

f

RICARDO TOSHINORI / YOSHIOKA <sup>nº 83</sup>  
BACHAREL EM FÍSICA - UNICAMP, 1989

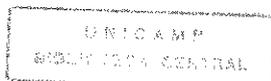
DECAPAGEM DE FOTORRESISTE POR PLASMA  
DE O<sub>2</sub> E SF<sub>6</sub> E A SUA APLICAÇÃO NO  
PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE  
“AIR BRIDGES”

Este exemplar corresponde à redação final da tese  
defendida por Ricardo Toshinori  
Yoshioka  
Ju gadora em 01/06/92  
aprovada pela Comissão  
Peter Jürgen Tatsch  
Orientador

Dissertação apresentada na Faculdade  
de Engenharia Elétrica da UNICAMP  
como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de “MESTRE  
EM ENGENHARIA ELÉTRICA”.

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch t

Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Elétrica  
Departamento de Eletrônica e  
Microeletrônica  
Campinas, março 1992



Aos meus queridos pais,  
Yoshihiro Yoshioka e  
Reiko Yoshioka

Este trabalho contou com o apoio financeiro  
das seguintes entidades:

FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos

TELEBRÁS - Telecomunicações Brasileiras S/A

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento  
Científico e Tecnológico

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch, pela orientação, apoio e estímulo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco de Carlos Prince pela aquisição do equipamento de plasma, sem a qual não seria possível a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart pelas sugestões e incentivos.

Ao Prof. Patrick Verdonck pelas visitas e colaborações.

À Profa. Dra. Terezinha J.S. Mattos por ter facilitado o uso da fotomultiplicadora.

Ao Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) e ao Laboratório de Eletrônica e Dispositivos (LED) pela facilidade que tive em usar os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus irmãos Yukari, Rideki, Shizuca e Tigussa pelos freqüentes incentivos e carinhos.

Ao Márlio por ter compartilhado o uso dos controladores de fluxo de massa.

Ao Xandão pela dedicação em ensinar os primeiros passos com os processos litográficos.

A Totó, Hiran, Marcio, Celso, Ailton e José Carlos pela colaboração técnica prestada.

Aos servidores administrativos e técnicos do LPD e LED.

Aos companheiros do lab.39 do LPD pela convivência alegre e amigável.

À FINEP e TELEBRÁS pelo apoio financeiro.

À CNPq pela bolsa de estudo.

À todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho e involuntariamente foram omitidos.

# DECAPAGEM DE FOTORRESISTE POR PLASMA DE O<sub>2</sub> E SF<sub>6</sub> E A SUA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE “AIR BRIDGES”

## Índice Geral

RESUMO	1
I- INTRODUÇÃO	
1.1- Objetivos deste trabalho	3
1.2- Justificativas do uso do plasma de O <sub>2</sub> e SF <sub>6</sub> para decapagem de fotorresiste	4
II- MECANISMOS ENVOLVIDOS NA DECAPAGEM POR PLASMA	
2.1- O ambiente de plasma	6
2.2- Constituintes e características do plasma	6
2.3- Uso do ambiente de plasma na decapagem	8
2.4- Os processos colisionais	8
2.5- Taxa de geração das espécies	9
2.6- O fornecimento de energia ao plasma	10
2.6.1- Descarga luminescente DC	10
2.6.2- Descarga luminescente AC	13
2.7- Técnicas de decapagens	17
III- PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA DECAPAGEM POR PLASMA	
3.1- Taxa de decapagem	21
3.2- Variação na uniformidade	22
3.3- Seletividade	23
3.4- Direcionalidade	24
IV-EQUIPAMENTOS, MÉTODOS DE DETECÇÃO DO PONTO FINAL E ANÁLISES DA DECAPAGEM	
4.1- Equipamentos comumente usados no processo de decapagem	26
4.1.1- Reator tipo barril	31

4.1.2- Reatores planares	32
4.2- Métodos de detecção do ponto final e análise da decapagem	33
4.2.1- Espectroscopia de emissão	34
V- PRINCIPAIS MATERIAIS QUE SÃO DECAPADOS E OS GASES USADOS NA SUA DECAPAGEM POR PLASMA	
5.1- Principais materiais que são decapados e os gases utilizados	36
5.2- Os principais componentes do fotorresiste e o processo fotolitográfico	38
5.3- Processo fotolitográfico	38
VI- PROCESSO DA DECAPAGEM DO FOTORRESISTE POR PLASMA DE O <sub>2</sub> E GASES FLUORADOS	
6.1- Processo de oxidação do fotorresiste	41
6.2- Processo de decapagem por plasma de O <sub>2</sub> e gases fluorados	43
6.3- As espécies geradas no plasma de O <sub>2</sub> e SF <sub>6</sub>	45
VII- EQUIPAMENTOS, PROCEDIMENTOS, RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISES DAS DECAPAGENS POR PLASMA DE O <sub>2</sub> E SF <sub>6</sub>	
7.1- Equipamento de plasma	47
7.1.1- Gerador e sistema de casador de impedância	47
7.1.2- Sistema de controle	47
7.1.2.1- Controle de potência	47
7.1.2.2- Controle de fluxos	48
7.1.2.3- Medida de pressão	50
7.1.2.4- Medida de temperatura	50
7.1.2.5- Medida de tempo	50
7.1.2.6- Sistema de vácuo	51
7.1.2.7- Injeção dos gases	52
7.1.2.8- Controle da velocidade efetiva de bombeamento	52
7.1.2.9- Sistema de segurança	53
7.2- Sistema de espectroscopia de emissão ótica	53
7.2.1- Calibração do espectrômetro ótico	54
7.3- Preparação das amostras	55
7.3.1- Suporte para as amostras	56
7.4- Procedimentos experimentais	56

7.4.1- Grandezas medidas durante o processo	56
7.4.2- Grandezas medidas antes e depois do processo de decapagem	57
7.5- Resultados experimentais e análises das decapagens por plasma somente de O <sub>2</sub> e de O <sub>2</sub> e SF <sub>6</sub>	57
7.5.1- Decapagem do filme de fotorresiste por plasma de oxigênio (O <sub>2</sub> )	58
7.5.1.1- Variação da taxa de decapagem do fotorresiste em função da variação do fluxo de O <sub>2</sub>	58
7.5.1.2- Espectro de emissão ótica do plasma de O <sub>2</sub>	59
7.5.2- Decapagem do filme de fotorresiste por plasma de O <sub>2</sub> e SF <sub>6</sub>	62
7.5.2.1- Detecção da linha do flúor no plasma de SF <sub>6</sub> .	62
7.5.2.2- Taxa de decapagem em função da porcentagem de SF <sub>6</sub>	62
7.5.2.3- Variação da taxa de decapagem em função da variação da potência do gerador	63
7.5.2.4- Taxa de decapagem em função da pressão na câmara de reação	65
7.5.2.5- Espectro de emissão ótica do plasma de O <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub> .	68
7.5.2.6- Taxa de decapagem em função da pressão e da variação da porcentagem de SF <sub>6</sub> na câmara de reação	69
7.5.2.7- Monitoração da linha de CO (519.0nm)	71
7.5.2.8- Monitoração da linha de oxigênio (777.2nm).	72
7.5.3- Decapagem do filme de fotorresiste utilizando-se do substrato de Si e SiO <sub>2</sub>	73
VIII- APLICAÇÃO DA DECAPAGEM DO FOTORRESISTE NA CONSTRUÇÃO DE PONTE AÉREA ( <i>AIR BRIDGE</i> )	
8.1- Ponte Aérea	75
8.1.1- Importância da ponte aérea	76
8.2- Etapas de processos para fabricação de pontes aéreas e seus resultados	76
IX- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICE	102

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a decapagem por plasma de fotorresiste num reator tipo barril, sendo que o O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> foram utilizados como gases de processo. Este estudo foi aplicado no processo de fabricação de pontes aéreas (*air bridges*).

No capítulo I, apresenta-se uma introdução, onde é descrita a importância da decapagem por plasma. No capítulo II mostra-se como é o ambiente de plasma para a decapagem de diversos materiais, utilizados em microeletrônica. No capítulo III descrevem-se as principais características que podem ser obtidas nos processos de decapagem por plasma, e no capítulo IV, mostram-se os equipamentos normalmente utilizados. Neste capítulo dá-se maior enfoque no reator tipo barril ou tubular, pois foi utilizado esse tipo de aparelho. No capítulo V comentam-se sobre os principais materiais e gases utilizados e no capítulo VI é detalhado o processo da decapagem do fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub> e gases fluorados. A parte experimental do trabalho é apresentada no capítulo VII. A aplicação da decapagem do fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> na fabricação de pontes aéreas é mostrada no capítulo VIII. Finalmente as perspectivas e as principais conclusões são apresentadas no capítulo IX.

### **Os principais resultados obtidos neste trabalho são:**

- Observou-se um aumento da taxa de decapagem do fotorresiste quando se adicionou uma pequena porcentagem do gás SF<sub>6</sub> ao plasma de O<sub>2</sub> (entre 2% e 5% do fluxo total).
- A detecção do ponto final, da decapagem com a mistura, por espectroscopia ótica, pode ser realizada como na decapagem de fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub>.
- Foi observado no microscópio ótico que Si e SiO<sub>2</sub> não sofreram ataques perceptíveis por plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>, caracterizando uma boa seletividade.
- A utilização da mistura O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> possibilita a remoção rápida do fotorresiste na fabricação de pontes aéreas sem afetar o metal (Al).

# CAPÍTULO I

## I- INTRODUÇÃO

Para a fabricação de circuitos integrados (CI's) necessitam-se de várias etapas de processo. Dentre as várias etapas de processo podem ser citados : a litografia, a deposição, a implantação iônica, a difusão, a oxidação, os ataques químicos e as decapagens (*etching*) de semicondutores e filmes finos [ix].

O processo de litografia é uma técnica que permite definir um traçado num filme, denominado de resiste [x]. Esse filme é referido como resiste, por ter a função específica de resistir à agentes externos, tais como ácidos e certos ambientes de plasmas. O resiste quando é fotossensível é referido como fotorresiste, que consiste de produtos orgânicos (polímeros).

O processo de litografia contribui com mais de 50% do total de etapas na fabricação de CI's [xii], e portanto ele desempenha um papel muito importante durante quase todo o processo de fabricação de CI's. No processo litográfico aplica-se inicialmente um material denominado fotorresiste. Nele é colocado uma máscara com estruturas geométricas que se deseja no filme. Em seguida faz-se uma exposição à luz ultra-violeta ou outro tipo de radiação. A região do filme que receber a radiação através das áreas desprotegidas da máscara, mudará as suas características de dissolução em solventes orgânicos. Então, devido a esse fato, na revelação do filme de fotorresiste com os solventes, obtém-se duas regiões distintas, isto é, uma área com o filme e a outra sem o filme, com um traçado geométrico e que será idêntico ao traçado da máscara. A transferência de traçado para o filme de fotorresiste, pode ser feita sem o uso de máscaras, com o uso de feixe de elétrons, ou seja, o fotorresiste é sensibilizado nas regiões desejadas diretamente pelo feixe. Através desse processo e depois da revelação do fotorresiste, obtém-se vias e aberturas no filme necessárias para as etapas posteriores: implantações, difusões, deposições, decapagens de semicondutores, metais e outros materiais.

Os traçados de resiste definido pela técnica litográfica não é um elemento permanente no dispositivo final, mas apenas réplicas do futuro circuito [ii]. Assim, o material fotorresistivo deve ser removido no final de cada etapa litográfica.

A remoção do fotorresiste ou de outros materiais como semicondutores e filmes finos podem ser feitas por dois métodos: a decapagem úmida (*wet etching*) e a decapagem a seco (*dry etching*).

No processo úmido, faz-se a imersão do substrato em produtos líquidos, ou se faz

o borrifamento dos reagentes sobre a superfície a ser atacada, removendo-se o material desejado.

No processo a seco, fazem-se o uso de gases na forma de plasma ou reação foto-química, em uma câmara de reação [2].

Os métodos de decapagem a seco por plasma são particularmente adequados para processos VLSI (*Very Large Scale of Integration*), ou seja, integração em escala muito ampla [ii]. Isto porque, através da técnica de decapagem a seco, obtém-se melhor controle do processo. Esse controle é feito através da pressão, fluxo dos gases e potência do plasma. O controle do tempo de remoção de material pode ser automatizado pelo uso das técnicas de detecção do ponto final da decapagem, o que minimiza a remoção de material em regiões indesejadas. Além da possibilidade de controle automatizado, o processo é mais limpo que o processo úmido, pois não há necessidade do uso de produtos líquidos, evitando-se assim as contaminações que são altamente prejudiciais aos dispositivos.

O processo de decapagem a seco era inicialmente usado apenas na remoção de fotorresiste, no final da década de 60 [44,51]. Mais tarde o processo foi estendido para aplicações na decapagem de dielétricos, semicondutores e de metais. No caso desses últimos materiais citados, para circuitos VLSI, com dimensões mínimas das regiões dos dispositivos iguais ou menores que  $1\mu\text{m}$ , é necessário que os ataques sejam anisotrópicos (taxa de ataque do filme na direção perpendicular ao substrato muito maior que a taxa de ataque na horizontal) para a produção de paredes verticais dos filmes. Isto somente é possível com o uso da técnica de decapagem a seco, já que o ataque com reagentes líquidos é isotrópico (taxa de ataque igual em todas as direções). Portanto o estudo dessa técnica está ganhando cada vez maior importância, a medida que as dimensões mínimas dos CI's são reduzidas.

### 1.1- Objetivos deste trabalho

Neste trabalho será estudado o processo de decapagem do filme de fotorresiste, utilizando-se  $\text{O}_2$  e  $\text{SF}_6$  como gases.

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Entender os principais mecanismos envolvidos na decapagem por plasma, num reator tipo barril;
- Verificar a possibilidade de se utilizar o  $\text{SF}_6$  como fonte de flúor, na decapagem do filme de fotorresiste por plasma de  $\text{O}_2$  e  $\text{SF}_6$ ;

- Variar as condições do plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> (pressão, fluxo dos gases, porcentagens dos gases e potência) e verificar os seus efeitos (taxa de decapagem, uniformidade e seletividade);

- Aplicação da decapagem do filme de fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> no processo de fabricação de pontes aéreas.

## 1.2- Justificativas do uso do plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> para decapagem do filme de fotorresiste

Na introdução deste capítulo foi comentado sobre a importância do filme de fotorresiste e também sobre a decapagem desse filme por plasma na fabricação de CIPs. Agora é justificado o uso do O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> como gases de processo.

A decapagem do filme de fotorresiste por plasma, somente com o uso do gás oxigênio, é uma das técnicas mais antigas, usadas na indústria de microeletrônica [6]. Por outro lado os estudos realizados sobre a decapagem do fotorresiste, com misturas de gases, não são muitos [xiii]. Observou-se, no entanto que a adição de gases fluorados no plasma de O<sub>2</sub>, aumenta enormemente a eficiência de dissociação das moléculas de O<sub>2</sub> [iv]. Isto conseqüentemente eleva a taxa de decapagem do material o que torna vantajoso o processo de mistura de gases. Porém, essa mistura deve ser feita de forma adequada para que o flúor gerado no plasma não acabe afetando os substratos como o Si e o SiO<sub>2</sub> [26].

No trabalho de E.Cabruja *et al* [6], foi feito um estudo sobre a decapagem por plasma, do filme de fotorresiste, com O<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub> como gases. O CF<sub>4</sub> foi utilizado como fonte de flúor para melhorar o processo. Os seus resultados mostraram um grande aumento na taxa de decapagem para certas condições de operação do equipamento (reator tipo barril).

Hannom e Cook [25], realizaram experiências na remoção do fotorresiste com descarga elétrica com Oxigênio e Freon 116 (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>). Neste caso os pesquisadores realizaram uma montagem como mostra a figura 1.1.

A amostra, foi colocada longe da região onde foi gerada a descarga (*RF discharge*), para evitar a radiação do substrato pelo plasma [19], que em alguns casos, pode provocar defeitos pelo bombardeamento por íons, e também porque permite um melhor controle dos parâmetros do processo, possibilitando assim melhor entendimento dos vários fenômenos envolvidos nas reações. Nos seus estudos, comentam-se que não ocorre a remoção do fotorresiste somente com o uso do gás oxigênio na descarga elétrica, o mesmo acontecendo com o plasma de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, ou O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, a menos que fosse fornecido uma energia suplementar (através do aquecimento), quando ocorria a remoção. No entanto quando

foi adicionado uma quantidade adequada de fluorcarbono na descarga de O<sub>2</sub>, o processo de remoção do fotorresiste se tornava alta. Nos seus trabalhos eles concluem que podem remover o filme de fotorresiste (AZ 1350J) na descarga elétrica com C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> em uma apropriada concentração e temperatura do substrato.

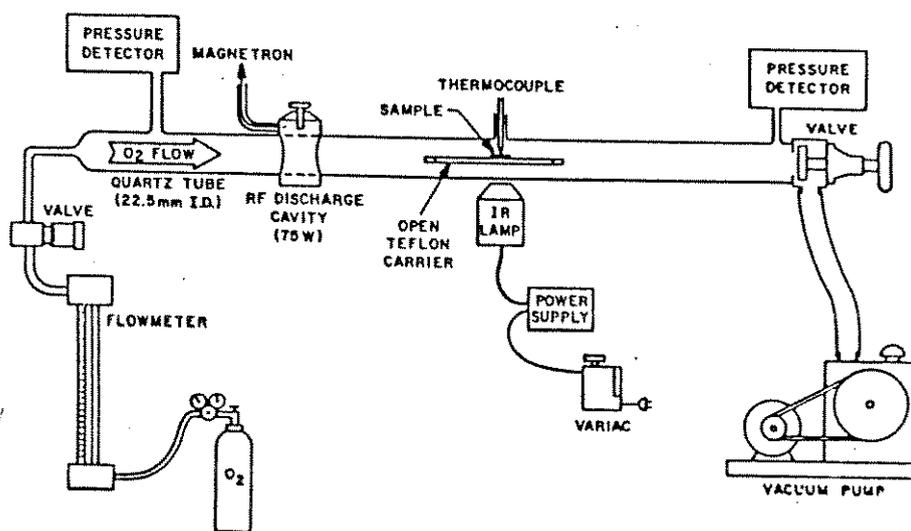


Fig.1.1 - Esquema da câmara de reação utilizados por Hannon e Cook [ref.25]

O uso de SF<sub>6</sub> como fonte de flúor pode ser justificado pelo fato de alguns autores como d'Agostino e Flamm [31] terem realizado experiências com esse gás em substituição ao CF<sub>4</sub>. Nas suas experiências de decapagem foram removidos filmes de silício e óxido de silício, através da descarga com misturas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. As experiências, mostram alguns resultados importantes que são: a cinética e os produtos da reação do plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> são geralmente análogos aos obtidos com CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, sendo a principal diferença a predominância da captura dissociativa no processo de impacto de elétrons no plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Isto faz com que haja uma concentração mais elevada de flúor no plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> que no plasma de CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, o que poderá ser proveitoso no processo de decapagem por plasma de fotorresiste em concentrações apropriadas.

Foi procurado na literatura sobre a decapagem do filme de fotorresiste com o plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, porém não foi encontrado nada especificamente relacionado com este estudo, apenas experiências que verificavam a seletividade (razão entre a taxa de ataque entre o filme e o substrato) entre o Si e o fotorresiste [32]. Assim, esse fato levou a uma motivação maior para a realização de experiências com a decapagem do filme de fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub> e fluorados, utilizando-se SF<sub>6</sub> como fonte de flúor.

## CAPÍTULO II

### II- MECANISMOS ENVOLVIDOS NA DECAPAGEM POR PLASMA

Neste capítulo é apresentado o conceito de plasma e é descrito o ambiente de plasma utilizado na decapagem de filmes. Além disso, é tratado sobre os mecanismos envolvidos na decapagem por plasma.

#### 2.1 - O ambiente de plasma

Existem dois tipos de ambientes de plasma: o natural e o artificial. O natural é aquele encontrado no espaço intergaláctico, na estratosfera e no interior das estrelas. O artificial são aqueles produzidos pelo homem. Neste estudo está-se interessado no segundo tipo: o artificial.

Pode-se entender o ambiente de plasma como sendo uma região com gás ionizado, onde o número de cargas elétricas positivas e negativas são iguais. Eles possuem densidade e potencial elétricos muito bem definidos, e os seus constituintes são caracterizados por temperaturas apropriados [iii]. A descarga luminescente (*glow discharge*), utilizada nos processos de fabricação dos CI's, e que muitas vezes será referido apenas como plasma, aproxima-se das condições citadas acima. A descarga luminescente certamente não são plasmas ideais [iii], no entanto muitos conceitos gerais de plasma são de grande ajuda na compreensão e controle do processo de descarga luminescente. Há autores que definem melhor a descarga luminescente como sendo um ambiente com densidades de partículas baixas e com um campo forte, onde os elétrons perdem as suas energias vagarosamente ficando em equilíbrio com as partículas neutras [vi].

#### 2.2 - Constituintes e características do plasma

O plasma utilizado em microeletrônica tem como seus constituintes, os elétrons, os íons e as partículas neutras.

O gás do plasma são parcialmente ionizado, isto é, apenas 0.0001% e 0.01% das moléculas estão ionizadas e o restante das moléculas estão neutras [xi].

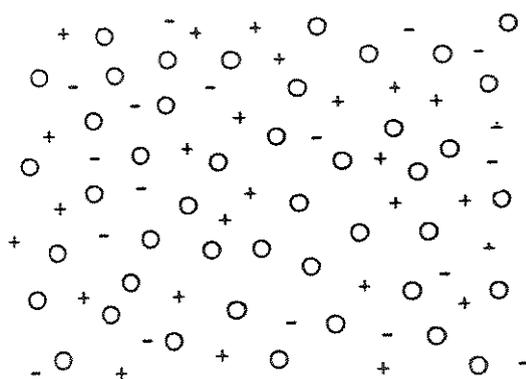
Na tabela 2.1 são mostradas as condições típicas (faixas) da descarga luminescente, comumente utilizadas em microeletrônica [iii,vi]:

<i>Propriedades</i>	<i>Faixas</i>
Pressão	0.001 à 1 Torr
Densidade média dos elétrons	$10^8$ à $10^{12}$ $cm^{-3}$
Energia média dos elétrons	1 à 10 eV
Energia dos íons e partículas neutras	0.025 à 0.035
Fração do gás ionizado	$10^{-6}$ à $10^{-4}$
Fração dos radicais neutros [xi]	$10^{-3}$ à $10^{-1}$
Fração do produto da decaagem [xi]	$3 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-1}$
Fração do gás reagente [xi]	$6 \cdot 10^{-1}$ à $9 \cdot 10^{-1}$
Difusividade das partículas neutras	100 à $10^4$ $cm^2/s$
Dissipação de potência	0.1 à 1 $W/cm^2$

Tabela 2.1- Propriedades típicas em descargas luminescentes

Como pode-se ver pela tabela 2.1, a fração do gás ionizado é bastante reduzida, o que é característico do ambiente de plasma utilizado em decapagens e também em deposições de semicondutores e filmes finos.

As espécies carregadas tem uma concentração suficiente tal que interagem significativamente através da interação coulombiana [vi]. A figura 2.1 mostra o ambiente de plasma e a figura 2.2 a interação coulombiana entre as partículas carregadas.



- → Partículas Neutras
- → Elétrons negativos
- + → Íons Positivos

Fig.2.1- Plasma

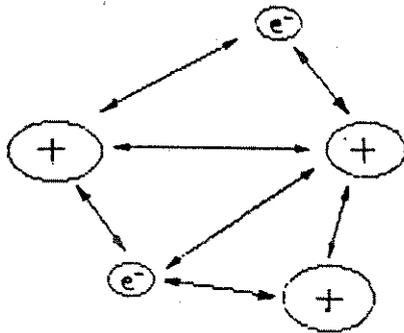


Fig. 2.2- Interação Coulombiana

### 2.3- Uso do ambiente de plasma na decapagem

A decapagem a seco visa aproveitar as espécies reativas (átomos, radicais, íons) geradas pela descarga luminescente a partir de gases inertes. Esse aproveitamento se dá através da escolha correta de gás ou gases, de tal forma que na descarga sejam geradas espécies que interajam, química e/ou fisicamente, com a superfície do filme que se deseja atacar, e que os produtos da reação sejam voláteis.

As espécies excitadas possuem uma barreira de energia de ativação menor para ocorrerem as reações químicas do que as espécies não excitadas, numa determinada temperatura [vii]. Com isso consegue-se fazer com que as espécies excitadas reajam com maior facilidade a temperaturas menores. Como por exemplo, o  $\text{CF}_4$  é um gás relativamente inerte que não reage espontaneamente com o silício, a não ser que seja acima do seu ponto de fusão ( $1412^\circ\text{C}$ ). No entanto, em uma descarga luminosa do gás  $\text{CF}_4$ , são geradas inúmeras espécies de íons, radicais livres e átomos. E um de seus produtos da descarga é o flúor atômico, o qual reage espontaneamente com o Si, a temperatura ambiente, formando o  $\text{SiF}_4$ , que é volátil [ii].

### 2.4 - Os processos colisionais

A descarga luminescente é um estado não equilibrado no qual os elétrons tem energia média maior do que a dos íons e das partículas neutras. Assim, para se manter o plasma, que é um estado excitado de um gás neutro, é preciso fornecer uma energia ao mesmo. A energia que sustenta a descarga luminescente é primariamente transferida aos elétrons livres do plasma. Os elétrons por sua vez irão colidir com as moléculas dos gases. Como a relação de massas entre elétron - molécula é muito grande, a energia adquirida pelos elétrons é perdida por colisões inelásticas com as partículas neutras. A energia é convertida em aquecimento, excitação, e dissociação do gás, e também em emissão de fótons pela

desexcitação. Portanto, tão logo que se deixa de fornecer energia ao plasma, o mesmo rapidamente se extingüe.

Os processos colisionais que ocorrem na maioria dos processos de decaagem por plasma [ii,iii], são mostrados na tabela 2.2.

Os processos colisionais que são mais úteis para decaagem e deposições são a ionização, dissociação, captura eletrônica e a captura dissociativa.

As recombinações *h* e *i* fazem com que diminuam os números de íons presentes no plasma. Portanto, essas recombinações levam a extingüir o ambiente de plasma. E a recombinação *j* faz com que a concentração de radicais diminuam, o qual é também prejudicial nos processos de decaagens e deposições.

<i>Processos colisionais</i>				
a) Ionização:	$e^- + A$	$\longrightarrow$	$2e^- + A^+$	(2.1)
b) Dissociação:	$e^- + A_2$	$\longrightarrow$	$e^- + 2A$	(2.2)
c) Excitação:	$e^- + A$	$\longrightarrow$	$e^- + A^*$	(2.3)
d) Relaxação:	$A^*$	$\longrightarrow$	$A + h\nu$	(2.4)
e) Captura Eletrônica:	$e^- + A_2$	$\longrightarrow$	$A_2^-$	(2.5)
f) Captura Dissociativa:	$e^- + A_2$	$\longrightarrow$	$A + A^-$	(2.6)
g) Abstração:	$A + B_2$	$\longrightarrow$	$B + AB$	(2.7)
h) Recombinação:	$e^- + A^+$	$\longrightarrow$	$A$	(2.8)
i) Recombinação:	$e^- + A + A^+$	$\longrightarrow$	$e^- + 2A$	(2.9)
j) Recombinação:	$2A + A_2$	$\longrightarrow$	$2A_2$	(2.10)

Onde:

$e^-$  representa um elétron

A representa um átomo

$A^+$  representa um íon

$A^*$  representa um átomo excitado

$A_2$  e  $B_2$  representam as moléculas

Tabela 2.2- Processos colisionais que ocorrem no plasma

## 2.5- Taxa de geração das espécies

A taxa com que os íons, radicais livres e outros estados excitados se formem por impacto dos elétrons energéticos com as moléculas do gás, é equacionado pela expressão mostrada a seguir [viii]:

$$\frac{d[n_j]}{dt} = k_{ij}[e^-][n_j] \quad (2.11)$$

$$k_{ij} = \int_0^\infty (2E/m)^{1/2} \sigma_{ij}(E) f(E) dE \quad (2.12)$$

Onde:

$\frac{d[n_j]}{dt}$  é a taxa de formação de espécies  $n_j$

$[e^-]$  é a concentração de elétrons

$[n_j]$  é a concentração das moléculas do gás reagente

$k_{ij}$  é uma constante relacionada com a secção de choque específica da reação:  $\sigma_{ij}(E)$ , com a velocidade do elétron:  $(2E/m)^{1/2}$  ( $E$  é a energia do elétron) e com a função distribuição de energia dos elétrons:  $f(E)[vi]$

A concentração e a energia dos elétrons são dependentes da potência aplicada na descarga. Além da potência, a frequência do gerador, a composição do gás e a pressão influenciam diretamente na taxa de geração das espécies (íons, radicais livres e outros estados) [ii]. A relação exata entre todos os parâmetros da descarga e a taxa de produção para várias espécies são desconhecidas [ii], devido à complexidade envolvida no seu equacionamento.

## 2.6- O fornecimento de energia ao plasma

A energia geralmente é fornecida por uma fonte externa DC ou AC, por frequências de RF ou de microondas[41]. É mais comum o uso de fontes AC do que o de DC em microeletrônica, pois os mesmos conseguem sustentar o plasma a pressões baixas, e isso implica em menores gastos com produtos reagentes. O outro motivo é porque as fontes AC possibilitam realizar decapagens de materiais dielétricos.

### 2.6.1- Descarga luminescente DC

A descarga luminescente DC é feita aplicando-se um potencial DC entre dois eletrodos condutores em um gás, confinado em uma câmara. A figura 2.3 mostra um diagrama qualitativo do aspecto visual da descarga e das distribuições da intensidade luminosa  $I$ , do potencial  $V$ , da intensidade do campo  $E$ , das densidades de cargas  $n^+$  e  $n^-$  e das densidades de correntes  $I^+$  e  $I^-$  que se desenvolvem entre os dois eletrodos.

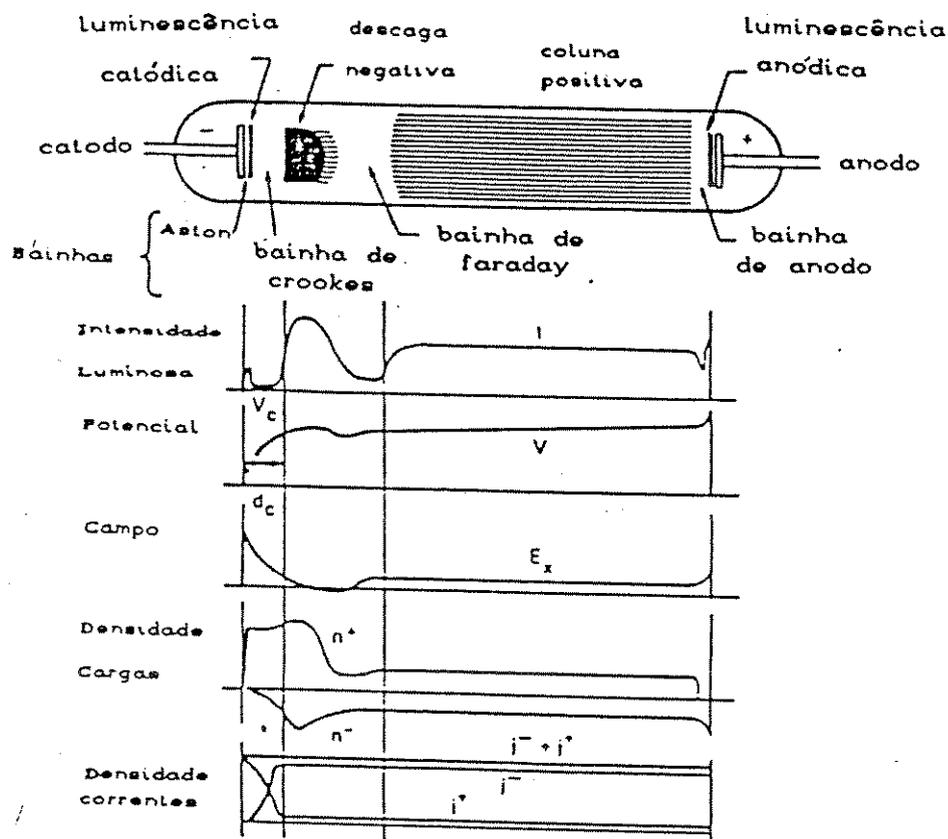


Fig.2.3- Descarga luminescente DC [ref.iii]

Como pode-se ver pela figura 2.3 a descarga é caracterizada por várias regiões com características diversas, que será descrita a seguir. A palavra bainha (*sheath*) foi utilizada para denominar a região escura que surge na descarga luminescente. Alguns autores utilizam a palavra espaço negro (*dark space*) para denominar a mesma região[iii].

*Bainha de Aston* é a região próxima do catodo. Os elétrons secundários emitidos pelo catodo, devido aos choques dos íons positivos, não são suficientes para excitar ou ionizar as partículas neutras do gás.

*Região de luminescência catódica* é uma região de emissão intensa de radiação. Os elétrons, acelerados pelo intenso campo elétrico da bainha de Aston, adquirem energia suficiente para excitarem as partículas neutras, através das colisões ineláticas.

*Bainha de Crookes* é uma região escura. A aceleração adicional dos elétrons torna-os ineficientes para a excitação das partículas neutras, devido ao decréscimo da secção de choque correspondente.

*Descarga negativa* é a região de alto grau de ionização do gás. Dois grupos de elétrons adentram esta região: os rápidos que perdem pouca energia em colisões, e os lentos, que resultam das sucessivas interações ou gerados na região de Crookes. Os elétrons rápidos dissipam a sua energia em colisões de ionização e excitação. Os elétrons lentos são desacelerados por colisões de excitação e que são os principais responsáveis pela luminescência da região.

*Bainha de Faraday* é uma região de sombra. A energia dos elétrons não proporciona a excitação das moléculas do gás.

A *coluna positiva* é a região que mais se assemelha a um plasma. É caracterizada pela quase-neutralidade de carga. Os elétrons, acelerados pelo fraco campo elétrico da região, adquirem energia suficiente para excitar e ionizar as partículas neutras. E os elétrons, pela sua maior mobilidade, transportam praticamente toda a corrente da descarga.

*Bainha de Anodo* é uma região onde os elétrons são atraídos para o anodo e os íons são repelidos.

*Região de luminescência anódica* é uma região de luminescência. Os elétrons adquirem energia suficientes para excitarem ou ionizarem as partículas neutras.

A distribuição de potenciais entre dois eletródos, numa câmara em vácuo é mostrado na figura 2.4.

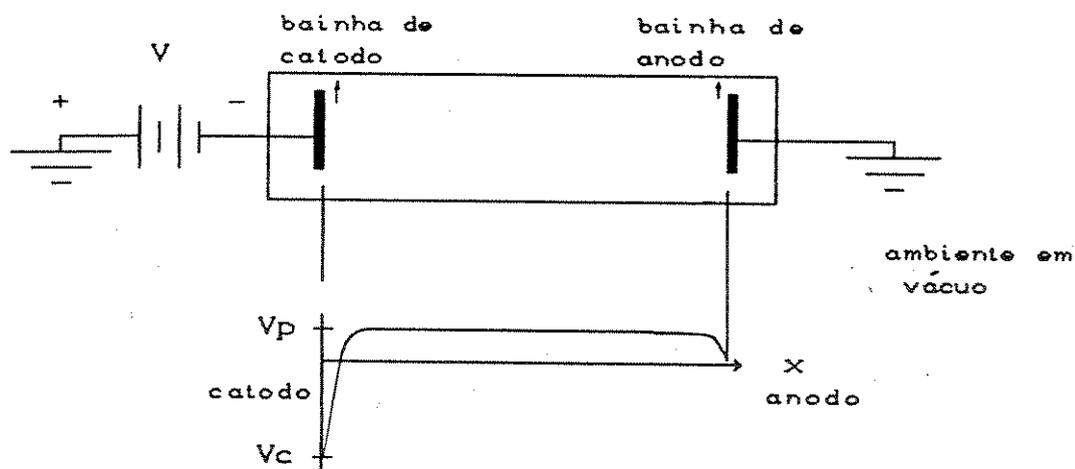


Fig.2.4- Distribuição de potenciais numa descarga DC.

## 2.6.2- Descarga luminescente AC .

Neste tipo de descarga aplica-se um sinal de tensão alternada aos eletrodos da câmara.

Com a utilização de descargas AC pode-se eliminar o problema de decapagem dos materiais dielétricos. Com a descarga DC esses materiais se carregavam, o que impedia de serem atacados. Agora, com a descarga AC, pode-se eliminar a carga positiva acumulada num ciclo da descarga com os elétrons do ciclo seguinte [iii].

A menor frequência de oscilação do plasma depende da mobilidade do elétron, do espaço entre os eletrodos e da amplitude do campo aplicado. A frequência típica está na faixa de RF [ii]. Normalmente é utilizada a frequência de 13.56 MHz pelas indústrias de microeletrônica, pois essa frequência está alocada pelas autoridades internacionais de comunicações.

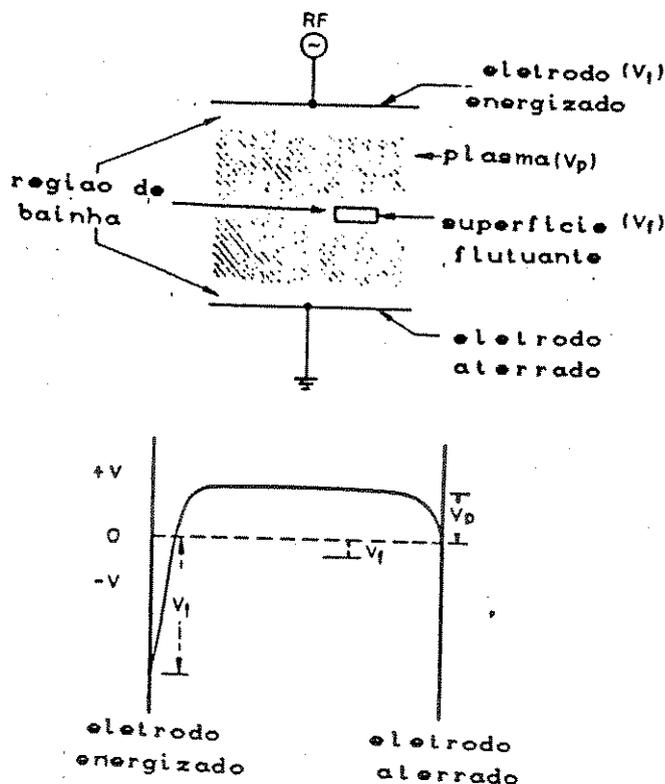


Fig.2.5 - Esquema básico de uma descarga RF

Na figura 2.5 mostra-se o esquema básico de uma descarga RF. Os potenciais que se desenvolvem nos vários pontos da descarga RF são importantes na determinação das energias dos íons incidentes na superfície, que estão no plasma [45]. Três potenciais, importantes na técnica de decapagem são mostrados na figura 2.5, que são as seguintes:

$V_t$  - Potencial na superfície do eletrodo energizado com (RF). Medido em relação ao terra.

$V_p$  - Potencial do plasma em relação ao terra.

$V_f$  - Potencial da superfície flutuante em relação ao terra.

O potencial da bainha desenvolvida no eletrodo energizado é obtido pela diferença de  $V_p$  e  $V_t$ :  $V_p - V_t$ . E o potencial da bainha desenvolvida no eletrodo de terra é o valor  $V_p$ . Na superfície flutuante o potencial é obtido pela diferença de  $V_p$  e  $V_f$ :  $V_p - V_f$ . O potencial da superfície com relação ao potencial do plasma determina a máxima energia do íon que a bombardeia.

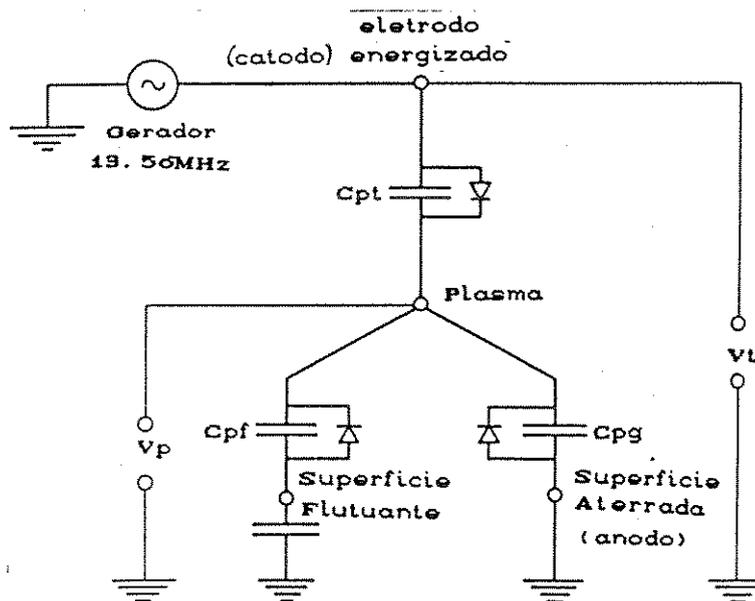


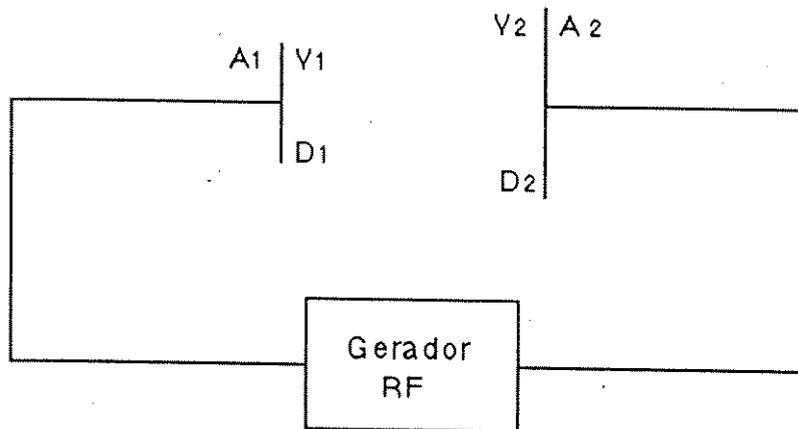
Fig.2.6 Equivalente elétrico de uma descarga RF

A queda de potenciais se dá praticamente nos dois eletrodos, pois a condutividade da região do plasma é superior a da região dos eletrodos. O equivalente elétrico do sistema é mostrado na figura 2.6.

Neste modelo as regiões da bainha, por terem uma baixa condutividade, são representadas por capacitores (região de carga espacial). O diodo em paralelo representa a assimetria da corrente de íons e elétrons nestas regiões. Uma outra explicação para a representação do diodo, está no fato de o potencial  $V_p$  não ultrapassar muito o valor do potencial terra, e também no fato de não assumir um potencial muito menor do que o potencial do eletrodo ( $V_t$ ), conectado ao gerador de RF.

A forma de onda dos potenciais são fortemente dependentes das áreas dos eletrodos.

A figura 2.7 mostra um esquema básico para o equacionamento entre os potenciais e as áreas dos eletrodos, numa descarga RF.



Os parâmetros descritos são:

- \* A1 e A2 são as áreas dos eletrodos;
- \* V1 e V2 são os potenciais na bainha;
- \* D1 e D2 são as espessuras das bainhas.

Fig.2.7 - Esquema básico para o equacionamento entre os potenciais e as áreas do eletrodos numa descarga RF.

Com esses dados pode-se equacionar a relação dos potenciais e as áreas dos eletrodos. Aqui foram levados em considerações as simplificações feitas no equivalente elétrico do plasma, isto é, na região da bainha é suposta que não ocorrem colisões e também que a densidade de corrente de íons é igual em ambos os eletrodos. Com isso pode-se escrever que  $J_{i1} = J_{i2}$ . Onde  $J_{i1}$  é a densidade de correntes de íons no eletrodo 1 e  $J_{i2}$  é a densidade de correntes de íons no eletrodo 2.

O valor de  $J_i$  é obtida através da seguinte equação [vi]:

$$J_i = \frac{kV^{3/2}}{m_i^{1/2} D^2} \quad (2.13)$$

Onde  $k$  é uma constante e  $m_i$  é a massa do íon. Com isso obtém-se que:

$$\frac{V_1^{3/2}}{D_1^2} = \frac{V_2^{3/2}}{D_2^2} \quad (2.14)$$

O capacitor é proporcional a área do eletrodo e inversamente proporcional a espessura da bainha. Isto é:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{D} \quad (2.15)$$

O potencial é capacitivamente dividido entre as duas bainhas:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} \quad (2.16)$$

Substituindo a equação (2.15) em (2.16) obtém-se que:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{A_2 D_1}{A_1 D_2} \quad (2.17)$$

Substituindo a expressão (2.14) em (2.17) chega-se que:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad (2.18)$$

Com esse resultado pode-se concluir que terá maior potencial o eletrodo de área menor. Assim no caso onde se queira um bombardeamento de íons para decapagens, a amostra deve ser colocada no eletrodo menor. Em muitos casos a área do eletrodo maior é a própria parede da câmara que é aterrada. Assim, consegue-se uma menor diferença de potencial entre o plasma e a parede e uma maior diferença de potencial entre o plasma e o eletrodo.

Na prática verifica-se que o fator 4 da equação 2.18 é um valor muito elevado. Em média está em torno de 2 [46], mas isto depende também do gás, da pressão e dos materiais dos eletrodos. Portanto o fator entre as razões das áreas  $A_1$  e  $A_2$ , variam entre 1 e aproximadamente 4.

A figura 2.8 mostram-se os potenciais desenvolvidos em função do tempo numa descarga RF.

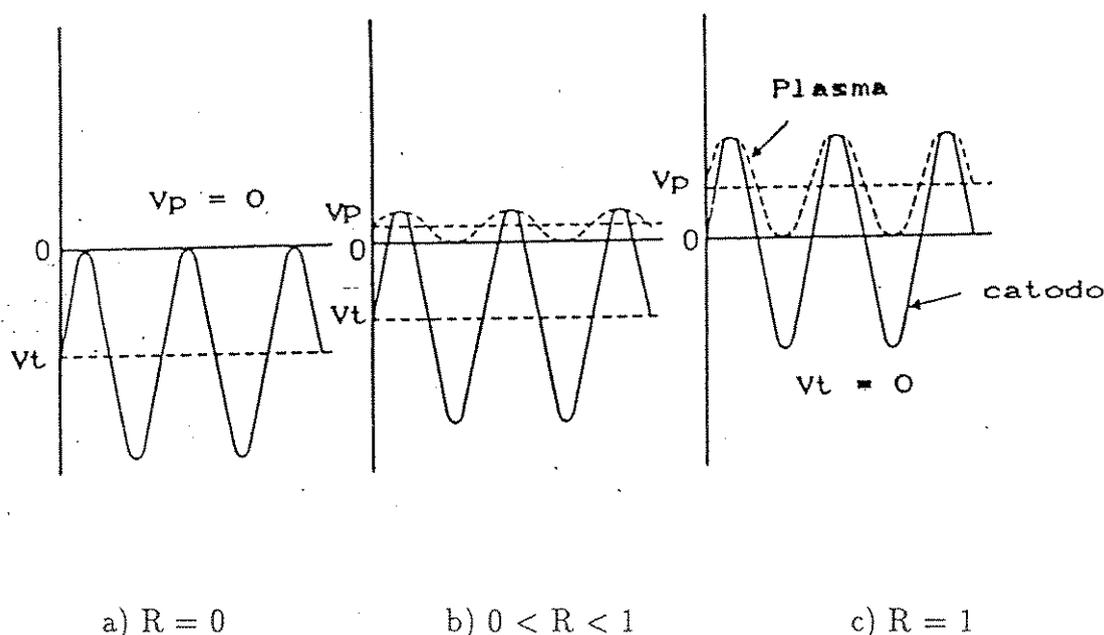
Em todos os casos o valor do potencial constante (DC) de  $V_t$  é sempre menor ou igual a zero, enquanto que o valor do potencial constante (DC) de  $V_p$  é sempre maior ou igual a zero. Isto se deve a diferença de mobilidade entre os elétrons e os íons positivos. Devido à essa diferença, num semi-ciclo da descarga, os elétrons alcançam o eletrodo, ligado ao gerador de RF (anodo), e o mesmo não acontece com os íons positivos no outro semi-ciclo.

Através da figura 2.8 pode-se notar ainda, que o aumento no valor de  $R$ , implica também no aumento do potencial  $V_p$ . Há possibilidades de se aumentar a ionização na câmara de reação aumentando-se a frequência da fonte de energia. Assim, existem estudos comparativos de frequências de microondas ( $> 300\text{Mhz}$ ) e baixas frequências ( $\leq 13.56\text{ Mhz}$ ), para deposição e decapagens de filmes finos [28,42].

Os autores Wertheiner *et al* [42] observaram em seus experimentos um grande aumento nas taxas de deposição, com frequência de microonda. Sua explicação é que em plasmas

de microondas existem, comparativamente às baixas frequências, uma alta população de elétrons muito energéticos, o que pode gerar uma alta ionização. A mesma situação foi observada em processos de decapagens por Dzioba *et al* [28]. Isto é, eles comprovaram experimentalmente que a taxa de decapagem de material orgânico (fotorresiste), por plasma de O<sub>2</sub> com frequência de microonda (2.45Ghz), era maior do que com frequências baixas.

Logicamente existem muitos parâmetros envolvidos na reação que devem ser levados em conta para se poder comparar com exatidão, e poder generalizar os resultados. Portanto eles apenas confirmam a superioridade do plasma de microondas em relação as taxas de deposição e decapagens de filmes finos nas condições e materiais utilizados nos seus estudos.



Onde R é a razão entre as áreas dos eletrodos:

$$R = \frac{\text{Área do Catodo}}{\text{Área do Anodo}}$$

Fig.2.8- Potenciais aproximados desenvolvidos numa descarga RF [ref.46].

## 2.7 - Técnicas de decapagem

Até agora foram vistas as reações na fase gasosa num ambiente de plasma. Neste ítem serão descritas as técnicas de decapagem onde ocorrem as reações entre os gases do plasma e o sólido.

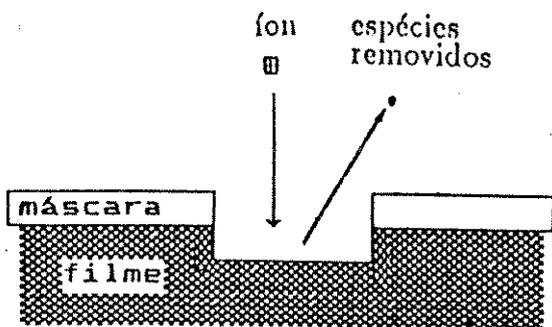


Fig.2.9.1 - Decapagem puramente física

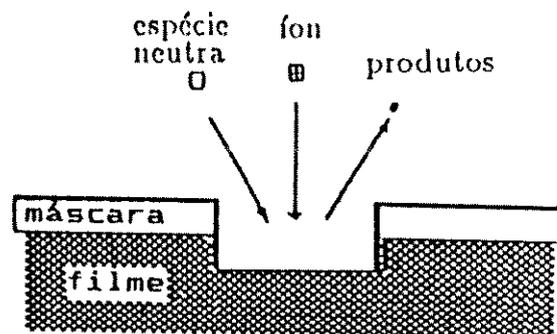


Fig.2.9.4 - Decapagem química e física, com a formação da camada protetora

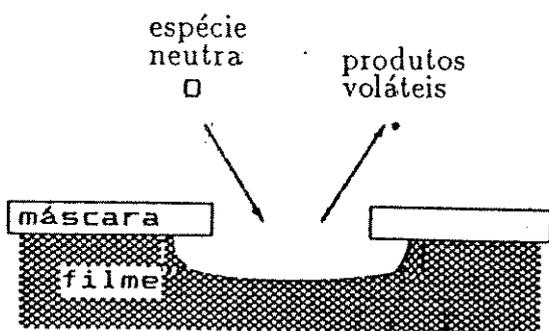


Fig.2.9.2 - Decapagem puramente química

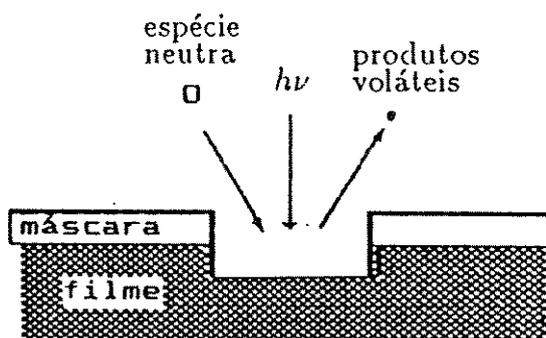


Fig.2.9.5 - Decapagem foto-química

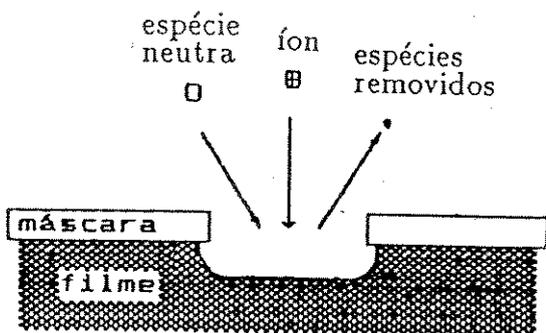


Fig.2.9.3 - Decapagem química e física sem a formação da camada protetora.

Fig.2.9- Os mecanismos envolvidos na decapagem por plasma e também por processo foto-química.[ref. 2]

Na técnica de decapagem a seco podem ocorrer basicamente quatro mecanismos que são: o mecanismo puramente físico, o mecanismo puramente químico, o mecanismo físico e químico e o mecanismo foto-químico. Esse último mecanismo ocorre sem o uso do ambiente de plasma. Os mecanismos citados estão mostrados na figura 2.9. A figura 2.9 além de mostrar os mecanismos citados, mostra também o mecanismo físico químico com a formação de camada protetora (fig.2.9.4).

#### **\* Mecanismo puramente físico**

Na decapagem por mecanismo puramente físico usa-se os íons gerados no plasma. Esses íons são acelerados em direção à amostra e então sofrem um bombardeamento desses íons e os materiais das amostras são “arrancados”. Nesse tipo de processo ocorrem muitos danos devido ao bombardeamento de íons, porém obtém-se a anisotropia, isto é, as paredes obtidas são verticais em relação ao perpendicular do filme, como podem ser vistos na figura 2.9.1.

#### **\* Mecanismo puramente químico**

O processo de decapagem por esse mecanismo ocorre através de reações químicas na superfície do material a ser atacada, e produz produtos voláteis. Na decapagem química não há o bombardeamento de íons o que resulta num perfil isotrópico, isto é, a decapagem se processa praticamente igual em todas as direções (horizontal e vertical) como podem ser vistas na figura 2.9.2. O plasma quando usado neste tipo de mecanismo é utilizado como fonte de espécies quimicamente ativas ( radicais e outras partículas neutras excitadas).

Para ocorrer a decapagem química na superfície de um sólido, alguns processos precisam ocorrer que são mostrados a seguir[v]:

- 1- O gás precisa adsorver na superfície do sólido e formar uma ligação química com os átomos dessa superfície (a quimissorção);
- 2- Os átomos na superfície quimissorvida precisam-se rearranjar para que formem produtos moleculares (formação de produtos);
- 3- Os produtos moleculares precisam desolver da superfície (dessorção).

Se qualquer um desses passos, no processo de decapagem, não ocorrer o gás ativo não irá atacar a superfície do sólido. Portanto um bom conhecimento de qual passo está bloqueando o processo de decapagem é sempre de grande importância.

### **\* Mecanismo químico e físico**

Neste tipo de mecanismo ocorre uma ação combinada entre o efeito químico e físico na superfície do sólido. A forma como eles agem varia com o sistema gás/sólido e condições do ambiente de decapagem utilizada. Neste tipo de mecanismo ocorre uma anisotropia com um certo ataque da região lateral, como pode ser vista na figura 2.9.3.

O mecanismo químico e físico são complicados pelo fato de ocorrer uma camada de inibição, dependendo da química da reação. Essa camada de inibição pode ser vantajoso, pois podem cobrir regiões não sujeito ao bombardeamento, e através disso, podem bloquear o ataque químico das paredes laterais da região decapada. O resultado disso é uma boa anisotropia que é mostrada na figura 2.9.4.

### **\* Mecanismo foto-químico**

Esse tipo de mecanismo ocorre sem o uso do ambiente de plasma. Neste caso ocorre uma reação química que é auxiliado por fótons. O resultado desse tipo de decapagem é direcional, isto é, terá uma parede vertical como pode ser vista através da figura 2.9.5. Os fótons podem afetar no processo de decapagem da seguinte forma: pela excitação dos reagentes na fase gasosa, pela excitação das espécies absorvidas e pela excitação do sólido.

## CAPÍTULO III

### III - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA DECAPAGEM POR PLASMA

No processo de decapagem por plasma de semicondutores e filmes finos, existem formas de se avaliar o seu desempenho. Essa avaliação é feita por características ou parâmetros da decapagem, sendo as principais: taxa de decapagem (*etch rate*), uniformidade (*uniformity*), seletividade (*selectivity*) e direcionalidade ou anisotropia (*directionality* ou *anisotropy*). Neste capítulo são dadas as definições de cada um destes parâmetros enfatizando as suas principais dependências com as condições do processo.

#### 3.1- Taxa de decapagem

A taxa de decapagem ( $T_d$ ) é obtida através da razão da espessura do material removido pelo seu tempo de decapagem. Em termos de equação ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$T_d = \frac{\text{Espessura do material removido}}{\text{Tempo de decapagem}} \quad (3.1)$$

Para se obter a espessura do material removido deve-se medir a espessura do material antes e depois do processo de decapagem. Nas indústrias de microeletrônica a taxa de decapagem é comumente obtida através da média aritmética das taxas observadas em cinco pontos diferentes da lâmina [viii]. A figura 3.1 mostra as posições que são tomadas para a análise.

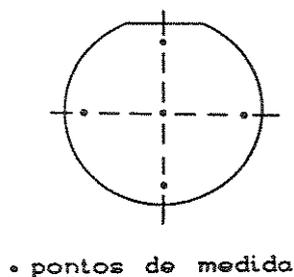


Fig.3.1- Posições utilizadas para análise da taxa de decapagem e uniformidade.

Os quatro pontos de medidas próximas da borda da lâmina tem 6mm de distância, com referência a borda. Como geralmente a velocidade de decapagem não é constante durante todo o processo, na verdade o valor da taxa de decapagem obtido é normalmente um valor médio.

A taxa de decapagem depende de vários fatores, sendo os principais: a composição dos gases, o fluxo desses gases, a taxa de geração das espécies (essa depende principalmente da potência do gerador), o material a ser atacado, a temperatura da amostra, a área do material exposto e a pressão.

Devido à esses vários fatores é difícil obter um modelo geral da taxa de decapagem. E além disso, há um outro fator que influencia largamente na taxa de decapagem que são as várias configurações dos reatores existentes [22]. Estas diversas configurações de reatores serão apresentadas no próximo capítulo.

### 3.2- Variação na uniformidade

Existem várias definições na literatura [iv] para a variação na uniformidade. Em seguida são relacionados três delas:

$$a) \%U = \frac{T_{dmax} - T_{dmin}}{2 \times T_{media}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$b) \%U = \frac{T_{dmax} - T_{dmin}}{T_{dmax} + T_{dmin}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$c) \%U = \frac{T_{dmin}}{T_{max}} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

$\%U$  → Uniformidade dada em porcentagem

$T_{dmax}$  → Taxa de ataque máxima

$T_{dmin}$  → Taxa de ataque mínima

A vantagem da última definição é que um valor elevado na variação uniformidade indica a melhor decapagem[iv].

A variação na uniformidade pode ser classificado dentro de três categorias [47]. São elas:

1- *A variação na uniformidade dentro de uma lâmina.* Esta variação fornece uma informação da não homogeneidade do processo de decapagem de uma lâmina. Essa não

uniformidade, chamada de *olho de boi* (*Bull's Eye*) devido à sua aparência, aparece comumente numa lâmina. É caracterizada por ter a taxa de decapagem na borda da lâmina mais acentuada do que no centro. Compreende-se esse efeito pela facilidade de troca de espécies ativas mais na borda que no centro. Esse comportamento é descrito no gráfico da figura 3.2.

2- *A variação na uniformidade lâmina à lâmina.* Esta variação fornece uma informação da performance do processo de decapagem durante um processamento. É obtida através da comparação do valor da taxa de decapagem média em cinco pontos distintos de cada lâmina do mesmo processamento, em processo de lote.

3- *A variação na uniformidade processo à processo.* Esta variação fornece o valor da reprodutibilidade do processo. É obtida através da taxa de decapagem média para cada uma de cinco decapagens seguidas.

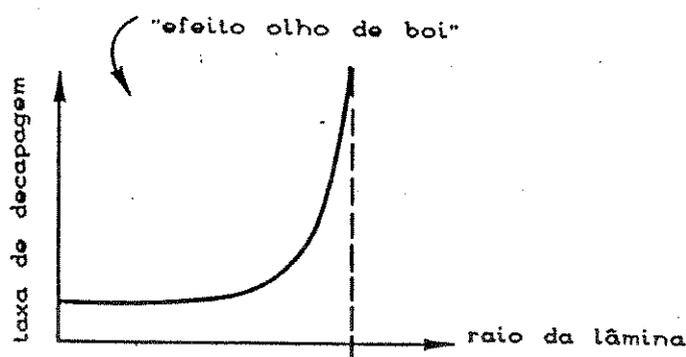


Fig. 3.2- Comportamento da taxa de decapagem ao longo de uma lâmina: formação do *olho de boi* (*Bull's Eye*).[ref.47]

### 3.3 - Seletividade

Todo material exposto ao plasma está sujeito a decapagem. Por esta razão não se pode analisar apenas o material a ser removido. Assim, através da seletividade pode-se verificar a qualidade do processo, comparando-se as taxas de decapagem de todos os materiais envolvidos.

A seletividade (S) é definida como a razão da taxa de decapagem entre os diferentes materiais:

$$S = \frac{\text{Taxa de decapagem do filme}}{\text{Taxa de decapagem do substrato}} \quad (3.5)$$

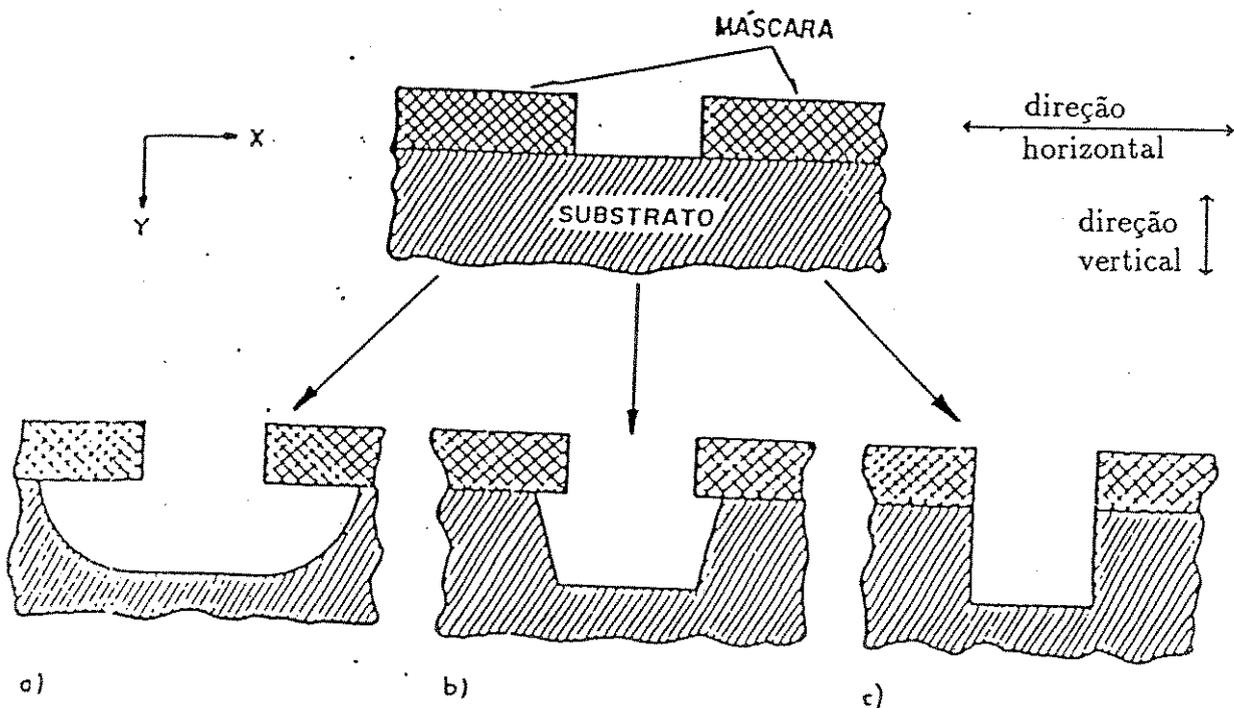
Essa relação informa que quanto maior o valor de S, melhor é o processo [47], ou seja, o substrato está sendo pouco removido em relação ao filme.

O valor de S depende principalmente do material do filme e do substrato, da química da reação (gás usado) e do tipo de equipamento utilizado (tubular ou planar).

### 3.4 - Direcionalidade

A direcionalidade relaciona a taxa de decapagem na direção horizontal e na direção vertical (perpendicular ao plano do filme). A figura 3.3 mostra as possíveis formas geométricas que se obtém em um processo de decapagem.

Quando a taxa de decapagem é igual em todas as direções é denominada isotrópica, e quando há pouca ou nenhuma taxa de decapagem na direção horizontal, isto é, não ocorre decapagem de material nas regiões protegidas pela máscara a decapagem é denominada de anisotrópica.



a) Perfil decapado isotropicamente

b) e c) Perfis decapados anisotropicamente

Fig.3.3- Mostra os perfis obtidos no processo de decapagem. [ref.v]

Há uma forma de se definir o grau de anisotropia dos processos de decapagem que é dada pela seguinte relação [ii]:

$$A = 1 - \frac{V_1}{V_2} \quad (3.6)$$

Onde  $V_1$  é a taxa de decapagem na direção horizontal e  $V_2$  é a taxa de decapagem na direção vertical.

Com essa relação pode-se observar que quanto maior o valor de  $A$ , melhor será o grau de anisotropia do processo. O maior valor possível de  $A$  será igual a 1, e a decapagem é denominada neste caso como totalmente anisotrópica. No caso do processo ser isotrópico, o valor de  $A$  será igual a zero. No caso da decapagem ser anisotrópica, com uma taxa de decapagem não nula na horizontal, mas que seja diferente da taxa de decapagem na vertical, o fator  $A$  assume um valor intermediário entre 0 e 1, ou seja,  $1 > A > 0$ .

## CAPÍTULO IV

### IV - EQUIPAMENTOS, MÉTODOS DE DETECÇÃO DO PONTO FINAL ANÁLISE DA DECAPAGEM

Neste capítulo descrevem-se sobre alguns equipamentos comumente usados no processo de decapagem de semicondutores e filmes finos. Além disso, os métodos de detecção de ponto final e análise do processo de decapagem farão parte deste capítulo.

#### 4.1 - Equipamentos comumente usados no processo de decapagem

No capítulo II, foi visto que no processo de decapagem podem ocorrer vários mecanismos, resultando em aspectos e características diferentes na região do material atacado, tais como isotropia e anisotropia. Para obter esses resultados (isotropia e anisotropia) faz-se o uso do ambiente de plasma de diversas formas, isto é, variando-se as combinações de gases, as faixas de pressões parciais, as configurações dos eletrodos, localização das amostras e forma de fornecimento de energia (RF ou DC). Assim, hoje existem uma variedade muito grande de equipamentos e nomenclaturas. Fonash [2], selecionou pelo menos treze tipos diferentes de configurações existentes no processo de decapagem, não só por plasma, mas também por feixe de íons e de fótons. Essa seleção, está mostrado na tabela 4.1. Aqui não se pretende mostrar cada uma das configurações existentes. No entanto, será descrita a configuração do tipo barril, que foi utilizada na execução deste trabalho, e também uma descrição sucinta da configuração do tipo planar que é comumente usada na decapagem por plasma.

Basicamente, um equipamento de decapagem por plasma pode ser representado em diagrama de blocos da forma mostrada na figura 4.1.

Como pode-se ver pela figura 4.1, o sistema para a decapagem por plasma consiste basicamente de: uma câmara de reação, onde se desenvolve o processo de decapagem; uma fonte de energia; a qual fornece a energia necessária para a descarga luminescente; um sistema de entrada de gases, o qual irá permitir um controle dos gases que serão utilizados durante a reação; um sistema de monitoração, para se poder determinar o tempo exato do final do processo e um sistema de análise o qual fornecerá informações referentes as espécies geradas no plasma.

<i>Nome usado p/ Decapagem Configuração</i>	<i>Atividade Química do gás</i>	<i>Faixa de Pressão Torr</i>	<i>Arranjo do Eletrodo</i>	<i>Localização da Lâmina e Polarização</i>	<i>Tipo de Gerador RF/DC</i>
<i>Decapagem Barril (Barrel Etching)</i>	Reativo	0.1 à 1	Forma Cilíndrica	Centro do Câmara	RF
<i>Decapagem Por Plasma Efluente (Effluent Plasma Etching)</i>	Reativo	0.1 à 1	Forma Cilíndrica	Num Suporte Recebe um "banho" de Plasma	RF
<i>Decapagem à Alta Pressão (High Pressure Etching)</i>	Reativo	0.1 à 10	Diodo Planar	Ambos Eletrodos	RF
<i>Decapagem Por Plasma (Plasma Etching - PE)</i>	Reativo	0.1 à 10	Diodo Planar	No Eletrodo Aterrado (Anodo)	RF
<i>Decapagem Iônica (Ion Etching - IE)</i>	Inerte	0.01 à 0.1	Diodo Planar ou Cilíndrica	No Catodo	RF
<i>Decapagem Iônica Reativa (Reactive Ion Etching - RIE)</i>	Reativo	0.001 à 0.01	Diodo Planar ou Cilíndrica	No Catodo	RF
<i>Decapagem Iônica por Confinamento Magnético (Magnetic Confinement Ion Etching - MIE)</i>	Inerte	0.001 à 0.01	Diodo Planar ou Diodo Cilíndrica (hexagonal) com Campo Magnético que confina o Plasma	No Catodo	RF

Tabela 4.1 - Configurações da decapagem a seco [ref.2]

<i>Nome usado p/ Decapagem Configuração</i>	<i>Atividade Química do gás</i>	<i>Faixa de Pressão (Torr)</i>	<i>Arranjo do Eletrodo</i>	<i>Localização da Lâmina e Polarização</i>	<i>Tipo de Gerador RF/DC</i>
Decapagem Iônica Reativa por Confinamento Magnético ( <i>Magnetic Confinement Reactive Etching - MRIE</i> )	Reativa	0.001 à 0.01	Diodo Planar ou Diodo Cilíndrica com Campo que confina o Plasma Próximo do Catodo	No Catodo	RF
Decapagem Triodo ( <i>Triode</i> )	Reativo	0.001 à 0.01	Triodo	Na Plataforma do Eletrodo	RF ou DC
Decapagem por Feixe Iônico ( <i>Ion Beam Etching - IBE</i> )	Inerte	~ 0.0001	Triodo Planar	No Eletrodo (Catodo)	DC
Decapagem por Feixe Iônico Reativo ( <i>Reactive Ion Beam Etching - RIBE</i> )	Reativo	~ 0.0001	Triodo Planar	No Eletrodo Aterrado (Catodo)	DC
Decapagem Quimicamente Assistida Por Feixe Iônico ( <i>Chemically Assisted Ion Beam Etching - CAIBE</i> )	Reativo	~ 0.0001	Triodo Planar	No Eletrodo Aterrado (Catodo)	DC
Decapagem Química Assistida por fótons ( <i>Foton Assisted Chemical Etching</i> )	Reativo	Depende da Config.	Usual/te não são Eletrizados	-	-

Tabela 4.1 - Configurações da decapagem a seco (continuação)

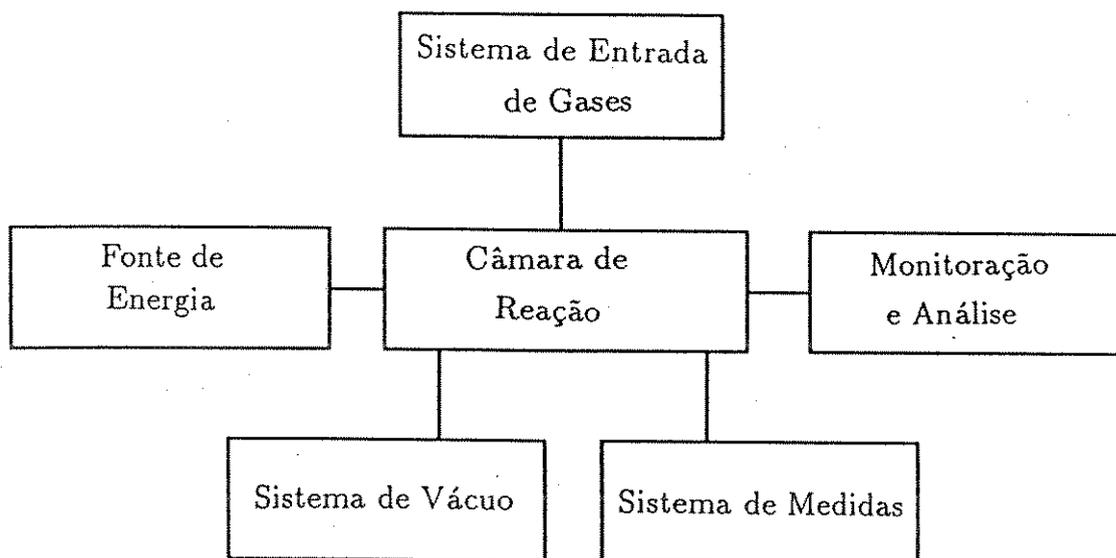


Fig.4.1- Sistema básico para decapagem por plasma [Ref.ix ].

Esses dois sistemas citados (monitoração e análise) estão representados num mesmo bloco, porque geralmente se faz num único equipamento. O sistema de medida, permite a obtenção de dados durante o processamento, tais como pressão e temperatura da câmara de reação.

Em termos de faixa de operação de pressão e energia fornecida ao processo com as respectivas características finais obtidas, num sistema de plasma, pode ser esquematizado em forma de um diagrama. Esse diagrama esquemático é mostrado na figura 4.2, com alguns exemplos de equipamentos, que operam dentro daquela faixa (pressão e energia).

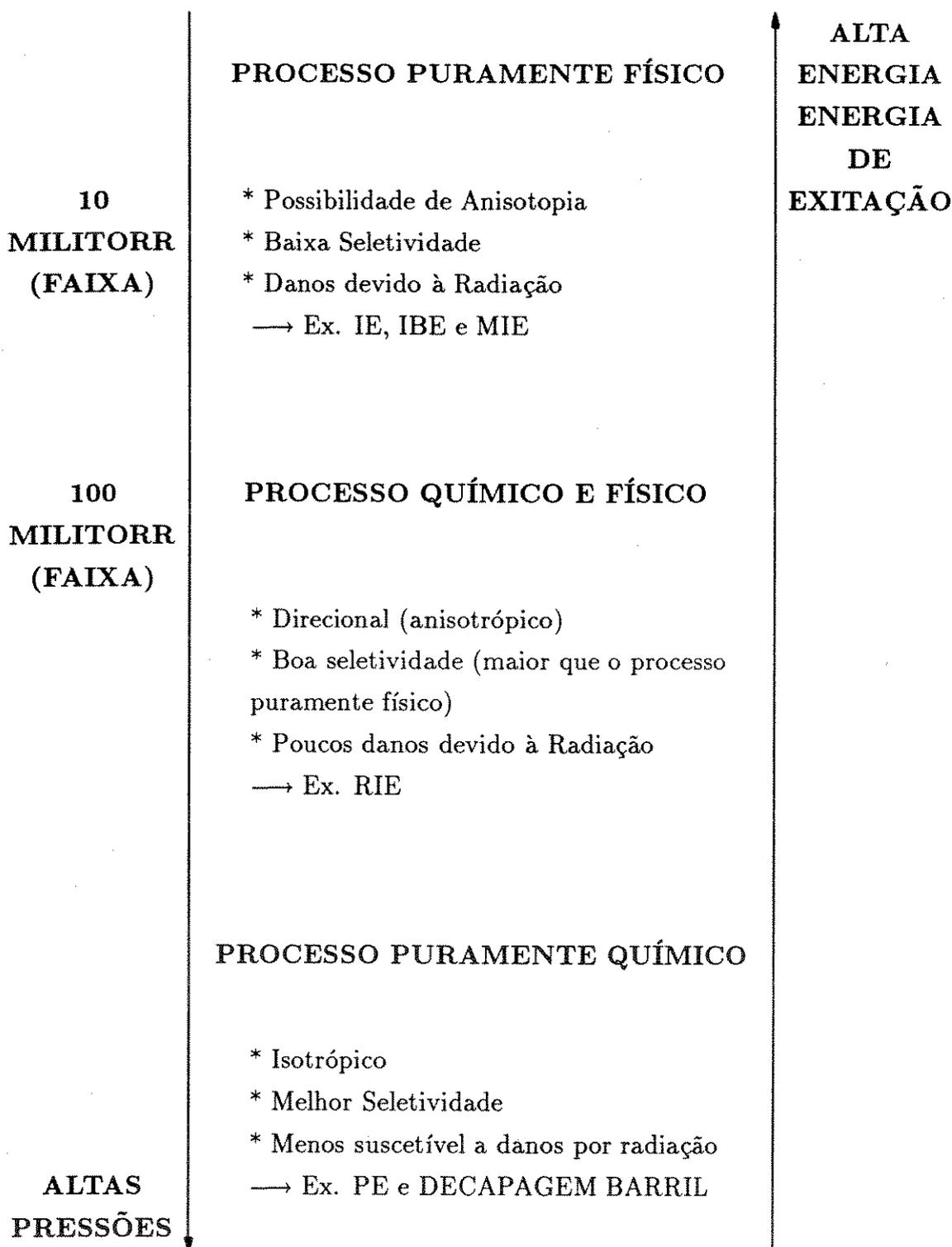


Fig.4.2 - Diagrama esquemático do sistema de plasma relacionando as características que podem ser obtidas e tipos de equipamentos com as faixas de pressões e energia fornecida ao processo.

#### 4.1.1- Reator tipo barril

As primeiras aplicações da decapagem por plasma industrialmente, foi na remoção de fotorresistes, em descargas luminescentes de oxigênio. A configuração do reator utilizado nessa aplicação é mostrado na figura 4.3.

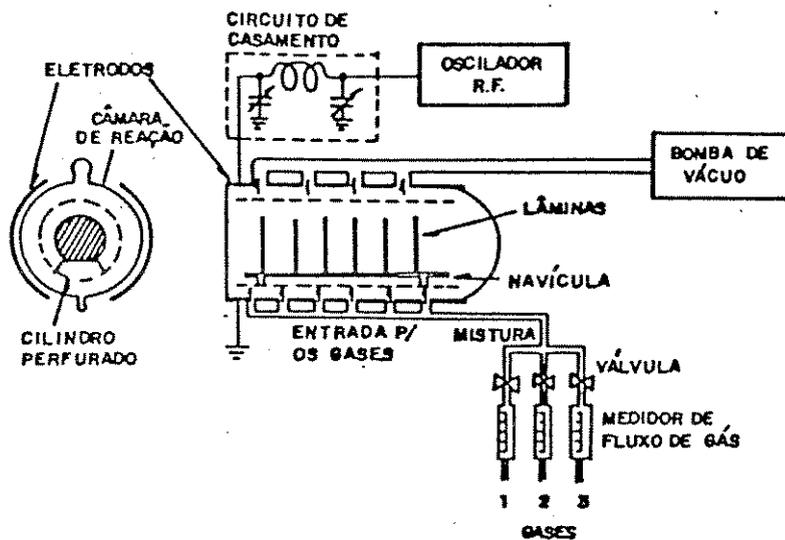


Fig.4.3- Reator tipo barril ou tubular

A câmara de reação consiste de um tubo cilíndrico, muitas vezes de quartzo. A potência de RF é aplicada em volta do cilindro. O acoplamento pode se capacitivo ou indutivo, como mostra a figura 4.4.

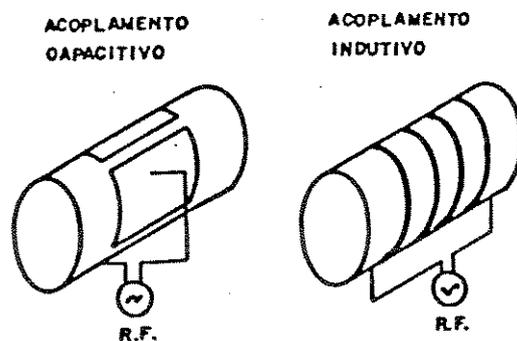


Fig.4.4- Tipos de acoplamento: a)Capacitivo e b)Indutivo

No interior da câmara normalmente coloca-se um tubo metálico perfurado para concentrar a descarga luminescente na região central da câmara. As amostras são colocadas

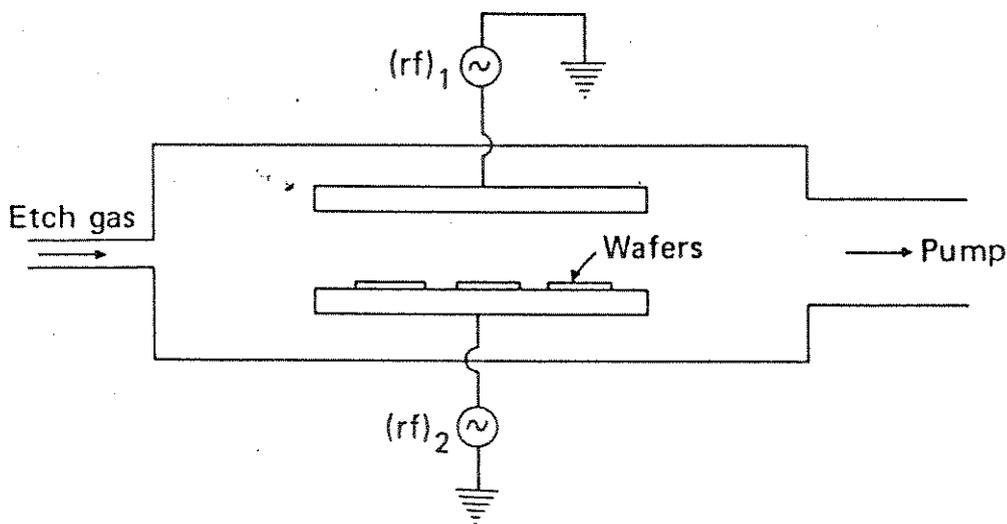
em um carregador de tal forma que as lâminas fiquem posicionadas na região central da câmara. Normalmente as amostras não tem contato elétrico, isto é, elas estão isoladas do gerador de RF.

Nesse tipo de reator as espécies reativas geradas na descarga, não são acelerados para a parte central da câmara onde as amostras são colocadas e não sofrem bombardeamento de íons energéticos. Isto resulta numa decapagem isotrópica, ou seja, a reação que ocorre na amostra é puramente química. O uso desse tipo de reator não se limita somente a remoção de fotorresiste, mas também pode ser usado no processamento de outros materiais como o silício [v]. No entanto, um dos problemas do reator tipo barril, para essa aplicação, é justamente essa natureza isotrópica da decapagem, o que não permite fazer linhas menores que  $5\mu\text{m}$  de largura. A grande vantagem desse sistema é a seletividade, que é excelente [2], maior que cem para um (100 : 1).

#### 4.1.2- Reatores Planares

Nos reatores planares a descarga ocorre entre as duas placas condutores. Neste sistema de reatores normalmente são utilizados de duas formas distintas, como mostra a figura 4.5.

No caso 1) a amostra é colocada no eletrôdo aterrado, com isso a amostra sofre o mínimo de bombardeamento de íons. Esse tipo de reator normalmente é referido simplesmente como decapagem por plasma ou (*plasma etching - PE*) e nesse caso a decapagem é puramente química.



- 1) Decapagem por plasma (PE)  $\rightarrow (rf_1) \neq 0$  e  $(rf_2) = 0$
- 2) Decapagem Iônico Reativo (RIE)  $\rightarrow (rf_1) = 0$  e  $(rf_2) \neq 0$

Fig 4.5- Configurações do reator tipo planar [ref.v]

No segundo caso, a amostra é colocada no eletrodo conectado ao gerador de RF. Neste caso, a amostra além de sofrer a decapagem química sofre também o bombardeamento de íons. Através dessa configuração, portanto consegue-se obter a anisotropia, o que lhe confere a grande capacidade de realizar decapagens de semicondutores e filmes finos com linhas menores que  $1\mu\text{m}$  de largura. Esse tipo de reator é comumente denominado de decapagem iônica reativa ou (*Reactive Ion Etching - RIE*).

#### 4.2- Método de detecção do ponto final e análise da decapagem

<i>Método</i>	<i>Grandeza Observada</i>	<i>Medida Realizada</i>	<i>Deteção do Ponto Final</i>
Espectroscopia de Emissão	Intensidade da luz Emitida	Emissão de luz das espécies reativas e/ou dos produtos da reação	média
Reflexão Ótica	Diferença de Refletividade	Mudança na Espessura do Filme	localizada
Espectrômetro de Massa	Componente do Gás	Produto de Toda as Espécies Geradas	média
Monitoração da Impedância	Alteração da Impedância do Plasma	Mudança da Voltagem	média
Sonda de Langmuir	Alteração na Densidade de Elétrons	Corrente Coletada Pela Sonda	média
Pressão	Pressão Total	Alteração da Pressão Total	média

Tabela 4.2 - Métodos de detecção do ponto final da decapagem

Através da utilização do método de detecção do ponto final é possível determinar o tempo exato do final da decapagem, e com isso minimizar a decapagem do substrato e também das paredes laterais do filme.

A análise durante o processo de decapagem se faz através dos produtos da reação e também através das espécies geradas no plasma. Os instrumentos mais utilizados são o espectrômetro de emissão e o espectrômetro de massa.

Marcoux e Foo [3] relacionaram alguns dos métodos mais utilizados na detecção do ponto final da decapagem, que é mostrado na tabela 4.2.

No desenvolvimento deste trabalho foi usado o espectrômetro de emissão que será descrito no próximo item.

#### 4.2.1- Espectroscopia de emissão

A decapagem por plasma se processa com emissão de luz, ou seja, cada espécie química gerada no plasma emite uma radiação com comprimento de onda específico. Assim, é possível detectar tanto as espécies químicas reagentes como as espécies químicas do produto da reação. Assim, o método por espectroscopia ótica pode ser utilizado tanto como detecção do ponto final, como também para análise das espécies químicas do plasma.

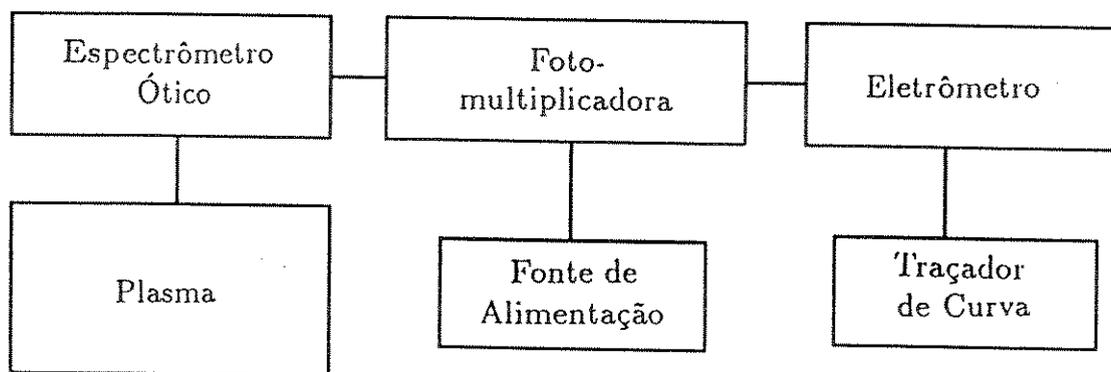


Fig.4.6- Arranjo experimental do método de detecção do ponto final e monitoração da decapagem por espectroscopia de emissão

A figura 4.6 mostra um arranjo experimental para detecção do ponto final e análise da decapagem por espectroscopia de emissão. Com o uso do espectrômetro ótico faz-se a escolha do comprimento de onda a ser monitorada, e a fotomultiplicadora amplifica o sinal escolhido. Com o eletrômetro faz-se a medida da intensidade do sinal detectado, que é registrado num traçador de curva.

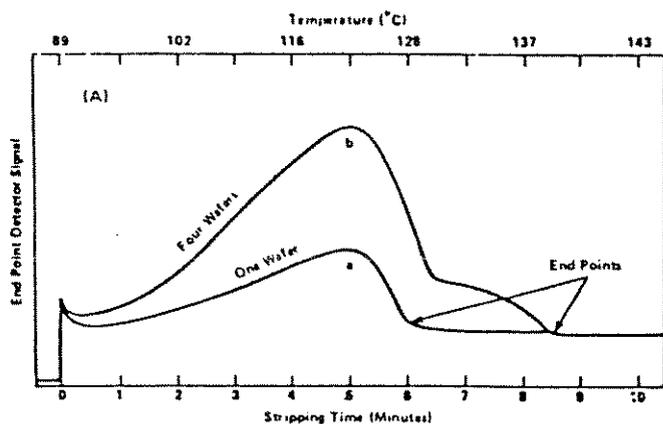


Fig.4.7- Gráfico indicando o final da decapagem

A escolha do comprimento de onda para a monitoração do ponto final da decapagem, se faz pela obtenção de dois espectros: uma sem a presença do material a ser atacado e a outra com esse material. A comparação desses dois espectros indicará qual o comprimento de onda que poderá ser utilizado na detecção do ponto final da decapagem. Os sinais que apareceram com a presença do material serão devido aos produtos da reação. Geralmente escolhe-se o sinal do produto da reação de maior intensidade. Feita a escolha, para se saber o final da decapagem do material atacado basta então observar esse sinal durante a decapagem. Quando o sinal diminuir de intensidade, será o final da decapagem, como mostra um exemplo na figura 4.7.

## CAPÍTULO V

### V - PRINCIPAIS MATERIAIS QUE SÃO DECAPADOS E OS GASES USADOS NA SUA DECAPAGEM POR PLASMA

Neste capítulo serão descritos os principais materiais e gases utilizados no processo de decapagem por plasma. No caso do fotorresiste, além dos gases utilizados na sua decapagem, serão mostrados também os principais componentes e o processo de fotolitografia.

#### 5.1 - Principais materiais que são decapados e os gases utilizados

Como existe uma variedade muito grande tanto de materiais que são decapados como de gases utilizados, será citado apenas os principais materiais e os correspondentes gases usados na sua decapagem por plasma.

Inicialmente será mostrado os gases usados na decapagem de silício, óxido de silício e nitreto de silício. Esses três materiais são de grande importância na fabricação de CI's baseado no substrado de Si. Em seguida, será mostrado os principais gases utilizados na decapagem de compostos do grupo III - V. Esses materiais tem importância na optoeletrônica (laser e fotodetetores), na área de comunicações, e sobretudo em dispositivos de alta velocidades. Finalmente será descrito o material fotorresistivo e o seus respectivos gases utilizados na sua decapagem.

##### \*Silício: (Si)

O gás comumente utilizados na sua decapagem é o CF<sub>4</sub> com um certo gás aditivo, geralmente o oxigênio [v]. Além desses gases podem ser citados também o CF<sub>3</sub>Cl e CF<sub>3</sub>Br [Ref. viii].

##### \*Óxido de silício (SiO<sub>2</sub>)

Na decapagem do óxido de silício costuma-se utilizar CF<sub>4</sub>. Além desse gás pode ser citado: CHF<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub>/He, CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> e C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> [Ref. viii,21].

##### \*Nitreto de silício: (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Neste caso também utiliza-se o CF<sub>4</sub>, como no caso do Nitreto de silício. Além do CF<sub>4</sub>, muitas vezes acrescenta-se um gás para melhorar a decapagem, e esses gases são: SiF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> [Ref. 21].

### **\*Compostos do grupo III-V**

Os principais materiais dos compostos III-V são:

*Binários:* GaAs, InP, GaP, GaSb e InSb

*Ternários:* Al<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>As, In<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>As e InAlAs

*Quaternários:* InGaAsP

\*Principais gases utilizados nos compostos III-V:

*Binários:*

Material a ser decapado GaAs:

Gases: SiCl<sub>4</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>/F<sub>2</sub>/He, CCl<sub>4</sub>PCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (efeito orientação)

BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>/Ar, Br<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> e HCl/Ar [Ref. 60,61,62,66]

Material a ser decapado InP:

Gases: CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar, Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar/Cl<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> [Ref. 61,63,64]

Material a ser decapado InSb, GaSb e InAs :

Gases: CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> [Ref. 70]

*Ternários:*

Material a ser decapado GaAlAs:

Gases: CCl<sub>2</sub>/F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>/CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/He, HCl/Ar [Ref. 68,69]

Material a ser decapado InGaAs:

Gases: CH<sub>4</sub>/Ar, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/He e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> [Ref. 62]

Material a ser decapado InAlAs:

Gases: CH<sub>4</sub>/Ar, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/He [Ref. 67]

*Quaternários:*

Material a ser decapado InGaAsP:

Gases: Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> [Ref. 63,65]

## **\*Fotorresiste**

Para esse material o gás comumente utilizado é o oxigênio [21,44,51]. No entanto, pode-se acrescentar um gás fluorado para aumentar a taxa de decapagem como CF<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [6,25] e SF<sub>6</sub> como mostra este trabalho.

### **5.2- Os principais componentes do fotorresiste**

O fotorresiste apresenta os seguintes componentes [vii]:

- a) Resina. (polímeros de carbono)
- b) Solvente (formada de resina)
- c) Substâncias fotossensíveis
- d) Aditivos

### **5.3- Processo fotolitográfico**

No início deste trabalho, na introdução, foi comentado sobre o processo fotolitográfico, que é a reprodução das estruturas geométricas num filme.

Os principais processos fotolitográficos são feitos por:

- a) Fotolitografia ótica - mais rápida e menor resolução;
- b) Fotolitografia por feixe de elétrons - melhor resolução - processo lento. Normalmente é utilizada na confecção de máscaras.
- c) Fotolitografia por raio X - rapidez - alta resolução - ULSI.

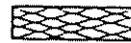
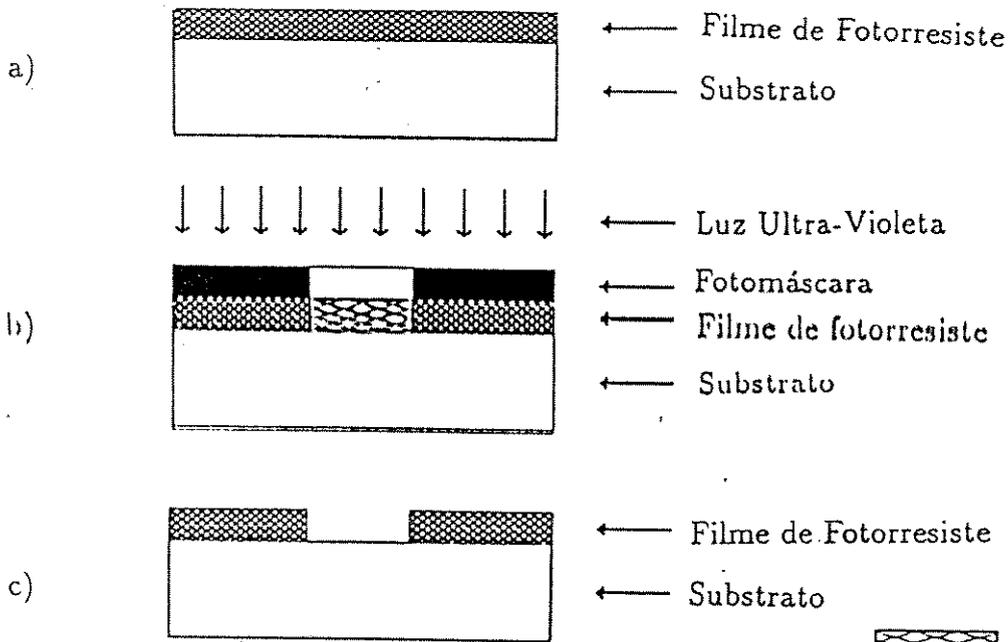
O mais usado ainda continua sendo a fotolitografia ótica, pelo baixo custo e constante aprimoramento para o uso em dimensões submicrométricas.

As etapas envolvidas nela são as seguintes:

- a) Aplicação do fotorresiste.
- b) Pré-cozimento.
- c) Exposição a radiação U.V. (2500Å- 5000Å).
- d) Revelação e Rinse.
- e) Pós-cozimento.
- f) Decapagem do material.
- g) Remoção do resiste.

Há dois tipos de fotorresiste: o positivo e o negativo. Isso faz com que no processo fotolitográfico se produzam estruturas de fotorresiste diferentes, como é mostrado na figura 5.1 e 5.2.

Fotorresiste Positivo

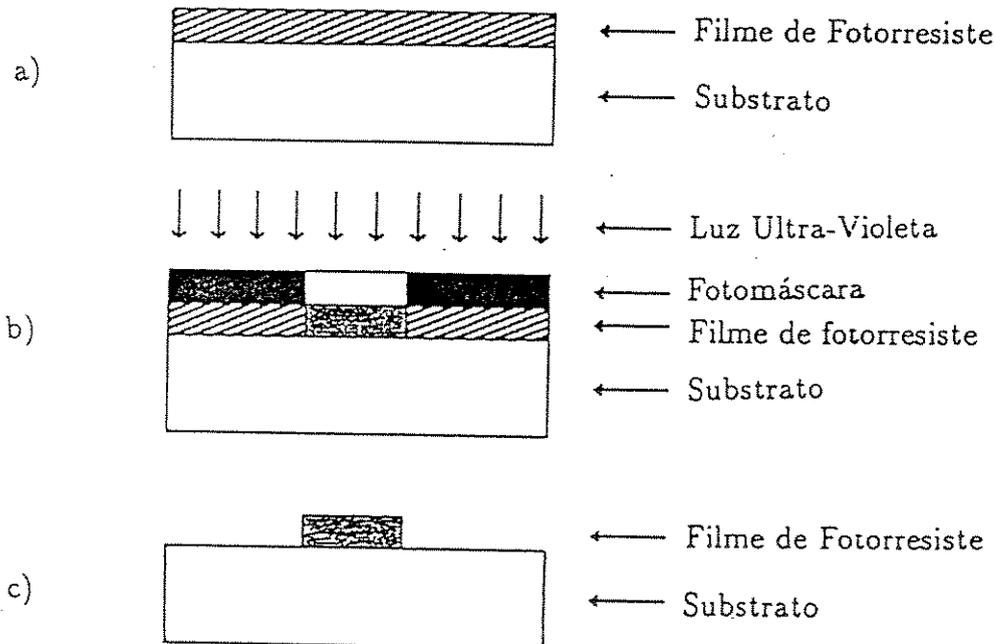


- Fotorresiste  
exposto

(No revelador ele sai)

Fig.5.1 - Fotogravação Normal - Fotorresiste Positivo  
(Explicação das etapas ver no texto)

Fotorresiste Negativo



- Fotorresiste  
exposto

(No revelador ele fica)

Fig.5.2 - Fotogravação Normal - Fotorresiste Negativo  
(Explicação das etapas ver o texto)

Os procedimentos das etapas *a* e *b* são os mesmos para os dois tipos de fotorresiste. As etapas do processo litográfico são comentadas a seguir:

a) Faz-se um espalhamento do filme de fotorresiste sobre um substrato com o *spinner*, que é um equipamento que possui um disco que gira em alta rotação e prende a amostra. Em seguida faz-se um pós-cozimento para evaporar o solvente retido no fotorresiste, o que faz aumentar a sua rigidez e a sua aderência no substrato. Isto é possível de se fazer devido ao fenômeno de polimerização que ocorre com o fotorresiste.

b) Coloca-se uma máscara sobre o filme de fotorresiste já endurecida, e em seguida faz-se uma exposição à luz ultra-violeta com o auxílio de uma fotoalinhadora.

A principal diferença entre o fotorresiste positivo e o negativo pode ser observado quando se expõe o filme à luz ultra-violeta.

No caso do fotorresiste positivo ocorre o seguinte fato: As substâncias fotossensíveis absorvem a energia e tornam o resiste solúveis na presença do revelador.

No caso do fotorresiste negativo, que possui um grande número de ligações insaturadas entre os átomos de carbono, acontece o contrário, isto é, na presença do revelador o fotorresiste não é removido do substrato. A figura 5.2c mostra esse fato.

No apêndice deste trabalho são mostradas as características dos principais resistes utilizados na indústria de microeletrônica.

## CAPÍTULO VI

### VI - PROCESSO DE DECAPAGEM DO FOTORRESISTE POR PLASMA DE O<sub>2</sub> E GASES FLUORADOS

No capítulo anterior foram mostradas as principais características e constituição do fotorresiste. Neste capítulo será descrito inicialmente sobre o processo de decapagem do fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub>, e em seguida sobre a decapagem por plasma de O<sub>2</sub> e gases fluorados.

#### 6.1- Processo de oxidação do fotorresiste

A remoção do filme de fotorresiste é feita pela reação do oxigênio atômico gerado no plasma com o fotorresiste, produzindo produtos voláteis [33], que são levados pela exaustão da bomba de vácuo. Portanto o oxigênio atômico desempenha um função fundamental no processo de remoção [17].

O mecanismo de reação do oxigênio com o fotorresiste se realiza através do processo de oxidação. A oxidação do fotorresiste, ou do polímero de carbono (*phenol-formaldehyde polymers*) [17], que é a constituição básica do fotorresiste, é descrita por alguns autores da seguinte maneira: o oxigênio atômico inicia a remoção do resiste pela extração do átomo de hidrogênio da cadeia do polímero com a formação de espécies radicalares R. Esse processo pode ser equacionado da seguinte forma:



Depois pode ocorrer a reação do tipo :



Outras reações eventualmete podem ocorrer da seguinte forma [vii]:



Essas reações no entanto tem uma probabilidade menor de ocorrerem do que as reações (6.1) e (6.2) [vii].

No trabalho de Wallace e Gelert [38], comenta-se que muitos pesquisadores comprovaram a presença de CO, H e OH na remoção do fotorresiste, o que concorda com as equações químicas descrita acima.

Batthey [27], propõe uma outra reação de oxidação, onde dois átomos de oxigênio reagem simultaneamente com um grupo CH<sub>2</sub> para formar CO e H<sub>2</sub>O.

Reichelderfer *et al* [49], realizaram experiências na qual conseguiram isolar alguns dos produtos da reação do fotorresiste com o plasma de oxigênio. Os resultados mostraram que a hipótese acima é consistente, isto é, há formação do produto esperado que é a água (H<sub>2</sub>O) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Além disso, concluem que a maioria do hidrogênio do fotorresiste se torna em água (H<sub>2</sub>O), e a metade do carbono em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e a outra metade provavelmente em monóxido de carbono (CO).

O processo de oxidação do fotorresiste pode ocorrer também por oxidação térmica. A diferença com relação oxidação por plasma está na reação inicial de decomposição do fotorresiste [vii]. A oxidação térmica inicia-se pela quebra das ligações dos polímeros, causada pela agitação térmica. Depois disso, ocorre a formação de radicais hidrocarbonados (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), como mostra a equação (6.6), e posterior perda do hidrogênio pelo radical ou quebra em radicais ainda menores.



Após essa reação seguem-se as reações químicas já descritas acima: (6.3),(6.4) e (6.5).

## 6.2- Processo de decapagem por plasma de O<sub>2</sub> e gases fluorados

No ítem anterior, foi visto como se processa a remoção do fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub>. Agora será visto sobre o porque da adição de gases fluorados no plasma de O<sub>2</sub> e como se processa a remoção do fotorresiste.

Hannon e Cook [25], comentam, em seu trabalho, que o método de adição de gases fluorados no plasma de oxigênio, foi inicialmente sugerido por Irving, em 1968. A partir de então, esse método se tornou assunto de muitas publicações.

Historicamente, a descoberta da dissociação de material fluocarbonados no ambiente de plasma, se deu no final da década de 60. Acidentalmente, quando introduziram-se as lâminas num carregador de TEFLON, em plasma de oxigênio, o carregador sofria a dissociação. O fotorresiste presente na lâmina, era também removido e além disso, verificou-se que a lâmina de silício sofria um certo ataque [58]. Mais tarde, em 1971, S. Irving, K.E. Lemons e G.E. Bobs [59] anunciaram que era possível a dissociação do FREON 14 (CF<sub>4</sub>) através do plasma, produzindo flúor atômico e também os radicais livres, que atacam o material como o silício.

Através de vários trabalhos de pesquisadores [iv], hoje sabe-se que o gás CF<sub>4</sub> pode ser utilizado juntamente com o plasma de O<sub>2</sub>, em quantidades certas, para elevar a taxa de decapagem do fotorresiste, sem que o silício ou o óxido de silício sofram danos [6].

O aumento da decapagem com a adição de CF<sub>4</sub> no plasma de O<sub>2</sub>, segundo Verdonck *et al* [29], é explicado por dois efeitos: diminuição da energia de ativação da reação de remoção do fotorresiste e o aumento do número de oxigênio atômico no plasma. O aumento do número do oxigênio atômico é observado através da análise de emissão ótica do átomo de oxigênio, isto é, um aumento de CF<sub>4</sub> no plasma, obtém-se um número maior de oxigênio atômico. O aumento do número de átomos de oxigênio implica no aumento da taxa de decapagem, pois foi visto no ítem anterior que o oxigênio atômico é um dos principais elementos de oxidação por plasma.

Similarmente aos estudos feitos com a adição de CF<sub>4</sub> no plasma de O<sub>2</sub>, na remoção do fotorresiste, há estudo feitos com a adição de FREON 116 (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>). No capítulo I, foi comentado sobre este trabalho, isto é, a adição do gás (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) no oxigênio antes da descarga, leva a um aumento da taxa de decapagem. Esse fenômeno é explicado da forma semelhante como que foi vista com o efeito da adição de CF<sub>4</sub>.

A diminuição da energia de ativação com uma pequena adição de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> no oxigênio, está mostrado no gráfico 6.1.

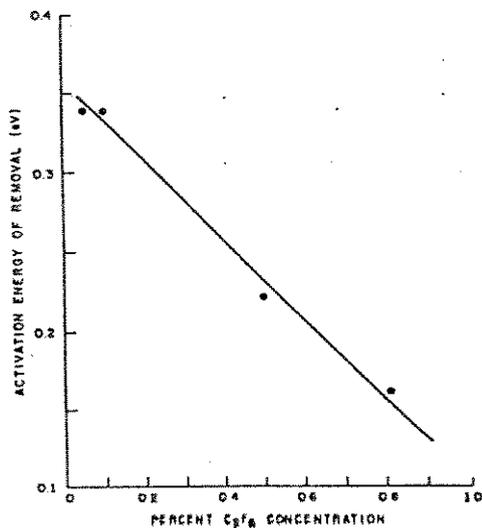


Fig. 6.1- Gráfico da variação da energia de ativação com a concentração (em volume) de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. [ref.25].

A determinação da energia de ativação para uma dada concentração de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, foi feita fixando-se uma temperatura e depois foram feitas medidas de massa do fotorresiste removida em função do tempo ( $\mu\text{g}/\text{seg.}$ ). A relação da energia de ativação e a massa removida é inversa, portanto quanto menor a energia de ativação, maior será a massa do material removida.

O aumento da concentração do átomo de oxigênio com o aumento da concentração de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, é sugerida devido ao aumento da quantidade do flúor atômico. O gráfico 6.2 mostra a concentração relativa dos átomos de oxigênio e de flúor em função da concentração de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>.

Através do gráfico da figura 6.2 pode ser visto que a concentração dos átomos de oxigênio aumenta rapidamente, chegando a um patamar, e a concentração dos átomos de flúor continua subindo. A explicação da participação dos átomos de flúor no aumento da taxa de remoção do filme de fotorresiste pelo mecanismo da energia de ativação pode ser dada pela possibilidade de o átomo de flúor abstrair o átomo de hidrogênio do polímero. E pode também o flúor ser unido ao polímero em uma dupla ligação e assim, formar um complexo excitado, que é então dissociado pelo oxigênio. Além disso, como o átomo de flúor reage muito mais rapidamente que o oxigênio, isso pode provocar um grande número de posições livres pela saída de átomos de hidrogênio, possibilitando assim que átomos e moléculas de oxigênio reajam.

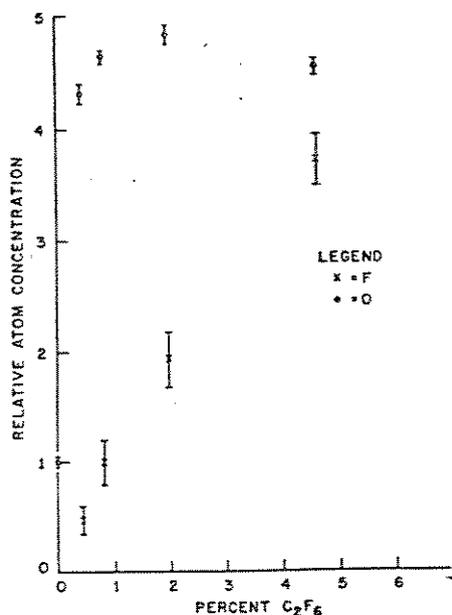


Fig.6.2- Gráfico das concentrações relativas dos átomos de oxigênio e de flúor em função da concentração do C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> [ref.25].

### 6.3 - As espécies geradas no plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>

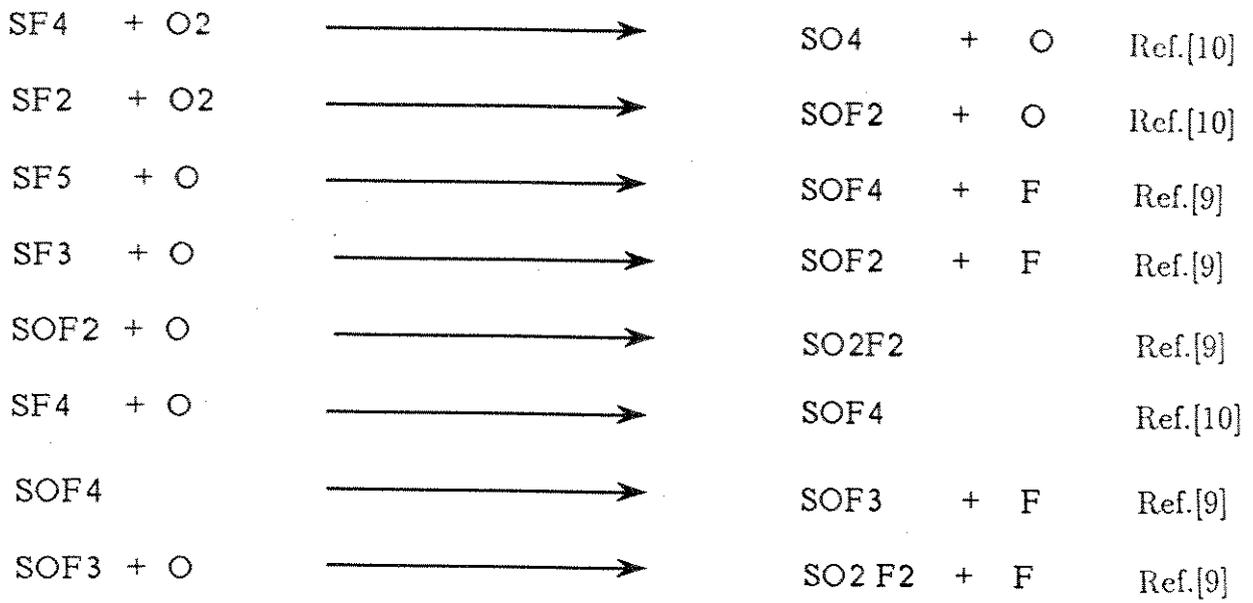
As reações na fase gasosa de um plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> são bastante complexas e de difícil estudo [8-12].

No estudo feito por Ryan [8], comenta-se que em uma mistura de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, para baixa fração molar de O<sub>2</sub>, a dissociação da molécula de SF<sub>6</sub> foi baixa, enquanto que de O<sub>2</sub> foi alta. Para alta fração molar de O<sub>2</sub> a situação foi inversa.

Na ausência de oxigênio, os radicais prováveis que são gerados são do tipo: SF<sub>x</sub> (onde x = 2 - 5), juntamente com alta concentração de flúor.

Segundo d'Agostino e Flamm [31], no plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> gera-se uma quantidade de flúor maior que no plasma de CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, devido à predominância da captura dissociativa no processo de impacto de elétrons, reação descrita no capítulo II.

Para o plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> são propostas as seguintes reações:



O interesse do uso do gás SF<sub>6</sub>, neste trabalho, está em aproveitar o átomo de flúor gerados no plasma de SF<sub>6</sub>. Pois, os trabalhos que foram vistos no ítem anterior, levam a supor que um aumento da concentração do flúor na reação poderá aumentar a taxa de decapagem do fotorresiste, talvez mais do que com o plasma de O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>.

## CAPÍTULO VII

### VII - EQUIPAMENTOS, PROCEDIMENTOS, RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISES DAS DECAPAGENS POR PLASMA DE O<sub>2</sub> E SF<sub>6</sub>

Neste capítulo são mostrados os detalhes do equipamento que foi utilizado, as modificações introduzidas, as condições das amostras e os resultados experimentais com as análises das decapagens por plasma.

#### 7.1 - Equipamento de plasma

Para efetuar o trabalho de decapagens, foi utilizado o equipamento de plasma : PLASMA TECHNOLOGY, modelo: SE 80 BARREL ETCHER, mostrado na figura 7.1.

##### 7.1.1- Gerador e sistema de casador de impedância

O gerador: MODEL ACG-5, mostrado na figura 7.1, opera com uma frequência de 13.56MHz e foi projetado para fornecer uma potência até 375 W.

Ao gerador está acoplado o sistema casador de impedância, que tem a função de fazer com que toda potência do gerador seja entregue à câmara de reação.

##### 7.1.2- Sistema de controle

No painel do sistema de controle pode-se encontrar as seguintes grandezas físicas, que pode ser controlado e / ou ser medido durante o processamento de decapagens: o controle de potência e de fluxos, medidor de pressão, de temperaturas e de tempos. Além disso, há os sistemas de comandos que acionam as válvulas de vácuo e de injeção de gases e por fim há o sistema de segurança. Todos esses itens serão abordados a seguir.

##### 7.1.2.1- Controle de potência

Pode-se ajustar a potência entregue à câmara de reação através de um potenciômetro, localizada no painel de controle. O valor da potência entregue é visualizada no próprio gerador descrito acima.

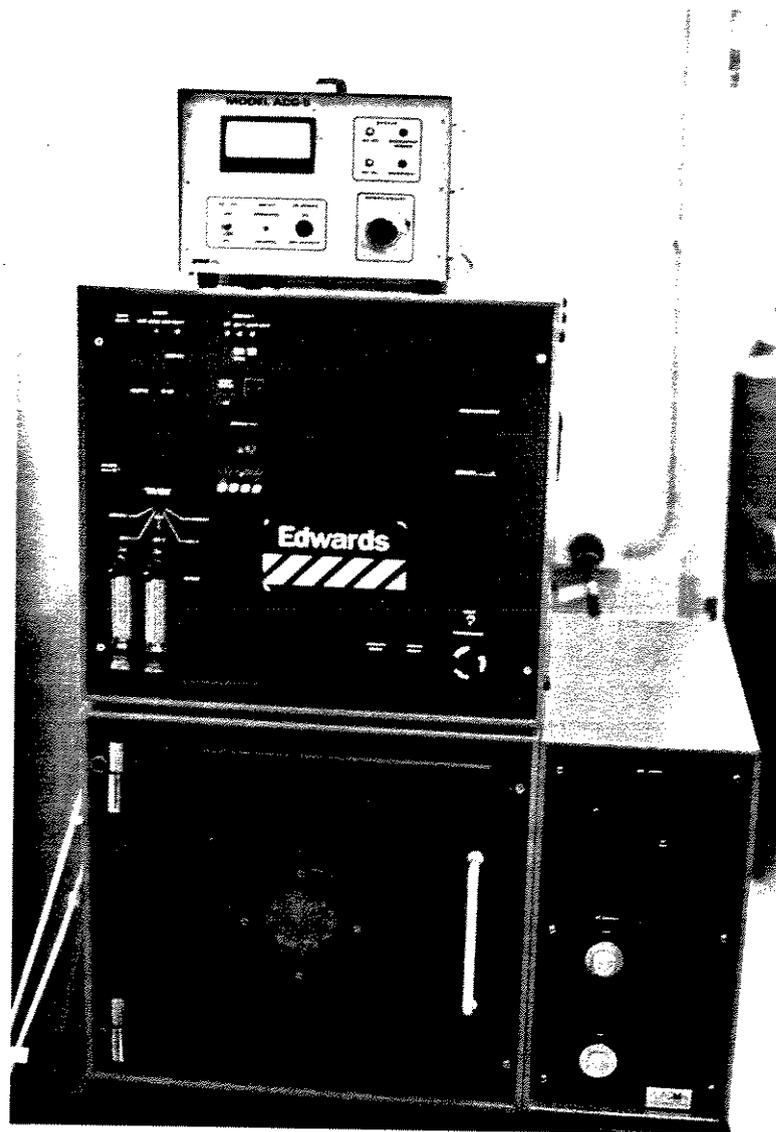


Fig.7.1 - Foto do Sistema de Plasma Tipo Barril. Modelo: BARREL ETCHER SE 80.

#### 7.1.2.2- Controle de fluxos

O fluxo é normalmente controlado através de dois rotômetros, no BARREL ETCHER. Porém, esses não oferecem um controle de fluxos muito preciso. Isto porque a medida do fluxo é feita com sistema de indicadores que flutuam, com diferencial de pressões entre dois pontos do rotômetro. Assim, para fluxos muito baixos, que foi o caso deste trabalho quando foi utilizado o gás SF<sub>6</sub> em quantidades reduzidas, ocorria uma incerteza muito grande na medida.

Para solucionar esse problema, foi acoplado ao sistema, dois controladores de fluxo de

massa tipo térmico: 1259C - MKS. Estes oferecem uma precisão de  $\pm 0.8\%$  do fundo de escala e vem calibrado em sccm (centímetro cúbico padrão por minuto). Esses fluxômetros estavam calibrados para gases específicos: silana ( $\text{SiH}_4$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Os fluxômetros podem vir calibrados para o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ).

Para fazer a calibração dos controladores de fluxo de massa, para os gases  $\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2$ , foi utilizado o sistema de bureta graduada, como mostra a figura 7.2. E será comentado a seguir.

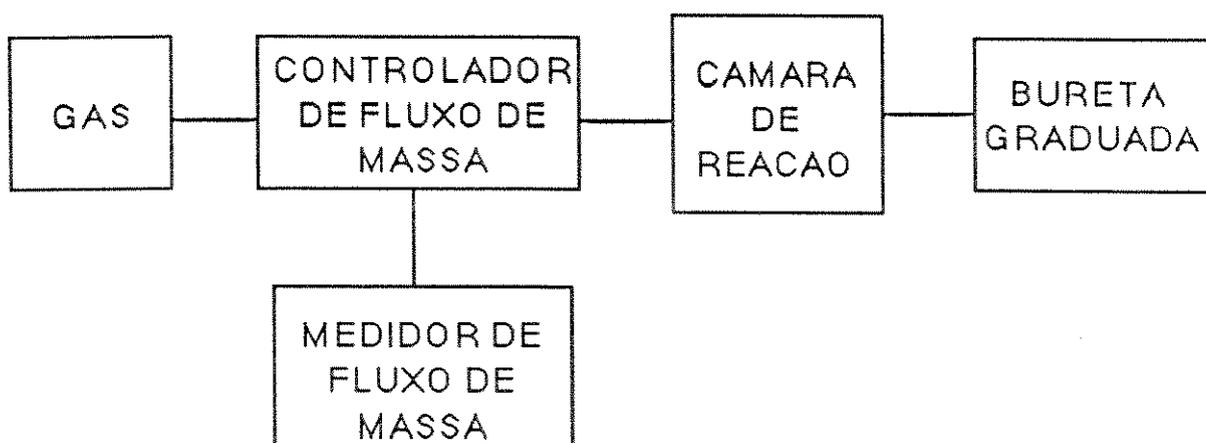


Fig.7.2 - Esquema para calibração dos fluxômetros de massa.

*Bureta Graduada:* A bureta é graduada (até 250ml) e é ligada diretamente na saída da câmara de reação, como mostra o esquema acima. Uma extremidade da bureta é aberta e é colocada num tubo contendo água (tubo cilíndrico) e a outra é ligada diretamente ao fluxo do gás, vinda da câmara de reação.

*Funcionamento da bureta graduada:* Marca-se inicialmente uma referência na bureta graduada ao nível da água. A medida que o gás vai sendo injetado, deve-se puxar a bureta para cima, mantendo sempre a pressão interna igual a externa (pressão atmosférica), ao nível da água. Ao mesmo tempo que a bureta vai sendo puxada, deve-se cronometrar o tempo e marcar o correspondente volume preenchido na bureta, isto é o volume causada pela injeção do gás. Com isso pode-se obter o fluxo, dividindo o volume pelo seu correspondente tempo.

#### Calibração dos fluxômetros:

\*Para gás  $\text{O}_2$ :

Inicialmente foi fixado o fluxo em 100sccm no MFC (*Mass Flow Controller*), ou seja,

no controlador de fluxo de massa e foi medido na bureta graduada. O fluxo obtido foi de 114.5sccm. A correção do fluxo no MFC, foi feita através de um potenciômetro. Após essa correção, o erro entre o valor indicado no MFC e o valor obtido com a bureta graduada foi de 1% e para os outros valores de fluxos (entre 25 e 200 sccm) houve uma variação de 1.6% à 8%, de forma não linear.

\*Para o gás SF<sub>6</sub>:

Inicialmente foi fixado o fluxo no MFC em 50sccm e mediu-se na bureta graduada. O fluxo obtido foi de 23.5sccm. Depois de realizar as devidas correções, obteve-se um erro menor que 1%. Para demais fluxos (entre 5 e 45 sccm), obteve-se erros entre 1% e 4%, também de forma não linear.

Os erros encontrados foram um pouco elevados, porém pode-se utilizar o MFC sem muito problemas, pois apesar do equipamento não ser muito exato no fluxo medido, ele é bastante repetitivo.

#### **7.1.2.3- Medida de pressão**

O controle de pressão é realizado através de um manômetro de capacitância variável, BARATRON. A pressão é medida diretamente pelo movimento de um diafragma que suporta os ambientes agressivos, como o plasma, durante longo tempo [xiv]. A indicação da pressão é feita através de um circuito eletrônico e mostrada no painel, digitalmente, num visor. O seu fundo de escala é de 2 torr.

#### **7.1.2.4- Medida de temperatura**

A temperatura é medida dentro da câmara de reação, localizada logo abaixo dos eletrodos, com um sensor de temperatura.

#### **7.1.2.5- Medida de tempo**

Existe um marcador de tempo de processamento. Ele pode ser previamente programado, para ser desligado, no tempo de processo desejado. Em muitas das experiências foi utilizado o tempo programado em um minuto, pois percebeu-se que em determinadas condições de plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, ocorria uma alta taxa de decapagens do filme de fotoresiste. Portanto para poder analisar o filme antes e depois das decapagens, foi necessário que o tempo de processo fosse bastante curto.

#### 7.1.2.6- Sistema de vácuo

A bomba de vácuo, mostrado na figura 7.3, é uma bomba mecânica (sistema de palhetas) de dois estágios, com capacidade de vazão de  $40m^3/h$ . A lubrificação do sistema é realizado através do óleo sintético *Fomblim*. Este óleo não degrada facilmente, mesmo operando com o oxigênio e vapores corrosivos [xiv].

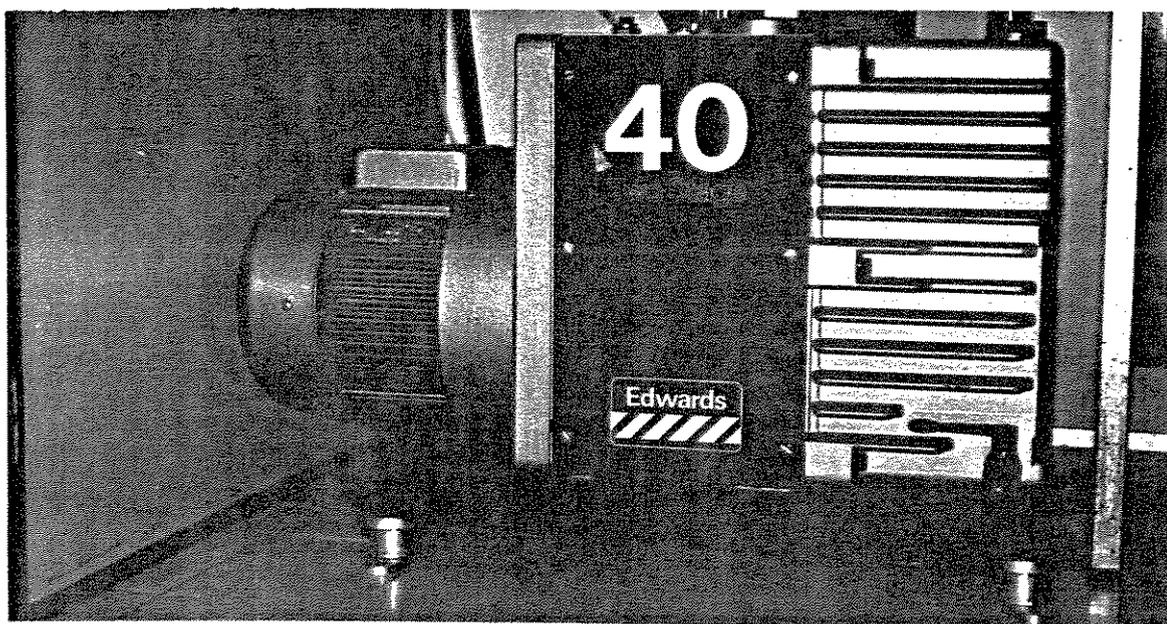


Fig.7.3 - A foto mostra a bomba de vácuo.

O sistema elétrico da bomba de vácuo é independente do equipamento de plasma. No entanto o sistema de controle da válvula (abre e fecha), que liga a câmara de reação a bomba de vácuo é realizada pelo comando PUMP, existente no sistema de controle do plasma.

A fim de verificar a capacidade de bombeamento da bomba de vácuo, em função da pressão, foi realizada a seguinte experiência. Abriu-se toda a válvula da bomba de vácuo e injetou-se o gás oxigênio na câmara de reação e paralelamente foi medido a pressão. O resultado é mostrado na figura 7.3.1. Através dessa figura, pode-se ver que para pressões muito baixas, a bomba de vácuo, não suporta fluxos grandes. Por exemplo para pressão de 50mtorr, a bomba consegue agüentar um fluxo de no máximo de 20sccm, acima desse valor a pressão começa a subir. Esses dados são interessantes para se ter uma estimativa de pressões e fluxos que podem ser operados com o sistema de vácuo.

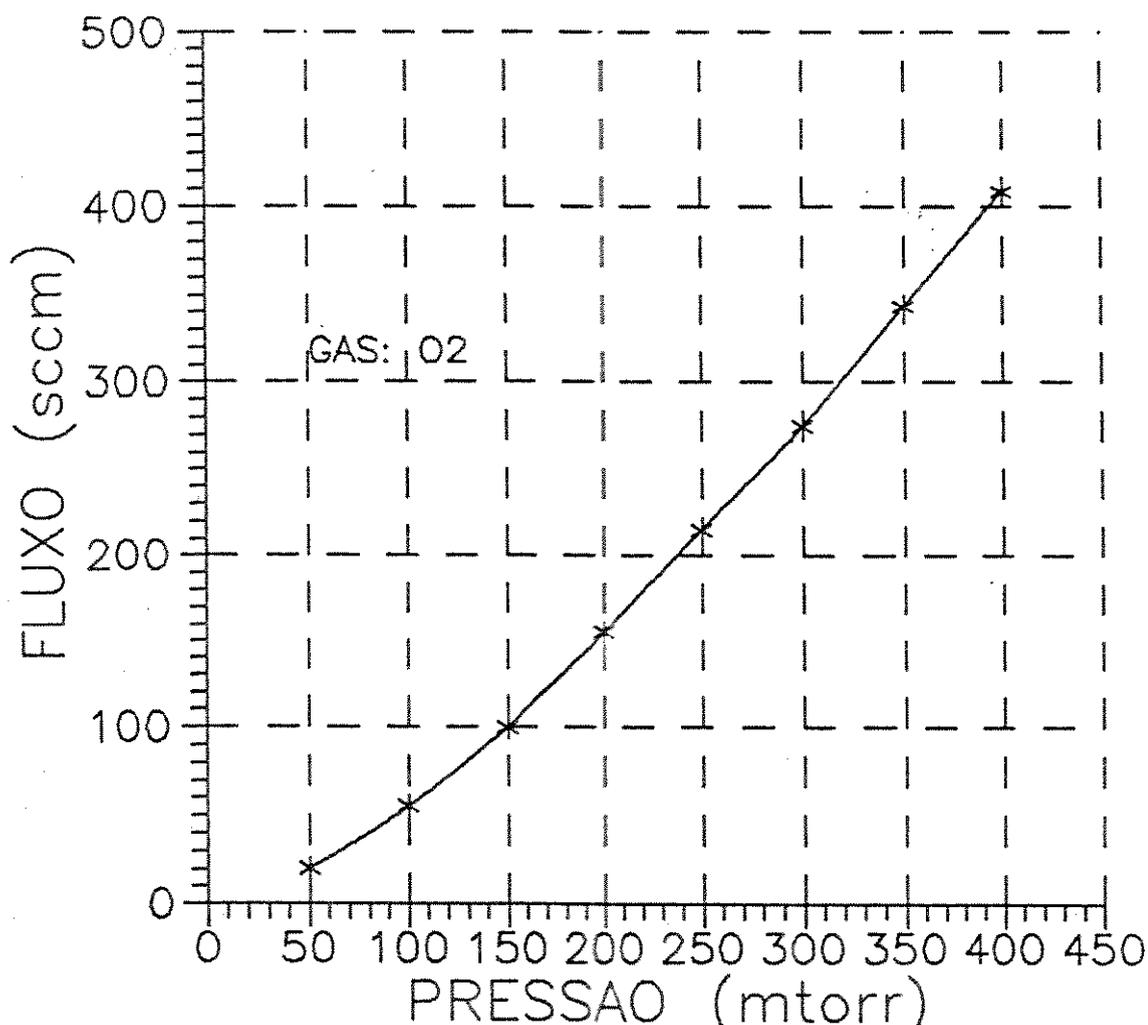


Fig.7.3.1 - Variação da pressão em função do fluxo.

#### 7.1.2.7- Injeção dos gases

Há possibilidades de se operar com dois tipos de gases de processos, distintamente. A seleção pode ser feita através de comandos: GAS 1 e GAS 2, existentes no painel de controle do sistema de plasma.

O sistema de retorno de pressão da câmara à pressão atmosférica (quebra de vácuo) é feita através da injeção de ar comprimido ou de nitrogênio (neste trabalho foi utilizado o nitrogênio). Para fazer isto basta acionar o comando VENT, existente no painel.

#### 7.1.2.8- Controle da velocidade efetiva de bombeamento

Entre a câmara de reação e a bomba de vácuo, além da válvula que abre e fecha

eletronicamente, existe uma outra válvula, a estranguladora, o qual faz variar a condutância dos gases. Através dela pode-se alterar a pressão, na câmara de reação.

#### 7.1.2.9- Sistema de segurança

Existe no painel do sistema de controle um botão de segurança: STOP. Este foi projetado para desligar todo o sistema, em caso de emergência.

#### 7.2- Sistema de espectroscopia de emissão ótica

Para a análise das espécies geradas no plasma e também para a detecção do ponto final da decapagem, foi utilizado o método da espectroscopia de emissão, tal como foi descrito no capítulo IV. A figura 7.4 mostra a foto da montagem que foi realizada.

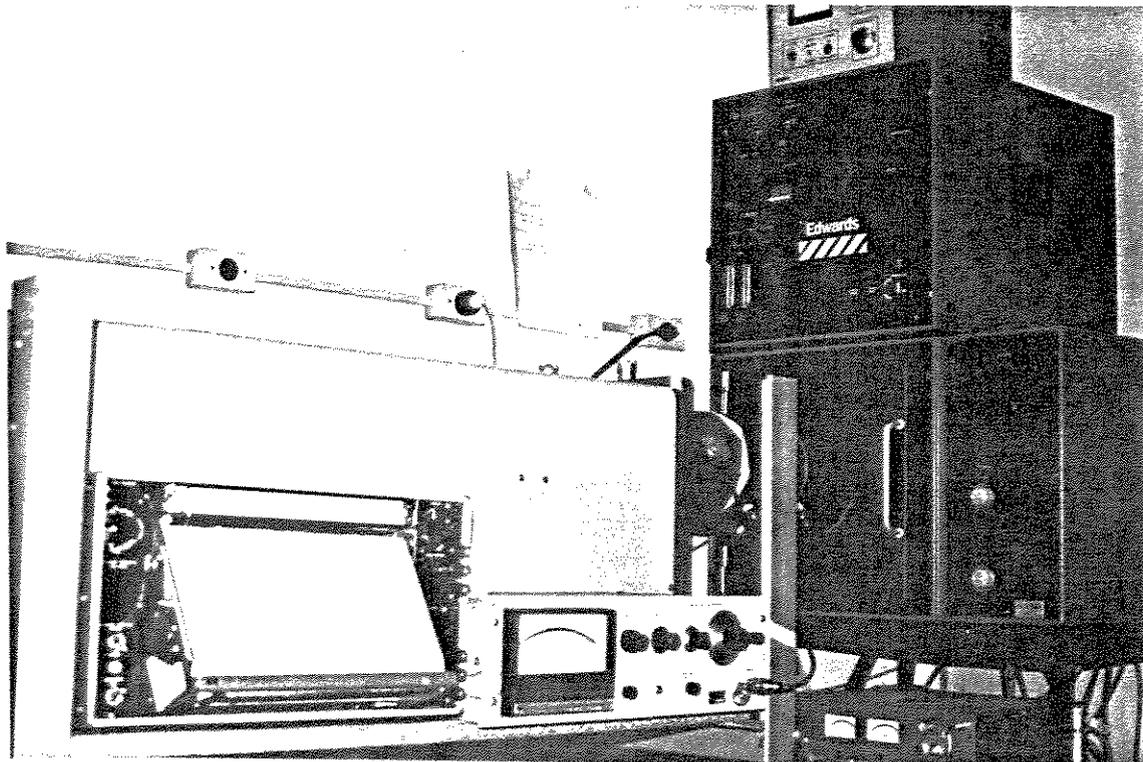


Fig.7.4 - Foto da montagem do sistema para a análise das espécies geradas no plasma.

O espectrômetro ótico utilizado foi o modelo 1701 da SPEX, com faixa de varredura de 400nm à 1000nm.

A fotomultiplicadora utilizada foi o modelo: RCA 31034 que possui uma faixa de amplificação acentuada na faixa de 300nm a 900nm. Esta estava ligada a uma fonte de tensão da marca PHILIPS. A alimentação de tensão da fotomultiplicadora foi fixada em 800 volts.

O sinal amplificado na fotomultiplicadora foi medido no eletrômetro da Keithley, que

consegue responder até uma corrente na faixa de  $10^{-12}$  Amperes.

Ao eletrômetro foi conectado um registrador (X - Y) (HP - modelo 17505A). Através dele foram plotados os sinais, gerados no plasma.

O acoplamento entre o espectrômetro ótico e o visor existente na câmara de reação, foi feita com um tubo de papel preto. Não houve a necessidade de usar lentes, para a focalização da luz emitida do plasma no espectrômetro ótico, pois os sinais gerados no plasma, eram suficientemente intensos, para serem detectados de forma adequada.

### 7.2.1- Calibração do espectrômetro ótico

Foi verificado através do uso da fonte de luz de neônio (Ne) e do xenônio (Xe), os desvios que o espectrômetro ótico tinha em relação aos valores fornecidos em tabelas. Os resultados mostraram um desvio entre 1.9nm a 2.4nm na faixa de operação do espectrômetro. Devido a esses desvios, procurou-se sempre corrigir os valores lidos no espectrômetro.

### 7.3- Preparação das amostras

O substrato utilizado foi de silício de 2 polegadas, com orientação  $\langle 100 \rangle$ . O filme de fotorresiste foi o AZ 1350J da Shipley, cujas características foram descritas no capítulo V.

As etapas de preparação das amostras para decapagens foram as seguintes:

1- *Limpeza da lâmina de silício*: quando era necessário, foram procedidos da seguinte forma:

- \* Com o uso de picete, jateou-se a lâmina, na seqüência com: acetona, metanol, isopropanol e água deionizada;

- \* Secou-se com nitrogênio pressurizada;

- \* Colocou-se na estufa durante 30min. à  $90^{\circ}$  C.

2- *Filme de fotorresiste*: As etapas de processo da aplicação do filme de fotorresiste, foi da forma descrita no capítulo V, isto é processo convencional.

As condições do processo foram:

- \* Gotejamento  $\pm 20$  gotas;

- \* Espalhamento realizado com o *Spinner* com rotações de 7000rpm durante 20s;

- \* Pré-cozimento na estufa à  $90^{\circ}$  C durante 20 minutos;

- \* Pós-cozimento na estufa à  $90^{\circ}$  C durante 30 minutos. Nem todas as amostras foram levados para a estufa após o pré-cozimento. Foi realizada experiências, para ver o quanto essa etapa afeta na taxa de decapagem do fotorresiste e concluiu-se que, a taxa de

decapagem era aproximadamente 10% menor para a amostra submetida á etapa de pós-cozimento. Segundo Bersin [33], a temperatura e o tempo de pós-cozimento determinam a dificuldade da remoção do filme de fotorresiste. E o pós-cozimento até 150° C durante 30min. a remoção ainda não é dificultada. Para as condições utilizadas neste trabalho, o aumento da dificuldade na remoção do filme, não foi acentuada. Assim na maioria das experiências, onde estava interessado em encontrar as melhores condições de plasma para taxa de ataque do fotorresiste, não foi realizada a etapa de pós-cozimento.

### 7.3.1- Suporte para as amostras

Foi projetado um suporte para as amostras, com varetas de quartzo de 6mm de diâmetro como mostra a figura 7.5. As dimensões são: 145mm de comprimento, 60mm de largura na parte superior e 80mm na parte inferior. A altura é de 72mm. Esse suporte foi projetado com o intuito de colocar as lâminas no centro da câmara de reação e também para posicioná-las na vertical.

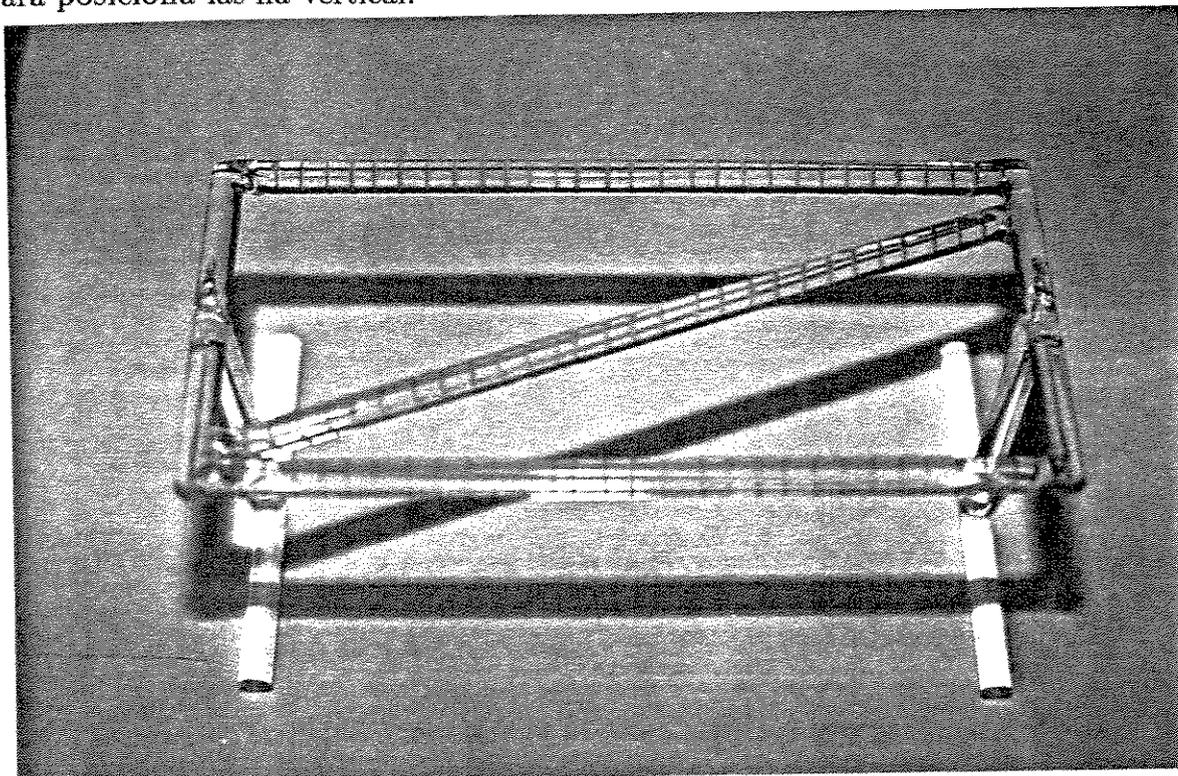


Fig.7.5 - Foto do suporte projetado para as amostras

Durante as experiências de decapagens, procurou-se sempre posicionar as lâminas, com o filme de fotorresiste voltado para a janela da câmara de reação como mostra a figura 7.5.1. Isto para se poder detectar o máximo de sinal do produto da reação, com o uso do espectrômetro ótico.

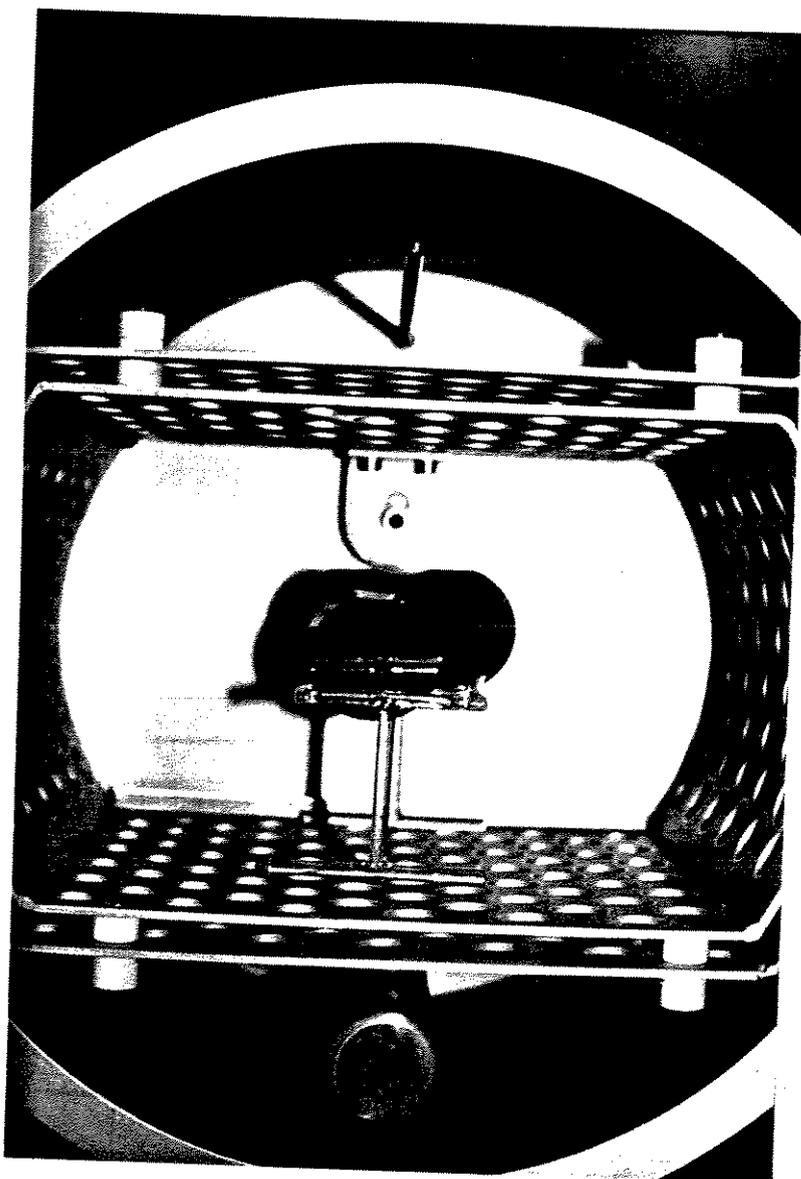


Fig.7.5.1 - Foto do suporte projetado para as amostras colocada dentro da câmara de reação

## 7.4 - Procedimentos experimentais

### 7.4.1 - Grandezas medidas durante o processo de decapagens

As grandezas medidas durante o processo de decapagens são:

- \* A potência do gerador de RF, que foi operado na faixa de potência entre 100 e 350W.
- \* A pressão na câmara de reação, que foi variada entre 100 e 500 mtorr, e em algumas experiências até 1000 mtorr.
- \* Os fluxos dos gases ( $O_2$  e  $SF_6$ ), que variaram para o fluxos de  $O_2$  entre 50sccm e

270sccm e para o de SF6 entre 0.5sccm e 50sccm.

\* A temperatura da câmara de reação. Na maioria das experiências, iniciou-se o processo de decapagens, com a temperatura próxima à temperatura ambiente. As experiências realizadas dentro do período de 1 min. não ultrapassaram de 70° C.

\* Intensidades do sinal das raias do plasma de O2/SF6 que foram medidas pelo eletrômetro.

\* Tempo de processamento.

#### **7.4.2 - Medidas das espessuras antes e depois do processo de decapagem**

As espessuras dos filmes do fotorresiste foi medida antes e depois do processo de decapagem em um equipamento Rudolph/FTM, que possui uma precisão de  $\pm 1\text{nm}$  e que mede espessura de filmes transparentes de 300nm à 3000nm. Na operação desse instrumento foi necessário que soubesse o valor do índice de refração do filme, antes de realizar as medidas. O valor do índice de refração, para o filme de fotorresiste AZ 1350J é de  $1,64 \pm 0,01 (\pm 10)$ [1]. Assim, foi adotado o valor 1,64 para os experimentos.

Afim de certificar o índice refração adotado e conseqüentemente das medidas fornecidas, pelo Rudolph/FTM, foram realizadas medidas comparativas com o perfilômetro: ALPHA-STEP 200 (TENCOR INSTRUMENTS), que já estava calibrado pelo fabricante.

Para realizar essas medidas comparativas, foi espalhado um filme de fotorresiste em uma lâmina de silício de 2". Na metade dessa lâmina fez-se vias de  $18\mu\text{m}$  de largura, espaçadas de  $50\mu\text{m}$  deixando a outra metade sem nenhuma via.

A espessura, da metade sem vias, foi medida em seis pontos distintos, no Rudolph/FTM. A espessura da outra metade com vias foi também medida em seis pontos distintos, no ALPHA-STEP. Com o Rudolph/FTM obteve-se uma espessura média igual a 1438nm e no ALPHA-STEP igual a 1437nm. Assim, a diferença foi de apenas 1nm, certificando-se da validade do índice de refração adotado.

#### **7.5- Resultados experimentais e análises das decapagens por plasma somente de O2 e O2 / SF6**

As experiências de decapagem do filme de fotorresiste, foram primeiramente feitas usando-se somente o gás oxigênio. Isto para se ter uma idéia da taxa, com que se processa a decapagem no sistema de reator tipo barril. Em seguida, passou-se para as experiências com plasma de O2 e SF6.

### 7.5.1- Decapagem do filme de fotorresiste por plasma de oxigênio (O<sub>2</sub>).

Descrevem-se aqui as experiências e análises dos resultados que foram realizados somente com o plasma de O<sub>2</sub>.

#### 7.5.1.1- Variação da taxa de decapagem do fotorresiste em função da variação do fluxo de O<sub>2</sub>

A figura 7.6 mostra a taxa de decapagem do fotorresiste em função do fluxo de gás injetado na câmara.

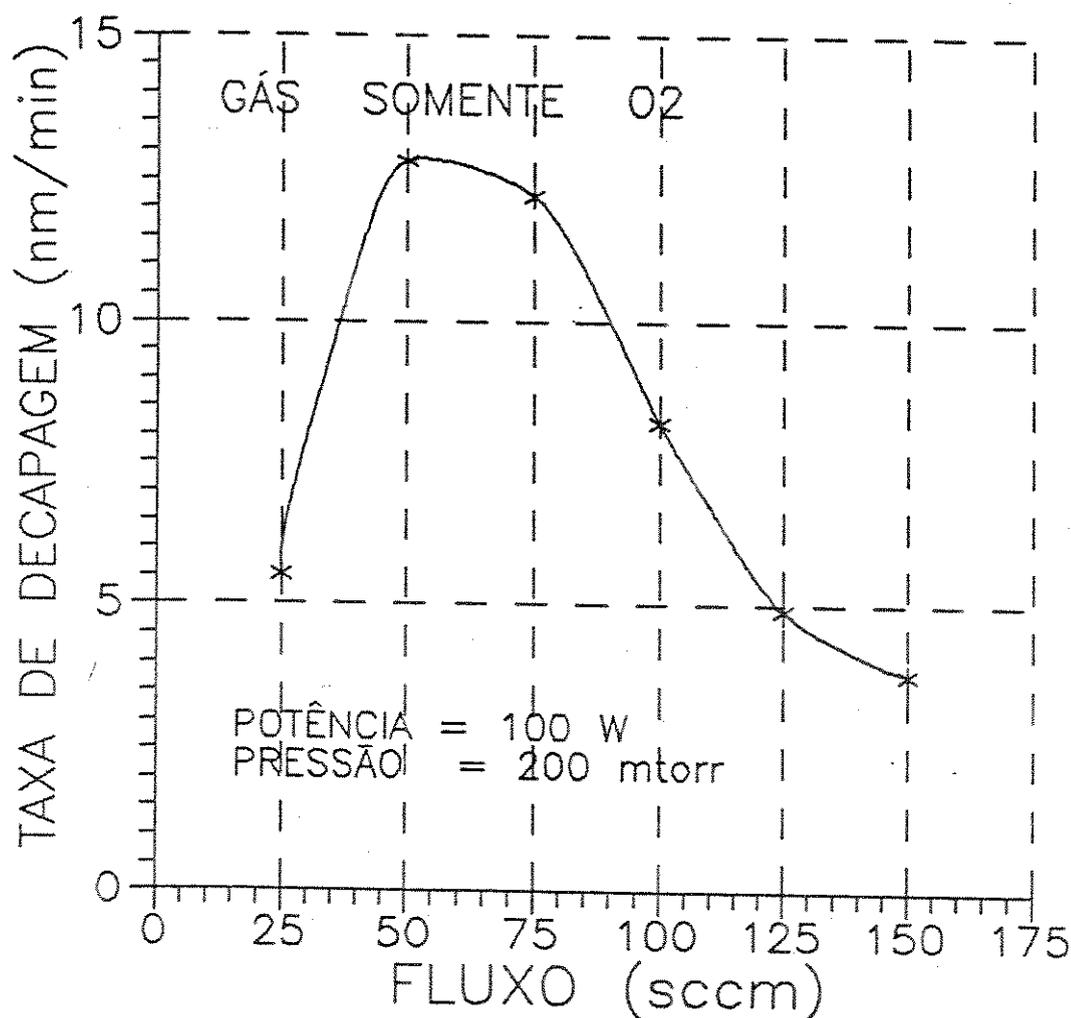


Fig. 7.6- Variação da taxa de decapagem do filme de fotorresiste em função da variação do fluxo de oxigênio.

Pode-se ver um aumento na taxa de ataque para fluxos de 25sccm até 50sccm e um decréscimo a partir de 50sccm. Pode-se entender esse comportamento, através das explicações dadas por Chapman [24]. Segundo ele, a limitação da taxa de decapagem em baixos fluxos para uma determinada pressão é devido à densidade das espécies reativas serem baixas. A diminuição na taxa de decapagem depois de atingirem um máximo, é devido à rápida velocidade de bombeamento. Isto é, apesar de a quantidade das espécies reagentes serem suficientes, essas espécies são bombeadas antes de terem a chance de reagir com o material a ser atacado. Nesta experiência pode-se ver que a região ideal para se obter uma taxa de decapagem alta, está na faixa de 50 a 75 sccm. A taxa de ataque mais alta obtida com potência de 100W e pressão de 200mtorr, foi em torno de 13nm/min..

#### 7.5.1.2- Espectro de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>

A fim de verificar os espectros de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>, foram realizadas duas experiências, sendo uma sem a presença do fotorresiste e a outra com a presença desse material. Com isso, pode-se detectar os produtos da reação, fazendo-se uma comparação entre os espectros obtidos.

As figuras 7.7 e 7.8, mostram os resultados obtidos. As condições de plasma foram: potência de 200W, pressão de 200 mtorr e fluxo de oxigênio igual a 50 sccm.

Observando-se os gráficos das figuras 7.7 e 7.8, pode-se ver diferenças nítidas entre eles, principalmente devido à três picos mais intensos que surgem na presença do filme de fotorresiste. Esses picos estão destacados na figura 7.8.

Os comprimentos de onda desses picos são: 520.8nm, 488.4nm e 484.6nm. Na literatura [55], as linhas 519.0nm e 483.5nm, correspondem as linhas do monóxido de carbono (CO) excitadas, que é um produto da reação de decapagem do fotorresiste. Há uma pequena diferença entre os valores obtidos experimentalmente e os valores da literatura. Essa diferença é devido à descalibração do espectrômetro, que foi comentada anteriormente.

Como a intensidade de emissão ótica da linha 519.0nm é a mais intensa, dentre as linhas que surgiram com a presença do fotorresiste, pode-se usá-la como um sinal de monitoramento do ponto final de decapagens, já que essa linha é devida ao produto da reação do fotorresiste, com as espécies ativas do plasma. Isto pode ser feito observando-se a linha 519.0nm, durante o processo de decapagem. Quando a linha diminuir de intensidade e chegar a um valor constante, é sinal de que o processo de decapagem chegou ao final.

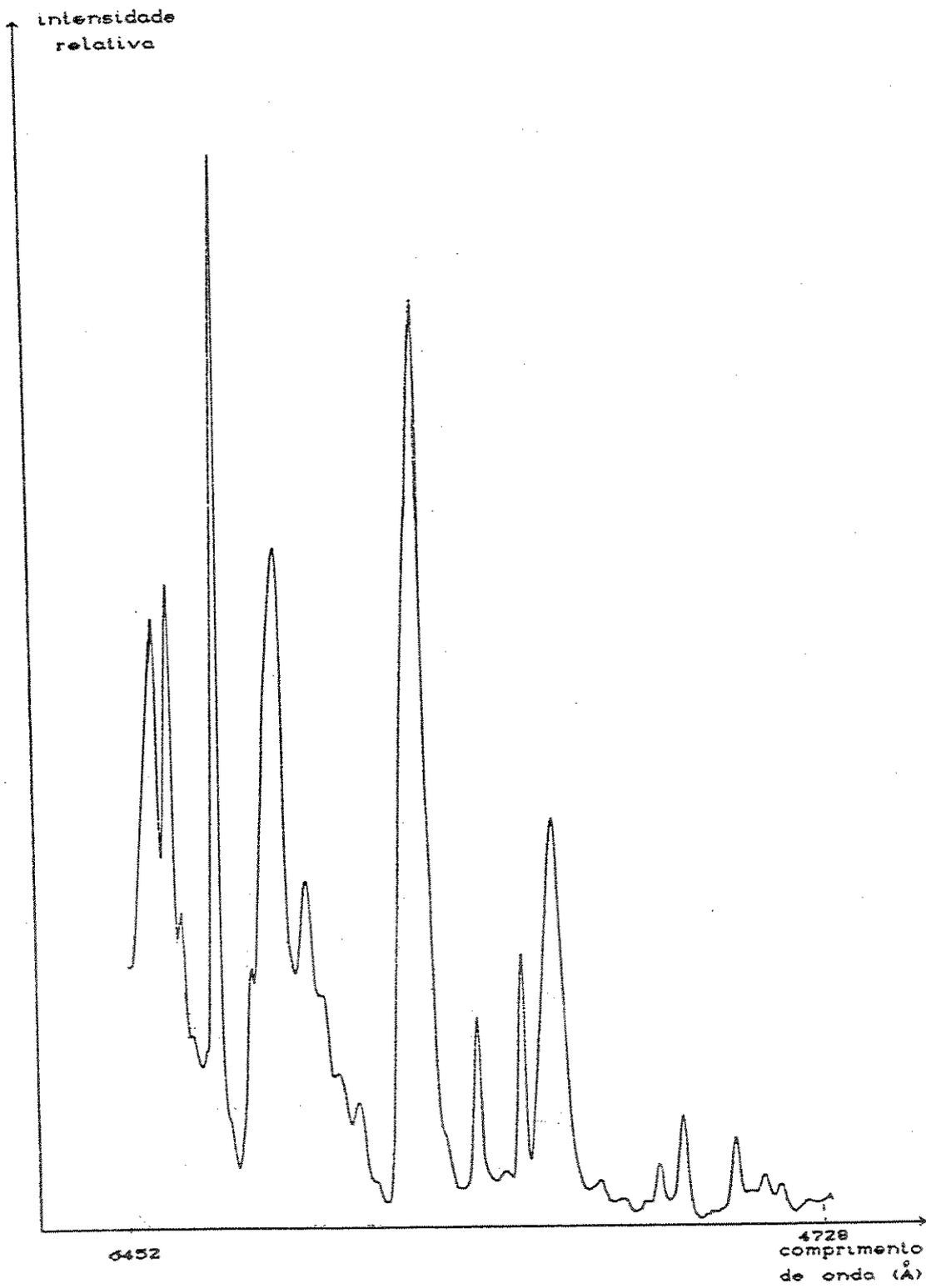


Fig. 7.7- Espectro de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>, sem a presença do filme de fotorresiste.

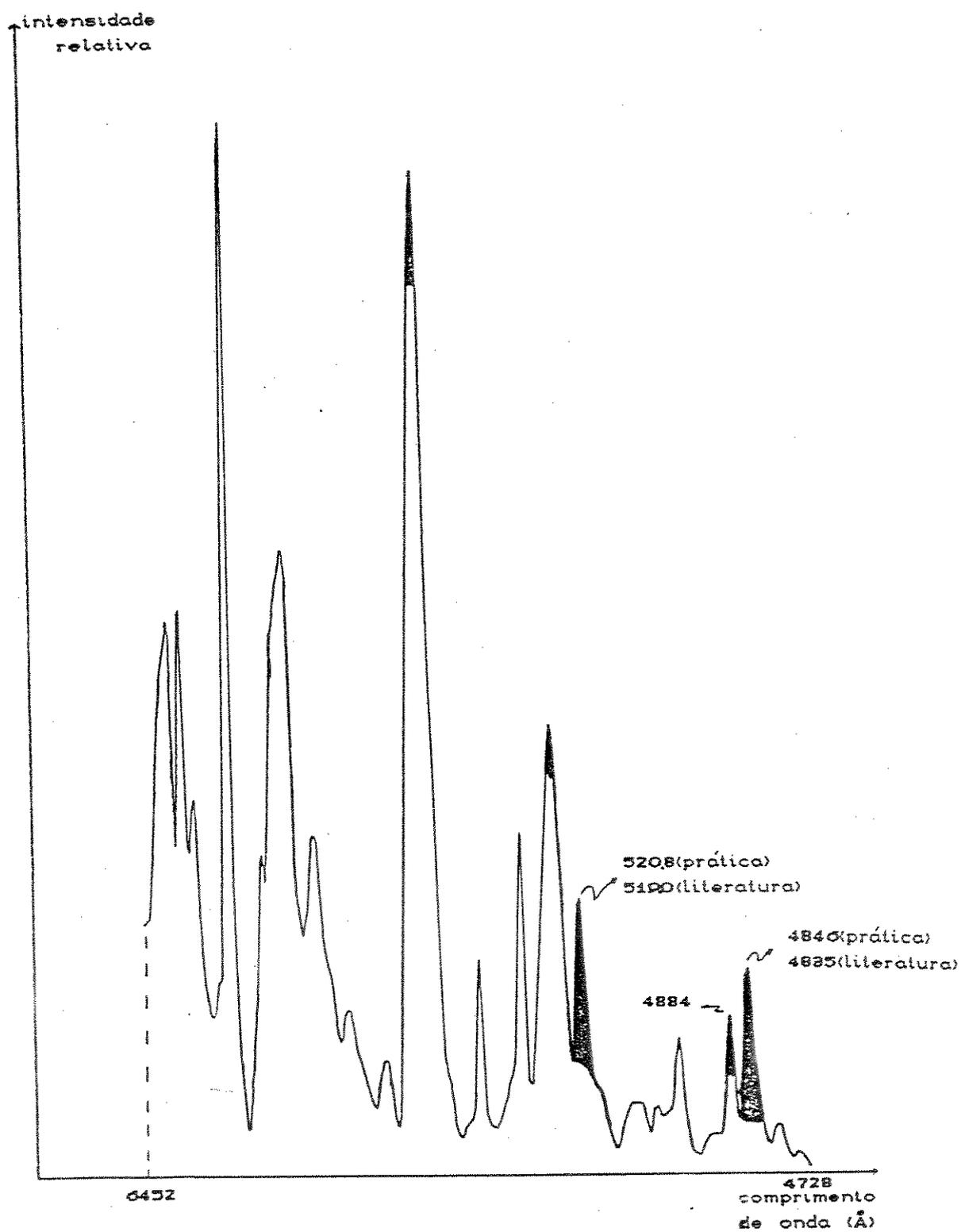


Fig.7.8- Espectros de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>, com a presença do filme de fotorresiste.

### 7.5.2 - Decapagem do filme de fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>

Descrevem-se aqui as experiências realizadas e as análises feitas, com respeito a decapagem do filme de fotorresiste por plasma de O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>.

#### 7.5.2.1- Detecção da linha do flúor no plasma de SF<sub>6</sub>

Como o flúor irá desempenhar um papel importante nestas experiências, foi tirado o espectro do plasma de SF<sub>6</sub>. Depois disso, procurou-se a linha correspondente ao do flúor que tem um comprimento de onda igual a 703.7nm [v].

#### 7.5.2.2- Taxa de decapagem em função da porcentagem de SF<sub>6</sub>

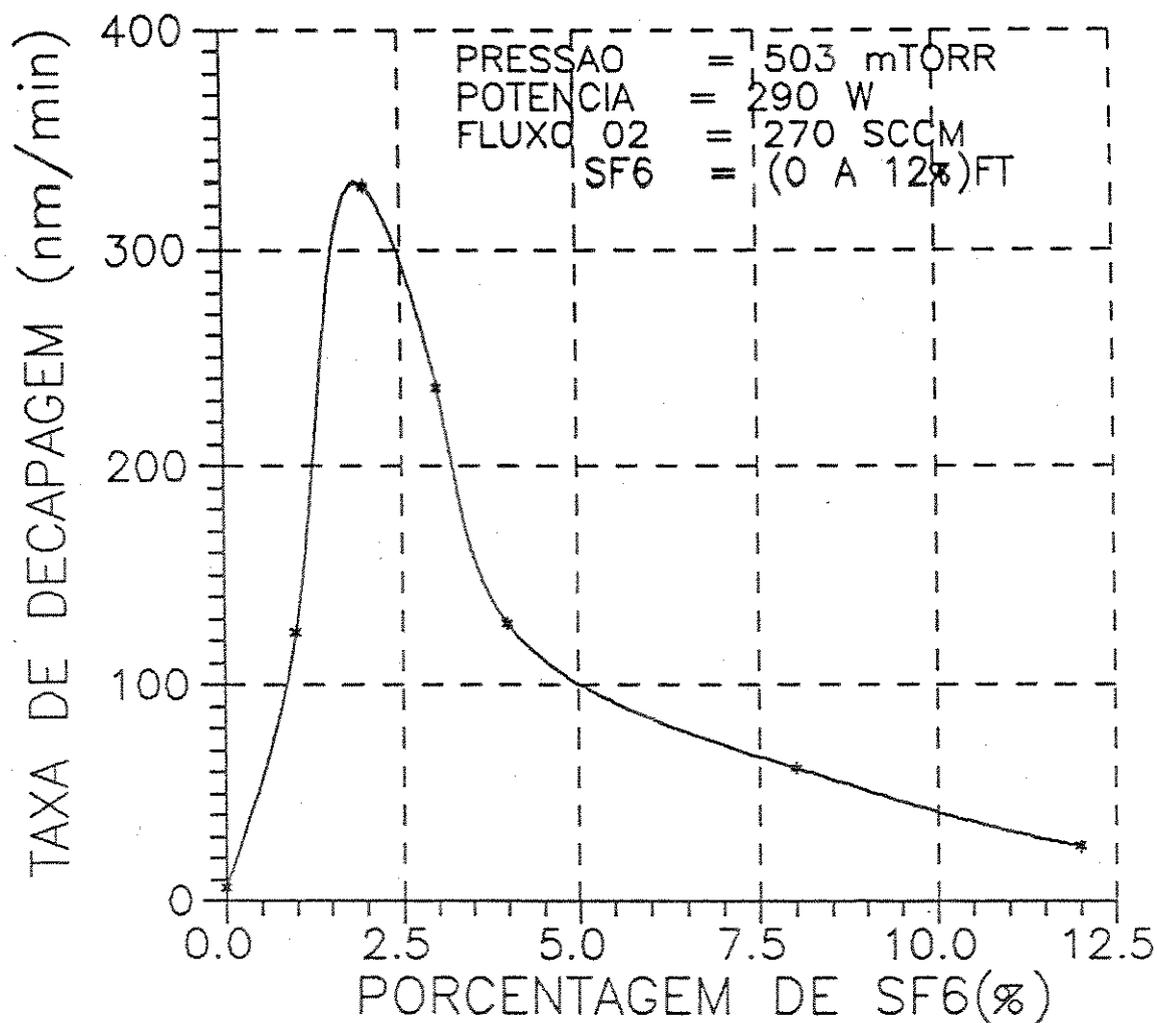


Fig. 7.9- Gráfico da variação da taxa de decapagem em função da porcentagem de SF<sub>6</sub> na câmara de reação.

Inicialmente, as experiências com a mistura de gases O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, foi baseada no trabalho de Cabruja *et al* [6], que haviam realizado experiências de decapagem de fotorresiste com plasma de O<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub>, num reator tipo barril. As condições do plasma foram semelhantes aos usados por eles, isto é, potência do gerador igual a 290W, fluxo de O<sub>2</sub> igual a 270sccm e pressão de 503mtorr.

O resultado da decapagem para uma mistura de gases com várias concentrações de SF<sub>6</sub> está mostrada na figura 7.9. A porcentagem de SF<sub>6</sub> (%), mostrado no gráfico da figura 7.9, corresponde à porcentagem do fluxo de SF<sub>6</sub> sobre o fluxo total da mistura de gases O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>.

O valor da taxa de ataque sem o presença do gás SF<sub>6</sub> foi de apenas 6nm/min., enquanto que para uma mistura com 2% de SF<sub>6</sub>, subiu para 328nm/min. Esse grande aumento na taxa de ataque com uma pequena adição do gás SF<sub>6</sub>, pode ser explicado seguindo as explicações dadas no capítulo VI, isto é, a adição de gases fluorados no plasma de O<sub>2</sub> faz diminuir a energia de ativação da reação de decapagem do filme de fotorresiste e também aumenta o número de átomos gerados no plasma [29].

A diminuição da taxa de ataque do fotorresiste, a partir de 2% de SF<sub>6</sub>, pode ser esclarecida, pela provável formação de polímeros do tipo C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, na camada superficial do fotorresiste [6,29]. Isto faz com que a reação de oxidação diminua.

### 7.5.2.3- Variação da taxa de decapagem em função da variação da potência do gerador

Foi variada a potência do gerador de RF de 100W até 350W e verificou-se o comportamento da taxa da decapagem. Durante as experiências, procurou-se fazer com que a potência refletida fosse a menor possível, praticamente de zero watts. O resultado da decapagem em função da potência é mostrado na figura 7.10. Pode-se ver que um aumento na potência do gerador, leva também a um aumento na taxa de decapagem. Esse comportamento se deve ao seguinte fato: o aumento da potência, aumenta a probabilidade das geração de espécies reativas na fase gasosa, o que faz com que aumente a sua concentração na câmara de reação e conseqüentemente aumenta a velocidade de remoção do filme [xiii]. Portanto, a baixa taxa de decapagem para potência próxima de 100W, provavelmente se deve a pouca geração de espécies reativas.

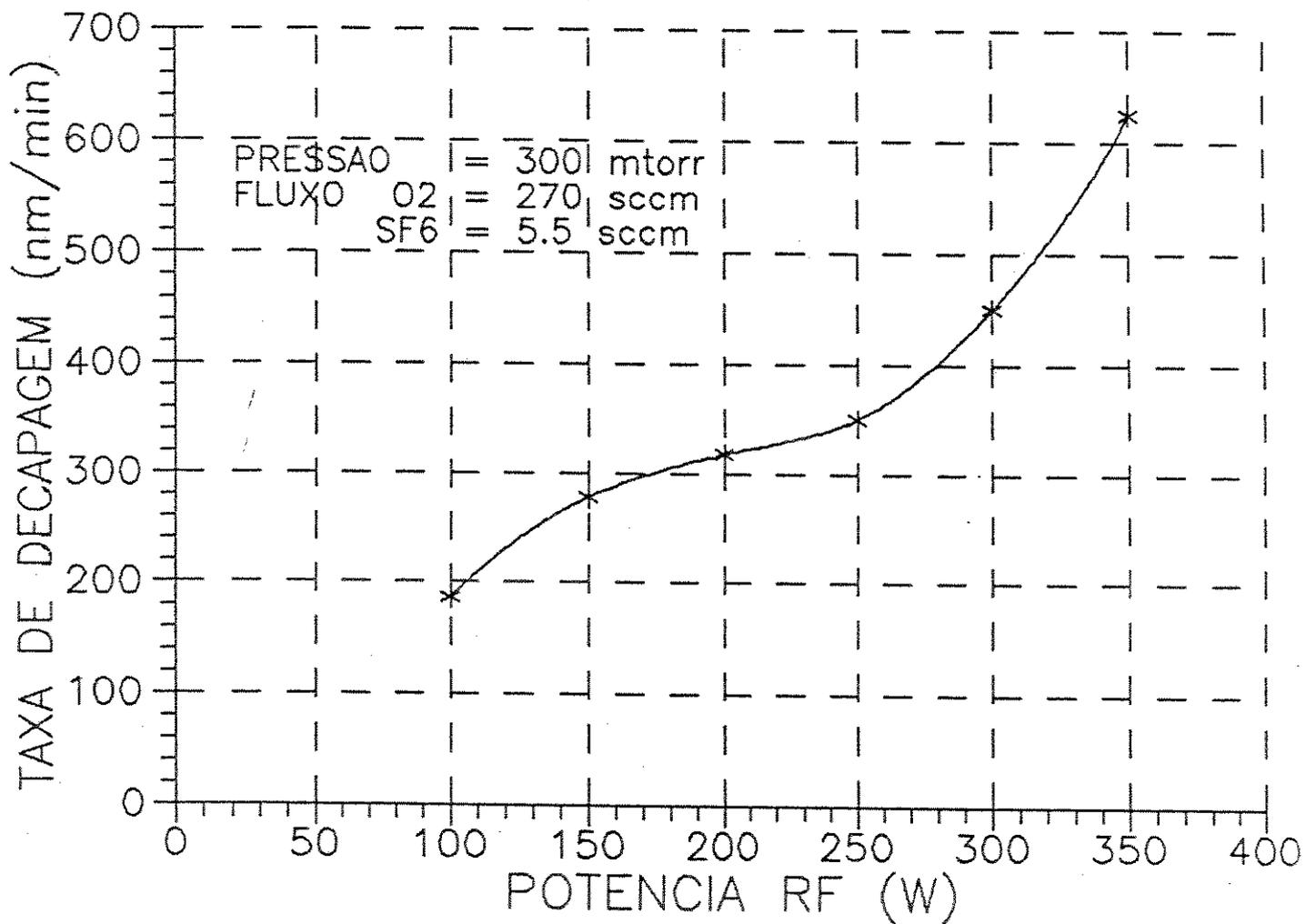


Fig.7.10- Gráfico da variação da taxa de decapagem em função da variação da potência de RF.

Paralelamente a essa experiência foi monitorado a linha do flúor, a fim de verificar a sua intensidade em função da potência. O resultado é mostrado na figura 7.11.

Pode-se ver o aumento da intensidade do flúor com a potência, o que equivale a um aumento de concentração do flúor, isto é, o aumento da potência favorece o aumento das espécies reativas.

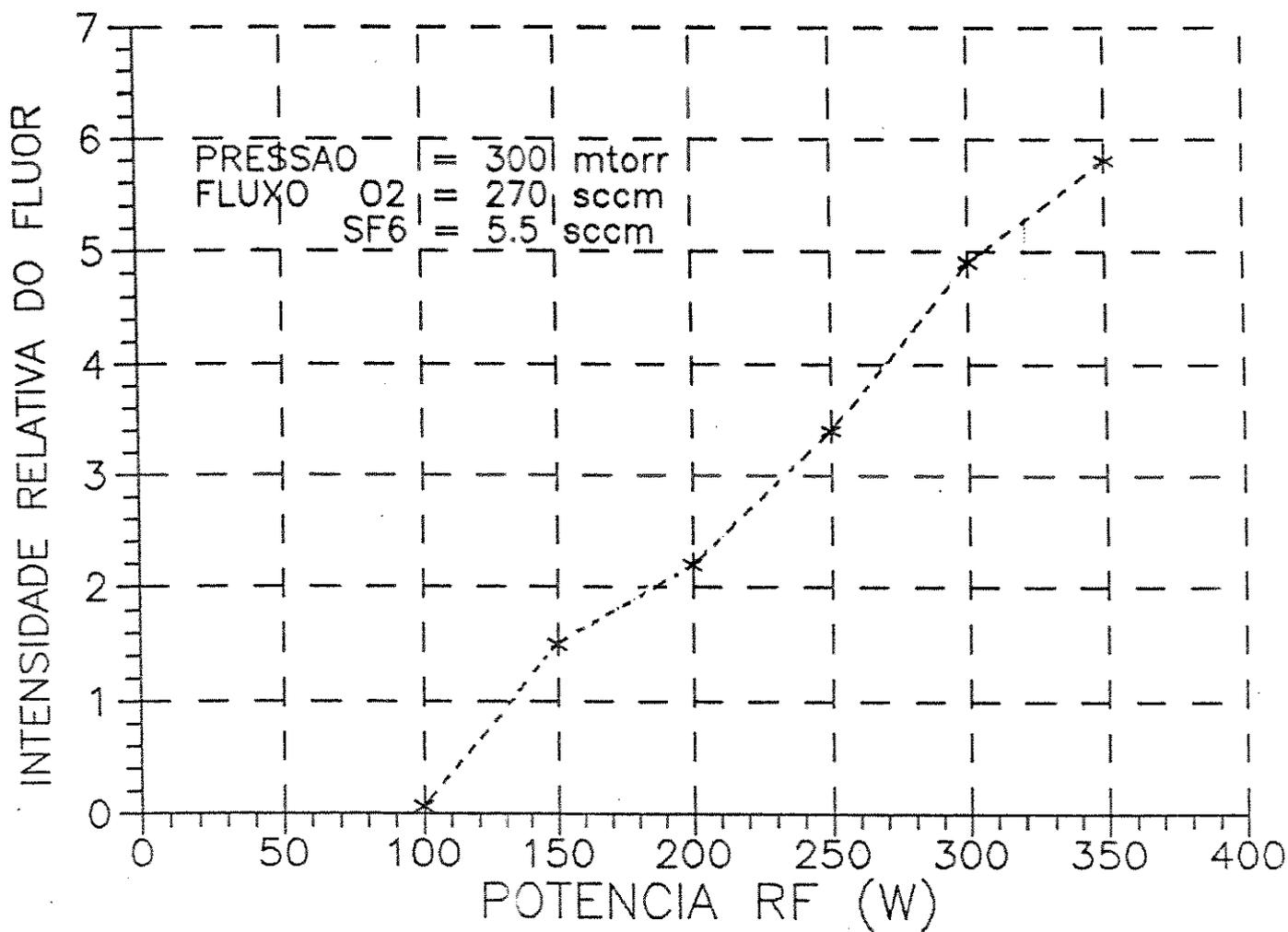


Fig.7.11- Gráfico da variação da intensidade relativa do flúor em função da variação da potência de RF

#### 7.5.2.4- Taxa de decapagem em função da pressão na câmara de reação

A figura 7.12 mostra o gráfico obtido na decapagem do fotorresiste em função da variação pressão na câmara de reação e a figura 7.13 mostra a intensidade relativa do flúor, também em função da variação da pressão.

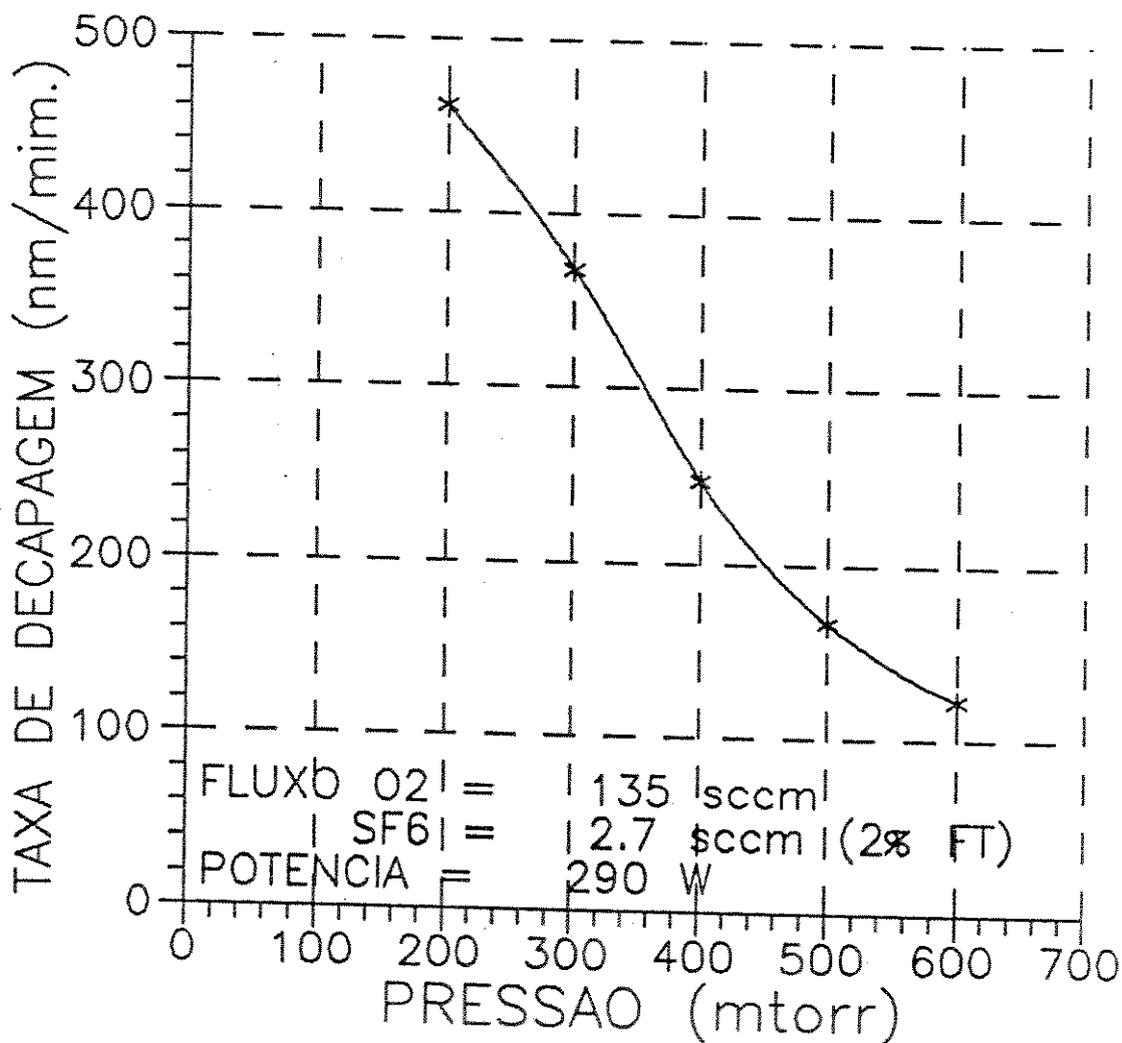


Fig. 7.12- Gráfico da variação da taxa de decapagem em função da variação da pressão na câmara de reação

Para se verificar o comportamento da taxa de ataque em função da pressão na câmara de reação, foi variado a pressão de 200mtorr à 600mtorr, manteve-se a potência fixa em 290W e os fluxos de O<sub>2</sub> igual a 135sccm e SF<sub>6</sub> igual a 2.7sccm (2.7% do fluxo total - FT). Pode-se ver na figura 7.12 que a taxa de decapagem, no intervalo de pressão analisada, diminui com o aumento da pressão. Este comportamento pode ser devido principalmente ao efeito da pressão, na reação da fase gasosa. Quando aumenta-se a pressão, diminui-se o livre caminho médio entre as moléculas no plasma, e ocorre um aumento no número de colisões. Porém a energia adquirida pelas partículas são insuficientes para aumentar a geração de espécies ativas [6]. Além disso, as colisões entre as partículas faz com que as

recombinações diminuem a concentração das espécies ativas.

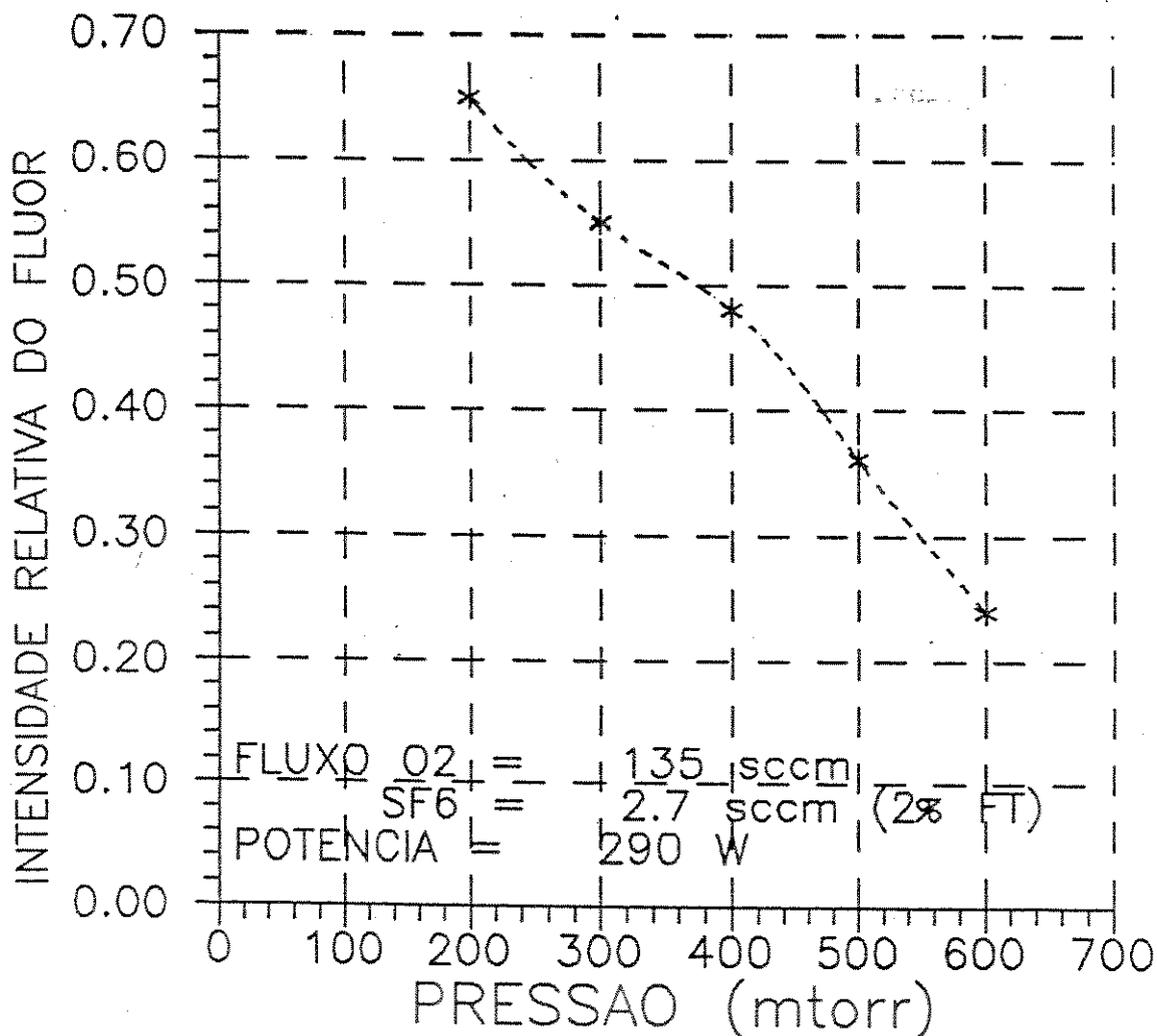


Fig. 7.13- Gráfico da variação da intensidade relativa do flúor em relação a variação da pressão

Provavelmente, para pressões menores que 200 mtorr, a taxa de decapagem começa diminuir. Isto porque o livre caminho médio entre as moléculas começam a aumentar e o número de colisões diminui. Com isso, a geração de espécies ativas também diminui. Não foram realizadas as experiências para pressões menores que 200 mtorr, pois a bomba de vácuo não tinha a capacidade de abaixar mais a pressão, com os fluxos utilizados nesta experiência.

Paralelamente a essa experiência, foi acompanhada a linha do flúor. A figura 7.13 mostra o gráfico da intensidade relativa do flúor em relação a variação da pressão na

câmara de reação.

Como pode se ver pela figura 7.13, o aumento da pressão faz diminuir a intensidade relativa do flúor. A explicação para esse comportamento pode ser a mesma que foi exposta acima. Isto é, o aumento da pressão na faixa analisada, ocorre a diminuição das espécies ativas no plasma.

#### 7.5.2.5- Espectro de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>

Foram tirados os espectros de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, afim de encontrar linhas que possam servir como sinal de monitoramento do final da decapagem. Para tanto foi realizada uma experiência similar ao que foi feito para o plasma de O<sub>2</sub>, isto é, foi tirado o espectro do plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, um sem a presença, e a outra com a presença do filme de fotorresiste. Os resultados estão mostrados nas figuras 7.14 e 7.15. As condições do plasma foram: potência 100W, pressão 200mtorr e fluxos de O<sub>2</sub> igual a 50sccm e de SF<sub>6</sub> igual a 2.5 sccm (4.8% do FT).

Comparando-se os dois gráficos, pode-se ver diferenças bastante nítidas na linha de comprimento de onda igual a 519.0nm, que é justamente a linha do monóxido de carbono (CO) e é um produto da reação, que surgiu devido à presença do fotorresiste. Portanto essa linha pode ser utilizada como sinal de monitoramento do final da decapagem, tal como foi vista na decapagem do fotorresiste por plasma de oxigênio [55].

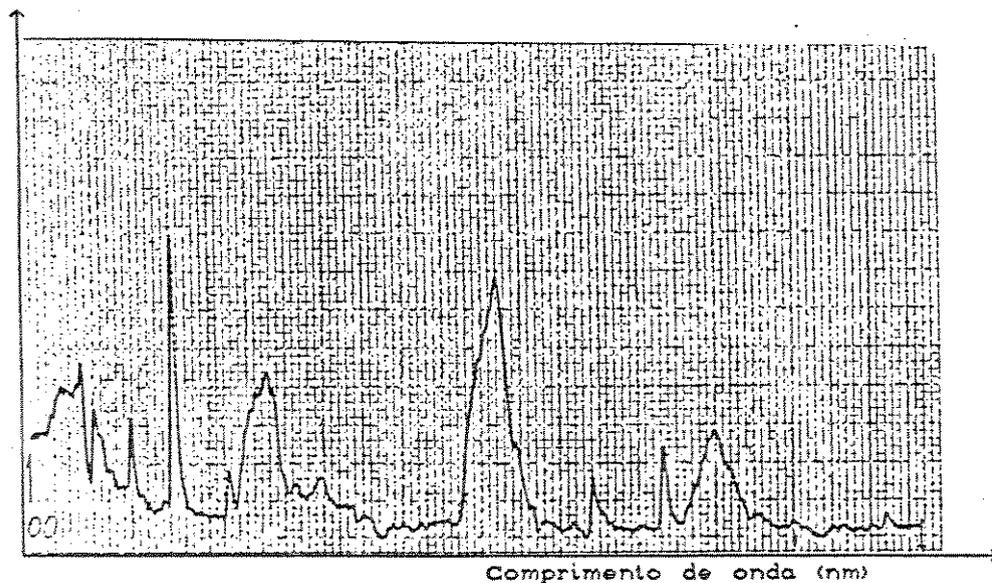


Fig.7.14 - Espectro de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> sem a presença do filme de fotorresiste.

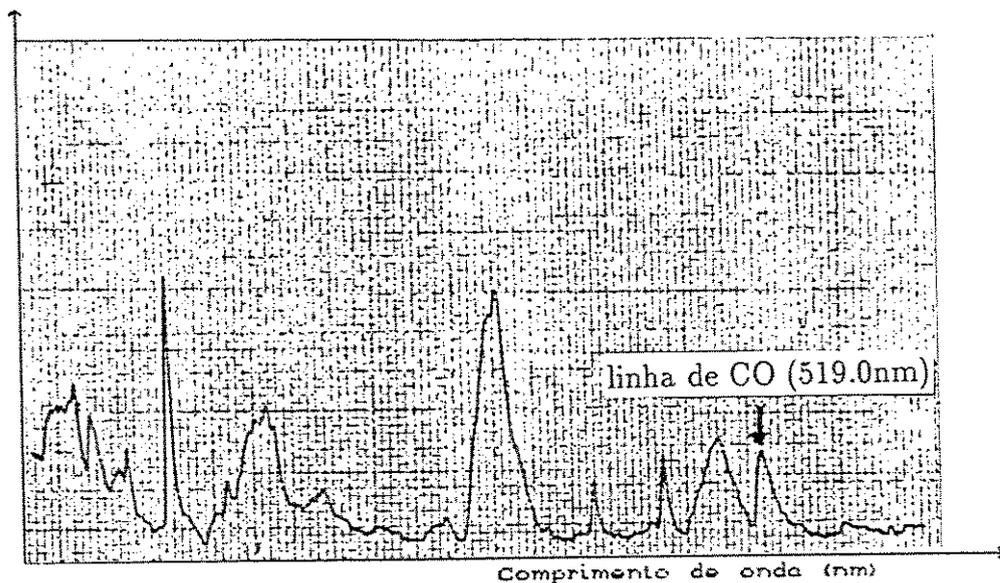


Fig.7.15 - Espectro de emissão ótica do plasma de O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> com a presença do filme de fotorresiste.

#### 7.5.2.6- Taxa de decapagem em função da pressão e da variação da porcentagem de SF<sub>6</sub> na câmara de reação

A fim de verificar a melhor região, de pressão e de porcentagem de SF<sub>6</sub>, onde a taxa de decapagem do fotorresiste é mais alta, foi realizada uma série de experiências.

Essa série de experiências foram feitas da seguinte forma: a potência de RF foi mantida fixa em 290W e fluxo de O<sub>2</sub> fixo em 50sccm. Aqui vale salientar que foi utilizado um fluxo de 50sccm de oxigênio, para se poder realizar as experiências também com pressões baixas (100mtorr). Inicialmente manteve-se a pressão em 100mtorr e variou-se a porcentagem de SF<sub>6</sub> de 0 a 6% do FT. Depois repetiu-se a mesma experiência para as pressões iguais a 200, 250, e 500 mtorr. Os resultados dessas experiências estão mostrados na figura 7.16. Pode-se notar que a taxa de decapagem depende enormemente da porcentagem de SF<sub>6</sub> e também da pressão, tal como já havia sido comprovado nas experiências anteriores (ver ítem 7.5.2.2 e 7.5.2.4). Nessa experiência, pode-se notar que as regiões onde a taxa de ataque são máximas variam com a pressão, e também com a porcentagem de SF<sub>6</sub>, de tal forma que para pressões menores (100mtorr), é necessário uma porcentagem de SF<sub>6</sub> maior do que em pressões maiores (500mtorr) para se obter a mesmo valor de taxa de ataque. Esse comportamento pode ser melhor compreendido utilizando-se das explicações dadas no ítem 7.5.2.4, isto é, quando aumenta-se a pressão, o livre caminho médio das

partículas na câmara de reação diminui, e aumentam-se o número de colisões entre elas. Porém a energia adquirida pelas partículas não são suficientes para aumentar a geração de espécies ativas. Portanto, quando aumenta-se muito a pressão diminui-se a taxa de ataque. Por outro lado, para pressões menores, como o livre caminho médio aumenta, diminui o número de colisões entre as partículas e portanto exige-se uma porcentagem de SF6 maior, para gerar o mesmo número de partículas produzidas em pressões altas.

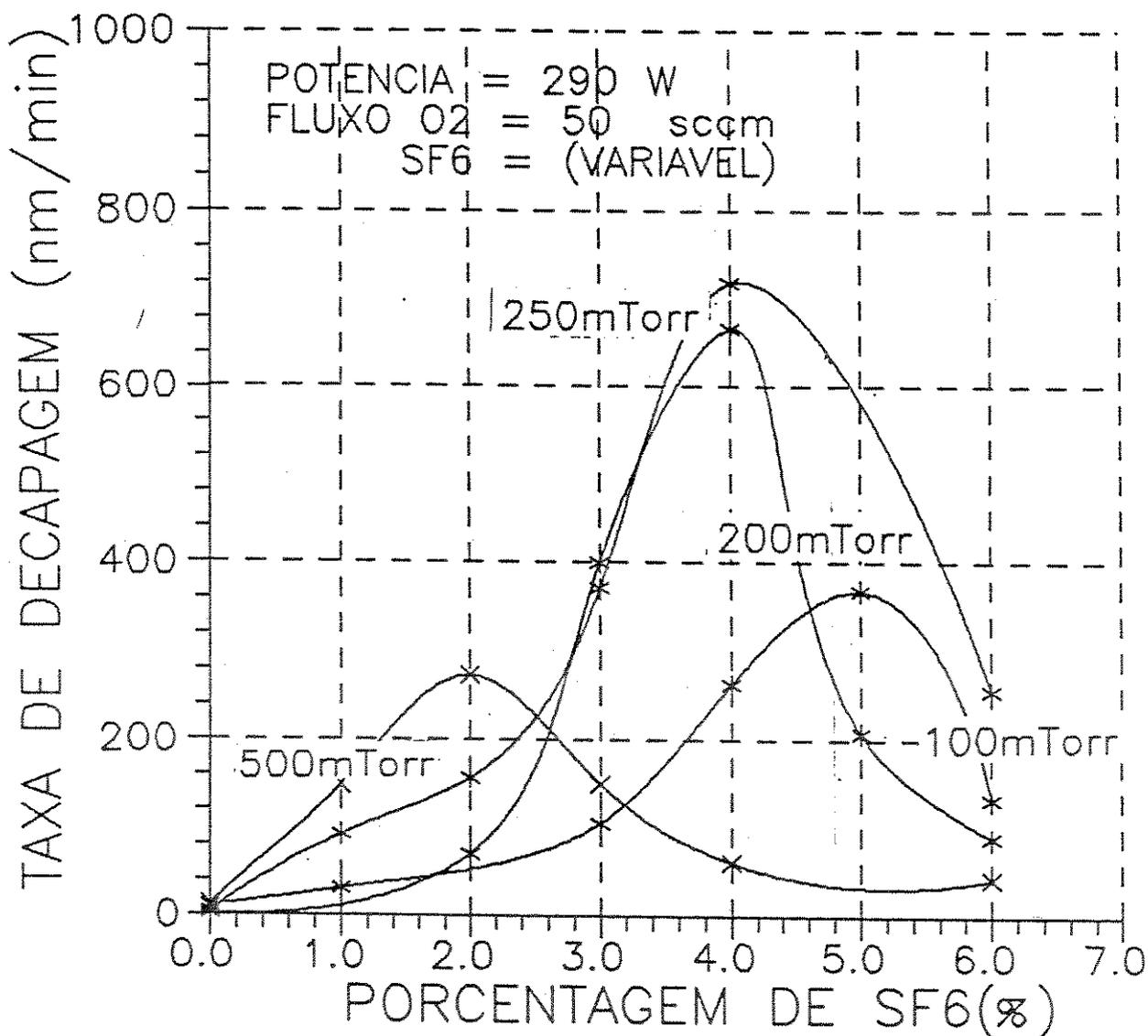


Fig.7.16- Gráfico da variação da taxa de decapagem em função da variação da pressão e da porcentagem de SF6.

Nesta experiência pode-se observar também que existe uma pressão ideal para se obter uma taxa de decapagem mais elevada. Nas condições de plasma que foram observadas

obteve-se a melhor taxa de decapagem igual a 718nm/min. para pressão de 250mtorr e 4% de SF6 do FT (2.1sccm). Com esse resultado, pode-se ver que não adianta aumentar muito a pressão, para se tentar obter uma taxa de decapagem mais elevada. Isto porque quando aumenta-se muito a pressão diminui-se o livre caminho médio, tal como já foi comentado anteriormente, e devido a esse fato diminui-se também as energias das moléculas no plasma o que causa um decréscimo no número de partículas geradas e portanto um decréscimo na taxa de decapagem. Para pressões menores, o livre caminho médio é maior e portanto o número de colisões entre as moléculas são menores e isto não permite gerar um grande número de partículas reativas, o que também leva a um decréscimo na taxa de ataque.

#### 7.5.2.7- Monitoração da linha do CO (519.0nm)

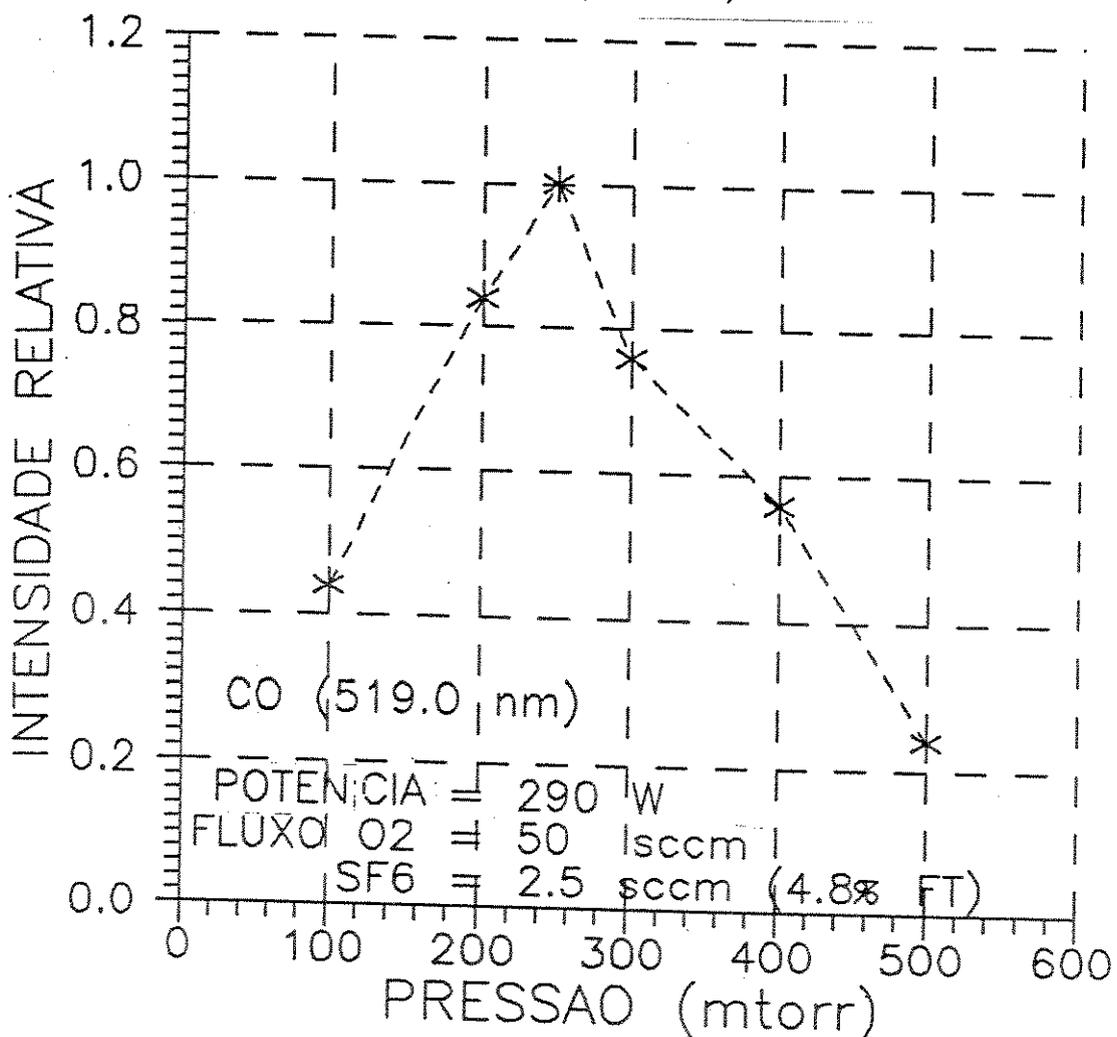


Fig.7.17 Gráfico da variação da intensidade relativa da linha de CO (519.0nm) em função da variação da pressão.

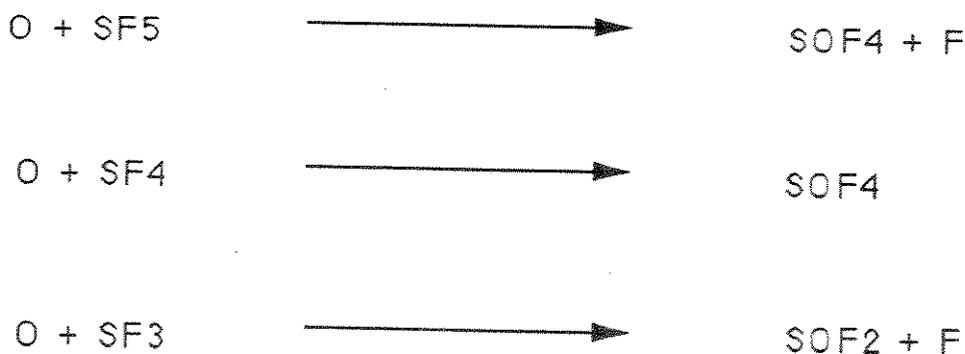
Para a realização desta experiência, fixou-se a potência em 290W, o fluxo de O<sub>2</sub> em 50sccm e a porcentagem de SF<sub>6</sub> em 4.8% do fluxo total.

Foi variado a pressão na câmara de reação de 100 à 500mtorr e monitorou-se a intensidade relativa da linha de CO (519.0nm). O resultado é mostrado na figura 7.17. Como pode-se ver a máxima intensidade de CO ocorre em 250 mtorr, onde ocorre também a máxima taxa de decaagem. Isto pode ser verificado com o auxílio dos resultados obtidos no item anterior, através do gráfico 7.16. Observando-se uma linha paralela ao eixo Y (ordenada) da figura 7.16, com uma porcentagem fixa em 4.8% de SF<sub>6</sub>, pode-se ver que a maior intensidade relativa da linha de CO ocorre com a pressão de 250 mtorr, correspondendo a região onde a taxa de decaagem é máxima.

#### 7.5.2.8-Monitoração da linha do Oxigênio (777.2nm)

Para se verificar a intensidade relativa da linha do oxigênio em função da adição de SF<sub>6</sub>, foi monitorado a linha de comprimento de onda igual a 777.2nm, o que corresponde a linha do oxigênio [31].

Esse monitoramento foi feito com pressão fixa em 250mtorr, potência igual a 290W, fluxos de O<sub>2</sub> igual a 50sccm e de SF<sub>6</sub> variável de 0 a 6% do FT. Observando-se o resultado, mostrado na figura 7.18, pode-se ver um aumento da intensidade relativa do oxigênio, com a adição de SF<sub>6</sub>, porém depois essa intensidade diminui. Aumentando-se a porcentagem de SF<sub>6</sub>, aumenta-se a geração de oxigênio monoatômico (cap. VI), e assim a intensidade da linha de oxigênio aumenta. A diminuição da concentração de oxigênio a partir de um certo valor de adição de SF<sub>6</sub>, pode ser compreendido comparando-se o resultado obtido com o trabalho realizado com o uso do gás C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, que já foi comentado na introdução deste trabalho. Isto é, a medida que se aumenta o gás C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> no plasma de O<sub>2</sub>, o oxigênio atômico também aumenta, porém chega-se a um patamar e se estabiliza. Desta forma pode-se acreditar que com o uso de SF<sub>6</sub> acontece um fenômeno semelhante. Além disso, pode-se supor algumas hipóteses como aumento de recombinações do tipo:



Para se compreender ainda mais esse comportamento será preciso de investigações mais aprofundada.

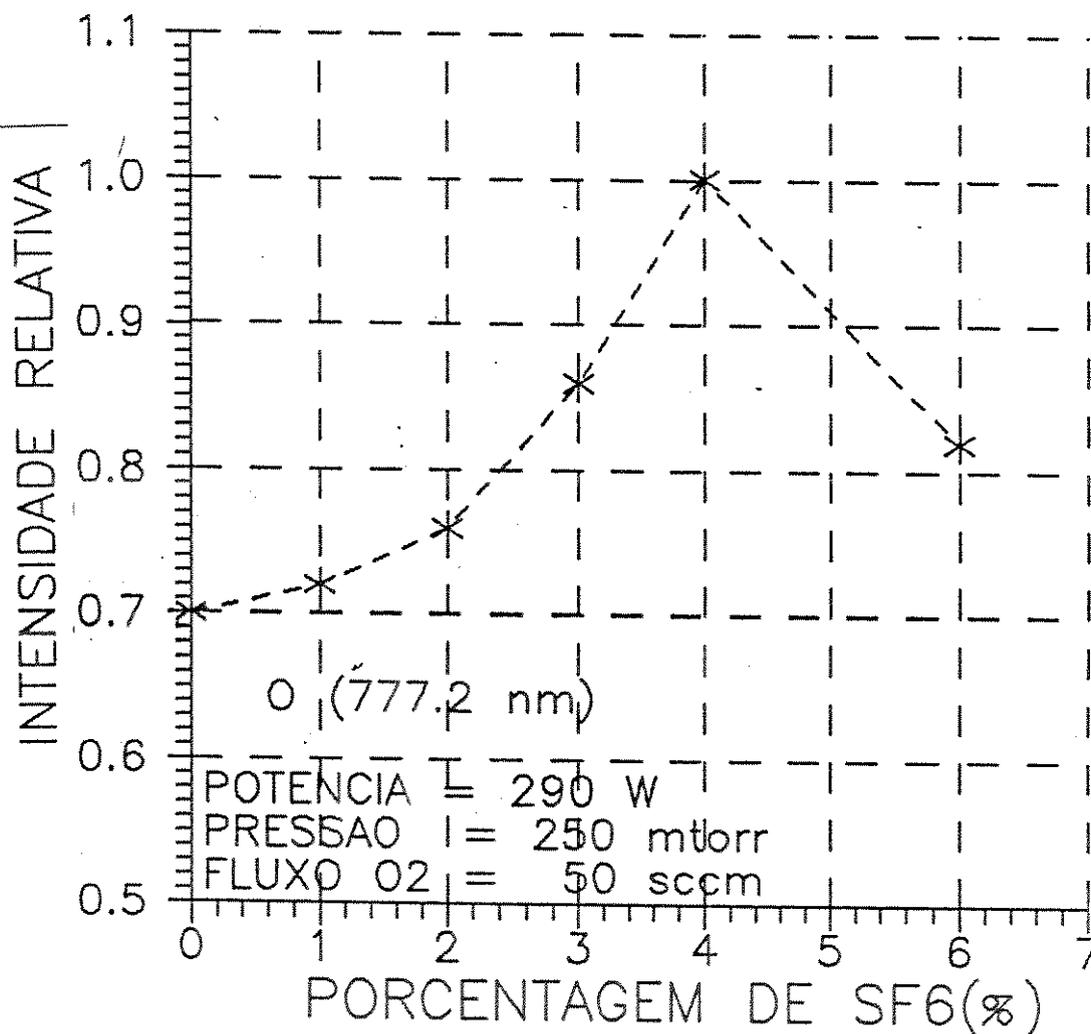


Fig. 7.18 - Gráfico da variação da intensidade relativa da linha de O (777.2) em função da variação da porcentagem de SF6(%).

### 7.5.3- Decapagem do filme de fotorresiste utilizando-se do substrato de Si e SiO2

Foi espalhado o fotorresiste sobre lâminas de Si e SiO2 (2<sup>o</sup>). A camada de SiO2 foi depositado sobre uma lâmina de Si, por um equipamento da Edwards (processo: *Electron Beam*). Após espalhado o filme de fotorresiste foram colocadas na estufa com temperatura igual a 90° C durante 30 minutos. E em seguida foram feitas vias no resiste com 18µm de largura espaçada de 50µm, por processo de fotolitografia descrito no capítulo V.

Preparada as amostras, foram feitas as decapagens do filme de fotorresiste nas condições onde a taxa de ataque foi mais alta (item 7.5.2.6), isto é potência de 290W, pressão de 250mtorr e fluxos de O<sub>2</sub> igual a 50sccm e de SF<sub>6</sub> igual a 2.1sccm (4% do FT).

Foi utilizado o tempo de decapagem igual a 3minutos para as ambas as amostras. Tendo em vista que a espessura média do filme antes da decapagem era em torno de 1.2 $\mu$ m e a taxa de ataque nas condições citadas acima foi de aproximadamente de 700nm/min. pode-se supor que o tempo de 3minutos é o suficiente para retirar todo o filme da amostra.

Após as experiências, foi verificado através do microscópio ótico que todo o filme de resiste havia saído e além disso, as lâminas de Si e de SiO<sub>2</sub> não sofreram nenhum ataque perceptível, indicando uma boa seletividade.

## CAPÍTULO VIII

### APLICAÇÃO DA DECAPAGEM DO FOTORESISTE NA CONSTRUÇÃO DE PONTE AÉREA (*AIR BRIDGE*)

Este capítulo descreve-se brevemente a ponte aérea (*air bridge*), a sua função e as etapas de processos para a sua fabricação, e em seguida são mostrados os seus resultados.

#### 8.1- Ponte Aérea

Pontes aéreas são estruturas utilizados em cruzamentos de duas pistas de interconexões em circuitos integrados digitais de arseneto de gálio (GaAs), circuito integrados de microondas monolíticos (MMIC's) e sobretudo em circuitos de altas velocidades [34]. A sua estrutura é mostrada na figura 8.1. A ponte aérea é formada por duas linhas de metal que se cruzam, onde o ar desempenha o papel de isolante entre elas.

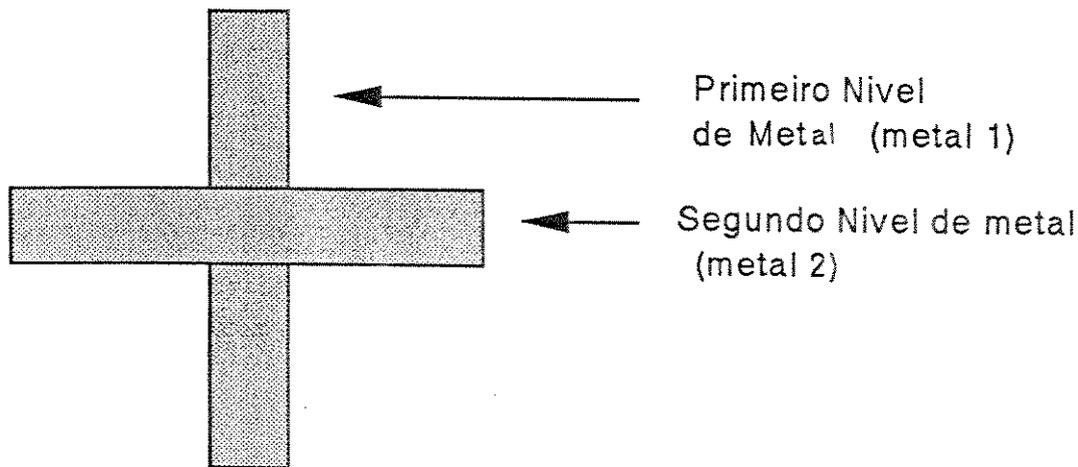


Fig 8.1- a) Estrutura da ponte aérea, vista de topo

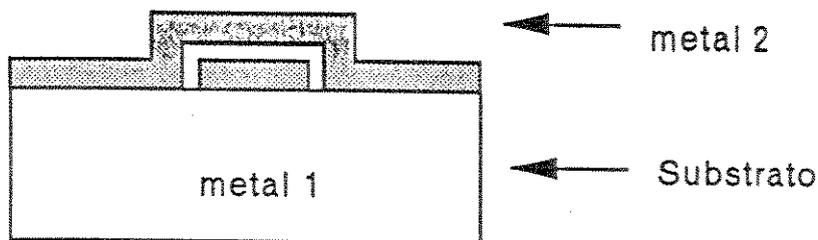


Fig. 8.2- b) Estrutura da ponte aérea, vista de perfil

### 8.1.1- Importância da ponte aérea

Na fabricação de circuitos integrados, as vezes é inevitável o cruzamento entre duas pistas de interconexões. Quando isto é necessário, faz-se primeiro as interconexões na maior parte possível do circuito, e em seguida interconecta-se com uma segunda metalização as partes restantes do circuito. Antes deve-se isolar os níveis de metais para não haver curto circuito entre eles. Os isolantes mais comuns utilizados são o óxido de silício e o nitreto de silício. Porém, em circuitos de altas velocidades, como os de GaAs, os dielétricos citados, começam a interferir, limitando o seu desempenho. Uma alternativa, neste caso, é o uso das *air bridges*, que utilizam o ar como meio dielétrico. Isto minimiza o problema de capacitâncias parasitas [34], o que dá vantagens em relação a outros meios dielétricos.

### 8.2- Etapas de processo para fabricação de pontes aéreas e os seus resultados

A ponte aérea foi fabricada a partir de um conjunto de máscaras projetado no laboratório de pesquisa em dispositivos (LPD) do Instituto de Física *Gleb Wataghin* e confeccionada pela firma *Advance Reproductions Corp.*. Esse conjunto de máscaras foi projetado para testes e caracterização de processos de fabricação de circuitos integrados digitais de GaAs.

As etapas do processo, que são as várias fases de processamento do substrato (GaAs), e que foram utilizadas na fabricação das pontes aéreas, com quatro máscaras são:

- \* Definição das marcas de alinhamento (máscara n.1)
- \* Primeiro nível de metalização (máscara n.7)
- \* Fotorresiste para suporte mecânico (máscara n.8)
- \* Segundo nível de metalização (máscara n.9)
- \* Remoção do filme de fotorresiste por plasma

A figura 8.2 mostra a pastilha (*chip*) de teste completa, fabricada com 12 máscaras no total. As máscaras superpostas para a fabricação da *air bridge* estão localizadas próximas ao canto esquerdo inferior em forma de rede.

O substrato utilizado na fabricação da ponte aérea foi de arseneto de gálio semi-isolante, com resistividade maior que  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ .

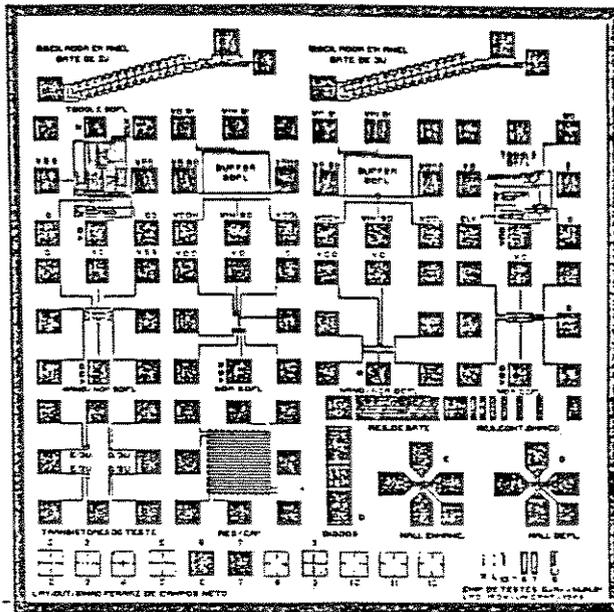


Fig.8.2- Pastilha de teste para fabricação de circuito digital de GaAs.

\* Marcas de alinhamento

As marcas de alinhamento são feitas no substrato para serem utilizadas no posicionamento relativo das máscaras. Elas são de extrema importância, principalmente em dispositivos com dimensões muito reduzidas, pois caso haja um deslocamento significativo entre o alinhamento das máscaras no projeto e o real, pode ocorrer um curto circuito entre um metal e o outro, comprometendo todo o processo.

As marcas de alinhamento são feitas no cristal de GaAs com o uso da máscara de número 1. Como inicialmente não há nenhuma marca no cristal, posiciona-se a primeira máscara de tal forma que fique paralela a uma das bordas clivadas do substrato. O substrato utilizado foi clivado de uma lâmina de 2", tendo um tamanho correspondente a 1/4 desta lâmina. Esse alinhamento é feito numa fotoalinhadora que está mostrado na figura 8.4. Nesta figura mostra-se também o conjunto de máscara que foi usado durante a fabricação da *air bridge*. A fotoalinhadora é da marca Carl Zeiss - *Photo Lithographic Products*.

Foi utilizado o processo de fotogração normal (descrito no cap. V) para realizar as marcas de alinhamento. Aqui vale, salientar que a própria fotoalinhadora faz a exposição de luz ultra-violeta para sensibilizar o filme de fotorresiste.

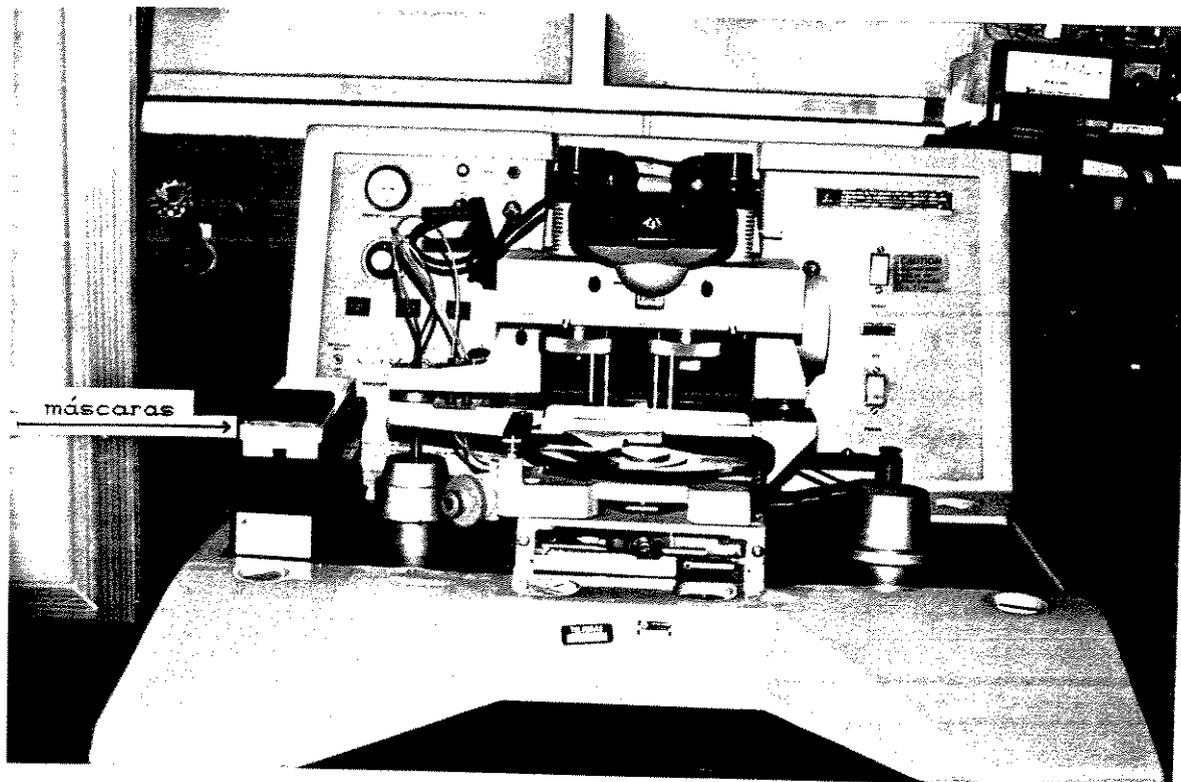


Fig.8.4 - Foto da fotoalinhadora, juntamente com as máscaras

As marcas de alinhamento são feitas em baixo relevo. Para para isso faz-se corrosão química do substrato numa solução de ácido sulfúrico, água oxigenada e água deionizada (água DI), na proporção de 1:1:100 em volume ( $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ ; 1:1:100). O tempo usado para fazer esse ataque químico é de 2.5 minutos. Após esse ataque dá-se um banho em água DI, retirando-se os resíduos da solução ácida e em seguida dá-se um banho em acetona, removendo-se o fotorresiste. Depois de removido o fotorresiste faz-se a secagem do substrato com jato de nitrogênio. O resultado dessa etapa será mostrado mais adiante, com as marcas de alinhamento, de outras máscaras superpostas nesta primeira marca.

\* Primeiro nível de metalização

Para o primeiro nível de metalização, faz-se o uso da máscara de número 7 do conjunto. A metalização é feita pelo método de fotogavação para *lift off*. A seqüência de fotogavação para *lift off* é mostrada na figura 8.5.

## Fotogravação para "Lift Off"

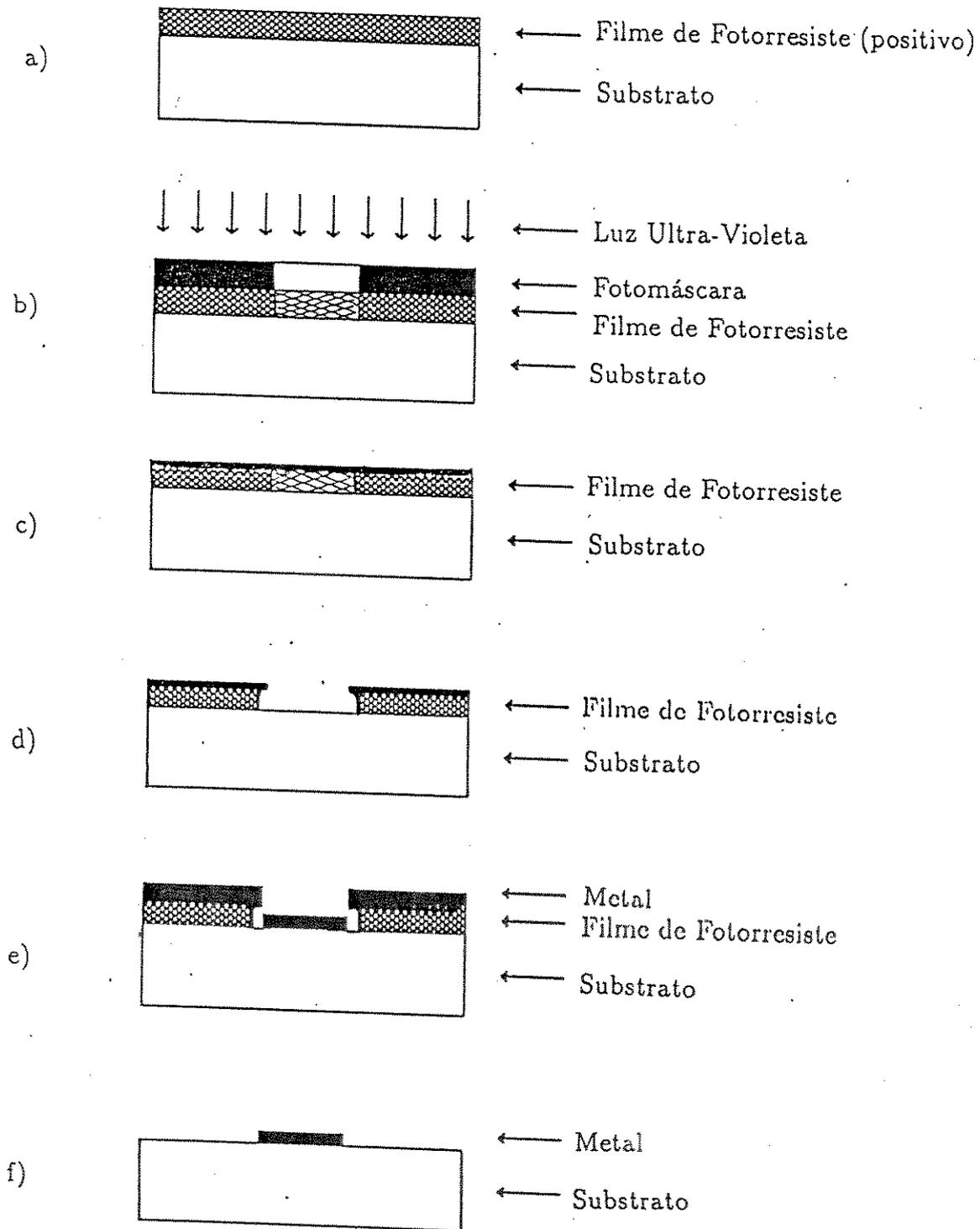


Fig.8.5 - Processo de fotogravação para "lift off"  
(Explicação das etapas ver o texto)

### Seqüência de etapas de fotogração para *lift off*

A fotogração para *lift off*, consiste das seguintes etapas, que será descrita com 0.15cm de largura e 0.15cm de altura.

panhando-se os esquemas da figura 8.5:

1- Espalha-se o filme de fotorresiste (positivo) na lâmina de GaAs (fig.8.5a). Para isso faz-se o uso do *spinner* que foi descrito no capítulo V, utilizando-se uma rotação de 7.000rpm e tempo de 20segundos. Depois faz-se um pré-cozimento do filme de fotorresiste à 70° C durante 20 minutos.

2- Coloca-se a máscara sobre o filme de fotorresiste, alinhando-se pelas marcas de alinhamento e depois expõe-se à luz ultra-violeta, com um tempo de 13 segundos (fig.8.5b). O tempo de exposição é um pouco maior que na fotogração normal que é de 8s. Esse processo todo é feito na fotoalinhadora descrito anteriormente.

3- Mergulha-se a amostra no clorobenzeno (fig.8.5c), durante 15 minutos. Isto faz com que a camada superficial do filme do fotorresiste fique mais difícil de dissolver-se.

4- Revela-se o filme de fotorresiste. Devido ao endurecimento da camada superficial na fase anterior, depois de revelado o filme, fica com o aspecto, mostrado na figura 8.5d. A revelação é feita no revelador MF312, com tempo de aproximadamente um minuto. Após a revelação não se faz o pós-cozimento, como costuma-se fazer na fotogração normal.

5- Faz-se a metalização. Como pode-se ver pela figura 8.5e, o metal depositado no cristal e no fotorresiste estão separados. Isto permite a fácil remoção do filme de fotorresiste levando consigo a porção de metal desnecessário (*lift off*). A metalização é feita numa evaporadora de filamento aquecido, num ambiente de vácuo (aprox. 10<sup>6</sup> torr). A evaporadora (Edwards) que foi utilizado é mostrado na figura 8.6.

A metalização pode ser de ouro, alumínio ou outros metais que possuam boa condutividade. Por exemplo, ouro tem uma condutividade melhor que o alumínio, portanto em muitos circuitos é utilizado o ouro para as interconexões de contato. Aqui foi utilizado o alumínio, pela disponibilidade.

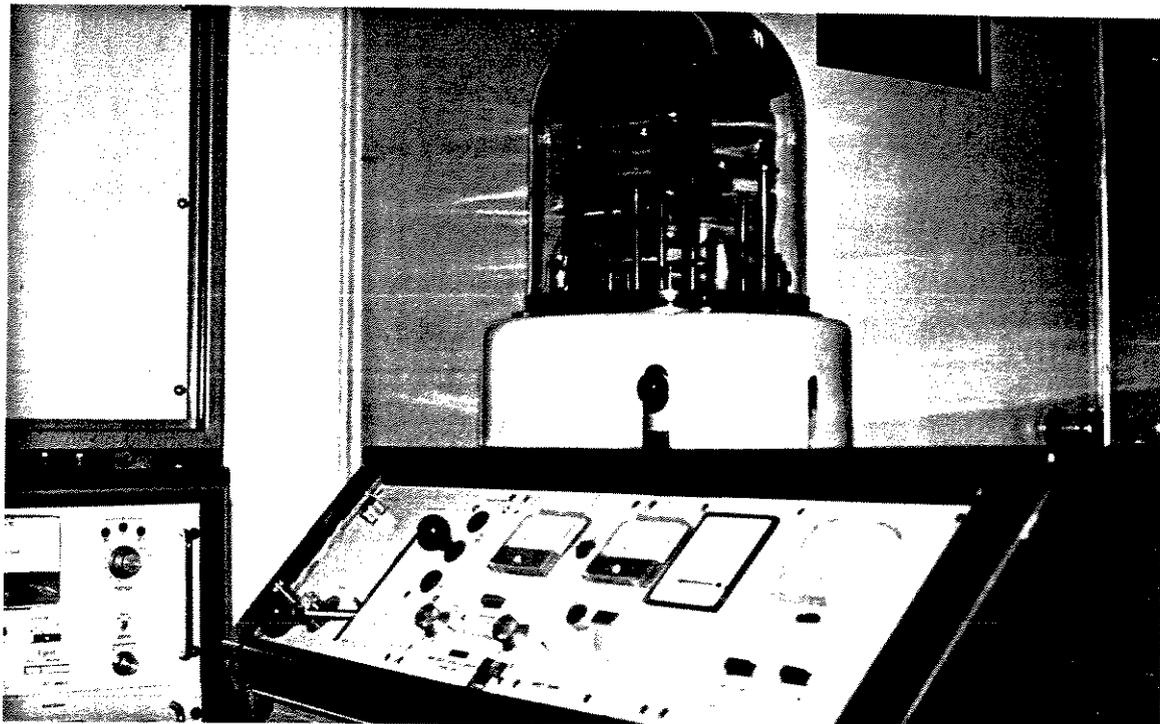


Fig.8.6 - Evaporadora de filamento aquecido.

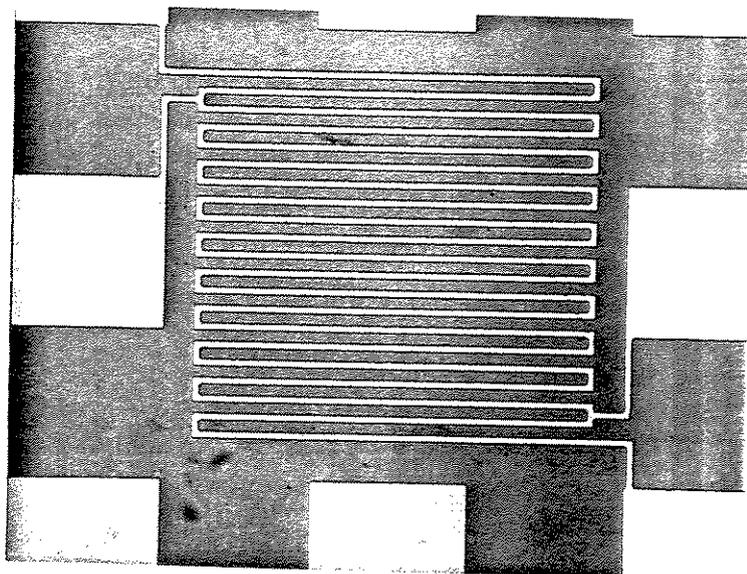


Fig.8.7- Metalização do primeiro nível. (Ampl. 200X)

6- Faz-se a remoção do filme de fotorresiste e do metal que estava depositado sobre o mesmo, ficando apenas o filme depositado no cristal. Essa remoção é feita com banho e posterior jato de acetona.

O resultado da etapa de metalização por *lift off* está mostrado na figura 8.7.

\*Fotorresiste para suporte mecânico

O fotorresiste depositado nesta etapa, deve funcionar apenas como um suporte mecânico entre o primeiro e o segundo nível de metal. No final da segunda metalização ele deve ser removido. Essa etapa de preparação do fotorresiste para funcionar como um suporte mecânico é feita da seguinte forma:

1- Espalha-se o fotorresiste em toda lâmina e faz-se um pré-cozimento, da forma semelhante que na fotogração normal.

2- Coloca-se a máscara (n.8 do conjunto) sobre o filme de fotorresiste e faz-se o alinhamento e posterior exposição à luz ultra-violeta, com tempo de exposição de 8 segundos.

3- Revela-se o filme de fotorresiste no revelador MF312, com tempo de 30segundos. O resultado dessa etapa de fotogração é mostrado na figura 8.8. A espessura do fotorresiste embora um pouco fina, é suficiente para servir como suporte mecânico.

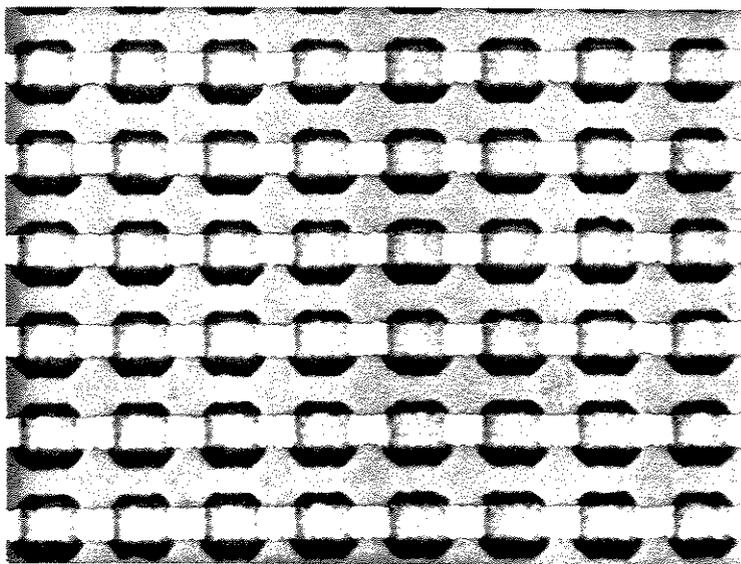


Fig. 8.8- Fotorresiste não desativada

Após a revelação, o fotorresiste, deve ser desativado, pois ele deve permanecer como suporte, até o final da segunda metalização. Caso não se realize essa desativação, após a exposição do fotorresiste à luz ultra-violeta, na etapa da segunda metalização, ele é sensibilizado e pode ser removido durante a revelação.

A técnica de desativação do fotorresiste é normalmente feita em estufa de 190° C a 210° C de 10 à 20 minutos em ambiente de nitrogênio [57]. O fotorresiste nesta faixa de temperatura pode escoar, o que prejudicaria a etapa posterior (a metalização). A desativação pode ser insuficientes em temperaturas menores.

A solução para esse problema é realizar um tratamento com plasma de CF<sub>4</sub> de 1 à 2 minutos. Isto faz com que a superfície do fotorresiste fique fluorado, aumentando assim, a sua viscosidade superficial, o que impede o seu escoamento [57]. Além do uso do gás CF<sub>4</sub>, pode-se acrescentar uma pequena porcentagem de O<sub>2</sub> (5% à 30%) para melhorar a aderência entre o fotorresiste e o metal, pois há a remoção da umidade do filme de fotorresiste [57].

A desativação do fotorresiste foi realizada inicialmente apenas por aquecimento. Porém já com a temperatura de 165° C na estufa durante 20 minutos, o filme de fotorresiste escorreu. Tentou-se em seguida na placa quente como alternativa à estufa. A placa quente estava acoplada a um controlador de temperatura, o qual fixava a temperatura no valor desejado. Porém, não impediu que o fotorresiste escorresse, embora menos. A figura 8.9 mostra esse resultado. A temperatura foi fixada em 165° C, e o tempo de aquecimento foi de 3 minutos. A melhor solução foi com o uso do ambiente de plasma antes do aquecimento na placa quente.

O ambiente de plasma de CF<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, para fluorar a superfície do filme de fotorresiste, foi gerado no equipamento do tipo RIE (*Reactive Ion Etching*) desenvolvida no LPD. Esse processo poderia ser feito também no reator tipo barril, em condições de potência, pressão e tempos diferentes. Foi realizada no RIE, uma vez que os gases CF<sub>4</sub> + 8.4% O<sub>2</sub>, já se encontravam instalados. A melhor condição de plasma, sem danificar o filme de fotorresiste foi:

\* Potência = 30W

\* Pressão = 120 mtorr

\* Fluxo CF<sub>4</sub> + 8.4% O<sub>2</sub> = 85 sccm

\* Tempo = 2.0 minutos

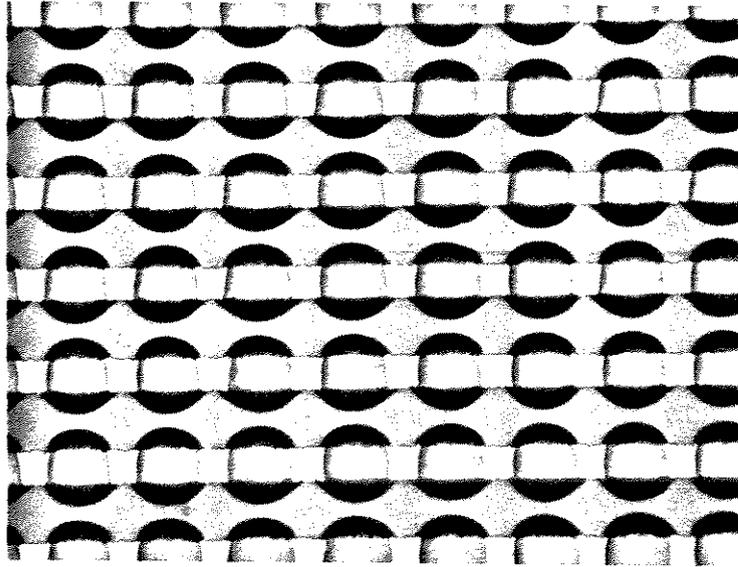


Fig. 8.9- Filme de fotorresiste escorrido (Ampl.1000X) sem tratamento com plasma e aquecido na placa quente a  $165^{\circ}$  C durante 3min.

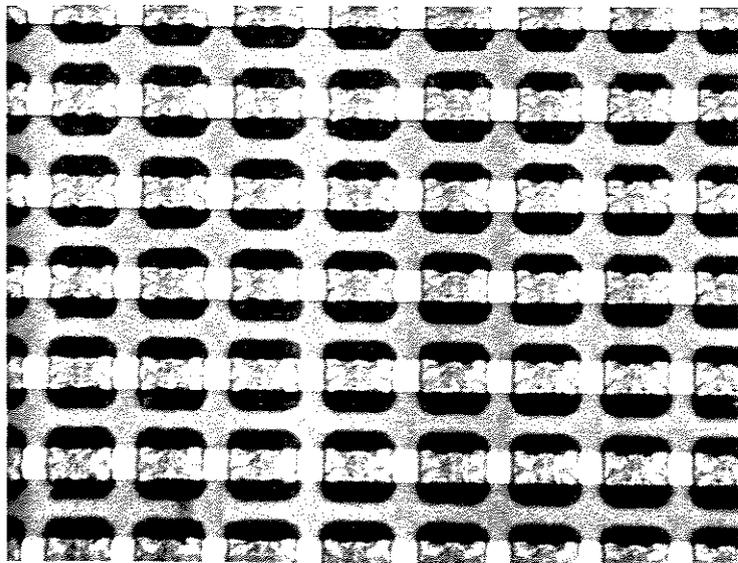


Fig.8.10- Fotorresiste sem escorrer (Ampl. 1000X), tratado com plasma de  $CF_4/O_2$  e na placa quente à  $180^{\circ}$  C durante 3min.

Após o tratamento do filme de fotorresiste no ambiente de plasma foi realizado o aquecimento do mesmo na placa quente, pois essa opção mostrou-se melhor do que na estufa. Realizou-se vários experimentos com temperaturas entre 150° C e 200° C e com tempo entre 1 à 5 min. O melhor resultado, sem que o filme sofresse algum escoamento, foi com a temperatura de 180° C com tempo de 3 minutos. O resultado dessa etapa é mostrado na figura 8.10.

Realizou-se também experimentos para certificar de que o fotorresiste estava desativado. Foi exposta o filme tratado na luz ultra-violeta durante 10 segundos e constatou-se que o fotorresiste se manteve no substrato, sem alterações visíveis, mesmo após 1 minuto no revelador.

#### \* Segundo nível de metalização

A definição da estrutura do segundo nível de metal também foi feita pelo processo de *lift off* utilizando-se a máscara de número 7 do conjunto.

A metalização para o segundo nível, foi feita por *sputtering*. A metalização por *sputtering* se faz através do bombardeamento de um alvo (metal a ser depositado, que foi o alumínio nesta etapa) por íons, geralmente de argônio, em uma câmara em baixa pressão. Através desse bombardeamento, os átomos do alvo são arrancados e depois são depositados na amostra desejada. O equipamento que foi usado está mostrado na figura 8.11. Esse equipamento é da marca Edwards, modelo *Coating System E 306A*. As condições para o processo de metalização que foi usado foi: pressão de 2.3 mtorr, potência de 300W e tempo de 2 minutos.

O resultado dessa segunda metalização está mostrado, através de uma foto, na figura 8.12, com ampliação de 200 vezes. A figura 8.13 mostra uma foto mais ampliada (1000 vezes). A figura 8.14 mostra a primeira e a segunda metalização ligadas aos *PADs* que são as regiões onde se pode fazer os contatos com as ponteiros (semelhante à agulha), para medidas elétricas.

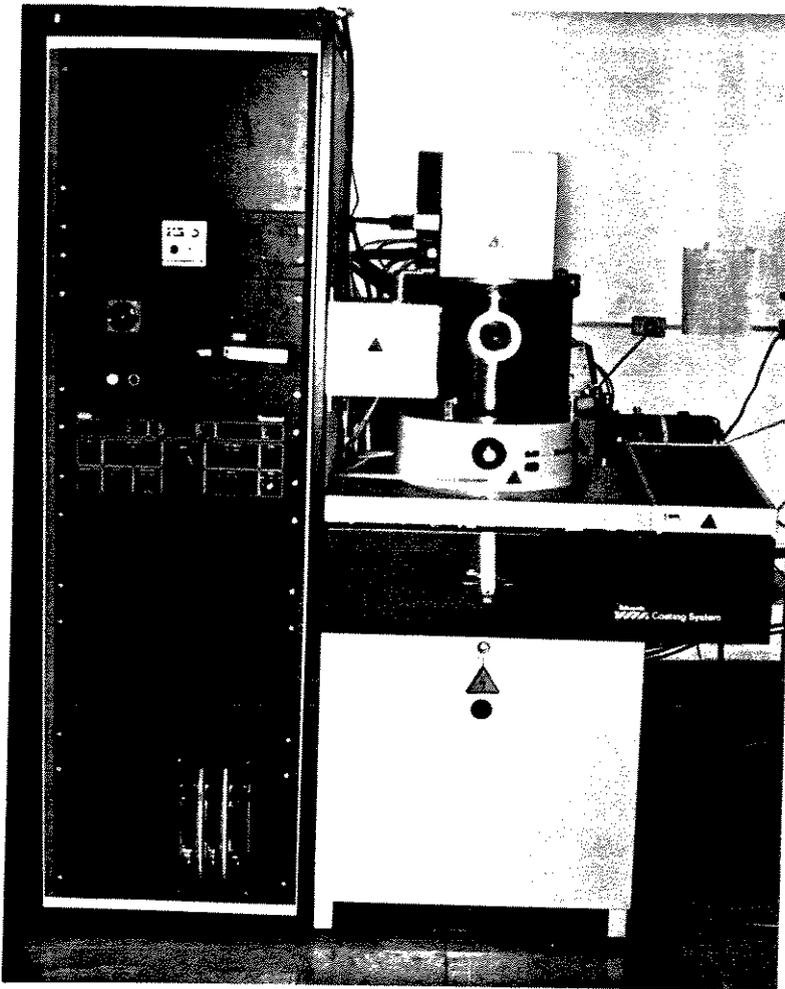


Fig. 8.11- Foto do *Sputtering*

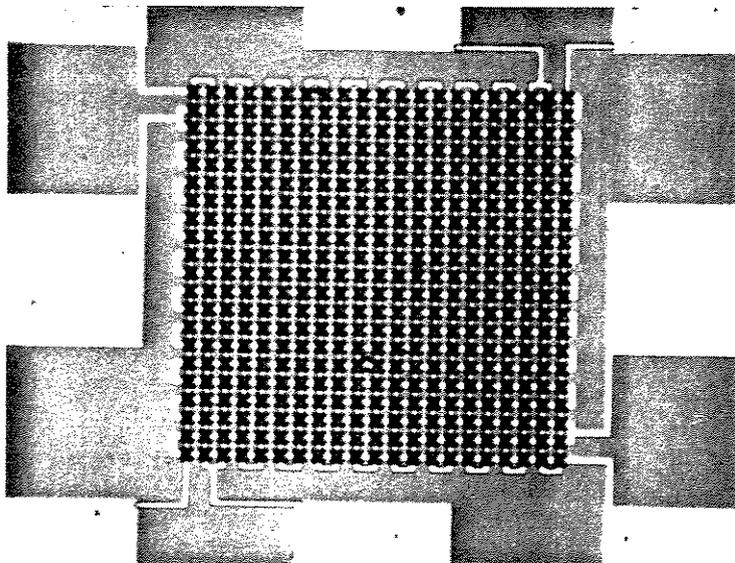


Fig. 8.12 - Foto da primeira e da segunda metalização (Ampl.200X)

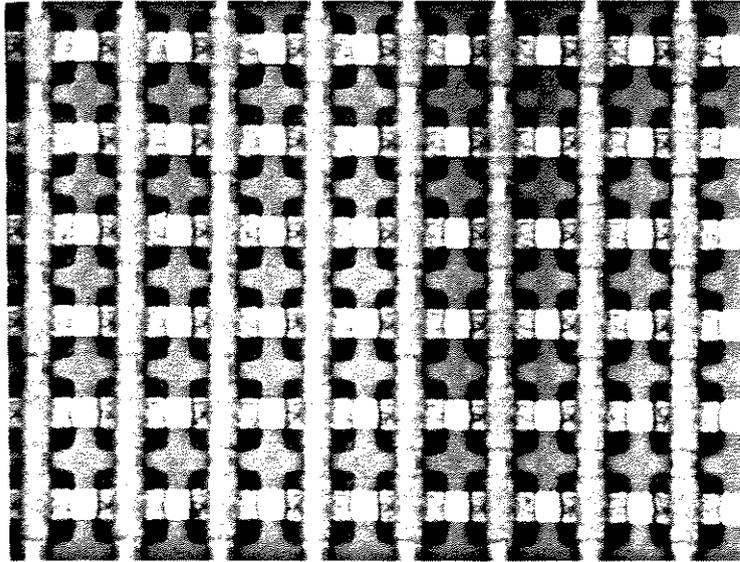


Fig.8.13 - Foto da primeira e da segunda metalização (Ampl.1000X)

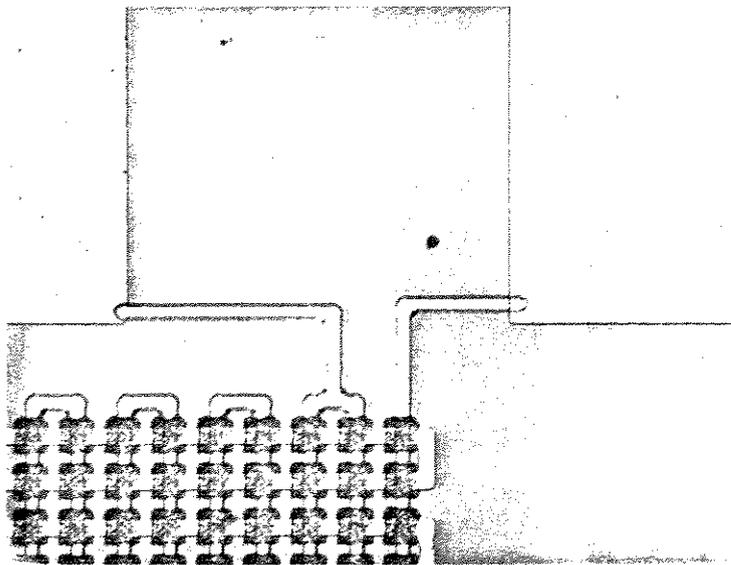


Fig. 8.14 - Primeira e segunda metalização ligadas aos *PADS* (Ampl. 500X)

\*Estruturas de controle de processo

Para se poder avaliar cada processo quanto as deposições e decapagens, existem no canto direito inferior da pastilha, estruturas de controle de processo. Essas estruturas de processo foram projetados para as dimensões críticas de processo, neste caso essa dimensão é de  $2\mu\text{m}$ . Assim, para cada etapa de deposição ou decapagem deve ter sido definidas estruturas (na região das estruturas de controle de processo), com larguras próximas de  $2\mu\text{m}$ .

As estruturas de controle que se obtive estão mostradas na figura 8.15, onde as estruturas de controle de número 7 e 9 são devido às metalizações e a de número 8 é uma estrutura devido ao filme de fotorresiste.

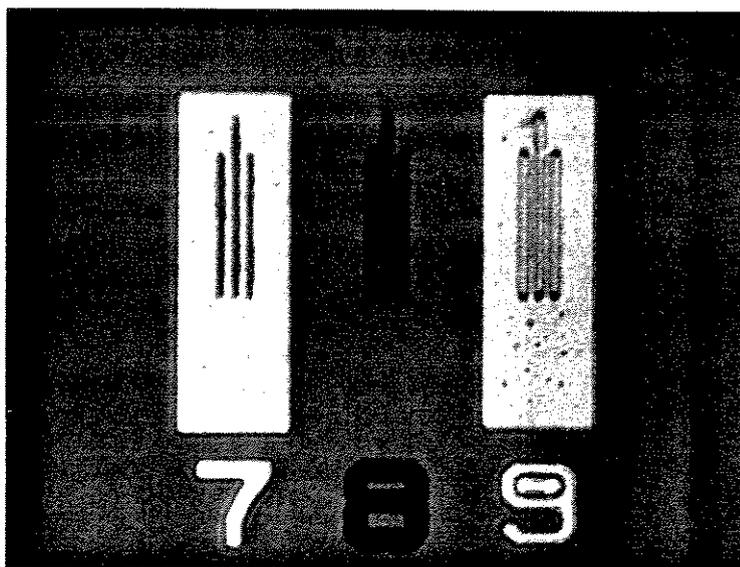


Fig.8.15 - Foto das marcas de controle (Ampl.500X)

As estruturas de alinhamento que se obteve no final das metalizações estão mostradas na figura 8.16. As cruzes, que estão nas estruturas de alinhamento foram feitas depois de cada etapa de processo, indicando o alinhamento correto. O alinhamento das máscaras é feito com as quatro pontas que estão nas bordas do quadrado, isto é, a cruz de cada máscara deve ser encaixada nas quatro pontas que foi citado acima.

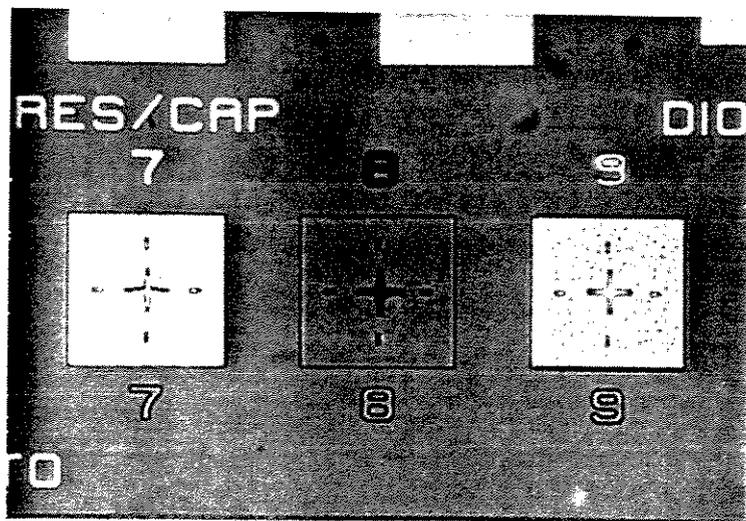


Fig.8.16 - Estruturas de controle de alinhamento, após as metalizações (Ampl. 200X)

\* Medidas elétricas

Antes de realizar a última etapa, que é a decapagem por plasma do fotorresiste debaixo das pontes aéreas foram feitas as medidas elétricas do arranjo. As medidas de resistências foram feitas com analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores, marca HP modelo 4145B, que possui um conjunto de fontes de tensões e correntes programáveis, via teclado. O resultado da medida é visualizado numa tela de tubos de raios catódicos. Os contatos para as medidas elétricas são feitas através dos *PADs* que foi descrito anteriormente. No arranjo da ponte aérea para cada nível de metalização existem 4 *PADs* como pode ser visto pela figura 8.7 e 8.12. A medida da resistência do primeiro nível de metalização está mostrada na figura 8.17.

Como pode-se ver a resistência foi um pouco alta ( $132\Omega$ s). A medida do segundo nível foi em torno de  $150\Omega$ s, indicando que a espessura do metal estava bastante fina. Foram feitas medidas de isolamento para certificar que as metalizações não estavam em curto circuito. Foi comprovado, através do uso HP4145B, que estavam totalmente isolados, isto é não houve passagem de corrente de uma metalização para outra.

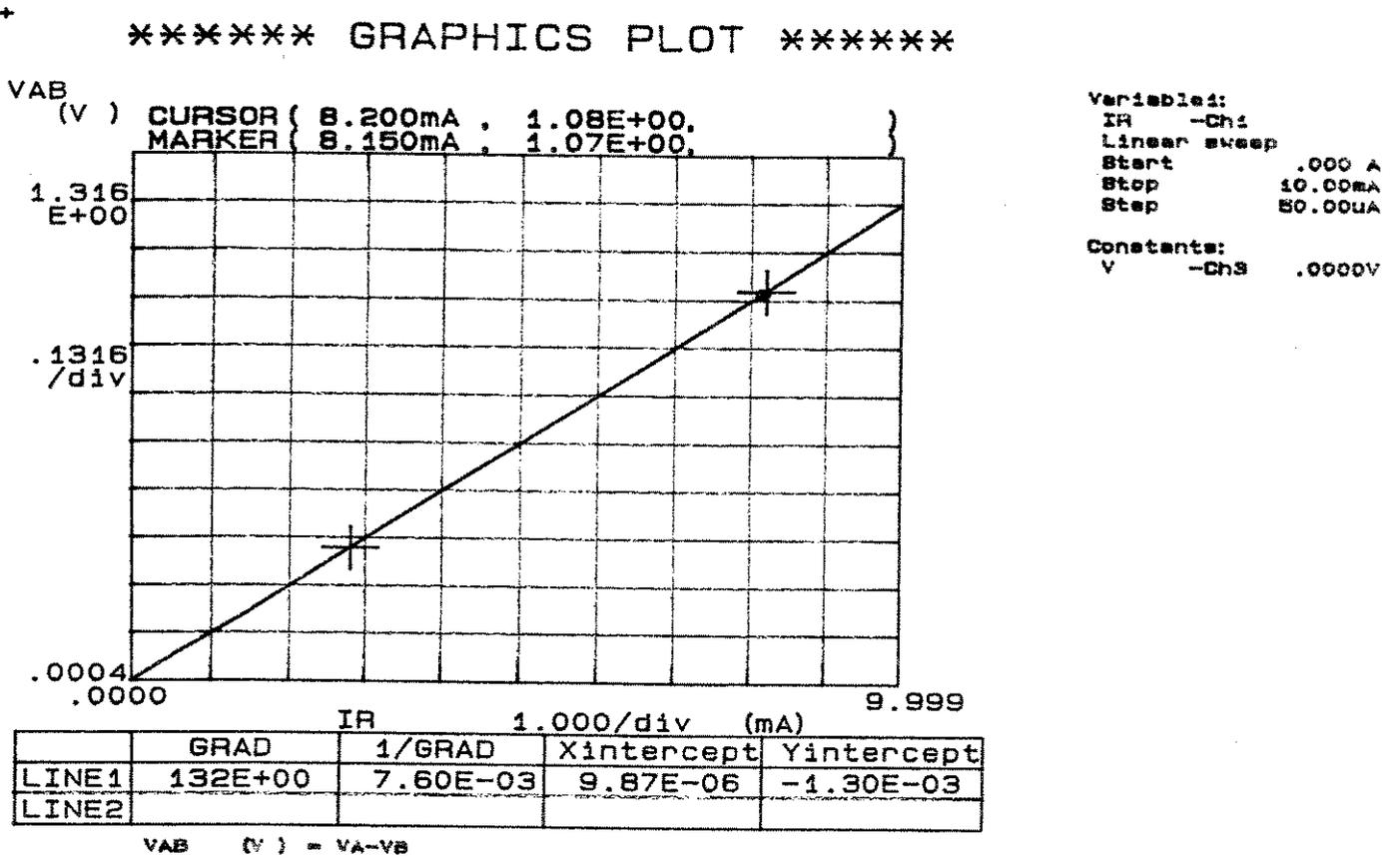


Fig. 8.17- Gráfico da medida elétrica realizada na ponte aérea

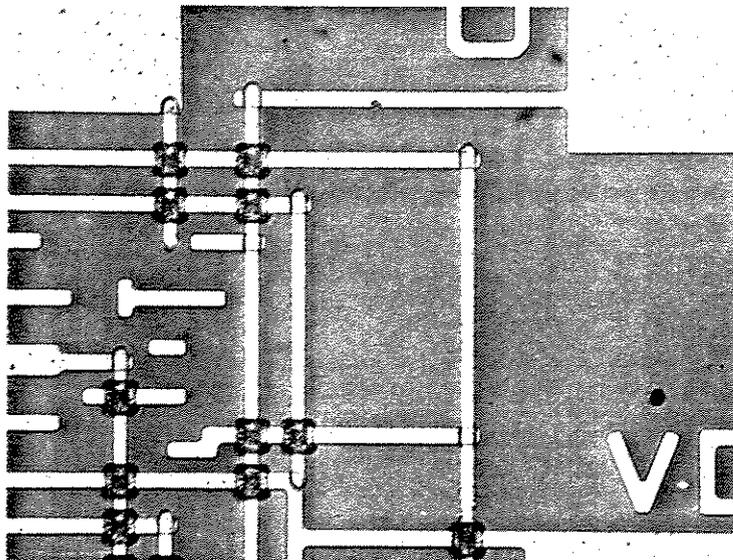


Fig. 8.18- A foto mostra uma região de isolamento entre dois metais (Ampl. 500X)

Realizou-se medidas de isolamento também fora do arranjo da ponte aérea apenas para ter certeza de que estavam isolados. A figura 8.18, mostra a foto da outra região da pastilha que foi estado. As medidas indicaram o mesmo resultado que na ponte aérea isto é, estavam isolados.

\* Decapagem do fotorresiste por plasma

A decapagem do fotorresiste por debaixo das pontes aéreas foram realizadas nas condições de plasma, onde a taxa de ataque era mais intensa (cap. vii), isto é: potência de 290W, pressão de 250mtorr e fluxo de O<sub>2</sub> de 50sccm e de SF<sub>6</sub> de 2.1 sccm (4% do FT).

As amostras foram deixadas em 3 tempos diferentes: 5, 12 e 17 minutos. Foi verificado que todas as amostras estavam igualmente sem fotorresiste, indicando que após 5 minutos já havia saído todo o fotorresiste. A verificação foi feita no microscópio eletrônico de marca *JEOL*. Foi evaporada uma fina camada de ouro, sobre as amostras com espessura de 100 Angstroms, para facilitar a visualização no microscópio eletrônico.

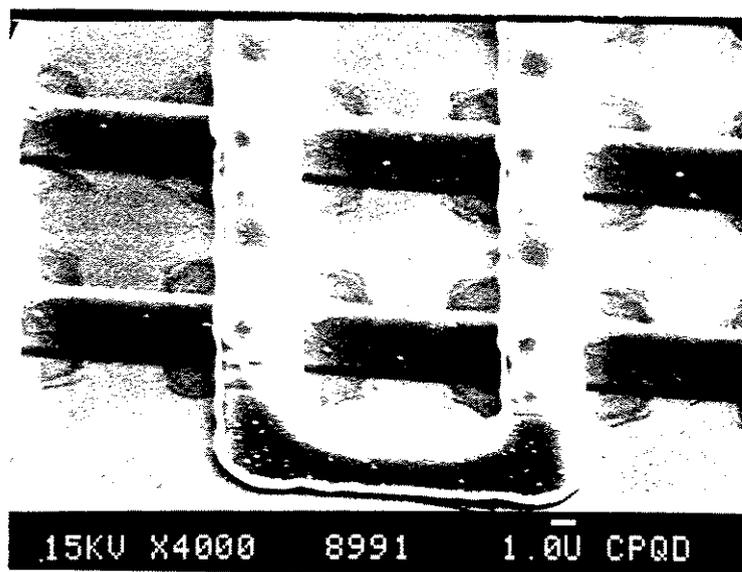


Fig.8.19- Foto da ponte aérea sem fotorresiste vista no microscópio eletrônico (Ampl. 4000X)

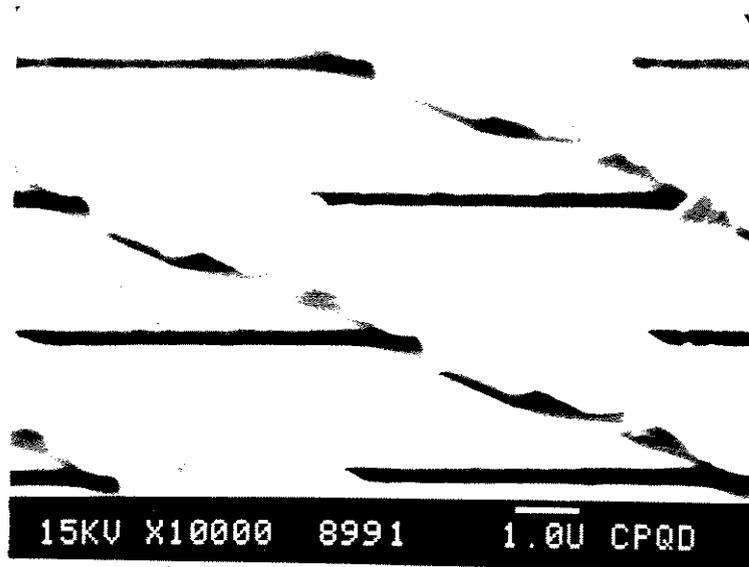


Fig.8.20 - Foto da ponte aérea vista no microscópio eletrônico ( Ampl. 10000X)

O resultado está mostrado na figura 8.19 e 8.20. Através da figura 8.20 percebe-se que o filme de fotorresiste estava muito fina (pouco espaçamento entre os dois níveis na ponte aérea), e por isso durante o aquecimento ocorreu um pouco de enrugamento na metalização do segundo nível. Portanto, para evitar isso, sugere-se que a camada de fotorresiste, a ser criada para funcionar como suporte mecânico, seja mais espessa (aprox.  $2\mu\text{m}$ ). Para fazer isso, deve-se reduzir a velocidade do *spinner* para aproximadamente 3500rpm.

## CAPÍTULO IX

### IX - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Através dos resultados obtidos foi comprovado a validade do uso do SF<sub>6</sub> como substituto de outros gases fluorados como CF<sub>4</sub> e o C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. As diferenças entre os gases não são muito grandes.

A vantagem do uso do gás SF<sub>6</sub> com o O<sub>2</sub> para a decapagem do filme de fotorresiste está na baixa porcentagem de SF<sub>6</sub> que se precisa para obter uma elevada taxa de decapagem do filme de fotorresiste.

Como as experiências foram realizadas, na sua grande maioria, com substratos de GaAs, será preciso de mais estudos para se poder concluir que o O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> não prejudica os materiais como Si e o SiO<sub>2</sub>. No entanto foi verificado através do microscópio ótico que o plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, com baixa porcentagem de SF<sub>6</sub>, não ataca o substrato de silício e também o de óxido de silício. Por outro lado sugere-se que se realize análises mais minuciosas das superfícies das amostras com métodos mais apropriados (ex. fotoluminescência).

Para trabalhos futuros propõe-se a realização de experiências com reator effluente a fim de se verificar o comportamento da reação durante a decapagem do filme de fotorresiste. Num reator effluente a reação de decapagem se processa num ambiente distante da região onde foi gerado o plasma, assim a amostra não sofre o bombardeamento de íons e através disso pode-se realizar um melhor estudo da reação de decapagem.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- Mauro Gibson and Jaime Frejlich : *Implementation of the Abeles method for thin - film refractive index measurement with transparent substrates*. Applied Optics / vol.23, n.12 / 15 june 1984.
- [2]- S.J. Fonash : *Advances in Dry Etching Process - A Review*. Solid State Technology / January 1985.
- [3]- Paul J.Marcoux Pang Dow Foo : *Methods of End Point Detection for Plasma Etching*. Solid State Technology April 1981.
- [4]- C.S. Korman : *End Point Detection in a Batch Loaded Planar Etcher*. Solid State Technology / April 1982.
- [5]- C.S. Korman, T.P. Chow and D.H. Bower : *Etching Characteristics of Polysilicon, SiO<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> In NF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> Plasmas*. Solid State Technology - January 1983.
- [6]- E. Cabruja, C.Cane', M. Lazano, C. Dominguez, F. Serra - Mestres and Elora - Tamayo : *Positive Photoresist Stripping by Plasma Barrel*. Vacuum/ volume 39 numbers 7/8 pages 757 to 759/ 1989 Printed in Great Britain.
- [7]- J.W. Coburn and M. Chen : *Optical emission spectroscopy of reactive plasmas— A method for correlating emission intensities to reactive particle density*. J. App. Phys. 51(6) June 1980.
- [8]- K. R. Ryan : *Aspects of the Chemistry of SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Plasmas*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 9, N.4 ,1989.
- [9]- K.R. Ryan and I.C. Plumb : *Gas-Phase Reactions in Plasmas of SF<sub>6</sub> with O<sub>2</sub> in He*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.8 N.3, 1988.
- [10]- Isidor Sawers : *By - product Formation in Spark Breakdown of SF<sub>6</sub> Mixtures*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.8 N.2, 1988.
- [11]- I.C. Plumb and K.R. Ryan : *Gas - Phase Reactions in Plasma of SF<sub>6</sub> with O<sub>2</sub>: Reactions of F with SOF<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> and Reactions of O with SOF<sub>2</sub>*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.9, N.3, 1989.
- [12]- K.R. Ryan and I.C. Plumb : *Gas - Phase Combination Reactions of SF<sub>4</sub> and SF<sub>5</sub> with F in Plasmas of SF<sub>6</sub>*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.8,

N.3,1988.

- [13]- K.R. Ryan and I. C. Plumb : *A model for the Etching of Silicon in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Plasmas*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, August 14, 1989.
- [14]- L.Y. Tsou : *Effect of Photoresist on Plasma Etching* J. Electrochem. Soc. Vol.136, N.8 August 1989.
- [15]- Charles W.Jurgensen and Eric S.G. Shaqfeh : *Factors Controlling the Etching Rate and Etching Profile in the O<sub>2</sub> R.I.E Pattern Transfer Step in Multilevel Lithograph*. Polymer Engineering and Science, July 1989 V.29 N.13.
- [16]- M.A. Hartney, W.M. Greene, D. S. Soane, and D.W.Hess : *Mechanistic studies of oxygen plasma etching* J. Vac. Sci Technol. B(6), Nov/Dez 1988.
- [17]- J.M. Cook and Brent W. Benson : *Application of EPR Spectroscopy to Oxidative Removal of Organic Materials* J. Electrochem. Soc., Dec. 1983.
- [18]- Article Enquiry n.007 - The 1992 Colum : *Advanced in Photoresist Etching* Plasma Technology News - March 1989 , issue N.1.
- [19]- Seiji Samukawa : *Damage Caused by Oxygen Plasma Asher*. Japan Journal of Applied Physics Vol.28, N.8, August, 1989, (pp. L1467 - L1469).
- [20]- Teruhito Yamazaki, Kazuhiro Tanaka and Hidefumi Nakata : *An All Dry Mask Making Process by Gas Plasma* Japan Journal of Physics, 1981.
- [21]- Y. Kurogi : *Recent Trends in Dry Etching* Thin Solid Films, 92 (1982) 33-40.
- [22]- R.G. Pousen : *Plasma Etching in Integrated Circuit Manufacture - A Review*. J. Vac. Sci. Tech. Vol.14, N.1 Jan/Fev. 1977.
- [23]- J. W. Coburn and Winters : *Abstract: Mechanisms in Plasma Etching*. J. Vac. Sci. Technol. 15(2) March/April 1978.
- [24]- B. N. Chapman and V. J. Minkiewicz : *Flow Rate Effects in Plasma Etching*. Ibid.
- [25]- J.J. Hannon and J. M. Cook : *Oxidative Removal by Oxygen/Freon 116 Discharge Products*. J. Electrochem. Soc. Vol. 131, N.5, May 1984.
- [26]- J.M. Cook : *Dowstream Plasma Etching and Stripping*. Solid State Technology/ April 1987.

- [27]- James F. Battey : *The Effects of Geometry on Diffusion - Controlled Chemical Reaction Rates in Plasma*. J. Electrochem. Soc. March 1977.
- [28]- Steven Dzioba, G. Este, and H.M. Naguib : *Decapsulation and Photoresist Stripping in Oxygen Microwave Plasma*. J. Electrochem. Soc., Nov. 82.
- [29]- P. Verdonck, P. De Geyter, G. Brasseur, F. Coopmans : *Removal and Patterning of Polymers in a Afterglow Plasma System*. III Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica. Julho 1988 - S. Paulo.
- [30]- Nobuhiro Endo and Yukinori Kurogi : *1mm MOS Process Using Anisotropic Dry Etching*. IEEE Transaction on Electron Devices. Vol. ED. 27, N.8, August 1980.
- [31]- Riccardo d'Agostino and Daniel L. Flamm : *Plasma Etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures*. J. Appl. Phys. 52(1), January 1981.
- [32]- R. W. Light and H. B. Bell : *Profile Control of Polysilicon Lines with an SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Plasma Etch Process*. J. Electrochem. Soc. July 1983.
- [33]- Richard L. Bersin : *Automatic Plasma Machines for Stripping Photoresist*. Solid State Technology, June 1970.
- [34]- J. K. Singh, O.P. Daga, H.S. Kothari, B.R. Singh and W.S. Khokle : *Air Bridge and Via Hole Technology for GaAs Based Microwave Device*. Microelectronics Journal Vol. 19, N.5.
- [35]- George B. Bunyard and Bruce A. Raby : *Plasma Process Development and Monitoring via Mass Spectrometry* Solid State Technology, Dec. 1977.
- [36]- H.G. Hughes, W. L. Hunter and K. Ritchie : *Residues Remaining after RF Plasma Photoresist Removal*. J. Electrochem. Soc. Jan. 1973.
- [37]- L. Holland : *Some characteristics and uses of low pressure plasmas in materials science*. J. Vac. Sci. Technology., Vol. 14, No. 1, Jan/Fev. 1977.
- [38]- C. Wallace Wang and Barry Gelernt : *Chemiluminescence During Photoresist Stripping Process*. Solid State Technology, November 1981.
- [39]- Kadou Hirobe and Takashi Tsuchimoto : *End Point Detection in Plasma by Optical Emission Spectroscopy*. J. Electrochem. Soc., Vol.127, No. 1.
- [40]- R. Gereth and W. Scherber : *Properties of Ammonia-Free Nitrogen-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Films Produced at Low Temperatures*. J. Electrochem. Soc. Vol. 119, No. 9 Sept.1972.

- [41]- K.Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo e I. Kanomata : *Microwave Plasma Etching*. Jap. J. Of Appl. Phys., Vol.16, No.11, 1979.
- [42]- Wetheimer, M.R. and Moisan : *Comparison of microwave and lower frequency plasma for thin film deposition and etching*. J. Vac. Sci. Technol. A3(6), Nov./ Dec.1985.
- [43]- T.Enomoto : *Loading Effect and Temperature Dependence of Etch Rate of Silicon Materials in CF<sub>4</sub> Plasma*. Solid State Technology, 23(4), April/1980.
- [44]- S.M. Irwing : *A plasma Oxidation Process for Removing Photoresist Films*. Solid State Technology, 14(6),47(1971).
- [45]- J.L.Vossen : *Glow Discharge Phenomena in Plasma Etching and Deposition*. J. Electrochem.Soc. 126, 319 (1979).
- [46]- J.W. Coburn and E.Kay : *Positive Ion Bombardment of Substrates in RF Glow Discharge Sputtering*. J.Appl.Phys. Vol. 43, n.12, pg.4965(1972).
- [47]- Marvin Hutt and Walter Class : *Optimization and Specification of Dry Etching Process*. Solid State Technology March 1980.
- [48]- R.H.Bruce : *Anisotropy Control in Dry Etching*. Solid State Technology 10 october 1981, pg. 64/68.
- [49]- R.F. Reichelderfer, J.M. Welty, and J.F. Battey : *The Ultimate By Products of Stripping Photoresist in an Oxygen Plasma*. J. Electrochem. Soc. December 1977 pg.1926/1927.
- [50]- Mark Fitzgerald : *The U.S. Positive Resist Market— A Healthy Forecast*. Solid State Technology, March 1991.
- [51]- D.L. Tolliver : *Plasma Processing in Microelectronics — Past, Present and Future*. Solid State Techology, Nov. 1980 pg. 99 n.23.
- [52]- Seong-ju Park, Chung-ping Sun, and R.J.Purtell : *A mechanistic Study of SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Reactive Ion Etching of Molybdenum*, J.Vac. Sci. Technol. Set/Oct. 1987, B5(5).
- [53]- G. Smolinsky and D.L.Flamm : *The plasma oxidation of CF<sub>4</sub> in a tubular - alumina fast - flow reactor*. J. Appl. Phys. 50(7), July 1979.
- [54]- Thomas Clifton Penn : *Forecast of VLSI Processing - A Historical Review of the First Dry - Processed IC*. IEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES,

VOL. ED.26, N.4 , APRIL 1979.

[55]- J.E.Griffiths and E.O.Degenkolb : *Spectroscopy Study of Radio Frequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists, Visible Spectrum*. Appl. Spectroscopy, Vol.31, pg.134 (1977).

[56]- Y. Horiike and M. Shibagaki, In Semiconductor Silicon 1977, H.R. Huff and E. Sirtl, Editors, p.1071, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, NJ (1977).

[57]- J.A. Martino, A.C.Seabra, J.W.Swart, I.C.Braz e K. Favoretto : *Obtenção de fontes e drenos em processos CMOS- Sem implantação de boro no silício policristalino de porta*. II Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica Pg.470, Centro de Convenções Rebouças - Julho 1987 - São Paulo - SP.

[58]- B. Chapman : *Introduction to plasma processing*. Courses notes, Cambridge, Engl. 14set.- 16set. 1988.

[59]- S.M. Irving, K.E. Lemons and G.E. Bobs. : *Gas Plasma Vapor Etching Process*. U.S. Patent, 3615946, 1971 . ap. D.L. Tolliver, op. cit.

[60]- Shigueru Semura, Hiroshi Saitoh, and Kiyoshi Asakawa : *Reactive Ion Etching of GaAs in CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and CCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>* J.Appl. Phys. 55(8), 15 April 1984

[61]- L. Henry, C.Vaundry : *Novel Process for Integration of Optoelectronic Device using RIE without Chlorinate Gas* Electronics Letters - 19th november 1987, vol. 23, n. 24

[62]- Teruhito Matsui, Hiroshi Sugimoto, Toshiyuki Ohishi and Hitoshi Ogata : *Reactive Ion Etching of III-V Compounds using C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>* Dry Process Symposium in Tokyo 1988

[63]- T. Matshui, H. Sugimoto, T. Ohishi, Y. Abe, K. Otshuka and H. Ogata : *GaInAsP/InP lasers with etched mirrors by RIE using a mixture of ethane and hydrogen* Appl. Phys Lett. 54(13), 27 March 1989

[64]- R. A. Barker, T. M. Mayer and Randalph H. Burton : *Surface Composition and Etching of III-V Semiconductors in Cl<sub>2</sub> Ion Beams* Appl. Phys. Lett. 40(7), 1 April 1982

[65]- L. A. Coldren, K. Iga, B. I. Miller, and J. Rentschler : *GaInAsP stripe -*

*geometry laser with a RIE facet* Appl. Phys. Lett. 37(8) 15 October 1980

[66]- R. Chung, S. Thoms, S. P. Beamont, V. Law and C. D. W. Wilkinson : *RIE of GaAs using a mixture of Methane and Hydrogen* Electronics Letters 30th July 1987 - Vol. 23 N. 16

[67]- I. Adesida, E. Andideh, A. Ketterson, T. Brock, and O. Aina : *Reactive ion etching of submicrometer structures in InP, InGaAs and InAlAs* Inst. Phys. Conf. Ser. No 96: Chapter 6 (1988)

[68]- Robert J. Contolini : *The Temperature Dependence of the Etch Rates of GaAs, AlGaAs, InP, and Masking Materials in Boron Trichloride: Chlorine Plasma* J. Electrochem. Soc. vol. 135, No. 4 , April 1988

[69]- S. J. Pearton, W. S. Hobson, U. K. Chakrabarti, A. B. Emerson, E. Lane and K. S. Jones *Aluminum composition dependence of reactive ion etching of AlGaAs with CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>* J. Appl. Phy. 66(5), 1 September 1989

[70]- S. J. Pearton, W. S. Hobson, and f. a. baiocchi : *Reactive Ion Etching of InAs, InSb, and GaSb in CCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>* J. Electrochem. Soc., Vol. 137 No. 6, June 1990

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Livros , Cursos e Teses

- [i] - S.M.Sze - VLSI Technology - Second Edition Mc Graw Hill Book Company, Cap. 5, *Reactive Plasma Etching* R.J.Shultz pg. 184-232.
- [ii] - S.M. Sze VLSI Technology - Mc Graw Hill Book Company, Cap. 8 , *Dry Etching* C.J. Mogab pg. 303 - 345.
- [iii] - B. Chapman : *Glow Discharge Processes* John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1980.
- [iv] - Vitor Baranauskas : *Processos de Microeletrônica*, Editora Unicamp, Capítulo - Dry Etching - Patrick Verdonck.
- [v] - J.W. Coburn : *Plasma Etching and Reactive Ion Etching*, American Vacuum Society Monograph Series I.B.M. Research Laboratory, San José, California 95193.
- [vi] - Hebert Sawin - Chemical Engineering and L. Rafael Reif - Electrical Engineering. *Plasma Processing for Microelectronic Fabrication: Plasma Deposition, Etching, And Sputtering of Thin Films for VLSI*, Special Summer Program - M.I.T. (U.S.A.).
- [vii] - Costa, C.F.F. : *Contribuição ao Estudo dos Processos de Corrosão de Fotorresiste por Plasma Iônico e por Íon Reativo*. Tese de Mestrado - Unicamp, Julho de 1985.
- [viii]-Antonio Carlos Seabra : *Construção e Caracterização de um Equipamento de Corrosão por Plasma e sua Aplicação na Corrosão de SiO<sub>2</sub>*. Tese de Mestrado - USP,1990.
- [ix] - João Antonio Zuffo : *Processamento a Seco em Microeletrônica*, pg. 120 - 135. Cap. 6, Compêndio de Microeletrônica, Livro 1 / Processos e Tecnologias.
- [x] - Resumos dos Livros de W.M. Moreau, L.F. Thompson, C.G. Willson, J.M.J. Freshet, M.S.Htoo, W.S. Ruska e M.J. Bowdem - *Microelectronics Lithography*.
- [xi] - Hess, D.W. & Bruce, R.H. : *Plasma Assisted Etching of Aluminum and Aluminum alloys* In: WANG, F.F. Y series ed. - *Material Processing Theory and Practices* Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984, V.4, pg. 15-28.
- [xii] - J.W.Coburn : *Plasma Processing* - Sociedade Brasileira de Vácuo - Rio de Janeiro, Julho 1987.

[xiii]- J.R.Hollahen and A. T. Bell: *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*,  
John Willey, New York 1974.

# APÊNDICE

Resists			Resists											
Resist Family (series)	Resist Type		Resist Exposure				Viscosity (cSt/cP)	Solids Content (%) (±)	Specific Gravity	Water Content (% max)	Filtration (µm)	Useful Thickness Range (µm)	Shelf Life (mo)	Price (\$/gal)
	Positive	Negative	Photo	DUV	X-ray	E-beam								
American Hoechst Corp. AZ Photoresist Products														
AZ1350B	*		*				4.60 cSt	16.5±0.7	1.000±0.005	0.5	0.2	0.35-0.5	12	
AZ1351B SF	*		*				4.60 cSt	16.5±0.7	1.000±0.005	0.5	0.2	0.35-0.5	12	
AZ1370	*		*				17.0 cSt	27.2±1.0	1.025±0.010	0.5	0.2	1.0-1.4	12	
AZ1370-SF	*		*				17.0 cSt	27.2±1.0	1.025±0.010	0.5	0.2	1.0-1.4	12	
AZ1350J	*		*				30.5 cSt	31.1±1.0	1.040±0.005	0.5	0.2	1.4-2.0	12	
AZ1350J-SF	*		*				30.5 cSt	31.1±1.0	1.040±0.005	0.5	0.2	1.4-2.0	12	
AZ1375	*		*				90.0 cSt	37.0±1.5	1.075±0.010	0.5	0.2	2.3-3.25	12	
AZ1385	*		*				128.0 cSt	38.5±2.0	1.065±0.010	0.5	0.2	3.0-4.65	12	
AZ1318 SFD	*		*				30.9 cSt	31.3±1.0	1.040±0.010	0.5	0.2	1.35-2.1	12	
AZ1312-SFD	*		*				17.2 cSt	27.4±1.0	1.025±0.010	0.5	0.2	0.9-1.45	12	
AZ1310	*		*				10.0 cSt	23.4±1.0	1.015±0.010	0.5	0.2	0.6-0.95	12	
AZ1512	*		*				18.7 cSt	26.0±0.9	1.000±0.005	0.75	0.2	0.9-1.4	12	
AZ1512 SFD	*		*				18.8 cSt	26.2±0.9	1.000±0.005	0.75	0.2	0.9-1.4	12	
AZ1518	*		*				34.2 cSt	29.9±1.0	1.055±0.010	0.75	0.2	1.3-2.05	12	
AZ1518 SFD	*		*				34.5 cSt	30.1±1.0	1.055±0.010	0.75	0.2	1.35-2.05	12	
AZ4007	*		*				1.65 cSt	5.4±0.3	0.965±0.005	0.5	0.2	0.055-0.08	12	
AZ4040	*		*				5.00 cSt	16.5±0.6	1.000±0.010	0.5	0.2	0.3-0.45	12	
AZ4050	*		*				6.70 cSt	18.8±0.6	1.005±0.010	0.5	0.2	0.35-0.6	12	
AZ4070	*		*				9.50 cSt	21.5±0.7	1.010±0.010	0.5	0.2	0.5-0.85	12	
AZ4110	*		*				16.2 cSt	25.5±0.8	1.025±0.010	0.5	0.2	0.85-1.25	12	
AZ4110-D8	*		*				18.0 cSt	25.5±0.8	1.025±0.010	0.5	0.2	0.9-1.25	12	
AZ4140	*		*				23.0 cSt	28.0±0.9	1.030±0.010	0.5	0.2	1.0-1.7	12	
AZ4170	*		*				31.0 cSt	30.0±1.0	1.035±0.010	0.5	0.2	1.3-2.0	12	
AZ4210	*		*				42.0 cSt	31.5±1.0	1.035±0.010	0.5	0.2	1.6-2.4	12	
AZ4210-D6	*		*				47.0 cSt	31.5±1.0	1.035±0.010	0.5	0.2	1.6-2.4	12	
AZ4300	*		*				79.0 cSt	34.5±1.1	1.050±0.010	0.5	0.5	2.2-3.5	12	
AZ4330	*		*				100 cSt	35.5±1.2	1.050±0.010	0.5	0.5	2.5-3.8	12	
AZ4350	*		*				110 cSt	36.2±1.2	1.050±0.010	0.5	0.5	2.6-4.1	12	
AZ4400	*		*				140 cSt	37.2±1.2	1.060±0.010	0.5	0.5	3.0-4.8	12	
AZ4620	*		*				360 cSt	41.7±1.4	1.070±0.010	0.5	0.5	4.7-7.1	12	
AZ4901	*		*				6.04 cSt	21.0±0.7	0.980±0.005	0.5	0.5	5-50	12	
AZ4902	*		*				37.0 cSt	30.0±0.5	1.035±0.010	0.5	0.2	5-50	12	
AZ4903	*		*				1350 cSt	47.0±1.9	1.090±0.010	0.75		7-30	12	
AZ5206-E	*		*				6.8 cSt	19.4±1.0	1.014±0.010	0.5	0.2	0.40-0.65	3-6	
AZ5214-E	*		*				24.0 cSt	28.3±1.0	1.038±0.010	0.5	0.2	1.0-1.65	3-6	
J. T. Baker Chemical Co														
NR-Series		*	*				5-110 cSt	8.5-13.0	0.877	0.2	0.2	0.5-1.3	24	
1-NR-Series		*	*				5-110 cSt	8.5-13.0	0.877	0.2	0.2	0.5-1.3	24	
PR-Series	*		*				5-30 cSt	20-35	1.052	0.5	0.2	0.8-1.3	12	
1-PR-Series	*		*				5-110 cSt	19-40	1.06	0.5	0.2	0.8-2.2	12	
XR-Series		*	*				10-25 cSt	19.5-23.5	1.010	0.5	0.2	0.5-1.0	12	
Dainik Industries Ltd., Chemical Div														
FBM-120	*		*	*	*		16±3 cP	10.0	0.84	0.1	0.1	0.3-1.0	12	
FBM-210	*		*	*	*		17±3 cP	8.0	0.83	0.1	0.1	0.3-1.0	12	
φMAC	*		*	*	*		55 cP	10.0	1.10	0.1	0.1	0.4-1.5	12	

Resists							Resists							
Resist Family (series)	Resist Type		Resist Exposure				Viscosity (cSt/cP)	Solids Content (%) (±)	Specific Gravity	Water Content (% max)	Filtration (µm)	Useful Thickness Range (µm)	Shelf Life (mo)	Price (\$/gal)
	Positive	Negative	Photo	DUV	X-ray	E-beam								
PFR3670	•		•				20 cP	26	1.1	0.5	0.2	1.0-1.2	12	
MFS X		•			•		80 cP	9	0.9	0.03	0.2	1.0	12	
MFS H		•		•			35 cP	12	0.9	0.03	0.2	1.0	12	
MFS E		•				•	35 cP	12	0.9	0.03	0.2	1.0	12	
KTI Chemicals Inc.														
9100	•		•				5-150 cSt	19-43	1.065	0.5	0.2	0.5-3.4	12	
602		•	•				30-300 cSt	6-23	0.86-0.89	0.3	0.2	0.7-4.5	12	
607		•	•				30-300 cSt	5-12	0.87-0.88	0.3	0.2	0.7-2.5	12	
747		•	•				5-105 cSt	8.6-12.7	0.877	0.2	0.2	0.8-1.2	12	
732		•	•				5-105 cSt	8.6-12.7	0.877	0.2	0.2	0.8-1.2	12	
752		•	•				10-500 cSt	13.5-27.5	0.897	0.2	0.45	1-3	12	
809	•		•				5-28 cSt	20-35	1.052	1.0	0.2	1-1.2	6	
820	•		•				5-100 cSt	19-40	1.0	0.5	0.2	1-1.6	6	
825	•		•				5-150 cSt	41	1.0-1.06	0.5	0.2	0.4-4.5	6	
1350 JSF	•		•				5-30 cSt	17-30.5	1.036	0.5	0.2	0.8-1.6	6	
1450	•		•				5-30 cSt	17-30.5	1.03	0.5	0.2	0.8-1.6	6	
1370	•		•				17 cSt	26.5	1.03	0.5	0.2	1-1.2	6	
1470	•		•				17 cSt	26.5	1.03	0.5	0.2	1-1.2	6	
1375	•		•				80 cSt	37	1.08	0.5	0.2	2.5-3.0	6	
3004	•		•				5-250 cSt	20-38	1.09	0.5	0.2	0.5-3.4	12	
PMMA	•		•	•	•	•	12-1500 cSt	4.8	1.14-1.18	0.0	0.2	1.0-2.0	6	
MacDermid Inc., Microelectronics														
PR914	•		•				3.7-31.3 cSt	16-35	1.0-1.05	0.5	0.2	0.3-2.3	12	
PR1024MB	•		•				9.2-17.0 cSt	23.0-29.0	1.01-1.04	0.5	0.2	0.75-1.2	12	
PR80	•		•				7.5-22.4 cSt	23.0-46.5	1.02-1.08	0.5	0.2-1.2	0.5-6.2	12	
PR57	•		•				75 cSt	39	1.06	0.5	0.6	3.2	12	
PR57	•		•				95 cSt	40.6±1	1.06	0.5	0.6	3.6	12	
EPA914	•		•				3.7-31.3 cSt	16-35	1.00-1.05	0.5	0.2	0.3-2.3	12	
EPA964	•		•				14.3-34.5 cSt	20.0-27.6	1.01-1.03	0.5	0.6	0.8-2.2	12	
Micro-Image Technology Inc.														
Isoline P	•					•	10-28 cP	5-8	1.080	0.2	0.2	0.25-1.0	24	
Isoline PM	•					•	20-120 cSt	5-20	1.108	0.2	0.2	0.2-1.5	12	
Isopoly NS		•				•	15-100 cSt	5-20	1.108	0.2	0.2	0.2-1.5	12	
Isoline KB20	•		•				5-100 cSt	20-40	1.080	0.6	0.2	0.3-3.5	12	
Isopoly K747		•	•				30-110 cSt	8.5-13	0.882	0.2	0.2	0.4-1.8	24	
Isopoly K732		•	•				30-110 cSt	8.5-13	0.882	0.2	0.2	0.4-1.8	24	
Isopoly K752		•	•				100-500 cSt	20-28	0.897	0.2	0.2	1.5-7.0	24	
Isopoly K7FR		•	•				100-500 cP	20-28	0.897	0.2	0.2	1.5-7.0	24	
Isopoly MR		•	•				20-100 cP	8-13	0.882	0.2	0.2	0.3-1.8	24	
Olin Hunt Specialty Products Inc., Microelectronics Bus Group														
HNR80		•	•				18.5 cP	11.4		0.02	0.2	0.5-0.8	12	
HNR120		•	•				28.5 cP	13.5		0.02	0.2	0.8-1.1	12	
HNR999		•	•				38.5 cP	11.6		0.02	0.2	0.7-0.9	12	
IC28T3		•	•				28.0 cP	11.3		0.02	0.2	0.6-0.9	12	
IC Resist		•	•				59.0 cP	14.9		0.2	0.2	1.1-1.6	12	
VHR1		•	•				27.9 cP	10.55		0.02	0.2	0.6-0.9	12	
VHR2		•	•				35.4 cP	11.7		0.02	0.2	0.8-1.2	12	
VHR3		•	•				48.9 cP	12.7		0.02	0.2	1.0-1.4	12	
HR100		•	•				41.0 cP	13.6		0.02	0.2	0.8-1.1	12	
HR200		•	•				28.0 cP	11.7		0.02	0.2	0.6-0.9	12	
HR300		•	•				16.0 cP	9.6		0.02	0.2	0.4-0.7	12	

Resists

Resists

Resist Family (series)	Resist Type		Resist Exposure				Viscosity (cSt/cP)	Solids Content (%) (±)	Specific Gravity	Water Content (% max)	Filtration (µm)	Useful Thickness Range (µm)	Shelf Life (mo)	Price (\$/gal)
	Positive	Negative	Photo	DUV	X-ray	E-beam								
SC		•	•											
SC100		•	•				460 cP	25.75		0.02	0.5	3.7-5.5	12	
SC180		•	•				100 cP	18.25		0.02	0.2	1.2-2.1	12	
SC900		•	•				180 cP	21.15		0.02	0.2	1.7-2.6	12	
HPR204	•		•				880 cP	28.85		0.02	0.5	5.0-8.0	12	
HPR205	•		•				18.5 cP	27.75		0.5	0.2	1.0-1.4	12	
HPR206	•		•				28.0 cP	30.38		0.5	0.2	1.2-1.7	12	
HPR207	•		•				43.0 cP	33.0		0.5	0.2	1.6-2.4	12	
Anstoline	•		•				75.0 cP	35.5		0.5	0.2	2.2-3.5	12	
Xanthochrome	•		•		•		3.8 cP	15.1		0.5	0.2	0.4-0.6	12	
HPR11A2	•		•				60.0 cP	34.5		0.5	0.2	2.0-2.5	12	
HPR11101	•		•				17.0 cP	29.0		0.5	0.2	1.0-1.3	12	
HPR256	•		•				8.0 cP	34.2		0.5	0.2	1.6-2.4	12	
HPR256-2	•		•				25.25 cP	26.2		0.5	0.2	1.2-1.8	12	
Mead/Olin Hunt, Microelectronics Business Group														
PBS	•												For information circle 3	
COP		•											12	
PHMA	•												12	
Shiplay Co														
1400 Series	•		•										For information circle 3	
1300 Series	•		•				2.4-4.7 cSt	11-33	1.00-1.06	0.5	0.2*	0.2-2.5	6	
2400 Series	•		•				2.4-8.8 cSt	11-37	1.06-1.00	0.5	0.2*	0.2-4	6	
TF 16	•		•				4.6-5.5 cSt	16-33	1.09-1.00	0.5	0.2*	0.3-3	6	
			•				29.5-32.5 cSt	29	1.04-1.04	0.5	0.2*	1-10	6	
Somar Corp., Photo & Electronics Div.														
SEL-N 500		•			•	•	13	15	1.0	0.02	0.2	0.4-1.5	12	
SEL-N 550		•			•	•	18-26	8.9	1.0	0.02	0.2	0.4-1.5	12	
SEL-N 551X		•			•	•	25	8	1.0	0.02	0.2	0.4-1.5	12	
Toray Industries Inc., Electronics Materials Dept.														
EBR-9	•				•	•	50 cP	6.2			0.2	0.3-1	6	
UR-3100		•					1100 cP	17			1	0.5-3	3	
UR-3140		•					4500 cP	17			2	3-20	3	
UR-3600		•					1100 cP	17			1	0.5-3.0	3	
UR-3640		•					4500 cP	17			2	3.0-20.0	3	
Toyo Soda USA Inc., Specialty Chemical Div.														
CMS-EX(R)		•			•	•	5.8 cP	15	0.87		0.2	<3	>6	
CMS-EX		•			•	•	7.8 cP	12	0.87		0.2	<3	>6	
CMS-EX(S)		•			•	•	11.3 cP	11	0.87		0.2	<3	>6	
CMS-EX(SS)		•			•	•	15.0 cP	10	0.87		0.2	<3	>6	
CMS-DU		•			•	•	11.3 cP	10	0.87		0.2	<3	>6	
CIP-200		•			•	•	25.0 cP	15	0.87		0.2	<3	>6	
CIP-300		•			•	•	25.0 cP	15	0.87		0.2	<3	>6	
OCM CMS/R		•			•	•	4.1 cP				0.2	<3	>6	
oM CMS/S		•			•	•	4.1 cP				0.2	<3	>6	
SNR-71		•			•	•					0.2	<3	>6	
SHR-S		•			•	•					0.2	<1	>6	
Transene Co., Inc.														
PKP-Type I		•			•	•	450-50 cP		0.901	<0.01		≥0.5	4	
PKP-Type II		•			•	•	500-35 cP		0.897	<0.01	0.47	≥0.3	4	
PKP-Type III		•			•	•	35-3 cP		0.858	<0.01	0.47	≥0.3	6	

Complete product information is not available from Monsanto or Spira

Resists														Resists													
Resist Family (series)	Resist Type		Resist Exposure				Viscosity (cSt/cP)	Solids Content (%) (±)	Specific Gravity	Water Content (% mas)	Flammability (µm)	Useful Thickness Range (µm)	Shelf Life (mo)	Price (\$/gal)													
	Positive	Negative	Photo	DUV	X-ray	E-beam																					
Dynachem Div., Morton Thiokol Inc.																											
EPR 5000	•						12-100 cP	25-37	1.03-1.06	0.5	0.1	0.75-3.0	12														
OFPR-800PG	•						15-75 cP	20-32	1.02-1.06	0.5	0.2	0.75-3.0	12														
OFPR 800	•						8-100 cP	17-33	1.03-1.06	0.5	0.2	0.75-5.5	12														
OMR83		•					20-500 cP	9-24	0.87-0.89	0.03	0.2	0.5-5.5	12														
EM Industries Advanced Chemicals Div.																											
Selectilux N		•					20-300 cP	6.7-15.5	0.870-0.879	0.05	0.2	0.4-3.8	>36														
Selectilux N-320		•					20-300 cP	6.7-15.5	0.870-0.879	0.05	0.2	0.4-3.8	>36														
Selectilux N-322		•					20-300 cP	7.3-16.1	0.870-0.879	0.05	0.2	0.4-3.8	>36														
PMMA EP 250	•						250 cP	16±1		0.05	1	1.3-3.0	24														
Selectilux P	•						5-100 cP	18.5-42	1.005-1.072	0.5	0.2	0.3-3.5	12														
HTR 3-100		•					480 cP	45		0.05	0.45	10-8.0	6														
HTR 3-200		•					2350 cP	51		0.05	1	5.0-100	6														
Eastman Kodak Co., Graphics Imaging Systems (I)																											
KMR 757		•					140 cSt	<12.0	0.880	<0.2	0.2	0.5-1.2	24														
KMR 747		•					114 cSt	<12.9	0.877	<0.2	0.2	0.5-1.2	24														
KMR 732		•					114 cSt	<12.9	0.877	<0.2	0.2	0.5-1.2	24														
KMR 752		•					548 cSt	<28.8	0.887	<0.2	1	0.5-2.0	24														
KMPR 809	•						86.5 cSt	<40	1.069'	<1	0.2	0.5-2.0	12														
KMPR 820	•						110 cSt	<40	1.100'	0.5	0.2	0.5-4.0	12														
KMXR 771		•					15.1 cSt	<20.5	1.010	0.5	0.2	1.0'	12														
KMEBR 784		•					25.4 cSt	<24	1.018	0.5	0.2	0.6'	12														
Esschem Co.																											
127 X 0950 PMMA	•																										
127 X 1300 PMMA	•							100					Indef	40'													
127 X 2300 PMMA	•							100					Indef	40'													
127 X 9000 PM-MA/Copolymer	•							100					Indef	40'													
GAF Corp., Chemicals Div.																											
EB-46		•					1.113 cP	8	0.874	0.03	0.2	0.25-0.75	6*	14*													
EB-46		•					1.213 cP	9	0.876	0.03	0.2	0.25-0.75	6*	16.2*													
EB-46		•					2.00 cSt	12±1	0.882	0.03	0.2	0.25-0.75	6														
BF Goodrich																											
NR 1000		•																									
NR 2000		•					5-300 cSt	4.5-18.5	0.87	0.2	0.2	0.2-3.0	12*														
NR 3000		•					5-150 cSt	4.5-16.0	0.87	0.2	0.2	0.2-2.0	12*														
NR 4000		•					5-300 cSt	4.5-18.5	0.87	0.2	0.2	0.2-3.0	12*														
Great Lakes Chemical Corp.																											
DCOPA		•							1.1		0.2																
Japan Synthetic Rubber, Electronic Materials Dept.																											
CIR 702		•					25 cP	10	0.87	0.03	0.2	0.8-1.0	12														
CIR 703		•					25 cP	10	0.87	0.03	0.2	0.8-1.0	12														
CIR 705		•					25 cP	10	0.87	0.03	0.2	0.8-1.0	12														
CIR 707		•					70 cP	7.8	0.87	0.03	0.2	0.8-1.0	12														
CIR 708		•					180 cP	20	0.89	0.03	0.45	5.7	12														
CIR 709		•					180 cP	20	0.89	0.03	0.45	2.4	12														
PFR3003A	•						25 cP	26	1.0	0.5	0.2	10-1.2	12														
PIR3004	•						28 cP	28	1.1	0.5	0.2	10-1.2	12														