



PSI-3552 - Processos e Caracterização de Dispositivos Nanoeletrônicos

Laboratório de
Microeletrônica
Escola Politécnica
Universidade de São Paulo

“CVD”

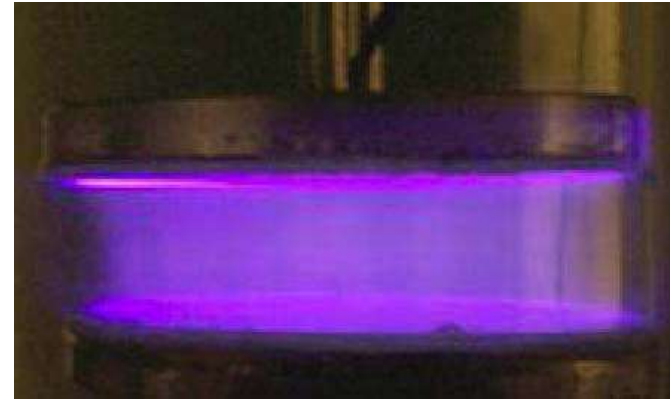
(Chemical Vapor deposition)

Prof. Roberto K. Onmori sala C2-70 (tel. + 55 11 3091 5251)
Prof. Fernando J. Fonseca sala C2-65 (tel. + 55 11 3091 0730)

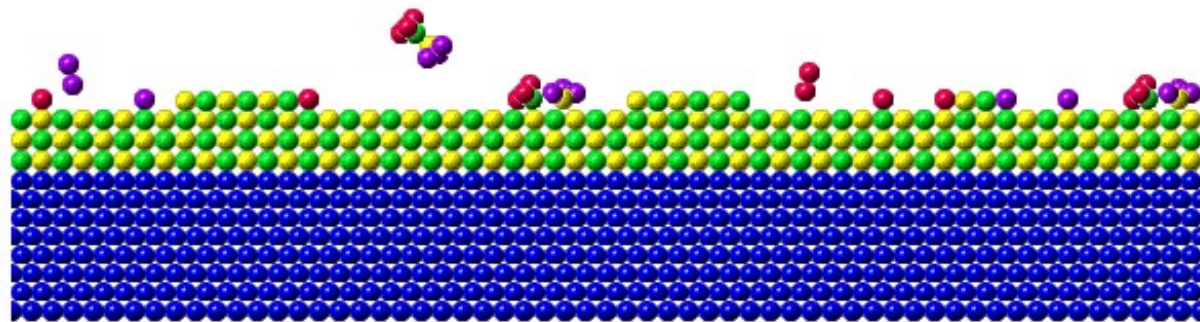


Índice

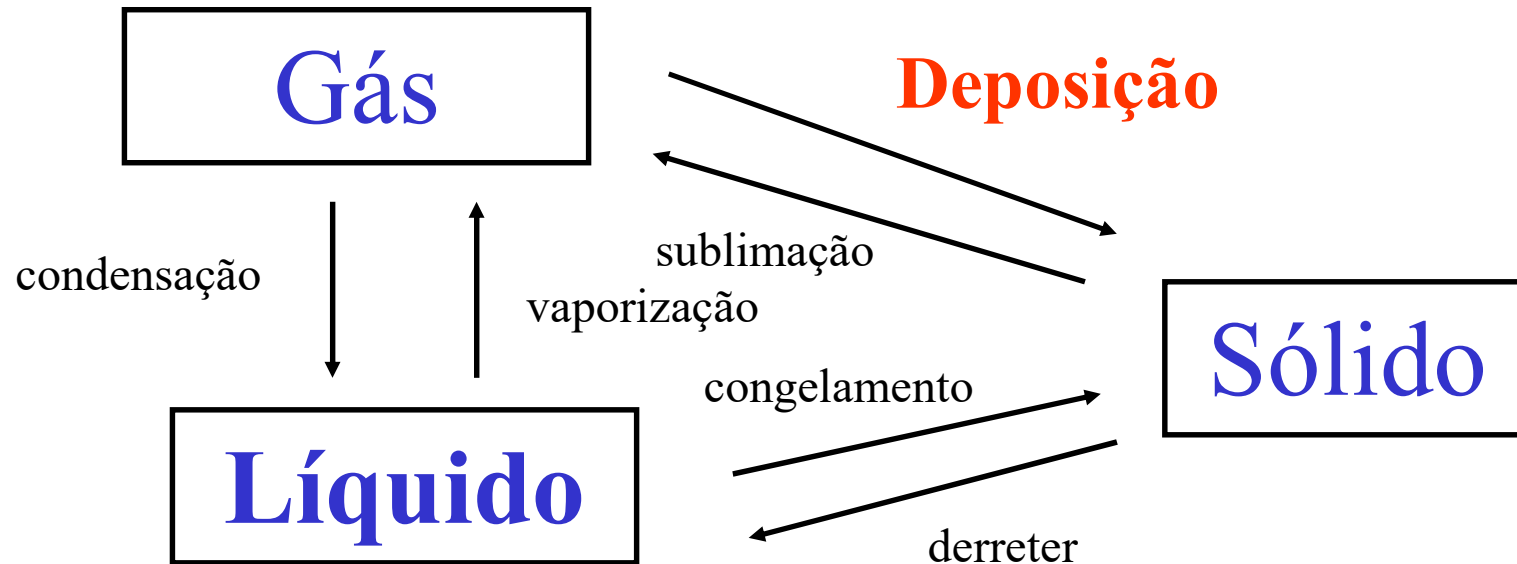
- 1 - Introdução
- 2 - Transporte de Gases
- 3 - Reações químicas do “CVD”
- 4 - Reatores “CVD”
- 5 - Filmes



Chemical Vapor Deposition

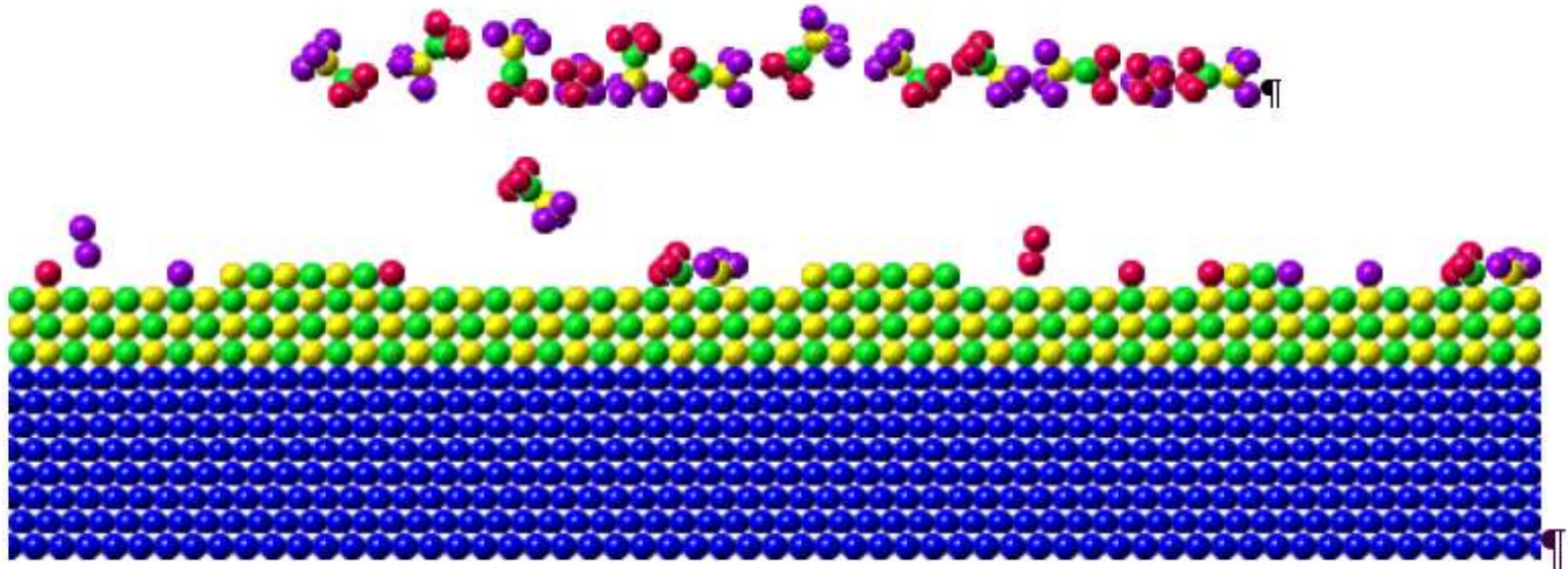




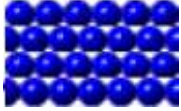
“CVD”



CVD - depende dos componentes químicos voláteis que podem ser convertidos por uma reação para um filme sólido desejado.

Chemical Vapor Deposition (CVD)



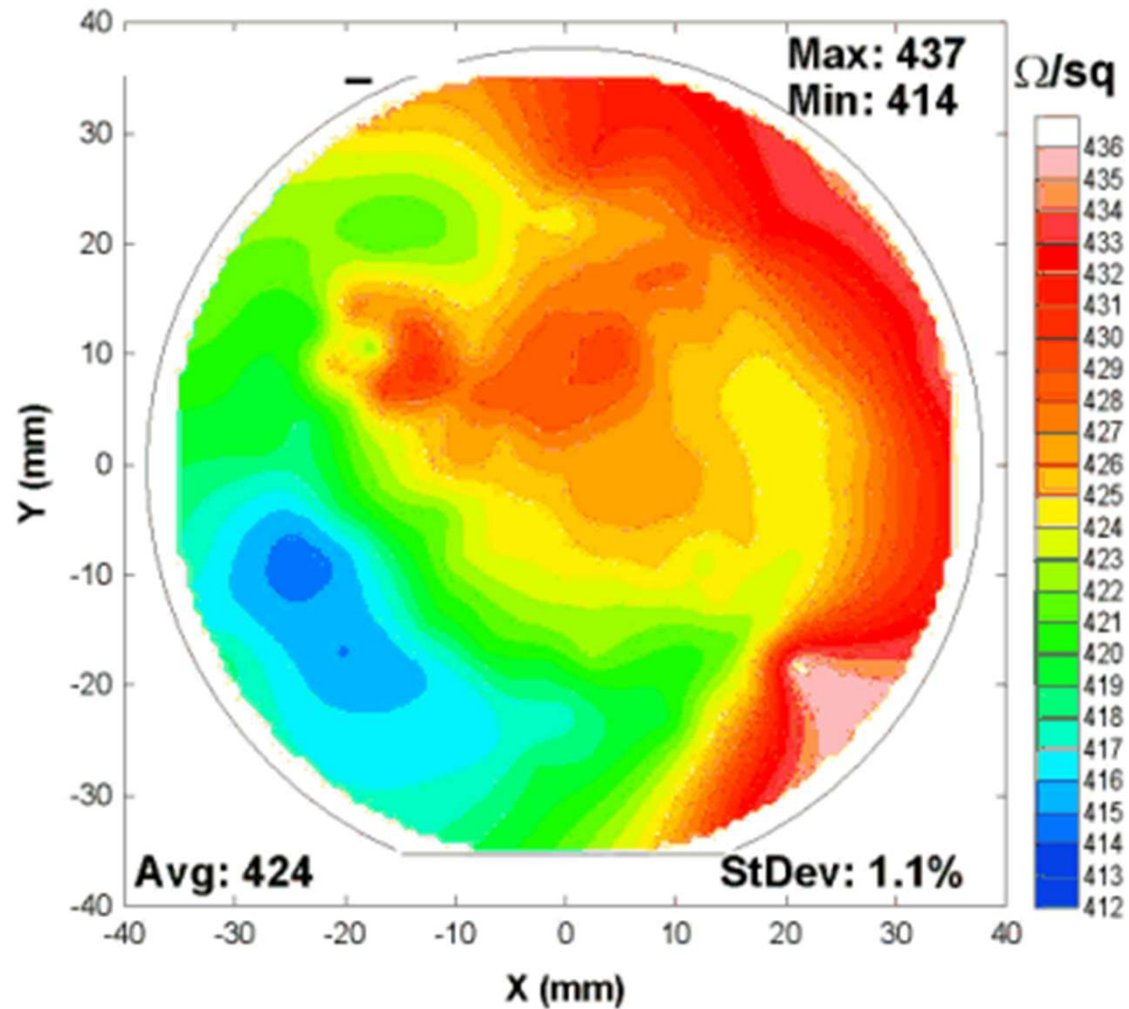
- “Chemical Vapor Deposition” – pode ser definida como a reação química de reagentes que transforma moléculas de gases  , chamado de precursor, para um material sólido  , na forma de um filme fino sólido  sobre um substrato.
- Processo usado largamente na produção de dispositivos semicondutores



Características dos filmes depositados

Deverá apresentar :

- Boa uniformidade de espessura.
- Alta pureza e densidade.
- Controle sobre a composição e estequiometria.
- Alto grau de perfeição estrutural.
- Boas propriedades elétricas.
- Boa adesão.
- Boa conformidade.



1% Sheet Resistance Uniformity of
HEMT on 3" SI SiC



Algumas características da técnica CVD

- possibilidade de obter deposições de alta pureza.
- depositar grande variedade de compostos químicos.
- depositar películas com determinadas propriedades.
- boa economia e controle dos processos.

Aspectos básicos da Deposição Química a Vapor

- determinada composição de gases reagentes e gases inertes (diluentes) são introduzidos na câmara de reação
- as espécies gasosas movem para o substrato.
- os reagentes são adsorvidos no substrato.
- os átomos migram na superfície e o filme é formado pelas reações químicas.
- os produtos gasosos são desorbidos e removidos da câmara de reação.



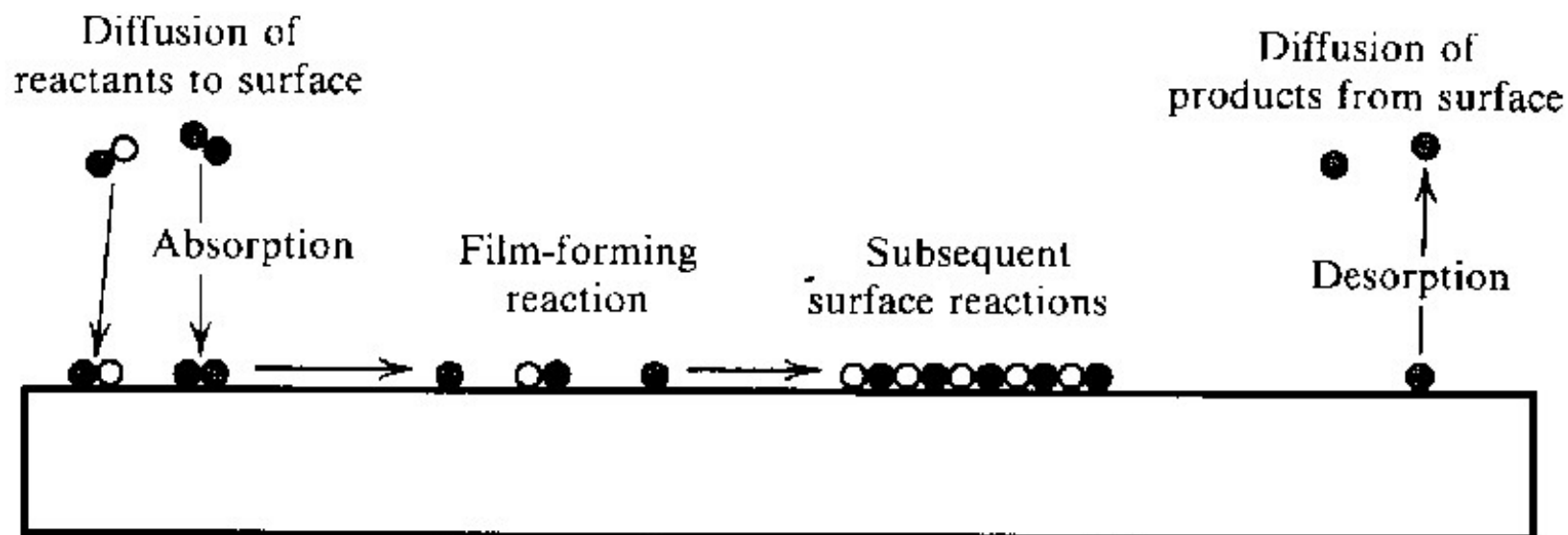
Introdução a adsorção molecular

1. *Substrato* – freqüentemente usado para descrever a superfície sólida onde pode ocorrer a adsorção.
2. *Adsorção* – o processo onde a molécula “gruda” na superfície.
3. “*Coverage*” – medida da extensão da adsorção das espécies na superfície (infelizmente tem varias definições!). Usualmente é conhecido pela letra grega "theta", θ

Introdução a adsorção molecular

A adsorção de moléculas na superfície é um pré-requisito necessário para qualquer superfície no processo químico.

1. Difusão de reagentes para a superfície
2. Adsorção de um ou mais reagentes na superfície
3. Reação na superfície
4. Desorção de produtos na superfície
5. Difusão dos produtos para fora da superfície





Carrier Gas (H_2)

+

Organometallics

e.g. $Ga(CH_3)_3$

and NH_3

Bulk Flow

Gas-Phase Reactions

* Diffusion
* Thermal Diffusion

Desorption

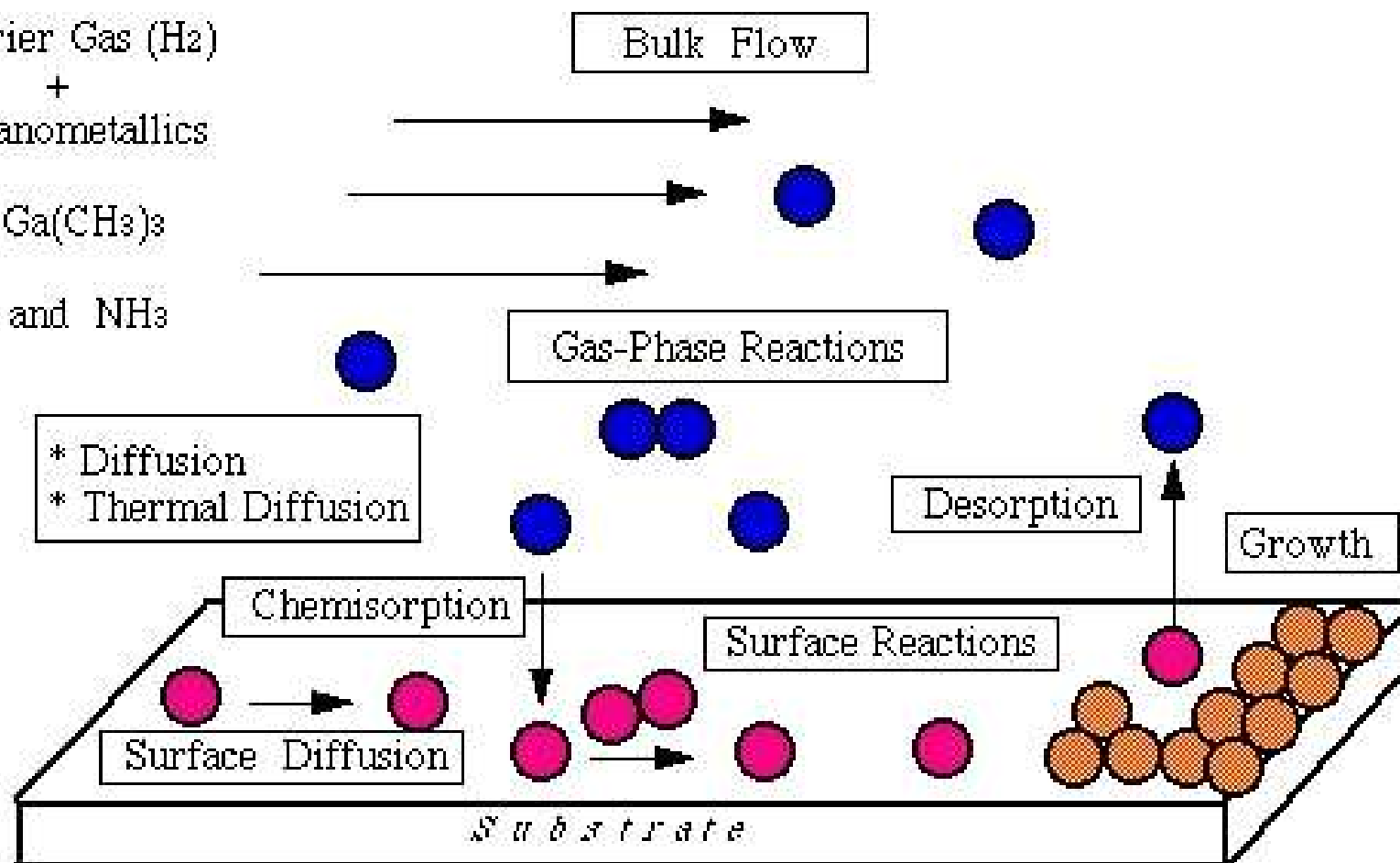
Growth

Chemisorption

Surface Reactions

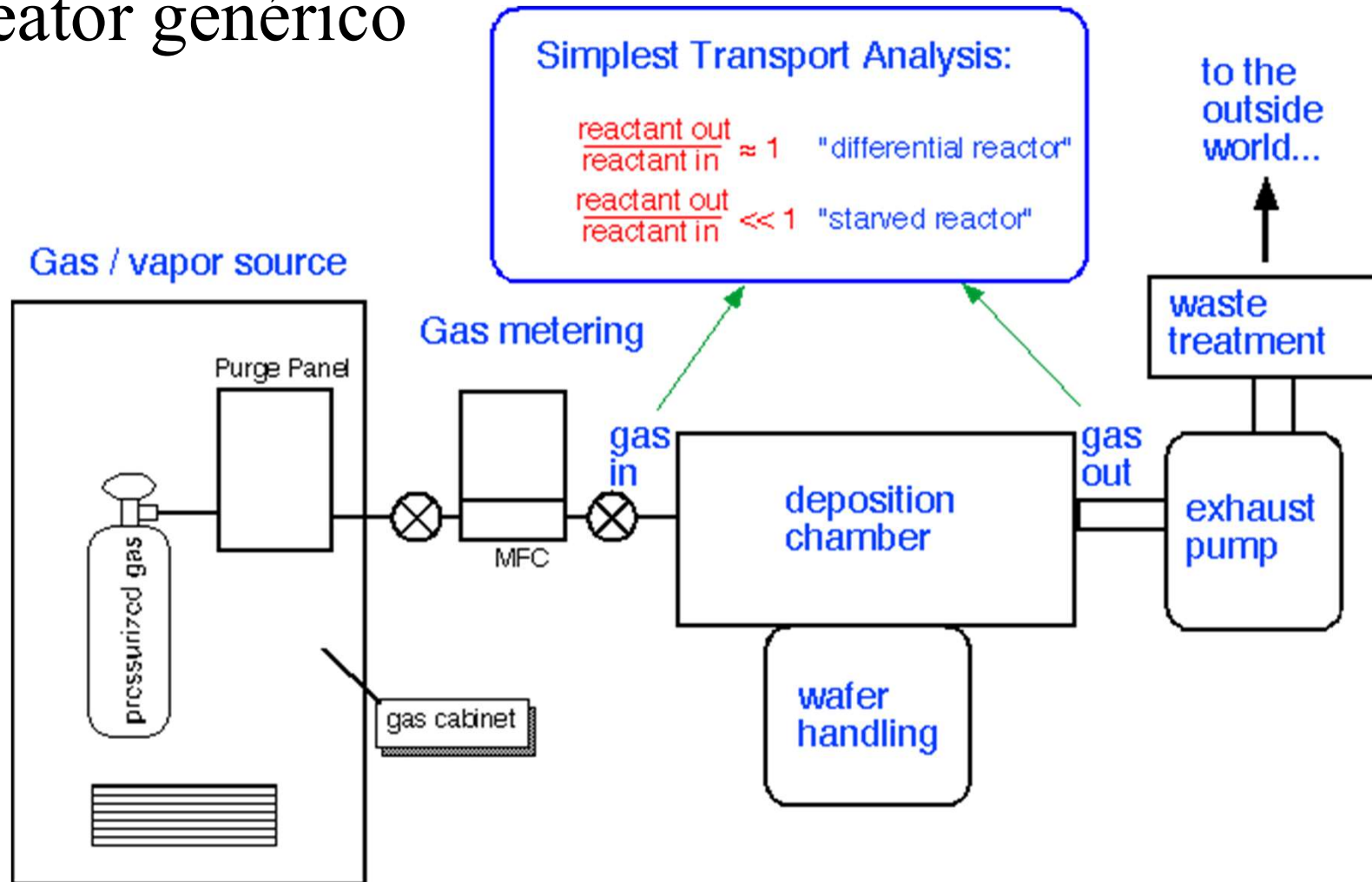
Surface Diffusion

S u b s t r a t e



Câmara de deposição – Visão geral

Reator genérico





Na câmara de deposição

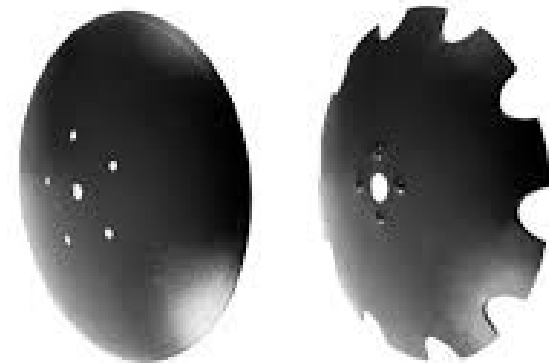
- 1. Medida e monitoração do gás**
- 2. Transporte de moléculas pelo fluxo de gás e difusão**
- 3. Transporte do calor por convecção, condução e radiação**
- 4. Reação química na fase gasosa e na superfície**
- 5. Caracterização dos filmes depositados**

Aplicações do CVD fora da Microeletrônica

Revestimento de discos de arado:



Deposição de filmes (Si_3N_4 ou SiC) sobre superfícies irregulares para diminuir o desgaste de peças





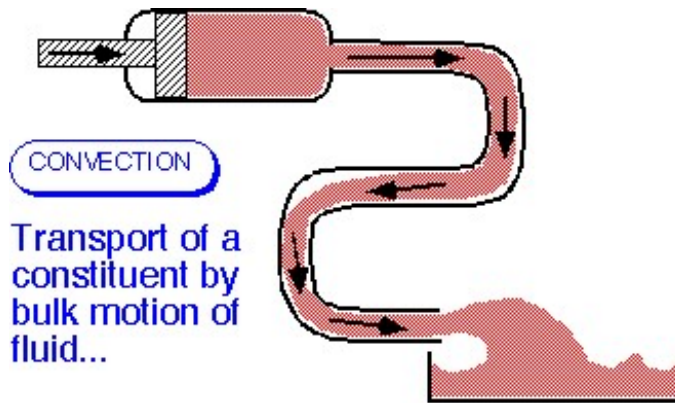
Índice

- 1 - Introdução
- 2 - Transporte de Gases
- 3 - Reações químicas do “CVD”
- 4 - Reatores “CVD”
- 5 - Filmes

2 - Introdução ao transporte de Massa e Calor

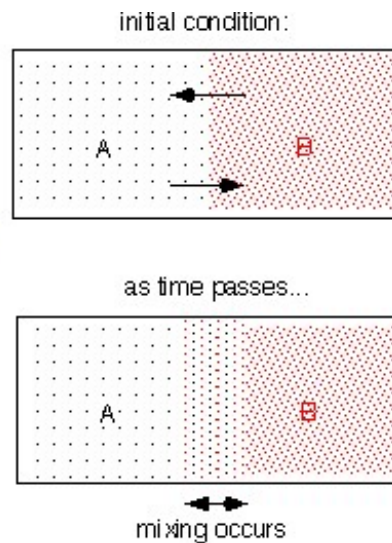
- Transporte de massa:
 - Convecção e difusão
- Transporte de Calor
 - Mecanismo de transporte de calor
 - Condução, difusão, convecção e radiação

Transporte de massa

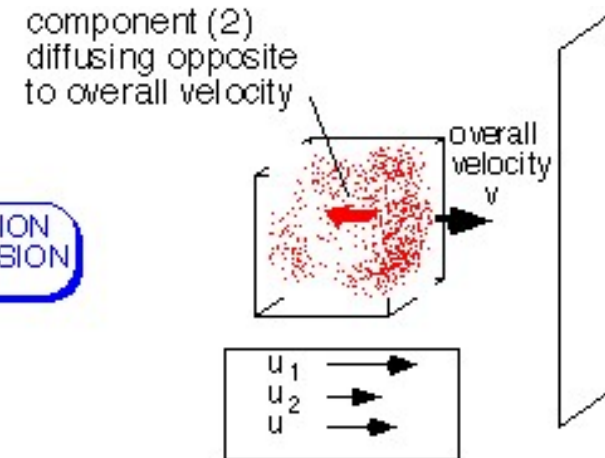


DIFFUSION

Transport due to gradients in concentration



CONVECTION AND DIFFUSION

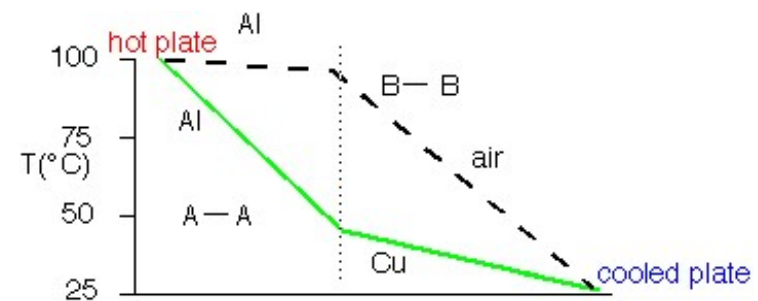
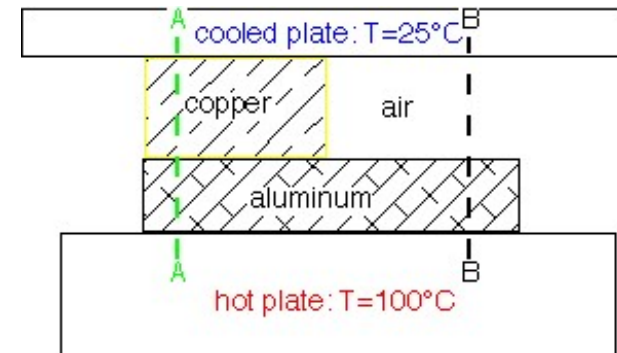
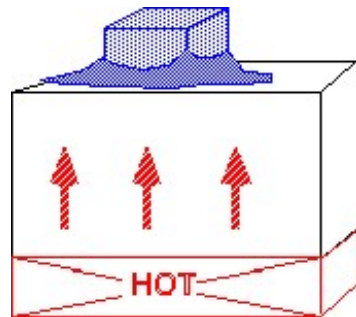


flux of (2) crossing plane :

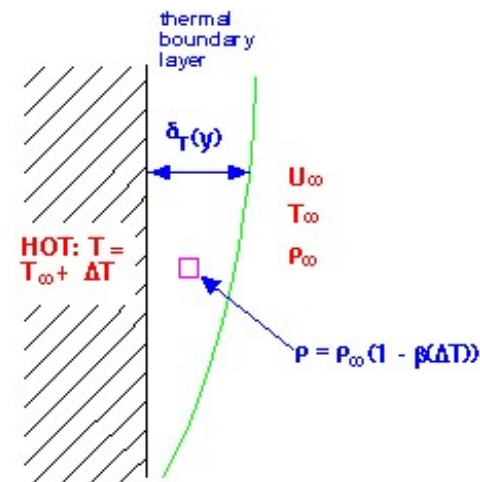
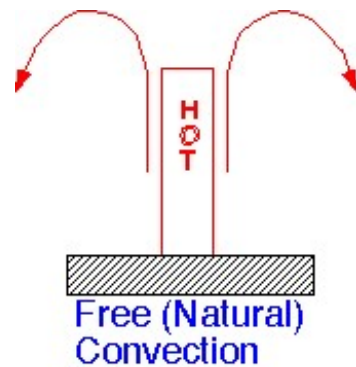
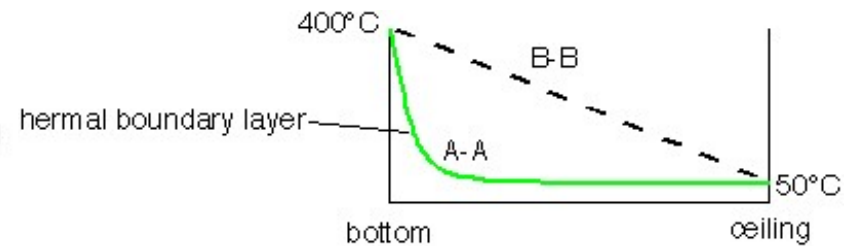
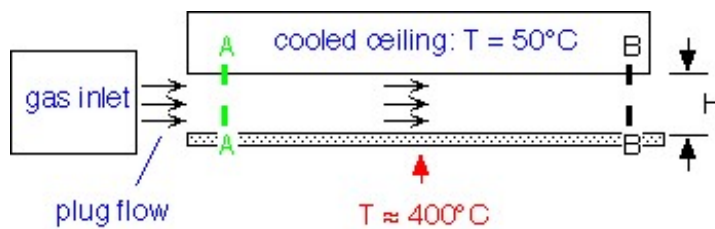
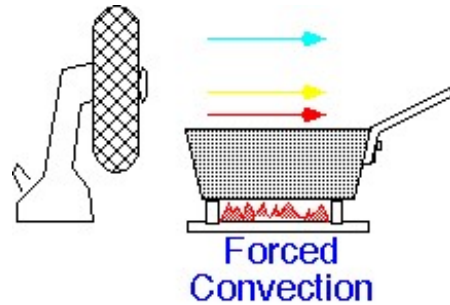
$$n_2 u_2 = n_2 (u - u^{diff})$$

Transporte de energia

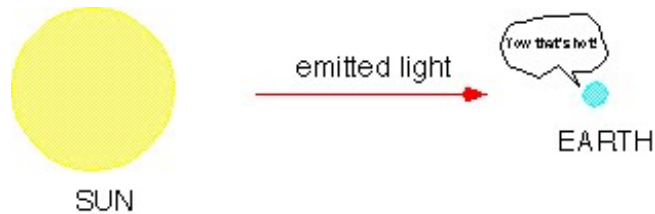
difusão



Transporte de energia - convecção



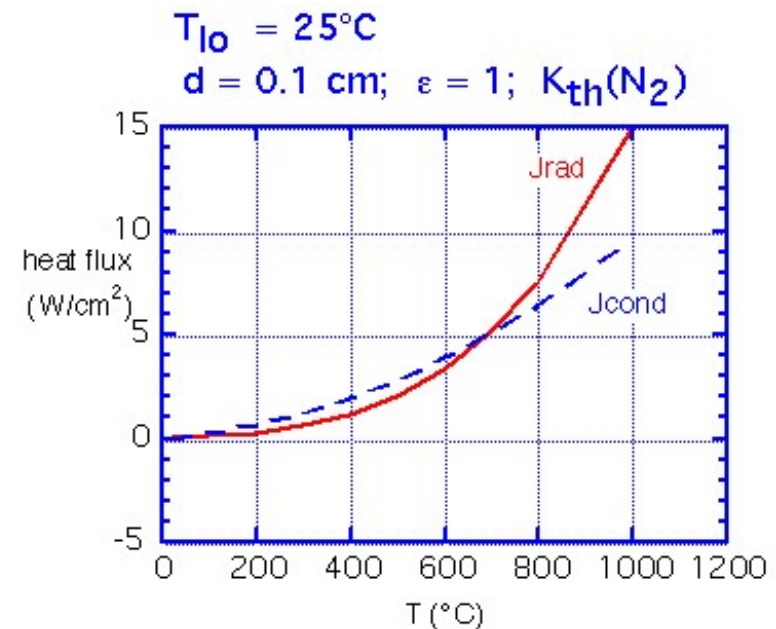
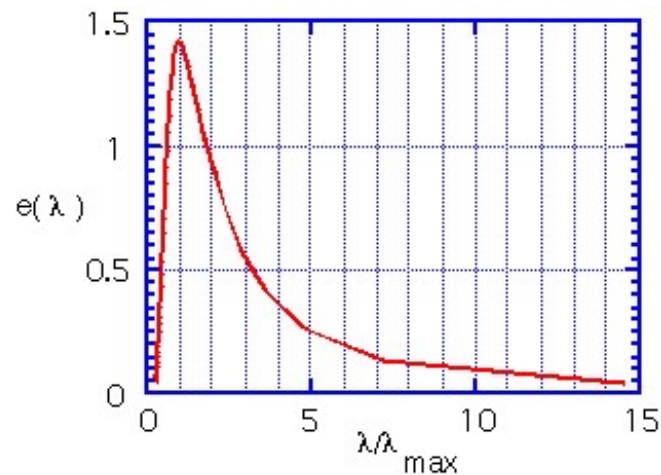
Transporte de energia - radiação



T (°C)	$\lambda(\text{max})$ [μm]	E(max) [eV]
25	16.5	.075
100	12.9	.096
300	8.4	.148
500	6.2	0.20
700	4.9	0.25
900	4.1	0.30
1100	3.5	0.35

$$J_{\text{cond}} = -K_{\text{th}} \frac{\Delta T}{d}$$

$$J_{\text{rad}} = \epsilon \sigma T^4$$





Índice

- 1 - Introdução
- 2 - Transporte de Gases
- 3 - Reações químicas do “CVD”
- 4 - Reatores “CVD”
- 5 - Filmes



3 – Reação química no CVD

A ativação necessária para ocorrerem as reações podem ser:

Térmica

Elétrons (plasma RF. ou DC)

Fótons (UV ou laser)

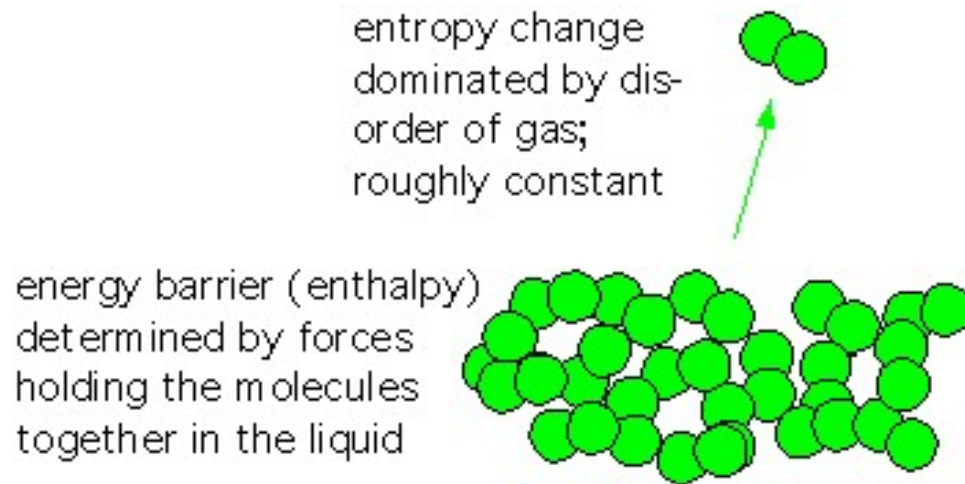
Combinações anteriores

Depende ainda da:

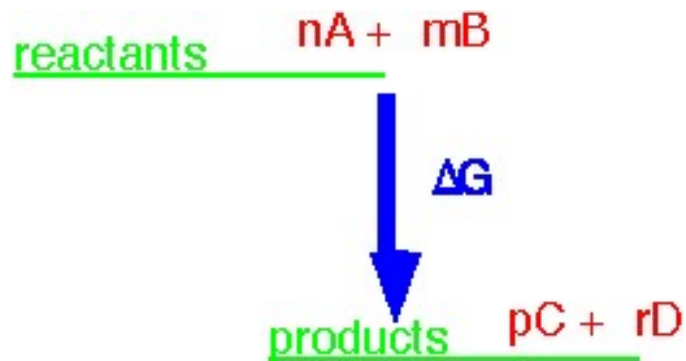
1. Volatilidade
2. Seleção da deposição
3. Formação do precursor
4. “Step coverage”
5. Reação homogênea e
6. Reação heterogênea



Volatilidade

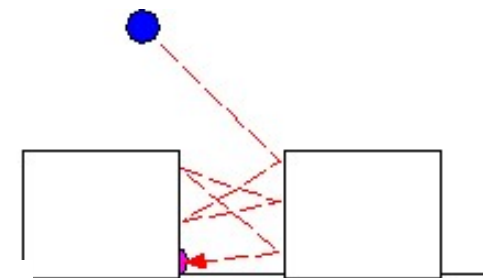
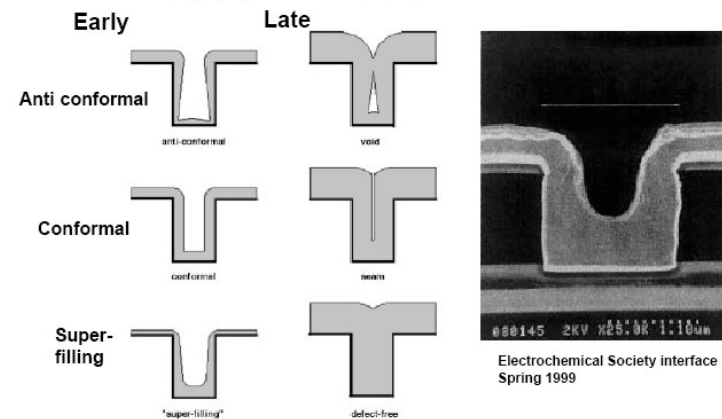
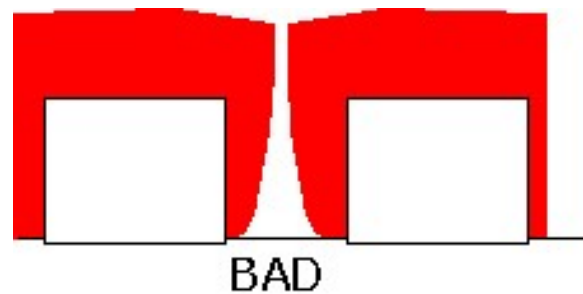
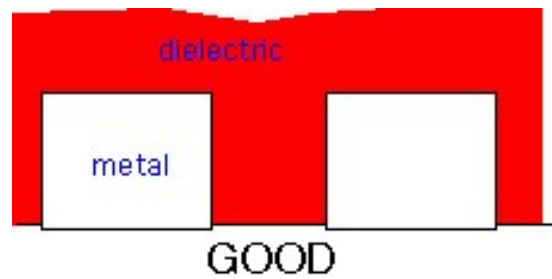


Estado em equilíbrio

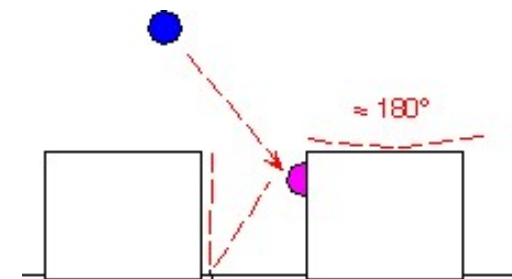


<u>Reaction</u>	<u>ΔG (KJ/mole)</u>
$\text{SiH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-1307
$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$	-850
$3 \text{SiH}_4 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{H}_2$	-742
$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2$	-57
$\text{TiCl}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl} + \text{H}_2$	92
$\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti} + 4 \text{HCl}$	287

“Step Coverage”



RSC \approx 0



\ll 180°

RSC \approx 1

Reaction	ΔH (KJ/mole)	conformality
$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$	-34	spectacular
$\text{WF}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 6\text{HF}$	-111	spectacular
$\text{TEOS} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	(small)	excellent
$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{H}_2$	-374	good to excellent
$\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1364	mediocre



Tipos de reação:

Reação homogênea (processo de fase gasosa)

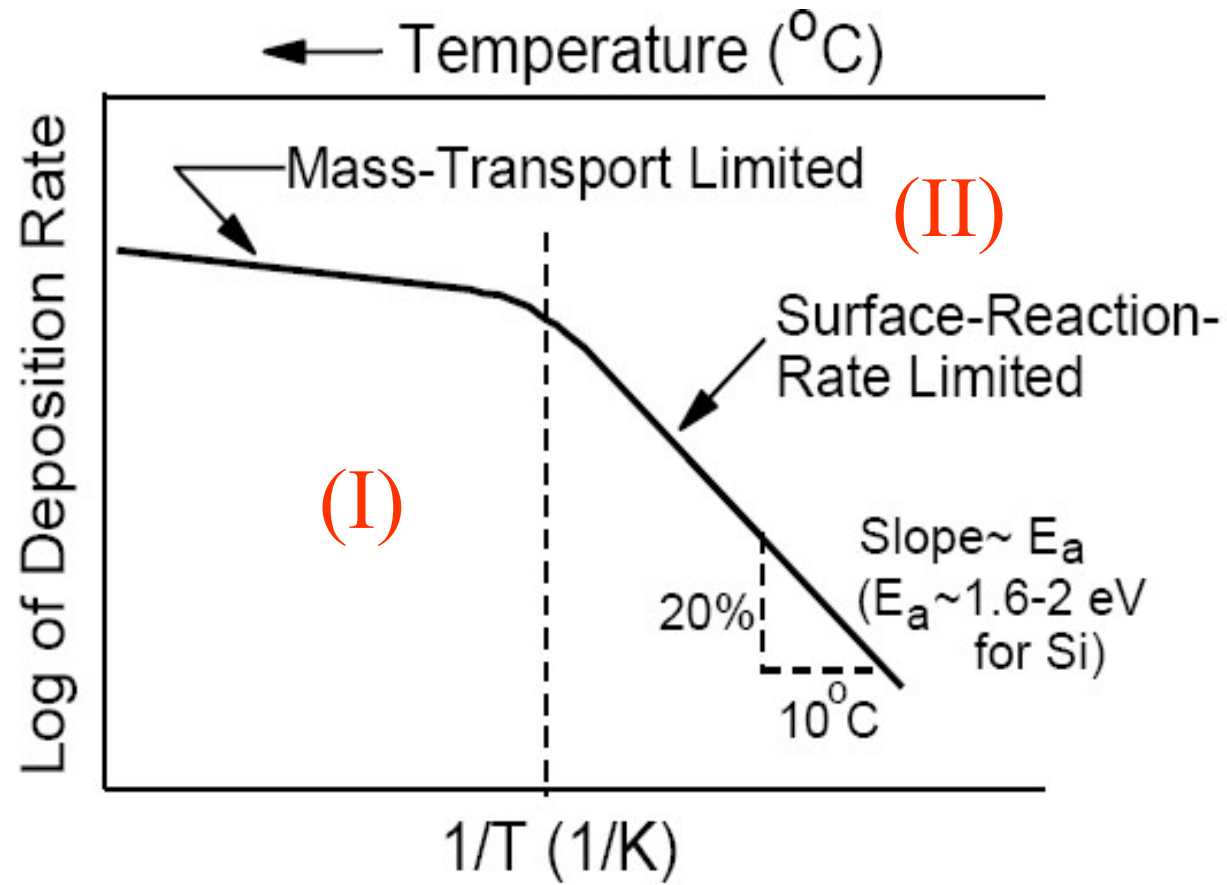
Reação heterogênea (processo superficial)

Reação Homogênea:

ocorre a nucleação na fase gasosa do reagente a ser depositado, o que acarreta baixa aderência, baixa densidade e defeitos na deposição, são reações não desejadas.

Reação heterogênea:

são reações que ocorrem seletivamente na superfície aquecida do substrato e resulta em filmes de boa qualidade.





A reação superficial aumenta com o aumento da temperatura da seguinte forma:

$$R = R_0 \exp[-E_a/KT]$$

R – taxa de reação

R₀ – fator de frequência

E_a – energia de ativação

T - temperatura

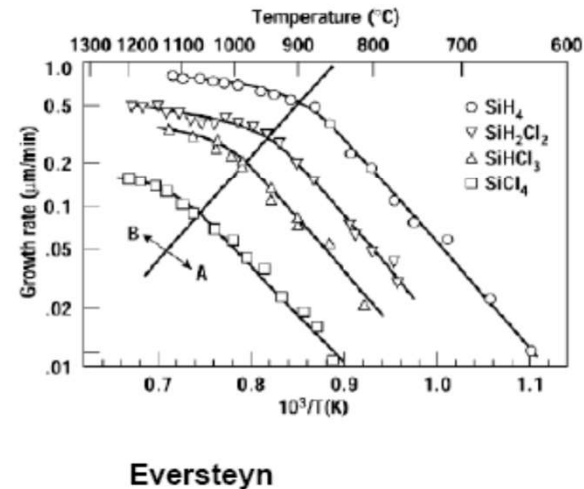
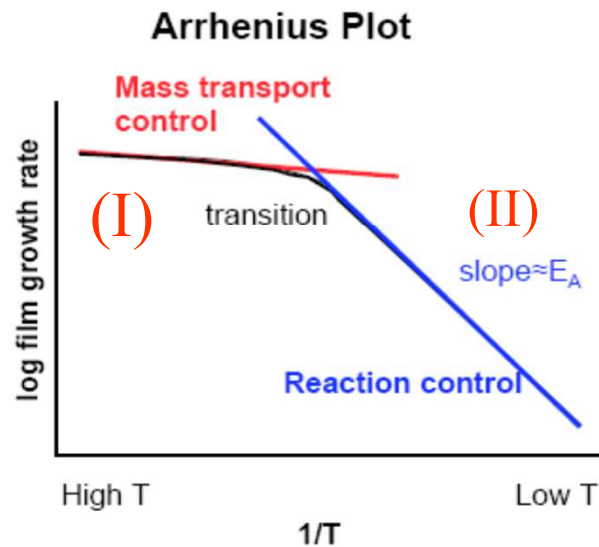
Para uma dada reação de superfície, a temperatura pode ser elevada o suficiente para a taxa de reação exceda a taxa que a espécie reagente chega a superfície do substrato. Nesses casos a reação não pode ocorrer de forma mais rápida que os gases são fornecidos para o substrato pelo transporte de massa. Esta situação é denominada de “processo de deposição limitada pelo transporte de massa”. (I)

Por outro lado para baixas temperaturas a taxa de reação é suficiente para a reação, nesse caso, a reação é denominada de “regime limitado pela taxa de reação” (II).

No caso (I), a uniformidade da reação exige que as espécies reagentes devem ser distribuídas de forma homogênea em toda a lâmina. (Ex. APCVD).

No caso (II) a temperatura deve ser homogênea em toda a lâmina. (esse é o caso do LPCVD).

CVD: mass transport vs. surface reaction





Índice

- 1 - Introdução
- 2 - Transporte de Gases
- 3 - Reações químicas do “CVD”
- 4 - Reatores “CVD”
- 5 - Filmes

3 - Tipos de reatores CVD

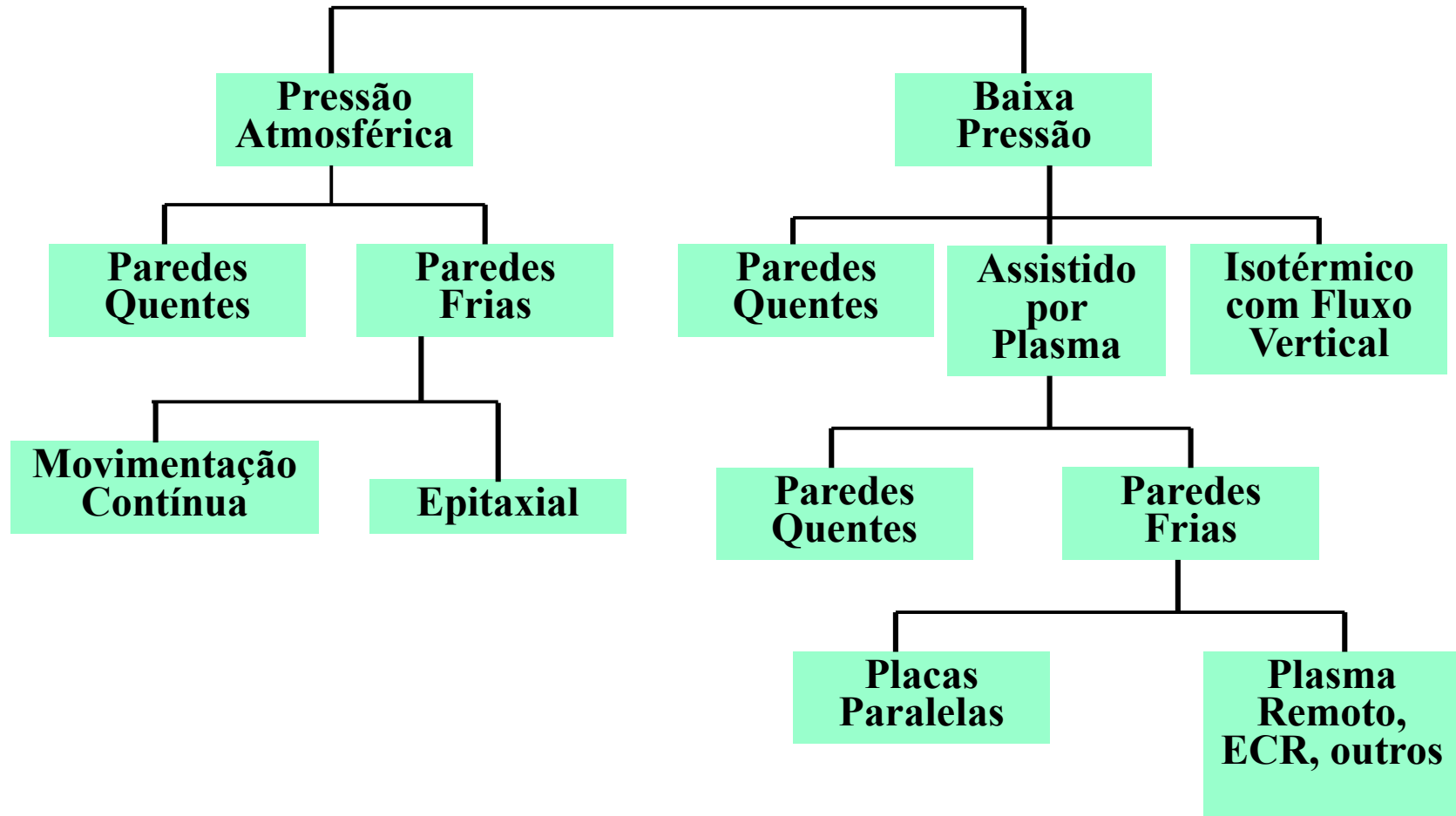


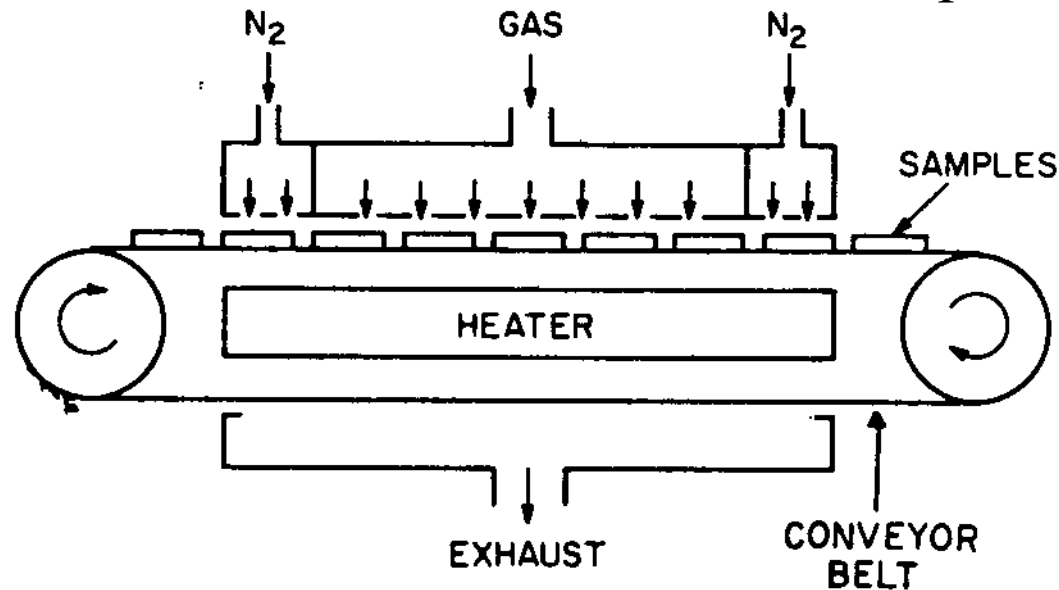


Tabela I – Características e aplicações dos reatores CVD

Processo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
APCVD (baixa temperatura)	Reator simples rápida deposição, baixa temperatura	Camada de cobertura pobre de Contaminação de partículas	óxidos de baixa temperatura, ambos dopados ou não.
LPCVD	excelente pureza e uniformidade, camada de cobertura conformal, grande capacidade de área	alta temperatura, baixa taxa de deposição	óxidos de alta temperatura dopados ou não, nitretos de silício, poli-Si, W, WSi ₂ .
PECVD	baixa temperatura rápida deposição boa camada de cobertura	Contaminação (eg H ₂) e de partículas	baixa temperatura isolantes sobre o metal, passivação(nitretos)

APCVD – Atmospheric Pressure

Forno de esteira (pressão atmosférica) Obtenção de SiO_2 e Si_3N_4
Temperatura 300 a 600 °C

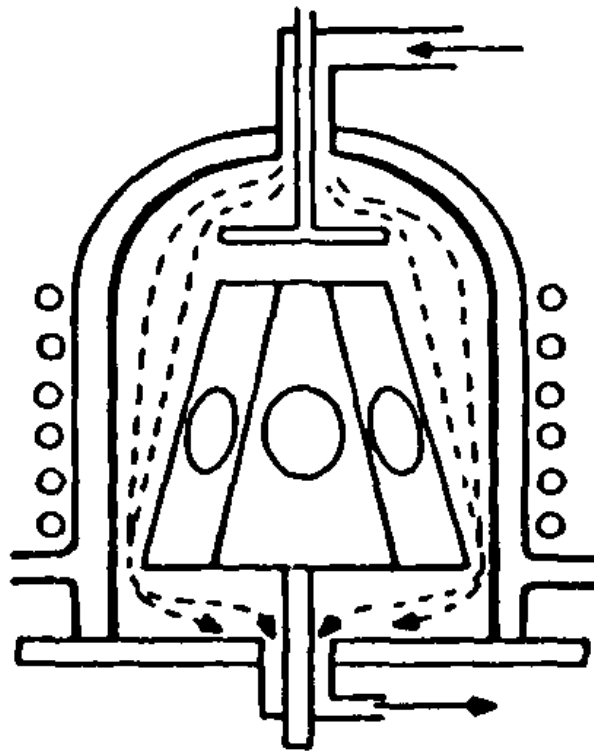


- alta taxa de deposição
- boa uniformidade

X

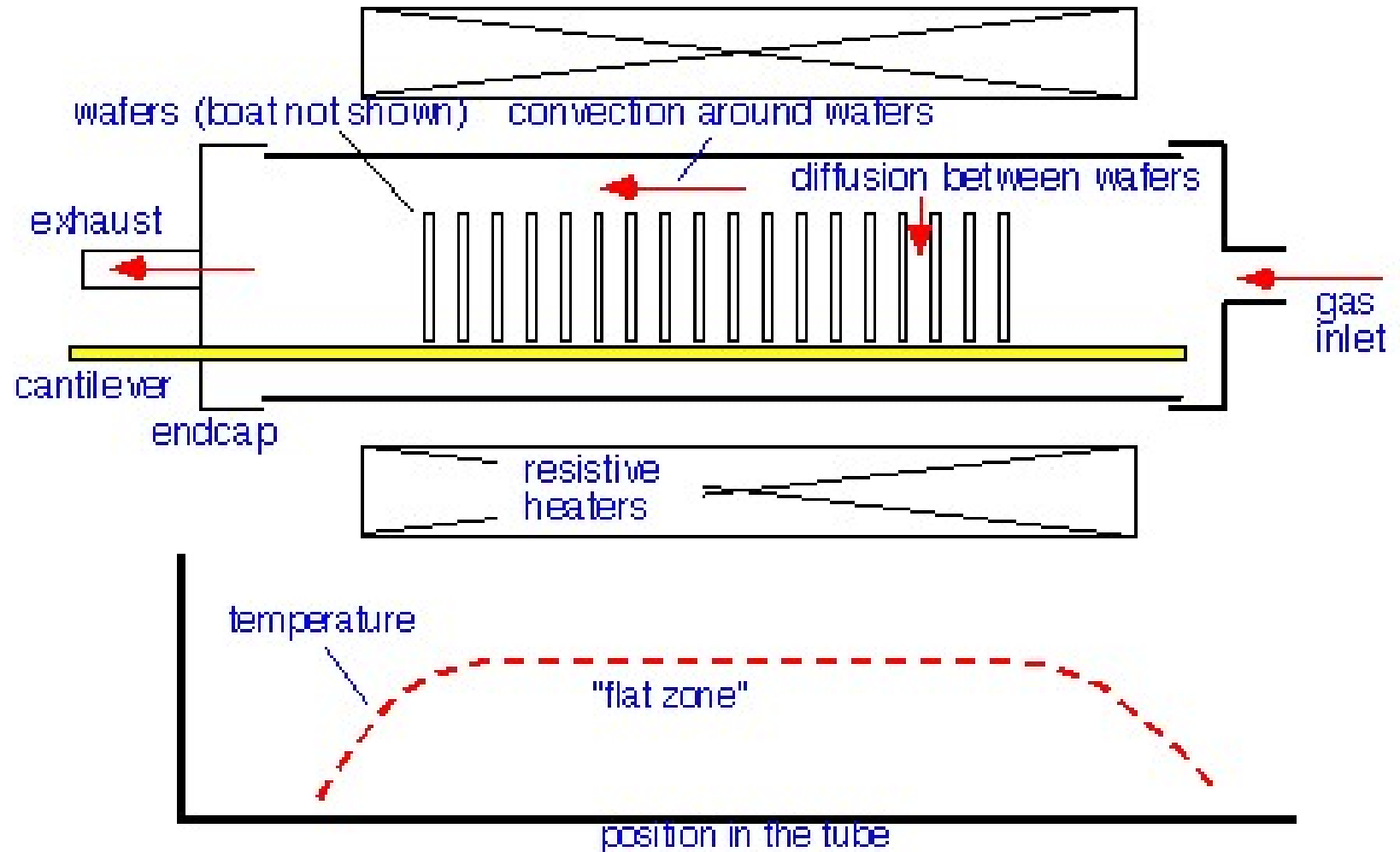
- altas vazões de gases
- necessita de limpezas frequentes
- contaminação por partículas

Esquema de um reator tipo “barrier” APCVD ou LPCVD de alta temperatura

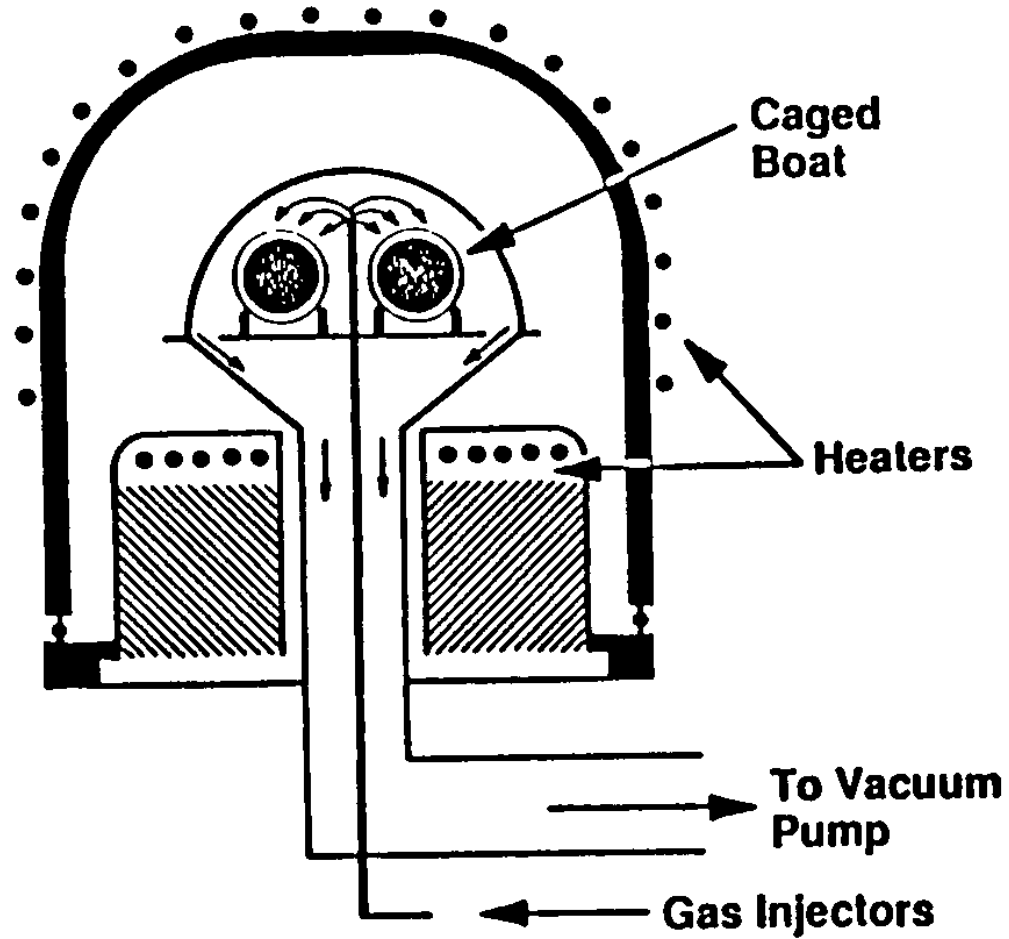


LPCVD – Low Pressure

Hot wall LPCVD (pressão reduzida)



Esquema de um reator vertical isotérmico LPCVD



Exemplos de material usado em APCVD ou LPCVD

Silício Policristalino

- eletrodo de porta em estruturas MOS
- metalização multinível
- contato para junções rasas

Obtenção de Si-Poli, SiO_2 , Si_3N_4

Pressão de deposição: 0,25 a 2,0 torr

Temperatura 300 a 900 °C

- Uniformidade excelente
- Grande número de lâminas

X

Gases tóxicos, pirofóricos,
baixas taxas de deposição

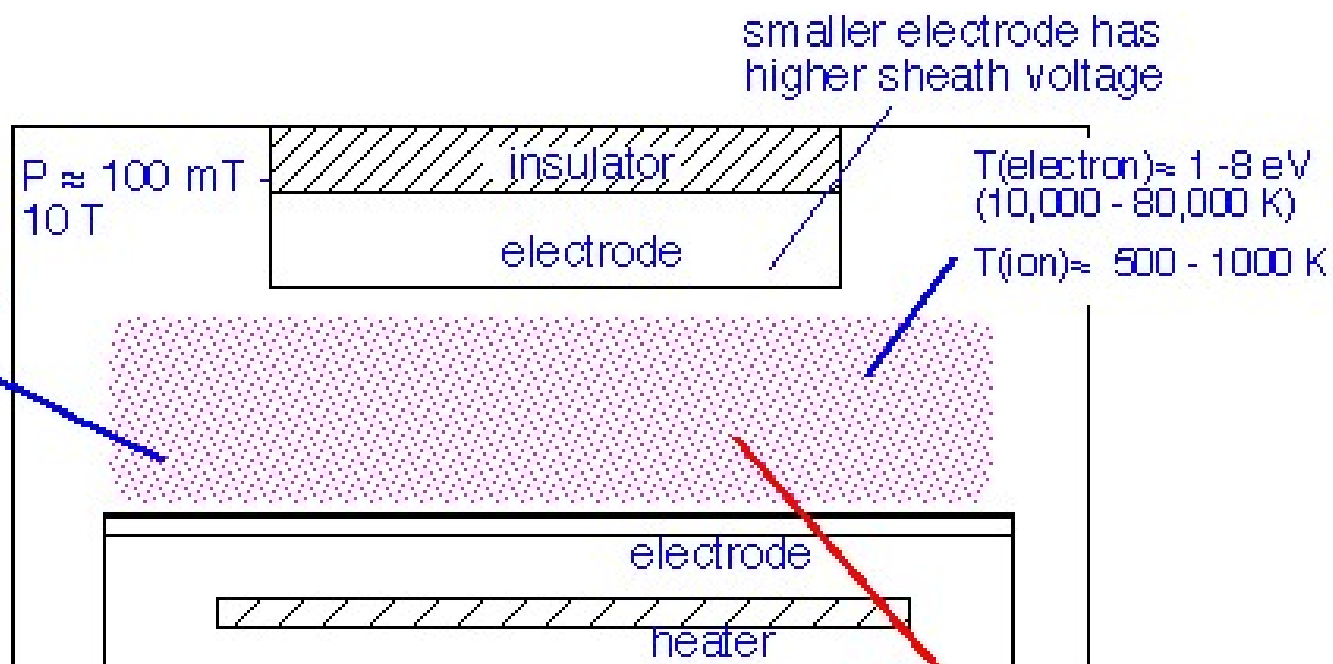
Plasma

plasma: neutrals,
ions, electrons

$n_e = n_i$ is the plasma
density
typical values:
(#/cm³)

n 3×10^{15}

n_e $10^8 - 10^{10}$

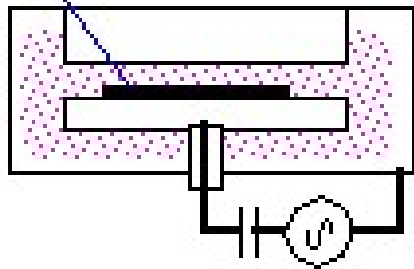


neutral gas remains
cool but copious non-
equilibrium production
of long-lived radical
species



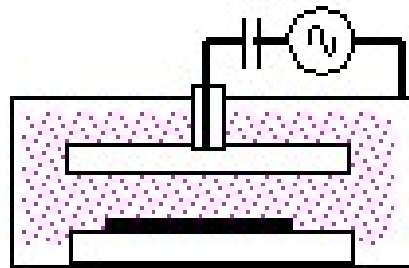
RIE e PE

substrate



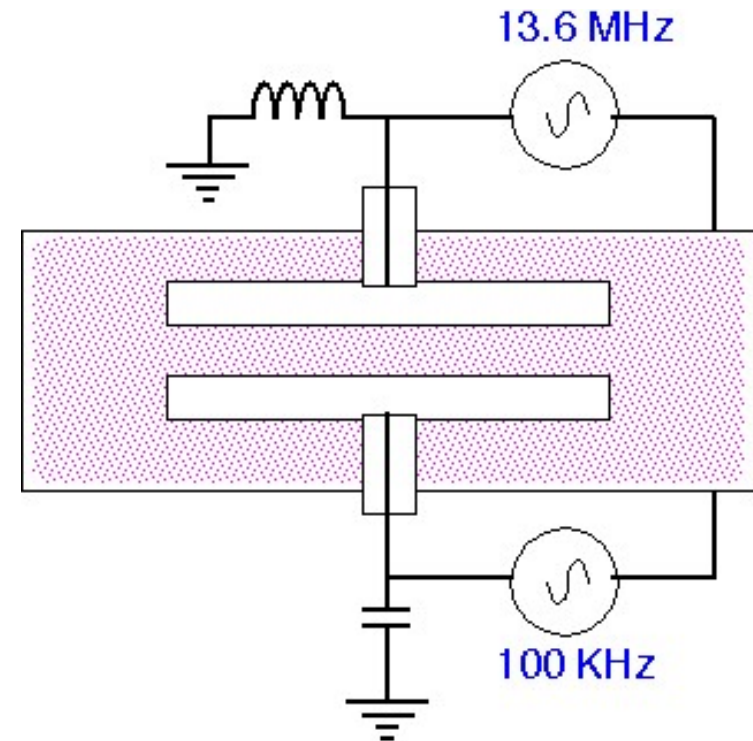
"RIE"

"reactive ion etch"

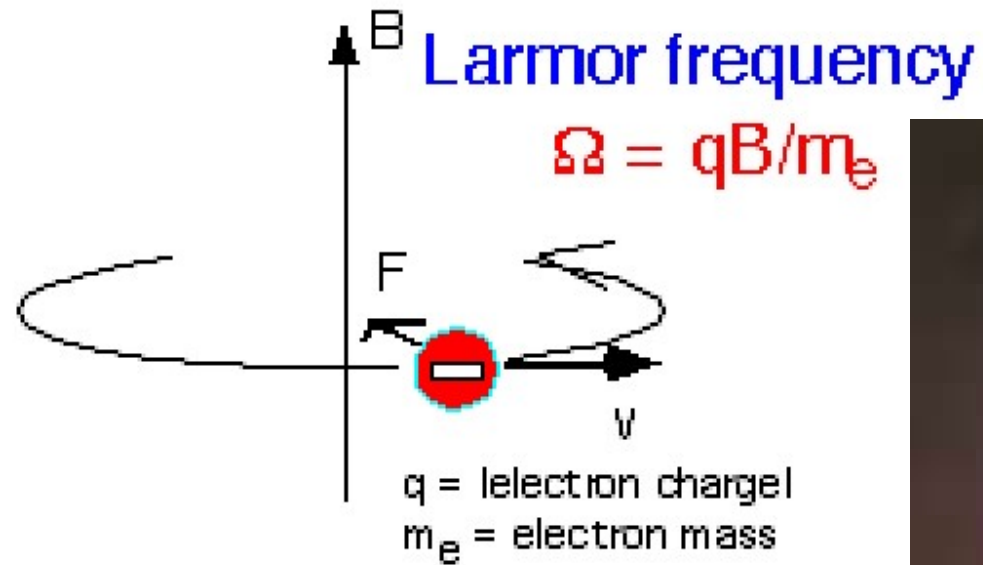


"PE"

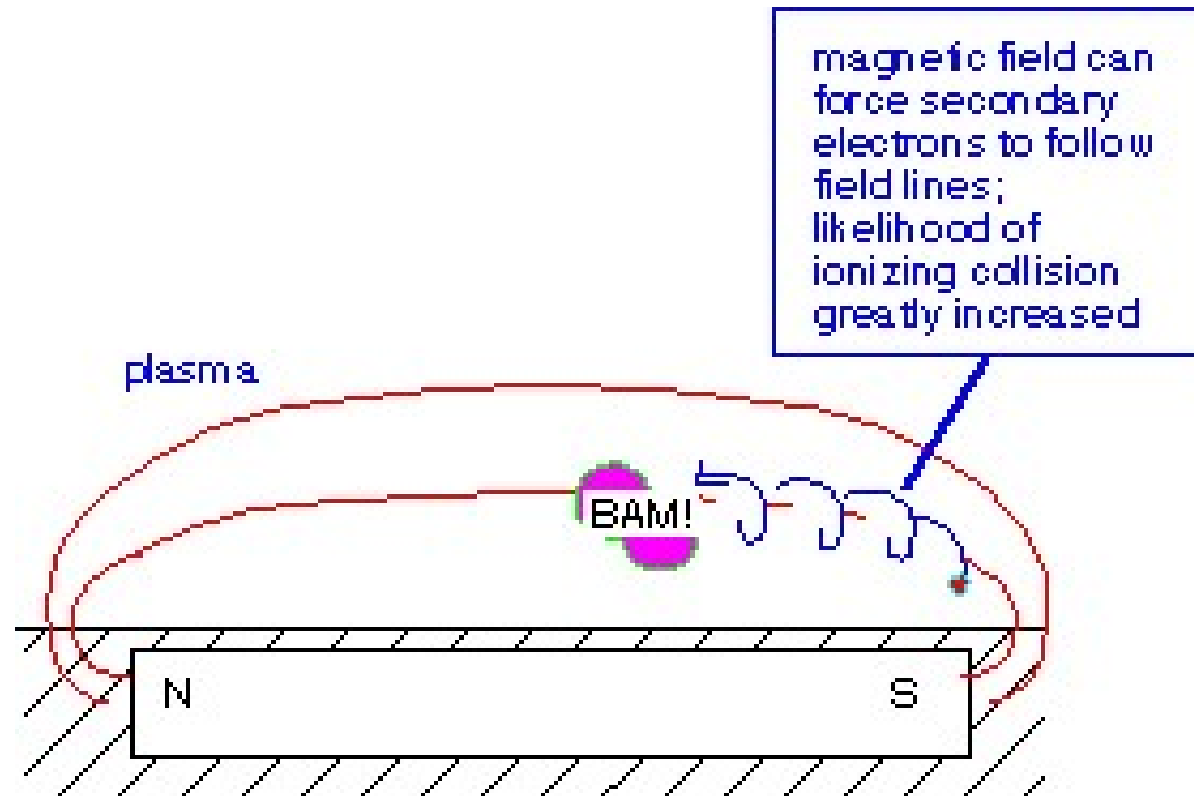
"plasma etching"



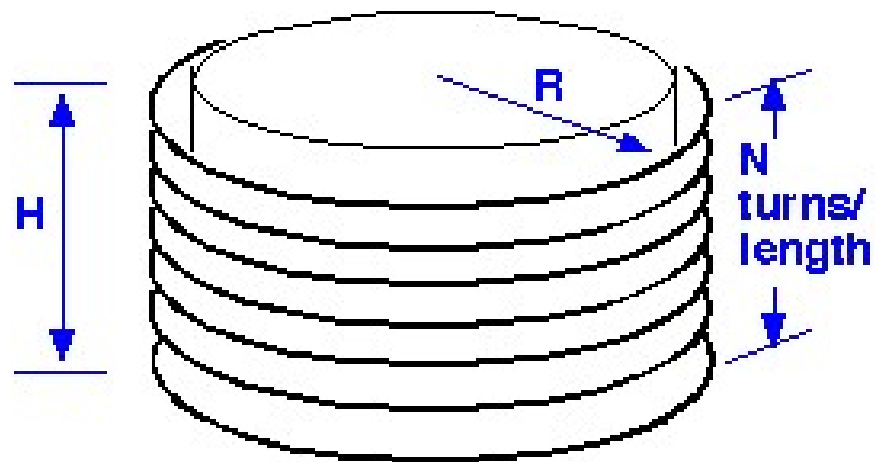
Plasma com campos magnéticos



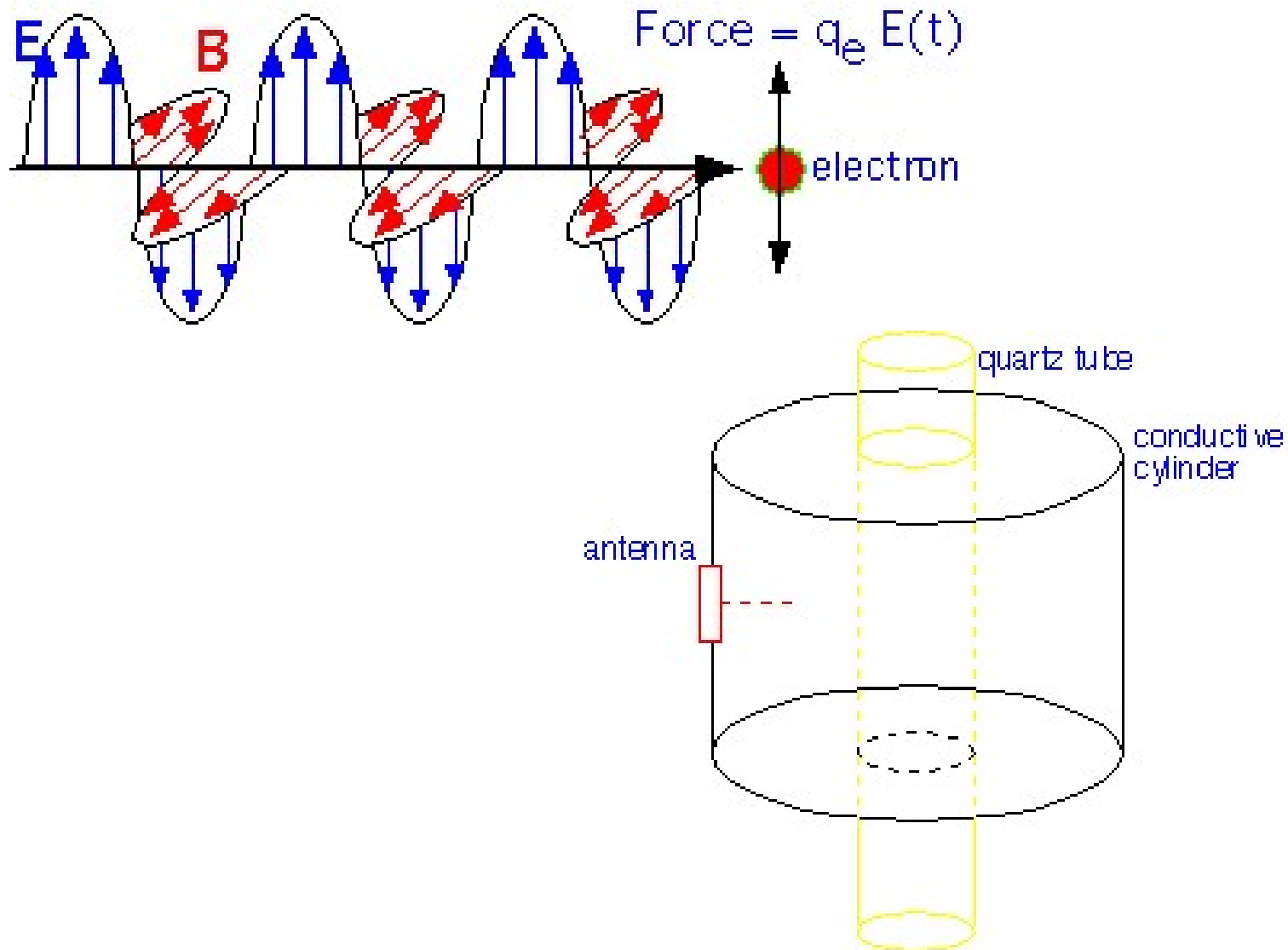
Magnetron sputtering and magnetically-enhanced RIE (MERIE).



Plasmas por Indução

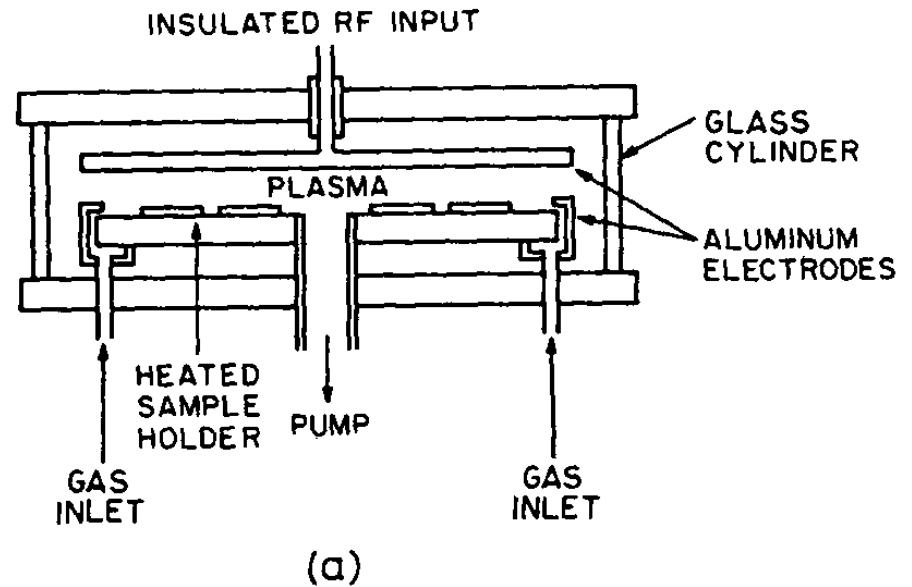


Plasmas por Microondas



PECVD (13.56MHz)

Obtenção de SiO_2 e Si_3N_4
Temperatura 100 a 400 °C



- baixa temperatura de deposição

X

- RF pode destruir o material existente
- baixa contaminação (?)



CVD

Técnicas de Deposição de Películas

CVD atmosférico,
LPCVD (à pressão reduzida),
PECVD (assistido por plasma)

Películas de: Silício policristalino (dopado posteriormente por II ou difusão)
Dióxido de silício (PSG, BPSG, intrínseco ou dopado)
Nitreto de silício

Características:
(desejáveis)

- + uniformidade em espessura
- + estrutura e composição controlados e reproduzíveis



Índice

- 1 - Introdução
- 2 - Transporte de Gases
- 3 - Reações químicas do “CVD”
- 4 - Reatores “CVD”
- 5 - Filmes

Onde usamos o Processo CVD ?

Construção de um Transistor NMOS

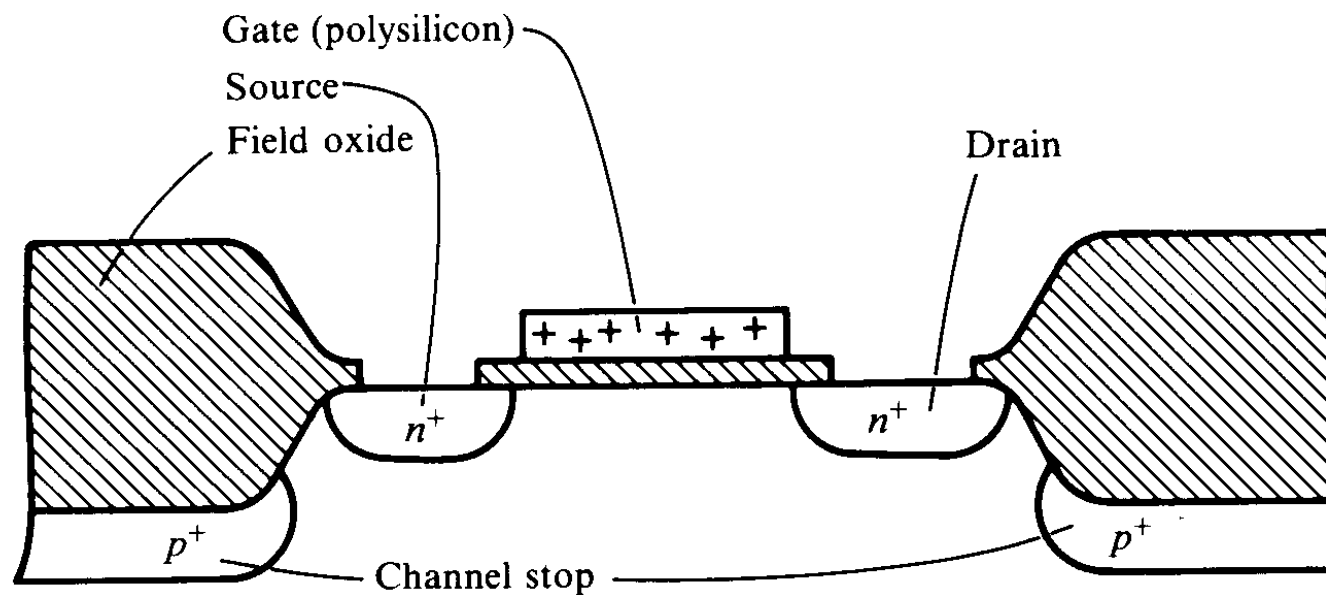


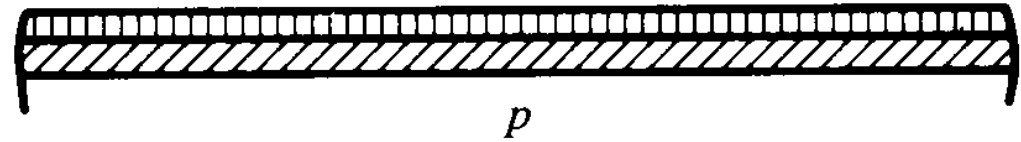
Table 11-1 A process sequence for fabrication of an *n*-channel MOS integrated circuit

Structure/step	Process	Purpose/considerations	Related parameters	
			In-process	Completed device
Substrate	<i>p</i> -type		Resistivity	
Isolation				
Initial oxidation	Thermal oxidation	Noncritical. Provides silicon protection, etch stop for nitride, etc.	Thickness	
Nitride deposition	CVD	Mask material for selective field oxidation	Thickness, integrity	
Field mask	Lithography/etch (nitride). Resist not stripped.	Patterns nitride and provides resist masking for field implant		
Field implant	Ion implant, p^+	Implants area where field oxide will be grown to prevent channel formation.	Resistivity	V_T (field)
Strip resist	Strip resist	Removes field mask resist		
Field oxidation	Selective oxidation	Grows thick field oxide except where nitride protects the surface	Thickness	V_T (field)
Gate fabrication				
Gate oxidation	Thermal oxidation	Grow gate oxide		$V_T, \Delta V_{fb}$
Polysilicon deposition	CVD	Provide material for polysilicon gate	Thickness	Gate resistance
Polysilicon doping	Diffusion (n^+) growth	Phosphorus-dope polysilicon to reduce resistivity	Resistivity, thickness	Gate resistance
Polysilicon gate mask	Lithography/etch (polysilicon)	Determines gate width and thus channel length	Dimension	$L (V_T, I)$

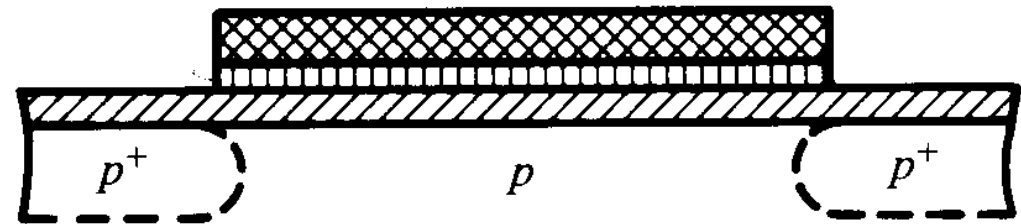
Source/Drain				
Source/drain implant	Ion implant (p^+)	Defines source/drain using gate and isolation as implant masks	Dose	
Source/drain anneal/ diffusion	Diffusion or anneal	Anneal implant, diffuse dopant as desired to final location	L (effective)	L (V_T , I)
Glass/Contact				
Phosphosilicate glass deposition	CVD	Protect gate region from alkali metal contamination	Thickness, % phosphorus	V_T stability
Glass reflow	Furnace heat treatment	Smooths glass for improved step coverage		
Contact mask	Lithography/etch (glass/oxide)	Opens contacts in glass to gate, source, drain, etc.	Dimension, alignment	Shorts, opens
Metallization				
Aluminum deposition	Sputter	Deposits metal for conductors. Al/Si alloy used to reduce pitting.	Thickness	
Metal mask	Lithography/etch (aluminum)	Patterns conductors	Dimension, alignment	Shorts, opens
Alloy	Furnace heat treatment	Forms Al-Si alloy for good contact		$R(\text{contact})$
Electrical test	Parametric test	Identify process deviations		
Passivation				
Passivation deposition	CVD (e.g., doped silicon dioxide)	Good integrity against moisture, alkalis, mechanical damage	Thickness, composition	
Pad mask	Lithography/etch (CVD layer)	Cut holes in passivation for attachment of package leads	Observe etch completeness	No contact



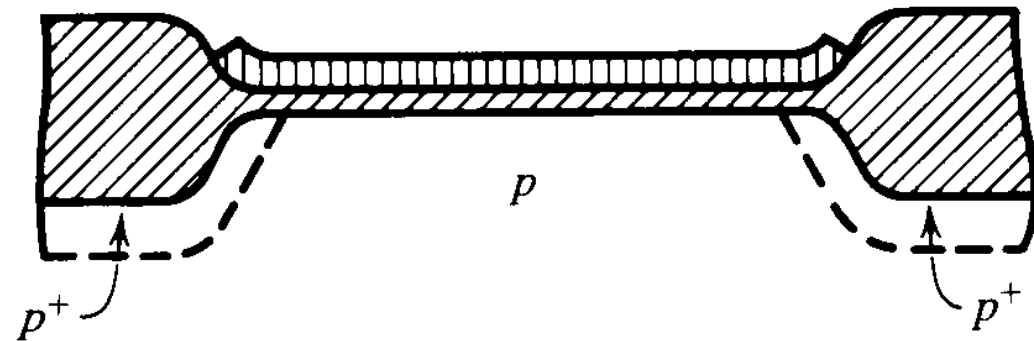
Initial oxidation
Silicon nitride deposition



Channel stop implant (p^+)

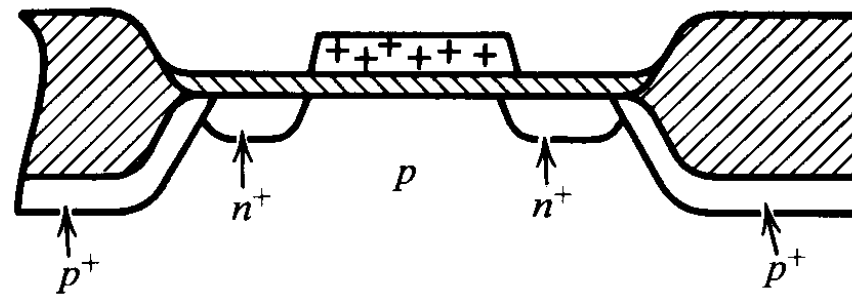


Selective field oxidation

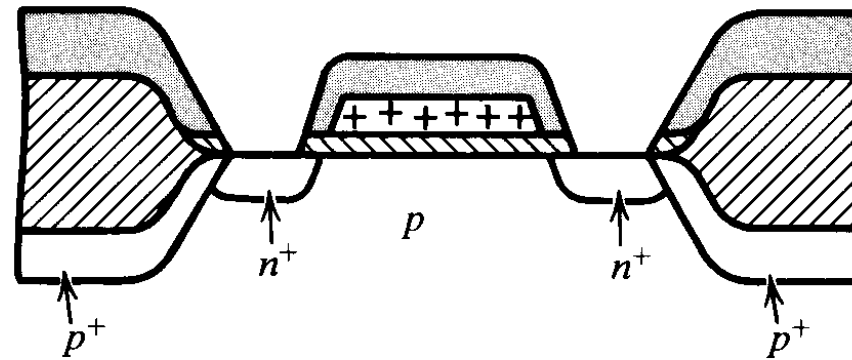




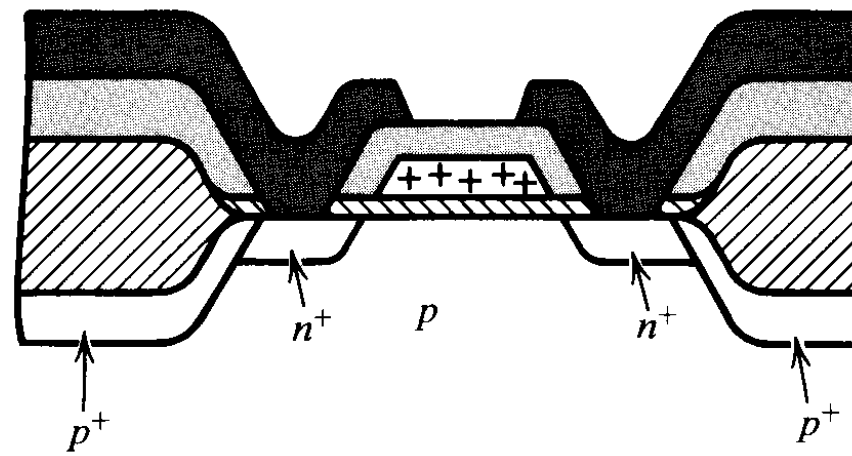
Source-drain implant



Photosilicate glass deposition
Glass reflow
Contact mask

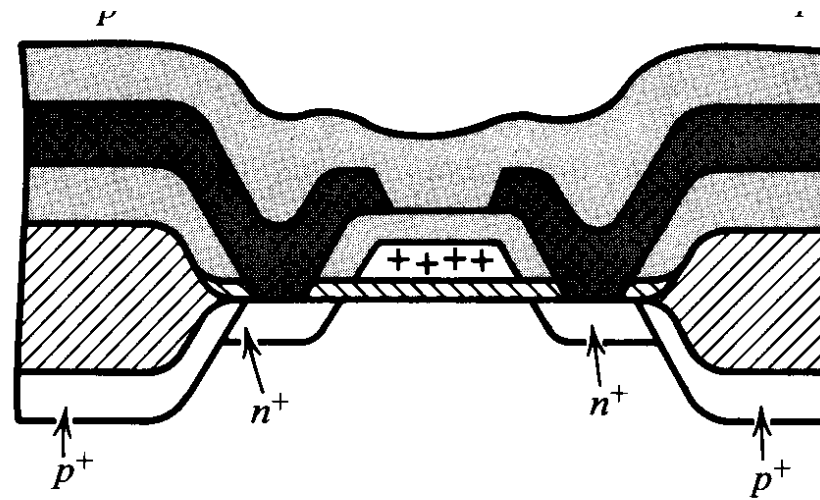


Aluminum deposition
Metal mask
Alloy
Electrical test

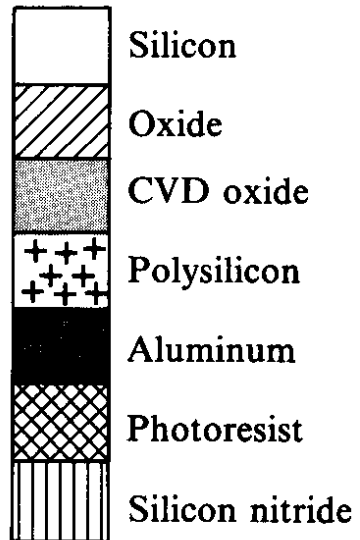
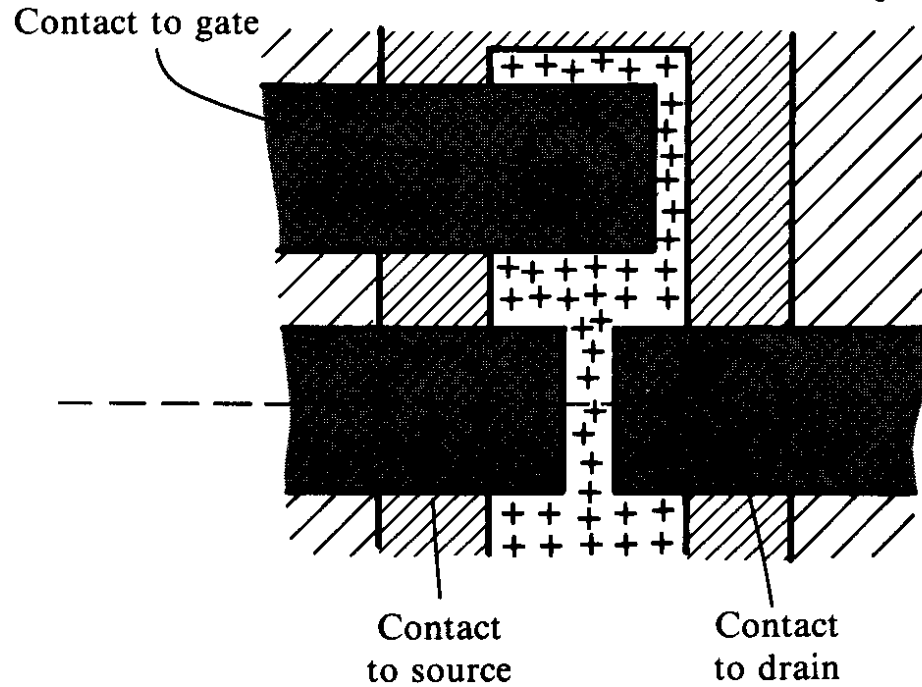




Passivation Pad mask



Top view showing
position of gate contact.
Dashed line shows plane
of cross sections above.



5 – Filmes obtidos por CVD

- Dielétricos
 - óxido de silício,
 - nitretos
- Semicondutores
 - silício policristalino
 - silício amorfo
 -
- Condutores
 - metais
 - ...



Materiais dielétricos

- isolação ente camadas condutoras
- máscaras de difusão e I/I
- máscaras para fontes de de difusão (óxidos dopados)
- bloqueio para evitar perdas de dopantes
- passivação



Nitreto de silício →

- barreira contra difusão de sódio
- apresenta baixíssima taxa de oxidação



(Si_3N_4) estequiométrico →
(700 ~ 900 °C)

Usado para máscara contra oxidação
para obtenção de estruturas



Depositado por PECVD →
(200 ~ 350 °C)

Usado em camadas protetoras
(compatível sobre metalização)



Dióxido de silício
 SiO_2

- óxido de porta em transistores MOS
- óxido do capacitor MOS
- máscara contra difusão de dopantes
-

Carbeto de silício

- material normalmente isolante
- usado como camada para reter cargas
(tambor de xerox)



Materiais semicondutores

Silício Policristalino - camada condutora (quando dopada)
porta de gate
- interconexões
-

Silício amorfo - camada ativa em dispositivos:
- diodos, transistores
- células solares
-



Materiais condutores

- Tungstênio
- Cobre
- Alumínio
-

Silicatos para fontes de dopagem

PSG

SiO₂ dopado com fósforo
- inibe a difusão de sódio
- flui a 1000 ~ 1100 °C

BSG

SiO₂ dopado com Boro

Reações


Filme	Reagentes	Temperatura de deposição (°C)
Dióxido de silício	$\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_4$	850 ~ 950
	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}$	850 ~ 900 (*)
	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	750 ~ 850
	$\text{SiH}_4 + \text{NO}$	600 ~ 750
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	650 ~ 750 (*)
	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$	400 ~ 450 (*)



Filme	Reagentes	Temperatura de deposição (°C)
Nitreto de silício	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$	700 ~ 900 (*)
	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$	650 ~ 750 (*)
Nitreto de silício (LPCVD)	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$	200 ~ 350 (*)
	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2$	200 ~ 350
Dióxido de silício (LPCVD)	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	200 ~ 350 (*)
Silício Policristalino	SiH_4	600 ~ 650
Silício amorfo (PECVD)	SiH_4	100 ~ 300



A escolha dos reagentes (e da reação) é feita com base na Temperatura de deposição, propriedades desejadas das películas, fatores de segurança e de manutenção do equipamento.



Segurança e cuidados

Muitos dos gases apresentam propriedades como:

- flamabilidade
- toxidez elevada
- corrosividade.

É o caso da SiH_4 a 100% usada para a deposição de Si-Poli à baixa pressão.

Para a mesma deposição à Pressão atmosférica, a concentração da SiH_4 em N_2 é de 3%.

Outro problema é o entupimento das tubulações quando há vazamento em linhas de SiH_4 , SiH_2Cl_2 , que formam SO_2 .

Propriedades de alguns gases usados em CVD

Silana	Tóxica, pirofórica, inflamável.		
Diclorosilana	Tóxica, corrosiva, inflamável.	H ₂	Inflamável, não tóxico
Fosfina	Muito Tóxica, inflamável	O ₂	Suporta combustão
Diborana	Muito Tóxica, inflamável	N ₂ O	Nãotóxico, não inflamável
Arsina	Muito Tóxica, inflamável	N ₂	Inerte (< 900 °C)
HCl	Tóxico, corrosiva	Ar	inerte
NH ₃	Tóxica, corrosiva		