

PROPOSTA DE PROJETO DE UM SISTEMA AUTOMATIZA
DO PARA ANÁLISE DE GASES RESIDUAIS POR ESPEC
TROMETRIA DE MASSA (E.M.)

NIELS FONTES LIMA

MARIA LÚCIA PEREIRA DA SILVA

CLÁUDIO FRAENKEL

LABORATÓRIO DE SUBSISTEMAS INTEGRÁVEIS
(L.S.I. - D.E.E. - E.P.U.S.P.)

C. Postal 8174 - São Paulo - SP.

Apresentamos e discutimos dados obtidos com
nosso espectrômetro (quadrupolo, Edwards EQ-50) que
mostram padrões de quebra inconstantes e diferentes
dos fornecidos pelo fabricante. Sugere-se procedimen
tos visando o conhecimento preciso e a reproduzibili
dade destas características. São levantados aspectos
químicos do sistema de vácuo relacionados com a compo
sição residual e reações que ocorrem no sistema, nota
damente no espectrômetro.

Discute-se dois tipos de algoritmo para o
cálculo das pressões parciais dos componentes, a) ma
triz gases X picos e b) subtrações sucessivas sobre o
espectro obtido dos picos atribuídos a cada espécie.
Mostra-se um algoritmo que determina a pressão parcial
de alguns gases mais comuns baseado no método b). Dis
cute-se o uso de um computador para a resolução do al
goritmo e questões ligadas ao controle do espectrôme
tro pelo computador para análises em tempo real.

É feita uma proposta de desenvolvimento do
projeto de um sistema baseado em microcomputador para
análise em tempo real, a ser implementada a nível de
hardware (sist.de aquisição de dados e controle) e de
software (ligado basicamente aos aspectos químicos do
sistema de vácuo e ao comportamento do espectrometro.)

Análises de Gases, EM.

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa (E.M) é ferramenta importante no controle de condições de trabalho e de operação em processos aplicados à microeletrônica. O controle das condições de trabalho abrange fundamentalmente a análise de gases residuais em sistemas de alto-vácuo e a possibilidade de realizar-se uma caracterização dos gases empregados nos processos. A concentração de reagentes em processos (bombardeamento iônico, corrosão por plasma) também pode ser controlada por sistemas que utilizam a E.M. como instrumento de controle [1].

O Laboratório de Subsistemas Intergráveis (L.S.I.) está empenhado no desenvolvimento de processos e tecnologias aplicáveis à fabricação de circuitos integrados em larga e em escala muito ampla (I.L.E. e I.E.M.A.) e para tanto mantém em operação, entre outras atividades, um sistema de bombardeamento iônico a duplo cátodo especialmente desenvolvido pela Edwards High - Vacuum Inc. (Inglaterra) a partir do seu modelo de linha E-610.

Agregado ao sistema descrito acima existe um E.M. de fabricação da Edwards, modelo EQ-50, tipo quadrupolo (fig.1), que cobre o intervalo de 1 a 50 u.m.a. e tem sensibilidade máxima de 5×10^{-12} mbar de pressão equivalente de N_2 e sobre o qual está sendo desenvolvido o trabalho em questão.

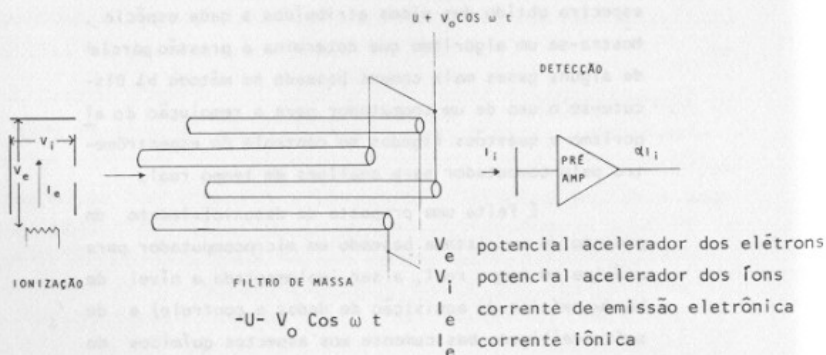


FIG.1: DIAGRAMA DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA αI_i sinal correspondente à corrente iônica

U , Potenciais contínuo e de R.F.
 $V_0 \cos \omega t$ Aplicados ao quadrupolo.

Uma característica importante do nosso sistema de bombeamento iônico é a utilização de uma bomba criogênica com velocidade de bombeamento em torno de 1.200 l/s para N_2 [2] para uma câmara de aproximadamente 120 l apresentando uma pressão última típica de 5×10^{-7} mbar.

2. INVESTIGAÇÃO SOBRE O DESEMPENHO DO EQ-50

Foi realizada uma investigação sobre o desempenho do E.M. com os objetivos de confirmação dos padrões de quebra fornecidos pelo fabricante, de determinação da composição típica do sistema e das alterações introduzidas nos dados obtidos por influência do E.M.

Na discussão abaixo foram utilizados os dados obtidos em 37 espectros tomados ao longo de 8 meses, durante a fase de caracterização do equipamento, havendo sido realizada no período uma única calibração para a consistência das indicações de pressão para diferentes emissões do filamento.

2.1. - Padrões de quebra

Na investigação sobre o comportamento dos padrões de quebra foi utilizado um padrão representativo para cada um dos fenômenos responsáveis pela sua ocorrência (tabela 1). A

TABELA 1

Comparação dos Padrões de Quebra experimentais com os Padrões esperados.

ESPÉCIES	FENÔMENO	PICOS	CORREÇÃO DEVIDO A OUTRAS ESPÉCIES	RAZÃO ESPERADA	RAZÃO EXPERIMENTAL	Nº DE ESPECTROS*	MÉDIA DAS INCERTEZAS
HC^+/H_2O^+	DISSOCIAÇÃO	17/18	NÃO TEM	25/100 [2]	(19±6)/100	32	1,7/100
Ar^{++}/Ar^+	MÚLTIPLA IONIZAÇÃO	20/40	0,3% do pico 18 (H_2O^{18}) no pico 20	34/100 [3]	(11±13)/100	18	1,5/100
HCZ^{37}/HCZ^{35}	ISOTOPIA	38/36	0,34% do pico 40 (H_2O^{18}) no pico 20 0,063% do pico 40 (Ar^{38}) no pico 38.	32/100 [5]	(35±5)/100	10	4,3/100

*Dos 37 espectros tomados somente foram considerados aqueles que apresentam dados experimentais confiáveis para cada caso analisado.

escolha de cada padrão representativo foi feita levando-se em consideração a simplicidade e a precisão na interpretação dos espectros.

Analisando a tabela 1 observamos o seguinte para ca da fenômeno envolvido.

- a) Dissociação - desvio padrão (30%) é bastante elevado e muito maior (3,5x) do que a média das incertezas, demonstrando que a relação entre os picos 17 e 18 apresenta uma flutuação muito grande. Em duas séries de espectros foi observado que a relação entre os picos se manteve bastante constante. Isto pode significar que o potencial acelerador dos elétrons (V_e) tenha se mantido constante nestes períodos, com diferentes valores em cada um deles. A grande flutuação observada nos espectros restantes pode ser atribuída, além de à flutuação de V_e , a reações entre os fragmentos de dissociação na mistura.^[6]
- b) Múltipla ionização - neste caso observamos um desvio padrão exageradamente alto (100%) e totalmente inconsistente com a precisão experimental (média das incertezas). Também, a razão experimental está muito abaixo da razão esperada. Os resultados indicaram^[6] a existência de outra espécie no pico 20 (HF^+) nos espectros que apresentaram maior relação entre picos. Esta correção não foi efetuada pela dificuldade de avaliação da concentração de HF , portanto a razão experimental calculada ($11 \pm 13\%$) deve ser maior do que a real.
- c) Isotopia - a relação entre os picos 38/36 foi bastante estável, mantendo-se sempre em torno do valor esperado. Nota-se que a média das incertezas (4,3) é próxima do desvio padrão (5), mostrando a convergência dos valores obtidos. O menor número de espectros considerados deve-se principalmente ao abandono de 12 espectros que embora apresentem razões coerentes com a razão esperada, tem uma imprecisão experimental igual ou maior que 50%. A concordância das razões experimentais com a razão esperada era prevista devido a este fenômeno não sofrer nenhuma influência dos processos envolvidos na E.M.

2.2 - Composição Típica do Gás Residual

Todos os espectros foram tomados de forma tal que o nível mínimo detectável corresponde aproximadamente a 1% da intensidade do maior pico. Foram detectadas em todos os espectros os picos 15 a 18, 26 a 32, 36 e 38 a 44. O pico 18 foi dominante em todos os espectros, seguido pelo pico 28 (tipicamente 3 a 10 vezes menor) exceto nos casos em que houve vazamentos de ar ou de argônio.

Os picos registrados foram considerados^[6] como originados de H_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , Ar, HCl , HF, Ne, Acetona, Álcool Isopropílico, Hidrocarbonetos (C_xH_y) e Compostos Orgânicos Oxigenados ($C_xH_yO_z$).

Durante a tentativa de análise quantitativa da composição do gás residual observou-se que as intensidades dos picos que representam os fragmentos de dissociação dos compostos orgânicos eram maiores do que seria esperado pelos padrões de quebra das possíveis moléculas-mãe (solventes, principalmente). Como os padrões de quebra devido à dissociação e múltipla ionização nas condições experimentais foram menores do que o esperado (veja Item 2.1.), podemos atribuir esta discrepância a reações dentro do sistema de vácuo (formação e / ou fracionamento de moléculas complexas).

2.3 - Alterações introduzidas por influência do E.M.

A composição do gás residual no corpo do E.M. é alterada pela variação da corrente de emissão eletrônica. Esta alteração se dá segundo diversos mecanismos^[6] os quais porém não afetam a concentração de Ar. Tomamos portanto a variação da intensidade do pico 40 como representativa da variação da sensibilidade.

De uma forma geral todos os picos cresceram, com o aumento da emissão, no mínimo na mesma proporção do pico 40 (exceção ao O_2 - pico 32). Os picos que mais cresceram foram os relativos aos compostos de carbono (inclusive CO e CO_2). O_2 é um gás tipicamente liberado por desorção em vácuo, esferando-se portanto um aumento absoluto na sua concentração. Como não registramos este fato assumimos a sua participação em

reações químicas (p.e., reação com C no filamento formado CO e CO₂) [7].

3. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR E.M.

Para conhecer a concentração dos gases que compõe a atmosfera residual nos sistemas em discussão necessitamos de uma análise quantitativa da composição química desta atmosfera.

A realização da análise quantitativa pressupõem um conhecimento das espécies presentes na atmosfera residual (Ítem 2.2), dos padrões de quebra e dos fatores de sensibilidade a cada gás.

São dois os métodos básicos para a análise quantitativa:

3.1 - Matriz Picos x Gases [7,8,9]

A contribuição de cada gás a um determinado pico é definida pelo padrão de quebra. O espectro de massa pode ser considerado como o resultado de uma transformação linear aplicada sobre o vetor pressão total (cujos componentes são as pressões parciais de cada um dos gases presentes P_j , obtendo-se um vetor cujas componentes são as intensidades de cada pico no espectro (P'_i). Esta transformação linear é representada pela matriz de componentes a_{ij} , onde i é o pico e j o gás, e cujo valor pode já incluir o fator de sensibilidade. A composição do gás residual é obtida resolvendo-se o sistema de equações $a_{ij}P_j = P'_i$. Note-se que só existe solução (pode não ser única) se o nº de picos é maior que o nº de gases, e se a intensidade de cada pico considerado é realmente combinação linear das pressões parciais P_j (ou seja, todos os gases que contribuem em cada um dos picos devem ser considerados).

3.2 - Subtrações Sucessivas

Significa retirar do espectro a contribuição de determinado gás; o espectro remanescente é então analisado para outra espécie. A vantagem do método é que permite a análise de tantos gases quanto se queira, sem necessariamente resolver todo o espectro, podendo-se portanto (em muitos casos) utilizar somente os padrões de quebra de múltipla ionização e

isotopia.

No presente caso desenvolveu-se^[6] um algoritmo que determina as pressões máxima e mínima de H_2O , Ar , O_2 , HCl , CO_2 , e N_2 além de estimar a concentração de Ne , C_3H_8 , C_2H_4O , HF , NH_3 , C_xH_y total e $C_xH_yO_z$ total. Evita-se a utilização de padrões de quebra devido à dissociação, pois estes são menos constantes (os padrões de dissociação são usados ao todo apenas 5x). Um exemplo do algoritmo desenvolvido é dado no item 5.2.b.

4. AUTOMATIZAÇÃO DO E.M.

A complexidade de uma análise de gases residuais, conforme descrito no item 3., sugere a sua automatização; para tanto necessita-se de um microprocessador e de uma entrada de dados conveniente. Surge então a possibilidade de realizar-se também a aquisição de dados pelo computador e consequentemente a necessidade do controle do E.M. pelo mesmo.

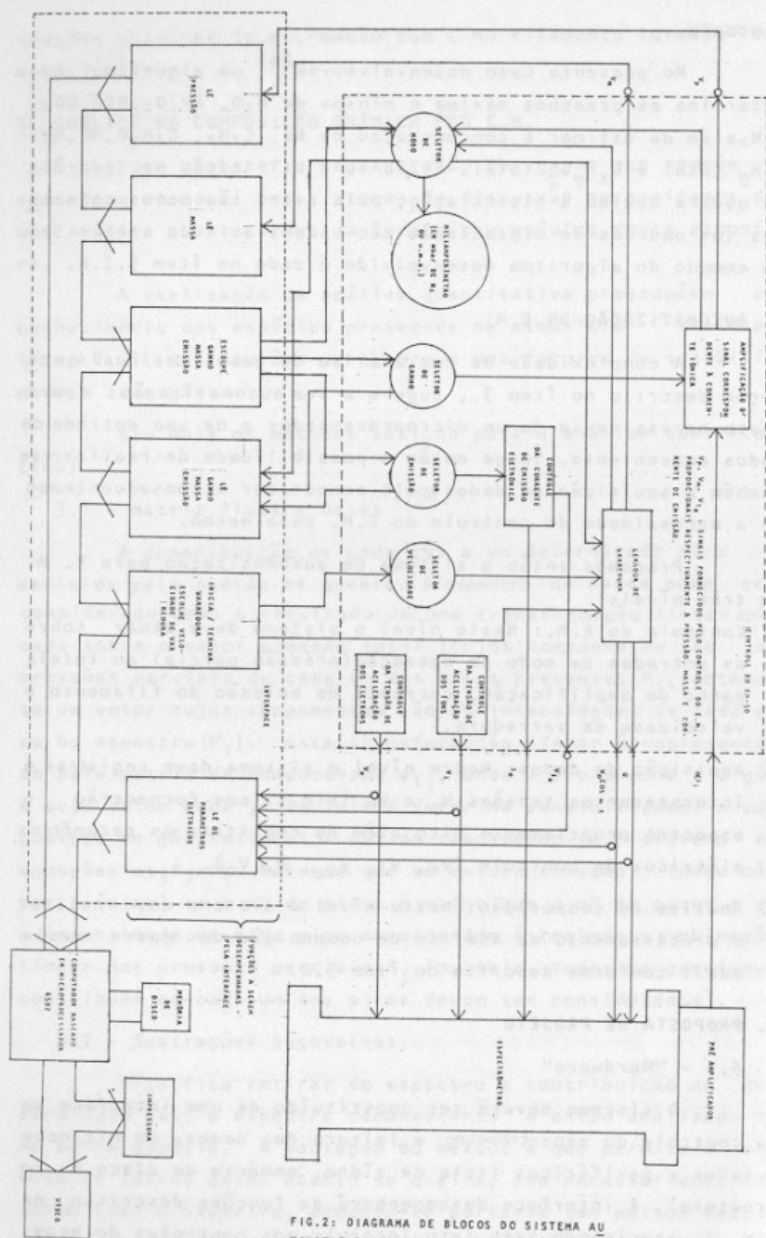
Propomos então o sistema de automatização para E. M. em três níveis:

- Controle do E.M.: Neste nível o sistema deve atuar sobre as entradas de modo de operação (pressão parcial ou total), ganho de amplificação, corrente de emissão do filamento e velocidade da varredura.
- Aquisição de dados: Neste nível o sistema deve registrar e interpretar as tensões V_p e V_m (fig.2) que fornecerão o espectro propriamente dito além de registrar os parâmetros elétricos de controle (V_e , V_i , V_{le} , U , V_o).
- Análise de composição: Neste nível o sistema deve realizar o processamento da análise de composição dos gases residuais conforme descrito no item 3.2.

5. PROPOSTA DE PROJETO

5.1 - "Hardware"

O sistema deverá ser constituído de uma interface para controle do espectrômetro e leitura dos dados, um microcomputador e periféricos (tela de vídeo, memória de disco e impressora). A interface desempenhará as funções descritas na Fig. 2, precisando para isto intervir nos controles do espec



trômetro (representado no diagrama de blocos simplificado). Esta etapa inclui também a implementação do microcomputador e periféricos. Já se acha em fase do projeto e implementação, sendo descrita em detalhes no trabalho de Húmmel^[10].

5.2 - "Software"

O software a ser desenvolvido compreende basicamente dois blocos:

a) Aquisição de dados. Compreende:

- Aquisição de dados propriamente dita: O computador controla o espectrômetro e registra as medidas, funcionando como um graficador digital, e faz sucessivas varreduras cobrindo o intervalo de pressão desejado.

- Interpretação dos dados: Lê as tensões registradas como um espectro de massa, identificando o máximo de cada pico em unidades de pressão e massa atômica.

- Apresentação dos dados: Constrói gráficos e tabelas a partir das medidas realizadas, com as grandezas em unidades convenientes.

b) Análise da Composição:

Conforme o item 3.2, a análise de composição será feita pelo método de subtrações sucessivas, o qual exemplificamos na fig. 3.

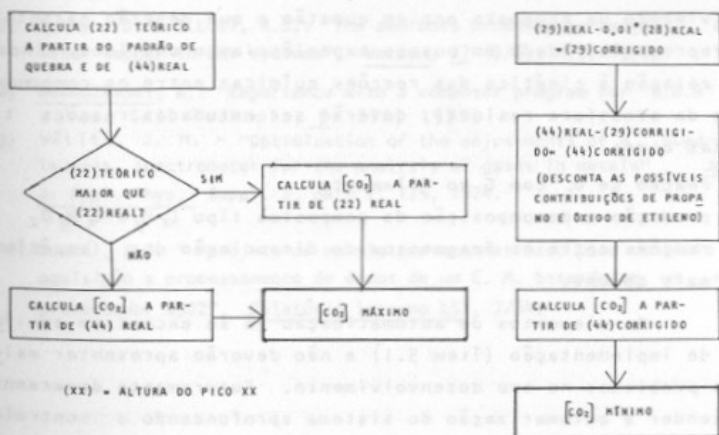


FIG.3: EXEMPLO DO ALGORITMO ANALISADOR PROPOSTO (CONCENTRAÇÃO DE CO₂)

*MÉDIA DAS CONTRIBUI-
ÇÕES DE N₂ E CO AO
PICO 29

Analisando este algoritmo verificamos que o mesmo fornecerá valores máximos e mínimos para concentração e que não há restrições para a obtenção de quantidades negativas, o que deverá constituir-se em um dos testes de aplicabilidade do algoritmo. Ainda devemos ressaltar que o algoritmo proposto não é necessariamente definitivo, devendo ser submetido a testes e desenvolvido caso haja necessidade. Sua implementação depende da determinação experimental dos fatores de sensibilidade e padrões de quebra para os gases escolhidos.

6. CONCLUSÕES

No trabalho discutimos a importância do E.M. no contexto do Laboratório de Subsistemas Integráveis e da Microeletrônica em geral, apresentamos uma investigação sobre o desempenho do nosso E.M., discutimos métodos de análise de composição de gases residuais por E.M. e propusemos um sistema automatizado para o controle, aquisição de dados e análise do E.M.

Os resultados do item 2 mostram a necessidade de de terminação dos padrões de quebra e fatores de sensibilidade para os gases a serem considerados, o que será o principal objetivo nos próximos trabalhos a serem realizados no desenvolvimento da proposta ora em questão e que deverão garantir a reprodutibilidade em nossas experiências e análises. Ainda, em relação à cinética das reações químicas entre os componentes da atmosfera residual, deverão ser estudadas reações típicas como:

- reação de O_2 com C no filamento
- produção e decomposição de compostos tipo $C_x H_y$ e $C_x H_y O_z$
- reações entre os fragmentos de dissociação das espécies mais comuns.

Os elementos de automatização já se encontram em fase de implementação (item 5.1) e não deverão apresentar maiores problemas no seu desenvolvimento. Futuramente deveremos estender a automatização do sistema aprofundando o controle sobre a varredura (possivelmente com alterações no circuito de controle de varredura do atual módulo de controle) e também abrangendo elementos de calibração interna (tensões de

aceleração dos elétrons, V_e , dos íons, V_i e corrente de emissão eletrônica, I_e).

Finalmente devemos esclarecer que o trabalho de implementação da automatização está sendo realizado pelo Engenheiro Celso Hümml com apoio na parte de processamento digital pelo Físico Sérgio Takeo Kofugi e algumas colaborações no levantamento dos circuitos eletrônicos do atual módulo de controle por parte do Engenheiro José Zeitounlian.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] BOIKER, B.F.T. & TISONE, T.C. & LATOS, T.S.: "Control system dynamics using glow discharge mass spectroscopy for thin film sputtering" J. Vac. Sci. Technol., **18**: 328, 1981.
- [2] LIMA, N.F.: "Determinação preliminar da velocidade da bomba criogênica do E-610. Crítica experimental do medidor de fluxo projetado para esta finalidade." Relatório Interno LSI, 7/84.
- [3] "Technical Reference", Veeco Instruments Inc.
- [4] "Residual Gás Analyser EQ-50", Edwards High Vacuum
- [5] CORNU, A. & MASSOT, R.: "Compilation of mass spectral data", London, Heyden, 1979.
- [6] LIMA, N.F.: "Proposta de projeto de um sistema automatizado para análise de gases residuais por espectrometria de massa", Relatório Interno LSI, 6/84.
- [7] QUIN, J.J. & ELLIOT, R.B.: "The ambients produced by oxygen and water vapour in UHV systems", Vacuum, **27** (7/8): 473, 1977.
- [8] DOBROZENSKY, R.: "Experience with a computer program for R.G.A", J. Vac. Sci. Technol., **9**: 270, 1972.
- [9] WELTER, J. M. - "Optimization of the adjustments of a quadrupole mass spectrometer for the analysis of gases in metals", Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, part 1: 175, 1974.
- [10] Hummel, C.G. "projeto de um sistema automatizado para controle, aquisição e processamento de dados de um E. M. baseado em um microprocessador 6502", Relatório Interno LSI, 7/84.