atômico | - | 14 |
| Massa Atômica | - | 28,09 |
| Estrutura Cristalina | - | Cúbica Diamante |
| Temperatura de Fusão | (°C) | 1420 |
| Temperatura de Ebulição | (°C) | 2480 |
| Coefficiente de Expansão Térmica | entre 15-1000°C (°C ⁻¹) | $4,68 \times 10^{-6}$ |
| Densidade | a 20°C (g/cm ³) | 2,33 |
| Condutividade Térmica | (cal/cm.s.°C) | 0,20 |
| Resistividade Elétrica Intrínseca | ohm . cm | 230.000 |
| Intervalo Proibido de Energia | eV | 1,12 |
| Dureza | (Brinell) (escala mohs) | 240 7 |