

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

RICARDO APARECIDO RODRIGUES DE OLIVEIRA

**Desenvolvimento de microaquecedores MEMS, para deposição de
filmes finos, pela técnica LPCVD, em áreas micrométricas**

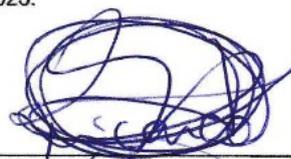
São Paulo
2022 – (Versão Original)
2023 – (Versão Corrigida)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de fevereiro de 2023.

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

de Oliveira, Ricardo Aparecido Rodrigues

Desenvolvimento de microaquecedores MEMS, para deposição de filmes finos, pela técnica LPCVD, em áreas micrométricas / R. A. R. de Oliveira -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

136 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.microCVD 2.microLPCVD 3.MEMS 4.Microaquecedor MEMS
5.Deposição de filmes finos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

RICARDO APARECIDO RODRIGUES DE OLIVEIRA

**Desenvolvimento de microaquecedores MEMS, para deposição de
filmes finos, pela técnica LPCVD, em áreas micrométricas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração
Engenharia Elétrica: Microeletrônica

Orientador
Prof. Dr. Marcelo Nelson Paez Carreño

São Paulo
2022 – (Versão Original)
2023 – (Versão Corrigida)

Nome: de Oliveira, Ricardo A. R.

Título: Desenvolvimento de microaquecedores MEMS, para deposição de filmes finos, pela técnica LPCVD, em áreas micrométricas

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:12/12/2022

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Marcelo Nelson Paez Carreño

Instituição: EPUSP - PSI

Prof. Dr.: Gustavo Pamplona Redher

Instituição: EPUSP - PSI

Prof. Dr.: Marcelo Bariatto Andrade Fontes

Instituição: FATEC SP

Prof. Dr.: Kátia Franklin Albertin Torres

Instituição: UFABC

Prof. Dr.: Dennis Lozano Toufen

Instituição: IFSP GRU

Dedicatória

A minha esposa, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Marcelo Nelson Paez Carreño, que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

A prof.^a Dr.^a Inés Pereyra, pela atenção e apoio durante o processo de desenvolvimento deste trabalho.

Ao corpo técnico e de apoio da Escola Politécnica e ao LME – Laboratório de Microeletrônica pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao corpo técnico da sala limpa: Teresa, Rita, Cristina, Mário, Jair

Ao corpo técnico do grupo GNMD: Alexandre e Igor

A Dayssi e Igor pelas medidas de espectroscopia Raman

Ao Dr. Gustavo Marcatti pelas medidas de espessura no perfilômetro do LSI.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LN Nano) e ao Laboratório de Microscopia eletrônica e de Força Atômica (Labmicro) da EPUSP pelas caracterizações de imagens e de composição dos materiais obtidos.

Ao Instituto Federal de São Paulo (IFSP) por conceder afastamento para aperfeiçoamento em nível de pós-graduação *strictu sensu*, conforme portaria nº 3339 de 01 de agosto de 2016.

E de forma especial, a minha mãe, padrasto, irmão, cunhada, sobrinhos, filho e nora, os quais são a base para a evolução deste autor.

RESUMO

A capacidade de controlar temperaturas em regiões específicas e localizadas tem permitido muitas possibilidades de desenvolvimentos na ciência e na engenharia, apresentando claras vantagens como eficiência energética, rápida resposta térmica e seletividade de processos, sendo aplicados em áreas como sensoriamento de gás, análises biológicas, dispositivos elétricos e mecânicos. Mais especificamente, sistemas microfluídicos têm sido um dos principais impulsionadores para o desenvolvimento de microaquecedores com aplicação em laboratório em chip e outras aplicações biológicas como as de análise bioquímica, amplificação de DNA, cultura celular e dispositivos vestíveis.

Por outro lado, a seletividade da região de aquecimento mostra-se muito promissora e, portanto, tem sido objeto de pesquisa para uma melhor compreensão da geometria do microaquecedor e seu efeito sobre a temperatura desejada. Dessa forma, a aplicação de microaquecedores para deposição de filmes finos é um campo emergente que pode trazer novas possibilidades de projetos para novos materiais, de dispositivos sensores e dispositivos microeletrônicos.

Neste sentido, o presente trabalho visou o estudo e produção de regiões de aquecimento localizado, com dimensões de algumas dezenas de micrometros e a sua aplicação na obtenção de novos materiais. Para isso foram desenvolvidos microaquecedores de cromo (Cr) em substratos de silício cristalino, utilizando a tecnologia "MEMS" (sistemas micro eletromecânicos), os quais foram testados na deposição de filmes finos de silício e carbono pela técnica de deposição química em fase vapor em baixa pressão (ou "LPCVD", de "*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*").

Assim sendo, o crescimento localizado de filmes finos utilizando a técnica proposta foi testada com sucesso na produção de carbono amorfo para temperaturas na faixa de 510°C a 628°C. Os resultados mostraram o crescimento de material com frequências de absorção de primeira ordem entre 1000 cm⁻¹ e 1800 cm⁻¹, relacionadas a bandas vibracionais D e G. Também foram obtidos filmes de silício microcristalino para temperaturas na faixa de 739°C a 1250°C.

Os resultados mostraram uma forte correlação entre o gradiente de temperatura através dos microaquecedores (obtido por simulação Multifísica em ANSYS) e as propriedades dos filmes de carbono e de Si obtidos.

Os microaquecedores se mostraram promissores para obtenção destes materiais apresentando grande vantagem no baixo consumo de energia, entre 0,34W e 1,67W, bom confinamento térmico e rápida resposta térmica atingindo a temperatura ambiente, quando cessada a polarização, em menos de 1(hum) minuto.

De modo geral, os microaquecedores MEMS obtidos apresentaram 5 (cinco) principais vantagens: (I) Região de aquecimento muito localizada, (II) Elevados alcances de temperaturas tão altas quanto 1000°C, (III) Rápidos tempos de aquecimento e resfriamento, (IV) baixo consumo de energia e (V) boa estabilidade mecânica.

ABSTRACT

The ability to control temperatures in specific and localized regions has allowed many possibilities of developments in science and engineering, presenting clear advantages such as energy efficiency, rapid thermal response and selectivity of processes, being applied in areas such as gas sensing, biological, electrical and mechanical. More specifically, microfluidic systems have been one of the main drivers for the development of microheaters with laboratory application in chip and other biological applications such as biochemistry, DNA amplification, cell culture and wearable devices.

On the other hand, the selectivity of the heating region is very promising and, therefore, has been the object of research for a better understanding of the geometry of the microheater and its effect on the desired temperature. Thus, the application of microheaters for the deposition of thin films is an emerging field that can bring new design possibilities for new materials, sensors and microelectronic devices.

In this way, the present work aimed at the study and production of localized heating regions, with dimensions of a few tens of micrometers and their application in obtaining new materials. For this, chromium (Cr) microheaters were developed in crystalline silicon substrates, using the MEMS technology (micro electromechanical systems), which were tested in the deposition of thin films of silicon and carbon by the technique of chemical deposition in vapor phase in low pressure (or "LPCVD", for "Low Pressure Chemical Vapor Deposition").

Therefore, the localized growth of thin films using the proposed technique was successfully tested in the production of amorphous carbon for temperatures in the range of 510°C to 628°C. The results showed the growth of material with first order absorption frequencies between 1000 cm⁻¹ and 1800 cm⁻¹, related to D and G bands. Microcrystalline silicon films were also obtained for temperatures in the range of 739°C to 1250°C.

The results showed a strong correlation between the temperature gradient across the microheaters (obtained by Multiphysics simulation in ANSYS) and the properties of the carbon and Si films obtained.

The microheaters have shown to be promising for obtaining these materials with the great advantage of low energy consumption, between 0.34W and 1.67W, good thermal confinement and rapid thermal response in which ambient temperature is reached, when polarization is stopped, in less than 1 (one) minute.

In general, the obtained MEMS microheaters had 5 (five) main advantages: (I) Very localized heating region, (II) High temperature ranges as high as 1000°C, (III) Fast heating and cooling times, (IV) low power consumption energy and (V) good mechanical stability.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. ESTADO DA ARTE.....	20
3. MICROAQUECEDORES MEMS E O MICROLPCVD	28
3.1. Introdução	29
3.2. Dispositivos microaquecedores <i>layout 1 e layout 2</i>	31
3.3. Simulações termoelétricas	34
3.3.1. Dispositivo RTD e Medição de temperatura	39
3.4. Fabricação dos microaquecedores	41
3.5. Caracterização elétrica dos microaquecedores.....	42
3.6. Aplicação dos microaquecedores no microLPCVD	44
4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	48
4.1. Etapas de fabricação dos microaquecedores.....	49
4.2. Equipamentos	53
4.3. Caracterização dos filmes finos depositados	61
5. RESULTADOS DE SIMULAÇÃO, FABRICAÇÃO E POLARIZAÇÃO DOS MICROAQUECEDORES MEMS	68
5.1. Simulação microaquecedores <i>layout 1</i>	69
5.2. Fabricação microaquecedores <i>layout 1</i>	74
5.3. Polarização microaquecedores <i>layout 1</i>	76
5.4. Simulação microaquecedores <i>layout 2</i>	81
5.5. Fabricação microaquecedores <i>layout 2</i>	90
5.6. Polarização microaquecedores <i>layout 2</i>	91
6. RESULTADOS DE OBTENÇÃO DE FILMES FINOS POR PROCESSOS NO MICROLPCVD	95
6.1. Deposição com Metano - CH ₄ <i>layout 1</i>	96

6.2. Deposição com Metano - CH ₄ <i>layout 2</i>	103
6.3. Conclusão parcial.....	106
6.4. Deposição com Silano SiH ₄ <i>layout 2</i>	107
6.5. Conclusão parcial.....	127
7. CONCLUSÕES FINAIS	128
REFERÊNCIAS	132

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho visou o estudo e produção de regiões de aquecimento localizado, com dimensões de algumas dezenas de micrometros e a sua aplicação na obtenção de novos materiais. Para isso foram desenvolvidos microaquecedores de cromo (Cr) em substratos de silício cristalino, utilizado a tecnologia dos “MEMS” (sistemas micro eletromecânicos), os quais foram testados na deposição de filmes finos de silício e carbono pela técnica de deposição química em fase vapor em baixa pressão (ou “LPCVD”, de “*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*”), uma variante da técnica CVD (“*Chemical Vapor Deposition*”).

A Deposição Química na fase Vapor – CVD é uma técnica largamente aplicada para a deposição de materiais tendo como princípio, reações químicas promovidas durante a quebra de moléculas gasosas na fase de vapor (Pierson 1999).

Sua importância na área da pesquisa, assim como na indústria é notada pela variedade de produção de materiais metálicos e não metálicos, como carbono e silício e de ligas como carbetos, nitretos e óxidos, sendo por isto muito aplicado na indústria de semicondutores, para a produção de componentes eletrônicos, optoeletrônicos e, ainda, como revestimento de superfícies em ferramentas com a finalidade de diminuir o desgaste e/ou torna-las resistentes a corrosões (Gozeloto, et al. 2002) ou ainda, no desenvolvimento de componentes orgânicos poliméricos, como os *OLEDs* (AIXTRON 2021).

Dentre as configurações possíveis temos o APCVD (CVD de pressão atmosférica), o já mencionado LPCVD (CVD de baixa pressão), o PECVD (CVD assistido por plasma), o ICPCVD (CVD de plasma indutivamente acoplado e o MOCVD (CVD Metal orgânico).

Na Fig. 1.1 é mostrado um desenho esquemático do sistema desenvolvido nesta pesquisa. É constituído por uma câmara de tamanho reduzido no qual o microaquecedor é inserido. A pressão é controlada e o fluxo de gases para realizar o processo é mantido constante. O microaquecedor é polarizado por meio de uma fonte de tensão externa e todo este sistema é mantido a baixa pressão, como será explicado no capítulo 3, seção 3.6.

Devido às dimensões dos microaquecedores, nomearemos essa técnica de deposição de “microLPCVD”.

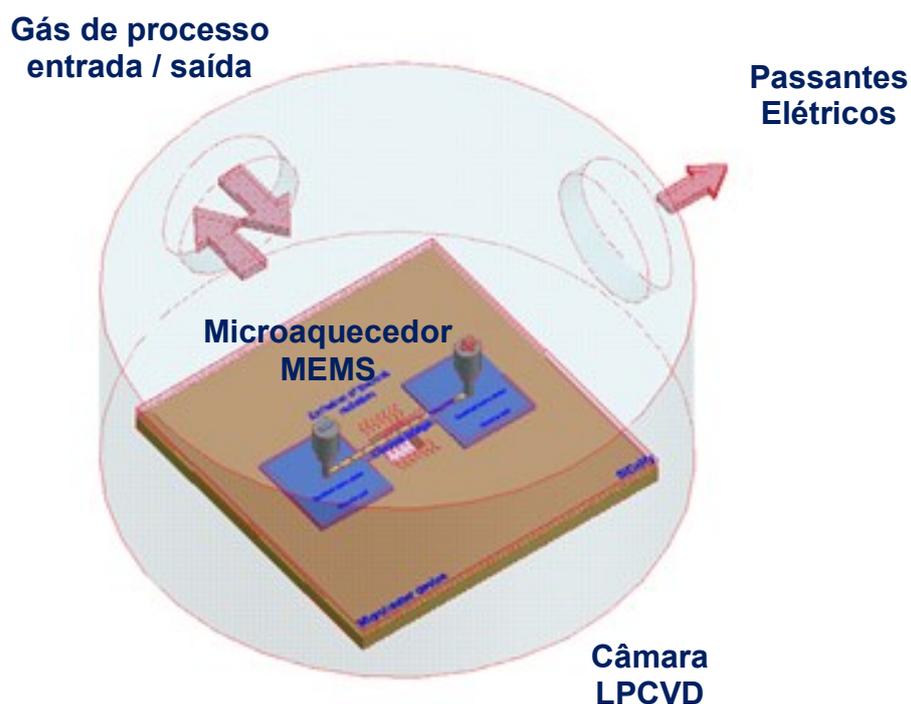


Fig.1 1 – Figura esquemática mostrando o sistema microLPCVD.

O conceito básico de funcionamento do microaquecedor MEMS para produção de filmes finos utilizando a técnica microLPCVD aqui proposta pode ser entendido através da Fig. 1.2.

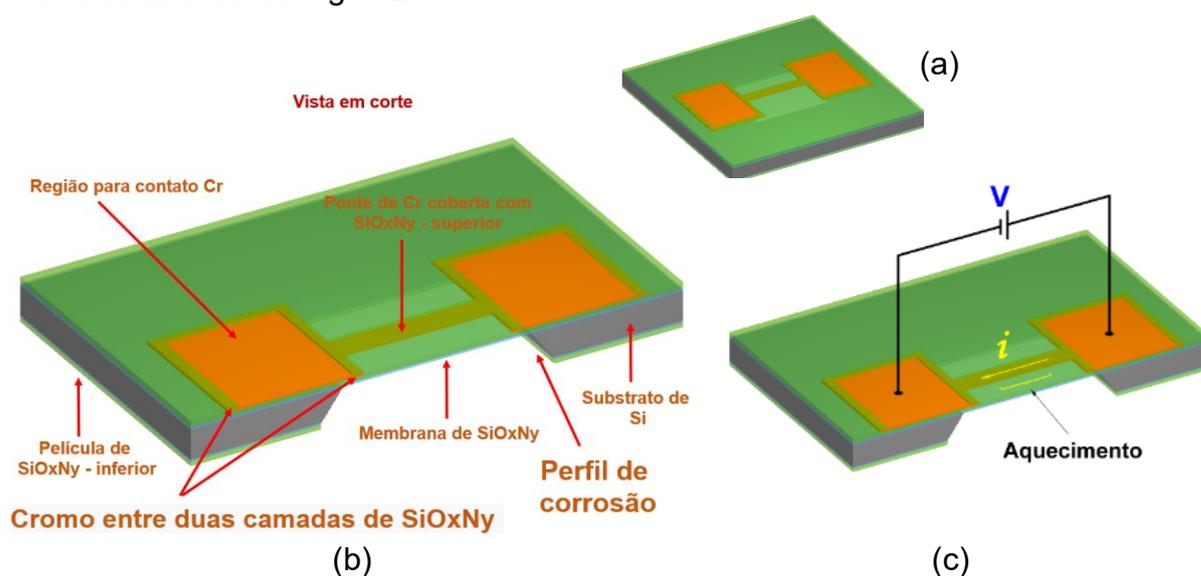


Fig.1 2 – (a) Microdispositivo MEMS, (b) Detalhes da estrutura em corte transversal e (c) Esquema básico da polarização e da injeção de corrente elétrica no microaquecedor utilizado neste trabalho.

Como podemos ver, o microaquecedor MEMS é fabricado sobre um substrato de silício e composto por um filamento de cromo - Cr entre 2 camadas de um material

isolante (oxinitreto de silício, SiO_xN_y). O silício do substrato é removido na região embaixo do filamento através de uma corrosão química localizada, dando origem a uma membrana autossustentada de oxinitreto de silício - SiO_xN_y , que fica suspensa no ar.

Ao fazer passar uma corrente elétrica pelo filamento de cromo - Cr, é gerado calor por efeito joule. O ponto central aqui é que, este calor gerado não é dissipado para o substrato de silício, pois este foi removido na região do filamento. Logo ocorrerá um aumento de temperatura que é função da corrente elétrica e que pode atingir facilmente temperaturas acima de 1000 °C.

Como veremos mais adiante, a temperatura do filamento pode ser variada e controlada em uma ampla faixa, desde a temperatura ambiente até temperaturas superiores aos 1000°C já mencionados. A possibilidade de conseguir um amplo controle de temperaturas em regiões espacialmente muito localizadas é o elemento motivador da pesquisa aqui apresentada, dado o grande leque de possibilidades a explorar. Por exemplo, temperaturas médias, entre algumas dezenas a centenas de graus, podem ser utilizadas para aplicações em sensores e atuadores, enquanto que para temperaturas mais altas, podem ser usadas como fontes de luz em dispositivos optoeletrônicos, possibilidade já estudada no próprio Grupo de Novos Materiais e Dispositivos da EPUSP (GNMD, EPUSP), onde este trabalho foi realizado (Redher, Carreño e Alayo 2008).

Neste trabalho porém, o dispositivo é explorado como uma alternativa para obter novos materiais de forma localizada, em regiões com algumas centenas de micrometros quadrados. A motivação está em dominar um nicho de aplicação dentro desta técnica e verificar a possibilidade de aplicá-la para obter novos materiais que não são facilmente integrados em dispositivos eletro e optoeletrônicos, como o grafeno e os nanotubos de carbono.

Assim sendo, neste trabalho é abordado o projeto e a fabricação dos dispositivos, incluindo a simulação teórica do comportamento eletro-térmico das estruturas. Estudos de obtenção de materiais focando em processos mais simples, envolvendo filmes de silício e carbono foram realizados. Logo é esperado que esta pesquisa permita uma frente ampla para trabalhos futuros envolvendo novos materiais e sua aplicação tecnológica. .

Para que efetivamente ocorra o crescimento de materiais, é necessário expor o microaquecedor MEMS à presença de uma fonte gasosa precursora. Assim, a polarização do dispositivo apresentado na Fig. 1.2 é feita no interior de uma câmara onde são introduzidos controladamente os gases de interesse. Embora neste trabalho se foque a obtenção de materiais em pressão de alguns Torr, a pressão pode ser mantida abaixo ou acima disto, podendo chegar até à pressão atmosférica, caso em que o processo será denominado de “APCVD” (“*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*”).

Vale destacar que devido a pequena massa térmica do filamento de Cr, o tempo de deposição dos filmes é efetivamente o tempo em que a polarização elétrica é aplicada no filamento, com tempos de aquecimento e resfriamento desprezíveis (como será visto no capítulo 6, a temperatura atinge os 25°C após 48s do fim da polarização). Porém, como será mostrado mais adiante, para não aumentar o estresse térmico e garantir a integridade dos dispositivos, o aquecimento foi feito propositalmente mais lento, aumentando lenta e progressivamente a polarização aplicada ao filamento.

Outro aspecto importante é que a membrana autossustentada que suporta o microaquecedor é feita de oxinitreto de silício (SiO_xN_y). Este material é uma liga de Si, Ni e O, com baixo estresse mecânico e resistente à corrosão em KOH -Hidróxido de Potássio (utilizada para a remoção do Si), que foi exaustivamente estudada no GNMD-EPUSP, visando a sua otimização para aplicação em dispositivos eletrônicos, ópticos, MEMS e MOEMS, onde a possibilidade de controlar a constante dielétrica, índice de refração, estresse mecânico e resistência à corrosão é de extrema importância (Alayo 2000), (A. T. Lopes 2002), (Carreno, et al. 2002), (Criado 2007).

Nesse contexto, o trabalho foi estruturado em quatro etapas:

- i) projeto e simulação de estruturas
- ii) fabricação dos dispositivos
- iii) validação das simulações e polarização do microaquecedor em ambiente de baixa pressão - microLPCVD e,
- iv) produção e caracterização do material obtido.

Na primeira etapa, foram projetadas a geometria e tamanho dos microaquecedores e realizadas simulações computacionais Multifísica, combinando fenômenos elétricos e térmicos no software ANSYS. Estas simulações foram feitas no intuito de compreender o comportamento termoelétrico da microestrutura em função da polarização aplicada e da corrente de injeção na microponte, tendo como parâmetros, as geometrias de fabricação e as constantes elétricas e térmicas dos materiais que constituem o microdispositivo.

Na segunda etapa, os dispositivos foram fabricados utilizando diversos processos de fabricação da tecnologia em MEMS. Estes incluíram processos como a oxidação úmida de lâminas de silício, a deposição de películas de SiO_xN_y pela técnica de PECVD (*“Plasma Enhanced CVD”*), deposição de películas de Cr pela técnica de “Sputtering”, etapas de fotolitografia para definição dos padrões geométricos, e corrosão úmida de Si em soluções químicas de KOH (hidróxido de potássio).

Na terceira etapa, os microdispositivos fabricados foram testados e caracterizados. Para isso, medidas elétricas em função da tensão aplicada e corrente injetada na ponte foram realizadas tanto em ambiente a pressão atmosférica, como também em baixa pressão, objetivando basicamente verificar o funcionamento e validar as simulações termoelétricas.

Na quarta etapa foram realizados os testes de deposição de novos materiais propriamente ditos, a saber, filmes de silício e carbono. Para isto, os microaquecedores são colocados numa câmara de deposição onde são polarizados eletricamente e introduzidos os gases precursores em ambiente de baixa pressão, onde parâmetros como tipo de gases, pressão de processo e tensão de polarização do microaquecedor são cuidadosamente controlados. Os gases utilizados foram silana (SiH_4), e uma mistura de metano (CH_4), nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2).

O texto apresentado foi dividido nesta Introdução e mais 6 capítulos.

No capítulo 2 apresentamos uma revisão bibliográfica onde são abordados trabalhos desenvolvidos no contexto de microaquecedores e sua relevância científica, de modo a apresentar as justificativas de pesquisa.

No capítulo 3 são apresentados o dispositivo microaquecedor MEMS e o sistema microLPCVD implementados para atingir o objetivo proposto no trabalho.

No capítulo 4, são apresentados o desenvolvimento experimental para fabricação dos microaquecedores.

No capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas simulações multifísicas, nos processos de fabricação dos dispositivos microaquecedores e os resultados de caracterização e polarização elétricas.

No capítulo 6, são apresentados e discutidos os resultados relativos à obtenção dos filmes de C e Si, utilizando misturas gasosas de metano e silano, respectivamente.

No capítulo 7 são apresentados as conclusões finais e a relação de artigos apresentados em congressos e aceitos para publicação.

2. ESTADO DA ARTE

A constante evolução de sistemas e equipamentos requer dispositivos aquecedores elétricos com bom confinamento térmico, maiores alcances de temperaturas e rápido tempo de resposta. Neste sentido, as pesquisas têm sido realizadas visando otimizar características de ordem mecânica, elétrica e térmica a fim de promover novos dispositivos utilizando materiais mais baratos e com menor custo de fabricação e que demande menor consumo. (A. V. Zhou 2016), (G.-S. Chung 2004), (Spruit, et al. 2017). Em particular e para atender estas demandas, os microaquecedores possuem dimensões entre alguns milímetros e alguns micrometros quadrados e possuem como principais vantagens o baixo consumo de energia e alta eficiência energética (Yong Wanga 2021) além de apresentar resposta térmica rápida, bom confinamento térmico e boa estabilidade mecânica.

Em se tratando de materiais para fabricação destes microaquecedores, estes são selecionados de acordo com a faixa de temperatura que se quer atingir no dispositivo. De modo geral, devem ser materiais que sejam fáceis de obter e processar, que permitam bom controle de espessura e largura para permitir o controle do calor gerado pela passagem da corrente elétrica. Devem suportar altas temperaturas, ser resistentes a corrosão, apresentar boa aderência ao substrato, ser reutilizáveis e ter longa vida útil. Também devem apresentar um baixo e constante valor de resistividade elétrica, a fim de que com baixos valores de corrente elétrica se alcance altos valores de temperatura. (Redher, Carreño e Alayo 2008)

Dentre os materiais mais utilizados na fabricação de filamentos aquecedores podemos destacar o W, Ti, Al, Platina e Ni, assim como algumas ligas metálicas como o NiCr, TiN, GaN e o Silício poli (Poly-Si), que se caracterizam por um alto valor de condutividade elétrica e térmica e elevado ponto de fusão (acima de 1000°C), os quais tem sido utilizados em diferentes arquiteturas de dispositivos (Jeroish, et al. 2022).

Não menos importante é o substrato em que o microaquecedor é fabricado. Em relação a isto, os substratos podem ser rígidos ou flexíveis, transparentes ou não e a escolha depende de questões gerais e específicas, como a aplicação desejada para o microaquecedor, de modo a conferir estabilidade e confiabilidade. (Jeroish, et al. 2022). Dentre os substratos transparentes flexíveis destacam-se o "PDMS" (Polydimethylsiloxane), o Kapton e o papel. Já dentre os substratos rígidos, temos o vidro e o ITO, a Alumina, a Safira, substratos SOI ("Silicon On Insulator") e o próprio

silício, este último amplamente empregado em dispositivos microeletrônicos. (Jeroish, et al. 2022). Outro aspecto importante é a estabilidade do aquecedor nas condições de operação pois determinam, por exemplo, a sua vida útil. Neste aspecto substratos rígidos se apresentam mais promissores. Por outro lado, aplicações “wearables” ou da área médica, demandam dispositivos que possam ser facilmente moldados ao organismo e neste aspecto são preferíveis os substratos flexíveis, podendo ser transparentes ou não. (Jeroish, et al. 2022)

Quando se pensa em aquecimento, a uniformidade espacial da temperatura está diretamente associada à geometria do microaquecedor. Na literatura há vários exemplos de formatos de microaquecedores no intuito de obter maior área de aquecimento, uniformidade de temperatura e consumo de energia. Neste sentido os padrões mais comuns para microaquecedores são encontrados nos formatos quadrados, anulares ou em forma de serpentina. Os formatos retangulares permitem obter, em geral, regiões de temperatura uniformes, porém com pobre alcance de temperatura e elevado consumo de energia. Os formatos anulares, por outro lado, permitem melhores alcances de temperatura, mas com elevada concentração de calor na região central e os formatos de aquecedores em serpentina, apresentam resultados mais atraentes tanto na questão da distribuição uniforme de temperatura, como também no seu alcance, e no consumo de energia, conforme estudo feito por simulações multifísicas. (Joy e Antony 2016). Como na maioria dos microaquecedores o calor gerado se concentra na região central do dispositivo uma melhor distribuição térmica pode ser alcançada variando a resistência elétrica ao longo da região de aquecimento, por exemplo, mantendo maior resistência elétrica na região periférica do aquecedor e menor na região central que se deseja promover o aquecimento. (Kaushal e Das 2016)

Em relação à medida de temperatura nos dispositivos microaquecedores, ela pode ser feita utilizando dispositivos comerciais ou dispositivos integrados ao microaquecedores. Os dispositivos comerciais são utilizados de modo a mapear a superfície do microaquecedor por meio de imagens termográficas. Elas possuem alto custo de aquisição e as medidas são suscetíveis a erros ambientais associados ao aparato experimental de medição. Uma forma de contornar isto envolve sensores RTC (“Resistance Temperature Coefficient”) integrados ao microaquecedor, permitem medir a temperatura por meio da mudança de sua resistência elétrica em

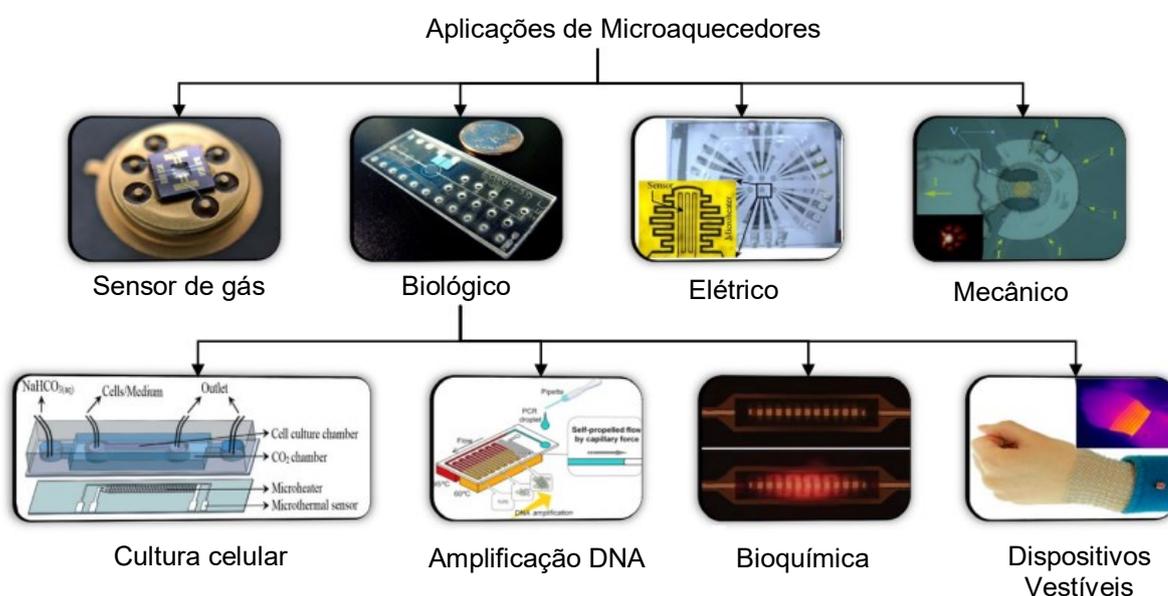
função da temperatura (Jeroish, et al. 2022). Dentre os materiais utilizados para fabricação destes sensores, destacam-se ligas que apresentem coeficiente linear de expansão e temperaturas elevadas como a platina, o níquel, o tungstênio, titânio/platina, os quais podem ser empregados, por exemplo, para controle e medição térmica em sensores de gás. (Kang, et al. 2017).

Quanto às aplicações, microaquecedores, tem ganhado bastante atenção naquelas associadas à tecnologia espacial, sensoriamento inteligente e monitoramento na área de saúde. Nestas áreas, trabalhos com microaquecedores de filmes finos em substratos rígidos tem chamado atenção por permitir otimizar sistemas de ignição em propulsores a jato que podem ser empregados em missões espaciais (Li, et al. 2018). Microaquecedores em substratos flexíveis, acionados por radiofrequência, tem sido aplicado em dispositivos vestíveis, incluindo aqueles para sensores inteligentes e monitoramento de saúde. (Shin 2022).

Outras aplicações potenciais para os microaquecedores podem ser encontradas nos setores biológico, de sensoriamento de gás, mecânicos e elétricos, Fig. 2.1. Esta gama de possibilidades deveu, em grande parte, ao domínio de fabricação em escalas reduzidas, de modo integrado, em dispositivos MEMS. Esta redução de dimensões associada aos circuitos elétricos integrados, possibilitou que os dispositivos de aquecimento sejam usados em sistemas de detecção rápida, em testes de análises laboratoriais e detecção de gás, já mencionados anteriormente. Isto se justifica porque muitas destas aplicações necessitam de aquecimento localizado, controle estável de temperatura e rápido tempo de resposta aos estímulos elétricos. Sendo assim, setores como o biológico, viram a possibilidade de utilizar este tipo de tecnologia para otimizar, por exemplo, sistemas de cultura celular, que exigem temperaturas específicas, durante longos períodos para estudos com patógenos. (Shen, et al. 2012), (DanielNieto, et al. 2017), (Lovecchio, et al. 2015)

Este interesse tem demandado mais pesquisas, propiciando novos e potenciais nichos de aplicação, envolvendo principalmente dispositivos que permitam o controle eficiente de temperatura, como a médica e a de materiais. Como exemplo, podemos citar o trabalho desenvolvido por pesquisadores em Cingapura e aplicado para o aperfeiçoamento de análises em endoscopia em que um microaquecedor em substrato de silício no formato de anel foi incorporado a um endoscópio de modo a tornar possível marcar uma determinada região de análise no

tecido mucoso intestinal. A temperatura de alcance foi da ordem de até 250°C, resistência de 25,6 Ω e potência de 0,4W. (Ruiqi, et al. 2011).



FONTE: ADAPTADO DE (Jeroish, et al. 2022)

Fig. 2.1 – Áreas potenciais para aplicações de microaquecedores

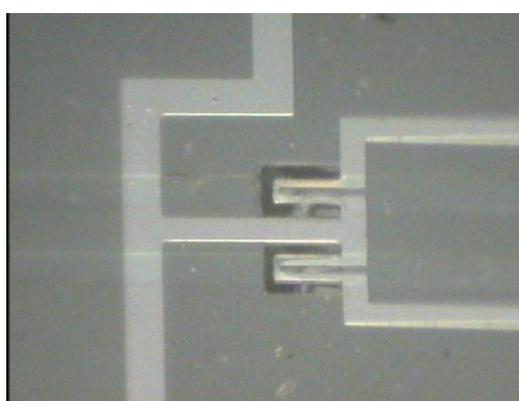
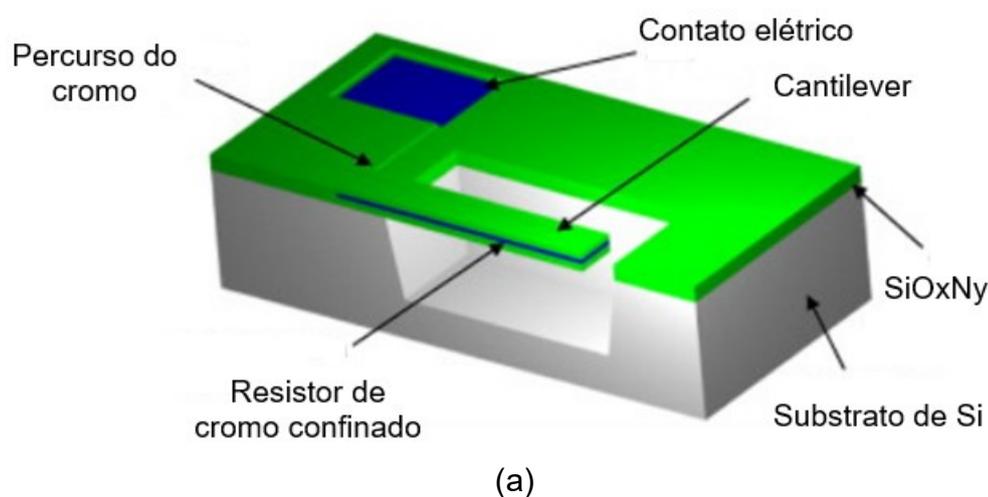
Similarmente, aquecedores de cromo/alumínio/cromo foram implementados por pesquisadores na Itália utilizando substratos de vidro micro usinados em que foi possível fazer aquecimento localizado com alta resistência térmica se mostrando promissores para aplicações que requeiram temperaturas 70°C a 140°C, como em sistemas de análise de laboratório sobre chip. (A.Scorzoni, et al. 2015).

Mais recentemente, aquecedores de grafeno obtidos por ablação a laser foram integrados em uma plataforma de laboratório, em chip, para sintetizar partículas de ouro para sensoriamento eletroquímico e aplicações de células de combustível (Srikanth, et al. 2021).

Na área de controle e de processos industriais, microaquecedores tem sido empregados em sensoriamento e os dispositivos apresentam características como grande área sensora termicamente aquecida; estabilidade da temperatura e baixo consumo de energia, além de serem integráveis com o circuito de processamento de sinal. (Bhattacharyya 2014), (Shin 2022), (J. S. Chung 2010), (Ahmed, et al. 2018)

No âmbito nacional, o Grupo de Novos Materiais e Dispositivos da EPUSP (GNMD-EPUSP) utilizou microaquecedores operando acima de 1000 °C para

fabricar microlâmpadas incandescentes (Redher, Carreño e Alayo 2008), (G. P. Redher 2008). Estas microlâmpadas foram fabricadas utilizando microfilamentos de Cr, integrados entre 2 camadas de SiO_xN_y , formando um “cantiléver” autossustentado de SiO_xN_y , que era liberado pela corrosão localizada do Si embaixo dos microaquecedores/microlâmpadas (ver Fig. 2.2). Desta forma, sendo a dissipação de calor para o ar muito menor que para o substrato de Si, o calor fica confinado na região do aquecedor até atingir temperaturas em que o filamento fica incandescente (base de funcionamento das microlâmpadas). Nesses trabalhos as microlâmpadas foram usadas como fonte de luz e acopladas a guias de onda de SiO_xN_y visando sua aplicação em dispositivo optoeletrônicos, displays de 7 segmentos e matrizes de microlâmpadas.



FONTE: ADAPTADO DE (Redher, Carreño e Alayo 2008)

Fig. 2.2 – (a) Diagrama esquemático de uma microlâmpada em cantiléver. (b) Duas microlâmpadas fabricadas sem luz. (c) microlâmpadas energizadas

Deve se notar que o uso de microaquecedores para produção de materiais não tem sido muito explorado na literatura. Nesse sentido merece destaque o trabalho de (Zhou e Lin 2009). Nesse trabalho, realizado na Universidade da Califórnia, em Berkeley, é apresentado um dispositivo MEMS que implementa um sistema de deposição por CVD miniaturizado até a escala micrométrica. O dispositivo em questão é um MEMS, fabricado em lâminas SOI, e foi testado na obtenção de Nanotubos de Carbono de tipo “Single Wall” de alta qualidade. Nesse trabalho, a “câmara de deposição” é uma pequena estrutura metálica, com visor de vidro, de apenas alguns cm^2 na base, na qual todo o circuito de controle do aquecimento é conectado diretamente.

Nesse contexto, o presente trabalho de doutorado se reveste de um caráter bastante original, ao retomar o conceito de microCVD descrito acima. E para isso, convergem dois trabalhos desenvolvidos no GNMD, EPUSP, a saber: as microlâmpadas incandescentes descritas anteriormente, e trabalhos recentes e atuais para produção de nanotubos de carbono (D. E. Lopes 2016) e grafeno (Feria, et al. 2018) pela técnica CVD, a partir de CH_4 e em temperaturas ao redor dos 1000 $^\circ\text{C}$.

Nestes últimos, os resultados têm sido muito promissores em termos da qualidade do material obtido, mas ao mesmo tempo, deixam evidente as dificuldades de aplicar esses materiais em dispositivos microeletrônicos ou sensores.

No caso grafeno, ele é um material intrínseco do carbono, cuja forma mais conhecida são o grafite, o diamante e o fulereno ou *buckball* - átomos de carbono em uma forma molecular denominada de C_{60} com diâmetro de aproximadamente 1nm. (Kroto, et al. 1985).

Em 2004, na Universidade de Manchester fora sintetizado pela primeira vez (Geim e K.S.Novoselov 2007). Compreendido como uma folha de átomos de carbono de espessura equivalente ao próprio átomo que o forma na forma de colméia, ou seja, possui uma estrutura molecular plana formada por ligações covalentes de átomos de carbono disposta em uma estrutura tipo colméia de abelha. (Torres-silva e J.I.López-Bonilla 2011). Apresenta propriedades elétricas e mecânicas, como alta condutividade elétrica e térmica que permitem infinitas aplicações (Geim e K.S.Novoselov 2007).

Contudo, atualmente pesquisas tem demandado esforços a fim de tornar a aplicação deste material viável tecnologicamente em dispositivos microeletrônicos ou sensores. Dentre as dificuldades estão aquelas relacionadas às altas temperaturas envolvidas no processo CVD para sua obtenção, ao uso de metais catalizadores que intermediam o seu processo de formação e a necessidade de transferi-lo do substrato no qual foi crescido no forno CVD para outro onde deve ser utilizado.

Percebe-se, portanto, a importância da metodologia proposta neste trabalho, já que como se verá, os materiais obtidos utilizando o microLPCVD são obtidos sem aquecer grande extensões do substrato e na proximidade de eletrodos que poderiam ser utilizados para polarizar eletricamente os filmes ou coletar um sinal elétrico obtido como resposta à ação de um agente externo. Logo, neste trabalho se focou no projeto e fabricação dos dispositivos, que serão testados na obtenção de filmes de Si e C. de modo a abrir linhas de pesquisa que envolva a produção de grafeno e de outros novos materiais.

3.MICROAQUECEDOR MEMS E O MICROLPCVD

3.1. Introdução

O trabalho foi estruturado numa sequência de etapas que se repetiu duas vezes e que envolveu, desde o projeto da geometria dos dispositivos à sua utilização nos processos microLPCVD, passando pela simulação numérica do seu comportamento termoelétrico e a fabricação e caracterização dos dispositivos. Um esquema disso é mostrado na Fig. 3.1.

Nosso objetivo central foi o de projetar microaquecedores que permitissem obter, mediante a aplicação de uma certa tensão elétrica, uma região de aquecimento localizado e com um alcance (faixa de temperaturas alcançáveis) que pudesse ser variado e controlado. Para isto, foram exploradas diferentes geometrias, com suas respectivas vantagens e desvantagens, que foram estudadas através de simulações computacionais no software Ansys, a fim de prever seu comportamento termoelétrico (ou seja, temperatura resultante e sua distribuição espacial em função da tensão de polarização aplicada). Uma breve descrição das duas principais geometrias estudadas e das simulações numéricas, é apresentada nas seções 3.2 e 3.3.

Após as simulações numéricas, passou-se à fabricação propriamente dita dos dispositivos. Nesta etapa, diversos processos de microfabricação foram utilizados, envolvendo processos de deposição dos materiais (filmes finos) utilizados, processos de fotolitografia para definir geometrias e “*bulk micromachining*” (corrosão úmida do Si em soluções de KOH) para liberar as estruturas autossustentadas que definem os microaquecedores. Estas atividades serão abordadas na seção 3.4.

Uma vez fabricados, os dispositivos foram caracterizados eletricamente. Nesta etapa do trabalho, os microaquecedores foram avaliados estruturalmente (por microscopia óptica e eletrônica de varredura) e eletricamente, a fim de verificar a continuidade elétrica, a resistência elétrica dos microfilamentos de Cr, como será comentado com mais detalhes na seção 3.5.

Finalmente, os dispositivos foram utilizados num processo de deposição LPCVD, em ambiente de pressão controlada com os gases precursores (SiH_4 e CH_4), a fim de obter o material de interesse sobre os microaquecedores e, deste modo, validar a proposta geral deste trabalho. Os materiais obtidos foram caracterizados através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, que permitiram estudar as propriedades estruturais e de

composição química dos filmes obtidos sobre os microaquecedores. Mais detalhes sobre a aplicação dos microaquecedores em processos LPCVD serão mostrados na seção 3.6.

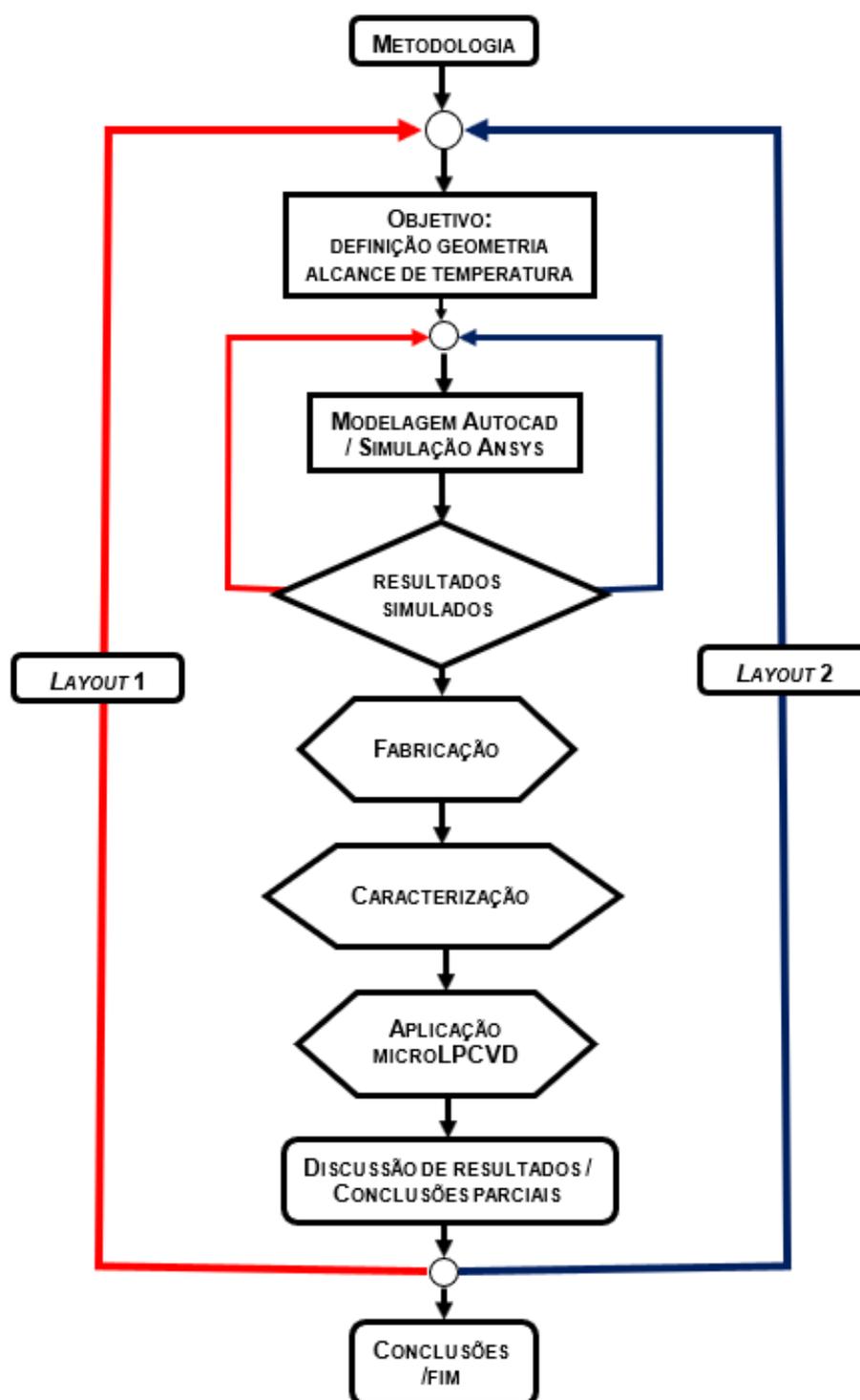


Fig. 3.1 – Fluxograma do processo metodológico de pesquisa

3.2. Dispositivos microaquecedores *layout 1* e *layout 2*

Ao todo foram projetados e simulados vários *layouts* de dispositivos microaquecedores, no entanto, toda a sequência de trabalhos apresentada na Fig.3.1 só foi realizada para os dois últimos, que aqui denominaremos de “*layouts 1* e *2*”. No *layout 1* é apresentado na Fig. 3.2 e foi idealizado de forma a termos 5 microaquecedores com diferentes dimensões num único dispositivo. Esses 5 microaquecedores estão alinhados numa fileira que é espelhada numa segunda fileira, perfazendo um total de 10 microaquecedores. A geometria é tal que, os 10 microaquecedores ficam conectados em paralelo e podem ser submetidos, todos ao mesmo tempo, a uma única polarização externa.

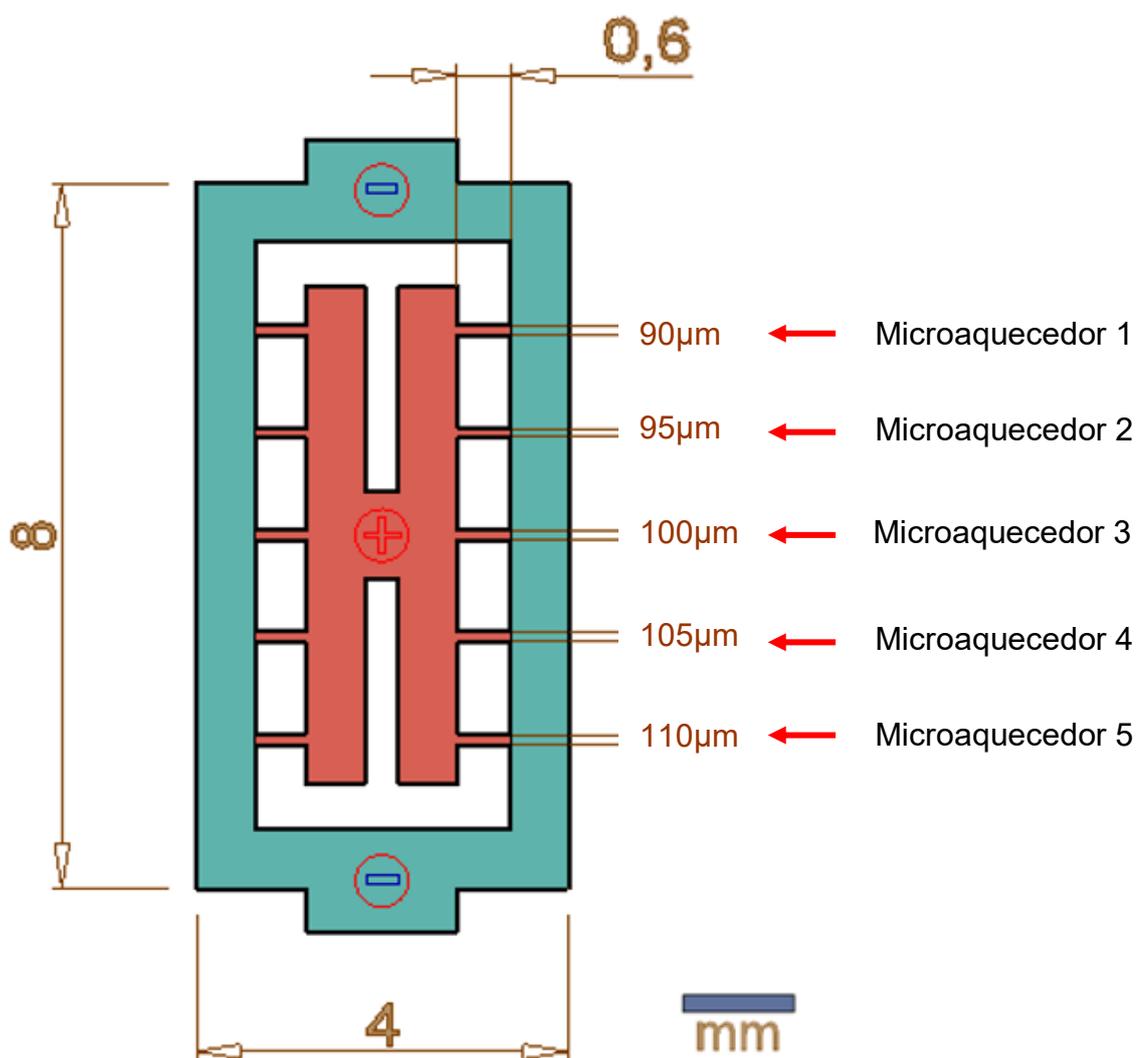


Fig. 3.2– Dimensões do dispositivo com microaquecedores: *layout 1*

Conforme se observa na Fig.3.2, os dispositivos têm dimensões totais de 8 x 4 mm, e todos os microfilamentos possuem um comprimento total de 600 μ m e larguras que variam entre 90 μ m e 110 μ m, cada uma tendo uma resistência elétrica diferente, que depende da espessura do filme metálico utilizado na fabricação dos microaquecedores.

O material utilizado para obter os microaquecedores foi o cromo, que possui alta condutividade térmica e elétrica, além de ser um material refratário (temperatura de fusão de aproximadamente 1900°C). Nos dispositivos, cada microfilamento possui uma diferença de 5 μ m na largura em relação ao seu vizinho, o que permite diferentes seções retas para a circulação de corrente elétrica. Esta diferença na geometria permite uma densidade de corrente elétrica diferente em cada microaquecedor, logo, diferentes alcances de temperaturas são permitidos, durante a polarização elétrica. Neste sentido seria possível em um único processo de deposição, obter materiais a diferentes temperaturas e, portanto, com características e propriedades distintas. Outra característica importante neste projeto estava no “espelhamento” de microaquecedores numa 2ª coluna, o que permite obter 2 dispositivos idênticos de cada microaquecedor. Além disso, as regiões de contato elétrico foram projetadas bem maiores que à região de aquecimento, para que apresentem menor resistência elétrica e não aquecendo com a passagem de corrente elétrica durante a polarização do dispositivo.

Como se verá mais adiante, no capítulo 5 o filme de Cr apresentou problemas de estresse mecânico que levaram aos surgimentos de trincas e problemas de continuidade elétrica que comprometeram a reprodutibilidade dos experimentos. Devido a isto, houve a necessidade de revisar o *layout* 1 de modo a ter um novo projeto de dispositivo. Este dispositivo chamado de *layout* 2 foi projetado com microaquecedores de tamanhos diferentes e polarizados individualmente. Logo, além de permitir um estudo mais detalhado do comportamento termoelétrico de cada microaquecedor, também permitiu monitorar em tempo real o funcionamento do microaquecedor por meio da corrente elétrica medida além de não ser afetado por comportamento falho de outro microaquecedor como ocorreu no dispositivo *layout* 1.

Este novo dispositivo, *layout* 2 é apresentado na Fig. 3.3. Na figura se vê três tamanhos de microaquecedores, com dimensões de 600 μ m x 100 μ m, 1200 μ m x 200 μ m e 2400 μ m x 400 μ m, chamados, respectivamente de MH1, MH2 e MH3. As

dimensões adotadas entre os microaquecedores são sempre o dobro, ou seja, $MH3 = 2 \times MH2 = 4 \times MH1$. Por outro lado, a área corroída de silício sob o microaquecedor foi mantida constante em $600 \times 600 \mu\text{m}^2$, região na qual ocorrerá o aquecimento localizado no filamento de cromo.

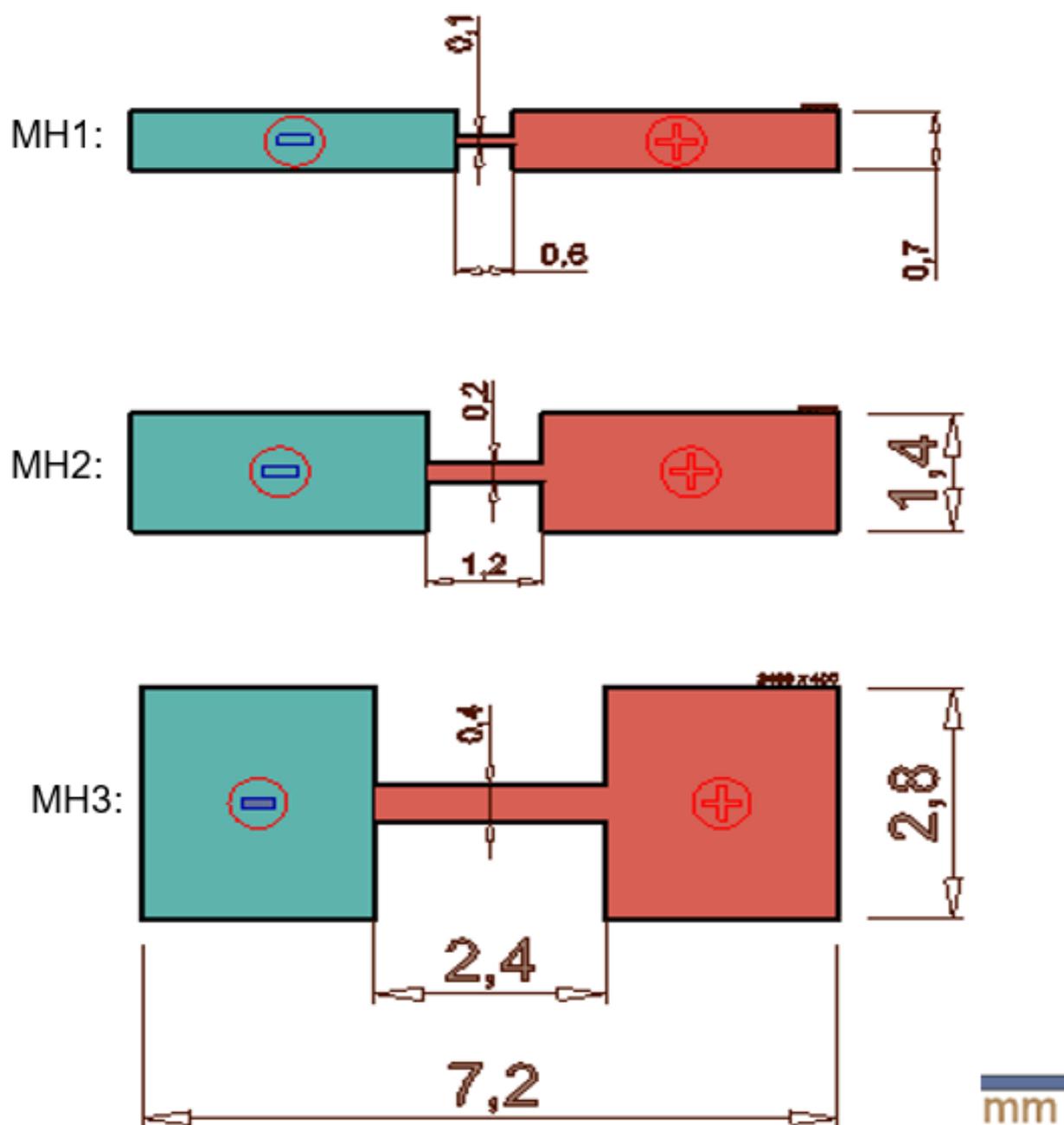


Fig. 3.3 – Dimensões dispositivo microaquecedor MEMS *layout 2*

3.3. Simulações termoeletricas

Neste trabalho as simulações computacionais foram essenciais para prever o comportamento termoeletrico dos microaquecedores, ou seja, para estabelecer qual será a temperatura alcançada pelos microaquecedores quando polarizados aplicando um valor de tensão elétrica. Isto é particularmente importante porque, dadas as pequenas dimensões e sua fragilidade mecânica, não existem meios simples de medir experimentalmente temperatura local sobre os microaquecedores, assim sendo, utilizou-se o software ANSYS para fazer análises de tipo “*Multiphysics*” em estado estacionário, ou seja, do estado final de equilíbrio dos microaquecedores quando são sujeitas a passagem de uma corrente elétrica constante. Para isso são levados em conta fenômenos de aquecimento por efeito Joule e de trocas térmicas por condução térmica entre os materiais envolvidos, bem como de dissipação térmica para o ambiente - por radiação. (Singh 2003).

Deste modo, parâmetros elétricos e térmicos foram adotados da literatura e/ou estipulados experimentalmente, como a resistividade do cromo e as emissividades dos materiais que compõem o microaquecedor. Para o silício e o SiO_xN_y adotou-se o valor de 0,67 (Ravindra, et al. 2001) e para o cromo adotou-se o valor de 0,1 (Bramson 1968), ambos da literatura. Quanto a resistividade do cromo, na literatura situa-se em $1,27 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ (Ho 1982), contudo o valor adotado foi obtido experimentalmente. Medidas de resistência de folha resultaram que o filme de cromo obtido por sputtering apresentou resistividade de $1,67 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ e resistência de folha de $5,68 \Omega / \square$ (quadrado), a temperatura ambiente. Comparada ao valor da literatura, a diferença foi de apenas 7,1%. (Ho 1982)

Por outro lado, a geometria do microaquecedor influi diretamente no modo como o calor será gerado e dissipado. Portanto, nas simulações diversas seções retas foram simuladas de modo a estabelecer o maior alcance de temperatura. Nos microaquecedores deste trabalho, vale destacar que a região efetiva de aquecimento é aquela na qual o silício foi totalmente removido. Ademais, nesta região, a ponte microaquecedora está encapsulada por filmes de $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$, os quais somados resultam em uma espessura de até $10 \mu\text{m}$, numa região corroída de silício de $600 \mu\text{m}^2$ – figura 3.4 (e).

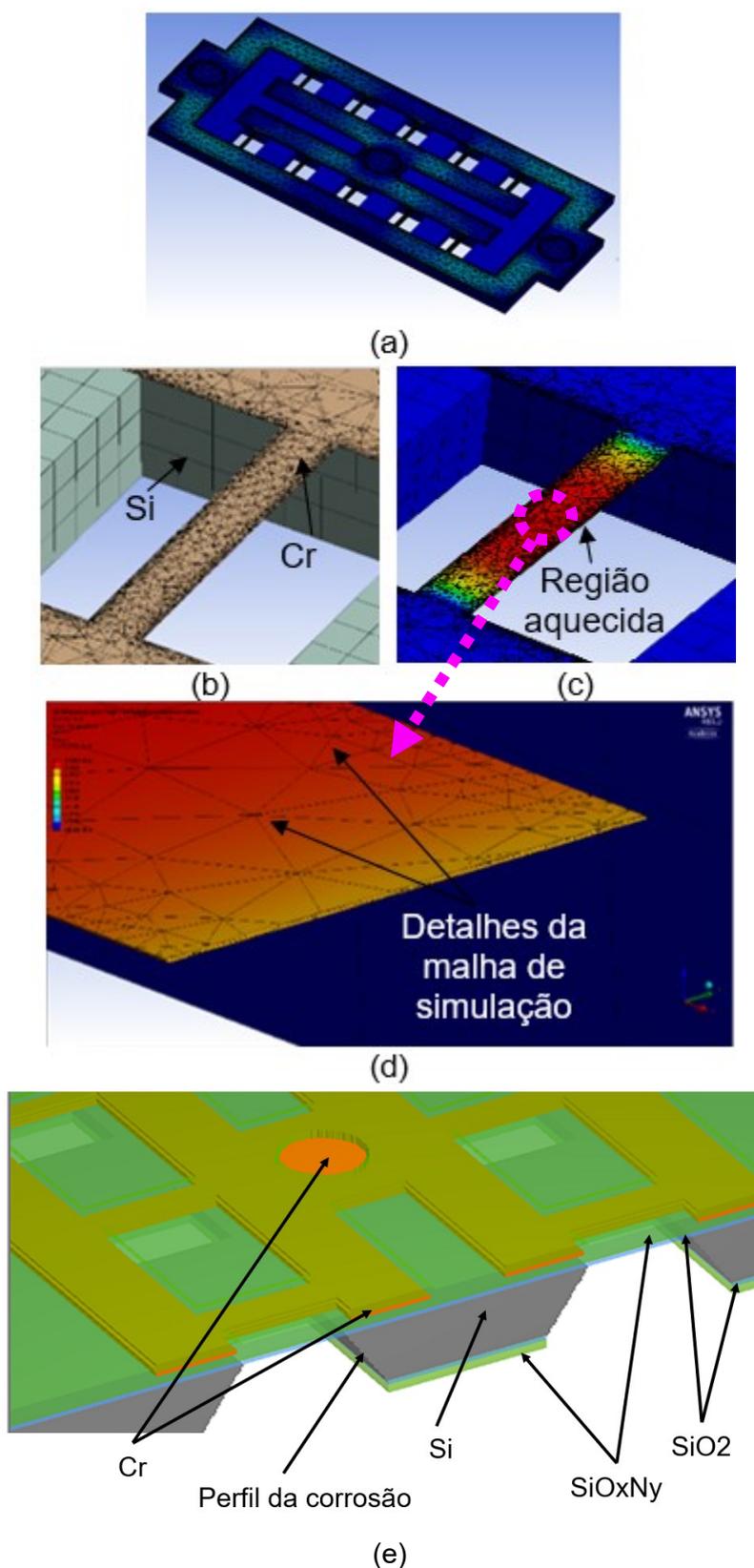


Fig. 3.4 – Exemplo de estrutura simulada no Ansys em (a) vista geral. Em (b) Detalhes mostrando a estrutura de Si e de Cr com o mesh. Em (c), Ponte simulada mostrando a região de aquecimento, ampliada em (d) e em (e), desenho esquemático da estrutura simulada em corte total.

Após esta etapa inicial, o modelo do dispositivo é gerado no software. É importante notar que o arquivo a ser importado deva estar salvo no formato *.igs.

Na Fig. 3.5 (a) vê-se o modelo gerado no software e em (b), a escolha do material como a partir de uma biblioteca disponibilizada pelo software, onde se pode ajustar parâmetros como a condutividade térmica de $90\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$ e a resistividade elétrica, neste exemplo em $2,55\cdot 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{m}$.

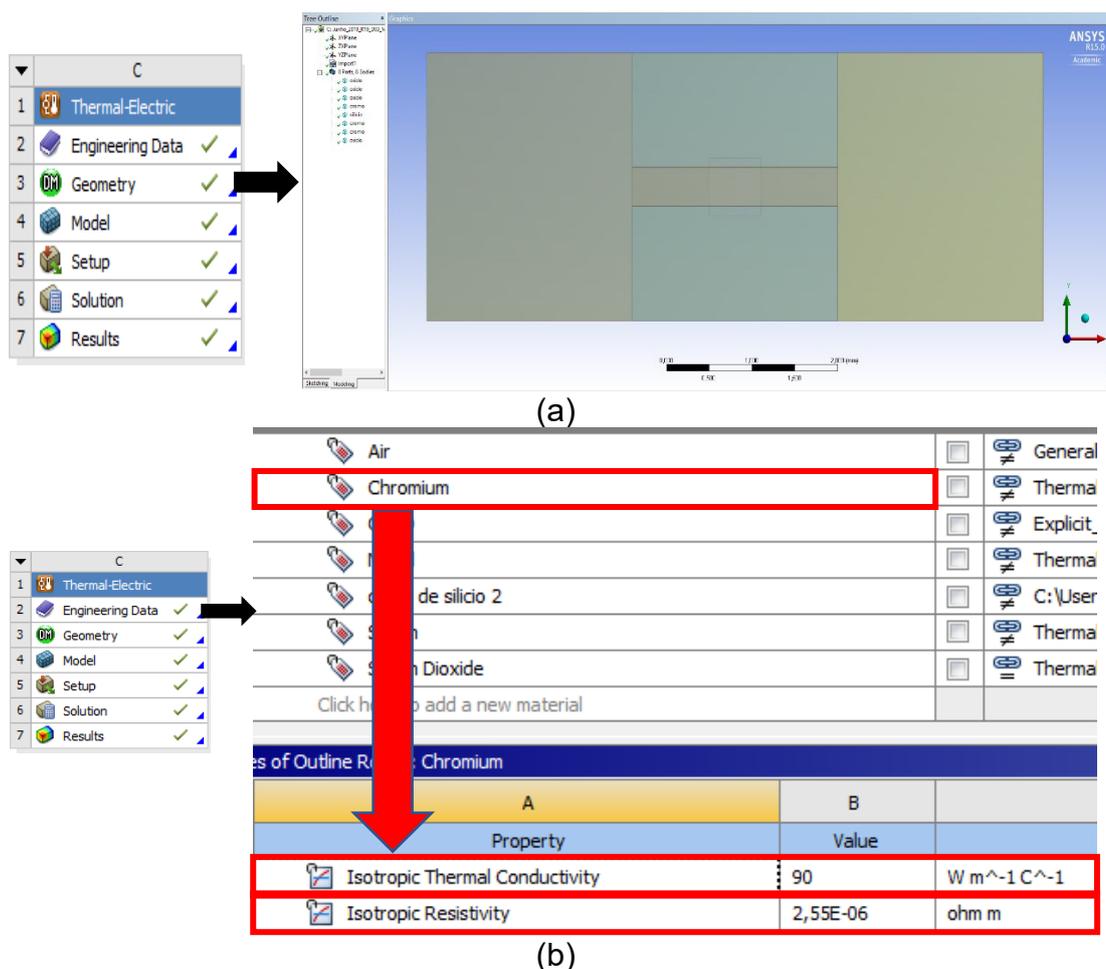


Fig. 3.5 – Ajuste de parâmetros no software Ansys (a) modelo gerado e (b) escolha de materiais e ajuste de parâmetros para o modelo.

Outros ajustes se fizeram necessários, como:

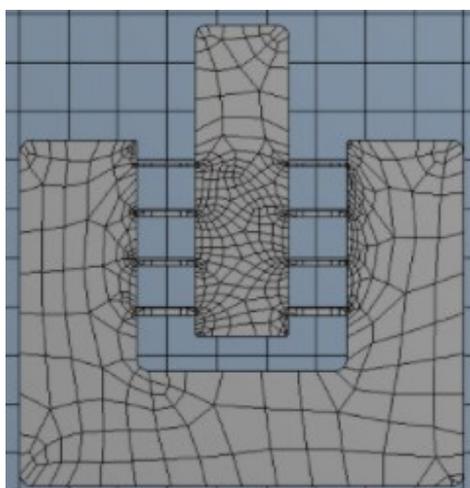
- i) Definição dos materiais constituintes no modelo:
 - a. Substrato: silício, Membrana: $\text{SiO}_x\text{N}_y + \text{SiO}_2$, Microaquecedor: cromo e Catalisador: níquel.
- ii) Definição do *path* (caminho no material) para realização de medidas de temperatura e densidade de corrente.

- iii) Associação dos parâmetros térmicos (emissividade e radiação) nos materiais, 0,1 para o cromo e 0,67 para o SiO_xN_y e para o Si.
- iv) Definição da temperatura inicial do substrato, $T = 20^\circ\text{C}$.
- v) Implementação dos pontos de aplicação de tensão elétrica no modelo gerado: polarização do dispositivo.

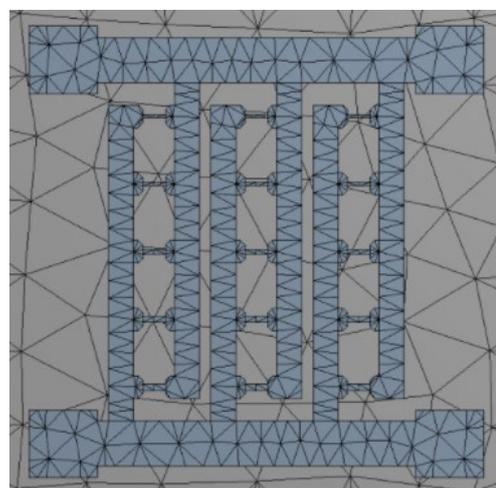
A malha nodal – “*mesh*”, é requisito necessário para que possa ser gerado um bom modelo matemático em termos de funções polinomiais. A importância em obter uma malha deste tipo reside no fato de que o ANSYS utiliza o método dos elementos finitos para propor soluções de muitos problemas físicos em engenharia, como o de condução de calor. Deste modo, o método dos elementos finitos requer que a geometria do domínio seja dividida em um número finito de regiões menores, chamadas de elementos. Os vértices dos elementos são conhecidos como nós e a geometria completa que consiste em elementos e nós é chamada de malha. (Singh 2003)

As temperaturas são aproximadas nos pontos dos nós de cada elemento e as funções de interpolação, tipicamente polinômios lineares - são usadas para aproximar esta variável dentro de cada elemento ou nó.

Neste trabalho, o *mesh* gerado para obter uma função de distribuição de pontos polinomiais com o maior número de nós foi obtido como uma distância de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mm. Nas imagens da Fig. 3.4 são apresentados exemplos de uma estrutura simulada com o destaque para a malha ou *mesh* gerada para simulação deste obtido para os dispositivos microaquecedores.



(a)



(b)

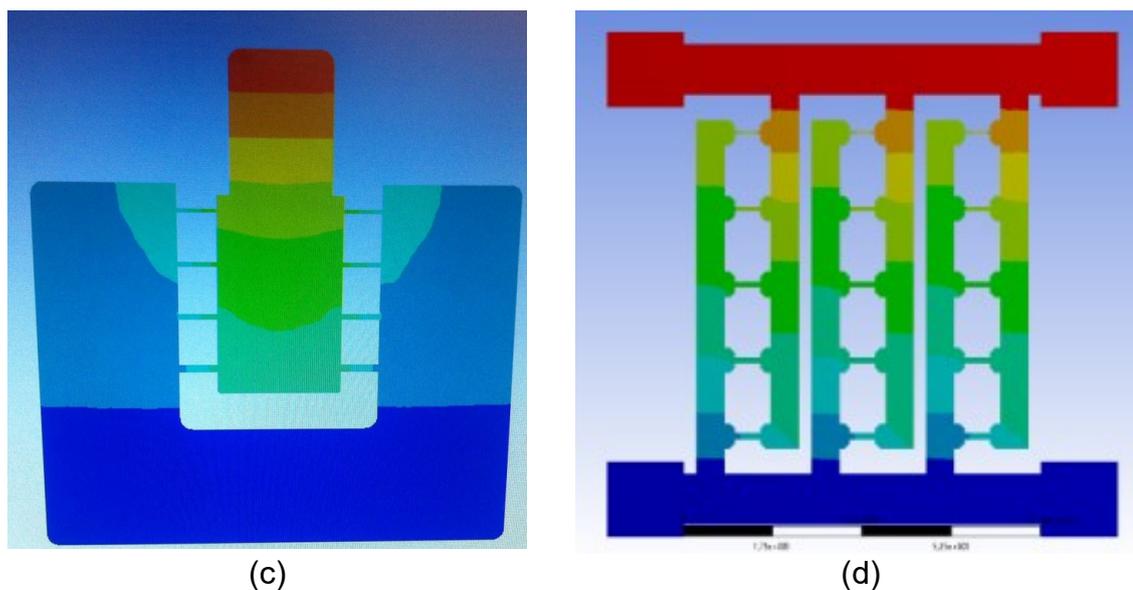


Fig. 3.6 – Geometrias de microaquecedores projetadas e simuladas no Ansys.

Para definir o primeiro *layout* foram feitos vários estudos preliminares de dispositivos microaquecedores, em que foram verificadas formas de polarização, dimensões geométricas como largura, comprimento e espessura do material aquecedor. Alguns destes *layouts* de projetos de micropontes são mostrados na Fig. 3.6.

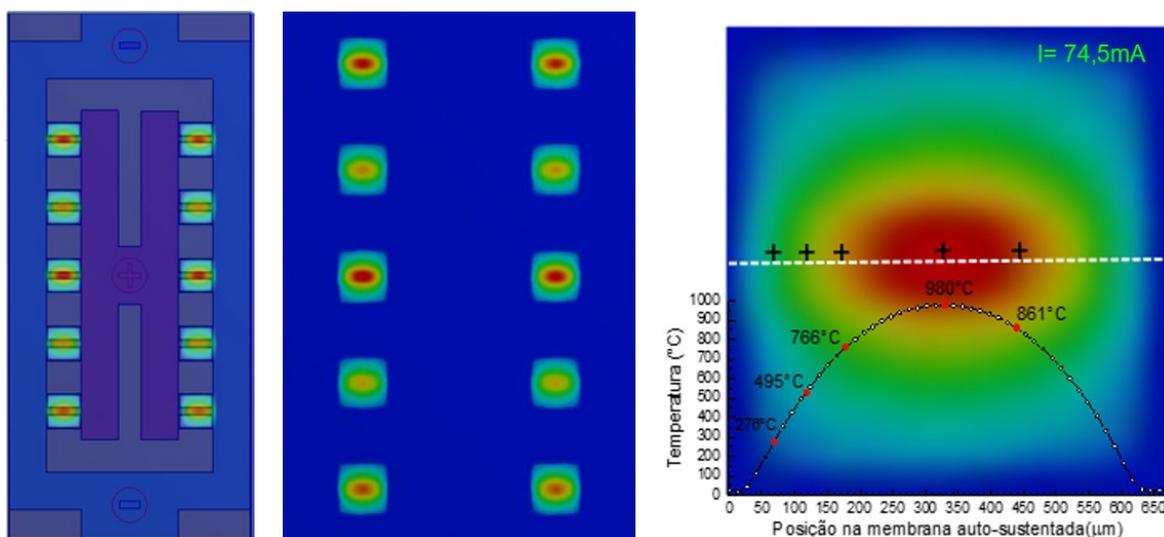


Fig. 3.7 – Dispositivo microaquecedor, *layout* 1, simulado no Ansys.

Nestes projetos, o grande problema residiu no pobre alcance de temperatura nos microaquecedores, mesmo sob polarização com valor mais elevado de tensão elétrica. Isto foi resolvido no projeto do *layout* 1, no qual sob polarização de

aproximadamente 5V, foi possível atingir uma temperatura de até 980°C na ponte de 100 x 600 μm^2 , Fig. 3.7.

Para o *layout 2*, nas simulações realizadas, o alcance de temperatura foi alto. Para uma polarização de 6,5V e corrente de 215mA, o alcance de temperatura foi de 739°C, em uma ponte de 2400 x 400 μm^2 , Fig. 3.8.

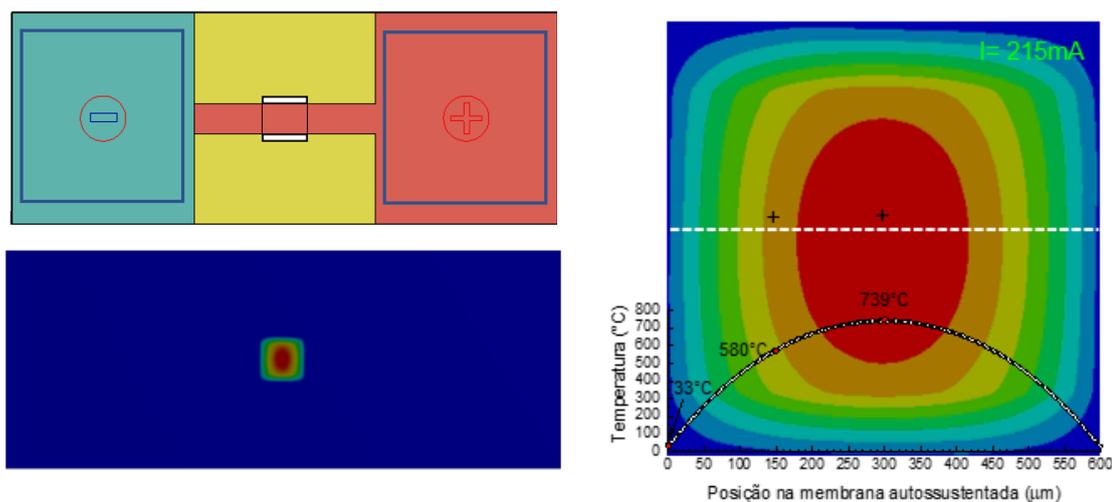


Fig. 3.8– Dispositivo microaquecedor, layout 2, simulado no Ansys.

3.3.1. Dispositivo RTD e Medição de temperatura

Conforme mencionado anteriormente, devido as pequenas dimensões dos microaquecedores, os detectores de temperatura comerciais e convencionais não atendem as necessidades técnicas e não são utilizados para medir a temperatura e validar as previsões obtidas em simulações computacionais. Mesmo medidas ópticas do espectro da luz irradiada pelos microaquecedores (se estivessem disponíveis) não seriam triviais de serem realizadas, o que demanda a utilização de equipamentos mais sofisticados e de maior custo. (FLIR 2022)

Assim, foi projetado um sensor do tipo “RTD” (Detector Resistivo de Temperatura), acoplado na estrutura do microaquecedor para obter a temperatura por meio da variação da resistência do seu filamento, neste caso, níquel. Como descrito na seção 4.1, este sensor é fabricado dentro da tecnologia MEMS sobre a estrutura do microaquecedor. Na imagem da Fig. 3.9 (b) temos uma vista da concepção em estrutura 3D para melhor compreensão de como isto foi feito. Com dimensões totais de 460 x 360 μm^2 , a área sensora do RTD é formado por uma

serpentina fina com 20 μm de largura e resistência total de 31 Ω (ver Fig.3.9 (c) e (d)).

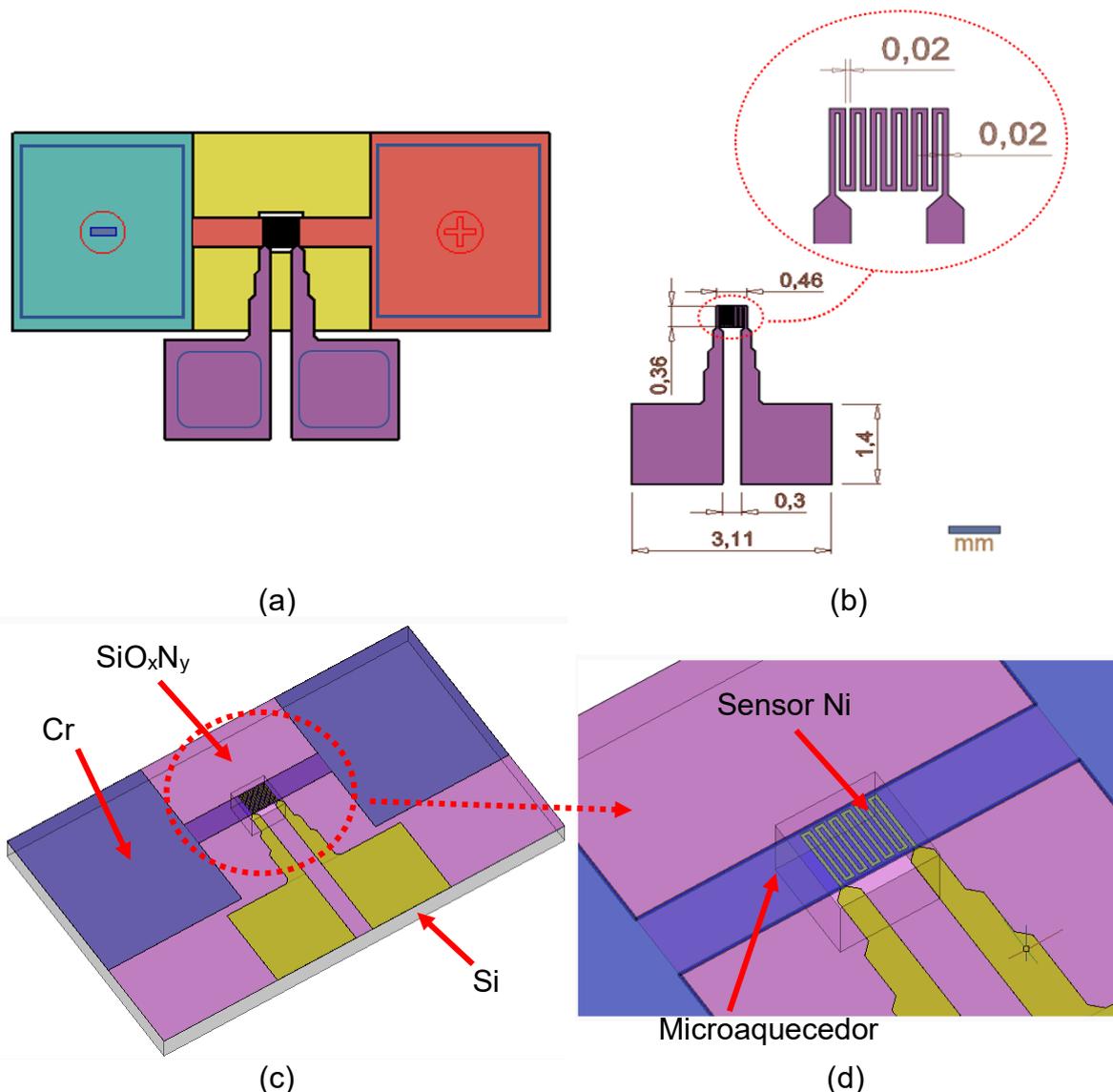


Fig. 3.9 - Esquerda: Dimensões do sensor de temperatura resistivo (RTD). Direita: RTD integrado diretamente sobre o microaquecedor (layout 2), na região autossustentada.

Para altas temperaturas, como a que estamos objetivando neste trabalho, a platina é o material mais usado para realizar as medições. No entanto, utilizamos o níquel, o qual também permite medir temperaturas elevadas, contudo numa faixa menor, como será mostrado da ordem de 650°C.

Um aspecto importante a destacar é que a obtenção do RTD integrado adiciona mais algumas etapas de fabricação à já longa sequencias de etapas de processos dos microaquecedores. De fato, são necessárias mais 2 etapas de

deposição de materiais (do próprio Ni e de SiO_xN_y) e mais 2 etapas de fotolitografia (para definir a geometria do RTD e abrir os acessos para os contatos elétricos), como mostrado na seção 4.1. Isso somado a faixa de temperatura em que podem ser utilizados, fez com que os RTDs fossem implementados apenas em alguns dispositivos com o objetivo de verificar a sua fabricação.

3.4. Fabricação dos microaquecedores

A fabricação dos microaquecedores representa boa parte do trabalho realizado aqui. Conforme descrito com mais detalhe no Capítulo 4, uma parte central do processo de fabricação envolve a corrosão do substrato de silício localmente para acesso das membranas de SiO_xN_y junto a ponte microaquecedor – Fig. 3.10.

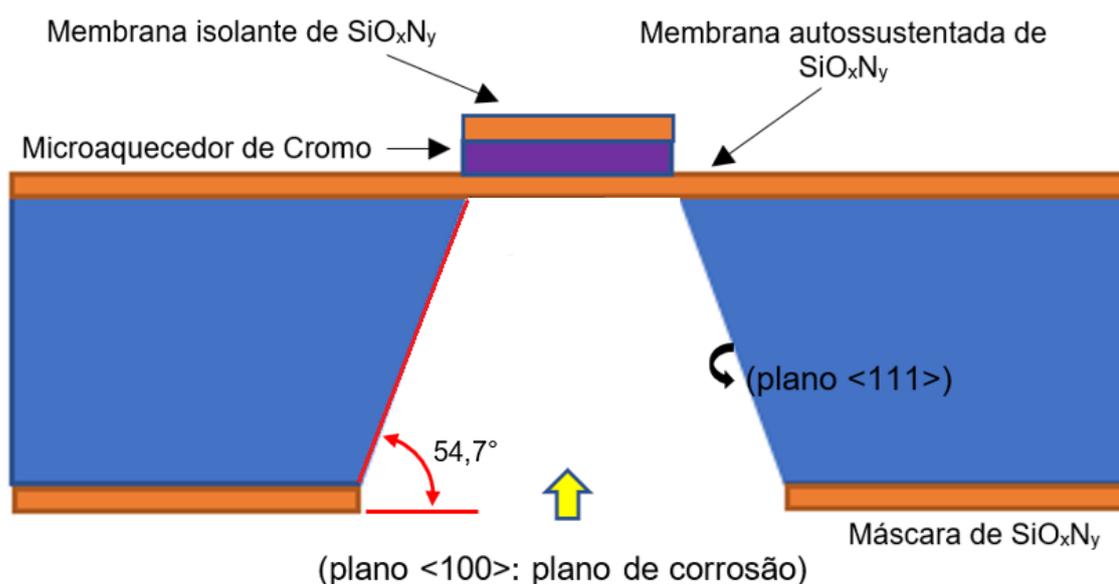


Fig. 3.10 – Desenho do perfil de corrosão do silício em KOH

Isto foi feito utilizando processos de fabricação MEMS no modo “*back side bulk micromachining*”, via corrosão úmida em KOH pelas costas da lâmina de Si. Nesta técnica é feita, pelas costas da lâmina, a remoção local do silício embaixo dos microaquecedores, tomando cuidado de não expor à solução química os microdispositivos fabricados no lado da frente da lâmina (lado polido).

Utilizou-se substrato rígido de silício cristalino e orientação cristalográfica <100>, polidas em ambas as faces, com espessura de 400 μm . Este substrato de silício, cujo diâmetro foi de 3 polegadas, foi cortado em cortadas em quadrados de

2,5 x 2,5 cm² a fim de otimizar o uso deste material. Com orientações cristalográficas <100> e <111> possui características as quais o tornam propícios para aplicações em microfabricações MEMS. Neste tipo de orientação, os planos cristalográficos apresentam diferentes taxas de corrosão em KOH, a corrosão ocorre preferencialmente nos planos (100), paralelos ou perpendiculares à superfície, sendo mínima (~400 vezes menor) nos planos (111). Em função disto, cavidades corroídas em lâmina de Si <100> apresentam paredes laterais com a inclinação de 54,7° com relação à superfície. Desta forma, a área das aberturas nas costas da lâmina é bem maior que a área da região autossustentada na frente, e isso deve ser levado em consideração no projeto da geometria e dimensões dos microaquecedores (ver Fig.3.10).

No processo descrito acima, a taxa de corrosão do silício em KOH é da ordem de 1 µm /min, sendo necessários tempos entre 380 a 400 min (~6h) para corroer os 400 µm de espessura da lâmina. Se trata, portanto, de uma etapa demorada e extremamente agressiva, que exige um material de mascaramento com alta resistência à corrosão em KOH. Daí a necessidade de utilizar o oxinitreto de silício (SiO_xN_y), material sem o qual este trabalho não seria possível. De fato, estudos prévios mostraram que este material é ideal para produção de membranas autossustentadas pois, além de ser resistente ao KOH, apresentam o baixo estresse mecânico, necessário para que as membranas sejam o mais planas possível (Carreno, et al. 2002), (A.T. e Carreño 2004). A espessura adotada foi da ordem de 4 µm, valor escolhido a partir de um estudo inicial com espessuras, de 1 µm, 2 µm e 3 µm, que mostraram não ser suficientemente espessas para resistir o longo período de corrosão.

Portanto o SiO_xN_y foi utilizado não somente como membrana autossustentada, mas também como máscara de proteção durante a corrosão de regiões que deveriam ser protegidas e expostas a solução de KOH, além de material isolante na ponte do microaquecedor e outras regiões constituintes do dispositivo.

3.5. Caracterização elétrica dos microaquecedores

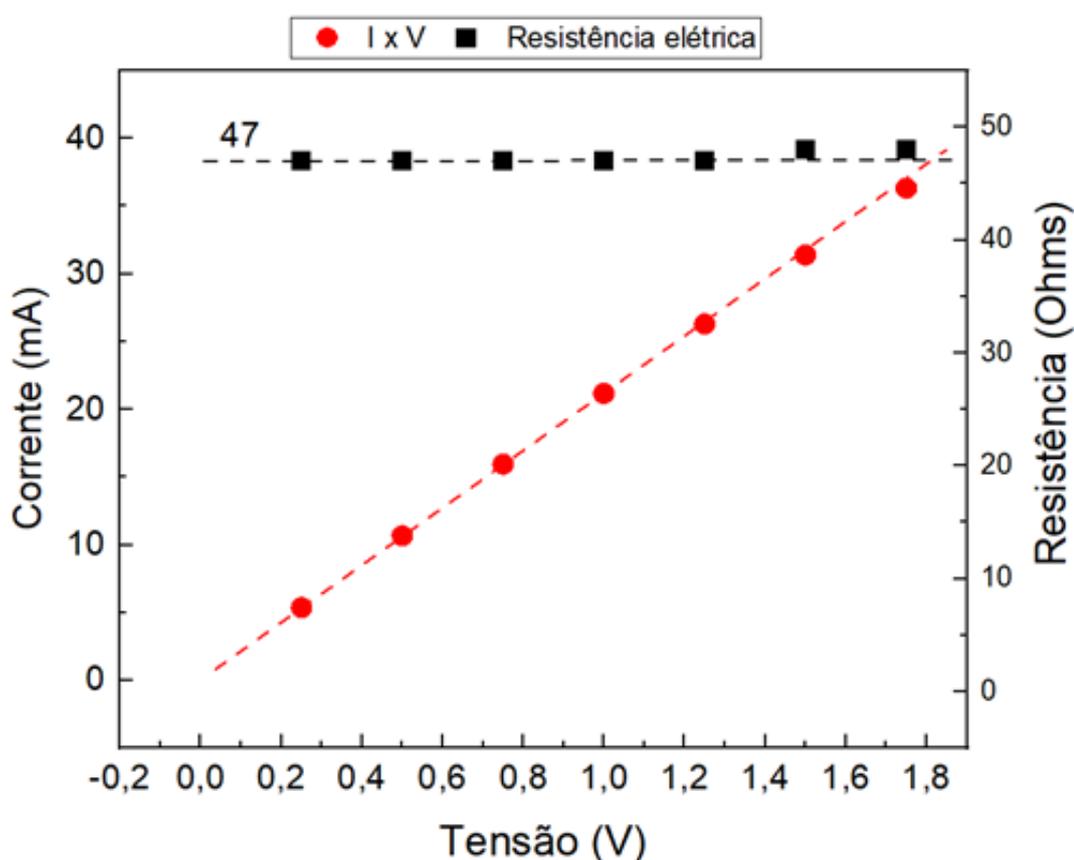
Após a obtenção do dispositivo via processos de fabricação MEMS, medidas elétricas foram implementadas a fim de verificar a integridade do dispositivo microaquecedor. Estas medidas foram feitas para verificar os contatos elétricos do

dispositivo, e obter respostas quanto as características construtivas do microaquecedor em função da aplicação de tensão elétrica e da medição de corrente, como a sua resistividade e resistência elétrica.

Neste sentido foram feitas medidas da curva $I \times V$, as quais foram comparadas com aquelas obtidas por simulações termoelétricas e, também, do valor da resistividade elétrica medida via método de quatro pontas. Na Fig. 3.11, um exemplo de uma destas medidas feitas é apresentada onde pode-se notar um comportamento proporcional da tensão com respeito a corrente do dispositivo.

Na Fig.3.11a, é apresentado também o valor da resistência elétrica, de 47Ω e na Fig.3.11b é apresentado o valor obtido para a resistividade elétrica, de $2,9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$. Em ambos os gráficos, as linhas pontilhadas correspondem a ajuste de reta.

No capítulo 5 deste trabalho os resultados comparativos com as simulações são apresentados em que se notará uma forte correlação entre os dados experimentais e os simulados.



(a)

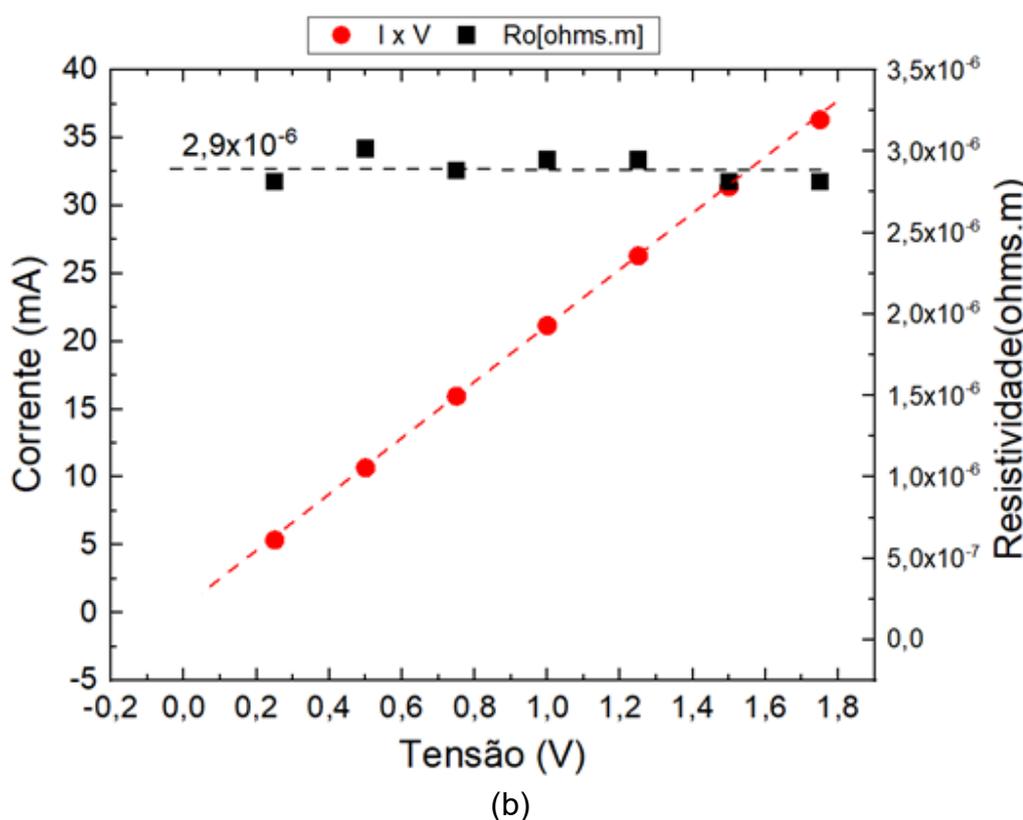


Fig. 3.11 – Gráfico I x V de uma microponte obtida neste trabalho. (a) IxV e Resistência elétrica e (b) IxV e resistividade elétrica

3.6. Aplicação dos microaquecedores no microLPCVD

Começou-se os trabalhos de pesquisa objetivando um dispositivo que atingisse altas temperaturas, da ordem de 1000°C para obtenção de novos materiais nano estruturados como o grafeno e os nanotubos de carbono de forma localizada em uma lâmina de silício. Esta motivação inicial esteve fortemente relacionada a trabalhos anteriores no qual dispositivos emissores de luz foram obtidos e utilizados em aplicações em guias de onda no GNMD. (Redher, Carreño e Alayo 2008)

No entanto, outras possibilidades estavam em aberto para dispositivos emissores de luz polarizáveis eletricamente, dentre elas, a de obter e aplicar o grafeno numa região localizada de um dispositivo sem a necessidade de transferi-lo para outro substrato de modo a suprir a etapa de remoção / transferência que atualmente é realizada para este fim. Para isto foi projetado e construído uma câmara de vácuo com dimensões reduzidas para permitir a operação do dispositivo microaquecedor dentro de condições controladas de polarização, temperatura,

pressão e fluxos gasosos, que foram estabelecidas durante o curso deste trabalho. Este sistema projetado e utilizado é apresentado esquematicamente na Fig. 3.12 (a).

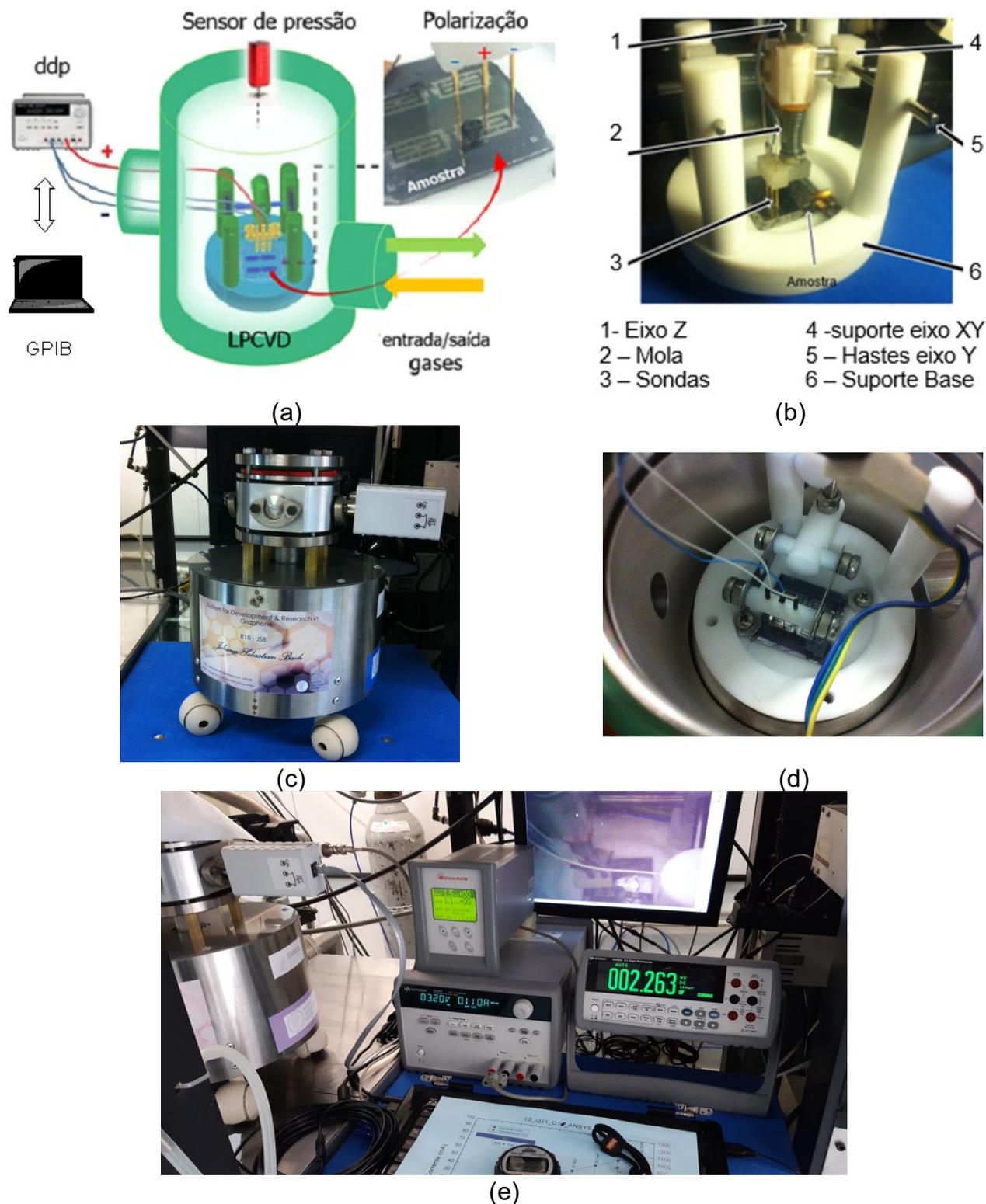


Fig. 3.12 – (a) Figura esquemática do sistema microLPCVD. (b) Microposicionador XYZ (c) Imagem do microLPCVD (d) Microaquecedor posicionado para ser polarizado (e) Sistema de polarização, medição e aquisição de sinais no microaquecedor

Nesta figura podemos notar um sistema constituído por uma fonte de tensão, responsável pelo fornecimento de tensão elétrica ao microaquecedor, uma câmara de vácuo com flanges para: i) entrada e saída de gases, ii) passantes elétricos e conexão com a fonte de tensão e com os dispositivos sensores de controle, como medidores de vácuo e alto-vácuo, além de um microposicionador – fig. 3.12 (b), dotado de sondas elétricas para contato elétrico junto ao microaquecedor.

Este microposicionador mostrado na Fig. 3.12 (b) e na Fig. 3.13, consiste em um sistema cartesiano com três graus de liberdade nos eixos XYZ. De dimensões reduzidas (70mm de diâmetro x 75 mm de altura) foi implementado em teflon e polipropileno. Os eixos x e y são formados por barras de aço inox de 60 mm x 3 mm de diâmetro e o eixo z, formado por uma barra roscada, também de aço inox de 50 mm x 4 mm de diâmetro e possui um bastidor para inserir as sondas de contato elétrico.

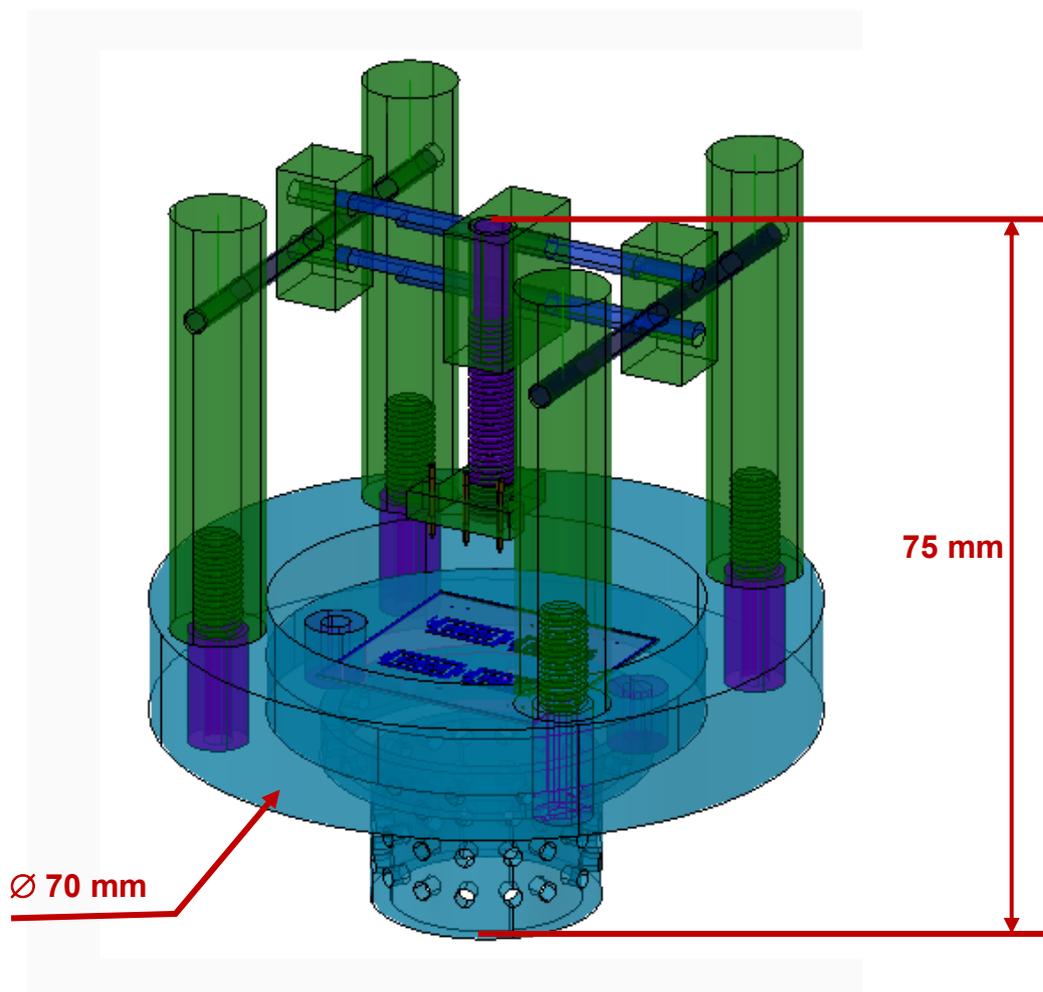


Fig. 3.13 – Figura esquemática do porta substrato XYZ

O bastidor para as sondas foi feito em resina e em seu eixo há mola confinada para ajudar a posicionar as sondas e promover o contato elétrico junto aos eletrodos do microaquecedor na amostra. Estas sondas são um produto comercial formado por uma liga de aço revestidas em ouro de dimensões totais de 20 mm x 0,8 mm de diâmetro e possuem molas internas permitindo obter melhor contato elétrico. (Everett Charles Technologies 2018)

Para aplicar a tensão no microaquecedor é utilizado uma fonte DC modelo E3649A da *Keysight Technologies*. Esta fonte possui dois canais independentes de tensão cujo range vai de 0 a 30V. Cada canal permite sustentar uma carga de corrente de até 700 mA. A saída de tensão é compensada de tal modo a não ser afetada pela sua impedância. Permite visualizar o valor eficaz da tensão aplicada, bem como a corrente elétrica total no circuito formado pela fonte e a carga.

Outra característica deste sistema está no fato dele ser acoplado a uma câmara de vácuo de maiores dimensões (não mostrada no desenho esquemático) a fim de utilizar estrutura de linhas de gases, controladores de fluxos de massas e de bombas difusora e mecânicas, respectivamente para obter alto-vácuo e vácuo de processo. Uma interface de comunicação via GPIB da fonte de tensão elétrica permitiu a automatização do processo de polarização utilizando para isto um terminal de controle, no exemplo, um computador.

A implementação do processo de deposição foi obtida quando os microaquecedores MEMS foram inseridos dentro desta câmara de vácuo e com os contatos elétricos estabelecidos – Fig. 3.12 (d), polarizados em condições de tensão, de pressão e de fluxos gasosos – Fig. 3.12 (e).

Misturas gasosas de nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e silano (SiH_4), foram utilizados de acordo com o tipo de material depositado e, após o processo de deposição, estudos estruturais e de composição, utilizando técnicas como a espectroscopia Ramam, a microscopia eletrônica de varredura - MEV e a espectroscopia por feixe de elétrons - EDS foram realizados de modo a caracterizar os materiais depositados.

4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Etapas de fabricação dos microaquecedores

Para obter os dispositivos microaquecedores MEMS, sucessivas etapas de fabricação foram implementadas, e são mostradas na forma de fluxograma na Fig. 4.1

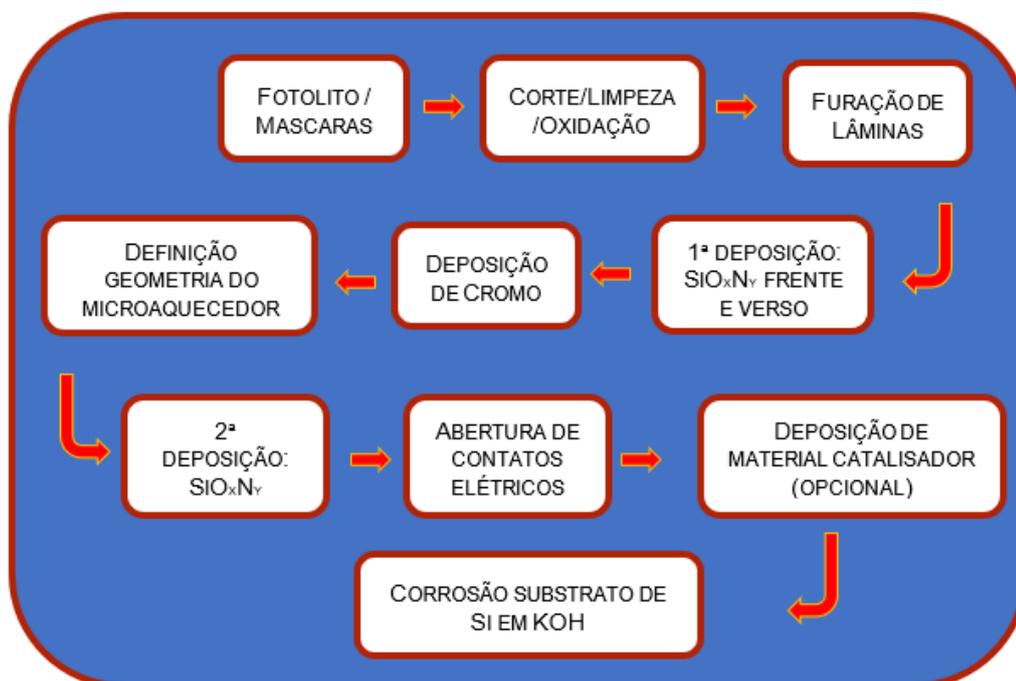


Fig. 4.1 – Fluxograma das etapas de fabricação de microaquecedores MEMS

É importante notar que os filmes de SiO_xN_y formam uma membrana autossustentável que suporta mecanicamente a ponte do microaquecedor de cromo, além de isolá-lo do meio externo para os processos de deposição na fase de implementação para deposição de filmes finos no micro-LPCVD.

Outro ponto importante ainda sobre os filmes de SiO_xN_y reside na sua elevada resistência a soluções de KOH, sendo utilizado como máscara de proteção durante este processo para remoção local do silício.

Logo, os microaquecedores são fabricados em uma lâmina de silício oxidada termicamente, na qual são depositados (frente e verso) filmes de SiO_xN_y de 4 µm de espessura e baixo estresse mecânico por PECVD.

Para melhor compreensão das etapas acima descritas, na Fig. 4.2 e Fig. 4.3 são apresentados desenhos mostrando a obtenção dos dispositivos microaquecedores, *layout 1* e *layout 2*, respectivamente.

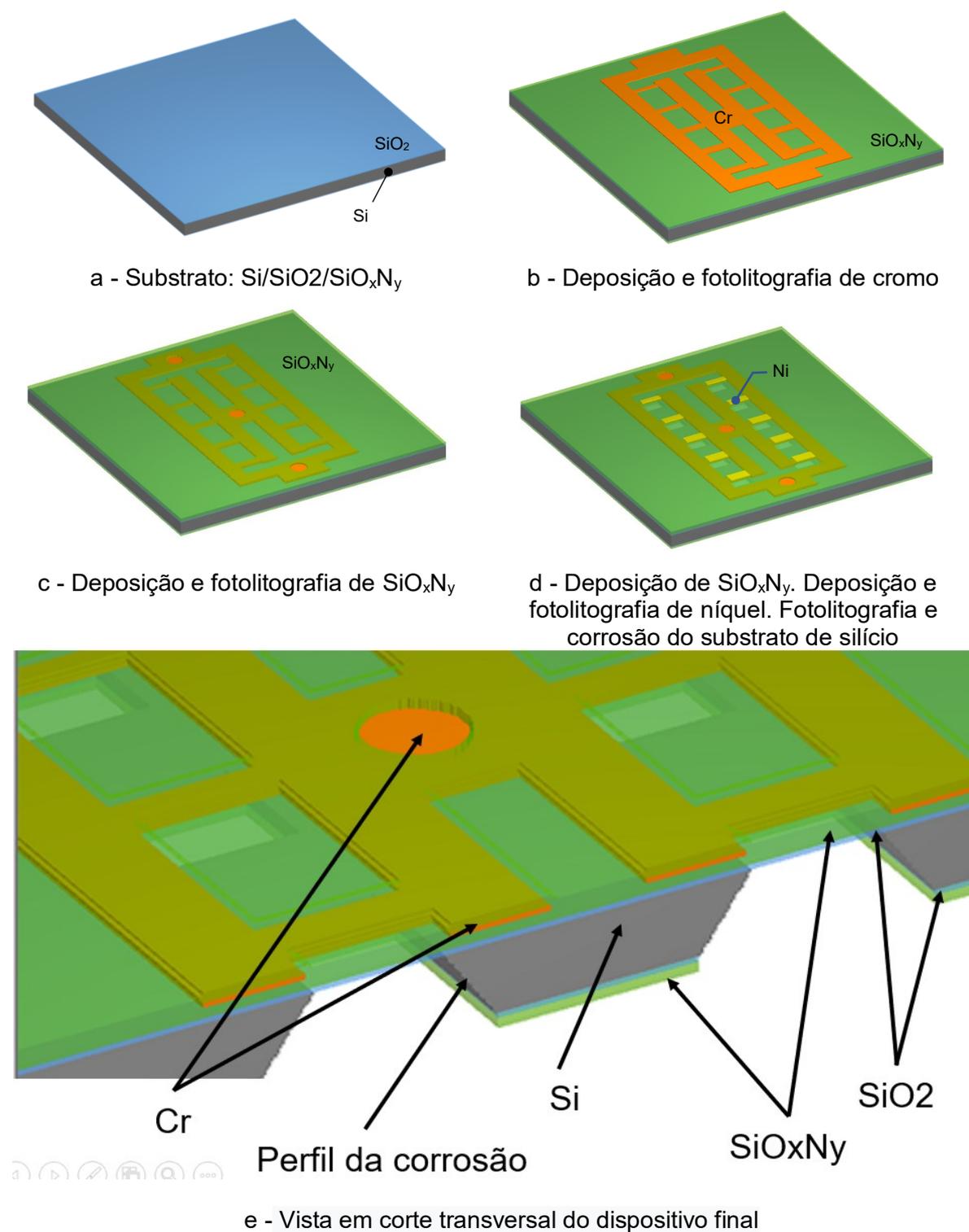


Fig. 4.2 – Etapas de fabricação microdispositivo *layout* 1

As etapas de processo para os microaquecedores *layout* 2 – Fig. 4.3, é a mesma aplicada para obter o microdispositivo *layout* 1. A diferença está na inserção

do sensor RTD para medir a temperatura, etapa (c), onde este sensor é implementado via processo de deposição de filme fino de níquel por sputtering.

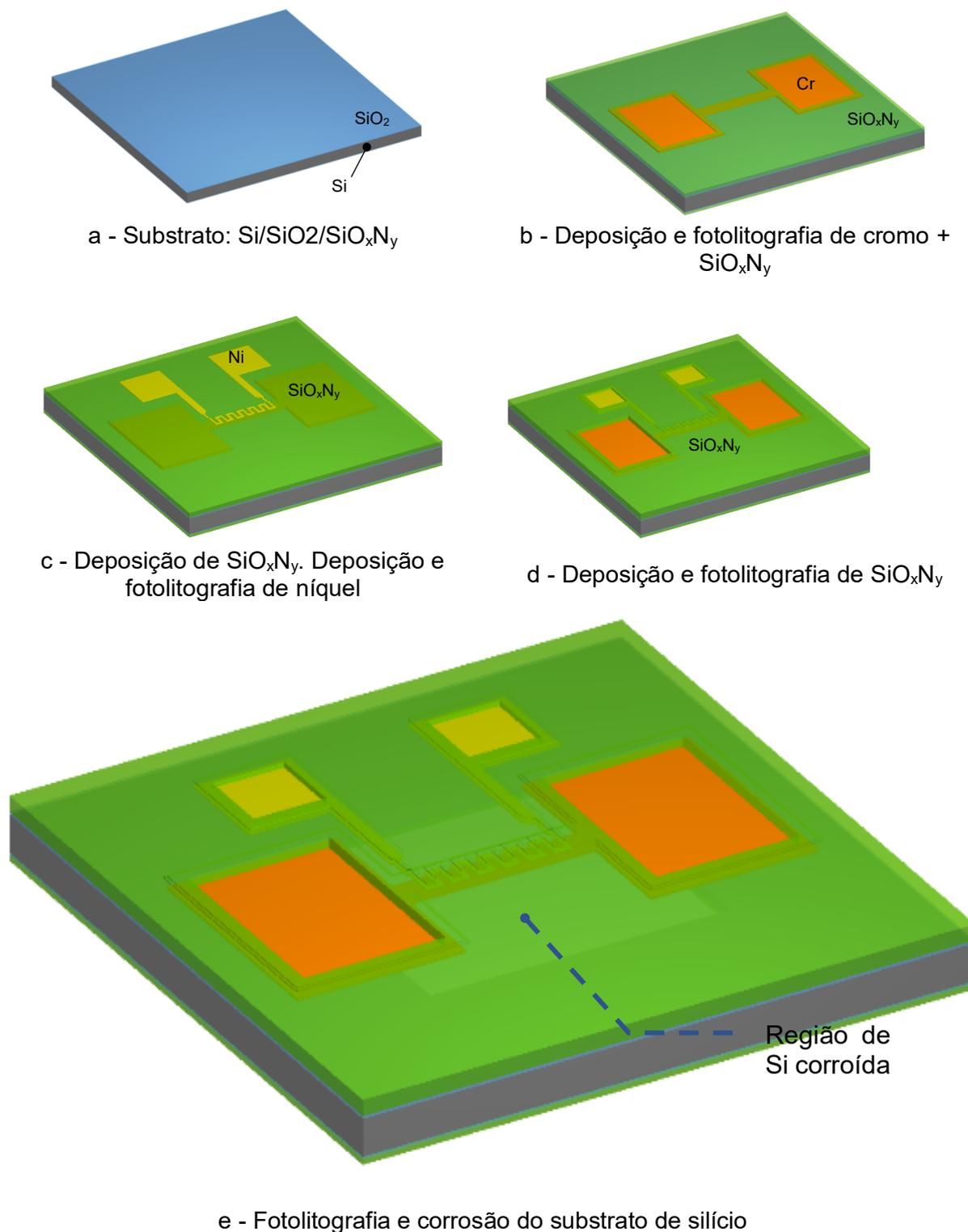


Fig. 4.3 – Etapas de fabricação microdispositivo layout 2.

Em cada passo no fluxograma, apresentado na Fig. 4.1 são implementados processos que demandam equipamentos, ambientes controlados, produtos químicos e tempo que pode facilmente atingir 30 dias para a fabricação do dispositivo. Isto ocorre devido as etapas de fabricação não serem realizadas simultaneamente e seguem uma sequência comumente utilizada em processos em microeletrônica, apresentadas a seguir:

Etapa 1: Definição do layout utilizando fotolito e/ou processos a laser

Etapa 2: Limpeza inicial da lâmina de silício é feita em três partes, chamadas de piranha, RCA1 e RCA2 com o intuito de remover contaminantes orgânicos e inorgânicos que comumente se encontram na superfície desta lâmina.

A piranha consiste em uma solução de $3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2$ e é feita por 15 minutos a uma temperatura de 105°C . Após este tempo, é feita uma lavagem da lâmina por 10 minutos em água DI (água deionizada) corrente e mais 5 minutos em água DI no modo cascatinha.

A RCA1 consiste em uma solução de $5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{NH}_4\text{OH}$, que resulta em uma solução de elevado pH permitindo remover contaminantes orgânicos da superfície da lâmina. É realizada por 15 minutos a uma temperatura de 75°C . Após este tempo, é feita uma lavagem da lâmina por 10 minutos em água DI corrente e mais 5 minutos em água DI no modo cascatinha.

Antes de realizar a limpeza RCA2, um ataque em DLV por 15 segundos é realizado na lâmina com o objetivo de remover camadas de oxidação. Após este tempo, é feita uma lavagem da lâmina por 15 minutos em água DI corrente

A RCA2 é constituída por uma solução de $6\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{HCl}$, resultando em uma solução ácida, permitindo remover metais pesados da superfície da lâmina. É realizada por 15 minutos a uma temperatura de 80°C . Após este tempo, é feita uma lavagem da lâmina por 15 minutos em água DI corrente e mais 10 minutos em água DI no modo cascatinha.

Após a limpeza, é feita a deposição de SiO_2 via oxidação úmida em forno térmico convencional, o que permitiu obter filmes com $969,6 \pm 5,5$ nm de espessura.

Etapas 3: Furação a laser da lâmina para definir pontos de alinhamento

Etapas 4: Deposição de filmes de SiO_xN_y de $(3,36 \pm 0,25)$ μm , no reator de PECVD.

Etapas 5: Deposição de filme fino de cromo de (400 ± 7) nm via deposição por sputtering.

Etapas 6: Definição da geometria do microaquecedor por corrosão úmida, utilizando a solução composta por Nitrato de Cério IV e Amônio P.A. – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ por 5 a 10 minutos.

Etapas 7: Deposição de filmes de SiO_xN_y $(3,36 \pm 0,25)$ μm , no reator de PECVD.

Etapas 8: Corrosão utilizando solução HF numa proporção de 6:1 para promover aberturas nas faces posterior e anterior da lâmina de Si removendo, localmente, os filmes de $\text{SiO}_2 + \text{SiO}_x\text{N}_y$ por 25 minutos em cada face.

Etapas 9 (opcional): Deposição de filme fino de níquel de (530 ± 8) nm via deposição por sputtering e a geometria definida por *lift-off*.

Etapas 10: Remoção do silício para formar regiões autossustentadas via corrosão úmida utilizando KOH com taxa de corrosão de $(0,96 \pm 0,10)$ $\mu\text{m}/\text{min}$.

4.2. Equipamentos

Para as deposições dos filmes finos de oxinitreto de silício - SiO_xN_y , foi utilizado a técnica de PECVD (Deposição Química na fase Vapor Assistida por Plasma).

Esta técnica é uma variante da técnica de Deposição Química a vapor (CVD) e caracteriza-se por ser um sistema de deposição a baixa pressão, baixa temperatura de deposição e pela forma de decomposição dos gases, cuja principal característica está na obtenção de filmes finos com elevada uniformidade, baixo índice de defeitos e a uma baixa temperatura de deposição.

A energia necessária para decompor os gases é obtida essencialmente por um plasma, que por sua vez é produzido por uma fonte de rádio frequência - R.F. ou de corrente contínua (C.C.). Elétrons são acelerados por meio de um campo elétrico e colidem com as moléculas dos gases, o que provoca a quebra ou excitação molecular e, conseqüentemente, a liberação de mais elétrons iniciando uma descarga luminosa no interior da câmara de processo.

Os elétrons liberados durante a ionização dos gases continuam a colidir com outras moléculas formando mais íons, radicais neutros e elétrons secundários, os quais mantêm a descarga luminosa ou plasma no interior da câmara durante este processo.

A formação do filme dá-se pela recombinação dos radicais, ou precursores, ainda na fase gasosa. Após há a difusão desses precursores até a superfície da lâmina onde ocorre quimissorção e condensação das moléculas. Finalmente as ligações das moléculas adsorvidas com seus vizinhos, na lâmina, efetuam-se formando o filme sólido a temperaturas da ordem de 300°C. Os produtos voláteis da reação são retirados da câmara por meio de um adequado sistema de bombeamento, completando assim o ciclo de deposição do filme.

A classificação dos sistemas de PECVD é feita em função do tipo de excitação do plasma, podendo ser por atuação de campos elétricos, contínuo ou alternado ou, ainda, por meio de ação magnética. Dentre os equipamentos com excitação por campos elétricos há aqueles que utilizam uma fonte de R.F. Neste aspecto a configuração é do tipo capacitiva a qual por sua vez pode ser dependendo da forma como os eletrodos estão dispostos espacialmente no interior da câmara, ser denominada como diodo ou tríodo.

Na Fig. 4.4 é apresentado um desenho esquemático de um reator PECVD, configurado capacitivamente no modo tríodo. A configuração denominada tipo diodo é caracterizada por possuir dois eletrodos nos quais é aplicado o campo elétrico. O porta substrato aterrado é um dos eletrodos. A configuração denominada tríodo é

caracterizada por possuir três eletrodos, dois deles localizados espacialmente no interior da câmara e o último pelo aterramento.

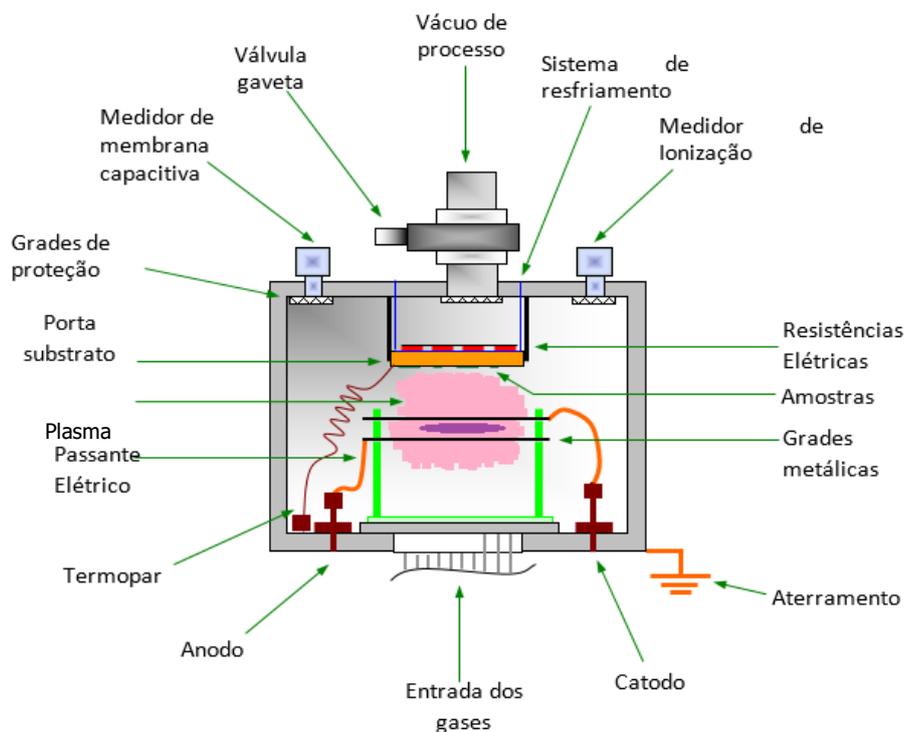


Fig. 4.4 - Desenho esquemático do reator de PECVD

A energia de R.F. é aplicada nos dois eletrodos localizados espacialmente no interior da câmara e por estarem afastados do porta-substratos, a formação do plasma ocorre longe das amostras.

O sistema de PECVD utilizado neste trabalho é de R.F., acoplado capacitivamente, com configuração do tipo tríodo.

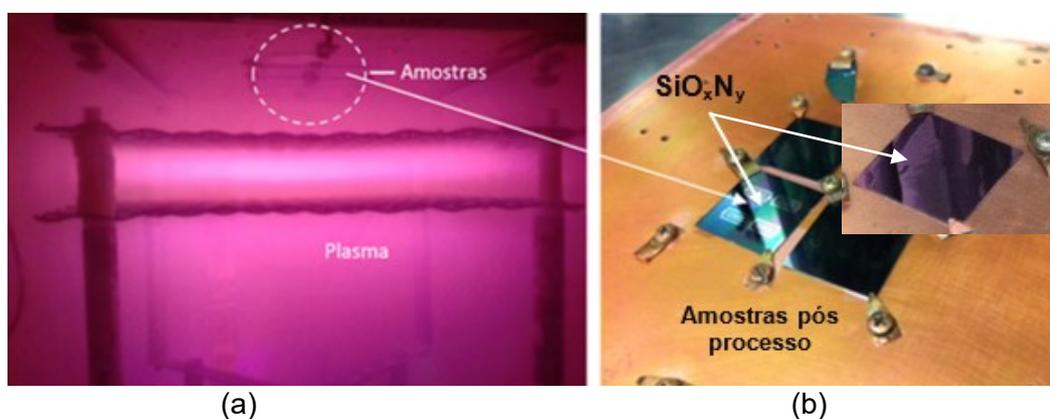


Fig. 4.5 - Interior do reator de PECVD durante o processo de deposição do filme de SiO_xN_y . (a) durante a deposição (b) Após a deposição com o filme de SiO_xN_y sobre as amostras.

Na Fig. 4.5 temos imagens obtidas durante o processo de deposição em que se observa o plasma gerado no interior da câmara, região em tons de rosa com as amostras posicionadas na parte superior (a). Em (b) é apresentado as amostras pós processo e nota-se a presença do filme depositado sobre a sua superfície, de tons roseados. Os parâmetros de processo, como tempo de deposição; fluxos gasosos; pressão e potência de RF são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros de processo para obtenção de filmes finos de SiO_xN_y

Gás	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr)	Potência RF (W)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)
N_2O	27,2	15			
N_2	47,8	30	200	320	240
SiH_4	30	34			

As medidas de perfilometria feitas para estes filmes resultaram em espessuras de $(3,659 \pm 0,014) \mu\text{m}$.

Após a obtenção de filmes finos de oxinitreto de silício no reator de PECVD passou-se a obtenção de filmes finos de cromo e níquel. Para isto lançou-se mão da técnica de sputtering, que consiste em uma técnica de deposição física utilizando plasma – PVD.

Esta técnica é muito vantajosa para a obtenção de filmes finos metálicos pois possui características mecânicas como baixo número de defeitos, baixo estresse e elevada linearidade na espessura. O filme fino é formado a partir da decapagem de um alvo maciço, localizado próximo a amostra, feito por íons de argônio que o atingem com alta energia cinética.

O sistema utilizado neste trabalho, denominado de RF *Magnetron sputtering*, é utilizado gás argônio para gerar um plasma reativo. A energia necessária para gerar estes elétrons, os íons e partículas na câmara é proveniente de um gerador de radiofrequência – RF de 13,56 MHz, acoplado a um casador de impedância para compensação de sinal.

Os gases admissíveis neste processo podem ser argônio ou o nitrogênio e são controlados em função de unidades de SCCM (*Standard Centimeter Cubic per minute*). No equipamento utilizado foram utilizados alvos de cromo e de níquel.

A amostra é posicionada de tal modo a ficar invertida, semelhante ao reator de PECVD, para que o filme fino seja depositado em sua superfície. Quando ocorre

a ionização do gás de argônio os íons produzidos são acelerados em direção ao alvo que possui ímãs / eletroímãs, localizado em sua base, para aumentar a efetividade do ataque pelo íon, conforme pode-se ver no desenho esquemático apresentado na Fig. 4.6.

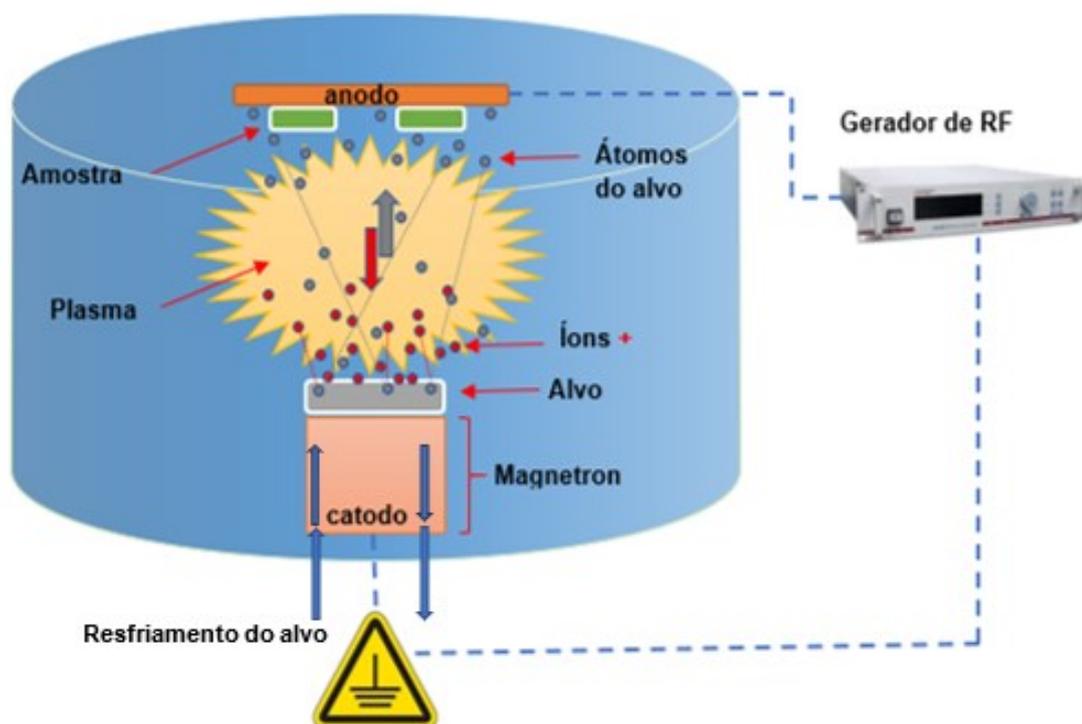


Fig. 4.6 - Desenho esquemático mostrando o reator RF magnetron sputtering.

Junto ao alvo, há entrada e saída de H_2O para mantê-lo com temperatura constante de trabalho. Nesta região – denominada de catodo, estão localizados os ímãs/eletroímãs para aumentar a efetividade do ataque do alvo pelos íons gerados no plasma.

Este plasma é uma composição de partículas carregadas positiva (íons) e elétrons. Os íons colidem com o alvo removendo átomos do material, os quais são ejetados em direção ao alvo destino, isto é, a amostra.

Para evitar que a amostra sofra o ataque dos íons gerados, ela está localizada numa região mais afastada do plasma, contudo, não muito distante para que a taxa de deposição não seja reduzida dramaticamente.

O gerador de R.F. completa o sistema fornecendo a energia necessária para a quebra molecular do gás na câmara de processo.

Na Fig. 4.7 são mostradas imagens de processo para obtenção de filmes finos de cromo e níquel e os parâmetros de deposição utilizados para obtenção destes filmes finos são apresentados na tabela 4.2.

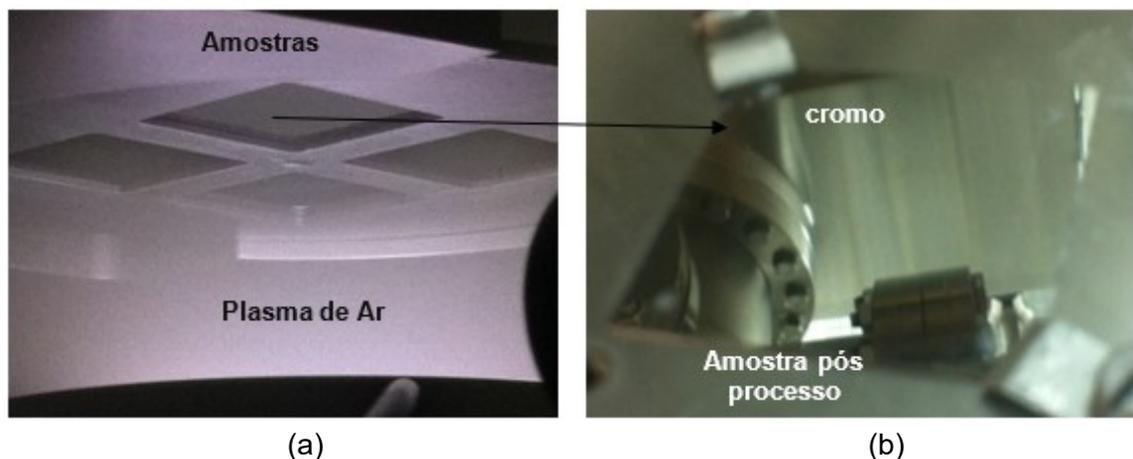


Fig. 4.7 - Interior do reator de Sputtering durante o processo de deposição do filme de cromo. (a) durante a deposição. (b) Após a deposição

Medidas de perfilometria resultaram em espessuras de (530 ± 8) nm para o filme de níquel e de (400 ± 7) nm para o filme de cromo.

Tabela 4.2 - Parâmetros de processo para deposição de níquel e cromo.

Alvo	Níquel	Cromo
Fluxo gasoso Argônio (sccm)	10	10
Pressão (mTorr)	2,1	2,1
Potência RF (W)	70	70
Taxa de deposição (nm/min)	26,5	16

As corrosões para definir a região de aquecimento nos microdispositivos foram do tipo úmida utilizando uma solução preparada de KOH dentro de um sistema de controle automático de aquecimento como descrito abaixo. Este sistema, apresentado em forma esquemática na Fig. 4.8 é composto pelo reator de borosilicato, o porta amostra projetado para este trabalho e um equipamento comercial chamado banho ultratermostático para o controle da temperatura da solução de KOH. O reator de borosilicato é um tipo de vidro de composição de SiO_2 (81%) + B_2O_3 (13%) + $\text{Na}_2+\text{K}_2\text{O}$ (4%) + Al_2O_3 (2%) e pode trabalhar em temperaturas de até 1260°C (Laborglas 2019). Já o banho ultratermostático é um equipamento industrial que permite o controle preciso de temperatura de processos químicos

numa faixa de -20°C a 120°C . Possui um sensor tipo PT100 encapsulado em aço inoxidável com sensibilidade de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (Quimis 2019), permitindo fazer o controle automático por meio de microprocessadores programados previamente por meio de sua interface eletrônica.

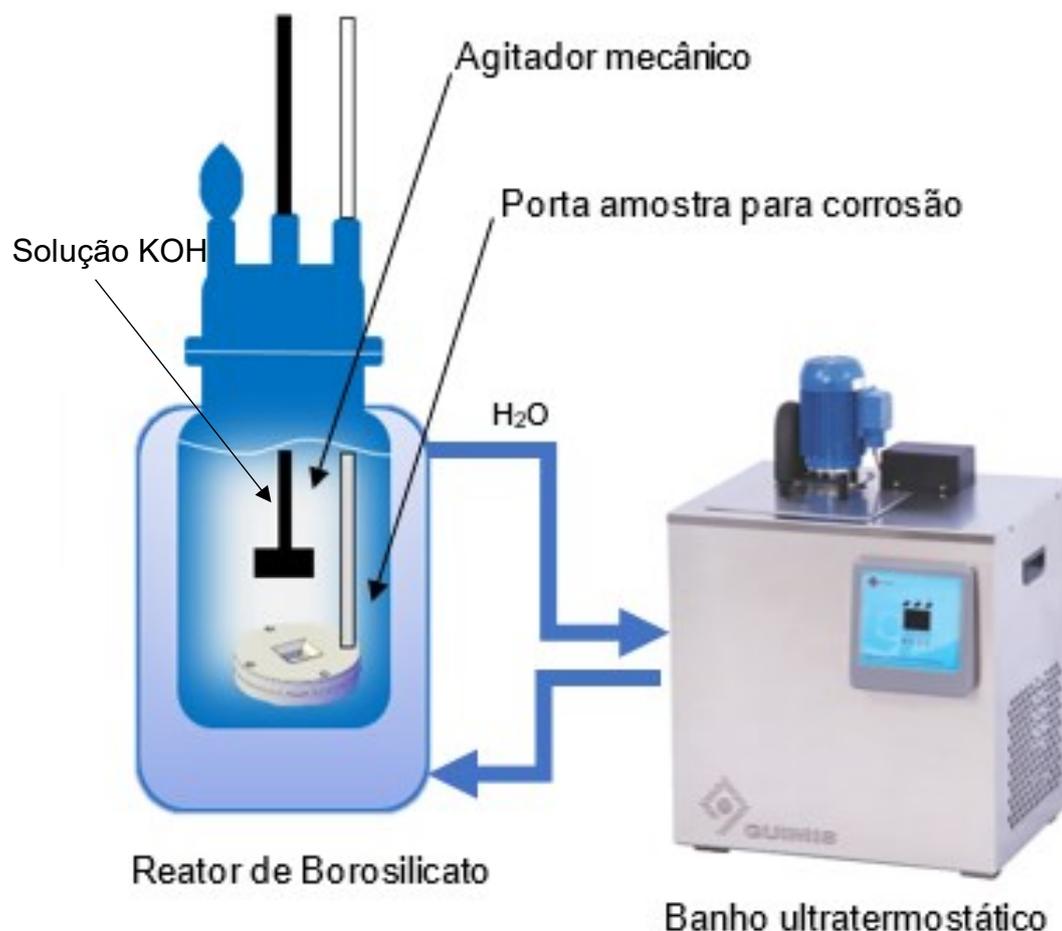


Fig. 4.8 - Sistema de corrosão de silício em KOH

O porta substrato consiste em um envoltório formado por duas partes, base + tampa, ambas em teflon. Na base é posicionada a amostra enquanto na tampa, há anéis de borracha nitrílica, também chamados de elastômeros ou *orings* que isolam a solução de tal modo a não permitir o ataque da amostra em áreas importantes para o desenvolvimento do dispositivo neste projeto. Nesta tampa, também há uma cavidade em formato quadrado e ângulo de 45° para que a solução de KOH possa fazer contato com a região exposta da amostra e assim corroer o silício que estiver exposto, como apresentado na Fig. 4.9.

A corrosão de silício é feita utilizando solução de KOH numa proporção de 31,64% de massa e um volume de água deionizada de 2160 ml. O processo de corrosão é feito em condições controladas de temperatura (80°C) e de tempo. Todo o processo de corrosão da amostra de silício é feito com agitação constante de 60 RPM na superfície o que permite obter maior eficiência de corrosão com taxa da ordem de 1 micron por minuto. Portanto, para uma lâmina cuja espessura é da ordem de $(400 \pm 20) \mu\text{m}$, o tempo de corrosão, para remover todo o silício exposto foi de aproximadamente 6 horas e 20 minutos.

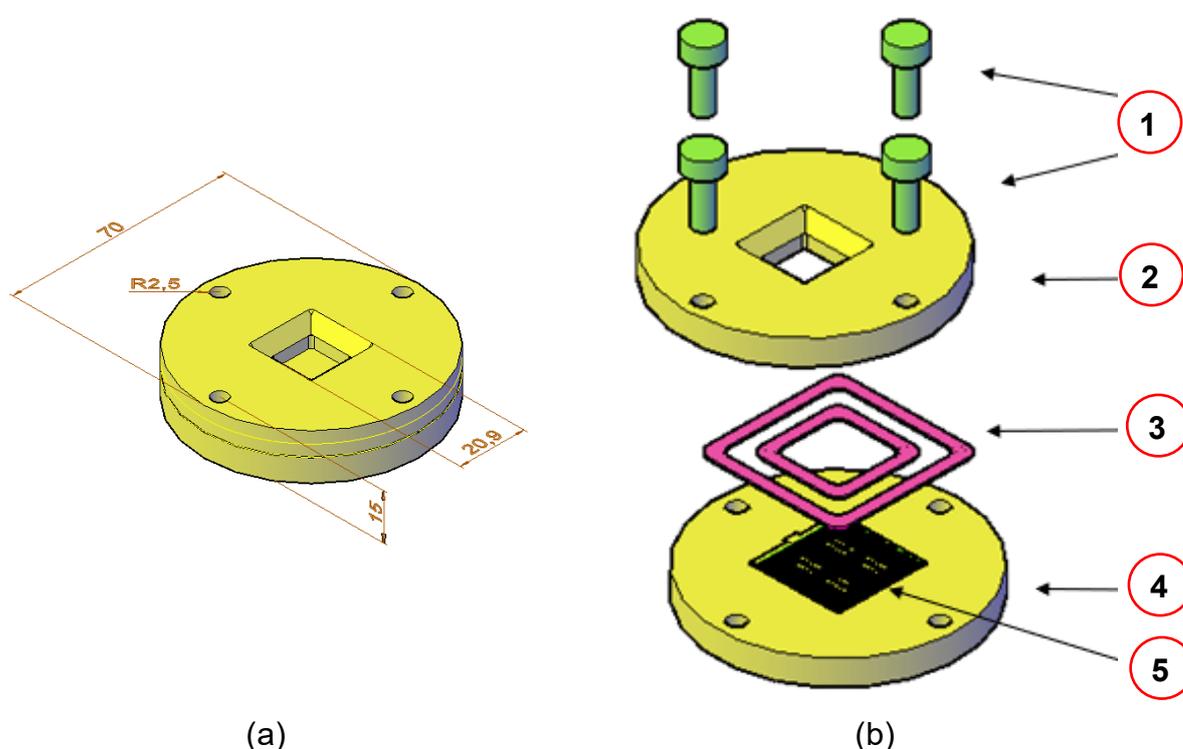


Fig. 4.9 - Porta substrato para corrosão do silício em KOH. (a) Dimensões gerais do porta substrato, (b) Vista explodida do porta substrato: 1- Parafusos, 2 – tampa, 3 – Orings, 4 – base, 5 - Amostra

Ao término do processo de corrosão, a lâmina de silício processada é lavada em água deionizada a 80°C e secada utilizando álcool isopropílico. Esta secagem é fundamental para ter a amostra limpa e para a preservação das estruturas autossustentadas. Para isto, um béquer contendo 4/5 de água para 1/5 de álcool é utilizado. A amostra é inserida neste meio e vagarosamente retirada de tal modo a obter a secagem da lâmina de silício processada.

A solução de KOH proporciona uma corrosão anisotrópica e com base nos pontos de medida na amostra de silício (obtida a partir de um disco 6" de diâmetro

cortado em quadrados de 1”) – imagem em destaque na Fig. 4.10 (a), foi construído o gráfico da espessura pelo tempo de corrosão do silício na solução de KOH. Na imagem vê-se que a corrosão do Si ocorreu mais no sentido vertical do que no sentido horizontal, resultando em uma geometria trapezoidal com dimensões de 1098 μm , na superfície de ataque do KOH e 600 μm ao fundo, no qual se nota a presença da ponte de cromo no formato retangular ao centro. O ângulo formado com relação ao plano $\langle 100 \rangle$ foi de $54,7^\circ$ e os pontos de medição obtidos descrevem uma função retilínea. Por meio do coeficiente angular desta reta, podesse calcular a taxa de corrosão cujo valor foi de $(0,96 \pm 0,10) \mu\text{m}/\text{min}$.

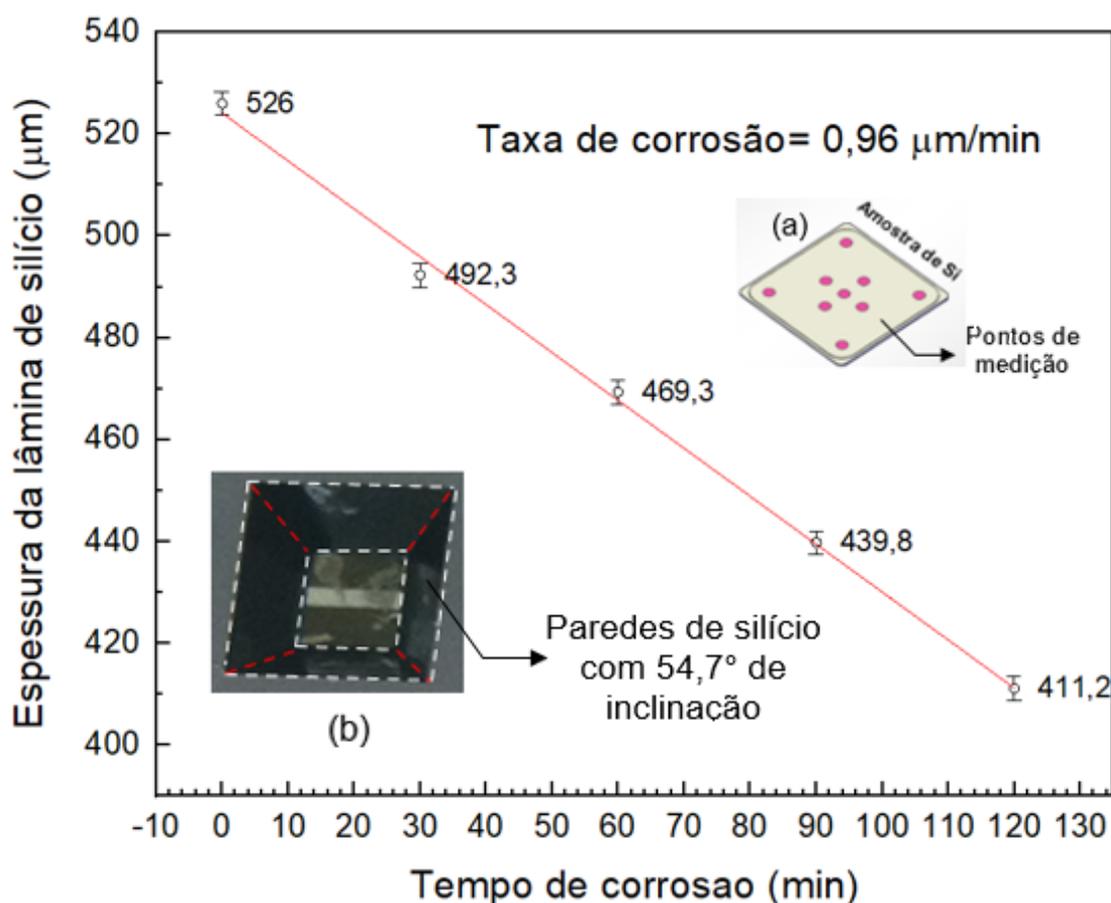


Fig. 4.10 - Gráfico para obtenção da taxa de corrosão do silício em KOH

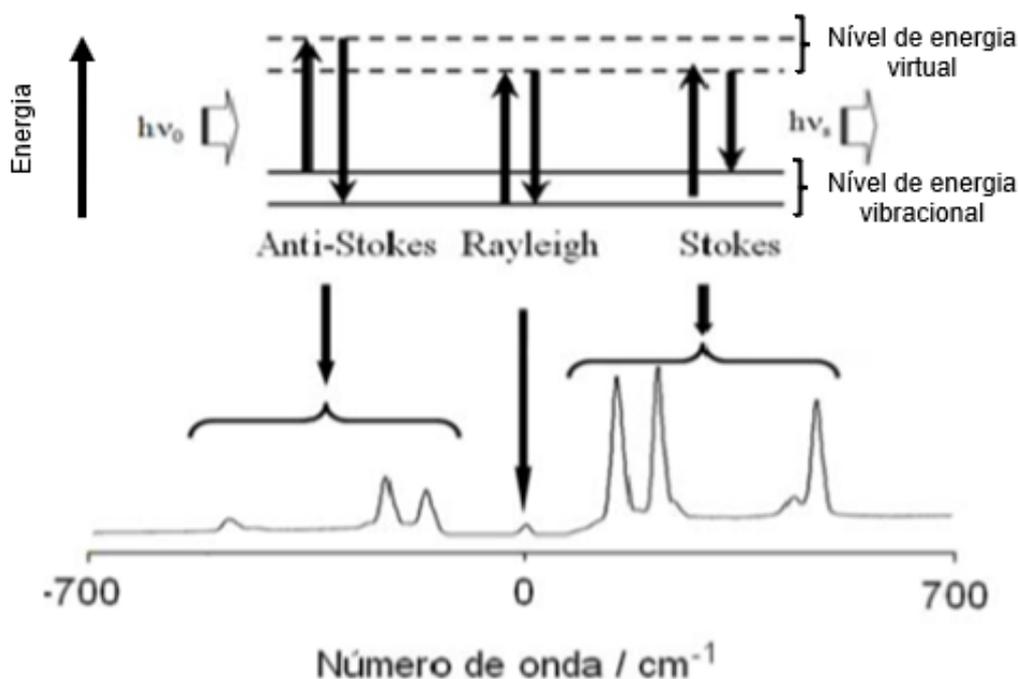
É possível notar, ainda na figura 4.10 que o comportamento da corrosão do Si foi descendente em função do tempo indicando que a superfície da amostra foi atacada pela solução de KOH.

4.3. Caracterização dos filmes finos depositados

Os filmes depositados utilizando o microLPCVD foram caracterizados por meio de medidas de espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia Dispersiva de Elétrons - EDS, as quais serão abordadas a seguir.

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise muito utilizada na determinação de espectros moleculares de substâncias orgânicas e inorgânicas (Moore 1976). O princípio de atuação dessa técnica está relacionado com as diferentes maneiras que um determinado meio molecular pode interagir sob uma excitação a laser, fornecendo ou absorvendo energia, de modo a mudar transitoriamente seu estado vibracional. Desta quantidade de energia absorvida ou transmitida, parte pode se configurar como calor e outra quantidade pode ser retransmitida na forma de energia eletromagnética espalhada. Esta quantidade de energia eletromagnética espalhada é chamada de espalhamento Raman. (Moore 1976)

Na figura 4.11 temos de forma resumida um diagrama de estados energéticos que procura traduzir esta interação do feixe de radiação energética incidente e a resposta dada pelo meio, o qual é utilizado para a análise molecular.



FONTE: (Moore 1976)

Fig. 4.11 - Desenho esquemático representando os tipos de interação vibracional molecular na espectroscopia Raman.

Representado por traços contínuos estão os níveis de energia naturais da molécula do material em estudo e os tracejados são níveis transitórios, de tempo de vida muito curtos (da ordem de femtosegundos= 10^{-15} s), os quais a molécula excitada pode assumir quando um feixe de energia incidente ($h\nu_0$) interage com a amostra resultando em uma mudança do seu estado vibracional. Esta mudança no estado vibracional, por sua vez, resulta em um novo estado de energia ($h\nu_s$). Estas interações resultam em energias com comprimentos de onda na faixa de radiação visível, sendo chamadas de espalhamentos de luz e podem ocorrer na forma de interações elásticas, chamadas de espalhamento Rayleigh com comprimento de onda ou deslocamento Raman em 0 cm^{-1} e na forma inelástica, com comprimentos de onda menores que zero (chamando de anti-stokes) e maiores que 0 (chamando de stokes) (Moore 1976). No processo chamado stokes, a frequência da radiação espalhada é menor que a frequência da radiação incidente, absorvendo energia do espectro de radiação. No processo chamado de anti-stokes, a frequência de radiação espalhada é maior que a frequência da radiação incidente, fornecendo energia para o espectro de radiação. É esta radiação que interessa para a determinação molecular, pois está relacionada as ligações químicas que a constitui, sendo assim uma assinatura de sua composição estrutural. Assim, costuma-se dizer que medimos o deslocamento Raman (*Shift Raman* em inglês) para análises nesta técnica. Nas tabelas 4.3 e 4.4 temos alguns modos vibracionais para o carbono e para o silício os quais serão utilizados para análises de resultados obtidos nesta tese.

Tabela 4.3 - Principais bandas vibracionais para o carbono

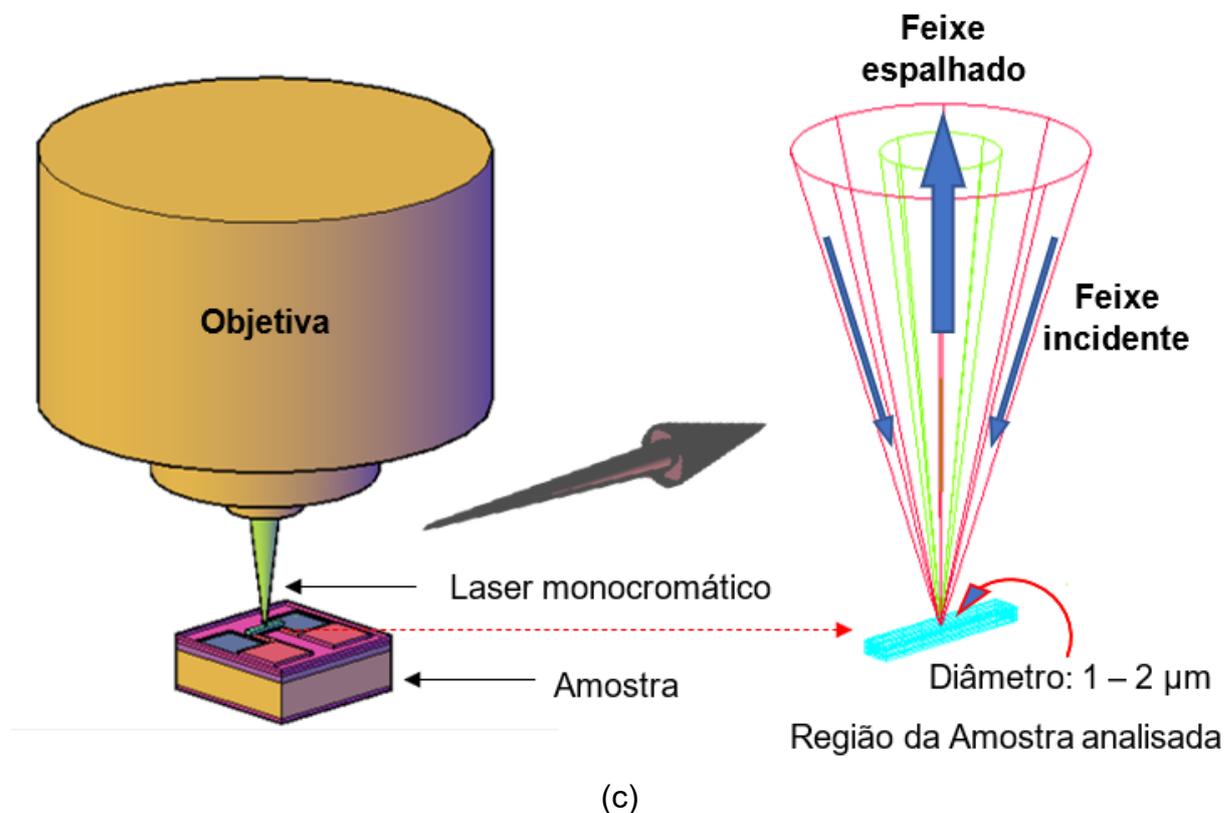
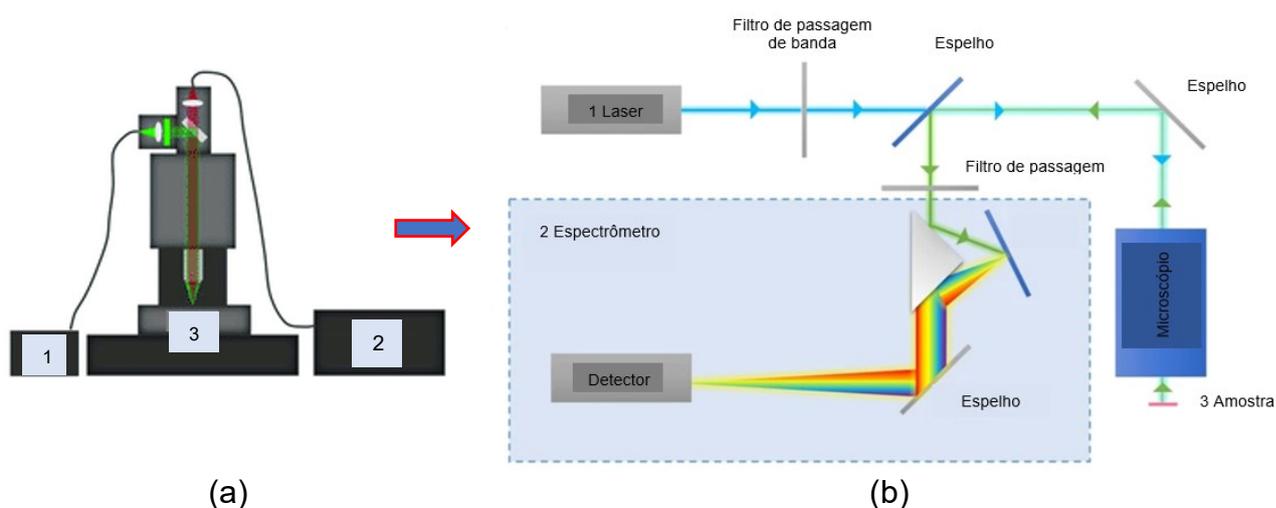
Modos vibracionais para o Carbono (cm^{-1})						
Ligação sp^2, sp^3	Grafeno	Carbono Amorfo	Grafite em pó	Grafite em bastão	Grafite pirolítico	Cristal
G	1580	1582 - 1600	1580 - 1588	1573 - 1582	1577 - 1585	1575
G'	2700					
D	1350	1363	1313 - 1385	1310 - 1378	1305 - 1378	
D'	2451					
2D			2699 - 2771	2705 - 2768	2717 - 2763	

(Garnica 2017), (Wang, Alsmeyer e McCreery 1990)

Tabela 4.4 - Principais bandas vibracionais para o silício.

Modos vibracionais para o Silício (cm^{-1})			
Silício Cristalino			
306	523	969	
Silício Amorfo (cm^{-1})			
178	264	379	471

(Voutsas, Hatalis e Chiang 1995)



Fonte: desenhos (a) e (b) (Ember 2017)

Fig. 4.12 - Desenho esquemático mostrando a interação do feixe de laser monocromático com a amostra no espectrômetro microscópico confocal Raman. Laser 532 nm, 75mW.

O equipamento utilizado neste estudo utiliza um microscópio óptico convencional no qual a objetiva serve para focalizar o feixe incidente na amostra assim como para coletar a radiação que é espalhada por ela, sendo, portanto, chamada de microscopia confocal, apresentado esquematicamente na Fig. 4.12. Este equipamento é composto por uma fonte de laser monocromático e um espectrômetro e aparato óptico para seu funcionamento, Fig. 4.12 (a). O feixe de laser monocromático interage na amostra e sofre espalhamento. Este espalhamento é guiado por um conjunto de espelhos até o detector dentro de um espectrômetro, Fig. 4.12 (b). Na literatura, esta técnica é amplamente empregada para estudos moleculares nas áreas de física, química, mineralogia e biologia onde são feitas análises na região do espectro eletromagnético do visível até o ultravioleta - UV, com energias entre 1,5 e 6 eV e comprimentos de onda compreendidos entre 12500 e 50000 cm^{-1} . (Faria, Afonso e Edwards 2002).

O equipamento utilizado para caracterização das amostras neste trabalho, possui feixe monocromático com comprimento de onda em 532nm e potência máxima de 75mW, com diâmetro de 1 a 2 μm , da marca Witec, modelo alpha 300R.

Para o estudo da morfologia e da composição química, é utilizada a técnica de MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um espectrômetro de raio x para análise da composição química do material - EDS.

Neste processo de análise, elétrons interagem com a superfície do material e em função de sua composição química e da energia de feixe utilizada, estes elétrons são espalhados e/ou retroespalhados em diversos ângulos sendo coletados por detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. A informação coletada é traduzida na forma de imagens da superfície do material que acoplado a um espectrômetro fornece também dados de composição química, como mostrado nas imagens da Fig. 4.13.

Para os filmes depositados e/ou crescidos nos microaquecedores MEMS, a obtenção de imagens e as análises de composição química foram feitas utilizando o equipamento *Inspect F50* localizado no LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia e no laboratório de análises e imagens da Engenharia de Materiais – PMT da EPUSP com energias entre 2 a 20 KeV.

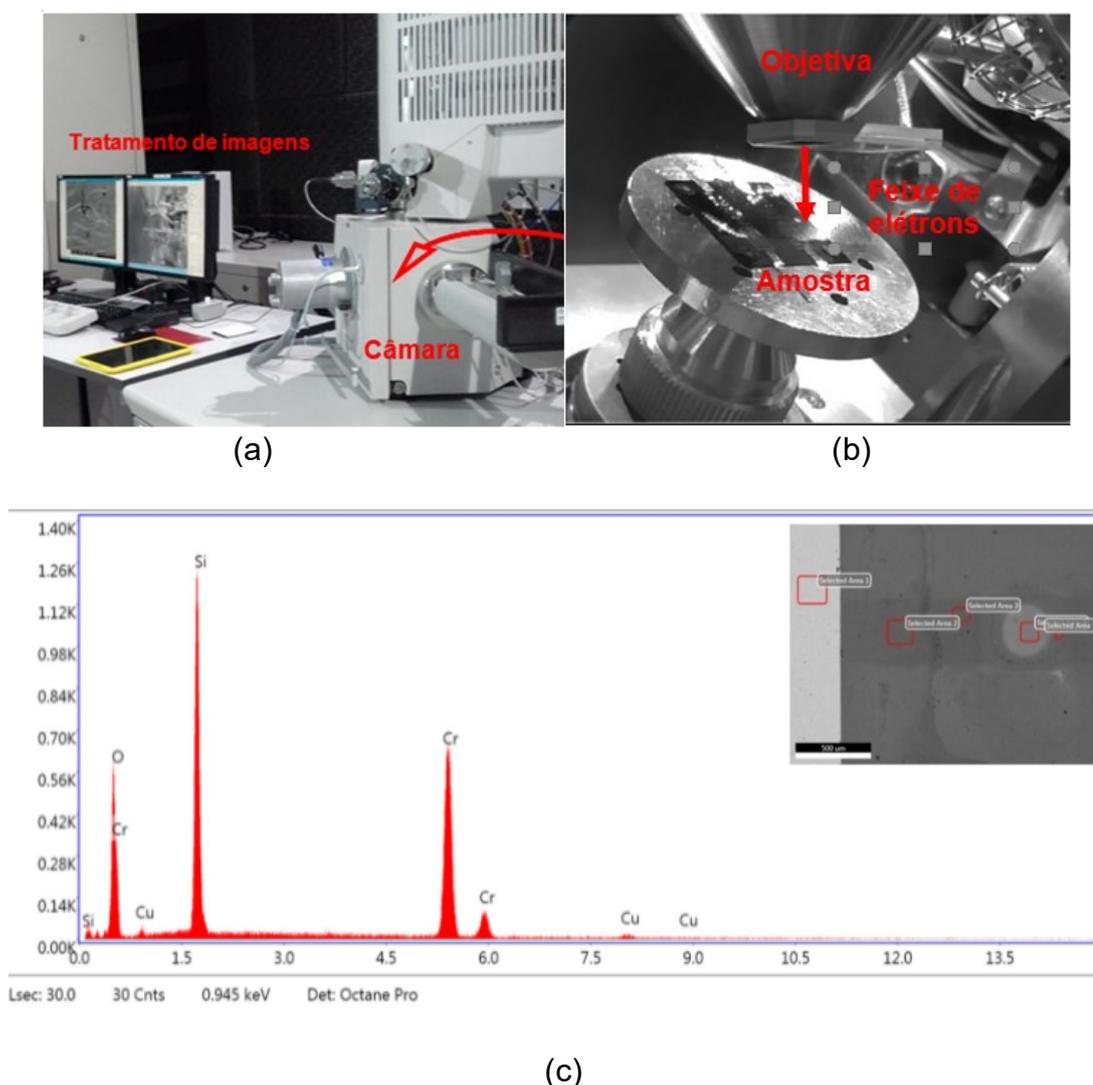


Fig. 4.13 – (a) MEV *Inspect* F50, (b) Amostra posicionada na câmara (c) Resultado de análise de material por EDS – no detalhe, imagem de MEV com áreas selecionadas para análise por EDS.

Finalmente, a perfilometria é uma técnica utilizada para a medida de espessura em filmes depositados sobre uma superfície. O princípio de funcionamento de um perfilômetro consiste no movimento horizontal de uma agulha de diamante, que mecanicamente está acoplada ao núcleo de um transformador diferencial, na superfície de um material sólido, Fig. 4.14.

Em função da variação da agulha no eixo y é emitido um sinal elétrico. Este sinal é amplificado e convertido em sinal digital, para posteriormente ser armazenado, em código de máquina, em um disco rígido de um computador, possibilitando por meio de um monitor de vídeo convencional, inspecionar a superfície da amostra. Isto confere uma grande vantagem neste equipamento, pois

permite uma boa visualização da superfície do filme, desse modo de sua rugosidade, facilitando a definição de pontos para a medida da espessura.

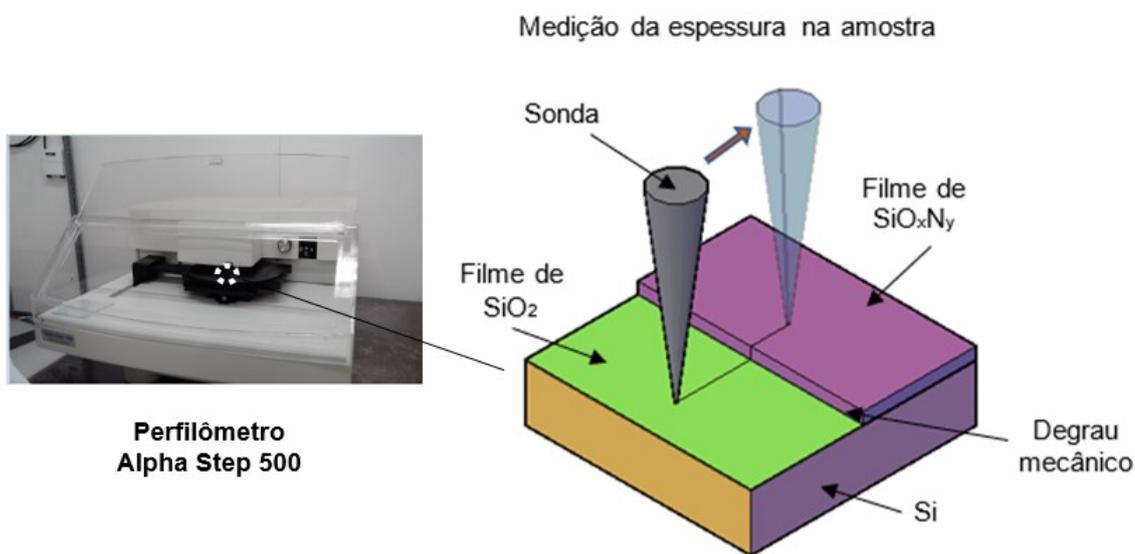


Fig. 4.14 - Ilustração do método de medida de espessura em filmes finos utilizando o perfilômetro

O equipamento utilizado para a tomada da espessura dos filmes foi um equipamento comercial da marca *Alpha step 500*, cuja característica permite obter espessuras de filmes de até 5000 nanômetros.

5.RESULTADOS DE SIMULAÇÃO, FABRICAÇÃO E POLARIZAÇÃO DOS MICROAQUECEDORES MEMS

5.1. Simulação microaquecedores *layout 1*

Na Fig.5.1 temos um desenho esquemático do microaquecedor projetado. Ele é composto por cinco pontes de cromo de 600 μm de comprimento e largura variando entre 90 e 110 μm dispostos de forma idêntica em duas colunas. Em sua estrutura podemos notar o substrato de silício com aberturas quadradas para não dissipação do calor. Estas pontes estão encapsuladas em filmes de oxinitreto de silício o qual é autossustentado na região em que o silício foi removido. Sob esta estrutura, fina camada de filme de níquel foi inserida a fim de verificar como a dissipação ocorre neste material. A polarização destes dispositivos se dá por meio dos contatos de cromo com anotações positivo e negativo em sua estrutura. De acordo com a simulação no Ansys, mostrado a direita na Fig. 5.1, o aquecimento ocorre de maneira diferente em cada ponte e como será visto mais adiante, está em função da corrente elétrica que percorre cada microaquecedor. Logo, o alcance de temperatura é diferente entre estes microaquecedores, no entanto, são iguais se comparado ao mesmo dispositivo em linha na coluna.

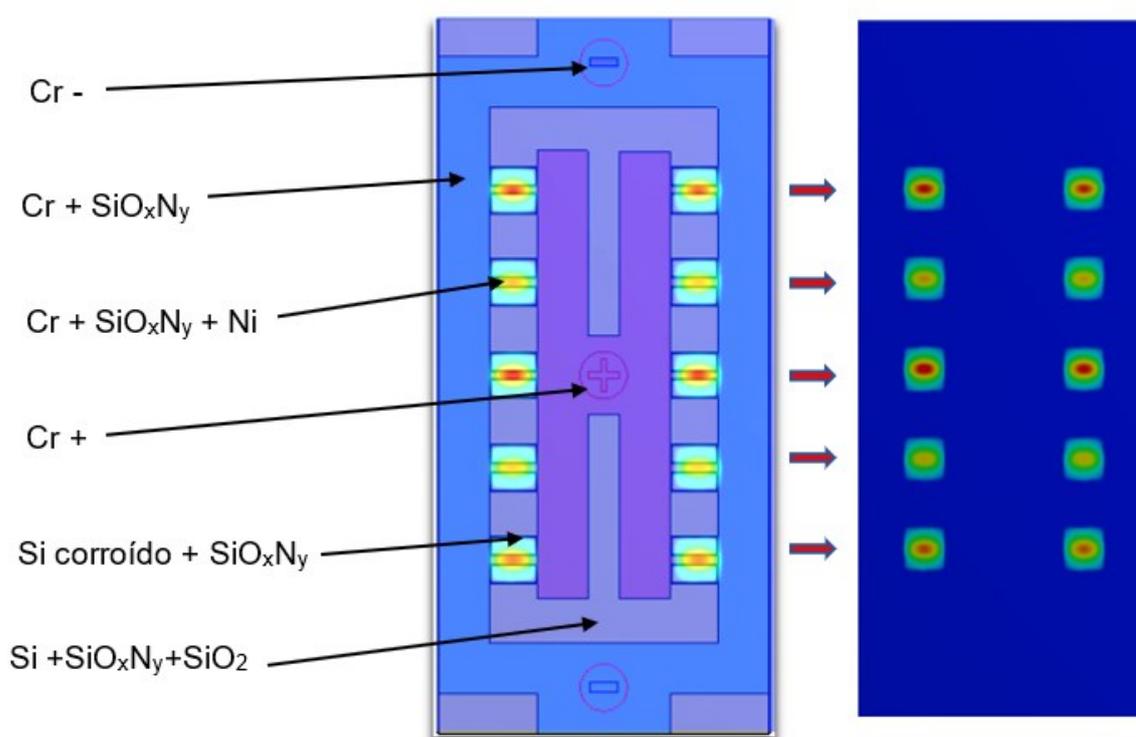


Fig.5.1 – Desenho esquemático mostrando as pontes com larguras entre 90 μm e 110 μm (esquerda) associada a uma Imagem resultante da simulação termoelétrica no Ansys.

Também notasse que a corrente elétrica se concentra mais nas regiões das pontes do centro e das extremidades e isto nos permitirá entender o alcance da temperatura maior nestas regiões, como apresentado na Fig.5.2.

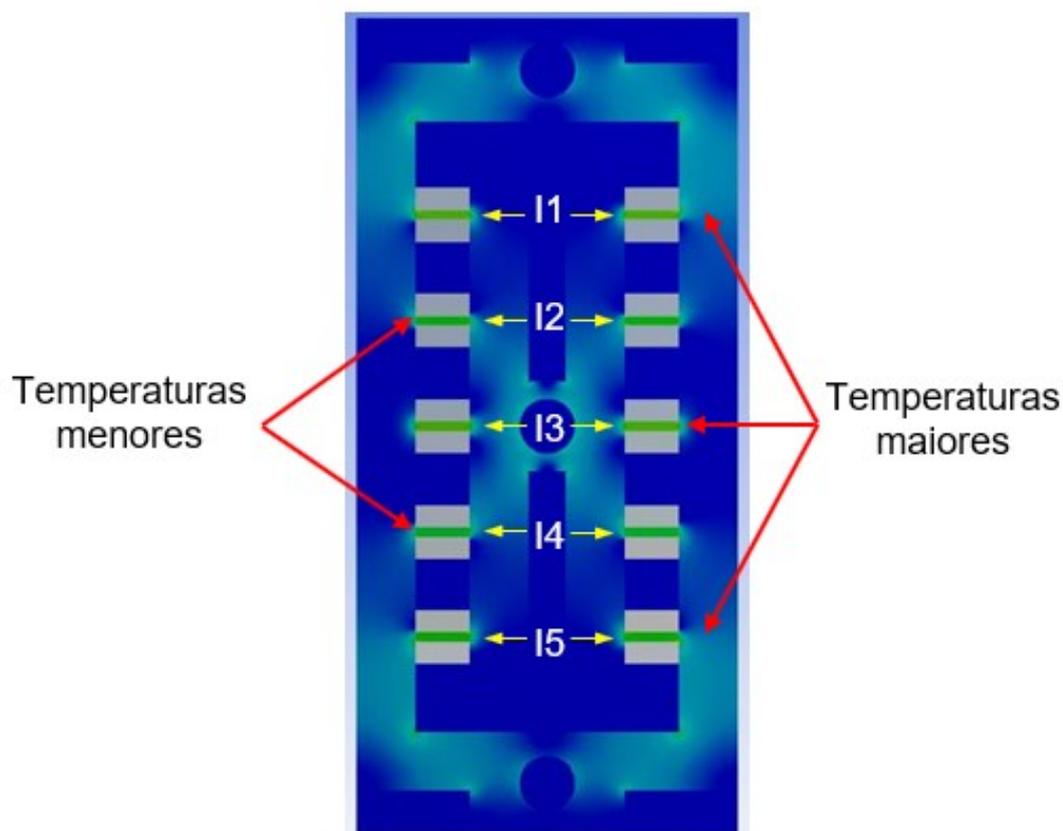


Fig.5.2 – Densidade de corrente elétrica obtida por simulação nas pontes com larguras entre 90 μm e 110 μm (esquerda e direita) obtidas na simulação termoelétrica no Ansys.

Deste modo, em função de uma única polarização são alcançáveis cinco temperaturas diferentes, ao mesmo tempo chamadas de T1, T2, T3, T4 e T5. Como o aquecimento é localizado, a temperatura do substrato é constante em $T_s=25^\circ\text{C}$.

Gráficos da corrente elétrica e da temperatura em função da tensão de polarização obtidas por meio de simulações termoelétricas no Ansys, nas pontes com larguras entre 90 μm e 110 μm são apresentados na Fig.5.3 (a) a (e). As tensões aplicadas foram entre 1,5V a até 7,5V com corrente elétrica e temperatura obtidas diretamente da simulação. Podemos observar nestes gráficos que o aumento da tensão de polarização permitiu alcances maiores de temperatura e de corrente elétrica. Estas temperaturas, por sua vez não são iguais nos microaquecedores que possuem dimensões de larguras diferentes entre si, como mencionado anteriormente.

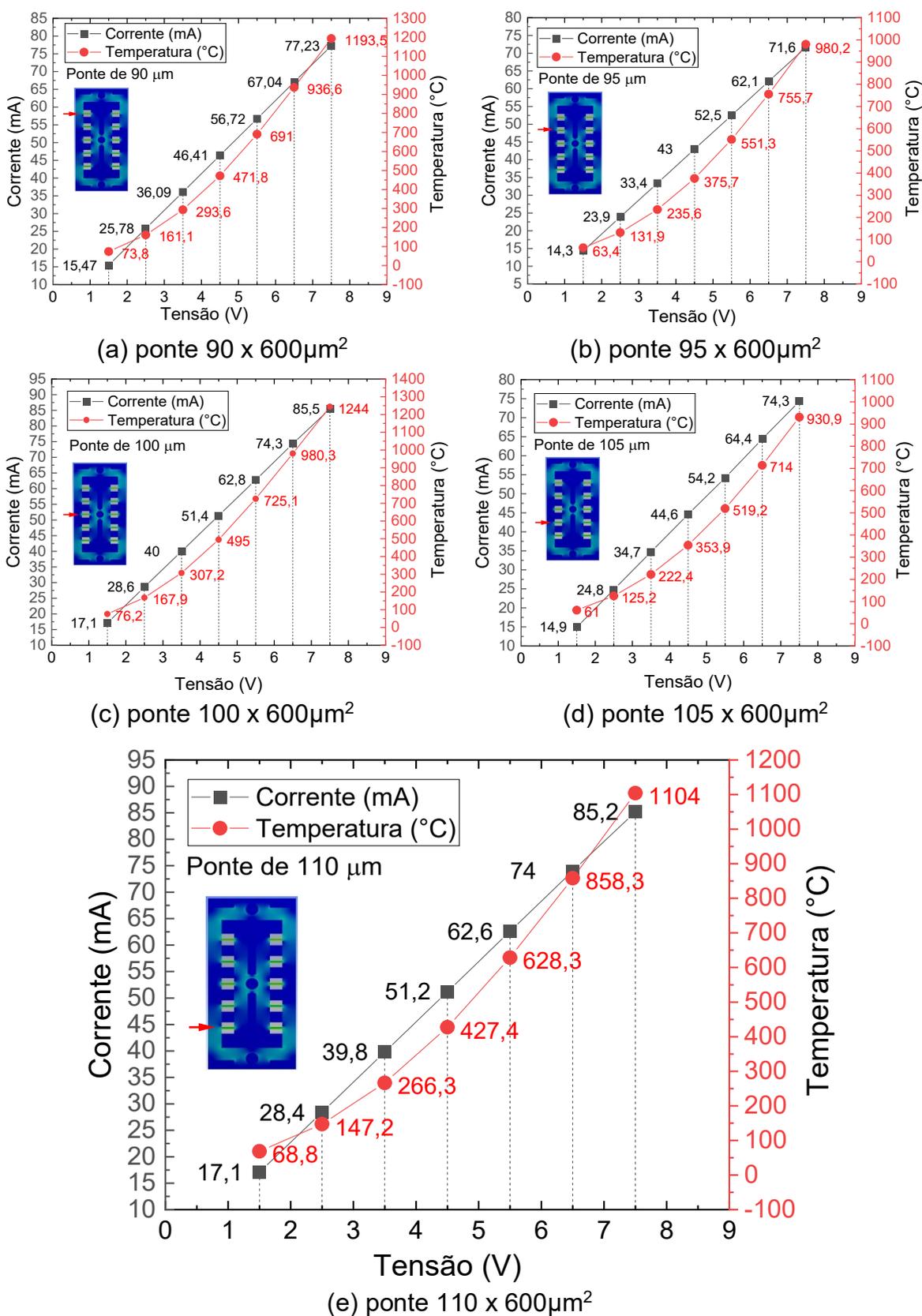


Fig.5.3 – Gráficos da Corrente elétrica e da temperatura em função da tensão de polarização obtidas por meio de simulações termoelétricas no Ansys, nas pontes com larguras entre 90 μm e 110 μm

Nestas figuras, percebe-se, por exemplo que para a tensão de polarização de 1,5V, as correntes situaram-se na faixa de 15 a 17mA para os microaquecedores entre 90 e 110 micrometros de largura. Para uma tensão de 7,5V as correntes situaram-se na faixa de 77 a 85mA e temperaturas entre 74°C e 1244°C

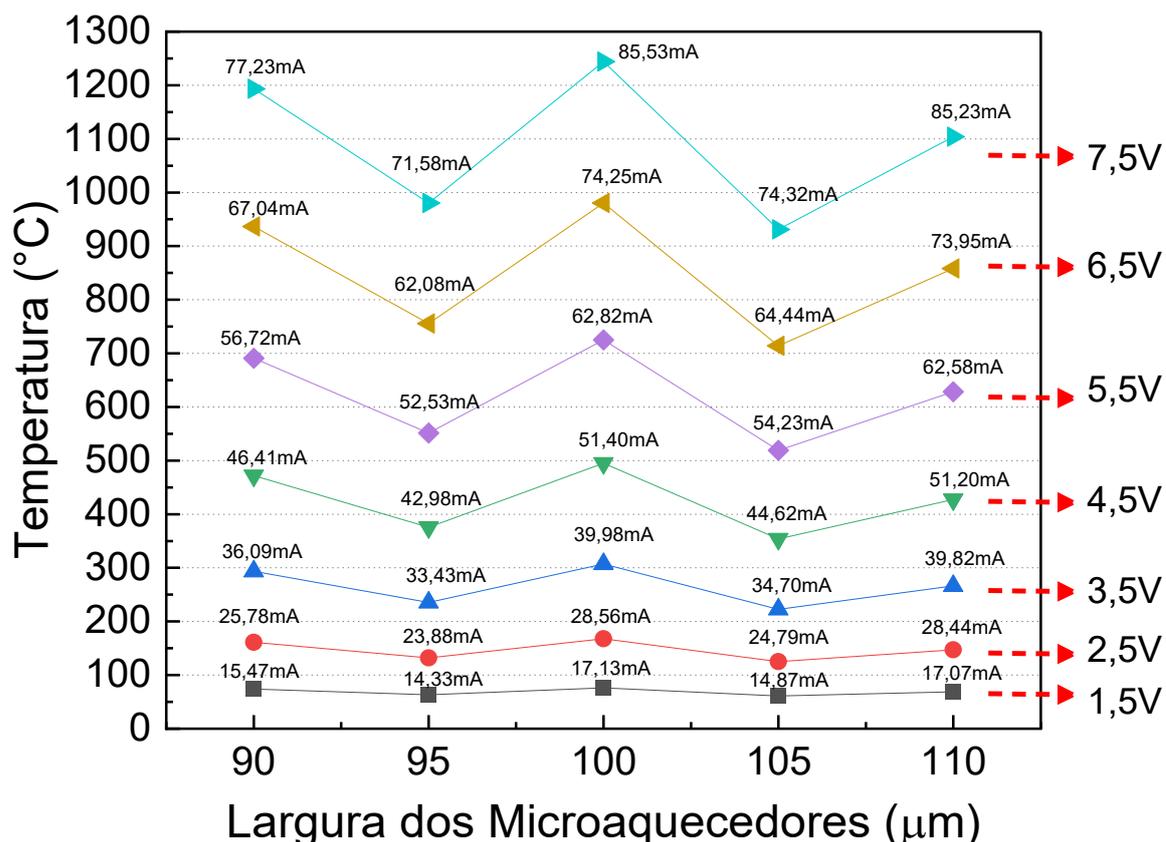
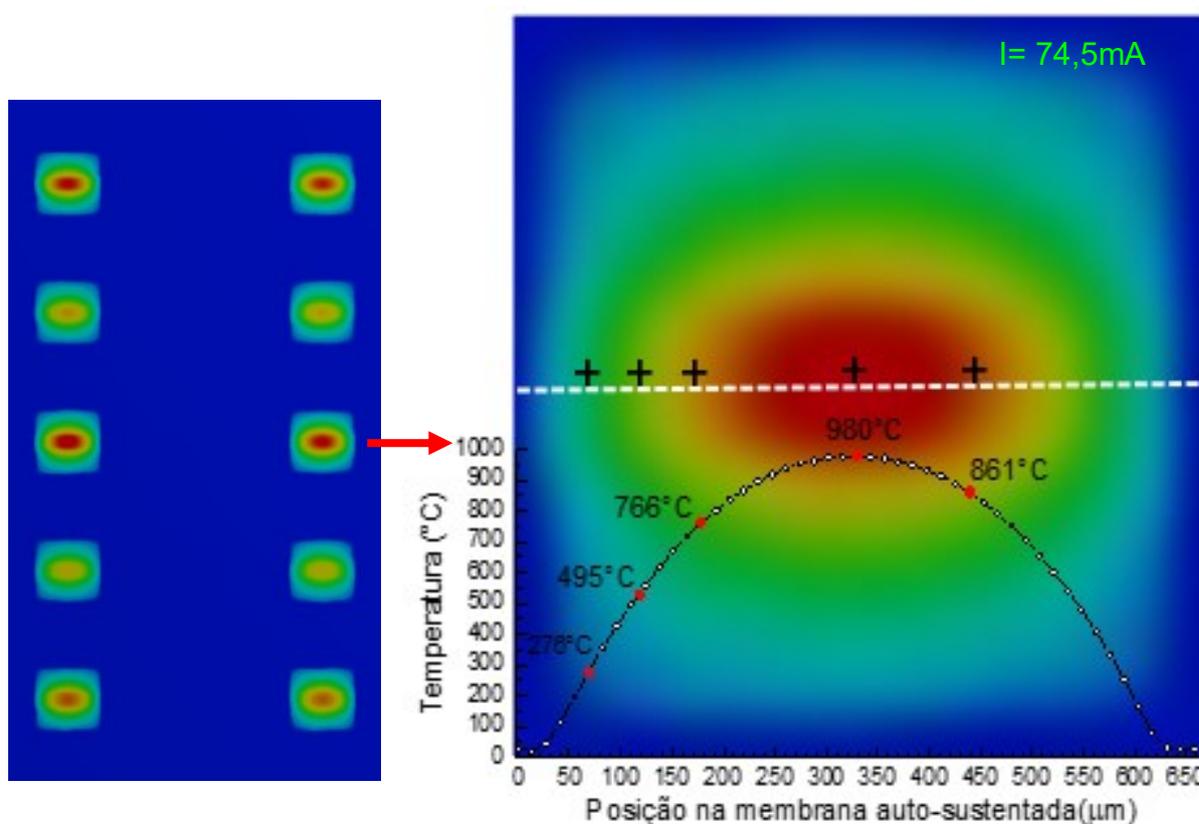


Fig.5.4 - Gráfico de temperaturas para as pontes entre 90 μm e 110 μm de largura em função da tensão de polarização.

Outro ponto importante a ser notado está na faixa de temperaturas alcançáveis aplicando uma tensão mínima. Por exemplo, no gráfico apresentado na Fig.5.4 percebe-se que para tensões de polarização entre 5,5V e 7,5V, obtém-se uma faixa de temperaturas operacionais em processos CVD. As correntes nesta faixa situam-se entre 54mA e 77mA e temperaturas de 700 a 1200°C. Isto é interessante pois com pouca energia, se percebe condições para depositar materiais tais como o Silício amorfo, Silício microcristalino, Grafite, Grafeno e até Carbetos de silício

De modo geral dois comportamentos ficam bem evidentes nas simulações obtidas:

- (i) Temperaturas diferentes são atingidas em função da largura das pontes e em regiões localizadas.
- (ii) Percebemos que a variação de temperatura somente ocorre nas regiões onde houve corrosão do silício, ou seja, nas regiões de membrana SiO_xN_y autossustentada.
- (iii) Há um forte gradiente térmico de temperatura em uma pequena distância no microaquecedor como podemos ver na Fig.5.5 abaixo.



(a) (b)
Fig.5.5 – Gradiente de temperatura para a ponte de $600 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Na Fig. 5.5 (b) vê-se uma imagem ampliada da temperatura para a ponte de $100 \mu\text{m}$ de largura. A tensão aplicada no dispositivo foi de $6,5\text{V}$ a corrente elétrica nesta ponte foi de $74,25\text{mA}$. A temperatura máxima situou-se em 980°C no seu centro. Deslocando apenas $100 \mu\text{m}$, a temperatura passou para 861°C e depois para 766°C quando este deslocamento atingiu $175 \mu\text{m}$ de distância em relação ao centro da ponte. Após $250 \mu\text{m}$, a temperatura cai para notáveis 276°C e atinge a temperatura ambiente na marca de $300 \mu\text{m}$.

5.2. Fabricação microaquecedores *layout 1*

Serão apresentados nas próximas páginas os dispositivos obtidos utilizando processos MEMS de fabricação, conforme descrito anteriormente no capítulo 3.

Na Fig.5.6 (a) temos a imagem resultante da corrosão em KOH das costas da lâmina de silício, chamada de *back side* (BS). É possível observar geometrias quadradas formadas e as pontes de cromo autossustentadas. Notasse também que o filme de SiOxNy, utilizado como máscara de proteção para o silício e exposto a corrosão ficou preservado indicando a qualidade da película obtida no reator de PECVD.

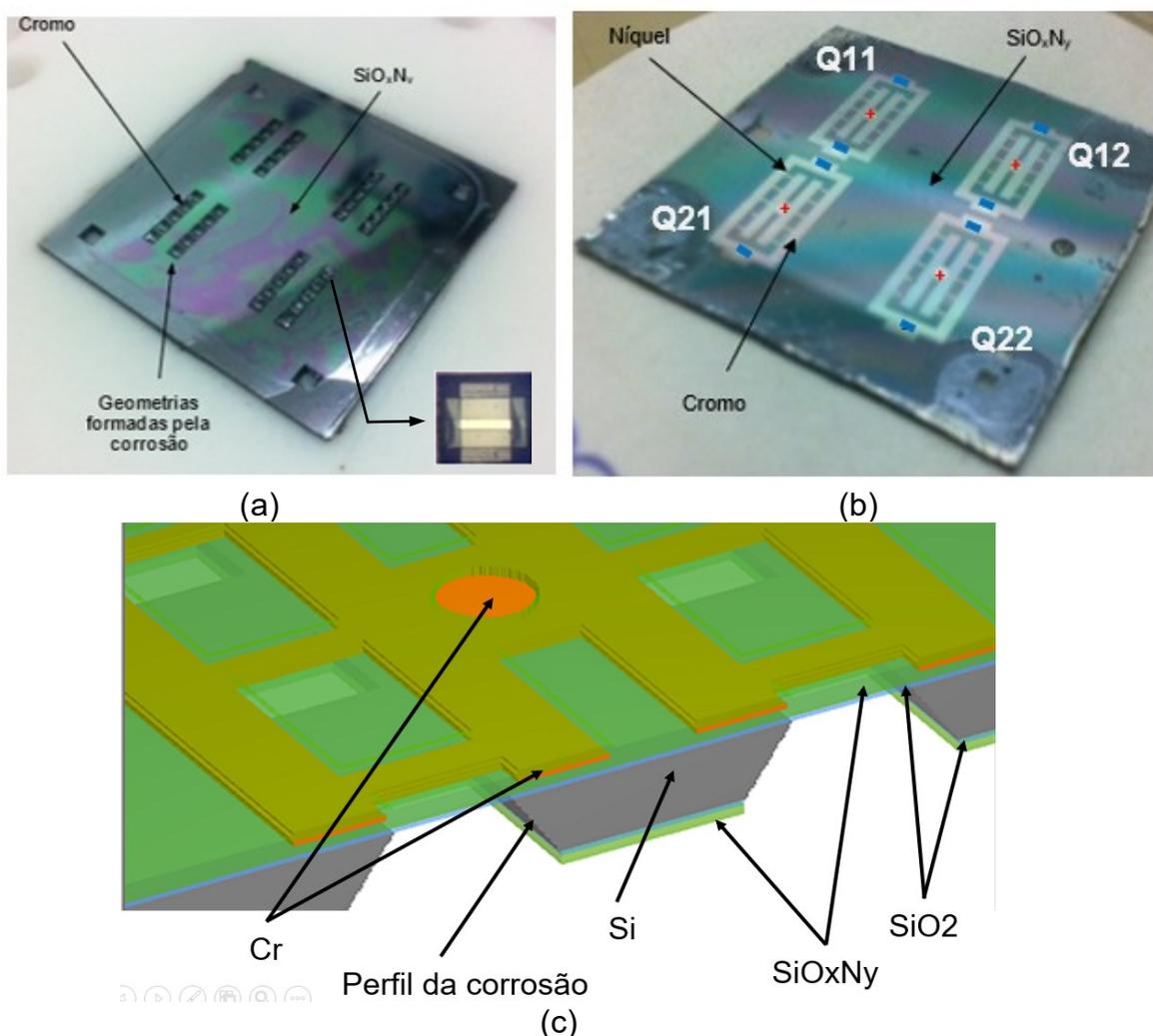
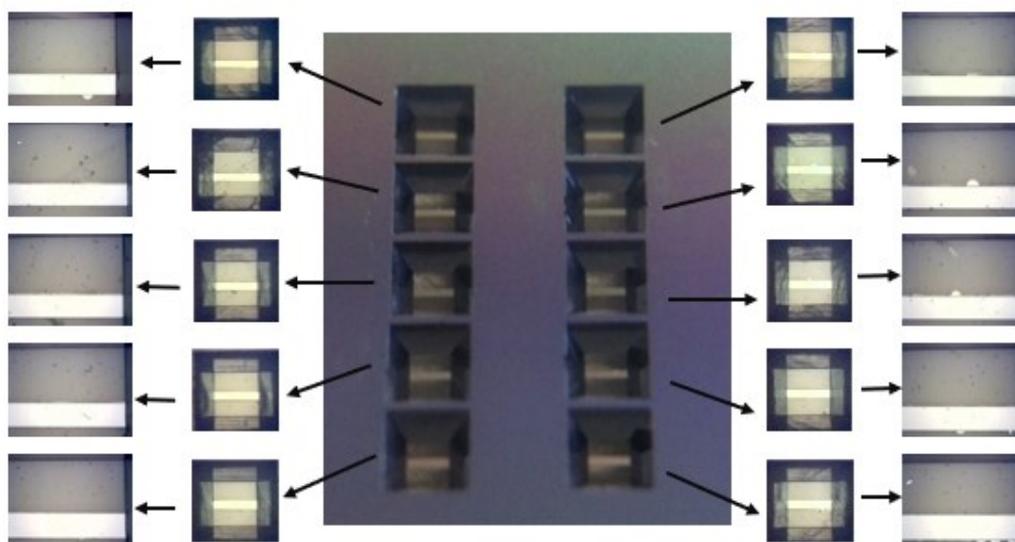


Fig.5.6 - Vista geral da amostra layout 1 após processo de corrosão em KOH. Em (a) vista das costas da lâmina. Em (b) vista posterior com quatro dispositivos e em (c), desenho ilustrativo de um dos dispositivos em corte total mostrando as estruturas autossustentadas e o perfil de corrosão.

No detalhe na Fig. 5.6 (a) vê-se a membrana autossustentada de $\text{SiO}_x\text{N}_y + \text{SiO}_2$ e a ponte de cromo.

Na Fig.5.6 (b) temos a superfície posterior da amostra. Esta superfície ficou protegida da solução de KOH durante o processo de corrosão. São observados quatro dispositivos, Q11, Q12, Q21 e Q22 com suas respectivas regiões para polarização, positivas (+) e negativas (-). Na Fig. 5.6 (c), novamente é apresentada a imagem do desenho de um dispositivo desta amostra mostrando o perfil de corrosão e a membrana autossustentada de $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ e a ponte de cromo encapsulada neste filme autossustentado.

Na Fig. 5.7 são apresentadas imagens, de forma mais detalhada, das estruturas obtidas nestes processos e foi escolhido o dispositivo denominado Q11. Na Fig.5.7(a) visualiza-se, no primeiro plano em tons de rosa, o filme de oxinitreto de silício, o qual foi utilizado como máscara mecânica para viabilizar a região do silício exposta a corrosão química. Cavidades quadradas de $1039 \mu\text{m}$ de silício no primeiro plano e de aproximadamente $500 \mu\text{m}$ no segundo plano foram obtidas, de modo a formar uma estrutura trapezoidal, o que permitiu comprovar o processo de fabricação por *bulk* do substrato, onde se percebe o espelhamento de luz em suas paredes.



(a)

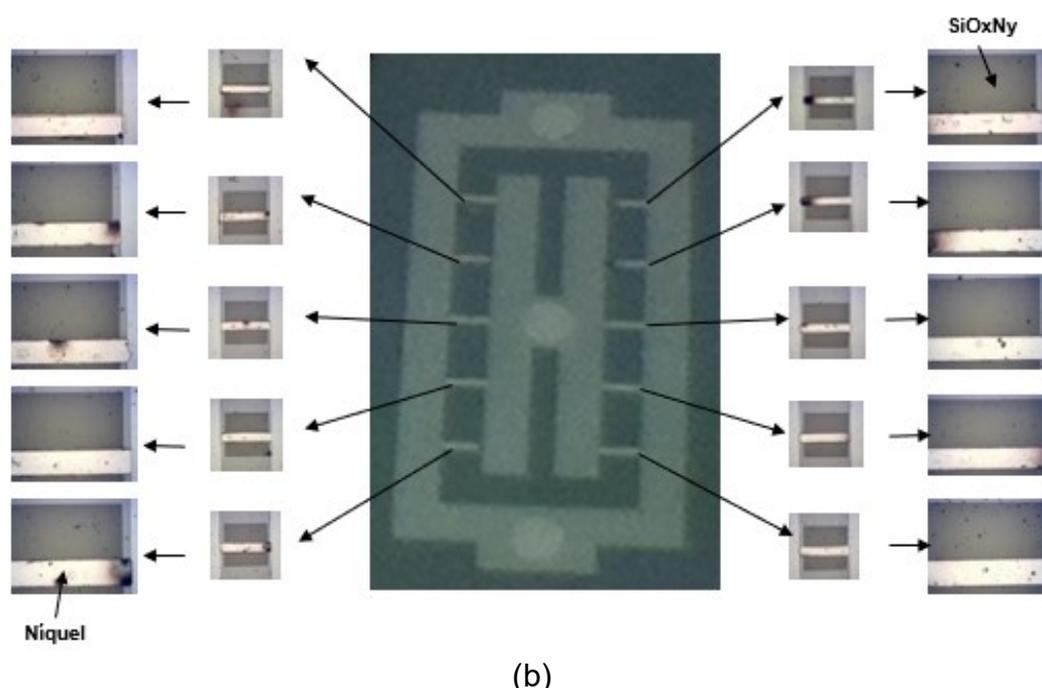


Fig.5.7 - Imagens ampliadas das estruturas corroídas microaquecedor layout 1. (a) Costas e (b) face

Na Fig.5.7 (b) é apresentada imagens ópticas ampliadas da face posterior deste dispositivo. Visualiza-se a estrutura formada pela ponte de cromo e a membrana autossustentada de $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$. Sobre esta estrutura, está depositada um filme fino de níquel. Se percebe, também, as arestas formadas pela corrosão do silício, desenhando a geometria quadrada de $500 \mu\text{m}$, conforme relatado anteriormente.

5.3. Polarização microaquecedores *layout 1*

Os dispositivos microaquecedores foram testados em condição de um processo LPCVD a fim de verificar a integridade dos microaquecedores; de estabelecer parâmetros para os processos de deposição de filmes finos e atestar a reprodutibilidade das simulações termoelétricas no Ansys nos dispositivos.

Para polarizar estes microaquecedores foi utilizado o porta substrato XYZ descrito no capítulo 4. Na Fig. 5.8 (a) é possível observar a amostra já posicionada e conectada as sondas de polarização. Na Fig. 5.8 (b) e Fig. 5.8 (c), é possível observar as micropontes polarizadas e emitindo luz.

A intensidade de luz está relacionada com a temperatura atingida, na microponte, devido ao efeito Joule.

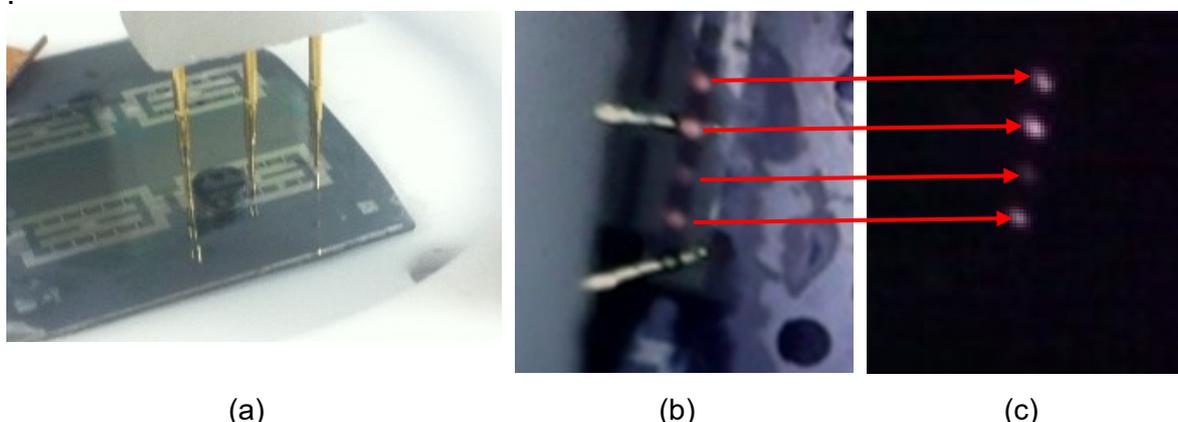
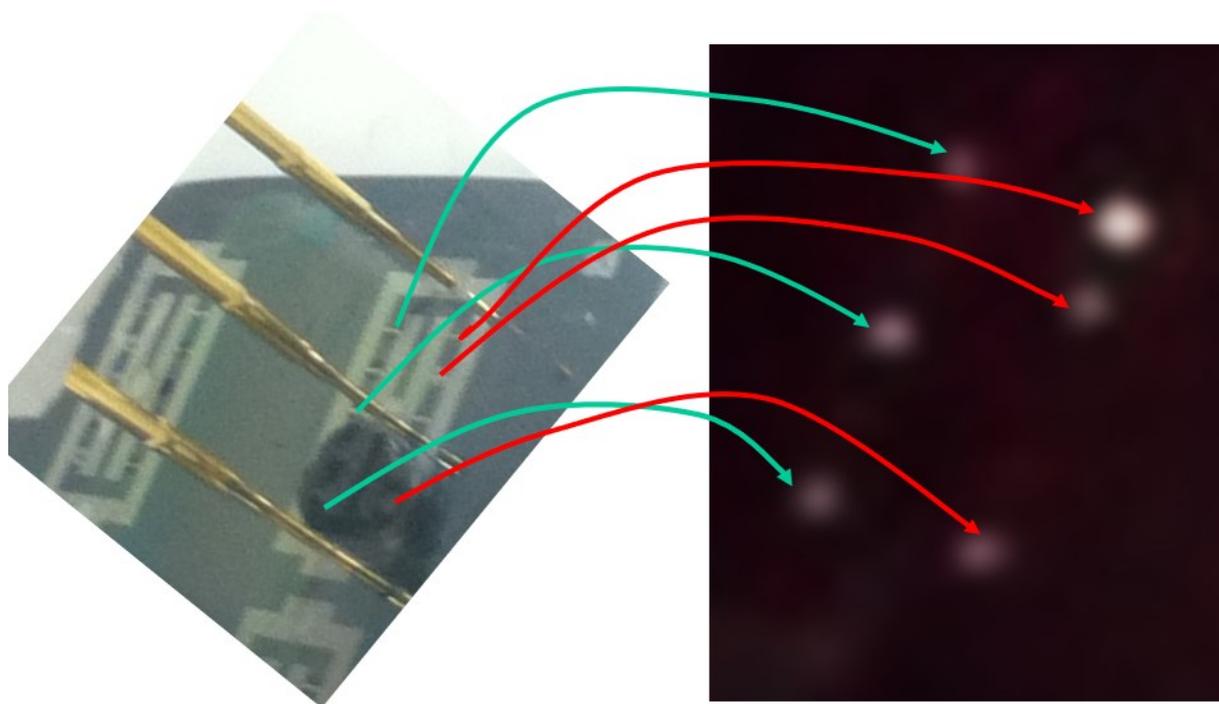


Fig.5.8 - (a) Dispositivo com os eletrodos externos antes da polarização b) e (c) pontes de cromo polarizadas durante a deposição. Nota-se a emissão de luz das pontes, onde a intensidade da luz é relacionada com temperaturas muito elevadas

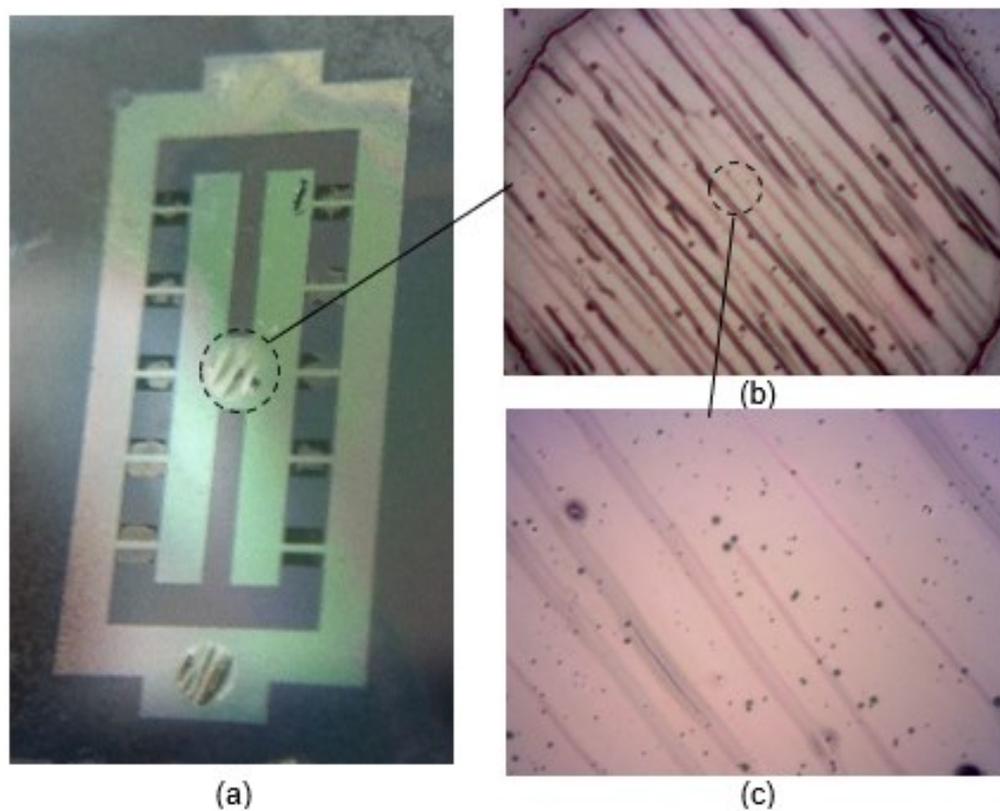
Quanto mais intensa for esta luminosidade, maior será também a temperatura atingida nas micropontes. Assim, diversos testes, para diferentes tensões aplicadas, foram realizados para verificar aspectos como a reprodutibilidade e o efeito da alta temperatura na integridade estrutural dos microaquecedores.

Foi percebido uma fraca reprodutibilidade para os micro aquecedores do layout 1 pois durante as polarizações, as pontes não emitiram luz de forma esperada com as simulações termoelétricas. De acordo com estas simulações esperávamos um comportamento idêntico em ambos os lados do microdispositivo.

Aparentemente esta fenomenologia pode estar relacionada a espessura do cromo, induzido estresse mecânico e rachaduras durante toda a extensão dos microaquecedores. Também foi observado um aumento no número de micro aquecedores quebrados de cromo para tensões de polarização acima de 5 V. Segundo as simulações, as temperaturas podem ter superado os 1500°C, produzindo estresse térmico durante o resfriamento da ponte de cromo, já que a polarização é encerrada instantaneamente após o tempo de processo. Este fenômeno pode ser observado na Fig.5.9 (b) onde notasse que há pontes de cromo emitindo radiação visível tanto do lado esquerdo como também do lado direito, e provavelmente esteja relacionado com a diferença nos valores das resistências devido os diferentes valores de largura das pontes



(a) (b)
 Fig.5.9 - Pontes de cromo polarizadas, emitindo luz durante a etapa de processo CVD. (a) sem polarização e (b) com polarização.



(a) (b) (c)
 Fig.5.10 - (a) micro aquecedor de cromo (b) rachaduras na região de polarização e (c) ampliação das trincas na mesma área da Fig.(b).

Por outro lado, embora as pontes sejam simétricas neste mesmo dispositivo - lado esquerdo e lado direito, o mesmo não se pode dizer do modo como o funcionamento se mostrou: As emissões de luzes, assim sendo de calor foram diferentes entre as pontes no lado esquerdo e direito.

Inicialmente isto foi associado as trincas no filme de cromo. Na Fig. 5.10 se nota rachaduras e trincas formando trincheiras longitudinais, uma ao lado da outra com comprimentos diferentes, nas regiões dos contatos elétricos, onde também se percebem rachaduras mais estreitas e outras mais largas.

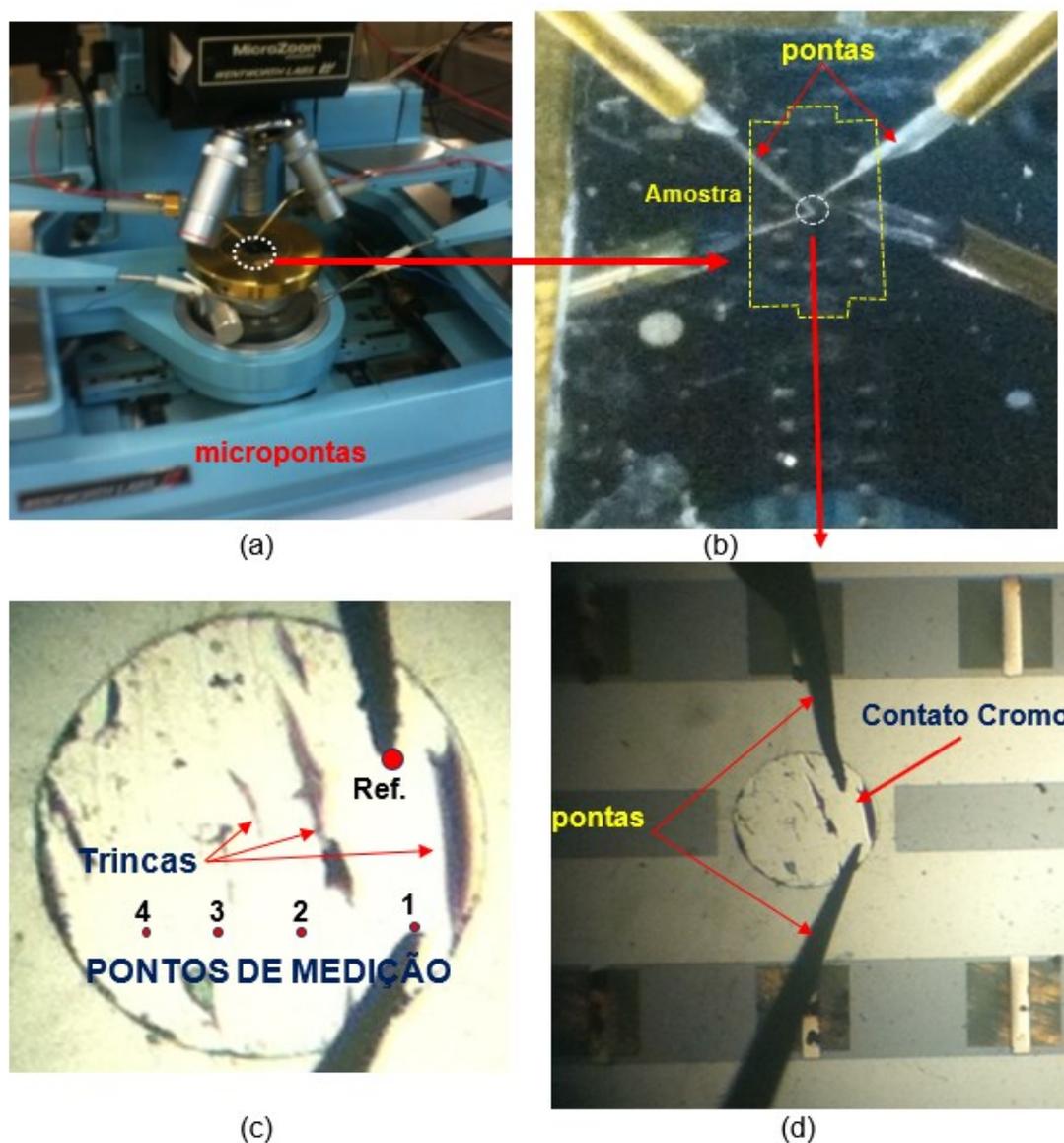


Fig. 5.11 - Medição da resistência elétrica no contato de cromo. (a) Microposicionador, (b) micropontas, (c) Contato de cromo, (d) região ampliada do contato de cromo com as indicações dos pontos de medidas realizados.

Para compreender melhor como estas trincas afetaram o funcionamento do microaquecedor, medidas elétricas de corrente em função dos pontos de medição, para uma tensão constante de 1V foram implementadas. O aparato experimental destas medidas é apresentado na figura 5.11. Utilizando micropontas, quatro medidas foram feitas entre as trincas observadas. Os resultados obtidos destas medições são apresentados na tabela 5.1 e Fig.5.12.

Tabela 5.1 - Resultados obtidos das medições de $I \times V$ com o micro pontas (Tensão de polarização de 1V).

Pontos de Medição	Corrente (mA)	Resistência (Ω)
1	100	12
2	40	22
3	34	38
4	15	56

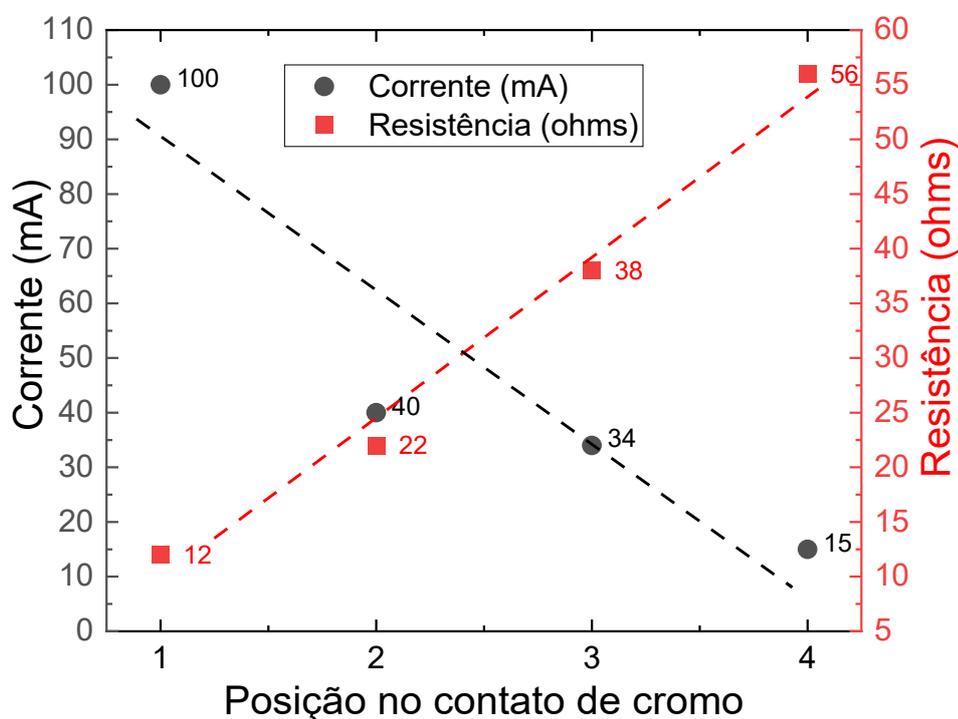


Fig. 5.12 - Gráfico da corrente e resistência elétricas medidos nas regiões com trincas no cromo do microaquecedor *layout 1*, mostrado na Fig.5.11

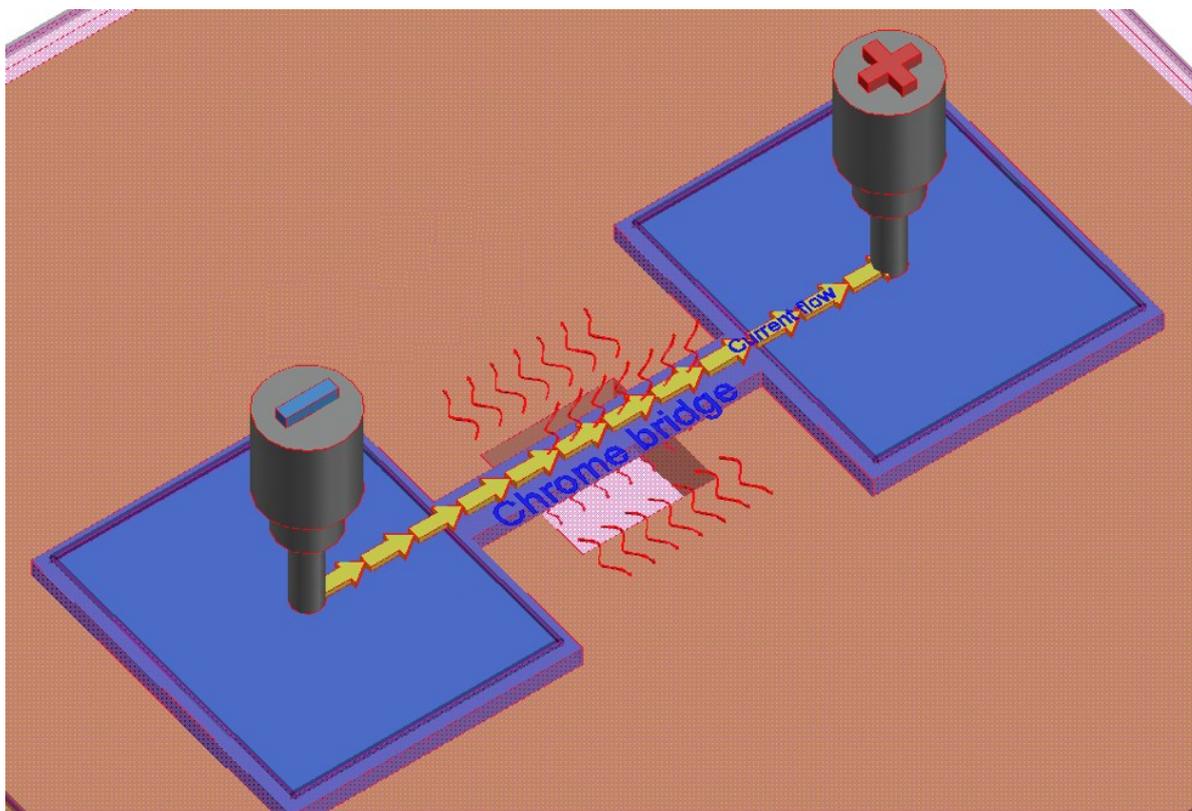
O aumento da resistência observado no gráfico da Fig.5.12 nos indicou que as trincas observadas na superfície do metal, também ocorrem ao longo da

espessura do material comprometendo o funcionamento do microaquecedor. Para o primeiro ponto, realizado em uma região contínua do filme de cromo sem trincas aparente, a corrente medida foi de 100 mA e a resistência de 10 Ω . Para as demais medidas, realizadas entre as trincas, a corrente elétrica medida diminuiu – para até 15 mA ao passo que a resistência aumentou – para até 56 Ω .

Logo, esta caracterização indicou uma possível explicação para a baixa reprodutibilidade observadas nas polarizações feitas nestas amostras, comparado aos resultados obtidos em simulações no Ansys.

5.4. Simulação microaquecedores *layout 2*

Na Fig.5.13 (a) temos um desenho esquemático do microaquecedor chamado de layout 2, mostrando a região de aquecimento por efeito Joule, em função da polarização elétrica nos eletrodos de cromo.



(a)

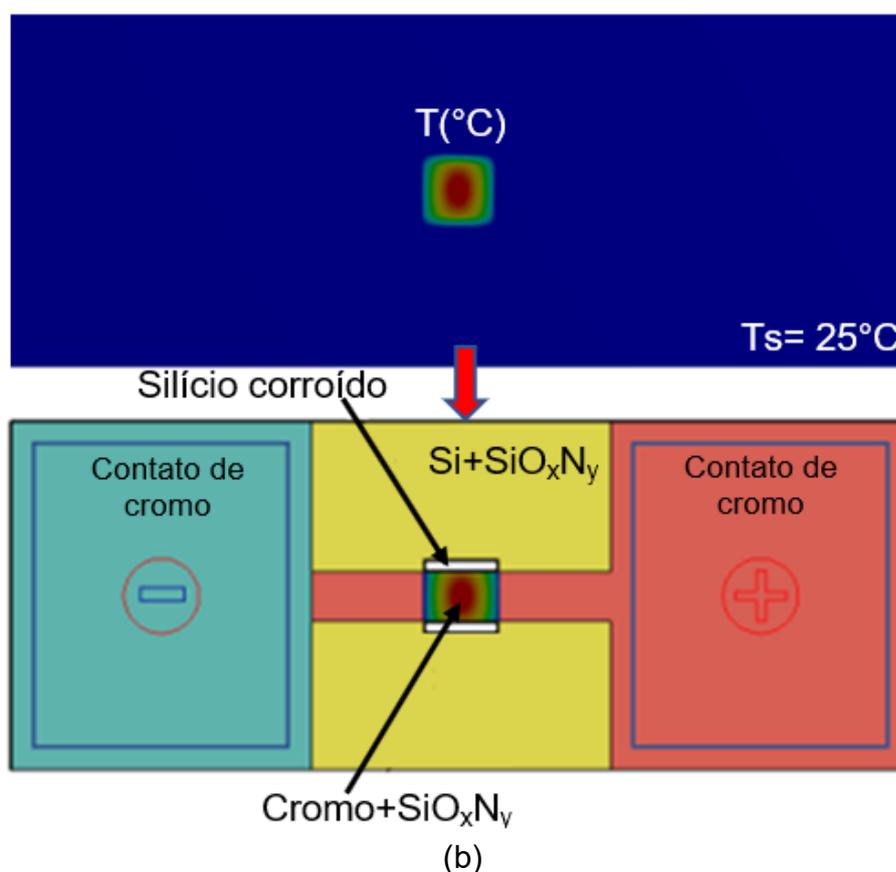


Fig. 5.13 – Desenho esquemático mostrando a ponte de cromo e seus contatos para polarização associada a uma Imagem resultante da simulação termoelétrica no Ansys.

Na Fig. 5.13 (b), na imagem de simulação observa-se duas regiões distintas: i) Na cor azul, o substrato de Si permanece a temperatura constante em 25°C e, ii) A região de aquecimento apresenta um gradiente térmico representado por cores e ocorre na região na qual o silício foi totalmente removido. Nesta região se encontra a ponte de cromo encapsulada por membranas autossustentadas de $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ e corresponde a região de dissipação de calor por efeito Joule. A polarização deste dispositivo se dá por meio dos contatos de cromo com anotações positivo e negativo em sua estrutura. Logo, as simulações termoelétricas permitiram estabelecer uma melhor compreensão desta condução térmica que ocorre no cromo, o filme de oxinitreto de silício - SiO_xN_y e o substrato de Si. A fim de comparar, simulações foram feitas para o microaquecedor de $2400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$, com polarização de 1,6V e corrente de 72,5mA. Na Fig. 5.14 (a) pode-se observar que o resultado de simulação para o substrato sem corrosão localizada do silício, resultou em uma temperatura de 25°C e corrente elétrica de 72,5mA, Fig. 5.14 (b). Ao remover o silício, sob as mesmas condições de polarização, na Fig. 5.14(c), a temperatura alcançou 100°C.

Ainda nesta condição, também foi possível verificar a dissipação térmica que ocorre no filme de $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$. Na Fig. 5.14 (c), notasse no gráfico da temperatura pela posição na ponte uma diferença de 20°C , para a ponte de cromo sem o encapsulamento na membrana autossustentada.

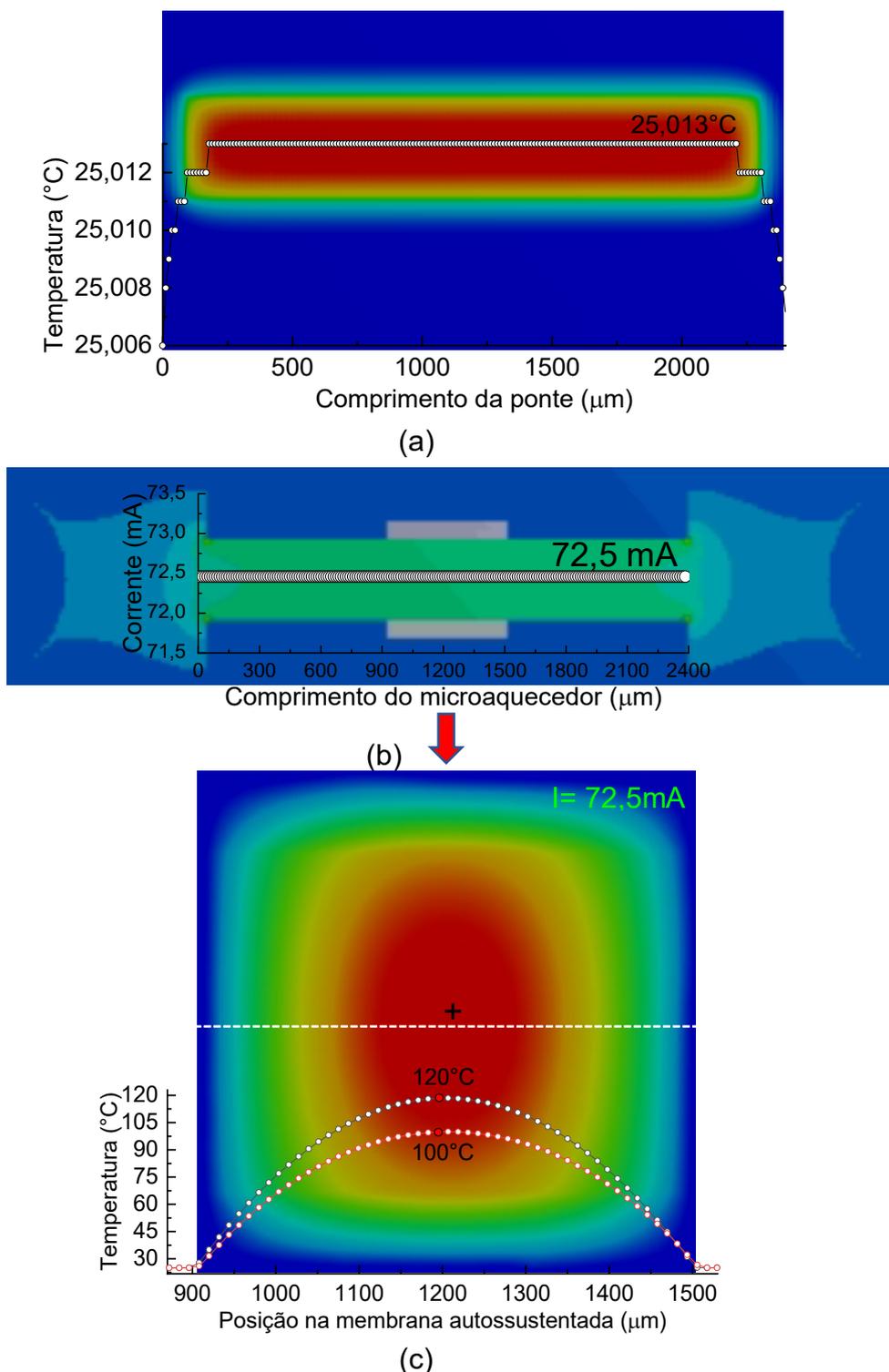
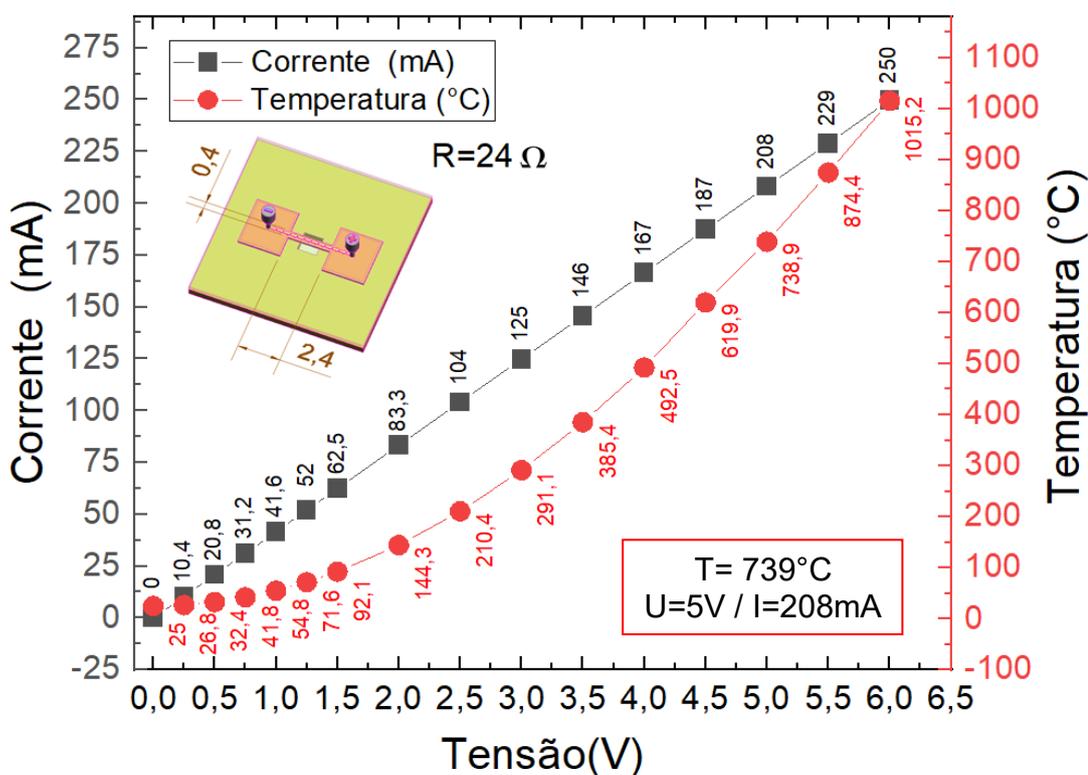


Fig. 5.14 - Simulações termoelétricas do microdispositivo *layout 2*

De modo geral, se não houvesse a corrosão do silício, a temperatura ficaria praticamente constante em 25°C pois o silício absorve todo o calor gerado na ponte pela passagem da corrente elétrica impedindo, deste modo, obter o microaquecedor como projetado. Isto justifica o fato de ser necessário ter a região com corrosão do silício.

Por outro lado, percebemos que com o substrato corroído e com os filmes autossustentados de SiO_xN_y , de $\sim 4\mu\text{m}$ de espessura e de condutividade térmica de apenas $1,5\text{ W/mm}^2$ (a do silício é de 840 W/mm^2), a dissipação de calor ainda se apresenta na região central da ponte de cromo. Contudo, nas simulações podemos constatar uma diferença de 20°C para a ponte com e sem o filme de SiO_xN_y , de 120°C para 100°C, ou seja, uma variação de 16,7% na temperatura final.

Na Fig.5.15 são apresentadas as curvas de corrente elétrica e da temperatura em função da tensão de polarização obtidas por meio de simulações termoelétricas no Ansys, nas pontes de cromo com dimensões de $2400 \times 400\ \mu\text{m}^2$ e de $1200 \times 200\ \mu\text{m}^2$.



(a)

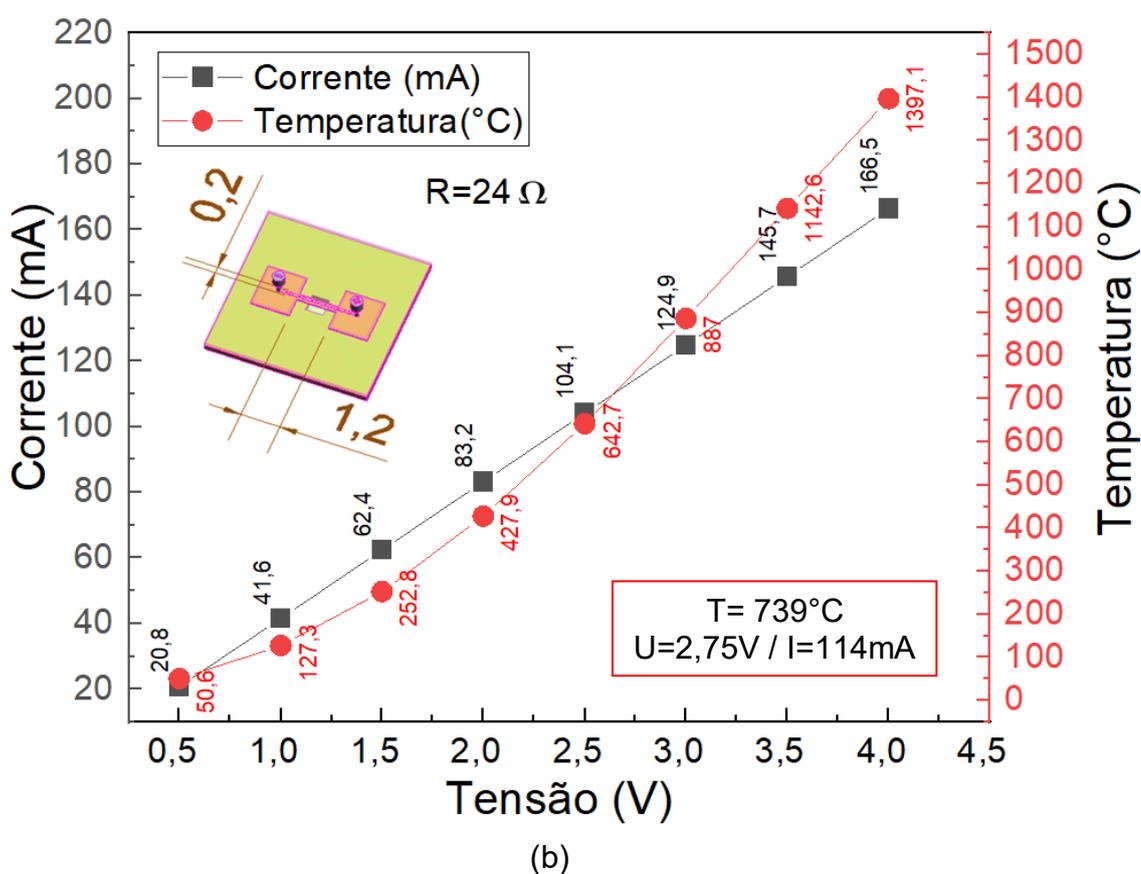


Fig. 5.15 – Gráficos da Corrente elétrica e da temperatura em função da tensão de polarização obtidas por meio de simulações termoelétricas no Ansys, nas pontes com dimensões de (a) $2400 \times 400 \mu\text{m}^2$ e (b) $1200 \times 200 \mu\text{m}^2$

As tensões aplicadas foram entre 0,25V a até 6,0V para a ponte de $2400 \times 400 \mu\text{m}^2$ e entre 0,5V a até 4,0V para a ponte de $1200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Podemos observar nestes gráficos que o aumento da tensão de polarização permitiu alcances maiores de temperatura e de corrente elétrica nos microaquecedores. Na Fig. 5.15 (a), aplicando tensão entre 5 e 6,0V atinge-se temperaturas entre 700°C e 1000°C , correspondentes a faixas de temperatura típicas em CVD para obter o silício microcristalino, com correntes na faixa de 200 a 250 mA.

Em destaque, por exemplo, nesta mesma figura, para obter uma temperatura de 740°C são necessários 5V e corrente de 208mA. Similarmente, na Fig. 5.15 (b), para atingir faixa de temperatura semelhante, é necessário tensão de polarização de 2,75V e corrente de 114mA. Em ambos os exemplos, estes foram parâmetros aplicados para processos de deposição de silício utilizando o microaquecedor.

Com relação ao perfil de temperaturas, observasse na Fig.5.16, que esta possui um comportamento parabólico com um máximo em 739°C. Esta temperatura não é uniforme em toda a extensão da ponte e apresenta uma gradativa queda em seu alcance à medida que se desloca para a região da extremidade da ponte de cromo, em direção as bordas de corrosão do silício. Em apenas 150 μm , a temperatura oscilou para 580°C, e após mais 150 μm , alcança apenas 33°C no limiar da borda da região corroída de silício. Assim podemos concluir que há um forte gradiente de temperatura no microaquecedor e em apenas 150 μm de distância, a variação de temperatura foi de 21,5%. Logo isto demandará um projeto que permita obter um patamar de temperatura na região de interesse do dispositivo.

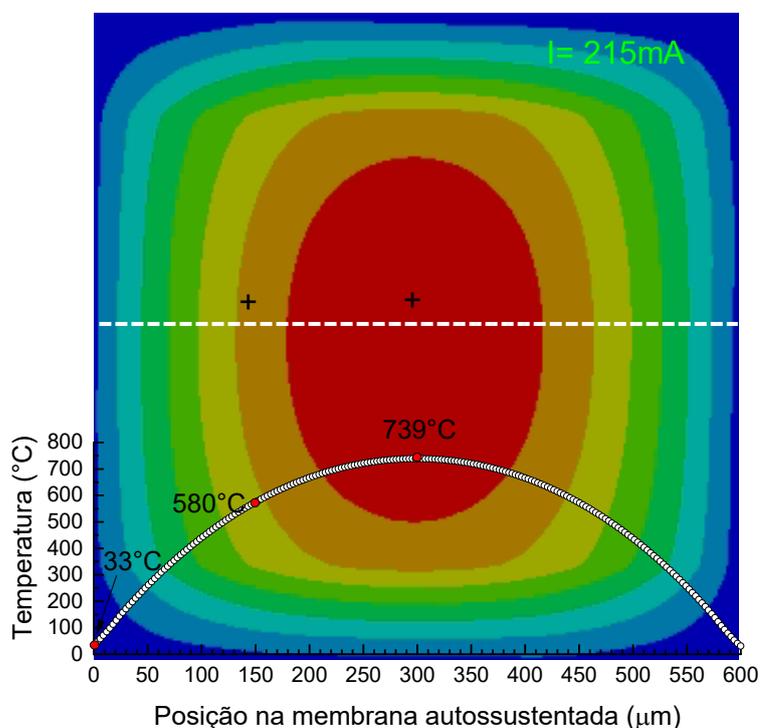


Fig. 5.16 - Previsão do mapa de temperatura, obtida de simulação no Ansys, para o microaquecedor de $400 \times 2400 \mu\text{m}^2$. Notasse que a temperatura alcança 739°C no centro do microaquecedor e é superior a temperatura ambiente somente na região correspondente a membrana autossustentada de $600 \times 600 \mu\text{m}^2$.

Finalmente, neste layout foi projetado um sensor de temperatura do tipo RTD, ou seja, um sensor que funciona por ação da variação da resistência em função da temperatura. Contudo o fato de haver um sensor sobre a ponte do microaquecedor, se faz necessário verificar por meio de simulação como ele afeta o alcance de temperatura no microaquecedor.

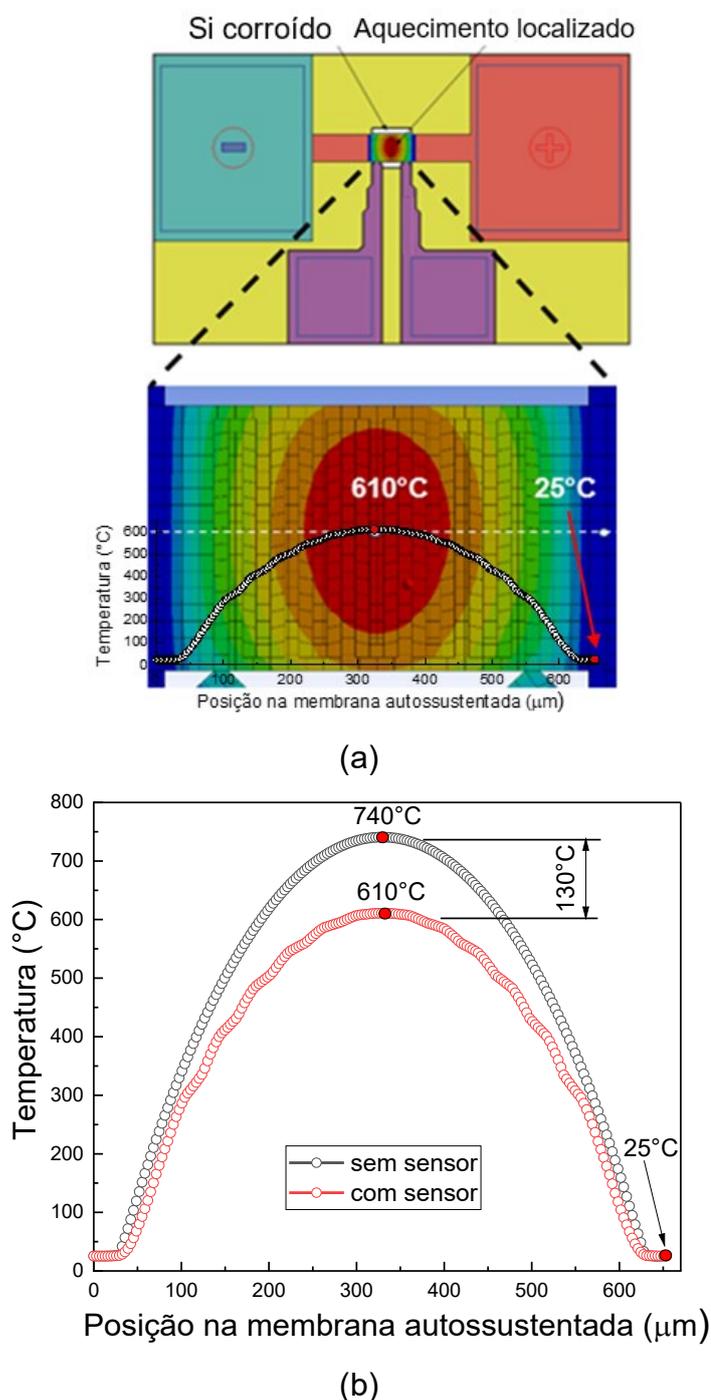


Fig. 5.17 – (a) Desenho esquemático do microaquecedor com sensor de níquel e a sua simulação termoelétrica no Ansys (b) Gráfico do alcance de temperatura para o microaquecedor sem e com o sensor de níquel. Percebe-se que havendo o sensor, a temperatura sofre um decremento de até 130°C

Assim, foram feitas simulações considerando o modelo apresentado no desenho da Fig.5.17 sob as mesmas condições de polarização e simulação para o caso apresentado anteriormente, tensão de polarização 5V e corrente de 208mA, Fig. 5.15 (a).

As simulações permitiram entender como o sensor influencia no alcance final de temperatura do microaquecedor, sendo assim, seu próprio funcionamento, já que este dispositivo depende de aquecimento para fornecer uma resposta em função da variação de sua resistência elétrica e mostraram que a temperatura final do microdispositivo sofre um decréscimo quando o sensor está sobre a ponte do microaquecedor. Na Fig. 5.17 (b), a temperatura na ponte sem o sensor atingiu 739,95°C. Já com o sensor, este alcance situou-se em 610°C. Uma diferença de 130°C que corresponde em termos percentuais a 17,6%.

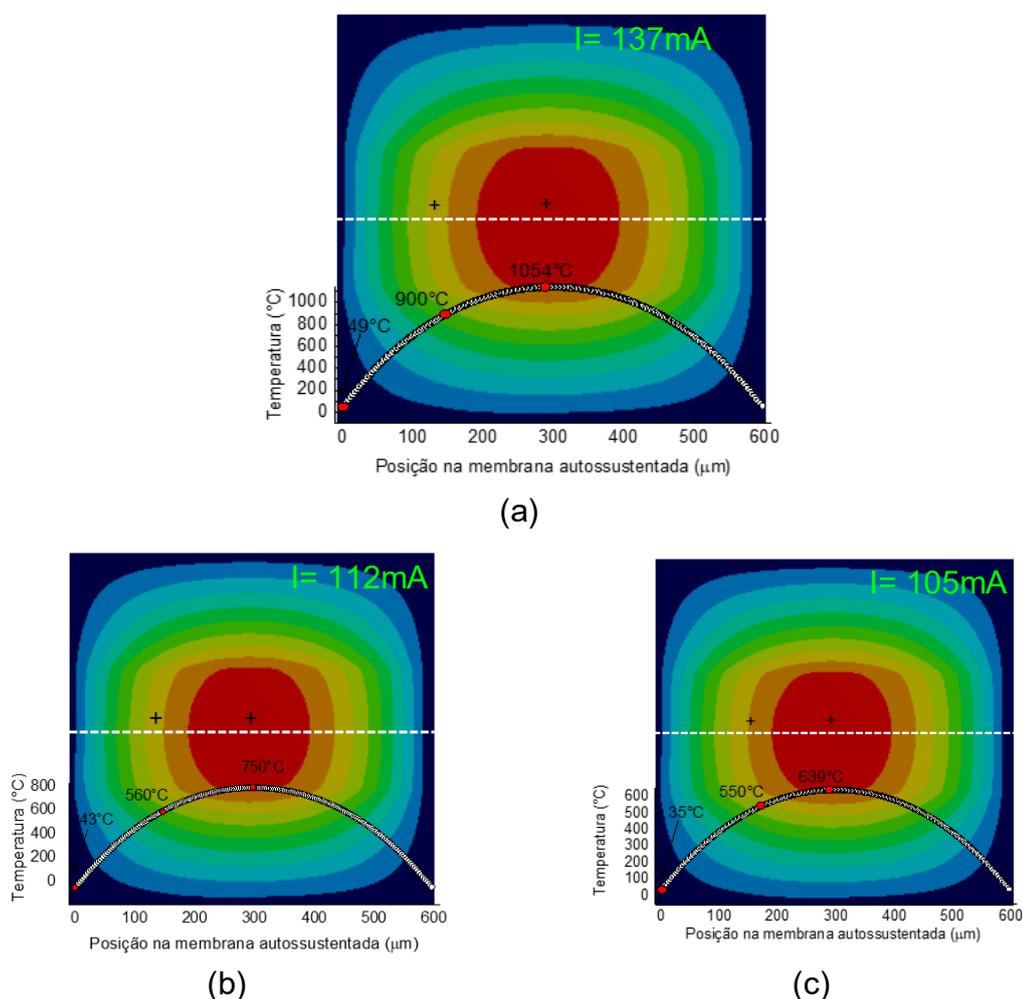


Fig. 5.18 - Previsão do mapa de temperatura, obtida de simulação no Ansys, para o microaquecedor de $200 \times 1200 \mu\text{m}^2$. Nota-se que a temperatura alcança temperaturas diferentes em função da tensão de polarização. 1054°C no centro do microaquecedor em (a). 750°C no centro do microaquecedor em (b) e 639°C no centro do microaquecedor em (c). Em todos os casos, estas temperaturas são superiores a temperatura ambiente somente na região correspondente a membrana autossustentada de $600 \times 600 \mu\text{m}^2$.

Na Fig.5.18 (a) se observa o perfil de temperatura para o microaquecedor de $200 \times 1200 \mu\text{m}^2$. Nota-se o comportamento parabólico do gráfico ao longo do comprimento do microaquecedor atingindo um máximo de temperatura de 1054°C , coincidindo com a região central da ponte e da região corroída de silício. Nas figuras 5.18 (b) e 5.18 (c) também observa-se os perfis de temperatura para microaquecedores de $200 \times 1200 \mu\text{m}^2$, polarizados com tensões e correntes de $3,10\text{V}$ e 112mA e tensão de $2,95\text{V}$ e 105mA , atingindo temperaturas de 889°C e 639°C , respectivamente.

Finalmente, realizou-se simulação considerando níquel com a função de material catalisador sobre a superfície da ponte. Como apresentado na Fig.5.19 (b) este níquel foi depositado utilizando uma máscara mecânica após a corrosão do silício e a precisão na definição de sua geometria ficou bastante prejudicada. No centro da ponte, Fig.5.19 (a) a temperatura alcançou 510°C . A tensão de polarização foi de $4,8\text{V}$ e corrente de 146mA , Fig.5.19 (c). Para este valor de corrente, sem o material catalisador, o alcance de temperatura seria de aproximadamente 1100°C . Logo, entendemos que as condições geométricas do níquel depositado influenciaram diretamente no valor de alcance desta temperatura, durante a simulação e que também será verificado na parte de resultados nesta tese.

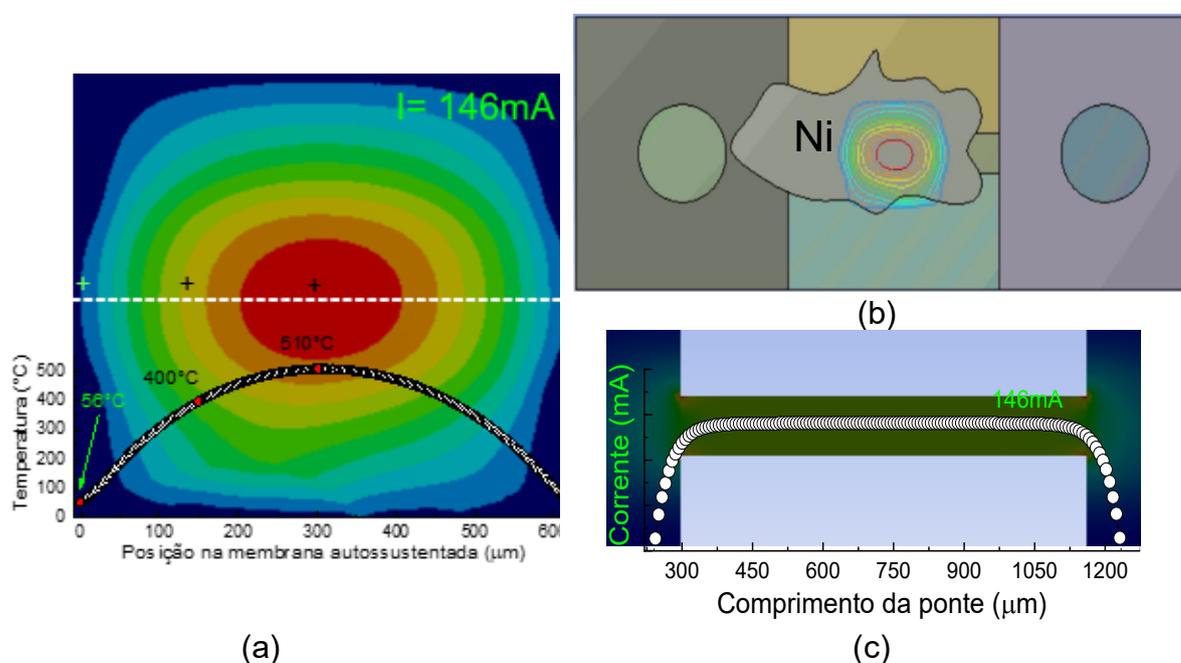


Fig. 5.19 – Previsão do mapa de temperatura, obtida de simulação no Ansys (a), para o microaquecedor de $200 \times 1200 \mu\text{m}^2$ com catalisador de níquel sobre sua superfície (b). A corrente na polarização foi de 146mA (c). A temperatura alcançou 510°C no centro do microaquecedor e somente é superior a temperatura ambiente na região correspondente a membrana autossustentada de $600 \times 600 \mu\text{m}^2$.

5.5. Fabricação microaquecedores *layout 2*

Na Fig.5.20 são apresentadas as imagens da amostra obtida a partir das etapas de processo MEMS utilizando o *layout 2*. Na Fig. 5.20 (a) temos uma imagem que mostra as costas da lâmina de silício após a corrosão em KOH. Nota-se a formação de geometrias quadradas. Na Fig. 5.20 (b) e (c), temos imagens que mostram a frente desta amostra, após o processo de corrosão. É possível observar o microaquecedor de cromo e o sensor de níquel integrado sobre a ponte.

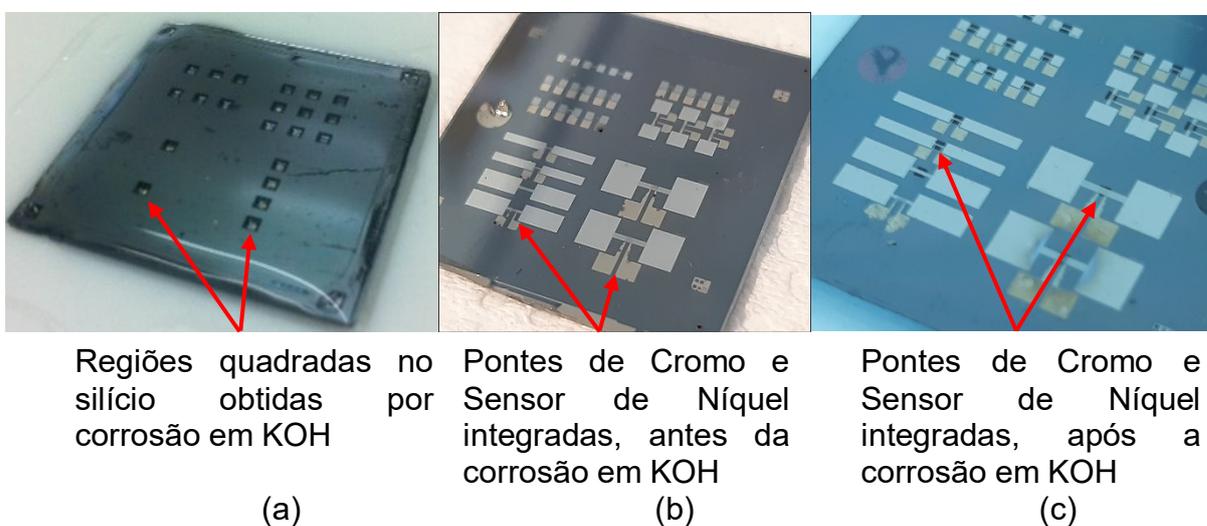
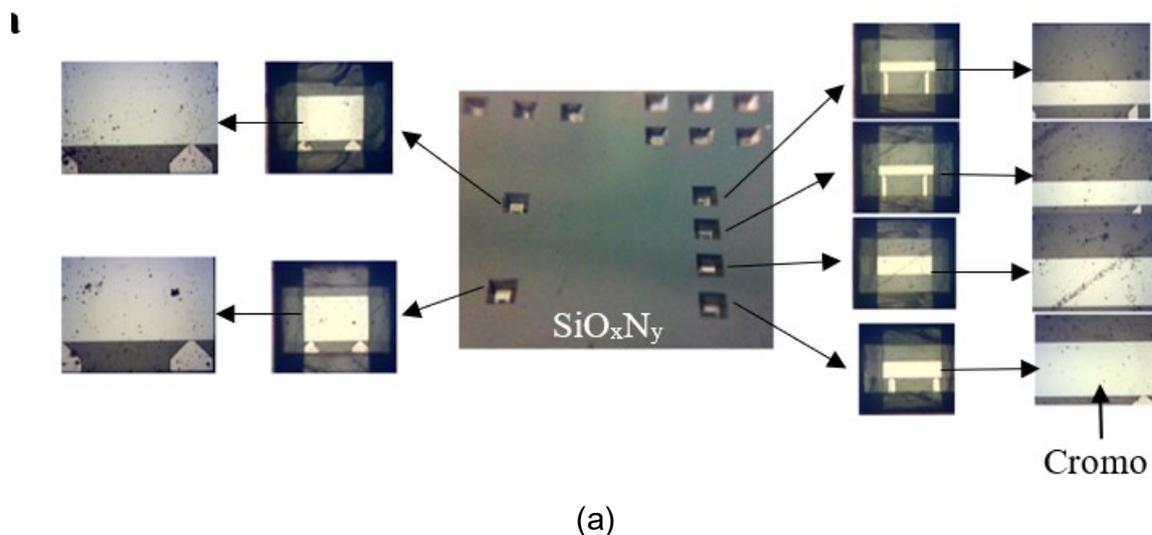


Fig. 5.20 – Imagens da lâmina de silício com microaquecedores: (a) costas da lâmina após corrosão em KOH e em (b) e (c), frente da lâmina, antes e após a corrosão em KOH.



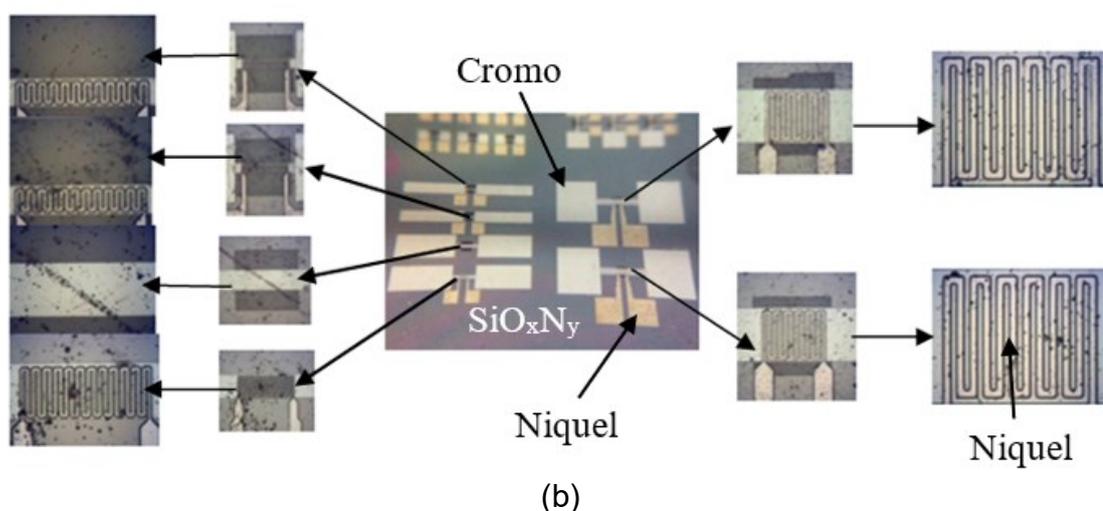


Fig. 5.21 - Imagens ampliadas da lâmina de silício pós corrosão em KOH. (a) Costas da lâmina. (b) Frente da lâmina

Na Fig. 5.21 são apresentadas as imagens ampliadas das estruturas. Na Fig. 5.21 (a) onde se percebe o perfil da corrosão anisotrópica por meio do espelhamento de luz nas paredes da cavidade do silício removido devido ao reflexo da luz do microscópio óptico na formação da imagem. Ainda nesta imagem se notam a membrana autossustentada de SiO₂/SiO_xN_y e a ponte de cromo.

Na Fig. 5.21 (b) observa-se a frente da lâmina com os dispositivos microaquecedores. Em alguns destes dispositivos se percebe o sensor RTD de níquel na forma de serpentina sobre a ponte de Cr/ SiO_xN_y.

5.6. Polarização microaquecedores *layout 2*

Similarmente ao dispositivo fabricado e testado no início destes trabalhos, chamado de *layout 1*, a polarização elétrica também foi realizada nos dispositivos *layout 2* com o intuito de verificar o funcionamento destes primeiros microaquecedores obtidos. Inicialmente foram feitas medições de caracterização do microaquecedor aplicando apenas tensão elétrica, a fim de verificar a resposta em corrente no dispositivo. Medidas feitas no micropontas e no micro-LPCVD foram comparadas com as simuladas no Ansys e os resultados são apresentados na Fig.5.22.

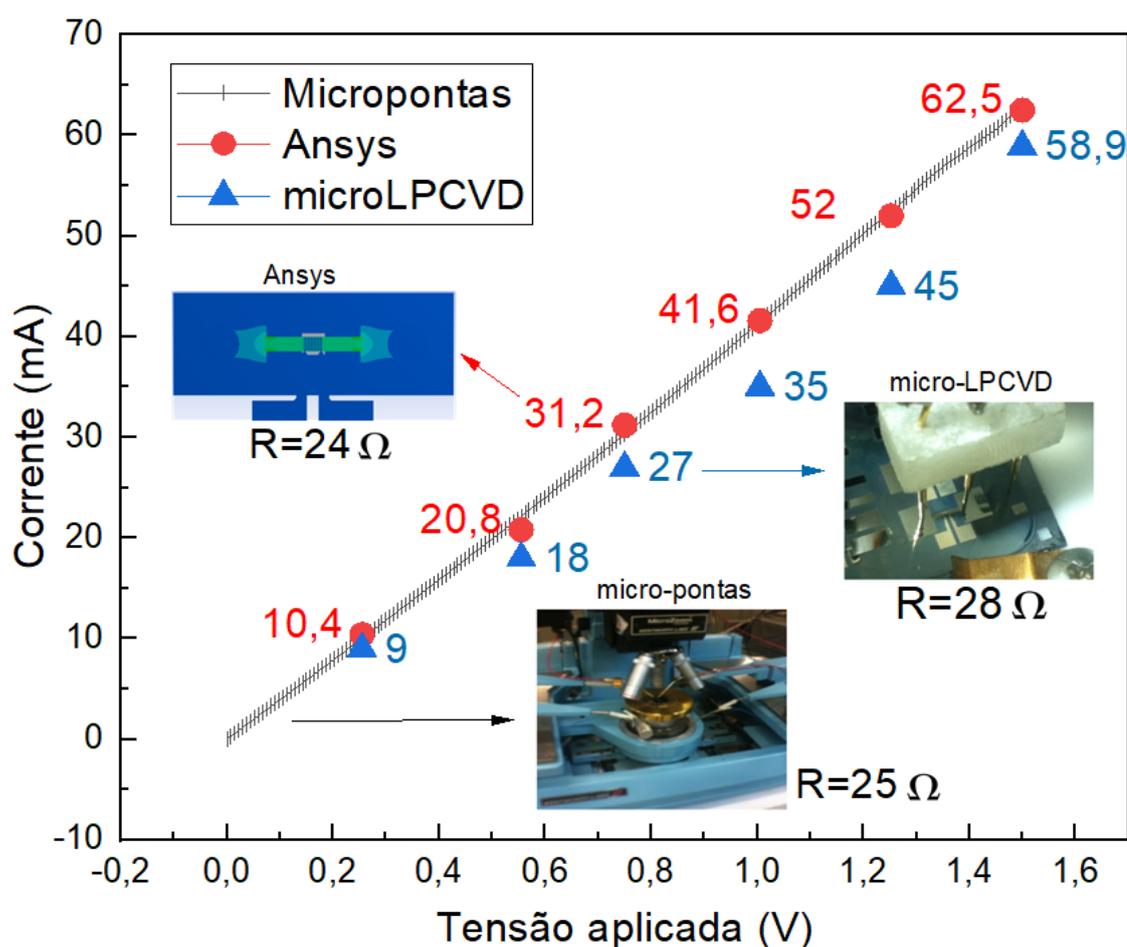


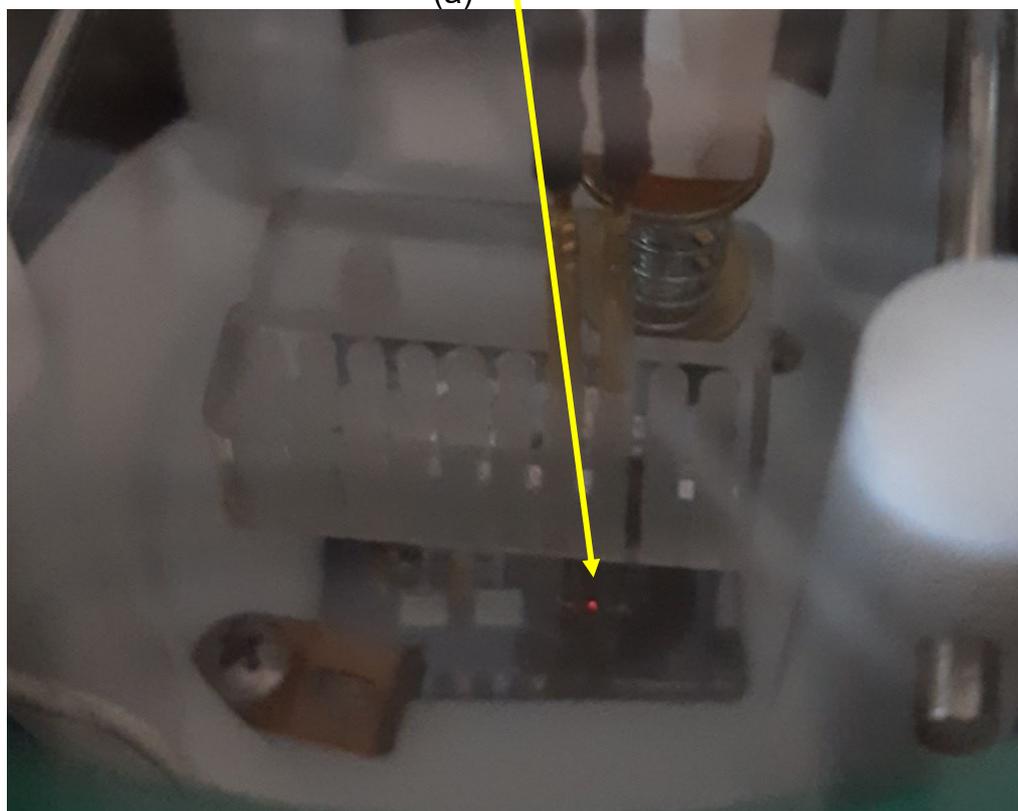
Fig. 5.22 – Comparação de medidas de caracterização elétrica no microaquecedor layout 2.

Nota-se neste gráfico que os resultados obtidos experimentalmente são muito similares e descrevem uma função linear. Comparando os valores de corrente medidos no microaquecedor obtidos no micro-pontas com aqueles obtidos no micro-LPCVD, a diferença ficou em torno de 5,9%. Por exemplo, para uma tensão aplicada de 1,5V, a corrente medida no micro-pontas foi de 62,60mA, enquanto no micro-LPCVD, foi de 58,90mA. Quando comparado os resultados obtidos nas simulações com o obtido no micro-pontas, percebemos que os valores são coincidentes, ou seja, para uma tensão aplicada de 1,5V, as correntes obtidas foram de 62,60mA e 62,50mA, respectivamente. Outra informação importante está no valor de resistência elétrica obtido por meio do coeficiente angular das medidas. De acordo com a simulação no Ansys, o coeficiente angular resulta em uma resistência elétrica de 24Ω. Nas medidas de caracterização experimental, no micro-pontas esta resistência foi de 25Ω e no micro-LPCVD, de 28Ω. A variação observada nestes valores pode

ser associada a resistências de contato elétrico e situaram-se em torno do valor simulado de 24Ω . Esta constatação em particular é importante pois permitiu verificar que o modelo adotado nas simulações realizadas foi adequado e, deste modo, o estabelecimento do valor de tensão e corrente elétricas no microaquecedor para o alcance da temperatura.



(a)



(b)

Fig. 5.23 - Imagens de microaquecedores polarizados em processo para obtenção de filmes finos de (a) silício, com gás SiH_4 no micro-LPCVD e em (b) Carbono gráfico com gás CH_4 diluído em ambiente com N_2 e H_2 . Em ambas as imagens, nota-se a emissão de radiação luminosa emitida pelos microaquecedores polarizados.

A deposição de filmes finos fora feita em várias amostras, das quais duas são aqui apresentadas. A primeira amostra continha o sensor de temperatura RTD de níquel, enquanto a segunda, não continha este sensor. Na primeira amostra – com sensor RTD integrado, o dispositivo foi polarizado com 5 V e corrente de 290 mA. Sua resistência inicial foi de 15 Ω e a final de 16,9 Ω . Na segunda amostra – sem o sensor RTD, o dispositivo foi polarizado com tensão de 6,0V e corrente de 206mA. Sua resistência inicial foi de 31 Ω e a final de 29,9 Ω . Em ambos os processos, 30 sccm de gás SiH₄ foi inserido na câmara em ambiente de pressão controlada em 1 Torr.

Para polarizar estes microaquecedores também utilizamos o porta substrato XYZ, no qual foi aplicada tensão elétrica nos eletrodos de contato das amostras a fim de estabelecer um fluxo de corrente elétrica nas pontes de cromo. Na figura. 5.23, observa-se a emissão de luz na forma de radiação visível na região correspondente a membrana autossustentada de SiO_xN_y. Esta intensidade de luz está relacionada com a temperatura de alcance na ponte de cromo devido ao processo de emissão de calor em decorrência do efeito Joule. Quanto mais intensa a luminosidade, assim sendo a radiação, maior será também a temperatura de alcance.

Uma rampa de aquecimento/desaquecimento de 20 minutos e passo de tensão de 100mV a cada 30s fora empregada a fim de minimizar o estresse térmico na microponte antes e após o processo de deposição. O tempo total de polarização foi de uma hora a pressão constante de 1 Torr e fluxo de SiH₄= 30 sccm.

Em relação a deposição para obter carbono gráfico, uma rampa de aquecimento foi implementada aplicando passo de tensão de 100mV a cada 15s. O tempo de deposição foi de 10 minutos com interrupção instantânea da polarização no final do processo. A pressão foi mantida constante em 10Torr e fluxos de gases composto por N₂= 100 sccm, H₂= 50 sccm e CH₄= 50 sccm.

6.RESULTADOS DE OBTENÇÃO DE FILMES FINOS POR PROCESSOS NO MICROLPCVD

6.1. Deposição com Metano - CH₄ layout 1

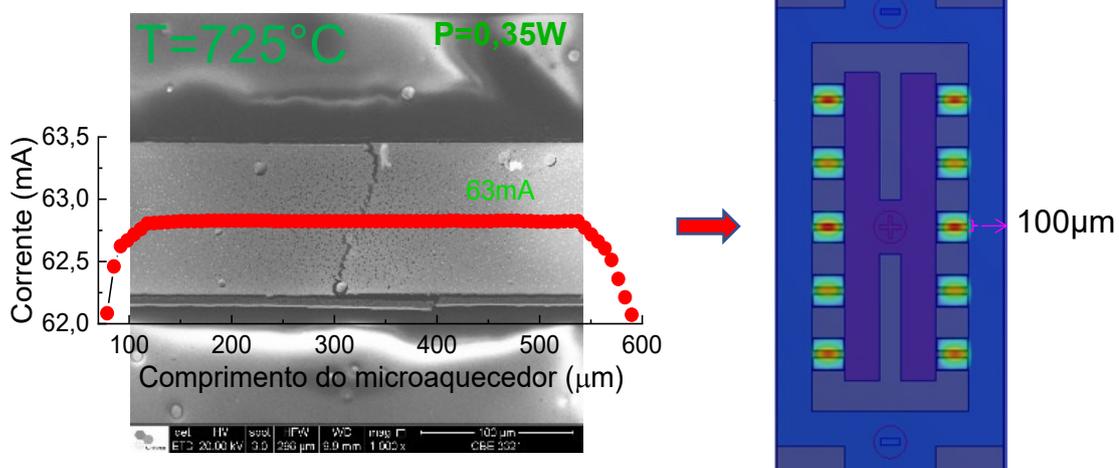
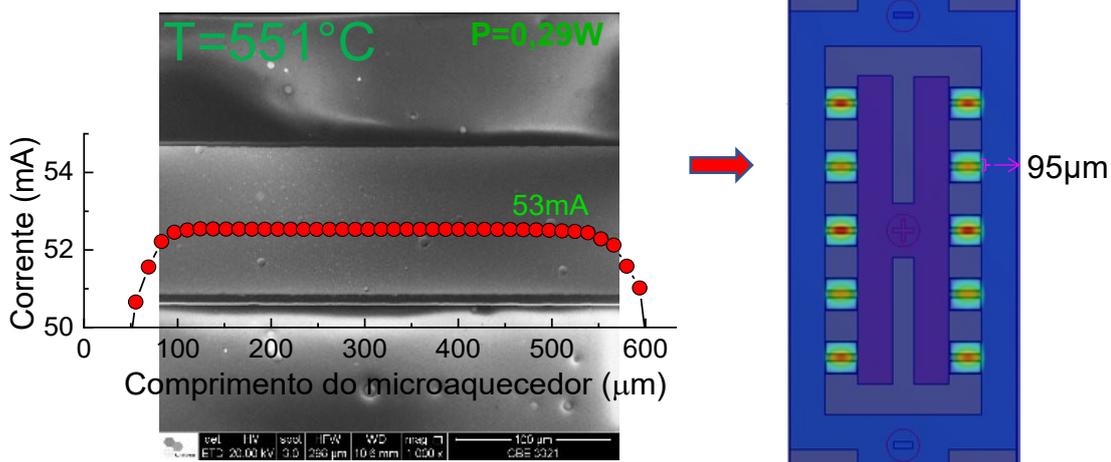
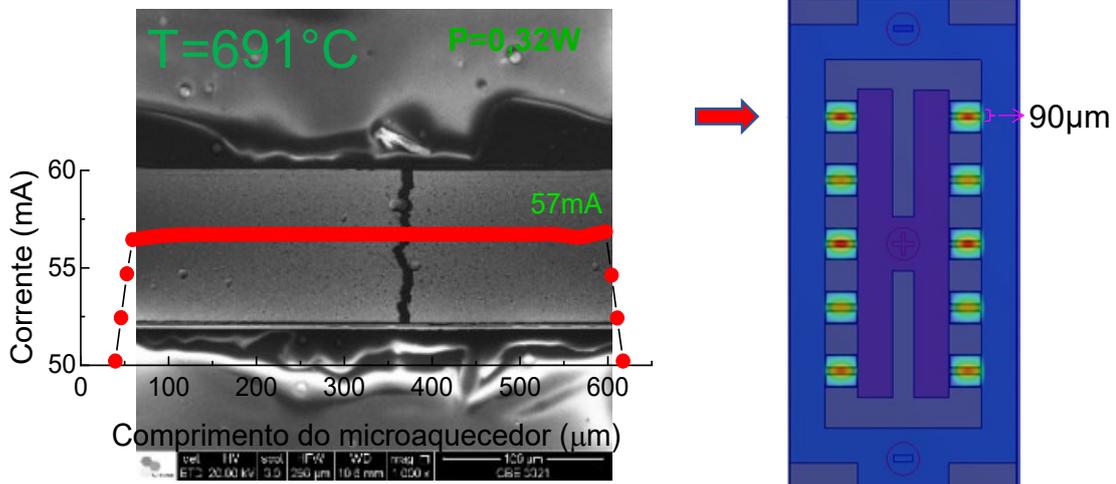
Na tabela 6.1 são apresentados os parâmetros de processo utilizados para fazer o tratamento térmico do filme de níquel depositado sobre micro aquecedores *layout 1* com dimensões de 600 µm de comprimento e larguras variando entre 90 e 110 µm. Este processo foi realizado com o objetivo de preparar o catalisador para obtenção de grafeno, em ambiente de baixa pressão utilizando gases N₂ e H₂, durante vinte e cinco minutos, com tensão de polarização de 5V já que estudos prévios no GNMD – Grupo de Novos Materiais e Dispositivos mostraram que os tamanhos de grãos influenciaram de forma significativa na formação deste tipo de material (Garnica 2017).

Logo em seguida, foi realizado o processo de deposição com a inserção de gás CH₄, por mais 3,5 minutos, mantendo o fluxo de gases de N₂ e H₂, indicado na tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Parâmetros de processo para obtenção de carbono – *layout1*

Gases	Fluxos (sccm)	Tratamento térmico (min)	Deposição (min)	Pressão de processo (mTorr)
N ₂	10	25	3,5	475
H ₂	5			
CH ₄	5	--		500

Após este processo de deposição no reator microLPCVD, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura nas amostras de forma a compreender como o efeito termoelétrico ocorreu nos diferentes microaquecedores do dispositivo. Nas imagens da Fig. 6.1 é possível notar que o níquel nas pontes de maior alcance de temperatura sofreu modificações em sua superfície, nucleando e formando ilhas isoladas. Também é possível observar que ocorreu o rompimento deste filme na forma de uma trinca no eixo vertical, na região correspondente a maior temperatura de acordo com as simulações no Ansys, as quais foram T= 691°C e T= 725°C, respectivamente para os microaquecedores de largura 90 µm e 100 µm e correntes de 57mA e 63 mA. As demais pontes também aqueceram e o filme de níquel apresentou modificações em sua superfície na forma de granulados, para T= 519°C, T= 551°C e T= 628°C, respectivamente para os microaquecedores de 90 µm, 95 µm e 110 µm e correntes de 53mA, 54,5mA, e 62,6 mA.



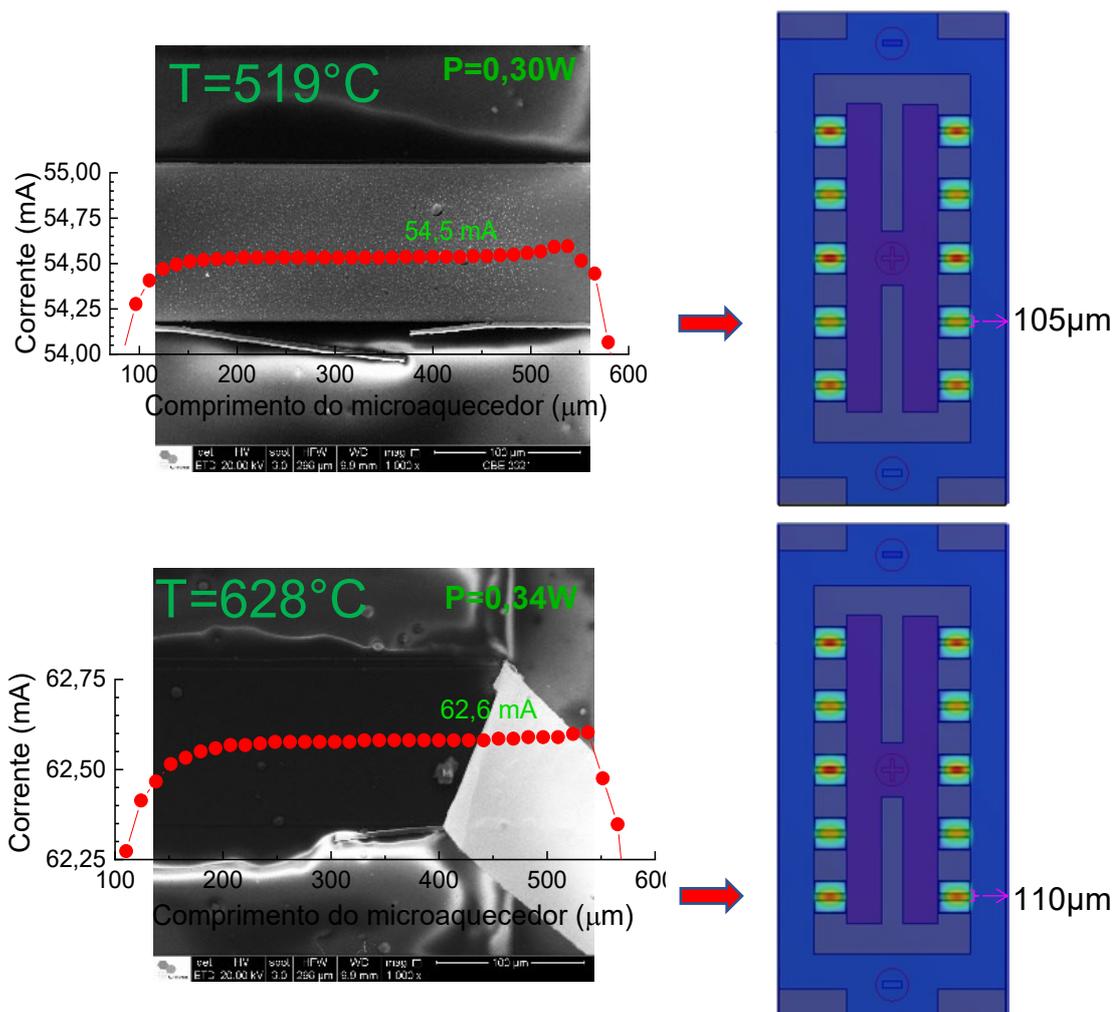


Fig.6.1 - Imagens de MEV dos microaquecedores após tratamento térmico com N_2 e H_2 no microLPCVD.

Ao analisar as imagens obtidas na Fig. 6.1, é possível perceber que houve aquecimento no microaquecedor e que este aquecimento promoveu modificação superficial no catalisador de Ni. A fim de exemplificar isto, na Fig. 6.2 é apresentada imagens de um mesmo microaquecedor antes e após este processo de aquecimento. Na Fig. 6.2 (a), se visualiza um filme de níquel uniforme enquanto que na Fig. 6.2 (b), se percebe um filme de níquel modificado superficialmente, formando vários aglomerados.

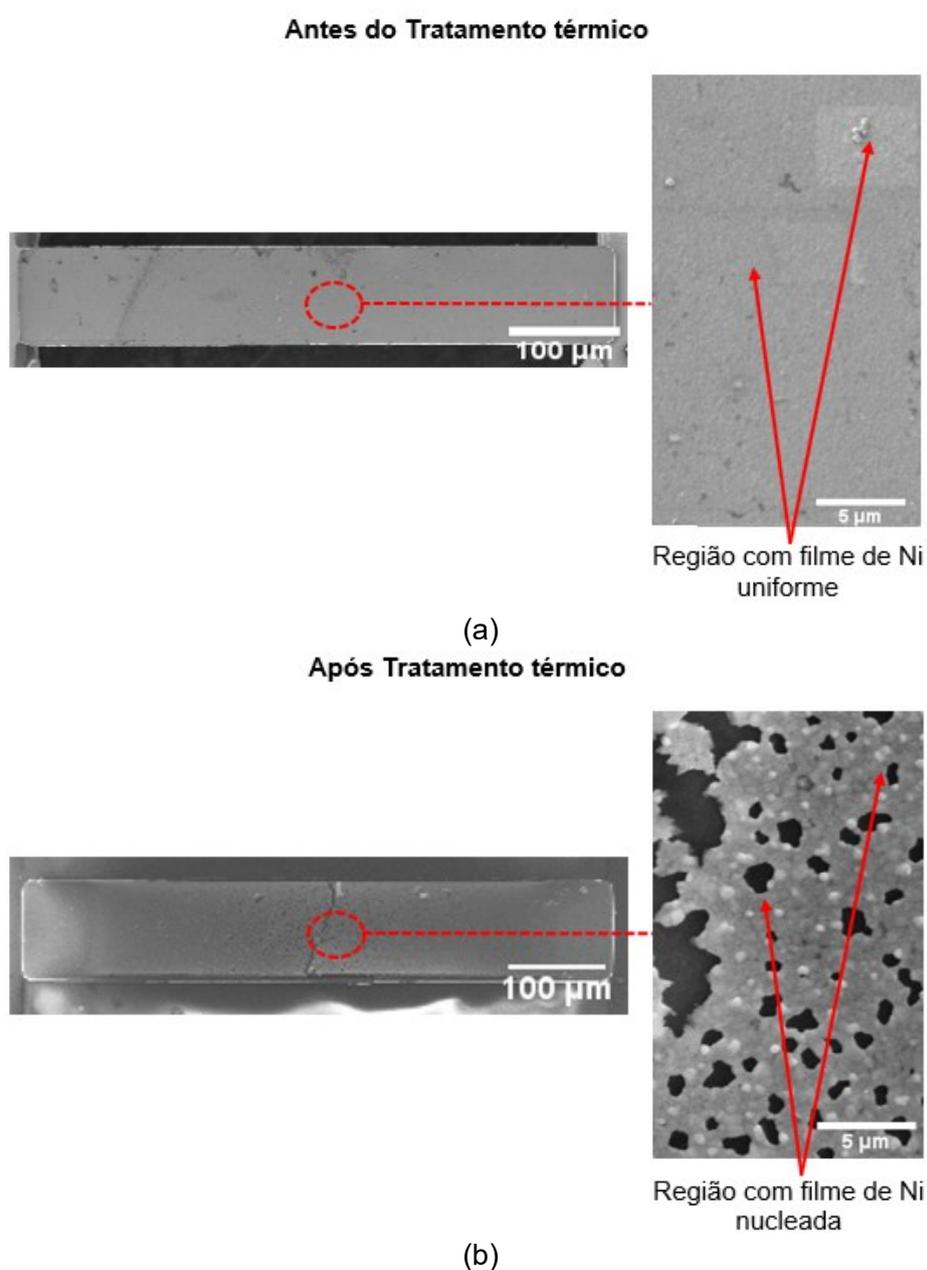


Fig. 6.2 - Imagens de MEV de microaquecedor, com filme de Ni, (a) antes da polarização elétrica e (b) após polarização elétrica em processo no microLPCVD.
T=725°C

Em relação ao processo de deposição, na Fig. 6.3 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o microaquecedor de 110 μm de largura após processo de deposição no reator microLPCVD com os parâmetros apresentados na tabela 6.1. O dispositivo foi polarizado com tensão de 5,5V, corrente estimada em 62,5mA e com alcance de temperatura estimado em 628°C.

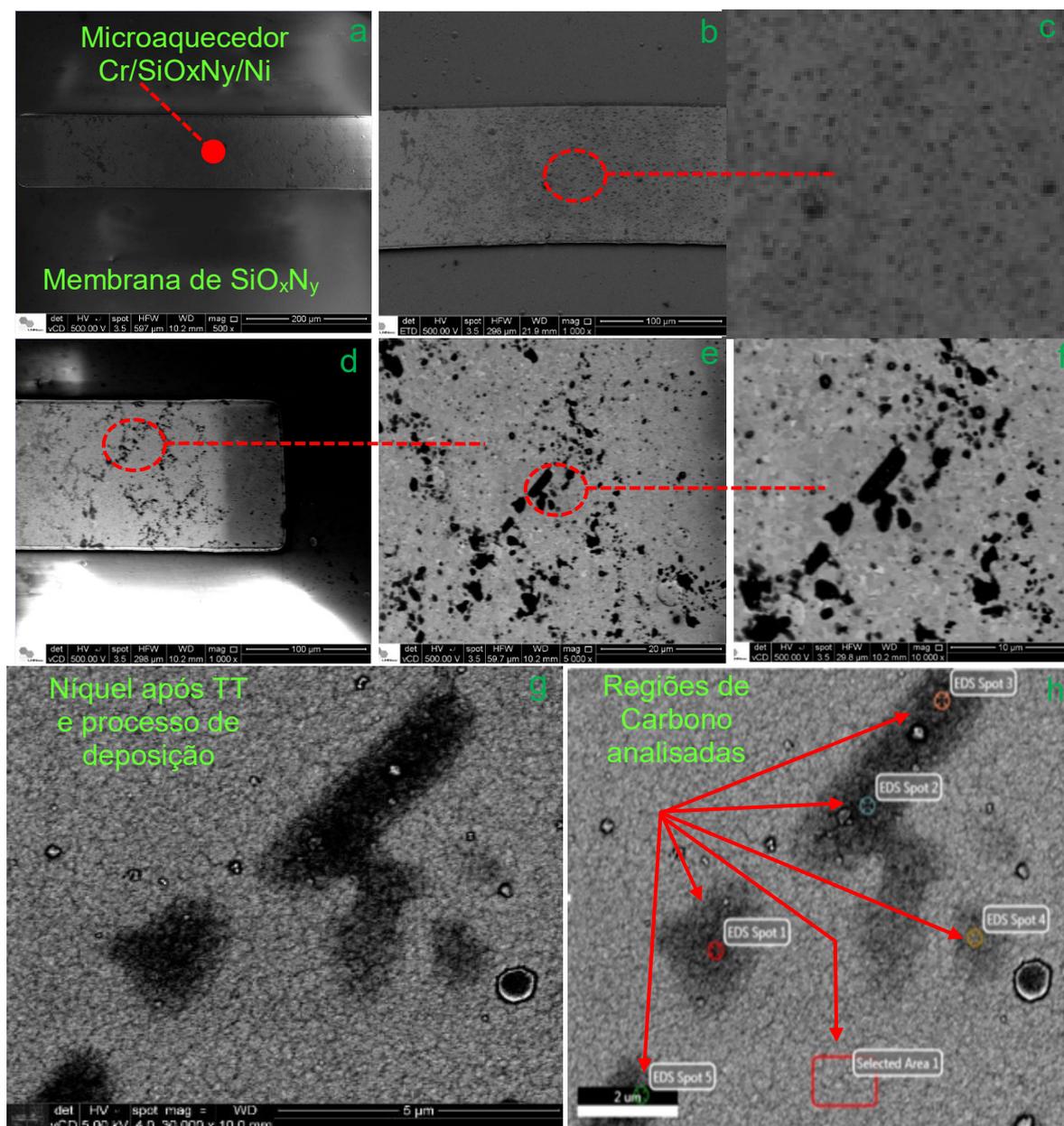


Fig. 6.3 - Imagens de MEV do microaquecedor de 110 μm de largura, com filme de Ni após deposição com gás CH₄ no microLPCVD. (a) Imagem da ponte, (b) Região central mostrando a superfície do níquel, ampliada em (c). Em (d), região direita com pontos de carbono, ampliada nas imagens em (e) e (f). Em (g) e (h), níquel com carbono e regiões de análise respectivamente. Temperatura na região central de T= 628°C.

Na Fig. 6.3 são apresentadas imagens obtidas por MEV de uma ponte microaquecedora após o processo de deposição. Na Fig. 6.3 (a) é apresentada a imagem de MEV para a ponte de largura de 100 μm . Sobre sua superfície, no filme de níquel observou-se a formação de granulados de níquel – figuras (b) e (c) o qual está relacionado ao aquecimento por efeito Joule. Observa-se também que há regiões escuras e claras sobre este filme de níquel e está relacionada a quantidade de carbono - Fig. 6.3 (d). Estes pontos ocorrem ao longo de toda a região aquecida do microaquecedor e uma região foi escolhida aleatoriamente para fazer o estudo da quantidade de carbono presente na amostra, mostrado nas figuras, Fig. 6.3 (e) a Fig. 6.3 (h).

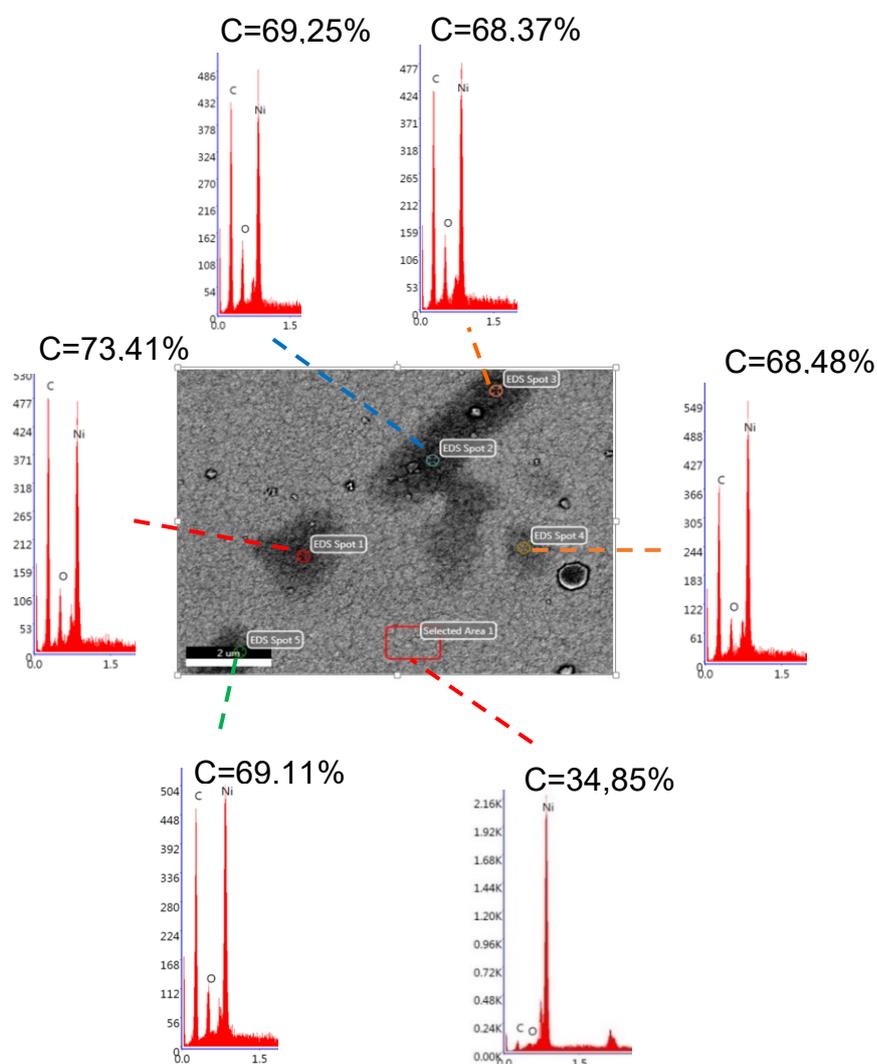


Fig. 6.4 – Análise da quantidade de Carbono na amostra após processo de deposição no microLPCVD. $T=628^{\circ}\text{C}$

Os resultados indicaram forte presença de carbono, tanto nas regiões relativa aos pontos mais escuros, como também fora destas regiões, Fig. 6.4. Na região chamada de Área 1, por exemplo as medidas resultaram em 34,85% de carbono. Nas regiões mais escuras, as medidas indicaram concentrações que variaram entre 34,85% e um máximo de 73,41% de átomos de carbono. Ainda nestas medidas, notou-se forte presença de oxigênio que pode estar relacionado ao processo de nucleação, contudo, posteriormente houve a detecção de um vazamento na válvula gaveta do reator no qual estava acoplado o microLPCVD e deste modo, deverá ser feito mais estudos para explicar a presença do oxigênio detectado nestas medidas.

O mecanismo de síntese para crescimento de carbono baseia-se na difusão dos átomos deste elemento através do filme catalisador. Em altas temperaturas, o carbono dissociado dissolve no níquel até saturá-lo. A cristalização e a formação do filme fino ocorrem durante o processo de resfriamento e pode ser entendido como:

- Se for muito rápido, haverá pouca formação de filme fino na superfície do níquel.
- Por outro lado, se for muito lento, não haverá formação de filme fino.

Assim, uma taxa média de resfriamento deve ser atingida para que seja condicionada a formação do filme fino na superfície do catalisador de modo a ter uma grande área e um baixo número de defeitos. (Yu, et al. 2008)

Para o resultado apresentado nesta fase dos trabalhos, este fator requer maior atenção, pois após 3,5 minutos de crescimento, o processo foi parado instantaneamente e o resfriamento da amostra ocorreu em poucos minutos. Assim, embora se perceba ser uma vantagem ter um tempo de resfriamento rápido, o mesmo pode interferir no crescimento do filme na superfície do catalisador.

Finalmente, medidas de espectroscopia Raman foram feitas nesta amostra e são apresentadas na figura 6.5. No espectro obtido, notou-se bandas de absorção em 1367 cm^{-1} e 1586 cm^{-1} e são relativas ao modo vibracional G e D para o carbono amorfo. (Wang, Alsmeyer e McCreery 1990). Também se percebe que a matriz de crescimento deste material é a mesma para filmes de grafeno bicamada, apresentado neste gráfico em vermelho, onde são observadas bandas características deste material com picos em 1584 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , referentes ao

modo G e D e em 2695 cm^{-1} e 2451 cm^{-1} , referentes aos modos G' e D'. (Feria, et al. 2018).

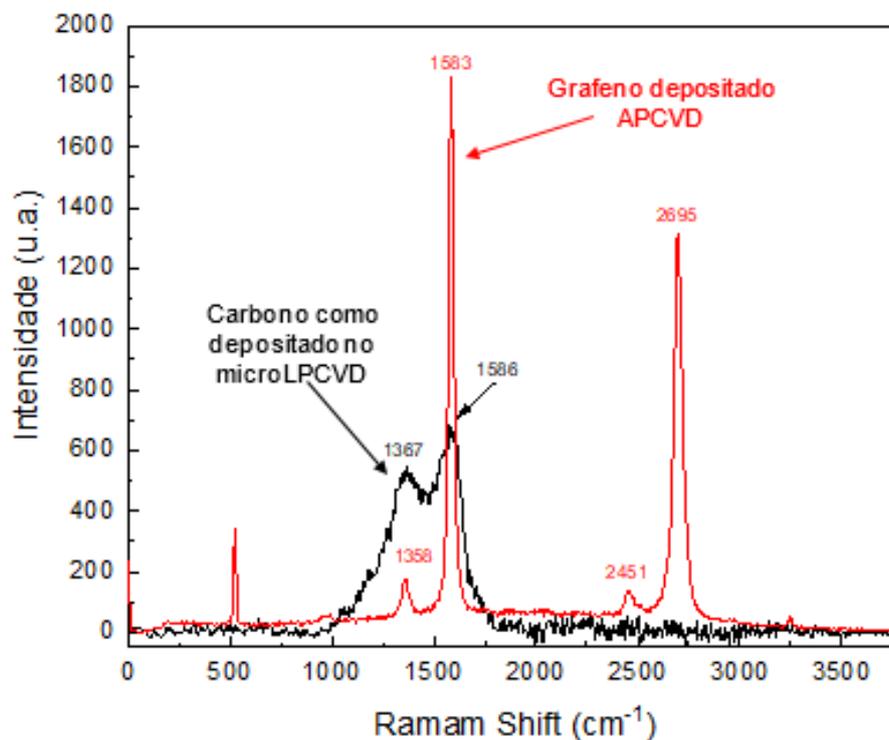


Fig. 6.5 – Espectroscopia Raman para a amostra após deposição com gás CH_4 no microLPCVD, curva na cor preta e para comparação, espectro Raman de um grafeno bi-camada obtido por APCVD. Temperatura do processo no microLPCVD em aproximadamente $T=628^\circ\text{C}$

6.2. Deposição com Metano - CH_4 layout 2

Na tabela 6.2 são apresentados os parâmetros de processo utilizados para a deposição de filmes no microLPCVD. Assim como na amostra do layout 1, nesta amostra também fora realizada etapa para fazer o tratamento térmico do filme de níquel depositado sobre microaquecedor de dimensões de $1200 \times 200\ \mu\text{m}^2$.

O processo de tratamento térmico foi feito em ambiente de baixa pressão utilizando gases N_2 e H_2 , durante cinco minutos, com polarização de $4,8\text{V}$, corrente de 146mA e potência de dissipação de $0,67\text{W}$.

A deposição de carbono, no microLPCVD, foi feita após o tempo de tratamento térmico com a inserção de gás CH_4 , por mais 10 minutos, mantendo o fluxo de gases de N_2 e H_2 na câmara.

Tabela 6.2 - Parâmetros de processo para obtenção de carbono – *layout 2*

Gases	Fluxos (sccm)	Tratamento térmico (min)	Deposição (min)	Pressão de processo (Torr)
N ₂	100	5	10	8
H ₂	50			
CH ₄	50			

Na figura 6.6 (a) a (d) são apresentadas imagens ópticas que mostram a região de crescimento do material no catalisador de níquel. Na Fig. 6.6 (a) vemos a ponte com o catalisador de níquel sem crescimento de filme sobre a sua superfície. Na Fig. 6.6 (b) é possível ver a região de aquecimento obtida após o processo de deposição. Nesta região houve o crescimento de carbono como destacado na Fig. 6.6 (c). Nesta região foi escolhido pontos de análise para caracterização do material obtido, como observado na Fig. 6.6 (d). Nesta região se percebe a largura da ponte de cromo sobre o filme de SiO_xN_y conforme figura 6.6 (e) e alguns pontos para análise por Raman foram escolhidos e são indicados como P1, P2 e P3. A faixa de temperatura estimada para análise do material depositado compreende valores entre 400°C e 510°C obtido via simulação no Ansys.

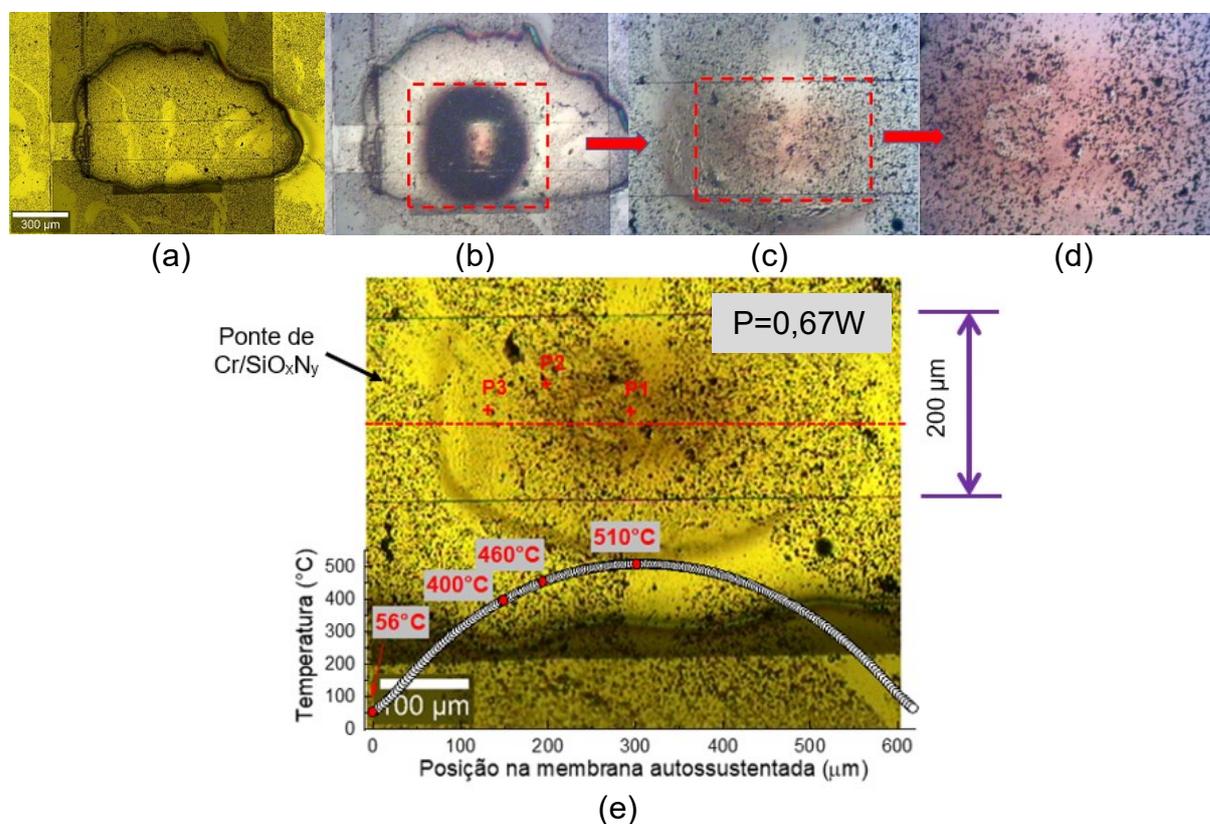


Fig. 6.6 – Imagem óptica do microaquecedor e do catalisador de níquel após processo de deposição com CH₄/ N₂/ H₂ no reator microLPCVD. A temperatura na região central de acordo com simulação no Ansys foi **T= 510°C**.

Os espectros Raman para os pontos P1, P2 e P3 são apresentados na figura 6.7.

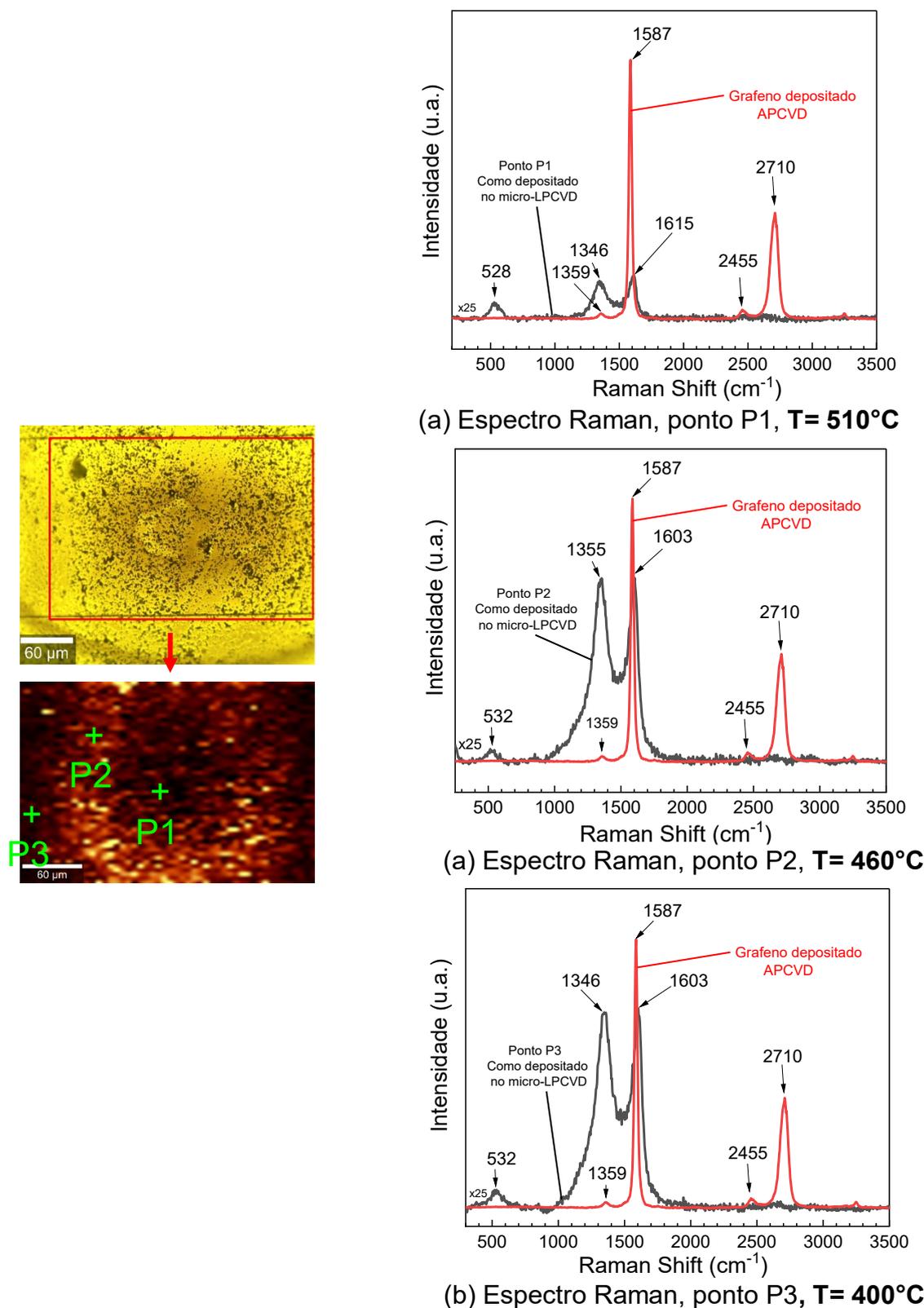


Fig. 6.7 – Espectros Raman após o processo no reator microLPCVD com gases $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ e temperaturas estimadas por simulação no Ansys. (a) Ponto P1, $T = 990^{\circ}\text{C}$. (b) Ponto P2, $T = 460^{\circ}\text{C}$ e (c) Ponto P3, $T = 400^{\circ}\text{C}$.

Em todos os espectros notasse a presença de bandas G e D referentes ao carbono. Os picos situam-se entre 1346 cm^{-1} e 1355 cm^{-1} , referente a banda D e entre 1603 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} , referente a banda G.

Na literatura estes modos vibracionais estão associados ao material carbono. (Wang, Alsmeyer e McCreery 1990)

Também se percebe que a matriz de crescimento deste material é a mesma para filmes de grafeno bicamada obtido por APCVD, apresentado na mesma figura, no espectro na cor vermelha, onde são observadas bandas características com picos em aproximadamente 1580 cm^{-1} e 1359 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais de 1ª ordem no modo G e D. (Feria, et al. 2018), (D. J. Feria 2020).

6.3. Conclusão parcial

O crescimento localizado de filmes finos utilizando a técnica de micro LPCVD baseada em microaquecedor MEMS foi proposta e testada com sucesso na produção de carbono amorfo para temperaturas na faixa de 510°C a 628°C . Os resultados mostraram o crescimento de material com frequências de absorção de primeira ordem entre 1000 e 1800 cm^{-1} , relacionadas a bandas D e G. As simulações multifísicas no Ansys permitiram obter o gradiente de temperatura através dos microaquecedores de modo a relacionar com as propriedades dos filmes de carbono obtidos. Estes dispositivos se mostraram promissores para obtenção destes materiais com a grande vantagem o baixo consumo de energia, de $0,34\text{W}$ (microaquecedor *layout 1*) e $0,67\text{W}$ (microaquecedor *layout 2*), o bom confinamento térmico e a rápida resposta térmica.

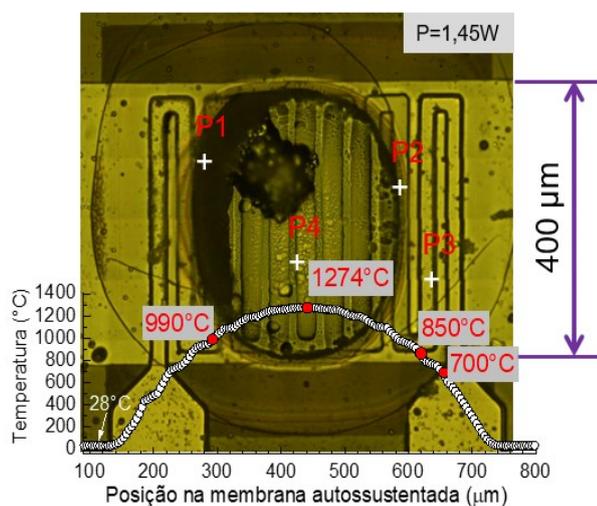
6.4. Deposição com Silana SiH₄ layout 2

Na tabela 6.3 são apresentados os parâmetros de deposição com SiH₄ no reator microLPCVD. Este processo foi feito utilizando um microaquecedor de 400 x 2400 μm² polarizado com 5V de tensão, corrente de 290mA e potência dissipada de 1,45W. O gás precursor foi a silana - SiH₄ e a pressão mantida constante em 1Torr. O tempo de deposição foi de uma hora.

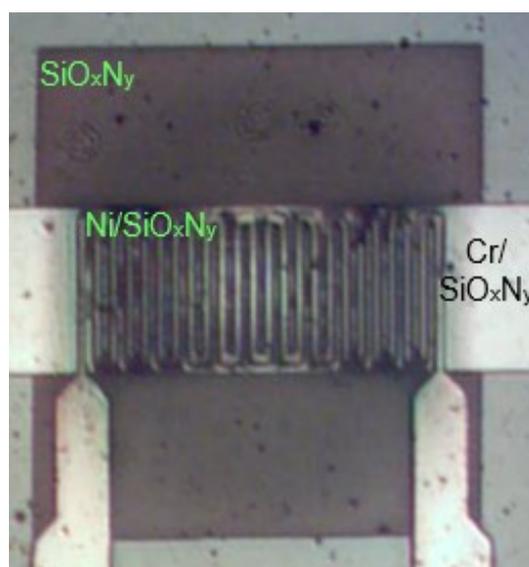
Tabela 6.3 - Parâmetros de processo para deposição de silício

Gás	Fluxos (sccm)	Tempo de processo (min)	Pressão de processo (mTorr)
SiH ₄	30	60	1000

Os resultados de deposição do processo relatado anteriormente são mostrados na figura 6.8 (a). Nesta imagem óptica visualiza-se a ponte de cromo autossustentada sobre filme de SiO_xN_y, o sensor de níquel integrado recoberto com filme de SiO_xN_y e em formato oval vê-se o material depositado, obtido via processo de deposição como mencionado anteriormente. Na Fig. 6.8 (b), é apresentada a imagem do mesmo microaquecedor antes da realização do processo onde se observa não haver deposição em sua superfície. Para realizar a análise por espectroscopia Raman, alguns pontos foram escolhidos e apresentados como P1, P2, P3 e P4. A escolha destes pontos foram feitas a partir dos resultados de espectroscopia Raman que mostrou haver a deposição de material.



(a)



(b)

Fig. 6.8 – Imagem óptica do microaquecedor antes do processo (a) e após processo de deposição com SiH_4 no microLPCVD. A temperatura na região central de acordo com simulação no Ansys foi de $T = 1250^\circ\text{C}$.

As faixas de temperaturas foram simuladas no Ansys e apresentadas na imagem sob a forma de um gráfico que relaciona a temperatura na área de aquecimento do microaquecedor na região da membrana autossustentada de SiO_xN_y e a posição dos pontos para análise. Estes valores de temperatura estão entre 600°C e 1250°C .

Os resultados de espectroscopia Raman e de deconvolução gaussiana para os pontos selecionados são apresentados nas Fig. 6.9, Fig. 6.10 e Fig.6.11. Também são apresentados os mapas de varredura por área, indicados pelos números 1, 2 e 3 com filtro para o comprimento de onda relacionado ao silício no modo cristalino, em 520cm^{-1} . Na Fig. 6.9 (b), no ponto P1 da imagem da medição por varredura, obteve-se um espectro onde notasse picos com frequências em $291,9\text{ cm}^{-1}$, $512,4\text{ cm}^{-1}$ e $947,2\text{ cm}^{-1}$. Similarmente, na Fig. 6.10 (b), para o ponto P2, obteve-se um espectro onde notasse picos com frequências em $287,3\text{ cm}^{-1}$, $504,45\text{ cm}^{-1}$ e 921 cm^{-1} e na Fig. 6.11 (b), no ponto P3, obteve-se um espectro onde notasse picos com frequências em $291,9\text{ cm}^{-1}$, $512,41\text{ cm}^{-1}$ e $951,5\text{ cm}^{-1}$. Para estes resultados, as frequências observadas descrevem um material relativo ao silício, pois estão dentro da faixa comumente descrita na literatura para o silício microcristalino, que apresenta bandas aproximadamente entre $173\text{ a }295\text{ cm}^{-1}$, $508\text{ e }526\text{ cm}^{-1}$ e $957\text{ a }961\text{ cm}^{-1}$. (Voutsas, Hatalis e Chiang 1995), (Hatalis 1992)

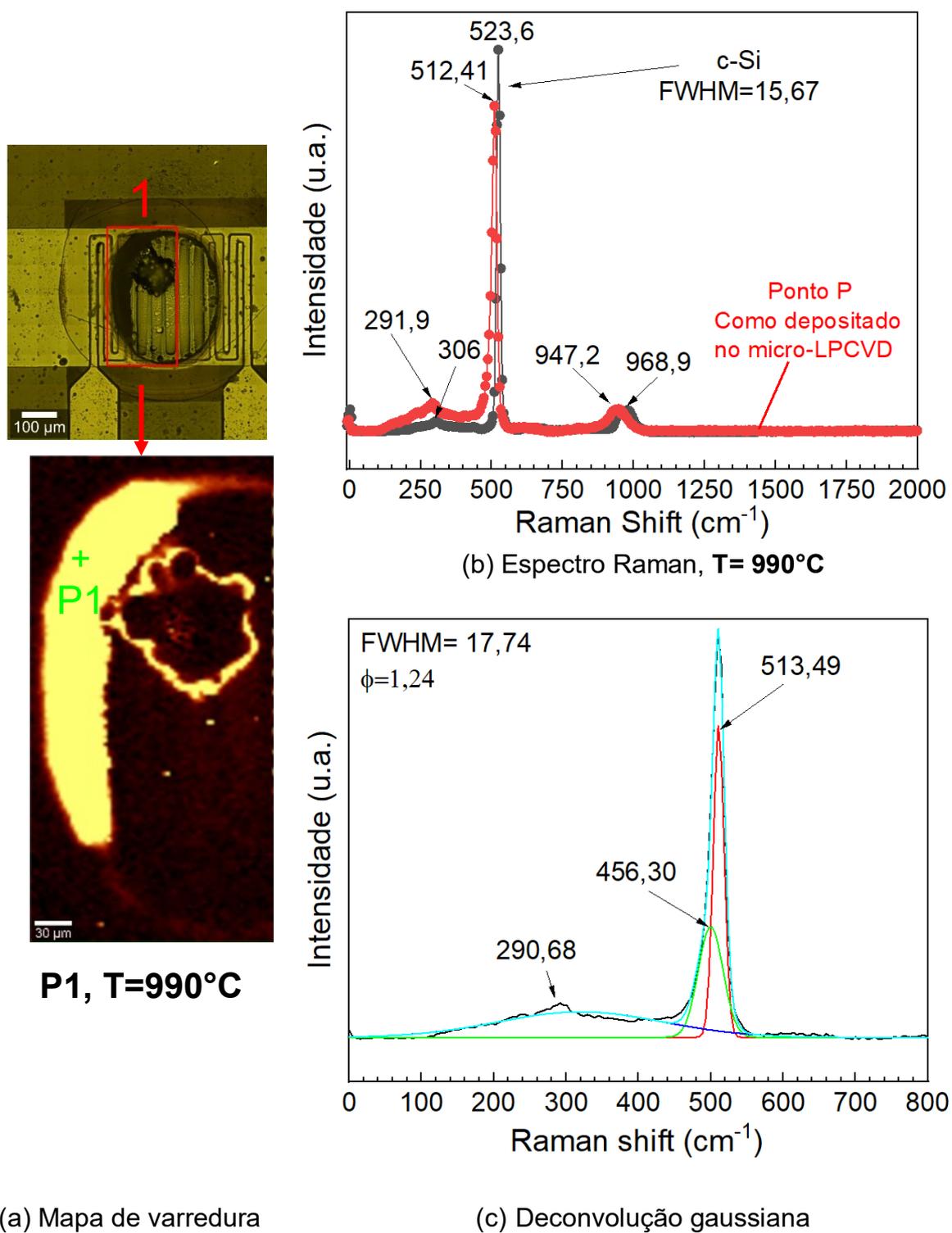


Fig. 6.9 – Espectro Raman para a amostra após o processo no reator microLPCVD. (a) Mapa de varredura, região 2 (b) Espectro Raman (c) Deconvolução gaussiana do espectro Raman. Temperatura Ansys ponto P1, $T=990^{\circ}\text{C}$

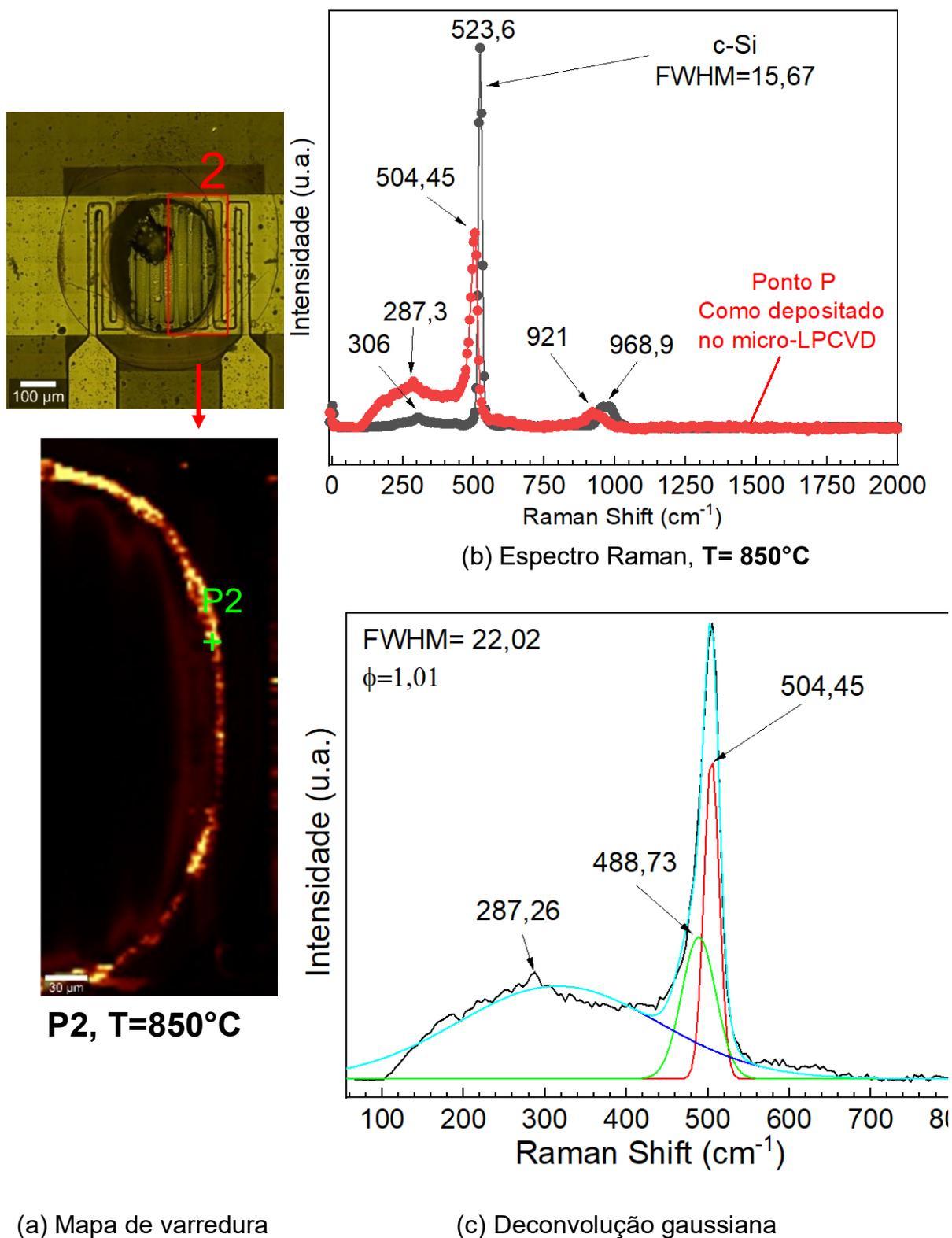


Fig. 6.10 – Espectro Raman para a amostra após o processo no reator microLPCVD. (a) Mapa de varredura, região 2 (b) Espectro Raman (c) Deconvolução gaussiana do espectro Raman. Temperatura Ansys ponto P2, $T = 850^{\circ}\text{C}$

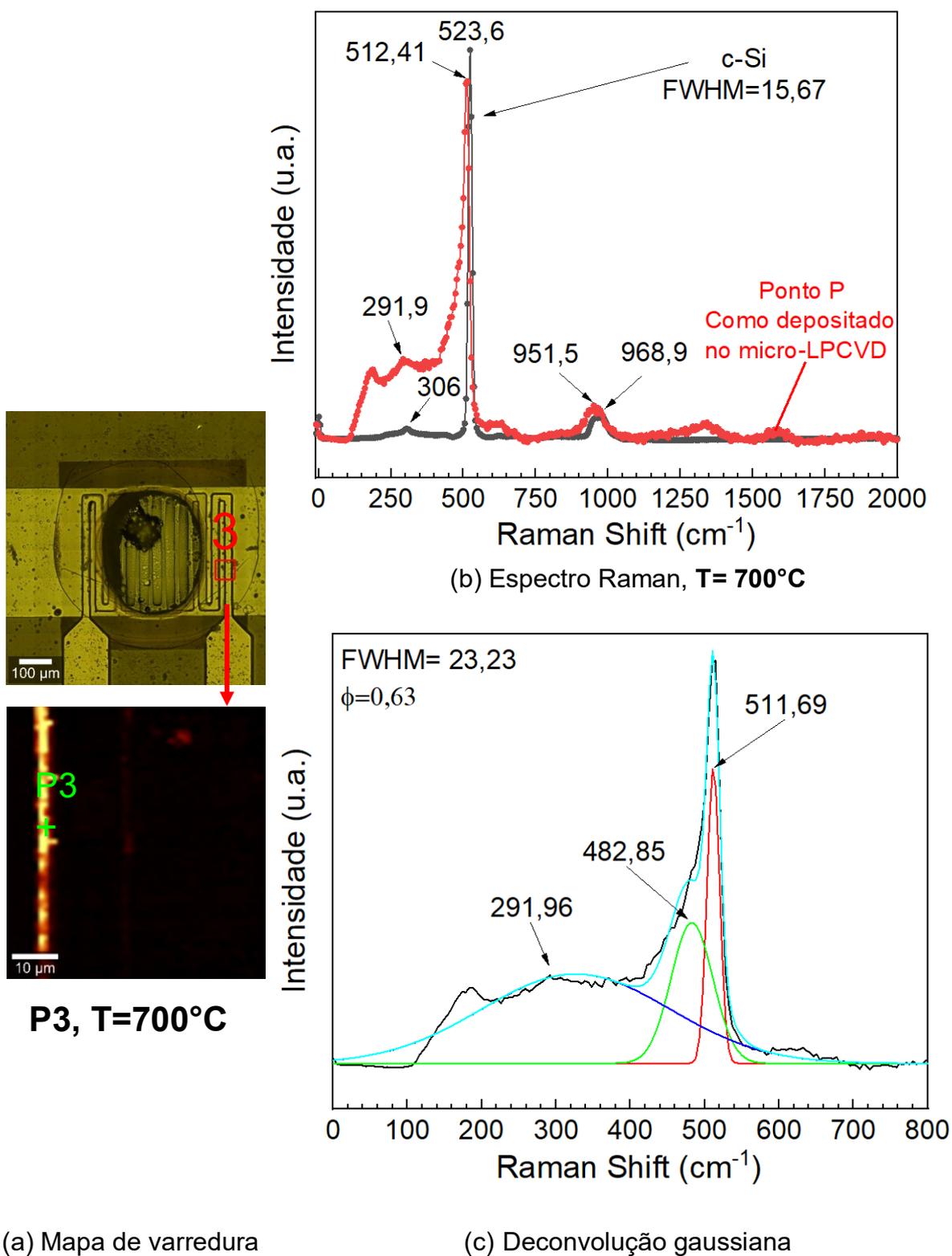


Fig. 6.11 – Espectro Raman para a amostra após o processo no reator microLPCVD. (a) Mapa de varredura, região 3 (b) Espectro Raman (c) Deconvolução gaussiana do espectro Raman. Temperatura Ansys ponto P3, $T = 700^{\circ}\text{C}$

O silício microcristalino não é um material puramente cristalino e nem um material puramente amorfo. Assim no intuito de melhor entender esta formação, deconvoluções gaussianas foram implementadas utilizando o software *Origin* e são apresentadas na Fig. 6.9 (c), Fig. 6.10 (c) e Fig. 6.11 (c). Estas deconvoluções são compostas por bandas de absorção relacionadas ao silício cristalino entre 513 cm^{-1} , 504 cm^{-1} e 513 cm^{-1} , respectivas as regiões 1, 2 e 3. A banda mais larga observada nestas deconvoluções está relacionada ao silício amorfo e corresponde a bandas de fônons no modo óptico transversal (TO) com pico entre 456 cm^{-1} , 489 cm^{-1} e 483 cm^{-1} e óptico longitudinal (LO) com pico em torno de 300 cm^{-1} . (Voutsas, Hatalis e Chiang 1995), (Hatalis 1992).

Finalmente, na Fig. 6.12(b) é apresentado o espectro Raman e a deconvolução gaussiana – Fig. 6.12 (c) para a região indicada como ponto P4 na imagem da Fig. 6.12 (a), região 4. No espectro obtido notam-se picos com frequências em 177 cm^{-1} , 388 cm^{-1} , 519 cm^{-1} e 977 cm^{-1} , A deconvolução realizada a partir deste espectro Raman revelou um material composto por bandas de absorção em $183,7\text{ cm}^{-1}$, $352,3\text{ cm}^{-1}$, $458,7\text{ cm}^{-1}$ e $518,1\text{ cm}^{-1}$,

Destas quatro bandas resultantes da deconvolução, três delas estão associadas ao silício amorfo São elas bandas de fônons: óptica transversal (TO) com pico em $485,7\text{ cm}^{-1}$, óptica longitudinal (LO) em $352,3\text{ cm}^{-1}$ e transversal acústico (TA) com um pico em $183,7\text{ cm}^{-1}$. Assim percebemos haver a presença de um material com características de silício microcristalino, porém numa matriz amorfa. (Voutsas, Hatalis e Chiang 1995), (Hatalis 1992). Isto se evidencia se observarmos o valor da largura a meia altura – FWHM e o valor da razão de áreas obtidas da deconvolução gaussiana para os picos em $518,1\text{ cm}^{-1}$ e em $485,7\text{ cm}^{-1}$, A FWHM obtida foi de 25,52 e a razão de picos de apenas 0,24. Comparativamente, a FWHM para o silício cristalino é de 15,67 e a razão de picos, acima de 1,0. Comparando os resultados se percebe que o material depositado nesta região de fato possui uma característica mais amorfa. Os motivos para isto ter ocorrido não ficou compreendido, pois por ser uma região mais aquecida, o material deveria ser mais cristalino. Assim, mais processos e análises foram realizados e será mostrado mais adiante.

Na Fig. 6.13 são apresentados os resultados para a FWHM em função da temperatura. Se percebeu que quanto maior FWHM, menor foi a relação de picos entre o silício cristalino e silício amorfo. O contrário, indicou que quanto menor

FWHM, maior foi a razão de picos, indicando, portanto, um comportamento de material com maior cristalinidade.

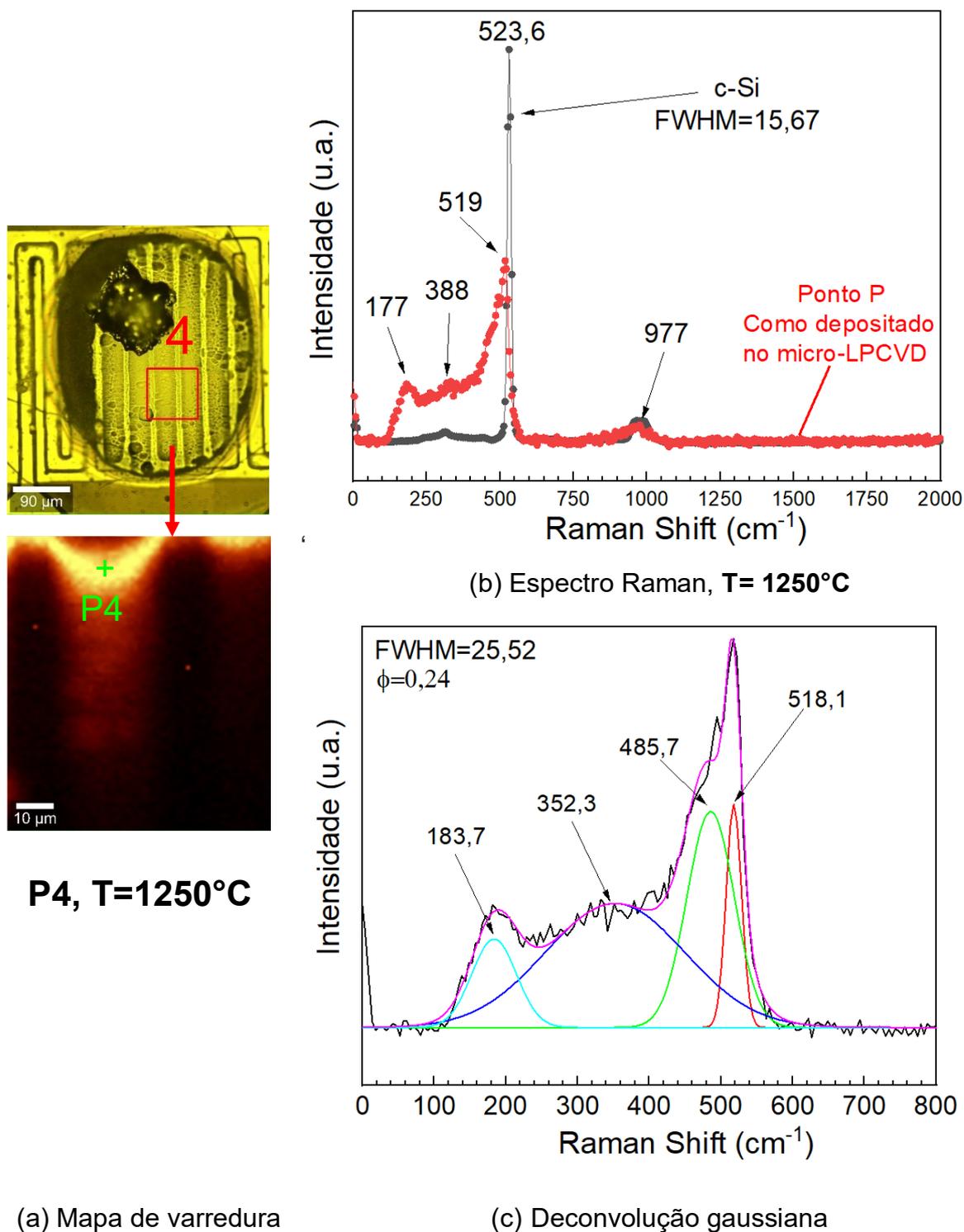


Fig. 6.12 – Espectro Raman para a amostra após o processo no reator microLPCVD. (a) Mapa de varredura, região 4 (b) Espectro Raman (c) Deconvolução gaussiana do espectro Raman. Temperatura Ansys ponto P4, $T = 1250^{\circ}\text{C}$.

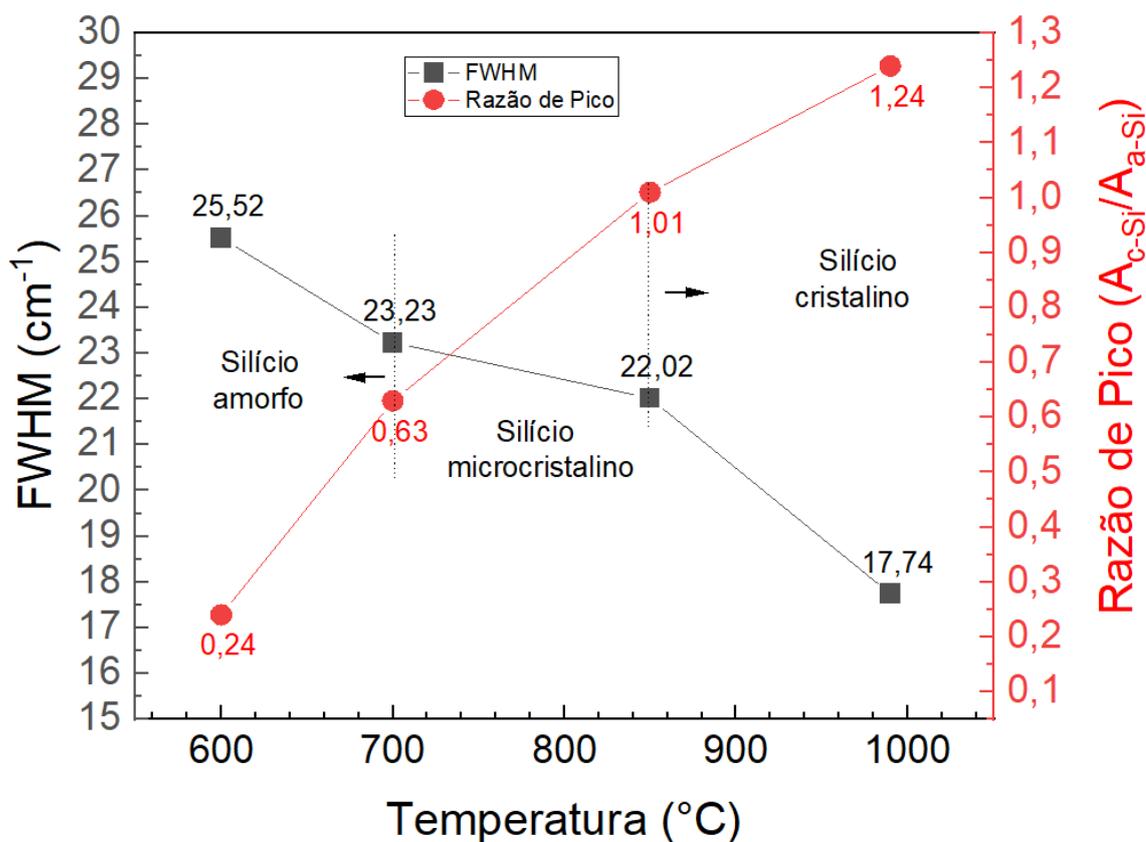
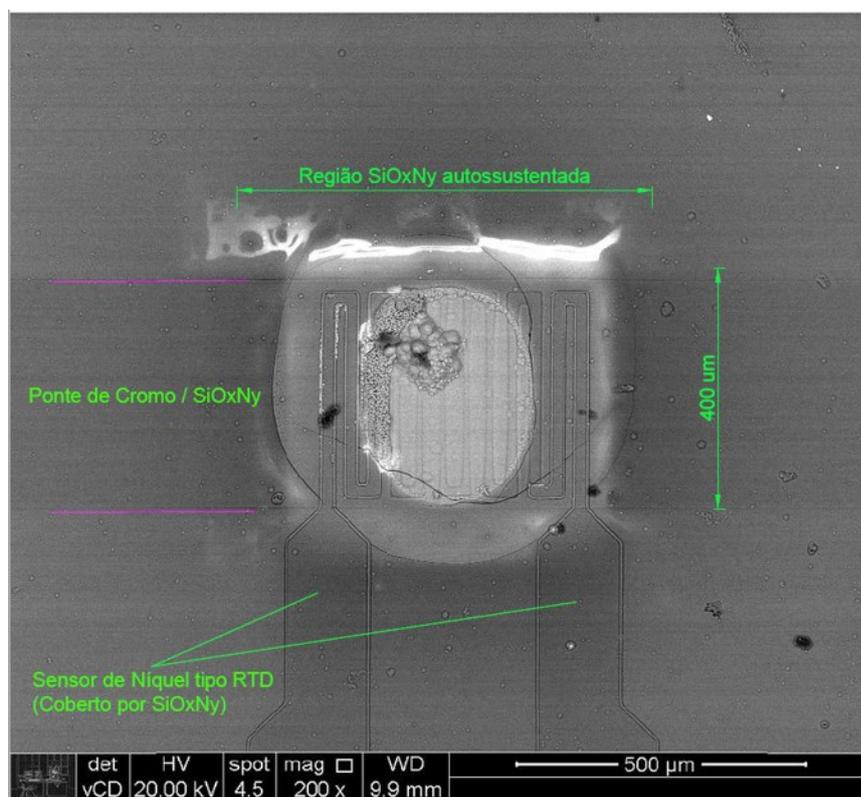


Fig. 6.13 – Largura a meia altura – FWHM de espectros Raman dos filmes de silício depositado no microLPCVD.

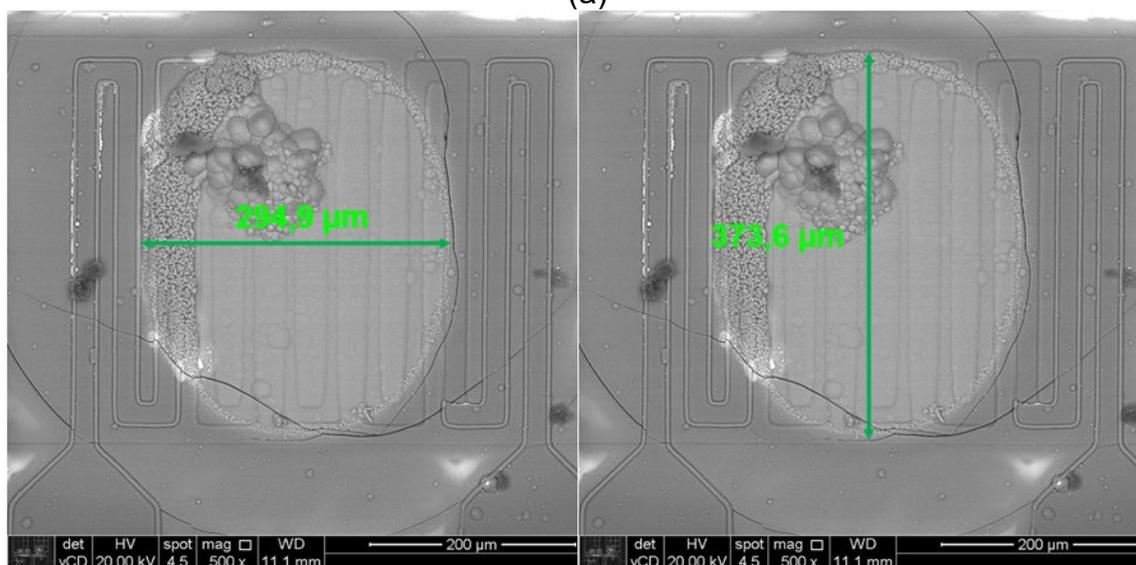
Na Fig. 6.14 (a) e (b) são apresentadas imagens de MEV da microponte MH03, submetida a uma tensão de 5V e corrente de 290 mA. Nota-se uma grande área semicircular de tonalidade mais clara que as demais regiões da ponte e da própria amostra na imagem, indicando que ocorreu deposição de material. Também se percebe uma deposição irregular de material no canto superior esquerdo indicando uma formação irregular na borda. Com relação a região semicircular, podemos observar na Fig. 6.14 (b) que possui dimensões de 294,9 μm x 373,6 μm , respectivamente ao comprimento e largura. Comparando com os resultados obtidos nas simulações termoelétricas, curva na Fig. 8, podemos concluir que nesta região as temperaturas alcançadas deveriam situar-se entre 850°C e 1250°C.

Medidas de EDS foram realizadas e podemos notar que toda a região autosustentada possui concentração de silício a qual não está associada ao substrato, já que nesta região o substrato fora removido por corrosão. Isto evidencia

que houve deposição devido ao processo de aquecimento da microponte no reator microLPCVD. Nota-se também que esta concentração de silício não é uniforme em toda a região sendo maior a medida que se aproxima do centro da ponte autossustentada.



(a)



(b)

Fig. 6.14 – Imagens de MEV: (a) ponte do microaquecedor mais o sensor RTD, (b) dimensões da região com material depositado, após processo com SiH_4 no microLPCVD.

Concentrações da ordem de 30% de silício foram constatadas nas regiões que correspondem a periferia da amostra. A medida que se aproxima da região central, a concentração de silício aumenta, para em torno de 40% a 70% atingindo valores acima de 80%, chegando até 88,33%, Fig. 6.15.

Observa-se que nas periferias da amostra, há notada presença de oxigênio nas medições. Isto indicou que não houve deposição de Si e, portanto, o material medido se deve ao filme de SiO_xN_y utilizado para recobrir a ponte aquecedora.

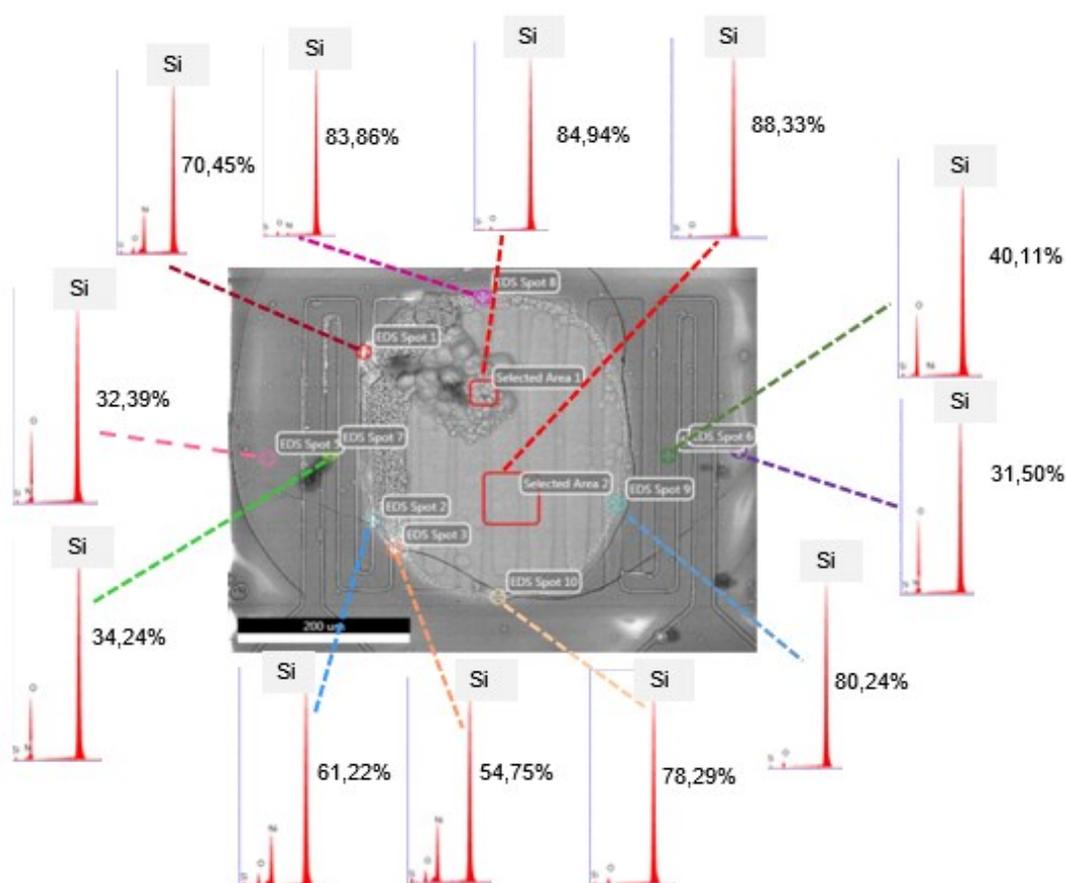


Fig. 6.15 – Resultados de composição química obtidos por EDS, após processo com SiH_4 no microLPCVD.

Para compreender melhor como o filme de silício pode ser obtido utilizando o microaquecedor MEMS três processos de deposição foram realizados objetivando três alcances de temperatura. Imagens ópticas do material obtido para as três temperaturas estudadas são mostradas na figura 6.16. Na Fig. 6.16 (a) é mostrada a deposição a uma temperatura estimada de 1054 °C, realizada para uma tensão aplicada de 3,5V, corrente de 137mA e potência dissipada de 0,48W em um microaquecedor de 200 x 1200 μm^2 . Na Fig. 6.16 (b) é mostrada a deposição para

uma temperatura de 739 °C, obtida para tensão de polarização de 6,0 V, corrente de 215 mA e potência dissipada de 1,29W em um microaquecedor de 400 x 2400 μm^2 . Por fim, na Fig. 6.16 (c) mostra-se a deposição a 639 °C, obtida com tensão aplicada de 2,96V, corrente de 105 mA e potência dissipada de 0,32W em um microaquecedor de 200 x 1200 μm^2 . Observa-se que, na Fig 6.16 (a) e (b) claramente o material depositado na forma elipsoidal na região central do microaquecedor. Por outro lado, nenhuma evidência de formação de material pode ser observada na temperatura de 639 °C, Fig. 6.16 (c), mostrando que neste caso o alcance de temperatura não foi suficiente para promover a decomposição térmica da molécula de SiH_4 , logo a deposição do filme.

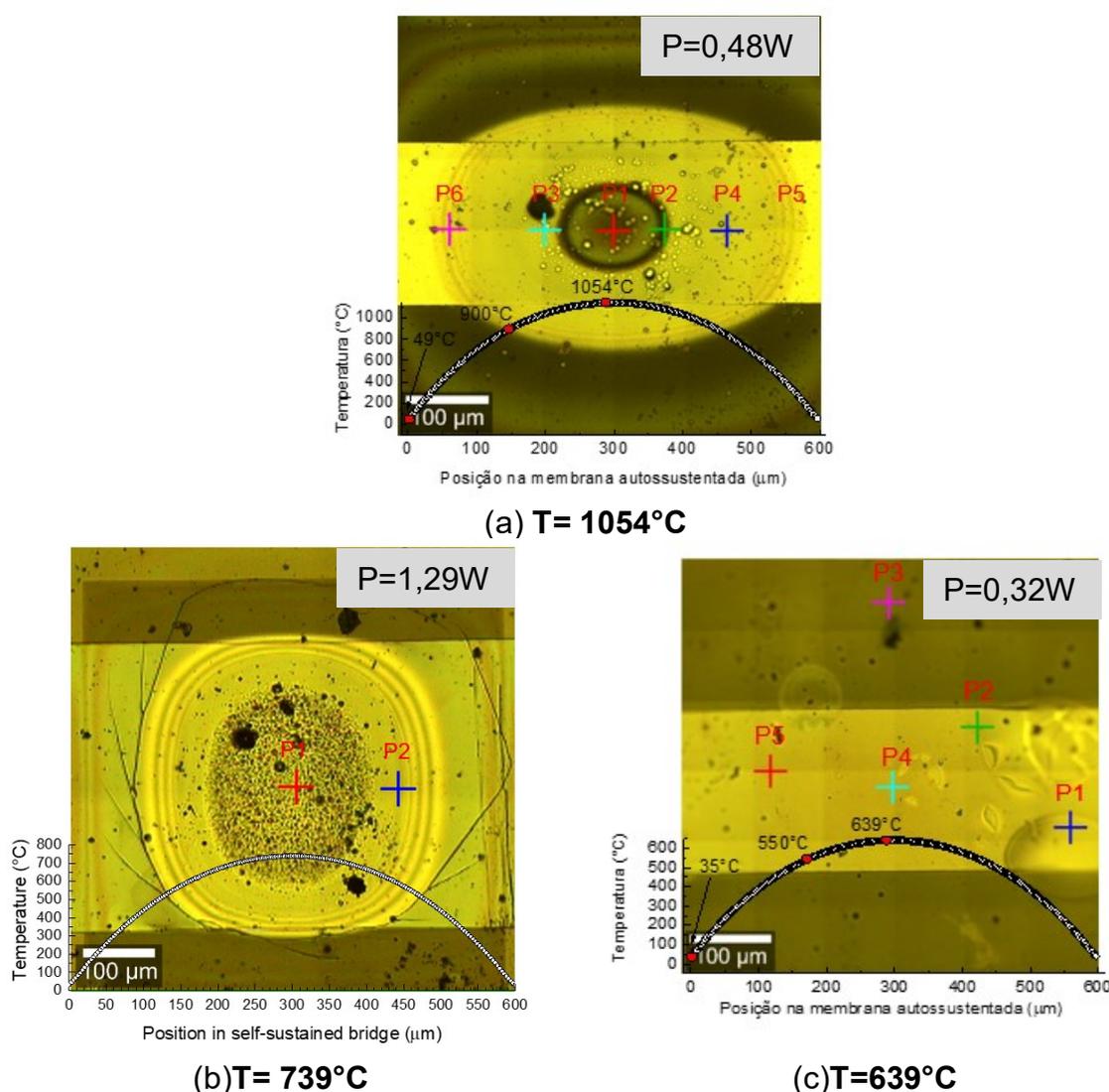
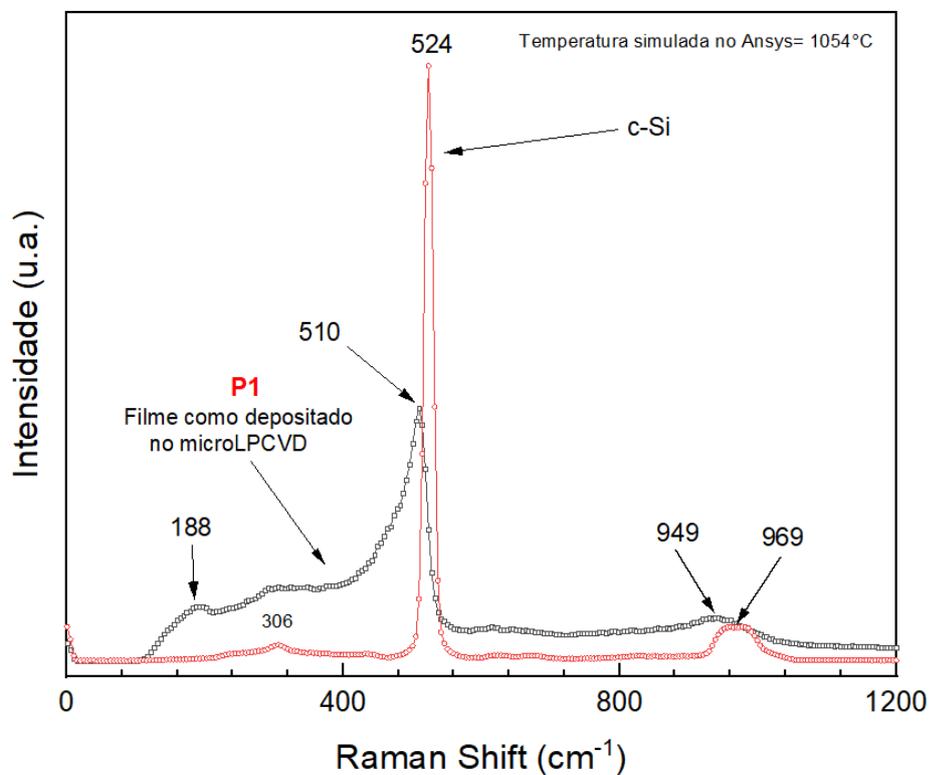
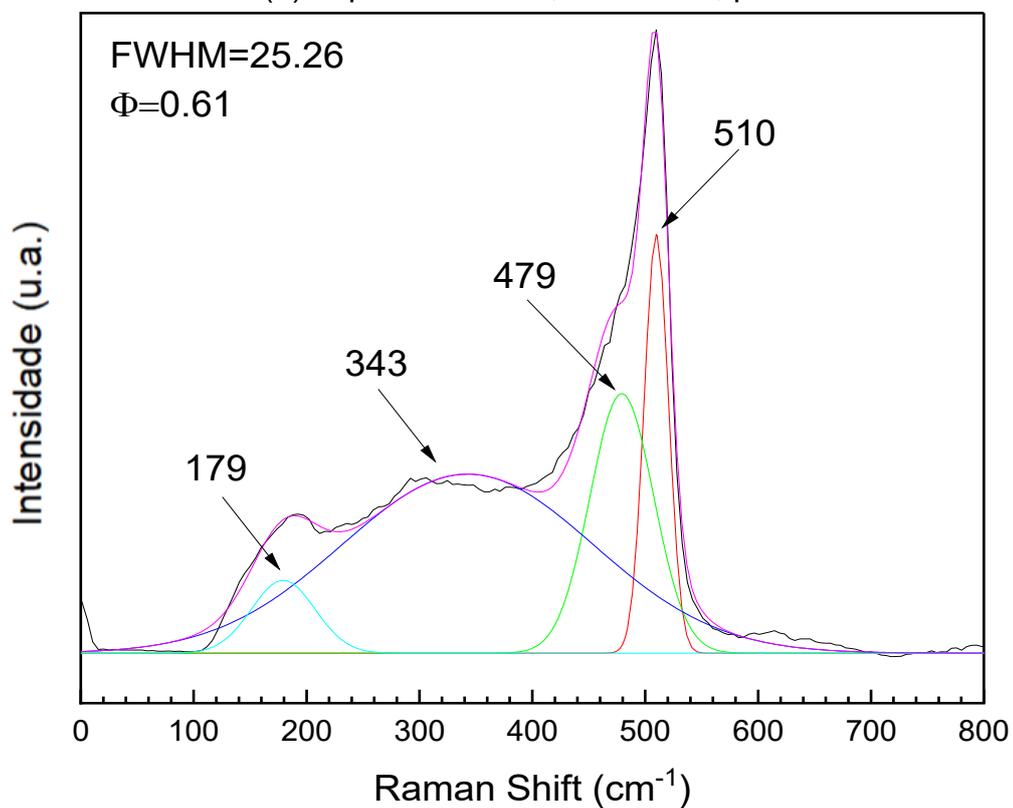


Fig. 6.16 – Imagens ópticas de micro aquecedores após processo de deposição com SiH_4 no reator de LPCVD. Temperaturas na região central das pontes de acordo com simulações no Ansys. (a) $T = 1054^\circ\text{C}$; (b) $T = 739^\circ\text{C}$ e (c) $T = 639^\circ\text{C}$

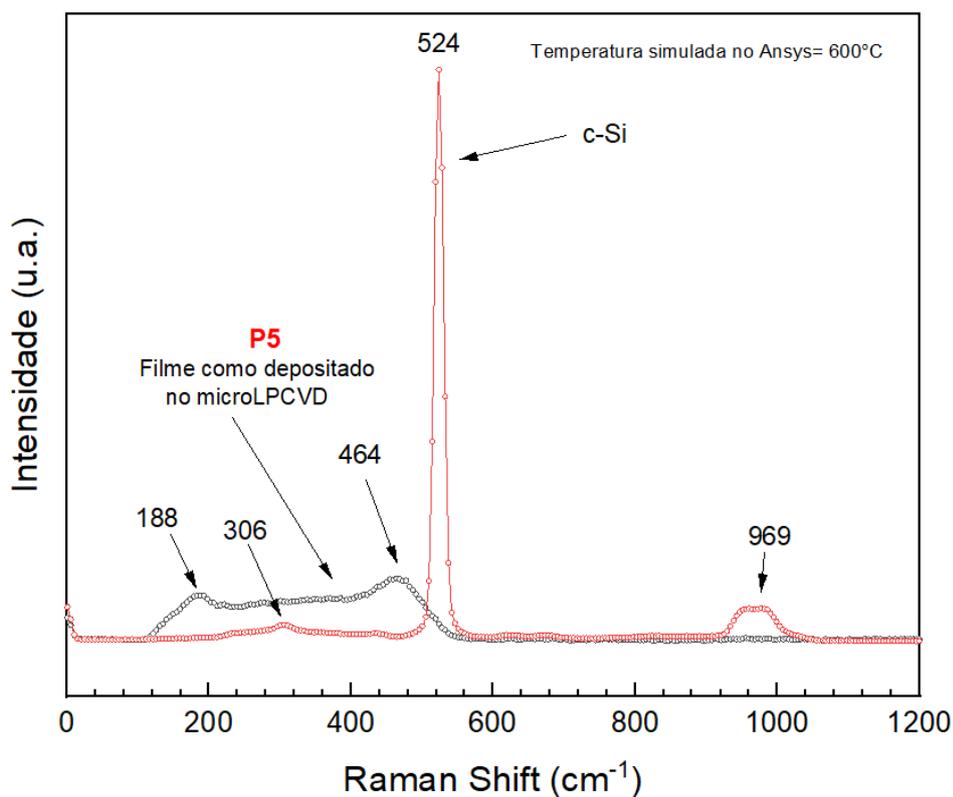
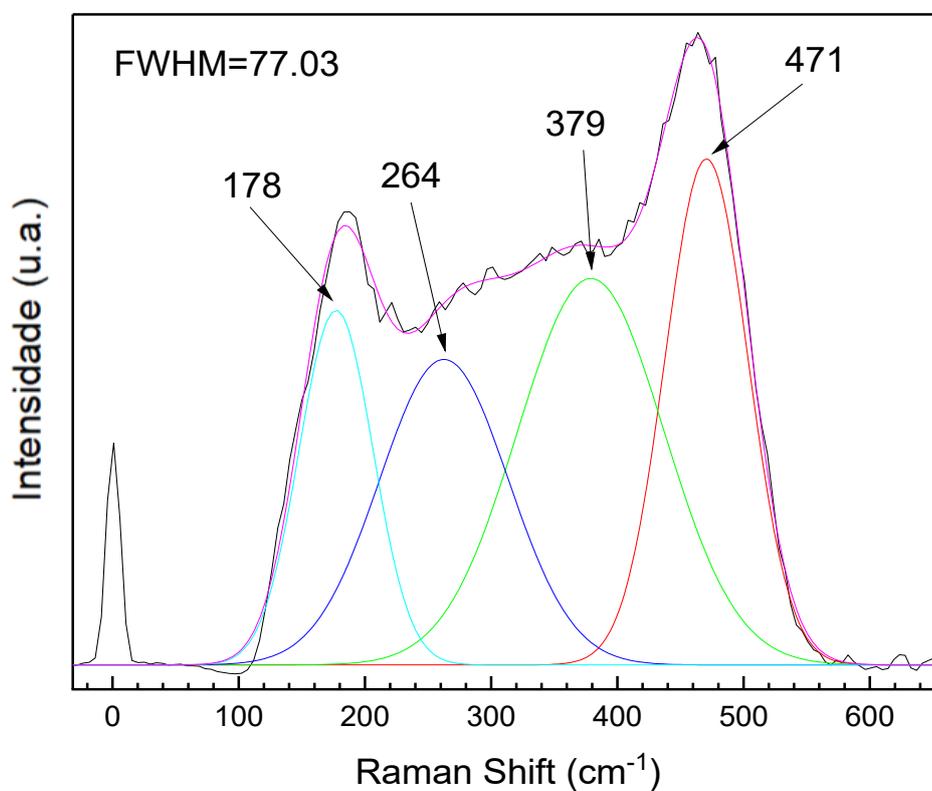
(U= 3,5V e I=137mA)



(a) Espectro Raman, $T=1054^{\circ}\text{C}$, ponto P1



(b) Deconvolução gaussiana espectro Raman ponto P1

(c) espectro Raman, $T=600^{\circ}\text{C}$, ponto P5

(d) Deconvolução gaussiana, espectro Raman ponto P5

Fig. 6.17 – (a) e (c) Espectros Raman para a amostra após o processo no reator microLPCVD, ponto P1 e P5 e (b) e (d) Deconvolução gaussiana dos espectros Raman.

Os resultados da Espectroscopia Raman para o material obtido nas diferentes posições indicadas na figura 6.16 (pontos P1, P2, P3 ...) são mostrados na Fig. 6.17.(a) a (d).

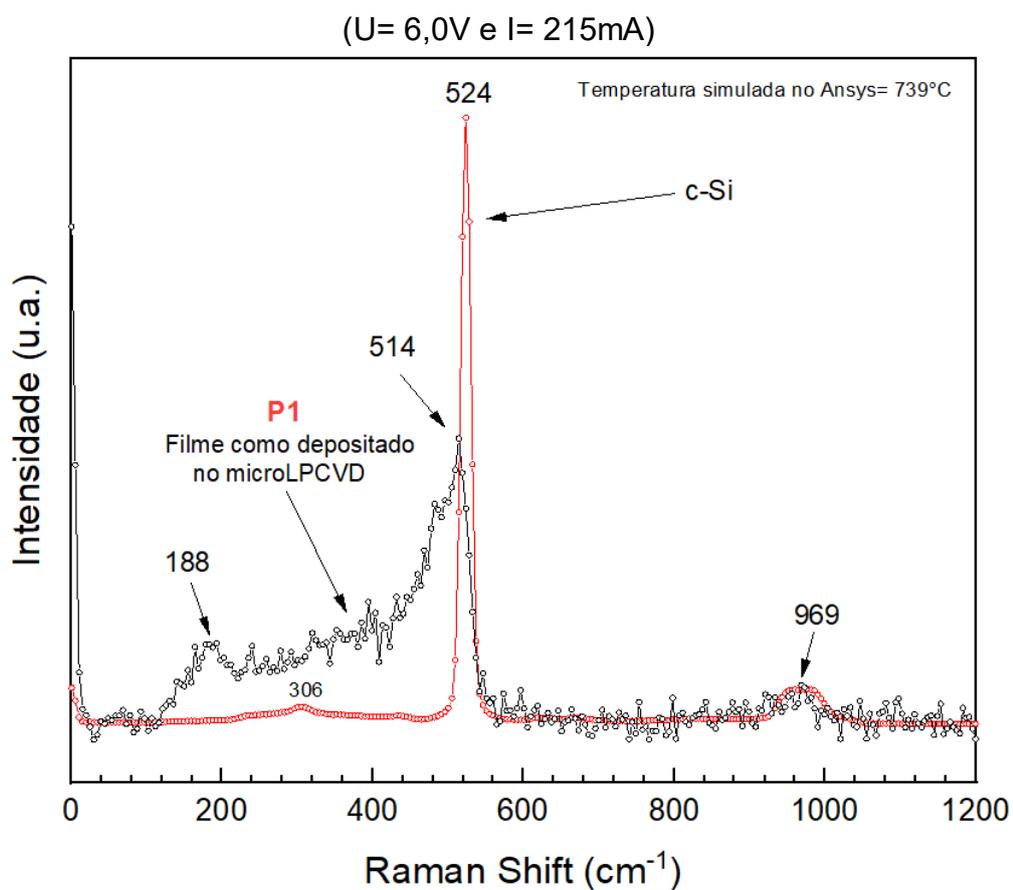
Na Fig 6.17 (a) temos o espectro Raman para o ponto P1 (1054°C). O espectro exibe bandas de absorção típicas de silício microcristalino em 188 cm^{-1} , 306 cm^{-1} , 510 cm^{-1} e 949 cm^{-1} . Sua deconvolução gaussiana – Fig. 6.17 (b), indica mais precisamente que o material depositado é composto pela banda de absorção relacionada ao silício cristalino com pico em 510 cm^{-1} e, também, por bandas de fônons mais largas relacionadas ao silício amorfo no modo: óptica transversal (TO) com um pico em 479 cm^{-1} , óptica longitudinal (LO) com um pico em 343 cm^{-1} e transversal acústico (TA) com um pico em 179 cm^{-1} .

Similarmente, na Fig 6.17(c) temos o espectro Raman para o ponto P5 (600°C). O espectro exibe uma larga banda de absorção com picos em 188 cm^{-1} e 464 cm^{-1} . Sua deconvolução gaussiana – Fig. 6.17 (d), indica mais precisamente que o material depositado é composto pela banda de absorção relacionada ao silício amorfo com bandas de fônons no modo: óptica transversal (TO) com pico em 471 cm^{-1} , óptica longitudinal (LO) em 379 cm^{-1} , acústica longitudinal (LA) com pico em 264 cm^{-1} e transversal acústico (TA) com um pico em 179 cm^{-1} .

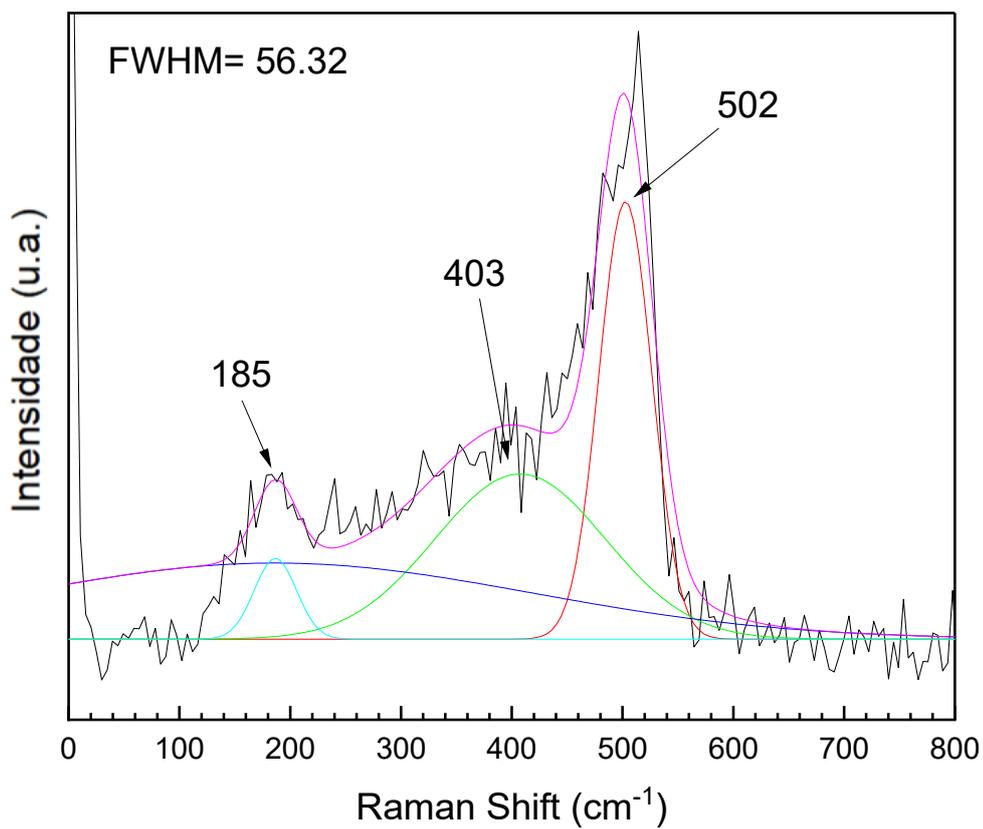
Os resultados apresentados são para um microaquecedor de dimensões de 200 x 1200 μm^2 . Também foram feitas deposições em microaquecedores maiores, com dimensões de 400 x 2400 μm^2 . Seus resultados são os apresentados nas Fig. 6.18 (a) e Fig. 6.18 (c).

Na Fig 6.18 (a) temos o espectro Raman para o ponto P1 (739°C). O espectro exibe bandas de absorção típicas de silício microcristalino em 188 cm^{-1} , 306 cm^{-1} , 514 cm^{-1} e 969 cm^{-1} . Sua deconvolução gaussiana – Fig. 6.18 (b), indica mais precisamente que o material depositado é composto pela banda de absorção relacionada ao silício cristalino com pico em 502 cm^{-1} e, também, por bandas de fônons mais largas relacionadas ao silício amorfo no modo: óptica transversal (TO) com um pico em 403 cm^{-1} e transversal acústico (TA) com um pico em 185 cm^{-1} .

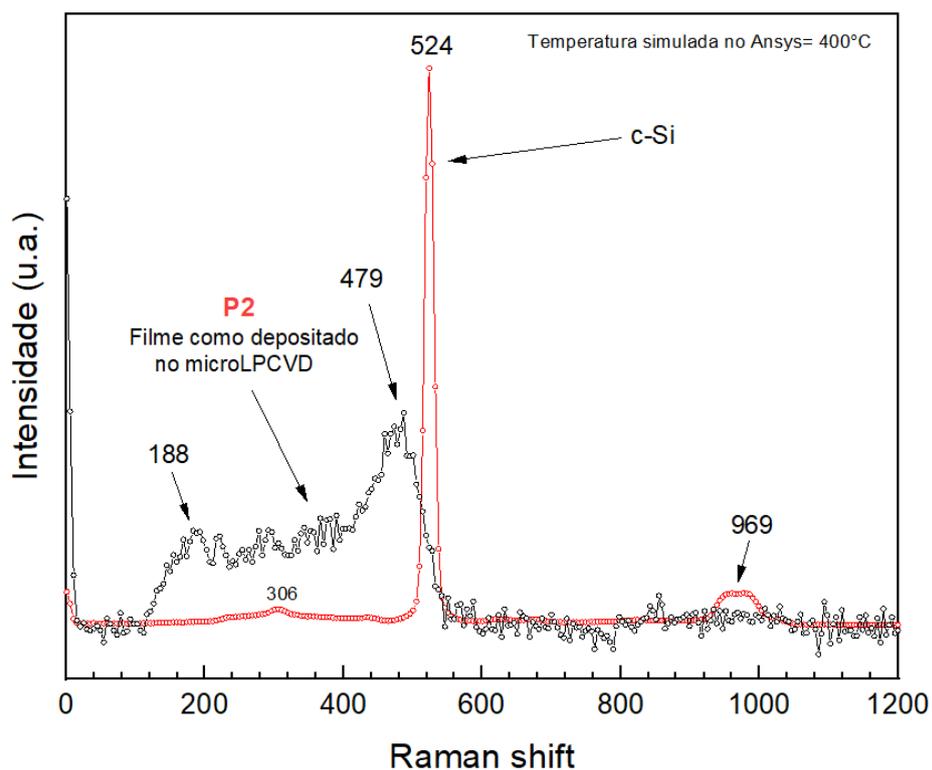
Por outro lado, o espectro Raman em uma região mais fria (ponto P2) apresenta bandas de absorção relacionadas apenas ao silício amorfo.



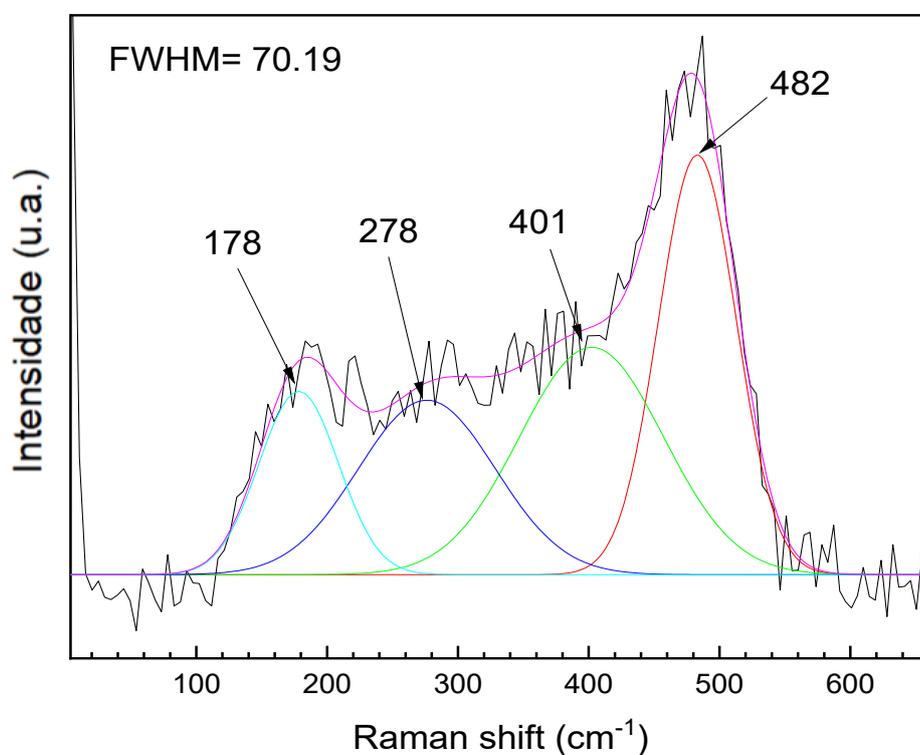
(a) Espectro Raman, ponto P1, T=739°C



(b) Deconvolução gaussiana espectro Raman ponto P1



(c) Espectro Raman, ponto P2, T=400°C



(d) Deconvolução gaussiana espectro Raman ponto P2

Fig. 6.18 – (a) e (c) Espectros Raman para a amostra após o processo com SiH₄ no reator microLPCVD, ponto P1 e P2 e (b) e (d) Deconvolução gaussiana dos espectros Raman.

Na Fig. 6.18 (c), o espectro obtido exibe uma larga banda de absorção com picos em 188 cm^{-1} e 479 cm^{-1} e sua deconvolução gaussiana – Fig. 6.18 (d), indica mais precisamente que o material depositado é composto pela banda de com bandas de fônons no modo: óptica transversal (TO) com pico em 482 cm^{-1} , óptica longitudinal (LO) em 401 cm^{-1} , acústica longitudinal (LA) em 278 cm^{-1} e acústica transversal (TA) a 178 cm^{-1} .

Tabela 6.4 - FWHM e Razão A_{c-Si}/A_{a-Si} em função da temperatura obtida por deconvolução para a amostra, filme de silício, microLPCVD, $T=1054^{\circ}\text{C}$

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	FWHM (cm^{-1})	Razão (A_{c-Si}/A_{a-Si})
1054	25,26	0,61
950	27,21	0,65
820	26,28	0,41
700	76	0
600	77,13	0
533	112	0

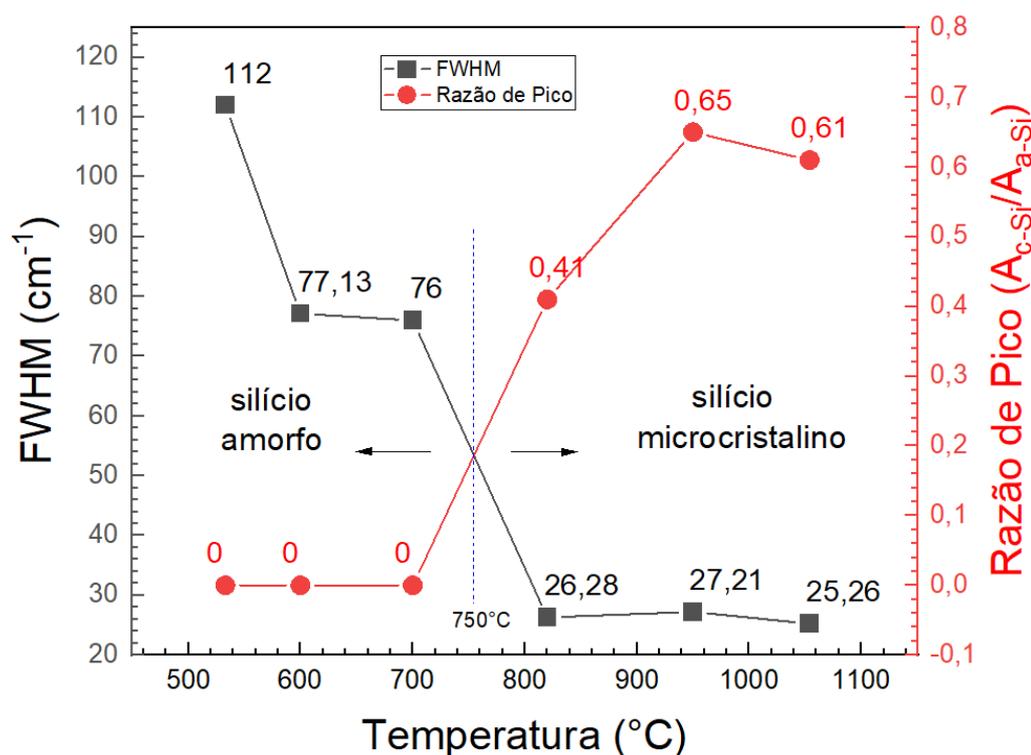


Fig. 6.19 – Largura a meia altura – FWHM em função da temperatura de espectros Raman de filmes de silício depositado em temperatura de até $T=1054^{\circ}\text{C}$.

Esses resultados confirmam que na região central, o material depositado apresenta características que o identifica com o silício microcristalino, enquanto para regiões mais frias (fora do centro do microaquecedor) o material apresenta

características relacionadas ao silício amorfo – Fig. 6.19. Mais pontos de análise foram realizados para compreender como esta formação ocorre ao longo do area de material depositado. Na tabela 6.4 estão os resultados da largura a meia altura (FWHM) e da razão de picos característicos do silício cristalino e amorfo (A_{c-Si}/A_{a-Si}) em função da temperatura, obtidos para a amostra cujo alcance de temperatura foi de $T=1054^{\circ}\text{C}$. Os valores observados indica que a largura a meia altura aumenta a medida que a temperatura na ponte do microaquecedor diminui, fazendo com que a razão de pico também diminua. Graficamente este comportamento é melhor visto na Fig. 6.19. Assim, se percebe que a partir de uma determinada temperatura limite, o material depositado passa a ter um comportamento mais microcristalino do que amorfo, que neste gráfico ocorre para uma temperatura de $T= 750^{\circ}\text{C}$.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV nos permitiu compreender a morfologia do material.

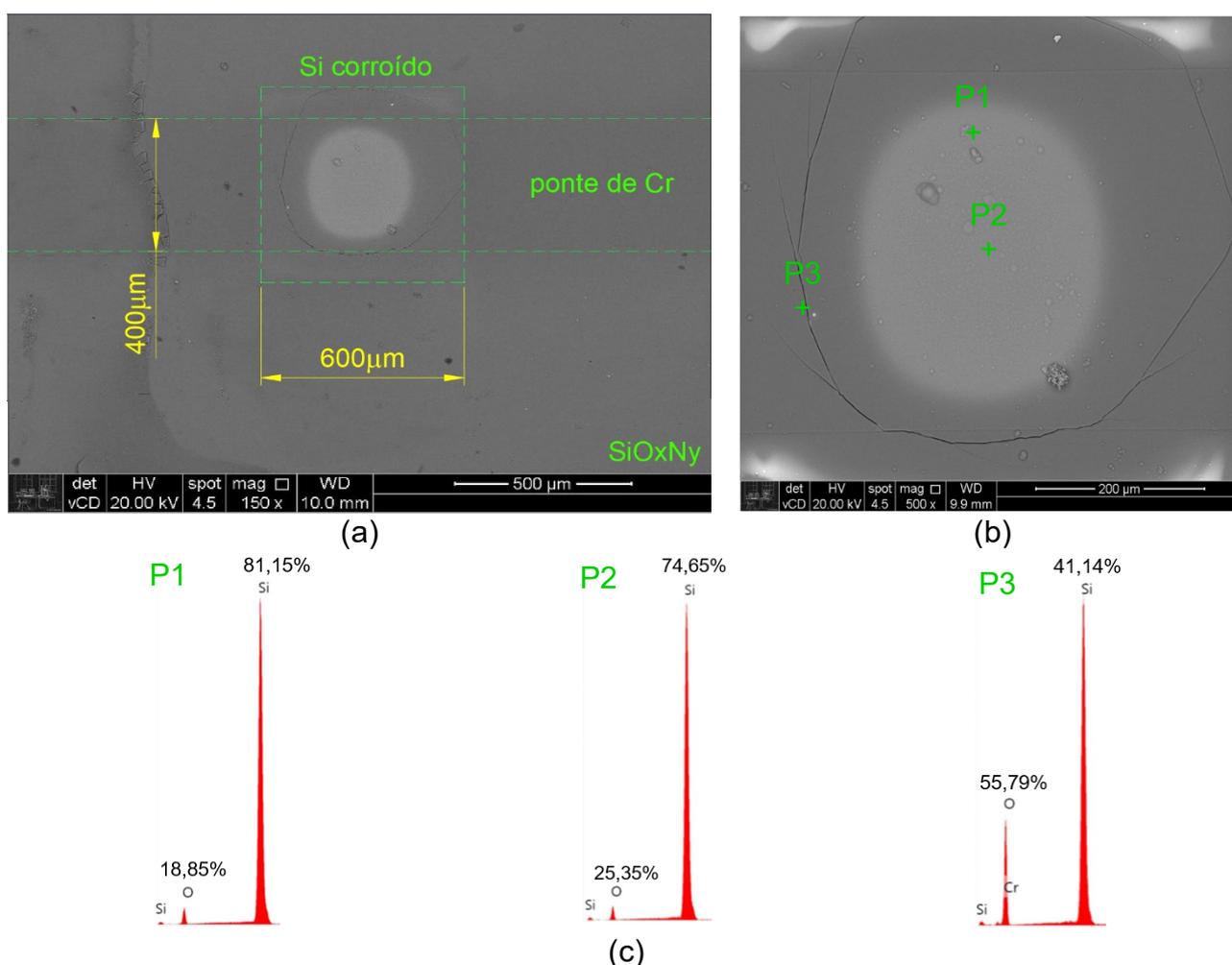
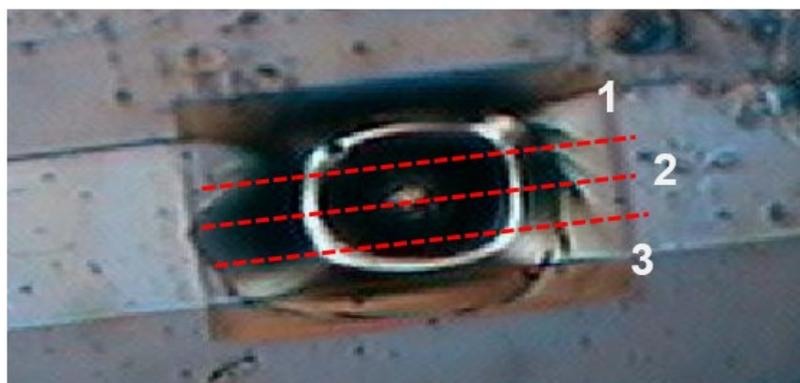
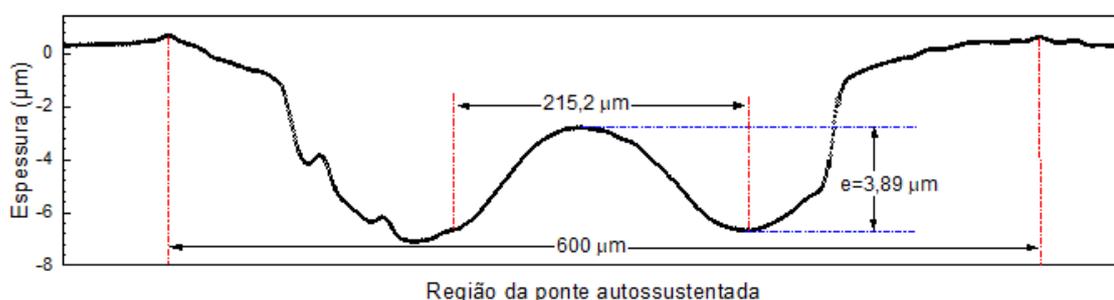


Fig. 6.20 - Imagem MEV (esquerda) e resultados de EDS (direita) obtidos em filme de silício depositado sobre o microaquecedor de $400 \times 2400 \mu\text{m}^2$, a uma temperatura estimada de 739°C .

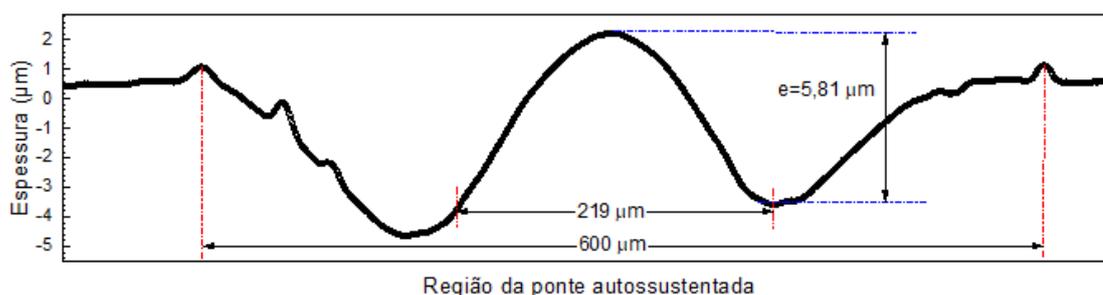
Na Fig. 6.20 (a) na imagem de MEV ve-se a região central do microaquecedor de $400 \times 600 \mu\text{m}^2$ com o filme de Si depositado a uma temperatura estimada em seu centro de 739°C (o cinza claro elíptico da imagem). Para confirmar esta deposição, análises de EDS, Fig 6.20 (b) foram feitas em vários pontos dos quais três são apresentados na imagem da Fig. 6.20 (c). Como podemos ver, esta região é composta essencialmente, por átomos de silício, exibindo concentrações atômica de silício acima de 70%, com baixíssima presença de oxigênio dos filmes de SiO_xN_y que se encontra abaixo desta formação. Fora da parte central do microaquecedor, as concentrações atômicas obtidas são as esperadas para os filmes de SiO_xN_y que compõem a membrana autossustentável.



(c) Posição de medidas de espessura do Si



(a) Medida número 1



(b) Medida número 2

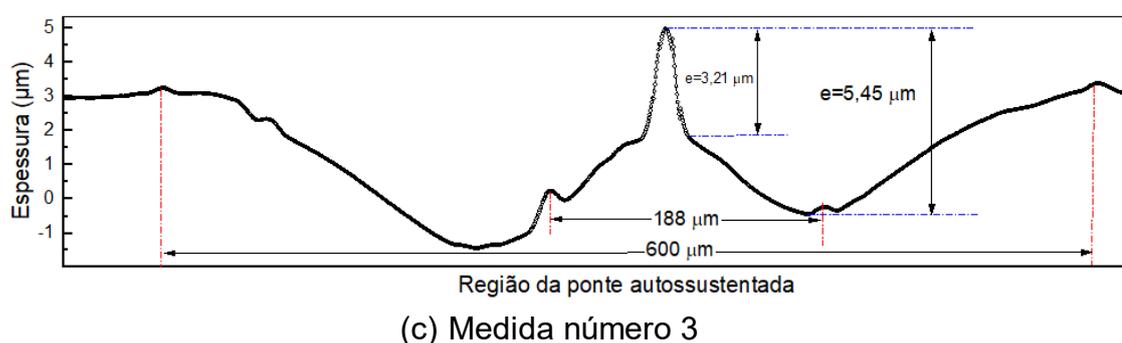


Fig. 6.21 - Medidas de espessura do Si para amostra após o processo com SiH_4 no reator microLPCVD, $T=739^\circ\text{C}$ na região central.

A deposição de material sobre o microaquecedor ficou constatada nos resultados obtidos de medidas da espessura por perfilometria. Estas medidas foram feitas em três regiões ao longo do eixo x da amostra, indicados na Fig. 6.21 (a) pelos números 1, 2 e 3 que resultaram em $3,89\ \mu\text{m}$, $5,81\ \mu\text{m}$ e $2,24\ \mu\text{m}$, respectivamente.

Assim estes valores mostraram que o filme fino depositado não é uniforme ao longo da região depositada e apresentou maior espessura na região na qual simulação Ansys indicou ser mais quente no microaquecedor.

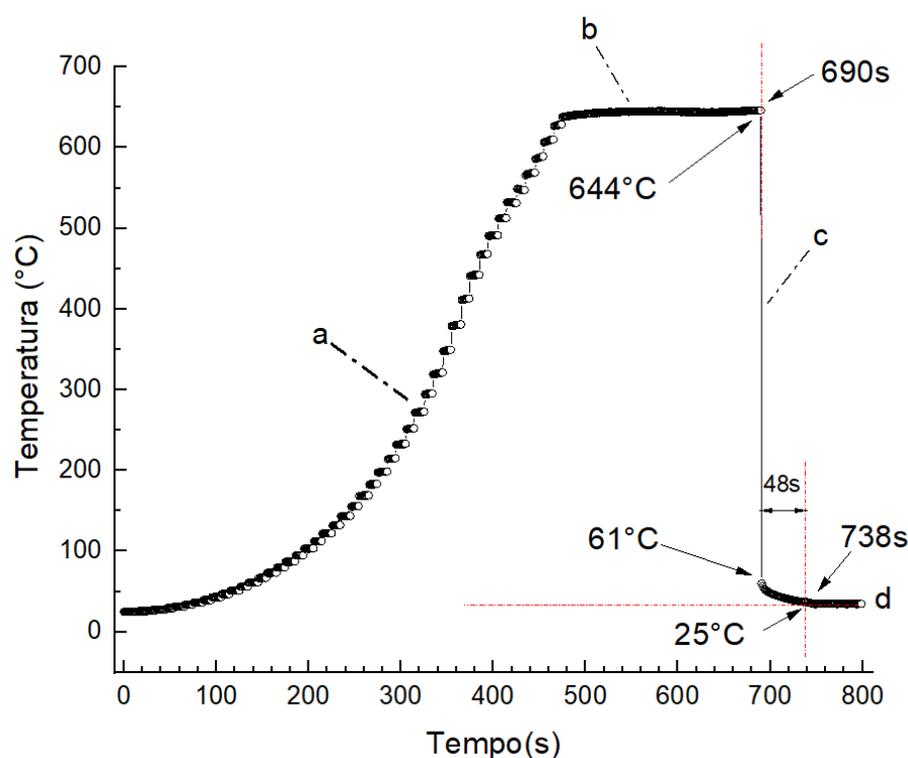


Fig. 6.22- Curva da temperatura pelo tempo de processo no microLPCVD. a) Rampa de aquecimento. b) Patamar de processo c) Microaquecedor sem polarização e d) Tempo de resfriamento até atingir a temperatura ambiente.

Finalmente, algumas medidas de temperatura utilizando o sensor RTD projetado e fabricado no dispositivo *layout 2* foram realizadas e permitiram obter o comportamento térmico na ponte. No experimento realizado, foi possível estabelecer 4 regiões de aquecimento. Em **a**, ve-se a rampa de aquecimento, a qual foi feita em aproximadamente 8 minutos. A ponte foi aquecida até a temperatura de aproximadamente 644°C por 3,5 minutos – região **b**. Ao ser desligada, a temperatura caiu notáveis 583°C instantaneamente – região **c** e, após cerca de 48s atingiu a temperatura ambiente – região **d**, como apresentado na Fig. 6.22.

6.5. Conclusão parcial

A deposição localizada de filmes finos utilizando a técnica de micro LPCVD baseada em um microaquecedor MEMS foi proposta e testada com sucesso na produção de filmes de silício microcristalino para temperaturas na faixa de 739°C a 1054°C. Os resultados mostraram uma forte correlação entre o gradiente de temperatura através dos microaquecedores (obtido por simulação Multifísica em ANSYS) e as propriedades dos filmes de silício obtidos, amorfo e microcristalino. Estes dispositivos se mostraram promissores para obtenção deste material com a grande vantagem o baixo consumo de energia, de 0,48W e 1,67W, o bom confinamento térmico e a rápida resposta térmica em que se atinge a temperatura ambiente, quando cessada a polarização, em menos de 1 minuto (Oliveira, et al. 2022).

7. CONCLUSÕES FINAIS

A proposta nesta tese foi a de fabricar dispositivos microaquecedores utilizando microfabricação em sistemas microeletromecânicos (MEMS) de modo a implementar uma técnica microLPCVD para obtenção de novos materiais, de forma localizada em áreas micrométricas e tendo como diferencial, entre outras características, o controle da temperatura nestes dispositivos. Para isto, a técnica LPCVD foi otimizada permitindo testar com sucesso a produção de filmes de silício microcristalino em temperaturas entre 739°C a 1054°C, utilizando SiH₄ como gás precursor.

Os resultados da caracterização destes filmes depositados mostraram uma correlação muito forte entre a modelagem de temperatura, pelo software ANSYS, e a deposição do filme indicando um processo LPCVD muito bem localizado, ocorrendo apenas nas regiões de altas temperaturas.

Contudo observou-se por meio de medidas de perfilometria que o material depositado não apresenta homogeneidade em todas as regiões depositadas, e isso está diretamente relacionado com o gradiente de temperatura nas regiões autosustentadas dos microaquecedores. Nas regiões mais quentes, a taxa de deposição do material é maior, ao passo que nas regiões mais frias a taxa de deposição é menor. Observamos também que além da espessura do filme depositado ser afetada pela temperatura no microaquecedor, as características deste material depositado também foi influenciada durante o processo. Os resultados de espectroscopia Raman permitiu verificar que em um mesmo processo há deposição de silício amorfo nas regiões mais frias, próximo das bordas da região autosustentada, e de silício microcristalino na região central.

Em concordância com isto, também verificamos as características necessárias de polarização para haver deposição de material. Descobrimos que para menores tensões de polarização, não há deposição de silício na ponte Cr/SiO_xN_y, indicando que a temperatura não atinge os valores necessários para promover a decomposição do gás precursor (SiH₄).

As análises de microscopia eletrônica de varredura - MEV e de espectroscopia por energia dispersiva - EDS, permitiram confirmar a deposição de silício microcristalino com 374 x 295 μm² e concentração de silício de até 81%, sobre um microaquecedor de 400 x 2400 μm².

Nos processos de maior temperatura foi observado que o filme de SiO_xN_y apresenta trincas próximo das bordas da cavidade removida de silício, o que pode estar relacionado ao gradiente de temperatura. De fato, nestes casos a temperatura estimada no centro do microaquecedor foi de 1274°C , enquanto que na borda da região autossustentada foi de 28°C . Logo, em apenas $300\ \mu\text{m}$ de comprimento ocorreu uma variação de 1246°C , o que resulta em um gradiente de temperatura de $4,2^\circ\text{C}/\mu\text{m}$.

Similarmente, para um microaquecedor de menores dimensões, de $200 \times 1200\ \mu\text{m}^2$, a temperatura estimada no centro do microaquecedor foi de 1054°C , enquanto que na borda da região autossustentada foi de aproximadamente 49°C . Neste microaquecedor, em apenas $300\ \mu\text{m}$ de comprimento, ocorreu uma variação de 1005°C , o que representa um gradiente de temperatura de $3,4^\circ\text{C}/\mu\text{m}$.

Em ambos os casos, há uma grande variação de temperatura por micrometro, contudo, como a degradação do filme de SiO_xN_y ocorreu apenas na ponte de cromo mais larga ($400 \times 2400\ \mu\text{m}^2$), concluímos que isto se deveu a proximidade desta ponte com a borda de corrosão de silício – cuja distância é de apenas $100\ \mu\text{m}$ e, portanto, ao alto gradiente térmico existente.

Também verificou ser possível depositar filmes de carbono, conseguindo produzir com sucesso carbono amorfo para temperaturas na faixa de 510°C a 628°C .

Os resultados de espectroscopia Raman mostraram o crescimento de material a base de carbono, o que é evidenciado pelos modos vibracionais em $1000\ \text{cm}^{-1}$ e $1800\ \text{cm}^{-1}$, relacionadas a bandas D e G. Para uma potência de apenas de $0,34\text{W}$ (microaquecedor *layout 1*) e de $0,67\text{W}$ (microaquecedor *layout 2*), obteve-se carbono amorfo. Em ambos os processos, notou-se o bom confinamento térmico e uma rápida resposta térmica.

Logo, os microaquecedores obtidos neste trabalho apresentam-se promissores para aplicações que requeiram altas temperaturas como a aplicada neste estudo, para obtenção de materiais e/ou novos materiais, cujos estudos na literatura se encontra pouco explorado. As características observadas, como baixo consumo de energia, rápida resposta térmica, bom confinamento térmico e boa estabilidade mecânica, indicaram bons dispositivos. Nesse sentido, estudos que permitam reduzir o tempo de fabricação, sobretudo o tempo de corrosão serão necessários para diminuir a exposição do dispositivo a ambiente agressivo como o

da corrosão em KOH. Com relação ao *layout*, nova geometria permitirá obter maior alcance de temperatura de modo que o dispositivo seja otimizado, e nos processos de deposição, se consiga depositar materiais com maior área e uniformidade na espessura do filme.

Etapas de processo podem ser otimizadas de modo a tornar a fabricação mais rápida e menos dispendiosa.

Com relação a obtenção de grafeno se fará necessário a implementação de uma pesquisa sistemática para obter o material com qualidade e aplica-lo no desenvolvimento de novos dispositivos, como transistores GMOS (Transistor Metal Óxido Semicondutor a base de Grafeno).

Finalmente, as pesquisas realizadas nesta tese resultaram em artigos apresentados em congressos científicos, como o da SBMicro (Sociedade Brasileira de Microeletrônica) edições de 2019, 2020 e 2022, que resultaram em publicação no *IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers)* e na revista *Journal of Integrated Circuits and Systems*, listados a seguir:

Oliveira, R. A. R., Purificação, D. D., Pereyra, I., & Carreño, M. N. P. (2022, August). Characterization of silicon thin films obtained by MicroHeater MEMS based-microLPCVD technique. In *2022 36th Symposium on Microelectronics Technology (SBMICRO)* (pp. 1-4). IEEE.

Oliveira, R. A., Carreño, M. N., & Pereyra, I. (2020). Validation of MEMS Based New MicroLPCVD Technique for Thin Films Deposition. *Journal of Integrated Circuits and Systems*, 15(2), 1-5.

Oliveira, R. A. R., Pereyra, I., & Carreño, M. N. P. (2019, August). Development of MEMS based microCVD technique for new materials thin films deposition. In *2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)* (pp. 1-4). IEEE.

REFERÊNCIAS

- A.Scorzoni, et al. "Design and experimental characterization of thin film heaters on glass substrate for Lab-on-Chip applications." *Sensors and Actuators*, 15 de 06 de 2015: 203 - 210.
- A.T., Lopes, e M.N.P. Carreño. "Membranes of SiOxNy with 3D topography formed by PECVD for MEMS applications." *Journal of No-Crystalline Solids*, 2004: 788-792.
- Ahmed, Mawahib Gafare, J.O. Dennis, M.H. Md Khir, e Almur A.S. Rabih. "Characterization of Micro-heater and Temperature Sensor in Micro-eletromechanical System Device for Gas Detection." *IEEE*, August de 2018.
- "AIXTRON." *AIXTRON*. 22 de 02 de 2021. https://www.aixtron.com/innovation/technologien/How_MOCVD_works.pdf (acesso em 2021).
- Alayo, Marco Isaias. *Estudo e Otimização das Propriedades Estruturais, ópticas e elétricas de películas de SiOxNy depositados por PECVD para aplicações em dispositivos MOS, Microestruturas e guias de onda*. Tese de doutorado defendida em 13/12/2000, São Paulo: EPUSP, 2000.
- Bhattacharyya, P. "Technological Journey Towards Reliable Microheater Development for MEMS Gas Sensors: A Review." *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2014: 589 - 599.
- Bramson, Mikael A. *Infrared Radiation*. Moscow: Springer Science Business media, LCC, 1968.
- Carreno, M.N.P., M.I.Alayo, I.Pereira, e A.T.Lopes. "PECVD-SiOxNy films for large area self-sustained grids applications." *Sensors and Actuators A100*, 2002: 295 - 300.
- Chung, Gwiy-Sang. "Fabrication and characterization of micro-heaters with low-power consumption using SOI membrane and trench structures." *Sensor and Actuators A* (Elsevier) 112 (2004): 55 - 60.
- Chung, J. Shim and G. "Fabrication and characteristics of Pt/ZnO NO sensor integrated SiC micro heater." *SENSORS*, 2010: 350 - 353.

- Criado, Denise P. de Souza. *Estudo da Morfologia e estrutura de filmes finos de oxinitreto de silício (SiOxNy) obtidos pela técnica de PECVD*. Tese de Doutorado defendida em 31/07/2007, São Paulo: EPUSP, 2007.
- D. J. Feria, Marcelo N.P. Carreno, Ricardo Rangel, Inés Pereyra. "Graphene Trails on PECVD Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Films SiC-a: H by Laser Writing at Room Temperature." *Journal of Integrated Circuits and Systems*, 2020: 1-4.
- Daniel Nieto, Peter McGlynn, Mariá de la Fuente, Rafael Lopez-Lopez, e Gerard M. O'Connor. "Laser microfabrication of a microheater chip for cell culture outside a cell incubator." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 01 de 06 de 2017: 263 - 269.
- Ember, K. J., Hoeve, M. A., McAughtrie, S. L., Bergholt, M. S., Dwyer, B. J., Stevens, M. M., ... & Campbell, C. J. (2017). "Raman spectroscopy and regenerative medicine: a review." *NPJ Regenerative medicine*, 2017: 10.
- Everett Charles Technologies. 2018. <https://ect-cpg.com/spring-probes> (acesso em 2022).
- Faria, D.L.A., M.C. Afonso, e H.G.M. Edwards. "Espectroscopia Raman: Uma nova luz no estudo de bens culturais." *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, 2002: São Paulo, 12, pp 249 - 267.
- Feria, Deissy, Diego Lopes, Marcelo Carreno, e Ines Pereyra. "Few-layer large area graphene samples grown by CVD aiming application in electrochemical sensing devices." *IEEE Xplore digital Library*, 29 de Outubro de 2018.
- FLIR. 2022. <https://www.flir.com.br/browse/professional-tools/infrared-guided-measurement/> (acesso em 2022).
- Garnica, Deissy Johanna Feria. *Síntese e Caracterização de Grafeno por CVD Catalítico em filmes finos*. São Paulo: Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2017.
- Geim, A. K., e K.S. Novoselov. "The Rise of Graphene." *Nature*, 2007: 183 - 191.
- Gozeloto, Marcelo, Trava-Airoldi Vladimir J., Evaldo J. Corat, e João Roberto Moro. "Brocas Anelares de Diamante CVD - Aplicação para perfuração de vidro Boro-Silicato - Análise dos resultados." *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 2002, números 1 e 2 ed.

- Hatalis, Apostolos T. Voutsas and Miltiadis K. "Structure of As-Deposited LPCVD Silicon Films at Low Deposition Temperatures and Pressures." *Journal of The Electrochemical Society*, 1992: 139, 2659.
- Ho, T. K. Chu e C. Y. *Electrical Resistivity of Chromium, Cobalt, Iron and Nickel Thermophysical and Electronic Properties*. Washington : CENTER FOR INFORMATION AND NUMERICAL DATA ANALYSIS AND SYNTHESIS - CINDAS, 1982.
- Jeroish, Z.E., K.S. Bhuvaneshwari, F. Samsuri, e V. Narayanamurthy. "Microheater: material, design, fabrication, temperature control, and applications — a role in COVID-19." *Biomedical Microdevices*, 2022: 24:3.
- Joy, Steffy, e Jobin K. Antony. "Design and Simulation of a Micro Hotplate using COMSOL Multiphysics for MEMS Based Gas Sensor." *IEEEExplore*, 17 de 03 de 2016.
- Kang, Jun-gu, et al. "Temperature control of micro heater using Pt thin film temperature sensor embedded in micro gas sensor." *Micro and Nano Systems Letters*, 2017: 5:26.
- Kaushal, Saket, e Bijoy Krishna Das. "Modeling and experimental investigation of an integrated optical microheater in silicon-on-insulator." *Applied Optics*, 2016: 2837-2842.
- Kroto, Harry, J.R. Heath, S.C.O'Brien, Richard E. Smalley, e Richard Curl. "C60: Buckminsterfullerene." *Nature*, 1985: Vol 318.
- Laborglas. 19 de junho de 2019.
<https://www.laborglas.com.br/produtos/tubos/schott-vidro-borosilicato>.
- Li, Xingchen, Yiyong Huang, Xiaoqian Chen, Xiangming Xu, e Dingbang Xiao. "Electro-thermal analysis of an Al–Ti multilayer thin film microheater for MEMS thruster application." *Microsystem Technologies*, 2018: 2409 - 2417.
- Lopes, Alexandre Tavares. *Microfabricação a base de materiais crescidos por PECVD*. Mestrado defendido em 16/12/2002, São Paulo: EPUSP, 2002.
- Lopes, Diego E. *Síntese e caracterização de nanotubos de carbono mediante as técnicas de CVD e PECVD*. Tese de doutorado defendida em 31/08/2016, São Paulo: EPUSP, 2016.

- Lovecchio, Nicola, Giulia Petrucci, Domenico Caputo, e Augusto Nascetti. "Thermal control system based on thin film heaters and amorphous silicon diodes." *IEEE*, 13 de 08 de 2015.
- Moore, Walter John. *Físico Química*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1976.
- Oliveira, R.A.R., D.D. Purificação, I.Pereyra Carreno, e M.N.P. "Characterization of silicon thin films obtained by microheater MEMS based-microLPCVD technique." *IEEE*, 2022.
- Pierson, Hugh O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD)*. Vol. 2nd ed. New York: Noyes Publications, 1999.
- Quimis*. 19 de junho de 2019. <http://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/banho-ultratermostatico-microprocessado-com-circulador>.
- Ravindra, N.M., et al. "Emissivity Measurements and Modeling of Silicon-Related Materials: An Overview." *International Journal of thermophysics*, 2001: Vol. 22 N°5.
- Redher, G., M.N.P. Carreño, e M.I. Alayo. "Integration of optical waveguides with micro-incandescent light." *Journal of Non-Crystalline solids* (Tese de Doutorado, EPUSP), 2008: 354, pp 2538 - 2543.
- Redher, Gustavo Pamplona. *Propriedades Termo-Mecânicas de Filmes Finos de a:SiC:H e SiOxNy e Desenvolvimento de MEMS*. São Paulo: EPUSP, 2008.
- Ruiqi, Lim, Jayakrishnan Chandrapan, Kripesh Vaidyanathan, e Shwe Sin Win. "ieeexplore." *ieeexplore*. 03 de 06 de 2011. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5898679> (acesso em 19 de 10 de 2022).
- Shen, C., V R S S Mokkalapati, H T M Pham, e P M Sarro. "Micromachined nanofiltration modules for lab-on-chip applications." *J. Micromech. Microeng.*, 2012.
- Shin, Jonam Cho and Gunchul. "Fabrication of a Flexible, Wireless Micro-Heater on Elastomer for Wearable Gas Sensor Applications." *Polymers*, 2022: 14,1557.
- Singh, Gurjinder. *Steady state and transient analysis of thermoelectric devices using finite element metho*. Rochester: Rochester Institute of Technology, 2003.
- Singh, Gurjinder. *Steady state and transient analysis of thermoelectric devices using finite element method*. Tese, Rochester Institute of Technology, 2003.

- Spruit, Ronald G., J. Tijn van Omme, Murali K. Ghatkesar, e and H. Hugo Pérez Garza. "A Review on Development and Optimization of Microheaters for High-Temperature In Situ Studies." *JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS*, 2017: 1165 - 1182.
- Srikanth, Sangam, et al. "Droplet-based lab-on-chip platform integrated whit laser ablated graphene heaters to synthesize gold nanoparticles for eletrochemical sensing and fuel cell aplications." *Nature scientific reports*, 07 de 05 de 2021, 11 ed.: 11, (9750).
- Torres-silva, H., e J.I.López-Bonilla. "Aspectos quirales del grafeno." *Revista Chilena de ingeniería*, 2011: vol 19, N° 1, pp67-75.
- Voutsas, A.T., M.K. Hatalis, e J. Boyce and A. Chiang. " Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics*, 1995: pp. 78, 6999 - 7006. .
- Wang, Yan, Daniel C. Alsmeyer, e Richard L. McCreery. "Ramam Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra." *Chemical Materials* 2 (1990): 557 - 563.
- Yong Wanga, Qian Zhanga, Ran Tao, Dongyang Chena, Jin Xiea, Hamdi Torund. "A rapid and controllable acoustothermal microheater using thin film." *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021.
- Yu, Q., S. Siriponglert, L. Hao, Y.P. Chen, e S. Pei. " Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators." *Appl. Phys. Letter*, 2008: 93:113103.
- Zhou, Ausitn VanHorn & Wenchao. "Design and optimization of a high temperature microheater for inkjet deposition." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016: 3101 - 3111.
- Zhou, Q, e L Lin. "Micro Chemical Vapor Deposition System: Design and Verification." *IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. Sorrento, Italy: IEEE, 2009.