

Caracterização de filmes finos de SiO₂: análise da taxa de deposição e avaliação da espessura.

Magda Soares¹, Diogo Gomes², Ângelo Silva³ e João Ribeiro⁴

¹93348, mmfsoares@ua.pt, ²93025, diogo.mf.gomes@ua.pt,

³100162, angelosilva@ua.pt, ⁴109952, joao.pribeiro@ua.pt

Turma Prática 1

21 de junho de 2023

Resumo – A atividade laboratorial realizada em sala limpa no *International Iberian Nanotechnology Laboratory* (INL), consistiu no estudo e caracterização de filmes finos, recorrendo a um submétodo de deposição química de vapor (CVD), denominado por deposição química de vapor assistido por plasma (PECVD). A sua capacidade de operar a temperaturas de crescimento inferiores relativamente ao método CVD permite analisar criteriosamente a taxa de deposição de quatro amostras de dióxido de silício (SiO₂) numa *wafer* de silício (Si), analisando detalhadamente medidas provenientes de duas técnicas de perfilometria, nomeadamente a perfilometria de contacto/ponta e a perfilometria ótica - técnicas realizadas recorrendo a perfilómetros, onde serão analisadas as vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas.

As taxas de deposição de filme de SiO₂ numa *wafer* foram determinadas, por perfilometria de ponta, obtendo-se taxas de deposição significativamente menores para tempos de deposição maiores, bem como por perfilometria ótica, analisando-se a taxa de deposição no centro e na borda do filme de SiO₂, observando-se diferentes espessuras para as duas zonas bem como a diminuição da taxa de deposição para tempos de deposição maiores.

Em segunda instância, foi avaliada a uniformidade da deposição de SiO₂ numa *wafer* de 2000 nm. A perfilometria ótica realizada na amostra permitiu obter coordenadas espaciais, provenientes do varrimento efetuado pelo perfilómetro (*x* e *y*, respetivamente) no filme fino depositado e, avaliar qualitativamente a uniformidade da espessura do filme fino, e quantitativamente através do fator de não uniformidade. O fator de não uniformidade obtido, 1,7%, é um valor esperado dado, taxas de não uniformidade de filmes de SiO₂ por PECVD serem tipicamente inferiores a 2,5% [1].

Palavras-chave – Não uniformidade, PECVD, perfilometria, taxa de deposição.

1 Introdução

Um filme fino é uma camada de material que se estende infinitamente ao longo de duas direções, mas é limitada na terceira direção, com uma espessura típica de vários nanómetros a alguns micrómetros [2]. Filmes finos são geralmente utilizados para melhorar as propriedades de superfícies de sólidos. Transmissão, reflexão, absorção, dureza, comportamento elétrico e corrosão são algumas das propriedades de superfícies de materiais *bulk* que podem ser melhoradas através da utilização de filmes finos [3].

A tecnologia de filme fino corresponde à base do desenvolvimento da eletrónica de estado sólido. Os estu-

dos sobre filmes finos fizeram avançar, direta ou indiretamente, novas áreas de investigação em física do estado sólido e química, que se baseiam em fenómenos característicos da espessura, geometria e estrutura do filme. Os materiais dos filmes finos são elementos chave nos avanços tecnológicos de dispositivos optoeletrónicos, fotónicos e magnéticos, uma vez que o processamento de materiais em filmes finos permite uma fácil integração em vários tipos de dispositivos. Um dos fatores mais importantes é que a tecnologia de filme fino utiliza o facto de as propriedades poderem ser controladas através do parâmetro de espessura do filme [4].

Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes dependendo do tipo de propriedades físicas e aplicações que se pretende através deste. No caso deste trabalho, estamos particularmente interessados nos filmes finos dielétricos.

As excelentes propriedades dielétricas do dióxido de silício (SiO₂) contribuíram para o avanço da microeletrónica nos últimos 50 anos. O dióxido de silício apresenta uma baixa densidade de defeitos e uma interface termodinamicamente estável com o silício. O SiO₂ é caracterizado por uma elevada resistividade elétrica, excelente rigidez dielétrica e um elevado *bandgap*. Desta forma, filmes finos de SiO₂ preparados tanto por oxidação térmica do silício ou por deposição, têm demonstrado grande importância como *gates* e aplicações de interligação em dispositivos VLSI (*Very large scale integration*) [5].

De modo a produzir MOSFETs (*metal-oxide-silicon field effect transistors*) de elevado desempenho, a espessura das *gates* dielétricas de SiO₂ diminuiu de centenas de nanómetros (há 50 anos atrás) para menos de 2 nm atualmente [5].

Filmes finos de SiO₂ de elevada qualidade foram tradicionalmente produzidos por oxidação térmica do silício a temperaturas entre os 900 e 1200 °C em atmosferas de O₂ ou H₂O. No entanto, foram desenvolvidos vários métodos alternativos para a deposição de SiO₂ de modo a evitar as elevadas temperaturas de deposição e longos tempos de processamento. Alguns destes métodos incluem *magnetron sputtering*, deposição física de vapor por feixe de eletrões, ALD (*Atomic layer deposition*), deposição química por vapor (CVD) e deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD). A seleção do método de produção depende de fatores como a composição/topografia do substrato e as tolerâncias térmicas de outras características do dispositivo no substrato [6].

1.1 Deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD)

PECVD é uma técnica bastante utilizada para a deposição de filmes finos dielétricos como o nitreto de silício (Si_3N_4) e o dióxido de silício. Uma das razões para esta técnica ser tão utilizada é pelo facto de operar a temperaturas de crescimento mais baixas que a CVD. Por exemplo, para a deposição de Si_3N_4 através de CVD é necessário temperaturas de deposição na ordem dos 700-900 °C, enquanto que por PECVD é necessário apenas 250-350 °C [7].

No PECVD os gases reagentes são decompostos no plasma pelas colisões entre os eletrões acelerados e as moléculas do gás. Para a deposição de filmes do tipo SiO_2 , o plasma promove a decomposição de gases reagentes como o silano (SiH_4), tetrametil ortossilicato (TMOS) ou hexametildissiloxano (HMDS) em radicais de silício, permitindo-os reagir com os radicais de oxigénio provenientes de gases reagentes de oxigénio ou óxido nitroso (N_2O). Os processos de PECVD podem ser operados utilizando microondas (2,45 GHz), AC (50 Hz, MF (*Medium frequency*) (gama dos kHz) e RF (radiofrequência) (13,56 MHz), sendo a última a mais comum [8].

Na figura 1 é possível observar um esquema de PECVD utilizado para a deposição de SiO_2 . O processo de deposição é efetuado numa câmara de vácuo. Geralmente a alimentação de gases reagentes é controlada por um controlador de fluxo de massa que determina as pressões parciais dos gases. A formação do plasma e a decomposição dos gases reagentes são alcançados através da fonte de alimentação a operar em RF (13,56 MHz). O PECVD tira partido da criação de radicais reativos para depositar filmes finos no substrato, permitindo temperaturas de deposição inferiores [8].

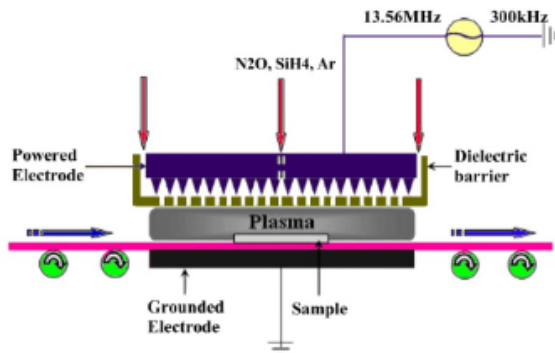


Figura 1: Esquema de uma montagem PECVD para a deposição de SiO_2 . Figura retirada de [9].

2 Procedimento Experimental

2.1 Técnica de deposição: PECVD

Nesta experiência, foram depositados quatro filmes finos de dióxido de silício sobre uma *wafer* de silício (100) pela técnica de PECVD, em ambiente de sala limpa (*RIE/Deposition Bay of INL Cleanroom*), cujos respetivos tempos de deposição se encontram registados na ta-

bela 1. A deposição foi efetuada com o substrato a uma temperatura de 200°C, utilizando como gases reagentes o SiH_4 , N_2O e N_2 , cuja decomposição no plasma foi efetuada com recurso a um gerador de radiofrequência com uma potência de 300 W, a uma frequência de excitação igual a 13,56 MHz. O equipamento utilizado (STS Multiplex PECVD) encontra-se representado na figura 2, com a identificação dos principais componentes.

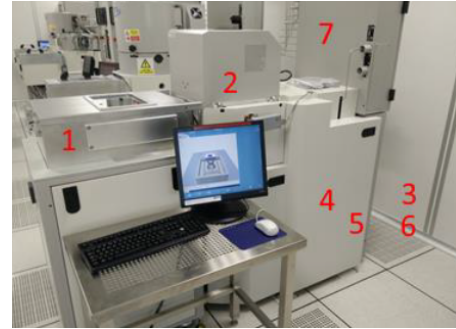


Figura 2: Equipamento utilizado para a deposição dos filmes finos de SiO_2 por PECVD com: (1) *double carousel loadlock* (MPX), (2) câmara de processamento, (3) bombas de vácuo mecânicas, (4) *DC and RF distribution cabinet*, (5) geradores de radiofrequência, (6) *de-ionized heat exchanger*, (7) reservatório de gases. Figura retirada de [10].

2.2 Técnicas de Caracterização

De forma a apresentar o desempenho esperado na aplicação para o qual foi concebido, um filme fino deverá possuir composição, espessura e rugosidade adequadas. Estas propriedades devem ser medidas durante e após a fabricação do filme. Para medir a espessura de filmes finos, pode-se recorrer a técnicas de perfilometria, sendo que existem dois tipos principais de perfilómetros: de contacto e óticos (sem contacto). O perfilómetro mede o perfil de altura de uma superfície, permitindo determinar a sua rugosidade ou forma, possuindo elevada resolução vertical (escala nanométrica), mas menor resolução lateral (escala micrométrica) [11].

Num perfilómetro de contacto, é utilizada uma ponta que se desloca fisicamente na vertical em contacto com a amostra e percorre horizontalmente a superfície da amostra para distâncias e forças de contacto (pressão) específicas, de modo a obter informações sobre as diferenças de altura da superfície. A posição vertical bem como a horizontal da ponta são registadas, sendo possível reconstruir o perfil da superfície. Deste modo, o perfilómetro de contacto pode ser utilizado para medir a altura do *step* entre o substrato e a superfície do filme fino. Este *step* é formado por uma máscara durante a deposição ou por uma máscara e *etching* [11].

Uma vez que esta técnica requer um sistema de *feedback* e o contacto físico com a superfície, é extremamente sensível e, por conseguinte, proporciona uma elevada resolução vertical (em *z*). No entanto, devido à baixa resolução lateral do equipamento, não é possível representar de forma precisa detalhes pequenos e muito altos. Estes equipamentos são dos mais usados na micro-fabricação, por serem de fácil utilização e apresentarem um custo reduzido. Contudo, são de funcionamento lento e, uma

Tabela 1: Registo do tempo de deposição das 4 amostras analisadas, e dos respetivos valores de espessura e de taxa de deposição obtidos pelas técnicas de perfilometria de ponta e de perfilometria ótica.

Amostra		1	2	3	4
Tempo de deposição (s)		70	140	280	2800
Perfilometria de Ponta					
Espessura (nm)		68,55	98,52	208,6	1844
Taxa de deposição (nm/min)		59	42,2	44,7	39,51
Perfilometria Ótica					
Espessura (nm)	Extremidade	56,5	107,0	205,7	2040,7
	Centro	52,1	102,1	200,9	1887,9
Taxa de deposição (nm/min)	Extremidade	48	45,8	44,1	43,73
	Centro	45	43,8	43,1	40,46

vez que requerem contacto físico, existe a possibilidade de dano da amostra e/ou contaminação da ponta, sendo que amostra deverá possuir uma dureza razoável para que seja possível realizar a medição [11, 12].

Por sua vez, um perfilómetro ótico não requer contacto físico com a amostra, recorrendo ao estudo da interação da matéria com a luz para obter várias informações como a morfologia e a rugosidade da superfície. Atualmente, são utilizadas várias técnicas diferentes, incluindo a interferometria de varredura vertical, a interferometria de fase, a microscopia confocal e a holografia digital. A perfilometria ótica permite efetuar a aquisição dos dados a maior velocidade em comparação com a perfilometria de contacto, e para áreas maiores. Além disto, tratando-se de uma técnica não destrutiva, a amostra não é danificada, podendo, por conseguinte, ser utilizada para análises posteriores. A resolução lateral, é, em grande parte, determinada pelo tamanho do *spot*, sendo uma ordem de magnitude maior que a da perfilometria de contacto. Por outro lado, algumas destas técnicas de caracterização são apenas adequadas para materiais que apresentam uma boa reflexão, podendo existir uma elevada sensibilidade do equipamento às vibrações [11].

3 Resultados e Discussão

3.1 Análise da taxa de deposição de SiO₂ do sistema PECVD

De início, procedeu-se à análise dos perfis em altura da superfície obtidos por perfilometria de ponta dos quatro filmes finos de SiO₂, os quais podem ser consultados na figura 3. A espessura de cada um dos filmes foi determinada pela altura do *step* entre o substrato e a superfície do filme. Na tabela 1 encontram-se registados os valores obtidos da espessura para cada uma das amostras, assim como as respetivas taxas de deposição, determinadas tendo em conta o tempo de deposição para cada caso.

De seguida, consultaram-se os resultados obtidos pela técnica de perfilometria ótica, nos quais constavam as espessuras obtidas na borda e no centro da amostra. Estes valores encontram-se indicados na tabela 1, procedendo-se, novamente, ao cálculo das taxas de deposição.

Em [13], artigo no qual os autores estabelecem uma

comparação das técnicas de CVD usualmente utilizadas em tecnologias de semicondutores e MEMS (*Micro-electro-mechanical systems*), é mencionado que tipicamente se obtém taxas de deposição de filmes de SiO₂ de 50 a 500 nm/min pela técnica de PECVD (para temperaturas de 200 a 450°C). Desta forma, para ambas as técnicas de caracterização utilizadas, podemos concluir que os valores obtidos das taxas de deposição encontram-se um pouco abaixo dos valores típicos.

Por outro lado, analisando os resultados obtidos verifica-se, como seria de esperar, que a espessura dos filmes aumenta com o tempo de deposição. Por sua vez, a taxa de deposição diminui consideravelmente, sendo que tal está de acordo com o valor obtido do declive (inferior a 1) da reta de ajuste linear ao gráfico da espessura do filme em função do tempo de deposição para ambas as técnicas de perfilometria (ver figura 4). No caso dos resultados obtidos por perfilometria ótica (figura 4b), constata-se que a taxa de deposição sofre uma maior diminuição no centro da amostra.

Além disto, a diferença dos valores de espessura obtidos por perfilometria ótica na extremidade e no centro dos filmes permite comprovar a não uniformidade da sua espessura.

Algumas limitações da técnica PECVD para a deposição de filmes SiO₂ resultam do facto de o gás do plasma conter sempre hidrogénio. Assim, este hidrogénio pode reagir com o silício ou o azoto, afetando algumas propriedades do dispositivo como a condutividade elétrica, absorção no UV e estabilidade. Para além disso, esta técnica é limitada por tensões que podem resultar em fissuras ou delaminação dos filmes. Estas fissuras nos filmes de SiO₂ são resultado da tensão de tração que se desenvolve no filme durante o recozimento como consequência direta da dessorção de hidrogénio [14].

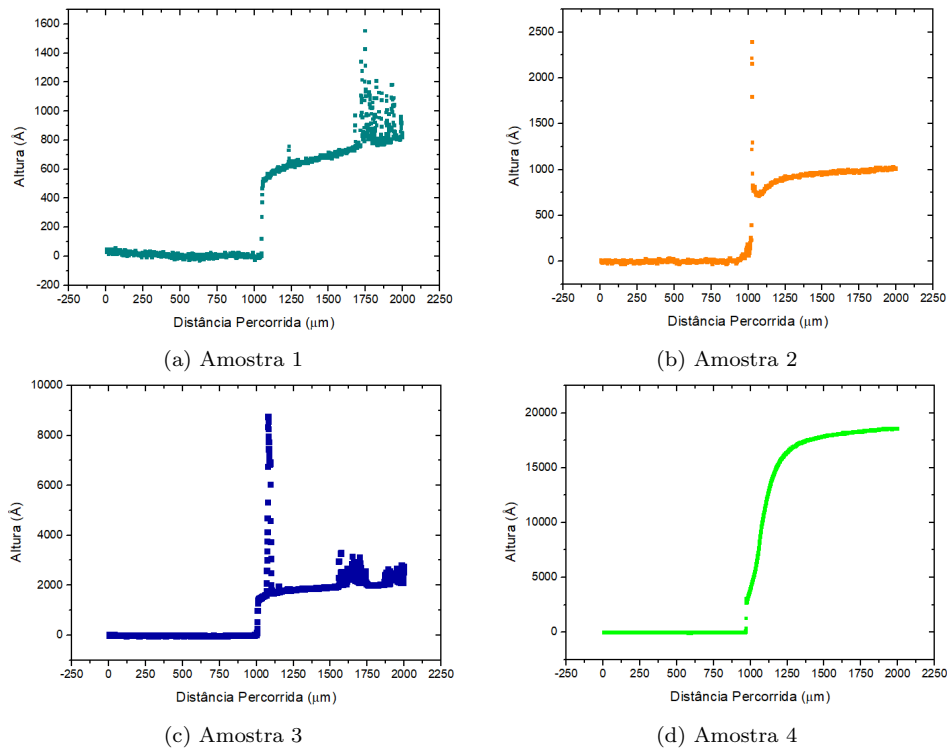


Figura 3: Gráficos correspondentes ao perfil de cada uma das 4 amostras analisadas, recorrendo à técnica de perfilometria de ponta.

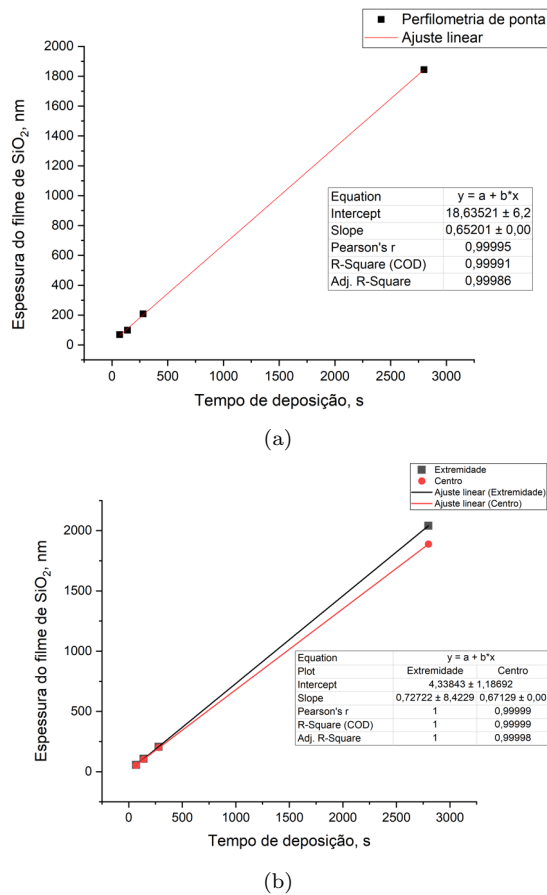


Figura 4: Regressão linear efetuada ao gráfico da espessura dos filmes finos em função do correspondente tempo de deposição, considerando os resultados obtidos por (a) perfilometria de ponta e (b) perfilometria ótica, com a respetiva indicação das equações de ajuste linear e dos respetivos coeficientes de correlação de Pearson e r^2 .

3.2 Análise da uniformidade da deposição de SiO_2 numa *wafer* de 2000 nm

Uma vez analisados os dados fornecidos no ficheiro "mapa.rxyt", em que a espessura foi calculada usando perfilometria ótica, foi efetuada uma representação de um mapa 2D do perfil de espessura do filme de SiO_2 depositado na *wafer* (ver figura 5).

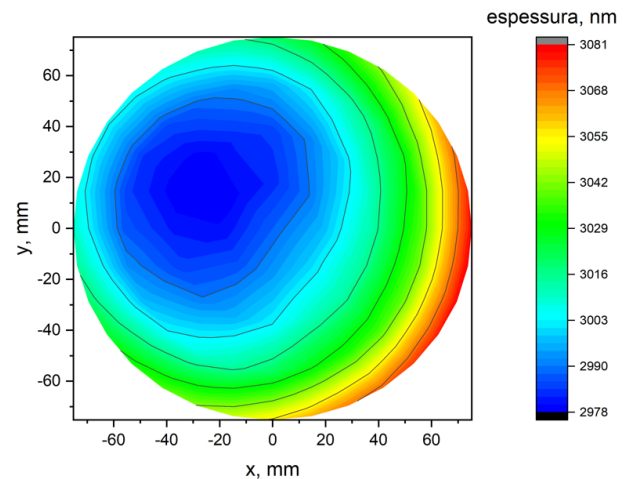


Figura 5: Mapa 2D do perfil de espessura do filme de SiO_2 depositado na *wafer*.

Através da análise da figura 5 retira-se que, de facto, a deposição de SiO_2 não apresenta um perfil de espessura uniforme. Nas bordas (especialmente na direita) são observados valores de espessura superiores ao do centro, sendo concordante com os resultados previamente analisados de perfilometria ótica. É de notar que a diminuição da espessura das bordas até ao centro revela-se gradual, sendo observado, por análise das coordenadas es-

paciais fornecidas e espessura da amostra, o valor mínimo de espessura nas coordenadas (-34,699; 14,403) e o valor máximo em (73,8005; -14,706), que corresponde à borda direita. O valor máximo de espessura obtido correspondeu a $t_{max} = 3080,7$ nm, o mínimo a $t_{min} = 2977,6$ nm, e o médio a $t_{mean} = 3017,5$ nm.

A uniformidade da espessura é um fator importante de modo a obter dimensões consistentes sobre grande áreas de substrato ao fabricar dispositivos fotónicos para aplicações comerciais. A uniformidade da espessura pode ser quantificada através da não uniformidade percentual, que é definida pela expressão (1) [1]:

$$\text{não uniformidade (\%)} = \frac{t_{max} - t_{min}}{2t_{mean}} \quad (1)$$

Desta forma, foi obtida uma não uniformidade de 1,7 %, estando de acordo com os valores típicos de filmes SiO₂ PECVD (< 2,5 %) [1]. A uniformidade da deposição do filme é afetada pela uniformidade da distribuição do plasma formado. Esta última, é influenciada pelos parâmetros de processo (potência do gerador RF, pressão da câmara) e pela geometria das estruturas da câmara. Através de simulações, foi constatado em [15] que o comprimento do eletrodo ligado à terra influenciava a uniformidade de deposição, obtendo melhores resultados para comprimentos maiores. Para além disso conclui-se que a distância entre eletrodos apresentava um elevado impacto na homogeneidade do plasma, obtendo-se melhores resultados para distâncias maiores. A variação dos parâmetros de processo não demonstrou alterações muito significativas na uniformidade da deposição do filme.

4 Conclusão

Em suma, os objetivos inerentes ao estudo da atividade realizada em sala limpa foram atingidos, permitindo observar e compreender o método de deposição de filmes finos PECVD, assim como analisar técnicas de perfilometria (ótica e de ponta) para a caracterização de filmes finos de SiO₂, depositados sobre uma *wafer* de Si (100). O aumento do tempo de deposição de SiO₂ (por PECVD) foi traduzido no aumento da espessura do filme, como seria de esperar. No entanto, através das análises de perfilometria ótica e de ponta, constatou-se que com o aumento do tempo de deposição, a taxa de deposição diminuiu significativamente. Além disso, através da técnica de perfilometria ótica foram observadas diferentes espessuras para duas zonas distintas do filme (extremidade e centro), comprovando que o filme não era totalmente uniforme.

A mesma técnica de perfilometria utilizada, possibilitou avaliar a uniformidade de deposição de um filme fino de SiO₂ numa *wafer* de 2000 nm. Observou-se que o filme não era totalmente uniforme, apresentando valores de espessura superiores nas extremidades, com uma redução gradual da espessura até à zona central. A uniformidade do filme foi quantificada pelo fator de não uniformidade percentual, obtendo-se 1,7%, valor dentro do esperado para SiO₂ depositado por PECVD [1]. Analisando as duas técnicas de perfilometria utilizadas, constatou-se que a perfilometria ótica apresentava uma maior precisão na determinação da espessura de filmes.

Com efeito, constata-se que o crescimento de filmes finos

de alta qualidade, com espessura uniforme sobre grandes áreas e com altas taxas de deposição requer a utilização de um sistema de PECVD que tenha sido cuidadosamente otimizado. Por conseguinte, como trabalho futuro, seria interessante fazer um estudo para diferentes condições de operação de PECVD, como variar a pressão de deposição e a potência do gerador de RF, e analisar desta forma a uniformidade do filme e outras características como o índice de refração, por exemplo. A alteração do fluxo dos gases reagentes bem como a sua pureza também poderia ser alvo de estudo.

Referências

- [1] T. Domínguez Bucio and C. Lacava, "Material and optical properties of low- temperature nh₃-free pecvd sinx layers for photonic applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, 12 2016.
- [2] S. Naghdi, "Thin films- definition, deposition techniques, and applications," 02 2021.
- [3] H. Frey, *Applications and Developments of Thin Film Technology*, pp. 1–3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [4] M. C. RAO and M. S. SHEKHAWAT, "A brief survey on basic properties of thin films for device application," *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, vol. 22, pp. 576–582, 2013.
- [5] M. Baklanov, M. Green, and K. Maex, *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*. 03 2007.
- [6] M. Esro, O. Kolosov, P. J. Jones, W. I. Milne, and G. Adamopoulos, "Structural and electrical characterization of sio₂ gate dielectrics deposited from solutions at moderate temperatures in air," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 1, pp. 529–536, 2017. PMID: 27933760.
- [7] R. Reif, "Plasma enhanced chemical vapor deposition of thin crystalline semiconductor and conductor films," *Journal of Vacuum Science Technology A*, vol. 2, no. 2, p. 429–435, 1984.
- [8] V. Teixeira, J. Carneiro, P. Carvalho, E. Silva, S. Azevedo, and C. Batista, "11 - high barrier plastics using nanoscale inorganic films," in *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging* (J.-M. Lagarón, ed.), pp. 285–315, Woodhead Publishing, 2011.
- [9] Z. Meysam, S. Ahangarani, and Z. Maryam, "Properties of silicon dioxide film deposited by pecvd at low temperature/pressure," *Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 20, pp. 89–96, 07 2014.
- [10] "Standard Operating Procedure, SPTS PECVD," tech. rep., INL, International Iberian Nanotechnology Laboratory, 2017-01-14.
- [11] R. Puurunen, H. Kattelus, and T. Suntola, "Handbook of silicon based mems materials and technologies, edited by v. lindroos, m. tilli, a. lehto, and t. motooka," 2010.
- [12] nanoScience Instruments, "Profilometry." <https://www.nanoscience.com/techniques/profilometry/>. [Consultado em 09/05/2023].
- [13] D. Lishan and K. Mackenzie, "Comparison - lpcvd, pecvd, hdpvd whitepaper - lishan, mackenzie," 11 2020.
- [14] Y. Shi, L. He, F. Guang, L. Li, Z. Xin, and R. Liu, "A review: Preparation, performance, and applications of silicon oxynitride film," *Micromachines*, vol. 10, p. 552, 08 2019.
- [15] J. Zhou, J. Liao, J. Huang, T. Chen, B. Lv, and Y. Peng, "Effects of process parameters and chamber structure on plasma uniformity in a large-area capacitively coupled discharge," *Vacuum*, vol. 195, p. 110678, 2022.