

CVD – Reação química na superfície



Ex: oxidação



VANTAGENS DO CVD

- Filmes de alta qualidade (estrutural/eletrônica)
- Taxas de deposição maiores que evaporação ou sputtering
- Controle de estequiometria relativamente fácil
- Facilidade de dopagem

6



VANTAGENS DO CVD

- Produção em grandes áreas / várias amostras
- Simplicidade do sistema de bombeamento ($p \sim atm$)
- Objetos de forma complexa podem ser recobertos

7



- Cinética das reações complicada
- Uso de fontes térmicas / contaminação
- T altas => restrição dos substratos
- Gases reativos, tóxicos e corrosivos

DESVANTAGENS \ PROBLEMAS

8



- Alguns reagentes caros (metalorgânicos)
- Cuidados com homogeneidade/uniformidade
- Deposições em regiões internas

DESVANTAGENS \ PROBLEMAS

9



CVD - Aplicações

- Transistores MOS à base de Si p/ microeletrônica
- Lasers à base de GaAs
- LEDs e lasers azuis à base de GaN
- Nitretos de Si para camadas isolantes de transistores de monitores de tela plana
- Endurecimento de superfícies – filmes tipo diamante e carbetos

Aplicações: transistor MOS

Chemical Vapor Deposition

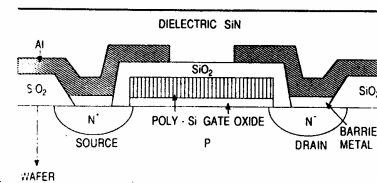
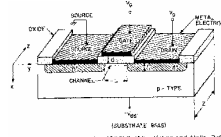


Figure 4-1. Schematic view of MOS field effect transistor cross section.



12

CVD

- Equipamento mais simples
- Quase mesmo grau de controle que MBE
- Vários substratos por crescimento

Detalhes do CVD



● CVD – Processos Químicos

Filme => Produto de Reação Química

19

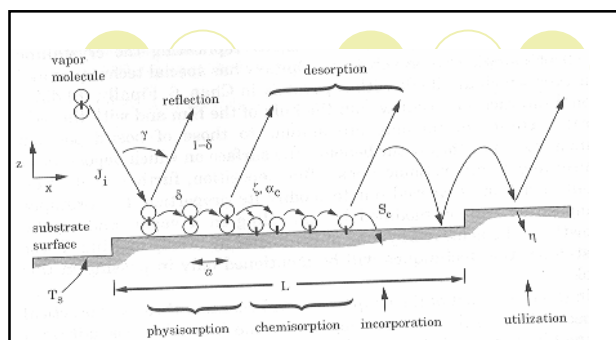
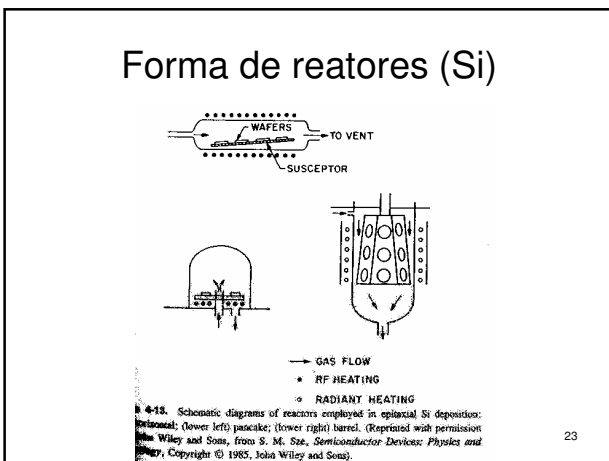
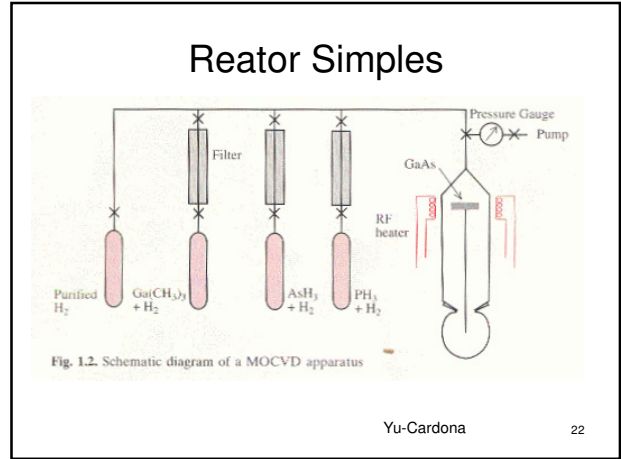
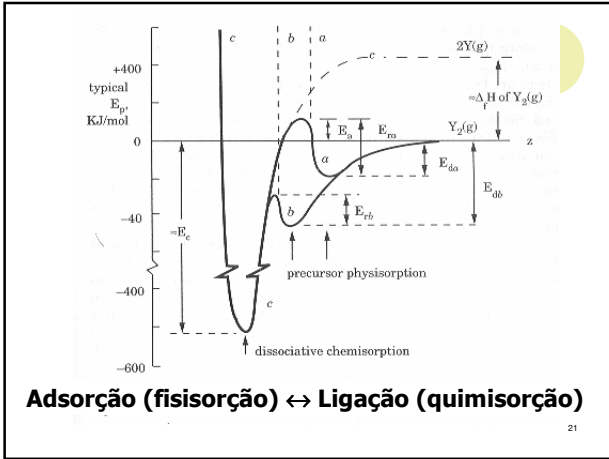


Figure 5.1 Adsorption processes and quantities. α_c is used only for condensation (adsorption of a material onto itself). A vertical connecting bar denotes a chemical bond.

20



Deposição de Vapor Químico

II – Exemplos de Reações

24

Exemplos

Table 4-4. PECVD Reactants and Products, Deposition Temperatures, and Rates

Deposit	T (K)	Rate (cm/sec)	Reactants	
Monoatômicos =	+Si	573	10^{-6} - 10^{-7}	SiH_4 , SiH_2 , SiF_4 - H_2
	e-Si	673	10^{-6} - 10^{-7}	SiH_4 - H_2 , SiO_2 - H_2 , SiF_4 - H_2
	+Ge	673	10^{-6} - 10^{-7}	GeH_4
	+Ge	673	10^{-6} - 10^{-7}	GeH_4 - H_2 , GeCl_4 - H_2
	+H	673	10^{-6} - 10^{-7}	B_2H_6 , BCl_3 - H_2 , WBH_3
	+P, e-P	293-473	10^{-5}	PH_3 - H_2
	As	< 373	10^{-6}	AsH_3 , AsF_3 - H_2
	Se, Te, Sb, Bi	373	10^{-7} - 10^{-8}	$\text{Me}-\text{H}_2$
	Mo			Mo(CO)_6
	N			N_2CO
Óxidos =	C (graphite)	1073-1273	10^{-5}	Cl_2 - H_2 , Cl_2 - N_2
	C/S	373-573	10^{-6}	C_2H_2
	SiO_2	523	10^{-6} - 10^{-8}	SiOCl_2 , H_2O , SiH_4 - O_2 , N_2O
	GeO_2	523	10^{-6} - 10^{-8}	GeOCl_2 , H_2O , GeH_4 - O_2 , N_2O
	$\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$	1273	3×10^{-4}	SiCl_4 - GeCl_4 - O_2
Nitretos =	Al_2O_3	523-773	10^{-6} - 10^{-7}	AlCl_3 - O_2
	TiO_2	473-673	10^{-6}	TiCl_4 - O_2 , metalloorganics
	B_2O_3			B(OCl)_2 - O_2
	Nitrides			
	$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$	573-773	10^{-6} - 10^{-7}	SiH_4 - N_2 , NH_3
Carbetos =	AIN	1273	10^{-6}	AlCl_3 - N_2
	GaN	873	10^{-6} - 10^{-7}	GaCl_3 - N_2
	TiN	523-1273	10^{-6} - 5×10^{-6}	TiCl_4 - H_2 - N_2
	BN	673-973		B_2H_6 - NH_3
	P_3N_5	633-673	5×10^{-6}	PH_3 - N_2 , PH_3 - N_2
Carbides	SiC	473-773	10^{-6}	SiH_4 - C_2H_2
	TiC	673-873	5×10^{-6} - 10^{-6}	TiCl_4 - CH_4 - H_2
	B_4C	673	10^{-6} - 10^{-7}	B_2H_6 - CH_4

From Ref. 21

Reações no Quadro

I- Introdução

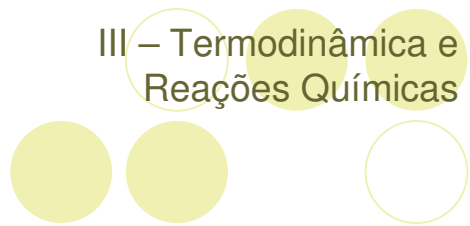
II – Exemplos de Reações

III- Termodinâmica / reações

IV- Solução de problemas práticos

V- Conclusões

III – Termodinâmica e Reações Químicas



Ao relento....



Oxida mais ou sai o óxido ?

29



● O que diz se uma reação pode ou não ocorrer espontaneamente?

● R: Espontânea se a G dos produtos for menor do que a G dos reagentes!

30

Termodinâmica de materiais

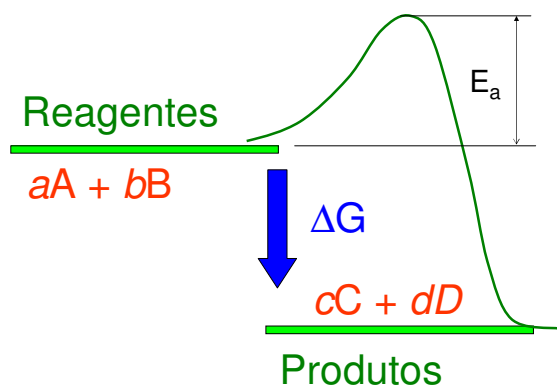
$$G = H - TS$$

Energia livre de Gibbs

$$H = E + PV \quad \text{Entalpia}$$

E - Energia
S - Entropia
T - Temperatura

31



32

Termodinâmica de materiais

$$G = H - TS$$

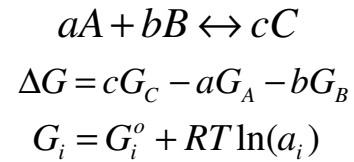
$$\Delta G = G_f - G_i$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Delta G menor que zero => minimiza G => favorece reação/ formação

33

Reações Químicas



a_i = atividade da espécie i = concentração termodinâmica específica
Ex:

$$a_C^c = [C]^c$$

34

$$\Delta G_i = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \right)$$

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{\left(\frac{a_C}{a_{C(eq)}} \right)^c}{\left(\frac{a_A}{a_{A(eq)}} \right)^a \left(\frac{a_B}{a_{B(eq)}} \right)^b} \right)$$

$\frac{a_i}{a_{i(eq)}} > 1$ => supersaturação da espécie i $\frac{a_i}{a_{i(eq)}} < 1$ => subsaturação da espécie i

35

1.5. Thermodynamics of Materials

25

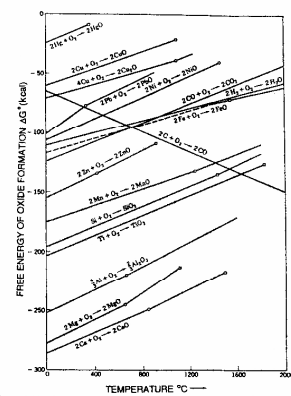
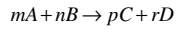


Figure 1-10. Standard free energy of oxide formation vs. temperature: ○ Melting point of metal; □ boiling point of metal (1 atm). (Reprinted with permission from A. G. Guy, *Introduction to Materials Science*, McGraw-Hill, Inc., 1972).

36

CVD

III – Reação favorável / desfavorável?



$$K = \left(\frac{[C]^p \cdot [D]^r}{[A]^m \cdot [B]^n} \right) = e^{-\Delta G / RT}$$

$\Delta G \ll 0, K \gg 1 \Rightarrow \text{prob.}_\text{alta}$

$\Delta G \gg 0, K \ll 1 \Rightarrow \text{prob.}_\text{baixa}$

$\Delta G \cong 0, K \cong 1 \Rightarrow \text{reversível}(\leftrightarrow)$

37

IV

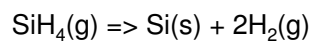
Dificuldades,
complexidade

e

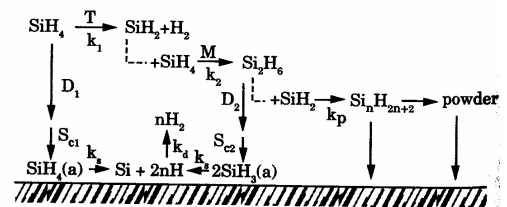
solução de problemas práticos

38

Pirólise do SiH₄



Cinética da reação de deposição de Si



Shen et al. Reaction and surface analysis of SiH4 in the formation of Si
layers on silicon of SiH4/SiO2 and SiH4/SiO2/SiO2 systems. J. Vac. Technol. Ser. A
1992, 10, 1000-1005. doi:10.1116/j.2750-1958.1992.tb00001.x

O caminho mais rápido domina e a etapa mais lenta limita a taxa da reação

Fluxo de gás / Inomogeneidades

322 Chemical Vapor Deposition

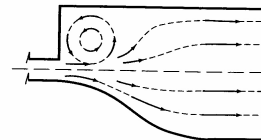


Figure 7.7 Two alternative reactor-entrance geometries (upper and lower halves). The upper pattern avoided.

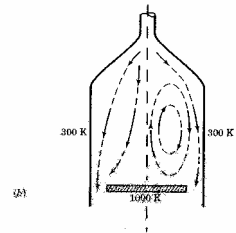


Figure 7.12 Typical free-convection roll cells: (a) horizontal rectangular tube reactor (view along axis) with two alternate sidewall conditions, insulated (left) and cooled (right); (b) downward axisymmetric reactor, showing two alternate flow patterns. In (b), the recirculating pattern (right) is to be avoided.

42

Distribuição de velocidades nas proximidades do susceptor (porta substratos).

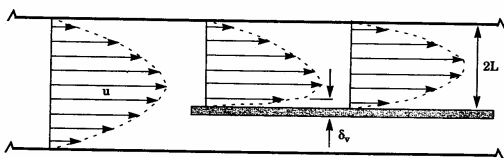
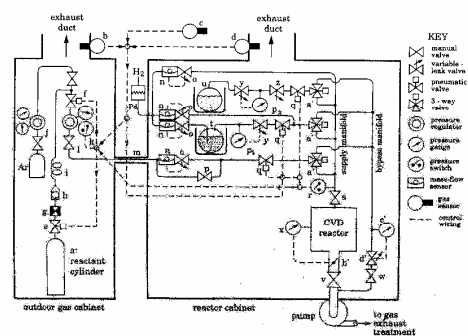


Figure 7.8 Velocity boundary layer of width δ_v forms at the susceptor leading edge in a tube reactor.

43

+ complexidade :
esquema de um reator real



44

O que posso fazer para resolver problemas de homogeneidade nos filmes produzidos por CVD ?

45

CVD assistido por plasma (PECVD)

- Cilíndrico – fluxo radial / dep. de Si_3N_4

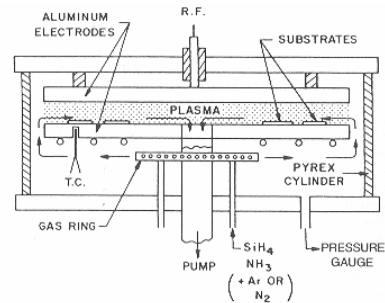


Figure 4-15. Typical cylindrical, radial flow, silicon nitride deposition reactor (From Ref. 26).

Linhas de fluxo de gás / simetria axial

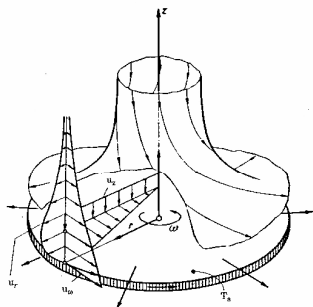


Figure 1.10 Axisymmetric flow pattern over a rotating disc. (Source: Reprinted from Ref. 7 by permission, © 1968 by McGraw-Hill Book Co.)

47

Pensar ... e ser criativo...

Ou investir \$\$\$...

48

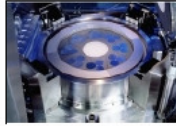
Reator comercial

(www.axtrom.com)



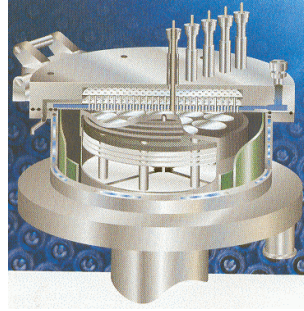
Overview of reactor types

Capacity	Max. Deposition Temperature	Typical Applications
62 26x22" 6x4"	1200°-1300°C	For GaN based materials
63 49x2" 12x4" 7x6" 5x10"	850°C	For As/P based materials
64 42x2" 11x4"	1200°-1300°C	For GaN based materials
64 60x2" 15x4"	850°C	For As/P based materials



19

Reator complexo (comercial)



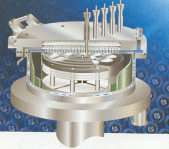
50

Comercial:

CCS MOCVD Systems

Your future...
is our business

- World leading supplier of MOCVD solutions
- Unique Close Coupled Showerhead (CCS) Technology
- Truly scalable reactor concept
- A range of Production and R&D systems available
- Low cost of ownership
- High yield
- Proven for a wide range of compound semiconductor materials
- Global service and support network



Thomas Swan Scientific Equipment Ltd

1000 West Balgownie Road, Peterborough, Cambridgeshire, CB9 6JQ, UK. Web: www.thomasswan.co.uk
Tel: +44 (0) 1223 516666 Fax: +44 (0) 1223 516666 Email: sales@thomasswan.co.uk
A member of the AXTRON group of companies

Veeco - D180 GaN MOCVD System



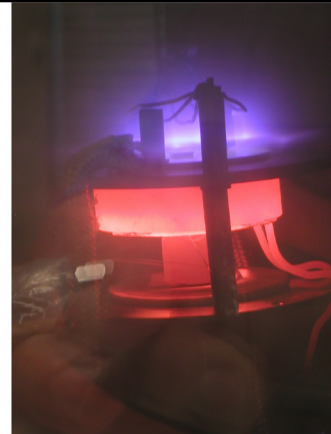
Exceptional GaN material development and production
Get proven advantages for the growth of advanced GaN-based devices, including UV LEDs, blue spectrum lasers and FETs – and meet the challenges of Al-containing compounds -- with the Veeco Discovery D180 GaN. It's ideally suited to provide fast growth rates for quality GaN deposition and provides stable growth chamber conditions from run-to-run with minimal build-up of deposits above wafers. The D180 GaN optimizes repeatability with integrated RealTemp® 200 in-situ wafer temperature measurement.

52

Reator horizontal comercial



PECVD lab



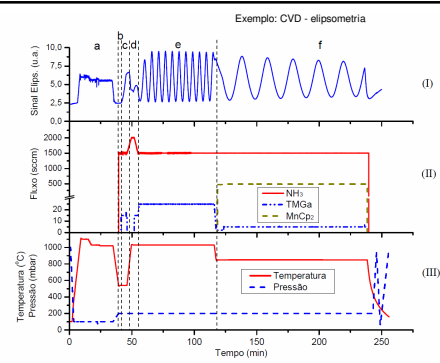
54

Reator PECVD - Wikipedia

Monitoramento

in situ

● Elipsometria



[Parâmetros Reator Aixtron CVD - JKU - Austria, DMG Leite, Tese DR]

Reflexão da onda no filme

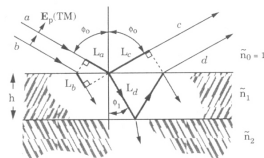
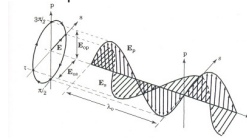


Figure 4.18 Geometry of refraction and interference.

Elipsometria

Superposição das ondas polarizadas incidentes



Intensidades e fases da onda refletida

$$\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s$$

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{inc} \cos \left(\alpha t + \delta_1 - \left(\frac{2\pi h}{\lambda_0} \right) r \right)$$

Intensidades e fases das ondas refletidas p e s
=> determina h , n e k

Precisão de alguns nm na espessura

CVD – Conclusões /Resumo

I - Pressões próximas da atmosférica

- Simplifica bombeamento
- Reator simples (?!)
- Baixo "sticking" (S_c)
- Pode cobrir superfícies complexas/rugosas

CVD – Conclusões /Resumo

II – Uniformidade da deposição depende das uniformidades de:

- Fluxo de gás
- Temperatura ($\text{Grad}(T(r)) \sim 0$).

61

CVD – Conclusões /Resumo

III – Reação favorável =>

$$\Delta G \ll 0$$

62

CVD – Conclusões /Resumo

IV - Cinética de reação pode ser complexa

- Depende de produtos intermediários

63

CVD - Resumo

V – Altas temperaturas de substrato

- Pode excluir alguns materiais
 - Para contornar / otimizar
 - Precusores metalorgânicos $M-(CH_3)_n$ – MOCVD
 - Deposição assistida por plasma – PECVD (plasma usado para “quebrar” moléculas).

64

CVD - Resumo

VI – Controle in situ da deposição

- Elipsometria
 - Precisão: algumas camadas atômicas (centésimos do comprimento de onda usado)

65

Deposição de Vapor Químico - Resumo

- Complexidade
 - Muitos fenômenos simultâneos
 - Fase gasosa – convecção forçada & livre
 - reação homogênea (no gás)
 - difusão
- Reator
 - Desenho e operação apropriados
 - controle dos fenômenos
 - separação de regimes espaciais para modelagem
 - Estabilidade de taxa de deposição e química de superfície
 - Bombeamento simples
 - T_{alta} – limitante. Soluções: PECVD, MOCVD
 - Controle *in situ* por elipsometria (20 nm^{\uparrow})
- Filmes
 - Baixo S_d dos gases
 - Cobertura de superfícies com relevo ou porosas
 - Grandes quantidades e formas complexas
 - Controle da estequiometria e homogeneidade composicional

Bibliografia

Smith – Cap. 7

Ohring – Caps. 1 e 4

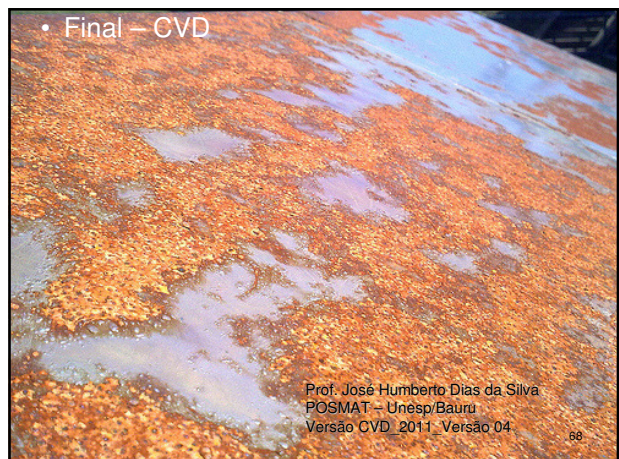
Notas de aula – prof. Mário Bica de Moraes (Unicamp).

Alguns sites de interesse

- <http://www.timedomaincvd.com>
- <http://www.aixtron.com>

67

• Final – CVD



Prof. José Humberto Dias da Silva
POSMAT – Unesp/Bauru
Versão CVD_2011_Versão 04

68

Exercício: Filmes Epitaxiais de Si

Filmes epitaxiais de Si podem ser obtidos por redução com H₂, ou por pirólise de tetracloreto de Si, silano, ou de clorosilanos (SiCl₄). Pelo cálculo da energia livre de Gibbs encontrar em quais destes compostos pode ser aplicado o método pirolítico para precipitação de Si a 1.500 K. Trabalhar com todas as reações indicadas na tabela 5.1 e usar como referência os dados da tabela 5.2.

69

tabelas / exemplo

Table 5.1 Dissociation Reaction and Equilibrium Constant for Each Species of the Silicon, Hydrogen, Chlorine System

Dissociation	Equilibrium Constant
$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 4\text{HCl}$	$K_{\text{SiCl}_4} = \frac{P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{SiCl}_4} P_{\text{H}_2}^2}$
$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 3\text{HCl}$	$K_{\text{SiHCl}_3} = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{SiHCl}_3} P_{\text{H}_2}}$
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{HCl}$	$K_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}}$
$\text{SiH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Si} + \text{HCl} + \text{H}_2$	$K_{\text{SiH}_3\text{Cl}} = \frac{P_{\text{HCl}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{SiH}_3\text{Cl}}}$
$\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{HCl}$	$K_{\text{SiCl}_3} = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{SiCl}_3} P_{\text{H}_2}}$
$\text{SiCl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + \text{HCl}$	$K_{\text{SiCl}_2} = \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{SiCl}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}$

Table 5.2 Values of the Change in Entropy and the Change in Enthalpy at 1500 K for the Dissociation Reactions Given in Table 5.1

Species	ΔS_{1500} (cal/mole K)	ΔH_{1500} (kcal/mole)
SiCl ₄	35.9	59.8
SiHCl ₃	29.9	49.3
SiH ₂ Cl ₂	26.9	31.1
SiH ₃ Cl	23.7	12.9
SiH ₄	23.6	-5.2
SiCl ₃	-5.1	-7.7
SiCl ₂	-21.5	-61.4

70