

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Departamento de Eletrônica e Microeletrônica

Otimização e Estudo do Processo de Fabricação de Microponteiras de Silício

Autor: Carlos Luciano De Danieli

Orientador: Marco Antonio Robert Alves

Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Campinas, SP, Brasil
Julho de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

D221o Danieli, Carlos Luciano De
Otimização e estudo do processo de fabricação de
microponteiras de silício / Carlos Luciano De Danieli. --
Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Marco Antonio Robert Alves.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Silício. 2. Eletrons - Emissão. 3. Engenharia
elétrica - Materiais. 4. Semicondutores. 5.
Microeletrônica. I. Alves, Marco Antonio Robert. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Título em Inglês: Optimization and study of the manufacturing process of
silicon microtips

Palavras-chave em Inglês: Silicon, Electrons - Emission, Electrical
engineering - Materials, Semiconductors,
Microelectronics

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Edmundo da Silva Braga, Evandro Mazina Martins

Data da defesa: 05/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Carlos Luciano De Danieli

Data da Defesa: 5 de julho de 2010

Título da Tese: "Otimização e Estudo do Processo de Fabricação de Microponteiras de Silício"

Prof. Dr. Marco Antônio Robert Alves (Presidente): Marco A. R. Alves
Prof. Dr. Evandro Mazina Martins: Evandro Mazina Martins
Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga: Edmundo da Silva Braga

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Departamento de Eletrônica e Microeletrônica

Otimização e Estudo do Processo de Fabricação de Microponteiras de Silício

Autor: Carlos Luciano De Danieli

Orientador: Marco Antonio Robert Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Robert Alves
FEEC / UNICAMP

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga
FEEC / UNICAMP

Prof. Dr. Evandro Mazina Martins
DEL / UFMS

Campinas, SP, Brasil
Julho de 2010

RESUMO

Este trabalho de mestrado utilizou várias técnicas convencionais de microfabricação desenvolvidas nas indústrias de semicondutores e teve como objetivo fabricar microponteiras de silício com melhorias nas características geométricas e morfológicas, ou seja, microponteiras altas e com pequenos cones de abertura, relacionados ao aumento do fator de emissão de campo (β) e redução da rugosidade da superfície, relacionado à função trabalho do material (Φ), utilizando máscaras de DLC e plasma de SF_6/O_2 e SF_6 puro. Além disso, este trabalho investigou minuciosamente a origem, composição e distribuição da camada residual que apareceu no topo das microponteiras através da técnica de microanálise MEV/EDS, uma vez que a ocorrência de camadas residuais nas superfícies das microponteiras não tem sido reportada na literatura e que elas influenciam nas características da superfície das mesmas (substâncias adsorvidas e rugosidade) e do substrato. Com esta análise, foi possível verificar que o aparecimento da camada residual está relacionado ao mecanismo de corrosão do plasma de SF_6/O_2 que foi utilizado, pois se acredita que a camada residual encontrada trata-se da camada de passivação SiO_xF_y , que independe do material utilizado como máscara e que apresenta enxofre adsorvido em toda amostra.

A técnica de AFM foi utilizada para se estudar em alta resolução os efeitos do plasma de SF_6/O_2 na morfologia da superfície do substrato. Com isso, foi possível verificar a existência de uma relação linear entre a rugosidade e tempo de corrosão, para as condições de processo utilizadas.

Palavras chave: microponteiras de silício, máscaras de DLC, plasma de SF_6/O_2 , SiO_xF_y , EDS e AFM.

ABSTRACT

At this work, several conventional microfabrication techniques developed in the semiconductor industry were used and aimed to make silicon microtips with improved geometrical and morphological characteristics, ie taller microtips and the aperture cones of the tip smaller, related to increased emission factor field (β) and reduced surface roughness, related to the material work function (Φ), using DLC masks and plasma SF_6/O_2 and pure SF_6 . In addition, this study investigated in detail, the origin, composition and distribution of residual layer that have appeared at the top of microtips, using the technique of microanalysis by SEM/EDS, since the occurrence of residual layers on the surfaces of microtips have been not reported in the literature and their influence the surface characteristics of microtips (adsorbed substances and roughness) and the substrate. With this analysis, it was observed that the occurrence of the residual layer is related to the corrosion mechanism of plasma SF_6/O_2 used, because it is believed that the residual layer is found from the SiO_xF_y passivation layer, which is independent of mask material, and has sulfur adsorbed on all sample surface.

The AFM technique was used to study with high resolution the effects of plasma SF_6/O_2 in the morphology of the substrate. Thus it was possible to verify the existence of a linear relationship between roughness and the corrosion time for the process conditions used.

Dedico este trabalho a minha esposa, Tatiane, pelo amor e carinho e aos meus pais, Carlos e Oliveti, que sempre me apoiaram e incentivaram.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Marco Antonio Robert Alves pela oportunidade, orientação e paciência.
- Ao Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga pela oportunidade e apoio prestado durante as atividades deste trabalho.
- Aos colegas do Laboratório de Plasma Lésnir Porto e Marcelo Tirolli pela cooperação e ótimo ambiente de trabalho.
- Aos colegas do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron: Vinicius pela ajuda e suporte prestado durante a realização do AFM e ao Sidnei, Jefferson e Paulo pela ajuda e suporte prestado durante a realização de MEV e EDS.
- A todo pessoal do IFWG/Unicamp, em especial ao Edson pela ajuda e suporte prestado durante a realização de MEV.
- A todo pessoal do CCS/Unicamp, pela ajuda e suporte prestado durante a realização das atividades.
- A minha esposa Tatiane Faria, pelo carinho, paciência e suporte.
- Aos meus pais Carlos e Oliveti pelo carinho, apoio e incentivo.
- Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro e a Unicamp pelo apoio institucional.
- Ao LNLS pela infra-estrutura e treinamentos oferecidos junto ao LMA e LME.
- A todos aqueles que participaram deste trabalho e que foram involuntariamente omitidos.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 MICROELETRÔNICA A VÁCUO	1
1.2 MICROPONTEIRAS DE EMISSÃO DE CAMPO A VÁCUO	2
1.3 OBJETIVOS.....	4
 CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	6
2.1 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO.....	6
2.1.1 <i>Corrosão por plasma de íons e Corrosão por íons reativos</i>	<i>6</i>
2.1.1.1 <i>Corrosão Iônica Reativa – RIE.....</i>	<i>7</i>
2.1.1.2 <i>Mecanismos de RIE.....</i>	<i>8</i>
2.1.2 <i>PECVD.....</i>	<i>9</i>
2.1.2.1 <i>Descrição do Processo PECVD.....</i>	<i>9</i>
2.1.2.2 <i>Etapas de Crescimento do Filme DLC.....</i>	<i>11</i>
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	12
2.2.1 <i>Elipsometria.....</i>	<i>12</i>
2.2.2 <i>Perfilometria.....</i>	<i>14</i>
2.2.3 <i>AFM.....</i>	<i>15</i>
2.2.4 <i>MEV.....</i>	<i>17</i>
2.2.5 <i>EDS.....</i>	<i>18</i>
 CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	20
3.1 DEPOSIÇÃO DO FILME DE DLC.....	21
3.2 PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS MÁSCARAS DE DLC.....	23
3.2.1 <i>Processo de fotolitografia convencional.....</i>	<i>23</i>
3.2.2 <i>Transferência do padrão das máscaras de fotorresiste para o filme de DLC</i>	<i>23</i>
3.3 PROCESSO DE CORROSÃO DO SI COM MÁSCARAS DE DLC EM PLASMA DE SF₆/O₂ E SF₆ PURO	25
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPONTEIRAS DE SILÍCIO UTILIZANDO MEV	26
3.5 PROCESSO DE CORROSÃO DO SILÍCIO COM MÁSCARAS DE SiO₂ EM PLASMA DE SF₆/O₂ E SF₆ PURO.....	26
3.6 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA RESIDUAL UTILIZANDO A TÉCNICA DE MEV/EDS.....	27
3.7 CARACTERIZAÇÃO DA RUGOSIDADE POR AFM	27
 CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	29
4.1 CARACTERÍSTICAS DO FILME DE DLC DEPOSITADO	29
4.2 PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS MÁSCARAS DE DLC.....	30
4.3 PROCESSO DE CORROSÃO DO SILÍCIO COM MÁSCARAS DE DLC EM PLASMA DE SF₆/O₂ E SF₆ PURO.....	31
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPONTEIRAS DE SILÍCIO UTILIZANDO MEV	32
4.4.1 <i>Obtenção das primeiras microponteiras de silício</i>	<i>32</i>
4.4.2 <i>Obtenção de microponteiras de silício com características próximas ao modelo ideal</i>	<i>34</i>
4.5 ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE O MATERIAL DA MÁSCARA E A CAMADA RESIDUAL.....	36

4.6 ESTUDO DA CAMADA RESIDUAL	38
4.6.1 <i>Estudo prático da técnica MEV/EDS.....</i>	<i>38</i>
4.6.2 <i>Resultados obtidos com a técnica MEV/EDS.....</i>	<i>43</i>
4.7 ESTUDO DA RUGOSIDADE DO SILÍCIO QUANDO EXPOSTO AO PLASMA DE SF₆/O₂.....	48
 CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS ..	55
5.1 CONCLUSÕES.....	55
5.2 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	56
 REFERÊNCIAS.....	57

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Microeletrônica a Vácuo

O termo “Microeletrônica a Vácuo” foi introduzido pela primeira vez em 1988, na Primeira Conferência Internacional de Microeletrônica a Vácuo organizada por H. F. Gray e C. A. Spindt realizada no Canadá e desde então está atraindo muita atenção como uma tecnologia emergente para projetos e fabricação de uma nova geração de dispositivos que são os microdispositivos de emissão de campo a vácuo. Os microdispositivos de emissão de campo a vácuo são dispositivos de tunelamento de elétrons que geram a emissão de elétrons no vácuo. O desenvolvimento destes microdispositivos, particularmente as microponteiras de silício, tem sido alvo de pesquisa devido as suas principais características quando comparadas com dispositivos de estado sólido. Várias aplicações estão relacionadas às microponteiras de silício, incluindo displays de tela plana (Field Emission Displays - FED), canhão de elétrons por emissão de campo, chaves ultra-rápidas, diodos de emissão de campo, sensores de alta sensibilidade, etc [1].

Em ordem cronológica serão apresentados os principais acontecimentos que deram origem à microeletrônica a vácuo:

- Em 1961 K. R. Shoulders introduziu o conceito do Conjunto de Emissores de Campo (Field Emitter Arrays – FEA) e propôs a microfabricação de dispositivos emissores de campo com as seguintes características: tensão de operação da ordem de 50V, possuir alta impedância de entrada, ser insensível aos efeitos de temperatura até 1000°C, ser insensível aos efeitos da radiação ionizante e tempo de vida estimado em centena de anos;
- Em 1968 este conceito foi colocado em prática por Spindt e seu grupo. Os emissores tipo C. A. Spindt, foram chamados de Metal FEAs e foram fabricados através da evaporação de material através de pequenas aberturas;
- Em 1972 R. N. Thomas e seu grupo demonstram o primeiro FEA microfabricado em silício, sem eletrodo de porta;
- Em 1976 D. O. Smith e seu grupo propuseram e patentearam um método para integrar o eletrodo de porta;

- Em 1982 H. F. Gray introduziu o conceito de Transistor a Vácuo microfabricado em silício com gate integrado ao FEA, fabricado através de técnicas de corrosão e oxidação, além disso reportou suas características elétricas [2].

1.2 Microponteiras de Emissão de Campo a Vácuo

As microponteiras de emissão de campo a vácuo que apresentam dimensões de escala micro e nanométricas, podem ser fabricadas utilizando-se diversas técnicas e materiais. Neste trabalho foram abordadas as microponteiras de silício, que têm sido alvo de pesquisa devido às suas principais características quando comparadas com dispositivos de estado sólido, como:

- Alta frequência de corte;
- Baixa sensibilidade à temperatura;
- Alta tolerância à radiação ionizante.

As características mais desejadas das microponteiras de silício são:

- Alta densidade de corrente de emissão;
- Operação a baixa tensão;
- Estabilidade de emissão;
- Longa durabilidade [1].

Estas propriedades estão diretamente relacionadas ao fator de emissão de campo (β) que é dependente da geometria (forma, altura e cone de abertura da ponta); função trabalho (Φ), dependente do material da superfície da ponta emissora e das condições de superfície (rugosidade e substâncias adsorvidas) [2,3], de acordo com a Equação de Fowler-Nordheim (F-N) abaixo:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln A - B.d\left(\frac{1}{V}\right) \quad (1)$$

Onde

$$A = \frac{1,42 \cdot 10^{-6} \cdot \alpha \cdot \beta^2}{\Phi} \exp\left(\frac{10,4}{\Phi^{1/2}}\right) \quad (2)$$

e

$$B = \frac{6,44 \cdot 10^7 \cdot \Phi^{3/2}}{\beta} \quad (3)$$

Através do gráfico de $\ln (I / V^2)$ em função de (I / V) , também conhecido como Gráfico F-N, encontra-se uma reta com inclinação negativa, com coeficiente linear proporcional a $\ln A$ e coeficiente angular proporcional a $B \cdot d$. Conhecendo a função trabalho Φ do material e a distância d entre anodo/catodo é possível estimar β em função do coeficiente angular e da Eq. (3), e a área de emissão α em função do coeficiente linear e da Eq. (2).

Além disso, na literatura são propostos vários modelos geométricos para as microponteiras de emissão de campo, como mostra a Figura 1.

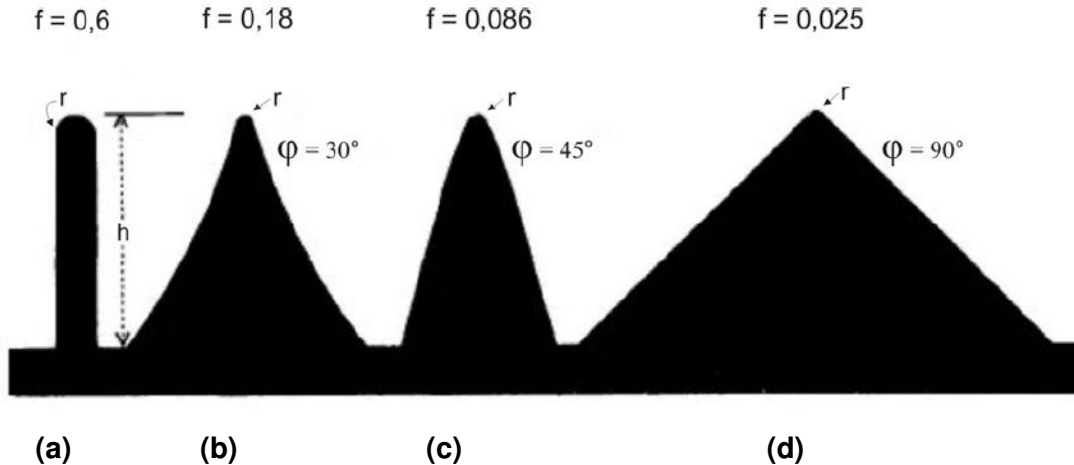


Figura 1 – Modelos geométricos para emissores de campo, com suas respectivas figuras de mérito: (a) hemisfério sobre um poste; (b) pirâmide afinada; (c) hemi – elipsóide; (d) piramidal [4].

Uma forma de comparar os diferentes modelos geométricos de emissores de campo é através da figura de mérito, proposta e definida por Utsumi [4] como:

$$f_i = \left(\frac{I_i}{I_0}\right) \cdot \left(\frac{V_i}{V_0}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{L_i}{L_0}\right)^{-1} \quad (4)$$

Onde I_i , V_i e L_i são respectivamente corrente de emissão, tensão entre catodo/anodo e altura da microponteira i . Assim como I_0 , V_0 e L_0 são respectivamente os mesmos parâmetros de um emissor ideal (esfera metálica flutuante).

Desenvolvendo o modelo um pouco mais, para comparar a influência dos diferentes modelos em relação à figura de mérito e considerando-se o mesmo campo elétrico E no topo de cada um dos modelos em função da variação do cone de abertura da ponta. Obtêm-se:

$$f_i = \left(\frac{I_i}{I_0} \right) \approx \lambda \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^2 \quad (5)$$

Onde λ é uma função relacionada ao ângulo do cone que é dependente da geometria da microponteira, ou seja, relacionado diretamente ao fator de emissão de campo (β).

1.3 Objetivos

Para se controlar o fator de emissão de campo (β) diretamente relacionado com a figura de mérito e a função trabalho (Φ), dependente do material da superfície da ponta emissora e das condições de superfície, é necessário que se conheça e controle o processo de fabricação das microponteiras. Este processo utiliza várias técnicas convencionais de microfabricação desenvolvidas nas indústrias de semicondutores como, por exemplo, deposição de filmes, fotolitografia, corrosão por plasma, etc.

Portanto, este trabalho tem como objetivo fabricar microponteiras de silício, utilizando máscaras de DLC (Diamond Like Carbon) e plasma de SF_6/O_2 e SF_6 puro, com melhorias nas características geométricas e morfológicas, ou seja, com aumento da altura e redução do cone de abertura da ponta, relacionados ao aumento do fator de emissão de campo (β) e redução da rugosidade da superfície, relacionado à função trabalho do material (Φ).

Além disso, investigar minuciosamente a origem, composição e distribuição da camada residual que apareceu no topo das microponteiras através da técnica de microanálise EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), uma vez que a ocorrência de camadas residuais nas superfícies das microponteiras não tem sido reportada na

literatura e que elas influenciam nas características da superfície das mesmas (substâncias adsorvidas e rugosidade) e do substrato. Sendo que os efeitos do plasma de SF_6/O_2 na morfologia da superfície deste último, serão analisados em alta resolução através da técnica AFM (Microscopia de Força Atômica), com o objetivo de estabelecer relações entre rugosidade e tempo de corrosão, para as condições exclusivas de processo utilizadas.

CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais que foram utilizadas para fabricar e caracterizar cada uma das etapas do processo. As técnicas de fabricação foram: deposição e corrosão por plasma. Em seguida, explica-se brevemente cada uma das técnicas utilizadas para caracterizar cada uma das etapas do processo: elipsometria, perfilometria, AFM, MEV e EDS.

2.1 Técnicas de fabricação

2.1.1 Corrosão por plasma de íons e Corrosão por íons reativos

Para fabricação dos dispositivos foi utilizada a tecnologia de corrosão por íon reativo (Reactive Íon Etching - RIE). Esta técnica é largamente usada quando se exige anisotropia, uniformidade e repetibilidade nos processos de microeletrônica.

Existe na literatura uma infinidade de estudos sobre a corrosão por íon reativo. O conceito geral que define a diferença entre “Corrosão por plasma de íons” e “Corrosão por íons reativos” reside basicamente na forma como é aplicada a Rádio Frequência (RF) a um reator de plasma.

Normalmente um sistema planar de plasma de RF (Figura 2) é constituído de uma câmara de reação com dois eletrodos planares onde são injetados os gases, um gerador de RF (que opera geralmente na frequência de 13,56 MHz) responsável pela descarga gasosa e ionização destes gases, instrumentos para monitoramento e controle: do fluxo de gases, da tensão de RF, da pressão, etc. Portanto se a Rádio Frequência for acoplada capacitivamente ao eletrodo onde se localiza a amostra, obtêm-se a configuração de corrosão por íons reativos (também chamada corrosão iônica reativa - RIE), porém se o eletrodo onde se localiza a amostra for aterrado, obtêm-se a configuração de corrosão por plasma de íons (também chamada corrosão por plasma - Plasma Etching – PE) [5,6].

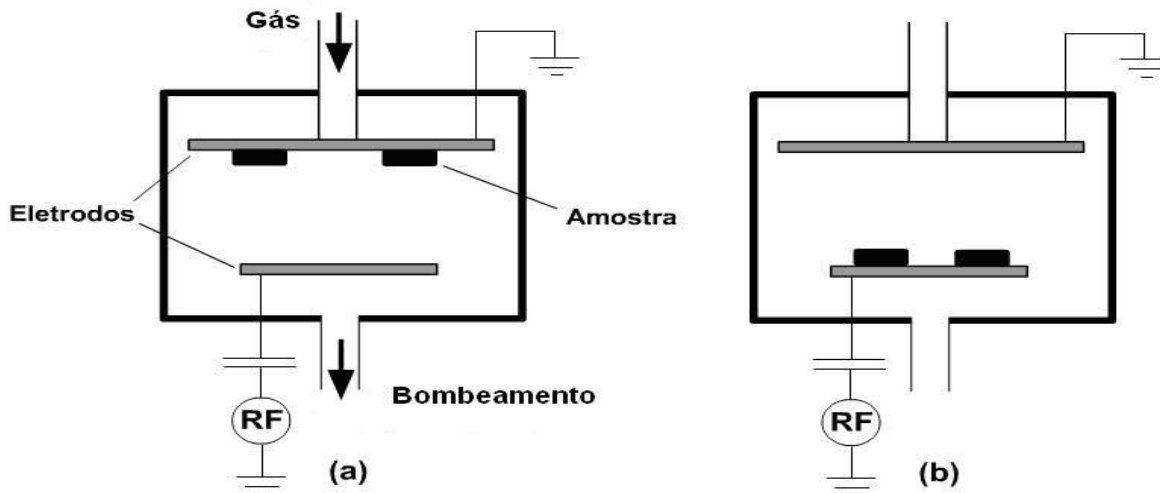


Figura 2 - Diagrama de um reator de placas paralelas: (a) modo corrosão por plasma, (b) modo de corrosão iônica reativa (Reactive Ion Etching – RIE) [7].

2.1.1.1 Corrosão Iônica Reativa – RIE

A RIE é a técnica de corrosão seca mais utilizada na indústria microeletrônica. Ela é baseada na combinação de atividades químicas de espécies reativas geradas no plasma com efeitos físicos causados pelo bombardeio de íons.

A aplicação de RF aos eletrodos transfere energia aos elétrons livres presentes no interior da câmara, fazendo com que eles oscilem e colidam inelasticamente com as moléculas do gás, podendo gerar diversas reações químicas (Figura 3):

- a) $e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$ (Ionização);
- b) $e + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e$ (Dissociação);
- c) $e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ (Excitação).

Além das reações químicas resultantes das colisões entre os elétrons com as moléculas do gás, ocorrem também outras reações no plasma envolvendo os subprodutos das anteriores:

- d) $A^+ + B^- \rightarrow AB + h\nu$ (Recombinação);
- e) $A + A^+ \rightarrow A^+ + A$ (Transferência de carga).

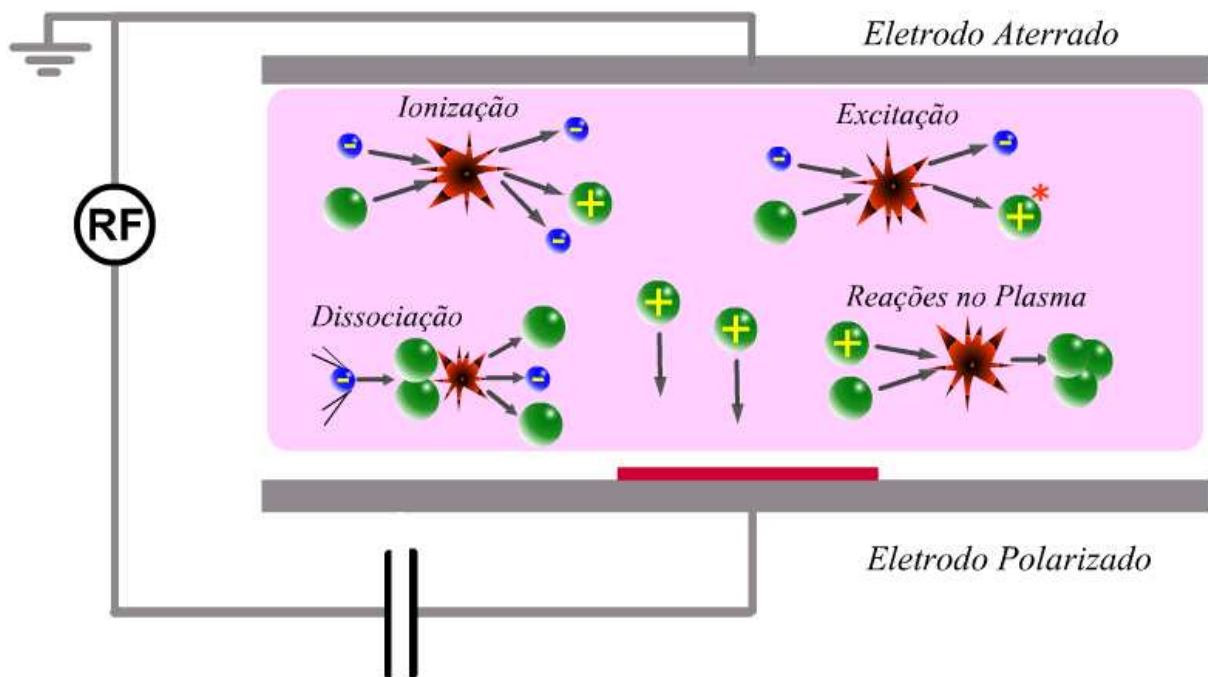


Figura 3 - Esquema de um reator de placas paralelas operando no modo RIE mostrando as principais reações que ocorrem no plasma [7].

Com a aplicação de RF ocorre a ionização do gás presente no interior da câmara, assim os elétrons que possuem maior mobilidade que os íons são atraídos para o eletrodo onde se localiza a amostra. Este eletrodo é acoplado ao gerador de RF através de um capacitor de bloqueio, que retém os elétrons e desenvolve uma polarização negativa de corrente contínua (tensão de auto-polarização) em relação ao outro eletrodo. Devido à retenção dos elétrons no capacitor de bloqueio ocorre um aumento na concentração de íons positivos na região do plasma, conferindo a este uma distribuição de potencial positiva. Desta forma, a superfície da amostra é bombardeada pelos íons positivos presentes no plasma com energia de aceleração proporcional à tensão de auto-polarização negativa gerada [5,6].

2.1.1.2 Mecanismos de RIE

Durante o processo de RIE a superfície da amostra sofre simultaneamente os efeitos físicos causados pelo bombardeio de íons e as reações químicas com as espécies eletricamente neutras. Com isso a taxa de corrosão total do material excede a soma numérica das taxas de corrosão individuais de cada um destes mecanismos, este

fenômeno é conhecido como efeito sinérgico [6]. Embora esta combinação de mecanismos de corrosão não seja bem compreendida em escala microscópica, foram propostos vários modelos na tentativa de explicá-lo [5]:

- a) Modelo de sputtering físico modificado quimicamente [8];
- b) Modelo de Danos (Damage Model) [9];
- c) Modelo de Sputtering Químico [10].

De acordo com estes modelos, a combinação entre a reação química e a remoção dos produtos voláteis formados na superfície da amostra pelo o bombardeio de íons são os principais responsáveis pelo alto desempenho da RIE. Além disso, a predominância de um modelo sobre o outro é determinado particularmente pela combinação entre o gás precursor e o substrato. Sendo que o modelo de Sputtering Químico é o mais aceito para explicar a corrosão em sistemas Flúor – Silício [5,10].

2.1.2 PECVD

Para fabricação das máscaras de DLC foi utilizada a técnica de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), sendo muito importante conhecer processo de formação do filme, a partir do gás metano (CH_4).

2.1.2.1 Descrição do Processo PECVD

Na deposição do filme DLC um dos métodos mais utilizados é o PECVD, para isso utiliza-se um sistema planar de plasma de RF, na configuração demonstrada na Figura 2b e o gás precursor CH_4 . A aplicação de RF aos eletrodos transfere energia aos elétrons livres presentes no interior da câmara, fazendo com que eles oscilem e colidam inelasticamente com as moléculas do gás CH_4 , podendo gerar reações químicas de dissociação ou ionização de acordo com a energia associada ao elétron, sendo que a maior quantidade de espécies geradas no plasma são radicais neutros, devido a energia de ionização ser muito maior que a de dissociação. Além disso, o tensão de auto-polarização negativa gerada no eletrodo onde esta posicionada a amostra atrai os íons positivos presentes no plasma, que colidem na superfície da mesma. Esta interação mecânica tem forte relação com as propriedades físicas do filme depositado [11].

Considerando as condições de processo dadas na Tabela1, a Tabela 2 apresenta algumas das principais reações que ocorrem no plasma de CH₄, com as respectivas taxas de reação [12].

PLASMA DE CH ₄	
Gás precursor	CH ₄
Pressão	0.01 – 0.3 Torr
Substrato	Si, ou SiO ₂
Densidade de potência de RF referente ao catodo	0.28 W/cm ₂

Tabela 1 – Condições de processo do plasma de CH₄.

REAÇÕES	TAXA DE REAÇÃO (10 ⁻¹⁰ cm ³ /s)
CH ₄ + e → CH ₃ + H + e	450
CH ₄ + e → CH ₂ + H ₂ + e	73
CH ₄ + e → CH + H ₂ + H + e	37
H ₂ + e → H + H + e	200
CH ₄ + e → CH ₄ ⁺ + 2e	340
CH ₄ + e → CH ₃ ⁺ + 2e	320

Tabela 2 - Reações de dissociação e ionização no plasma de CH₄.

Para controlar as propriedades do filme de DLC é necessário que se conheça e controle cada um dos parâmetros do processo PECVD, a Figura 4 mostra como estes parâmetros estão relacionados. Na prática geralmente a geometria do reator, temperatura do substrato e a velocidade de bombeamento são mantidas constantes e normalmente varia-se o fluxo de gás precursor e a potência de RF, conseqüentemente a pressão e a tensão de auto-polarização, portanto a energia dos íons e as propriedades do filme [13,14].

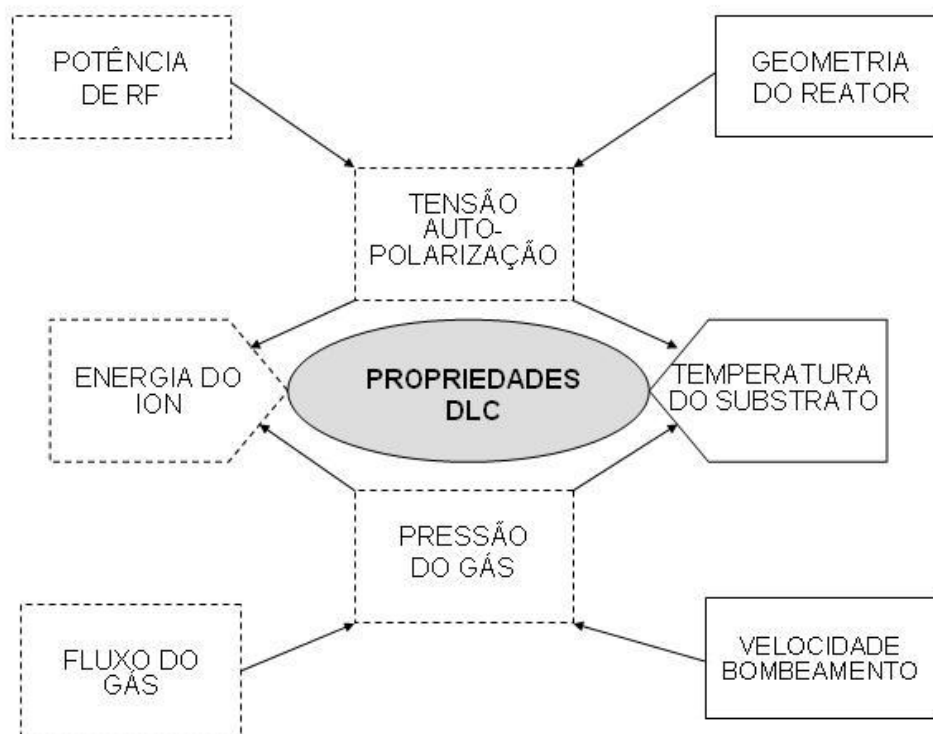


Figura 4 - Correlação entre os parâmetros do processo PECVD [15].

2.1.2.2 Etapas de Crescimento do Filme DLC

A formação do filme de DLC dá-se pela condensação das espécies precursoras formadas no plasma sobre a superfície do substrato. A Figura 5 demonstra esquematicamente as principais etapas do processo de condensação, a partir da chegada do precursor na superfície (a), seguido pela fixação deste precursor através de ligações livres de átomos da superfície (adsorção química) (b), depois os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar núcleos (processo denominado nucleação ou formação de ilhas) (c), quando as ilhas entram em contato umas com as outras ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores (d), formando finalmente o filme contínuo (e).

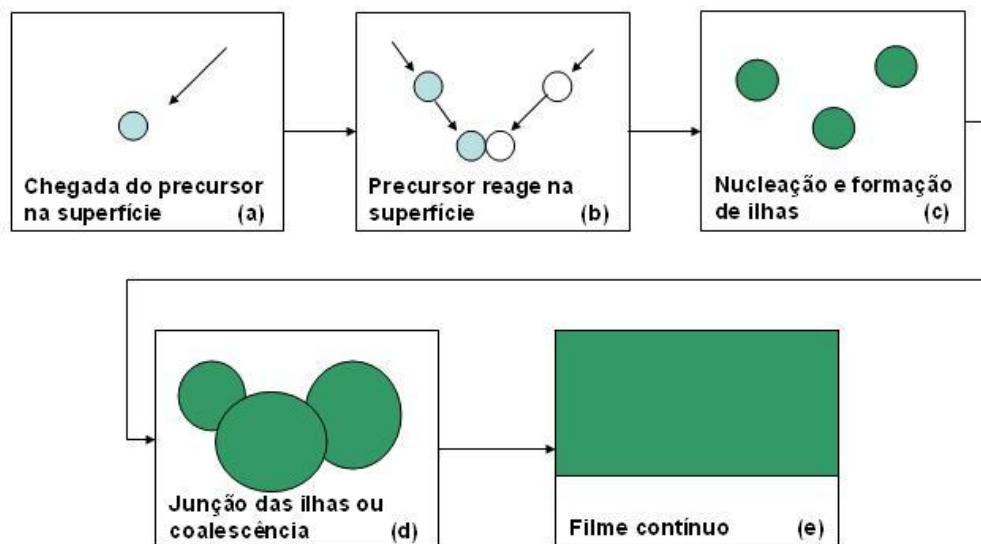


Figura 5 – Etapas do crescimento do filme DLC [15].

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica óptica não destrutiva que pode ser utilizada para medir as constantes ópticas e a espessura de filmes finos depositados sobre um substrato conhecido. Uma medida elipsométrica utiliza-se de um feixe de luz plano-polarizado (composto por uma componente paralela ao plano de incidência “ p ” e uma componente perpendicular ao plano “ s ”) que incide com um determinado ângulo Φ sobre a superfície de uma amostra. A reflexão introduz uma diferença de amplitude e fase sobre as componentes “ p ” e “ s ” em relação ao feixe incidente. Portanto conhecendo-se os estados de polarização da luzes incidente e refletida, o índice de refração e a espessura do filme depositado podem ser determinados, de acordo com a Figura 6 [16].

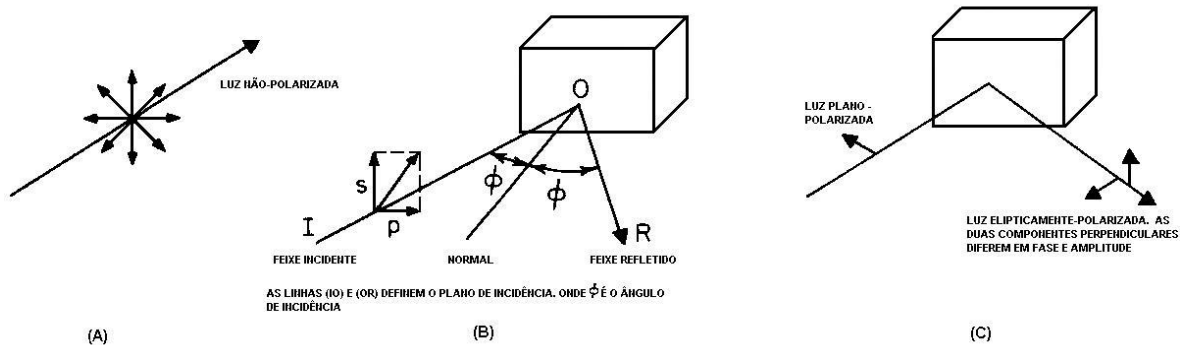


Figura 6 – Detalhes da reflexão da luz polarizada. (a) Para a propagação da onda plana o vetor E deve ser perpendicular a direção de propagação, mas pode apresentar qualquer orientação neste plano; (b) e (c) Para efetuarmos a análise, consideramos a luz polarizada em função de suas projeções “s” e “p” que estão em fase, porém com diferentes amplitudes [16].

O princípio de funcionamento dos elipsômetros é baseado no ajuste dos elementos polarizadores (polarizador, compensador quarto de onda e analisador) até que se obtenha a completa extinção da luz refletida. Estes dados são convertidos em sinais elétricos e um programa matemático fornece os valores de espessura e índice de refração. A Figura 7 mostra o diagrama esquemático do elipsômetro utilizado, com os seus respectivos componentes básicos: fonte de luz, filtros, polarizador, compensador quarto de onda, analisador e detector [16].

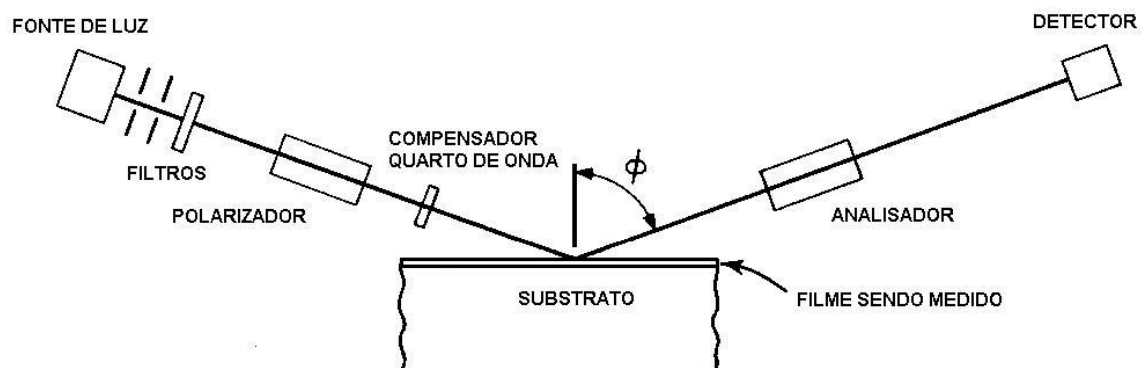


Figura 7 – Componentes ópticos básicos de um elipsômetro [16].

As medidas de elipsometria foram feitas no CCS (Centro de Componentes Semicondutores – Unicamp), utilizando-se o elipsômetro Rudolph Research Auto EL II para medir a espessura dos filmes de fotorresiste que foram utilizados como pré - máscaras para fabricação das máscaras de DLC.

2.2.2 Perfilometria

A perfilometria mecânica tem suas origens nos princípios básicos de funcionamento do fonógrafo de Thomas Edison e no gramofone de Emil Berliner. A perfilometria pelo método Stylus tornou-se uma das técnicas mais utilizadas atualmente para caracterizar topograficamente uma superfície. Ela é feita por uma agulha geralmente de diamante com a ponta muito fina (da ordem de nanômetros) que se move vertical e perpendicularmente na medida em que realiza a varredura de uma amostra. Com isso, as variações no perfil da amostra são captadas pela agulha e transmitidas para um transdutor que converte os movimentos verticais da agulha em sinais elétricos, que são posteriormente tratados e convertidos na imagem do perfil da amostra.

Os perfilômetros são formados por um conjunto de instrumentos acoplados, conforme diagrama da Figura 8, ideais para caracterização de superfícies que exigem baixa resolução lateral, quando comparados com a Microscopia de Força Atômica - AFM. Porém é importante ressaltar que sua eficiência na resolução vertical é afetada pelas vibrações do ambiente e ruído térmico da eletrônica [17].

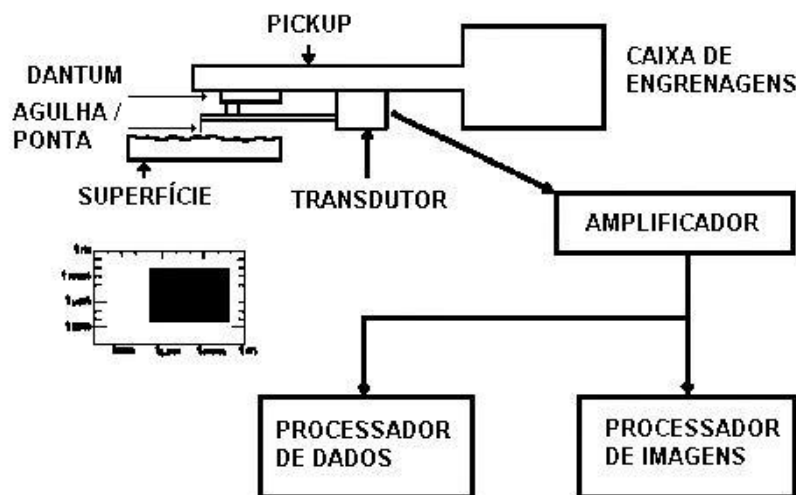


Figura 8 - Diagrama esquemático do perfilômetro tipo Stylus [17].

As medidas de perfilometria foram feitas no CCS – Unicamp, utilizando o perfilômetro VEECO DEKTAK 6M, para medir a espessura dos filmes de fotorresiste, DLC e rugosidade deste último.

2.2.3 AFM

Em 1982 os pesquisadores G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel da IBM de Zurique, utilizando os métodos anteriormente demonstrados por Russel Young et al em 1971, criaram o Microscópio de Tunelamento de Elétrons (Scanning Tunneling Microscope - STM). Eles demonstraram que controlando as vibrações de um instrumento muito similar ao utilizado por Young, era possível monitorar a corrente de elétrons tunelados entre a ponta e a amostra. Em 1986 os inventores ganharam o Premio Nobel de Física por isso. Embora o STM tenha sido considerado um avanço fundamental para a pesquisa científica, ele tinha aplicações limitadas, devido a operar somente com amostras eletricamente condutivas.

O maior avanço ocorreu em 1986 quando G. Binnig, C.F. Quate e Ch. Gerber em uma parceria entre IBM e a Universidade de Stanford, apresentaram a Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscope - AFM), a partir de uma modificação do microscópio de tunelamento combinado com um perfilômetro *Stylus*. Inicialmente o movimento do cantilever foi monitorado por uma ponta de STM, mas em seguida utilizaram sensores luminosos, similares aos utilizados por Schmalz dado na Figura 9, para medir o movimento do cantilever. Além disso, propuseram que o AFM poderia ser melhorado vibrando o cantilever sobre a superfície e a demonstração prática foi feita por Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe em 1987, com um interferômetro óptico para medir a amplitude de vibração do cantilever [18].

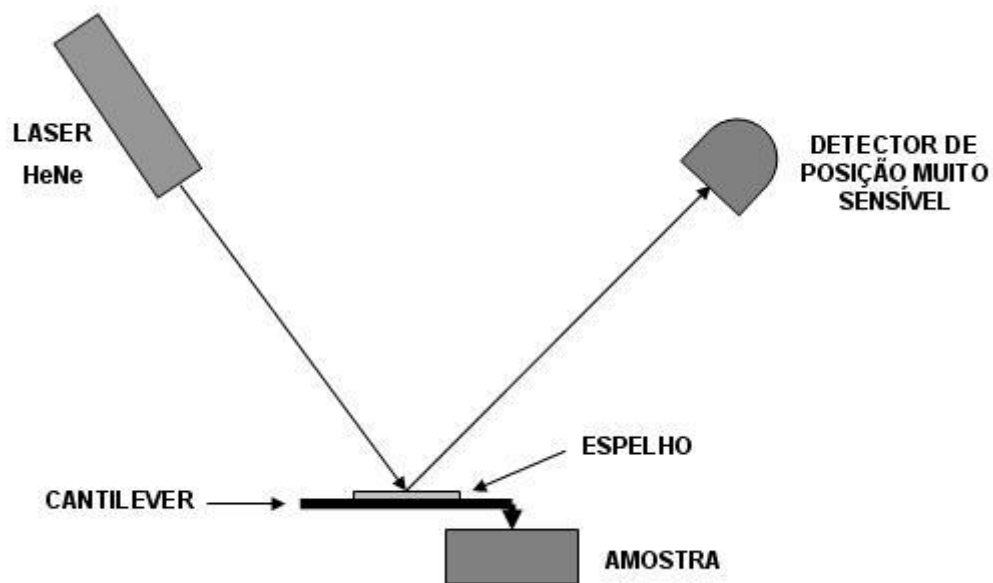


Figura 9 - Esquema de detecção da flexão do cantilever desenvolvido pela IBM [18].

Desta forma, diferente dos microscópios tradicionais que utilizam radiação eletromagnética, como fótons e feixes de elétrons, para criar imagens. O AFM é um instrumento de imagem mecânico que mede nas três dimensões X, Y e Z, assim como as propriedades físicas da superfície com uma ponta. A ponta é posicionada próxima à superfície de forma que interaja através das forças de campo associadas com a mesma. Então a ponta varre toda superfície da amostra mantendo estas forças constantes, com isso a imagem da superfície é reconstruída através do monitoramento preciso do movimento de deflexão de um suporte em cuja extremidade livre esta montada a ponta. Os modos de fazer as imagens, conhecidos como modos de varredura ou operação, definem basicamente a distância a ser mantida entre a ponta e a superfície da amostra durante a varredura e as formas de movimentar a ponta sobre a superfície.

Portanto, um microscópio de AFM é na realidade um grupo de instrumentos compostos basicamente de ponta sensora, suporte da ponta, cerâmica piezelétrica para posicionar a amostra e fazer varreduras, circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da ponta e um computador para mover os scanners de varredura, armazenar dados e os converter em imagens por meio de softwares específicos para esse fim, conforme o diagrama da Figura 10.

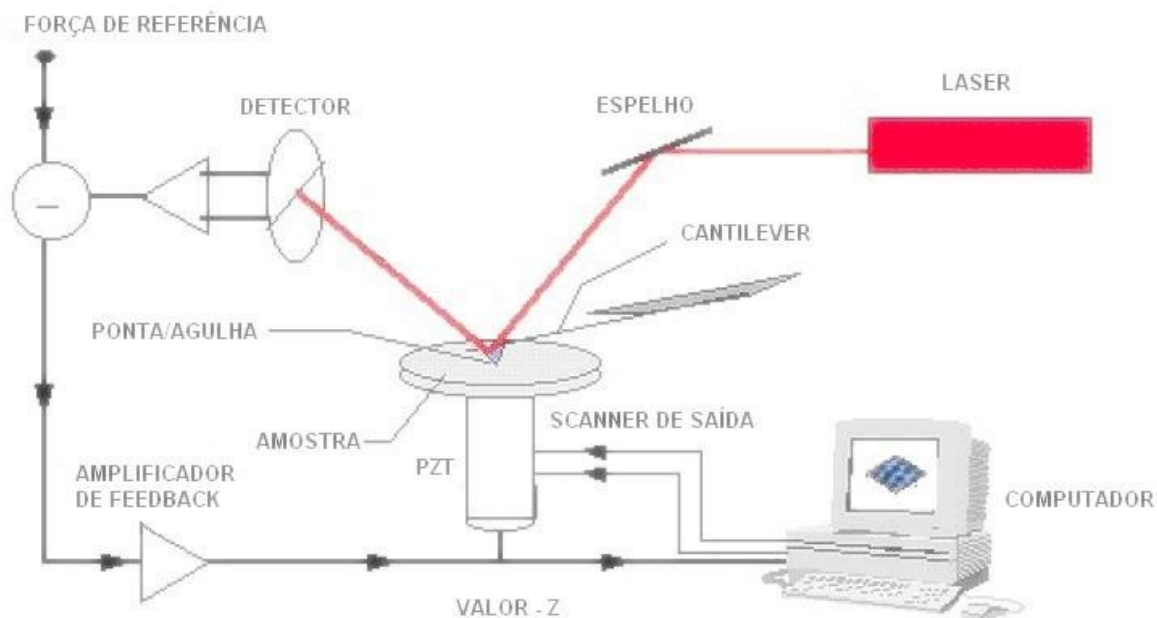


Figura 10 - Diagrama esquemático do AFM [19].

As medidas de AFM foram feitas no LMA (Laboratório de Microscopia de Força Atômica e Tunelamento – LNLS), utilizando o instrumento VEECO NANOSCOPE III, para analisar a rugosidade do substrato de silício após RIE com plasma de SF_6/O_2 .

2.2.4 MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tornou-se uma técnica muito utilizada na caracterização dos processos de fabricação que necessitam da inspeção de estruturas e dispositivos com alta magnificação associada a uma grande profundidade de campo. O diagrama básico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura é demonstrado na Figura 11, onde um feixe de elétrons é produzido em um canhão. Em seguida é colimado, defletido e focalizado na superfície de uma amostra, fazendo a varredura da mesma. A partir das interações dos elétrons com a superfície da amostra são gerados elétrons-seundários, que são coletados em um detector para a produção das imagens de alta resolução [16].

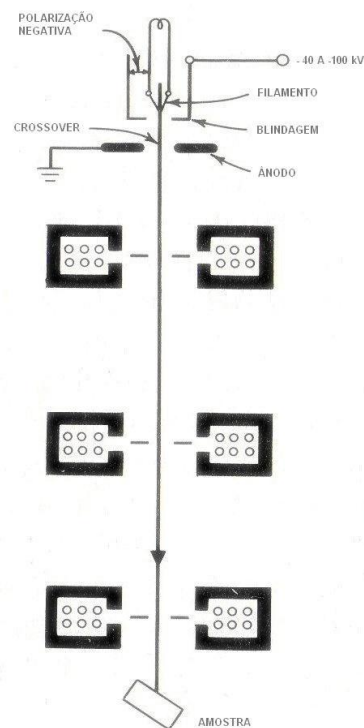


Figura 11 – Diagrama esquemático do MEV [16].

As medidas de MEV foram feitas no Laboratório de Óptica do IFGW – Unicamp e no LME (Laboratório de Microscopia Eletrônica – LNLS), utilizando os instrumentos JEOL JSM-5410, JSM-5900 E JSM-6330F respectivamente para analisar a morfologia, rugosidade e uniformidade do processo de fabricação utilizado. A extração das medidas das imagens obtidas foram feitas, através do software SEMAFORE e/ou do software do próprio microscópio.

2.2.5 EDS

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) associada à MEV, torna-se uma poderosa técnica de microanálise, pois possibilita identificar, quantificar e mapear a distribuição dos elementos presentes em uma pequena região da amostra. Ela é baseada na detecção e medida dos raios-X característicos emitidos pelos elementos presentes na amostra quando excitados por um feixe de elétrons energéticos. Além disso, pode-se mapear a distribuição dos elementos na amostra, defletindo o feixe sobre a mesma. O volume de material excitado irá depender

das dimensões e energia do feixe e do material da amostra, conforme os exemplos da Figuras 12 [20].

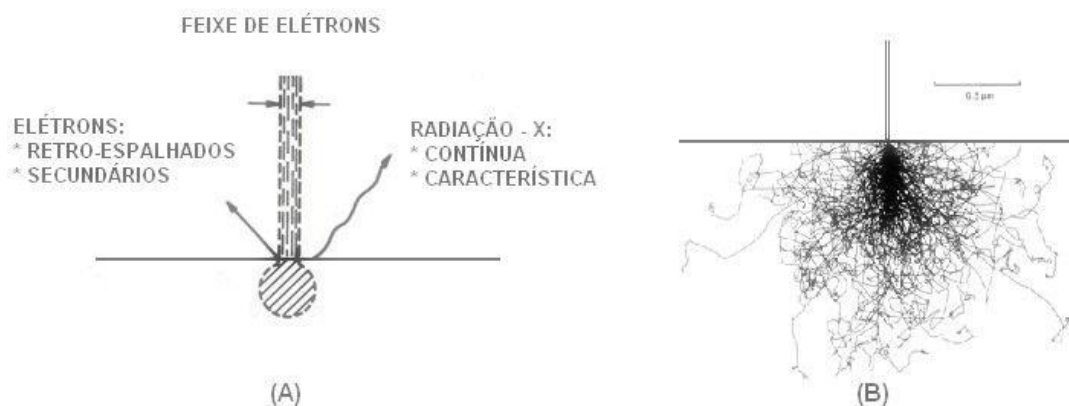


Figura 12 – (a) Feixe de elétrons interage com o alvo sólido, criando lacunas nas camadas de valências dos átomos do alvo; (b) Simulação da trajetória dos elétrons de um feixe acelerado a 20 keV incidindo em um alvo de Ferro, no qual a densidade das trajetórias da impressão do volume de interação [20].

As medidas de EDS foram feitas no LME, utilizando o sistema integrado ao microscópio JEOL JSM-5900 e o software NORAN SYSTEM SIX para identificar, quantificar e mapear distribuição dos elementos presentes nas amostras.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A fim de se encontrar as melhores condições de processamento para obtenção de microponteiras altas e com pequeno cone de abertura, foram realizadas neste trabalho, as seguintes etapas:

- Deposição do DLC;
- Processo de preparação das máscaras de DLC (Processo de fotolitografia convencional/ Transferência do padrão das máscaras de fotorresiste para o filme de DLC);
- Processo de corrosão do Si com máscaras de DLC em plasma de SF_6/O_2 e SF_6 puro.

Estas etapas podem ser vistas no fluxograma da Figura 13.

PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS MICROPONTEIRAS DE SILÍCIO

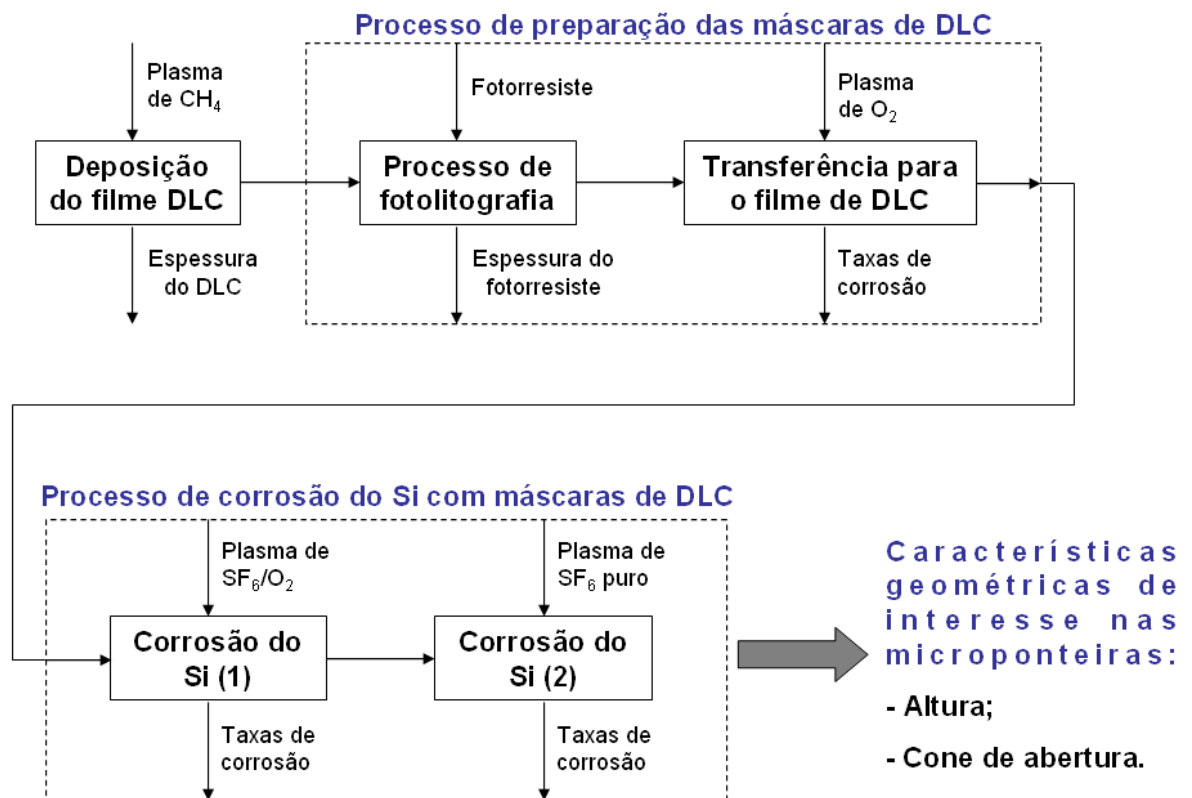


Figura 13 – Fluxograma do processo de fabricação das microponteiras de silício.

Para cada etapa de corrosão mencionada acima foram calculadas as taxas de corrosão correspondente.

Ao final de todo processamento, as microponteiras foram caracterizadas pela sua altura e cone de abertura da ponta, utilizando-se a técnica de MEV. Desta forma, foi possível otimizar os tempos de corrosão do Si, obtendo-se microponteiras altas e com pequenos cones de abertura.

Como foi detectada a presença de uma camada residual no topo das microponteiras no final do processo, foi estudada a influência da máscara de DLC utilizada. Uma máscara previamente preparada de SiO_2 foi utilizada para corrosão com plasma de SF_6/O_2 e com a utilização da técnica de MEV, novamente foi verificada a presença da camada residual. A origem, composição e mecanismos de formação desta camada residual foram então estudados, utilizando-se as técnicas de MEV/EDS.

Finalmente, a rugosidade da superfície do substrato (base da microponteira) foi caracterizada utilizando-se a técnica de AFM.

3.1 Deposição do filme de DLC

Seguindo o diagrama mostrado na Figura 13, através da técnica de PECVD foi depositado o filme de DLC em um substrato de silício tipo “p” com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$, utilizando o reator (Figura 14) existente no Laboratório de Plasma do Departamento de Eletrônica e Microeletrônica – DEMIC - Unicamp e o gás precursor CH_4 nas condições dadas na Tabela 3.

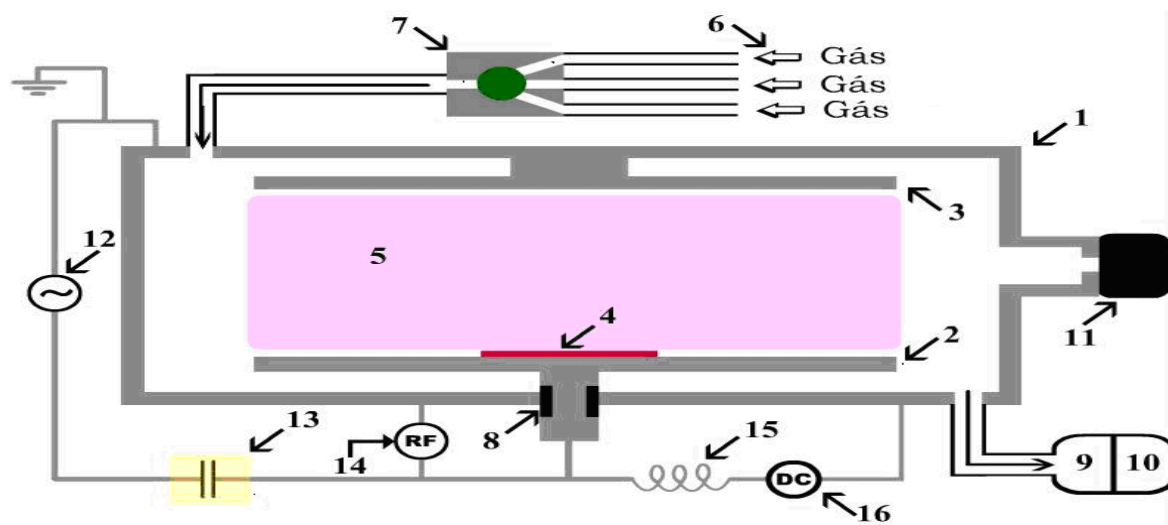


Figura 14 - Esquema do reator utilizado no trabalho [7].

O sistema planar de plasma de RF é composto por uma câmara de reações (1) de aço inoxidável com 140 mm de altura e 300 mm de diâmetro. Na qual estão instalados os dois eletrodos paralelos com 90 mm diâmetro (2) e (3), sendo que o eletrodo inferior (2) esta isolado eletricamente (8) do corpo da câmara e do eletrodo superior (3), que estão aterrados. O sinal de RF de 13,56 MHz é gerado pelo sistema RF ENI OEM-1250 (12) e esta acoplado capacitivamente ao eletrodo inferior com o circuito casador de impedâncias ENI MW-25D-04/ 13,56 MHz (13). O valor da potência de RF é medido através de um wattímetro (14) e o valor da tensão de auto-polarização através de um voltímetro (16), conectado ao eletrodo inferior com um indutor (15) que filtra o sinal de alta frequência. Os gases são injetados na câmara através de uma válvula agulha (6), sendo que o fluxo dos gases é regulado pelo controlador de fluxo de massa MKS-Type 247D (7). O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica Trivac D16 BCS-Leybold (9), responsável pelo pré-vácuo, e por uma bomba turbomolecular Turbovac 151C-Leybold (10). O valor da pressão no interior da câmara é medido através do sensor CM10-Leybold (11) [7].

PLASMA DE CH ₄	
Fluxo de gás CH ₄	70 sccm
Pressão durante o processo	1,62 .10 ⁻¹ mbar
Tensão de auto-polarização	75 V
Potência de RF	47 W
Tempo de processo	36 minutos

Tabela 3 – Condições de processo do plasmas de CH₄.

Juntamente com o substrato utilizado no experimento, foi colocada ao mesmo tempo no reator uma pequena lâmina de silício coberta por uma lamínula de quartzo. Esta área coberta pela lamínula de quartzo ficou protegida da deposição do filme de DLC, formando assim um degrau. Este degrau foi medido utilizando-se o perfilômetro DEKTAK 6M. Com isso foi medida indiretamente a espessura do filme de DLC depositado no substrato principal.

3.2 Processo de preparação das máscaras de DLC

Esta etapa do processo foi realizada em duas partes. Iniciou-se pelo processo de fotolitografia convencional, que foi realizado no CCS utilizando toda sua infra-estrutura e procedimentos. Em seguida pela transferência do padrão das máscaras de fotorresiste para o filme de DLC através da técnica de RIE, no reator da Figura 14.

3.2.1 Processo de fotolitografia convencional

Seguindo o diagrama da Figura 13, foi aplicada uma camada de fotorresiste AZ-5214 sobre o DLC, e pelo processo de fotolitografia por contato, o padrão de octógonos regulares com 4,5 μm de diagonal, foi transferido da máscara para o fotorresiste, conforme a Figura 15. A espessura das máscaras de fotorresiste foi determinada logo após a aplicação do fotorresiste sobre o DLC, utilizando-se o elipsômetro Rudolph.

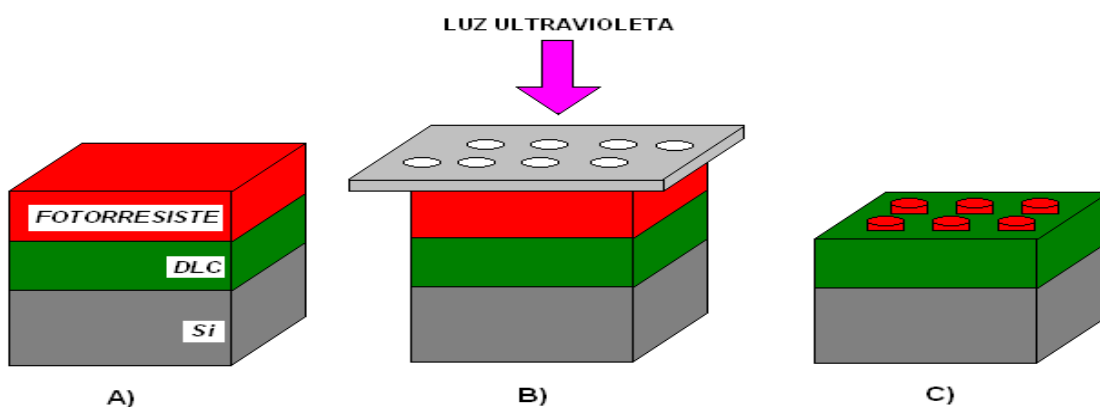


Figura 15 - Etapas sequenciais da fotolitografia: a) substrato de silício com o filme de DLC após a aplicação do fotorresiste; b) exposição por contato à radiação UV; c) padrões geométricos definidos após a revelação [7].

3.2.2 Transferência do padrão das máscaras de fotorresiste para o filme de DLC

A transferência dos padrões das máscaras de fotorresiste para o filme de DLC foi realizada através da técnica de RIE utilizando o reator da Figura 14 e o gás precursor O_2 , nas condições dadas na Tabela 4.

PLASMA DE O ₂	
Fluxo de gás O ₂	100 sccm
Pressão durante o processo	1,70 .10 ⁻¹ mbar
Tensão de auto-polarização	108 V
Potência de RF	60 W

Tabela 4 – Condições de processo do plasma de O₂.

O tempo de corrosão definido foi baseado na espessura do filme de DLC e na espessura da camada de fotorresiste. Considerando as taxas de corrosão do plasma de O₂ em relação a cada um dos materiais (DLC e fotorresiste), que foram determinadas utilizando-se o perfilômetro DEKTAK 6M para medir os degraus formados entre as áreas protegidas (por lamínulas de quartzo) e expostas.

Além disso, para garantir uma perfeita transferência do padrão das máscaras do fotorresiste para o DLC e preservar a espessura deste último, é necessário que o tempo de corrosão seja definido considerando-se que no final do processo exista uma camada remanescente de fotorresiste sobre as máscaras de DLC.

Portanto, no final do processo de corrosão, o fotorresiste remanescente foi removido utilizando-se acetona em temperatura ambiente, finalizando assim o processo de preparação das máscaras de DLC, como mostra a Figura 16.

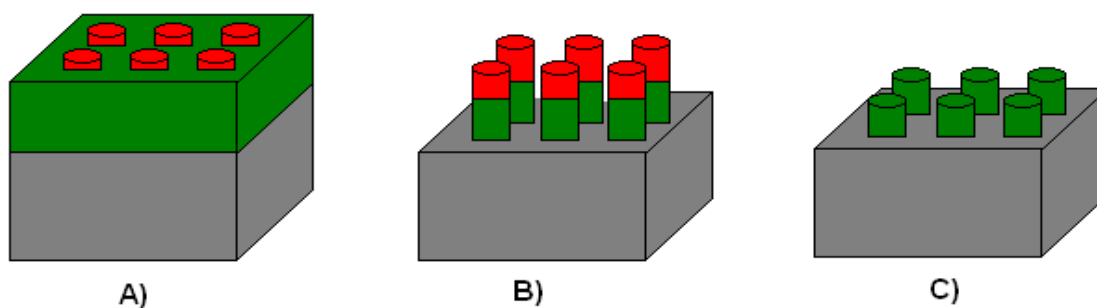


Figura 16 - Etapas sequenciais da remoção de DLC: (a) amostra após o processo de fotolitografia; (b) corrosão do fotorresiste/DLC por plasma de O₂; (c) lâmina após remoção do fotorresiste através da imersão em acetona [7].

3.3 Processo de corrosão do Si com máscaras de DLC em plasma de SF₆/O₂ e SF₆ puro

Com as amostras com as máscaras de DLC prontas, foi iniciado o processo central deste trabalho, ou seja, a corrosão do silício a partir da técnica de RIE para a fabricação de microponteiras altas e com pequenos cones de abertura. Esta etapa do processo também foi realizada em duas partes. Iniciou-se com processo de corrosão do silício com plasma de SF₆/O₂, seguida pela corrosão com plasma de SF₆ puro. Além disso, o tempo de processamento de cada uma delas foi definido considerando a espessura da máscara de DLC, as respectivas taxas de corrosão em relação aos materiais (silício e DLC), anisotropia e seletividade.

Assim, a primeira etapa de corrosão das amostras foi realizada no reator da Figura 14, com os gases precursores SF₆ e O₂, nas condições dadas na Tabela 5.

PLASMA SF ₆ /O ₂	
Fluxo do gás SF ₆	30 sccm
Fluxo do gás O ₂	10 sccm
Pressão durante o processo	6.10 ⁻² mbar
Tensão de auto-polarização	21 V
Potência de RF	52 W

Tabela 5 – Condições de processo dos plasmas de SF₆/O₂.

A segunda etapa de corrosão das amostras foi realizada também no reator da Figura 14, porém somente com o gás SF₆, nas condições dadas na Tabela 6.

PLASMA SF ₆	
Fluxo do gás SF ₆	30 sccm;
Pressão durante o processo	4,8.10 ⁻² mbar;
Tensão de auto-polarização	18 V
Potência de RF	46 W

Tabela 6 – Condições de processo dos plasmas de SF₆.

As taxas de corrosão do silício/DLC, a anisotropia e a seletividade pelo plasma de SF_6/O_2 e SF_6 puro, foram estimadas utilizando-se imagens obtidas com o microscópio JEOL JSM-5410.

A partir dos resultados encontrados, foi possível calcular os tempos para cada uma das etapas de corrosão. Com isso iniciaram-se as corrosões com os gases SF_6/O_2 e SF_6 puro nas condições dadas pelas Tabelas 5 e 6.

3.4 Caracterização das microponteiras de silício utilizando MEV

Após o processo de corrosão, as microponteiras foram observadas através do microscópio JEOL JSM-5410.

3.5 Processo de corrosão do silício com máscaras de SiO_2 em plasma de SF_6/O_2

Diante dos resultados que foram encontrados para as amostras com máscaras de DLC, foram utilizadas amostras com máscaras de SiO_2 , que já se encontravam previamente preparadas, para verificar se o aparecimento da camada residual era independente do material da máscara.

Nas amostras com máscaras de SiO_2 , já estavam processadas as etapas:

- Crescimento do SiO_2 com 4000 Å de espessura, por oxidação térmica seca;
- Processo de fotolitografia de máscaras octogonais de 6 µm de diagonal;
- Transferência do padrão das máscaras de fotorresiste para o SiO_2 , com plasma de CF_4 .

Da mesma forma que as amostras com as máscaras de SiO_2 já estavam previamente preparadas, a taxa de corrosão do SiO_2 pelo plasma de SF_6/O_2 , nas condições dadas pela Tabela 5 já haviam sido previamente encontradas, ou seja, 60 Å/minuto [15].

Então, iniciou-se o processo de corrosão do silício a partir da técnica de RIE, nas condições da Tabela 5 durante 40 minutos, para verificar se existia alguma relação entre o aparecimento da camada de residual e o material da máscara. Esta análise foi realizada com o microscópio JEOL JSM 6330F.

3.6 Caracterização da camada residual utilizando a técnica de MEV/EDS

Diante dos resultados encontrados, foi verificado que processos de fabricação de microponteiros de silício têm sido reportados extensivamente na literatura, mas a ocorrência de camadas residuais na superfície das mesmas não [1-3]. Entretanto, a formação de camada de passivação está frequentemente associada ao processo de corrosão por plasma anisotrópico. Isto é pensado ser resultado do mecanismo de corrosão do plasma SF_6/O_2 , o qual é baseado no “íon-enhanced inhibitor” e forma uma camada de passivação SiO_xF_y na superfície [22-24]. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de MEV/EDS para medir a composição e investigar a distribuição desta camada residual em uma região específica da amostra, utilizando o sistema integrado ao microscópio JEOL JSM-5900 com o software de microanálise NORAN System Six. Porém antes disso, foi necessário realizar um estudo prévio da técnica, equipamento, posicionamento da amostra e energia do feixe.

3.7 Caracterização da rugosidade por AFM

Conhecendo o mecanismo de corrosão SF_6/O_2 e sabendo que existe uma competição constante entre os radicais do flúor que atuam no ataque e os radicais do oxigênio que atuam na passivação do silício, obtêm-se a formação da camada de passivação SiO_xF_y e a corrosão anisotrópica. Ao mesmo tempo, o óxido nativo, contaminantes, resíduos e subprodutos do plasma depositados sobre o silício atuam como micromáscaras para esta corrosão anisotrópica, causando o aumento da rugosidade da superfície [24]. Este fenômeno é internacionalmente conhecido como “Black Silicion” ou “Micrograss” e foram feitas imagens de etapas intermediárias do processo com o microscópio JEOL JSM-5410 para demonstrá-lo.

Além disso, para compreender um pouco mais os mecanismos envolvidos no aumento da rugosidade e nas mudanças da morfologia da superfície em função do tempo, foram utilizadas imagens de AFM de 512 X 512 pontos por linha para estudar as amostras de silício tipo “p” com orientação cristalográfica <100>, expostas ao plasma de SF₆/O₂ no reator da Figura 14, nas condições da Tabela 5 durante o tempo t = 10, 20, 30 e 50 minutos. As imagens de AFM foram feitas em modo “Não-Contato” em áreas de 2,5 X 2,5 µm utilizando o Microscópio VEECO NANOSCOPE III e o software NanoScope (R) III 5.12r5.

CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos em cada uma das etapas do processo de fabricação e as microponteiras com as características finais desejadas. Além disso, serão apresentados os resultados do estudo que foi realizado com a técnica de microanálise MEV/EDS (equipamento, posicionamento da amostra e energia do feixe) e os resultados encontrados para a origem, composição e distribuição da camada residual que apareceu no topo das microponteiras. Para finalizar, serão apresentados os resultados da análise realizada em alta resolução através da técnica AFM, que estabelece relações entre a rugosidade do substrato e o tempo de corrosão, para as condições exclusivas de processo que foram utilizadas.

4.1 Características do filme de DLC depositado

A deposição do filme de DLC através da técnica de PECVD foi feita utilizando o reator da Figura 14 com o gás precursor CH_4 , nas condições dadas na Tabela 3.

Com isso através de uma pequena lâmina de silício coberta por lamínula de quartzo que foi colocada junto no sistema, mediu-se o degrau formado com o perfilômetro, para se obter a espessura do filme de DLC depositado, a taxa de crescimento e a rugosidade do filme depositado, conforme os dados da Tabela 7.

FILME DE DLC	
Espessura	$2300 \pm 50 \text{ \AA}$
Taxa de crescimento	$63,9 \pm 1,4 \text{ \AA /min}$
Rugosidade RMS	$15 \pm 3 \text{ \AA}$

Tabela 7 – Características do filme de DLC depositado.

A partir da determinação da espessura do filme do DLC, taxa de crescimento e rugosidade, pôde-se compreender melhor as características do filme a ser utilizado nas etapas seguintes do processo.

4.2 Processo de preparação das máscaras de DLC

Na preparação das máscaras de DLC foi feita a fotolitografia de padrões geométricos das máscaras que continham octógonos de 4,5 µm de diagonal, utilizando o processo pré-estabelecido no CCS. Sendo que a espessura da camada de fotorresiste foi medida utilizando o elipsômetro e o resultado se encontra na Tabela 8.

ESPESSURA DO FOTORRESISTE	
Espessura do fotorresiste	19000 ± 50 Å

Tabela 8 – Espessura do fotorresiste .

A determinação da espessura da camada de fotorresiste ou das pré-máscaras foi fundamental para as etapas seguintes do processo. Antes da transferência dos padrões das pré-máscaras de fotorresiste para o filme de DLC, foram determinadas as taxas de corrosão do plasma de O₂ em relação ao fotorresiste e ao DLC e a seletividade entre as mesmas, utilizando-se o perfilômetro para medir os degraus que foram criados entre as áreas protegidas com lamínula de quartzo e as áreas expostas. Portanto nas condições dadas na Tabela 4 foram obtidos os seguintes resultados, de acordo com a Tabela 9.

PLASMA DE O ₂	
Taxa de corrosão do fotorresiste AZ-5214	693 ± 27 Å/min
Taxa de corrosão do DLC	246 ± 27 Å/min
Seletividade	0,35 ± 0,05

Tabela 9 – Taxas de corrosão do plasma da O₂ em relação ao DLC e ao fotorresiste.

A partir das taxas de corrosão do fotorresiste e do DLC foi possível calcular a seletividade (*S*) entre esses dois materiais, uma vez que a mesma é definida como a razão entre as taxas de corrosão verticais de materiais distintos em um plasma:

$$S = \frac{T_1}{T_2} \quad (7)$$

Onde *T*₁ é a taxa de corrosão do material a ser corroído (DLC) e *T*₂ é a taxa de corrosão do outro material presente no sistema (fotorresiste).

A partir dos dados sobre as taxas de corrosão e seletividade, calculou-se o tempo de corrosão necessário para transferência do padrão. Desta forma foi feita a transferência

dos padrões das máscaras de fotorresiste para o filme de DLC utilizando a técnica de RIE com o gás precursor O_2 , nas condições dadas na Tabela 4 durante 12 minutos.

Com isso a transferência foi perfeita, pois a corrosão do filme de DLC das áreas desprotegidas foi completa e o fotorresiste remanescente foi removido utilizando-se acetona em temperatura ambiente, finalizando assim o processo de preparação das máscaras de DLC.

4.3 Processo de corrosão do silício com máscaras de DLC em plasma de SF_6/O_2 e SF_6 puro

Com as amostras com as máscaras de DLC prontas, iniciou-se o processo de corrosão do silício com a técnica de RIE com os gases SF_6/O_2 e SF_6 puro. Porém antes disso, foram estimadas as taxas de corrosão do plasma de SF_6/O_2 e SF_6 puro em relação ao DLC e ao silício, anisotropia e seletividade entre as mesmas utilizando-se imagens obtidas com o microscópio JEOL JSM-5410. Portanto para as condições dadas nas Tabelas 5 e 6, foram encontrados os resultados aproximados demonstrados nas Tabelas 10 e 11.

PLASMA SF_6/O_2	
Taxa de corrosão vertical silício	750 Å/min
Taxa de corrosão horizontal silício	200 Å/min
Taxa de corrosão vertical DLC	45 Å/min
Seletividade (silício x DLC)	16,66
Anisotropia	0,73

Tabela 10 – Taxas de corrosão do plasma de SF_6/O_2 em relação ao Si e ao DLC.

PLASMA SF_6 puro	
Taxa de corrosão vertical silício	1800 Å/min
Taxa de corrosão horizontal silício	720 Å/min
Taxa de corrosão vertical DLC	27 Å/min
Seletividade (silício x DLC)	66,66
Anisotropia	0,60

Tabela 11 – Taxas de corrosão do plasma de SF_6 puro em relação ao Si e ao DLC.

As seletividades entre o silício e o DLC para os dois tipos de plasma foram calculadas a partir da razão entre as taxas de corrosão vertical para os dois materiais, conforme definido anteriormente. Além disso, a anisotropia (A) dos dois tipos de plasma para o silício [21], foi calculada a partir equação (8):

$$A = 1 - \frac{T_H}{T_V} \quad (8)$$

Onde T_H é a taxa de corrosão horizontal e T_V é a taxa de corrosão vertical do material corroído (silício). O perfil totalmente anisotrópico ($A=1$) é obtido somente quando $T_H=0$, representando assim uma taxa de corrosão vertical perfeita. O perfil totalmente isotrópico ($A=0$) é obtido na condição em que $T_H=T_V$, significando que a taxa de corrosão é igual em todas as direções.

A partir dos dados sobre as taxas de corrosão, seletividade e anisotropia. Foram calculados os tempos de corrosão necessários para fabricação das microponteiras de silício, a partir das máscaras de DLC de 4,5 μm e 2300 Å de espessura. Com isso iniciaram-se as corrosões com os gases SF_6/O_2 e SF_6 puro nas condições dadas pelas Tabelas 5 e 6, utilizando a técnica de RIE durante os tempos apresentados na Tabela 12.

PLASMA SF_6/O_2	PLASMA SF_6 puro
Tempo de processo = 25 minutos	Tempo de processo = 23 minutos

Tabela 12 – Tempos calculados para corrosão com plasma de SF_6/O_2 e SF_6 puro.

4.4 Caracterização das microponteiras de silício utilizando MEV

4.4.1. Obtenção das primeiras microponteiras de silício

Finalizado o processo de corrosão, as ponteiras foram observadas através do microscópio JEOL JSM-5410, conforme mostra a Figura 17.

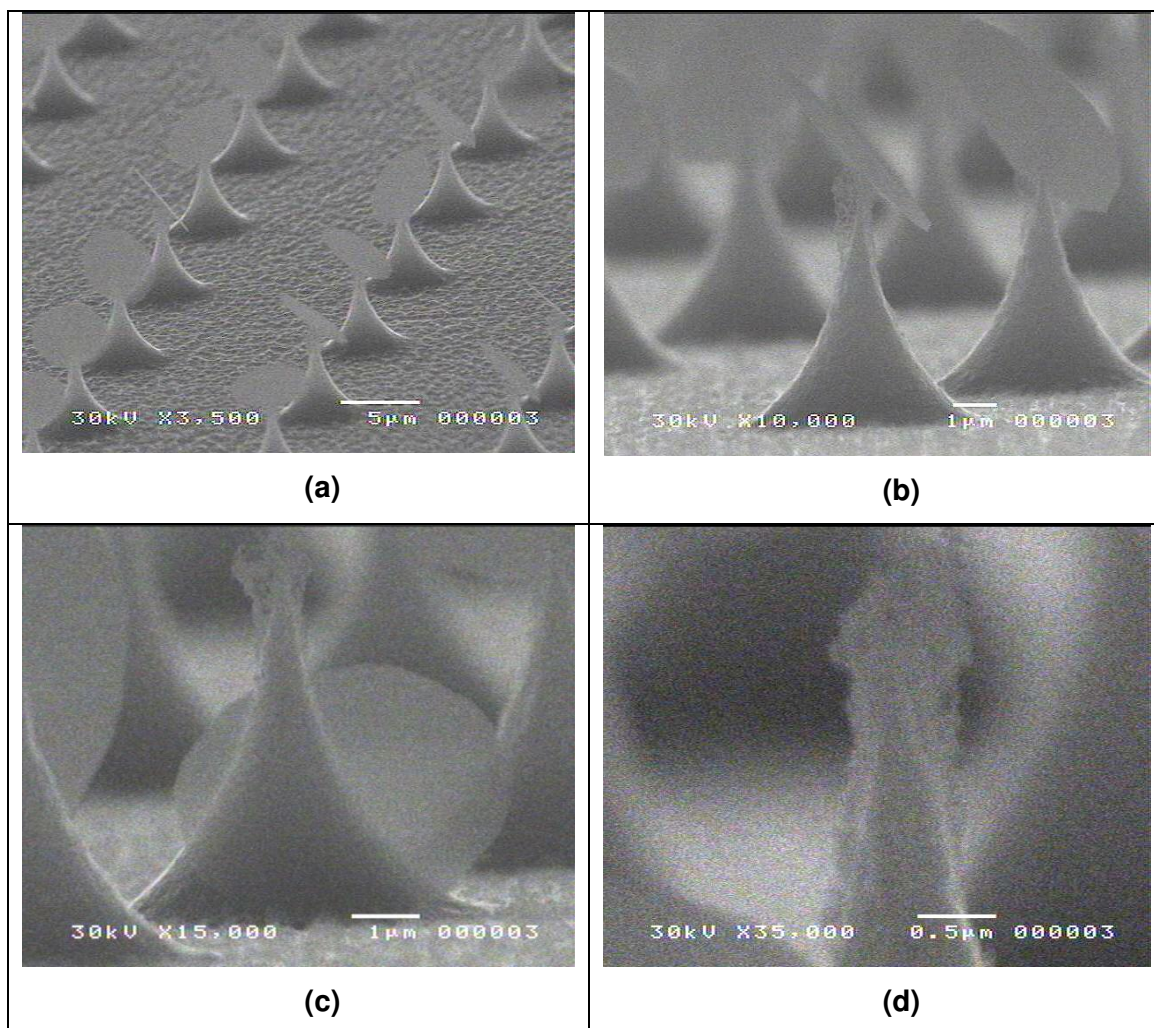


Figura 17 – Microponteiras de silício após o processo de corrosão. (a) conjunto de microponteiras com máscaras tombadas; (b) detalhe de uma microponteira com a máscara sustentada por uma camada residual; (c) microponteira com a camada residual no topo; (d) detalhe da camada residual no topo da microponteira.

De acordo com a Figura 17 verifica-se que apesar das máscaras ainda estarem grossas, elas deveriam ter sido mantidas sobre as microponteiras até o final do processo, pois o ponto final da corrosão do silício deve garantir a auto-sustentação das mesmas. Baseado nestes resultados verifica-se a necessidade de alterar os tempos de corrosão para cada uma das etapas e a possibilidade de aumentar a altura e reduzir o cone de abertura das microponteiras, que foram medidos através do microscópio JEOL JSM-5410 e estão apresentados na Tabela 13.

ALTURA	CONE DE ABERTURA
5,25 ± 0,12 µm	20,0 ± 0,8 °

Tabela 13 – Características geométricas encontradas para as microponteiras.

Além disso, será investigada também a camada residual que apareceu no topo da microponteira (origem, composição e distribuição), uma vez que ela pode influenciar nas características da superfície da mesma (rugosidade, substâncias adsorvidas, etc) e do substrato.

4.4.2. Obtenção de microponteiras de silício com características próximas ao modelo ideal

Conhecendo um pouco mais os mecanismos e controlando os processos envolvidos em cada uma das etapas de fabricação das microponteiras, considerando as mesmas condições dadas nas Tabelas 5 e 6 foram recalculados os tempos de corrosão pelos plasmas de SF₆/O₂ e SF₆ puro para as amostras com máscaras de DLC de forma que as mesmas se mantivessem auto-sustentadas sobre as microponteiras até o final do processo, conforme mostra a Tabela 14.

PLASMA SF₆/O₂	PLASMA SF₆ puro
Tempo de processo = 33 minutos	Tempo de processo = 21 minutos

Tabela 14 – Tempos recalculados para corrosão com plasma de SF₆/O₂ e SF₆ puro.

Em seguida, as amostras foram submetidas ao plasma de O₂ exatamente nas mesmas condições da Tabela 4 durante 10 minutos para remover as máscaras de DLC remanescentes das etapas anteriores. Na sequência, foi utilizada a solução HF/HNO₃/CH₃COOH nas proporções 1:40:15 para redução da rugosidade e remoção da camada residual, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 18 [3]:

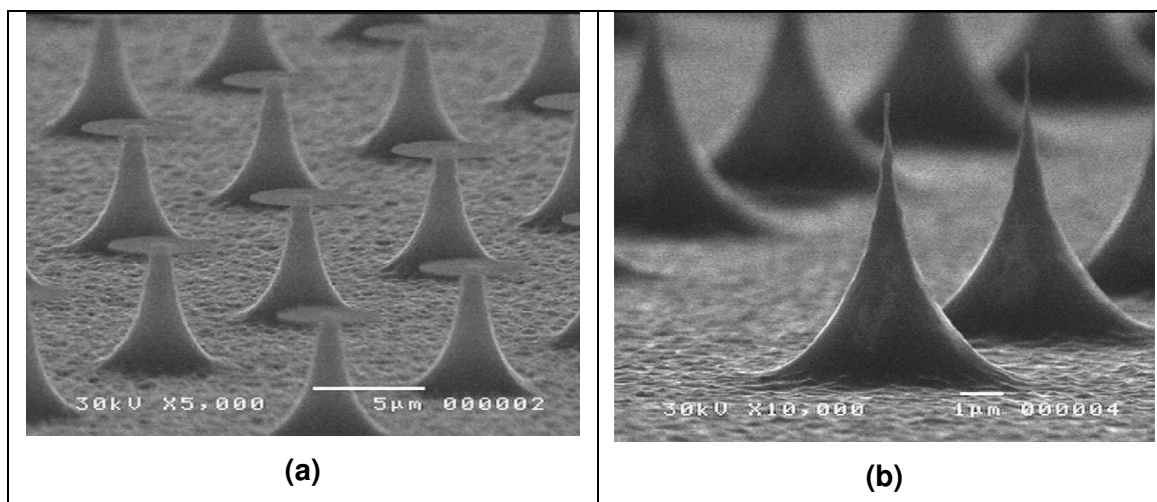


Figura 18 – (a) Imagem de um conjunto de microponteiras de silício após a corrosão em plasma de SF_6/O_2 ; (b) Imagem de um conjunto de microponteiras de silício após a corrosão em plasma de SF_6 puro [3].

Baseado nestes resultados, foram medidas novamente através do microscópio JEOL JSM-5410 a altura e o cone de abertura das microponteiras. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 15.

ALTURA	CONE DE ABERTURA
$6,40 \pm 0,07 \mu\text{m}$	$6,0 \pm 0,6^\circ$

Tabela 15 – Características geométricas encontradas para as microponteiras.

Através do processo de fabricação utilizado, foram obtidos vários avanços em relação às características geométricas e morfológicas das microponteiras de silício como, aumento da altura e redução do cone de abertura da ponta, relacionados ao aumento do fator de emissão de campo (β) e redução da rugosidade da superfície, relacionado à função trabalho do material (Φ). Estas características, conforme citado anteriormente, são desejadas porque um conjunto de emissores de campo com alta razão de aspecto, apresenta uma emissão mais estável devido a sua resistência intrínseca em série. Além disso, a redução do cone de abertura da ponta resulta no enriquecimento do campo elétrico, reduzindo a tensão necessária para iniciar a emissão. Para comparar os resultados obtidos com a literatura, foi feita a interpolação dos resultados de enriquecimento obtidos por Utsumi [4] em função das diferentes formas geométricas das ponteiras. Assim como na figura de mérito “ f ”, ele calculou a razão entre a corrente de emissão de uma ponteira com cone de abertura ϕ em relação a um emissor ideal (teoricamente uma esfera metálica flutuante com mesmo potencial da base), seus

resultados estão sumarizados no gráfico da Figura 19, no qual foi aplicada a regressão de mínimos quadrados.

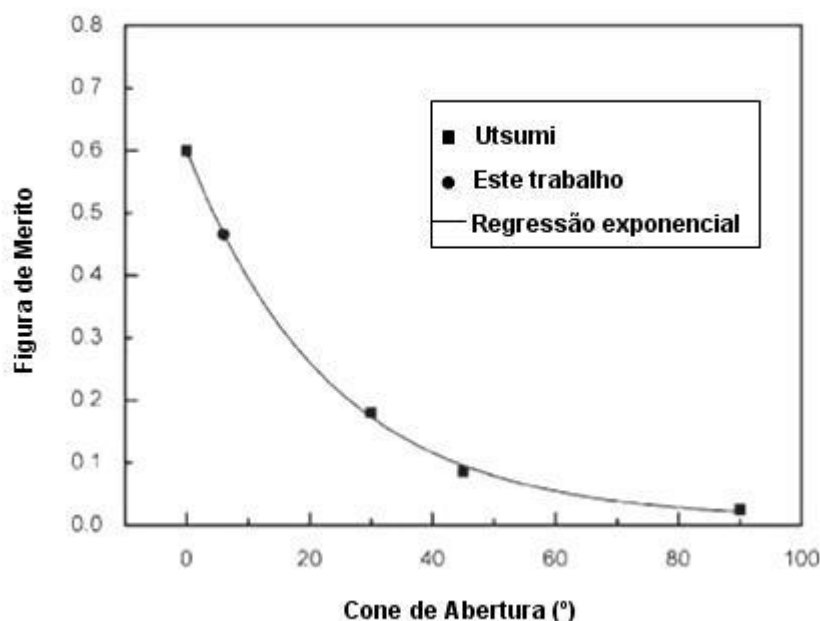


Figura 19 – Comparação entre as figuras de mérito apresentadas pelas microponteiras obtidas neste trabalho e as teóricas calculadas por Utsumi [3].

Portanto para uma microponteira com cone de abertura $\varphi = 6,0^\circ$, encontra-se “f” correspondente a 0,47. Este valor está próximo ao $f = 0,60$ referente ao hemisfério sobre um poste, considerado por Utsumi muito próximo ao modelo ideal [3].

4.5 Estudo da relação entre o material da máscara e a camada residual

Diante dos resultados anteriores, para verificar se o aparecimento da camada residual no topo das microponteiras poderia ter alguma relação com o material utilizado como máscara ou estar relacionado ao mecanismo de corrosão SF_6/O_2 , repetiu-se o processo de corrosão apenas com plasma de SF_6/O_2 nas mesmas condições da Tabela 5 durante 40 minutos, porém utilizando amostras com máscara octogonais de 6 μm de diagonal e 4000 Å de espessura de SiO_2 que foram previamente preparadas. Com isso, foram obtidas as imagens apresentadas na Figura 20 através do microscópio JEOL JSM-6330F.

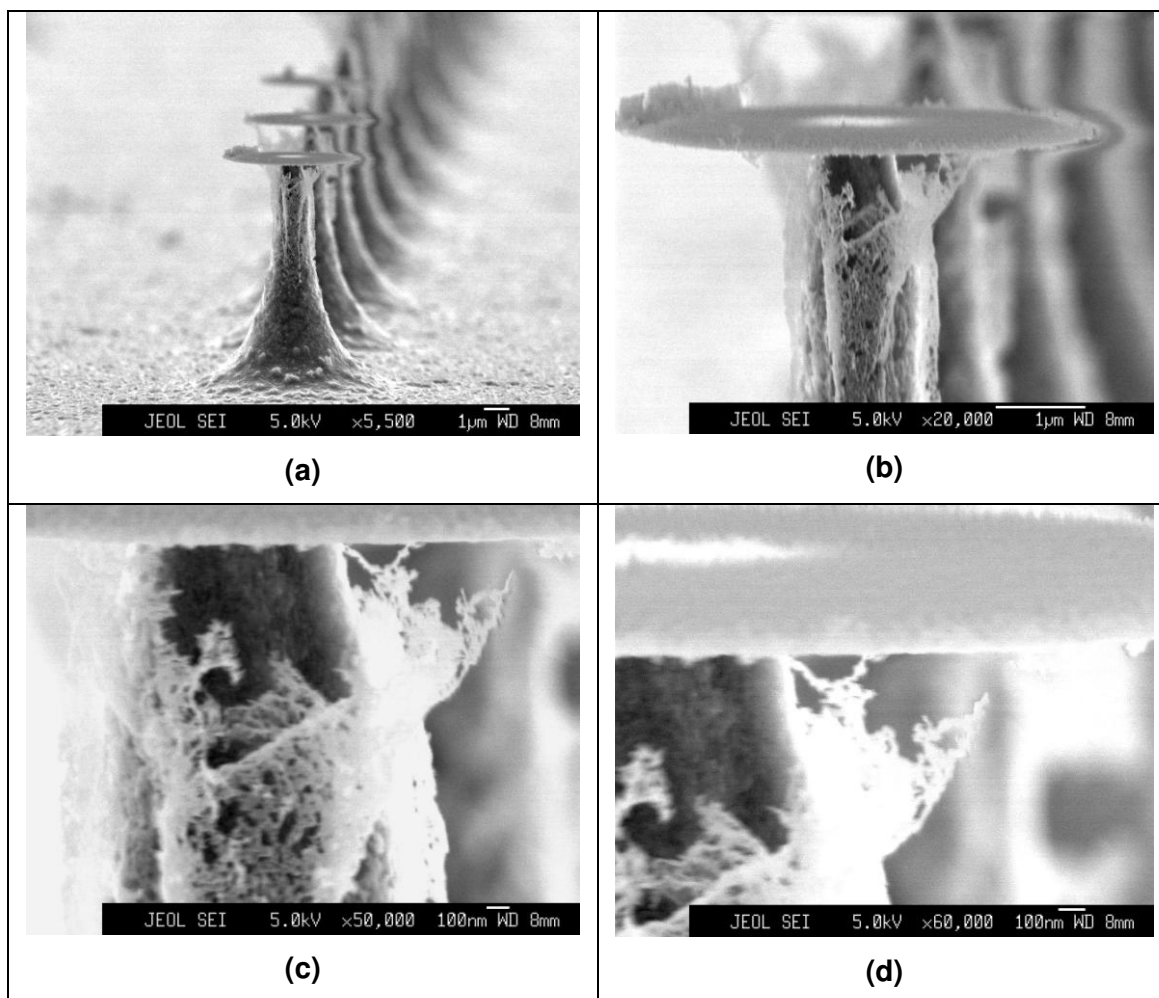


Figura 20 - Microponteiras de silício com máscaras de SiO_2 demonstram o aparecimento da camada residual independente do material da máscara. (a) conjunto de microponteiras com camada residual; (b), (c) e (d) detalhe da camada residual no topo das microponteiras.

Com base nestas imagens, verificou-se que o aparecimento da camada residual mostrou-se independente do material utilizado como máscara, pois ela apareceu tanto para as máscaras de DLC quanto para as de SiO_2 . Com isso, confirmar-se que o aparecimento da camada residual está ligado ao mecanismo de corrosão SF_6/O_2 do silício e associada à camada de passivação SiO_xF_y [22].

4.6 Estudo da camada residual

Diante dos estudos realizados, foi verificado que processos de fabricação de microponteiras de silício têm sido reportados extensivamente na literatura, mas a ocorrência de camadas residuais na superfície das mesmas não [1-3]. Entretanto, a formação de camada de passivação está frequentemente associada ao processo de corrosão por plasma anisotrópico. Isto é pensado ser resultado do mecanismo de corrosão do plasma SF_6/O_2 , o qual é baseado no “íon-enhanced inhibitor” e forma uma camada de passivação SiO_xF_y na superfície [22-24]. Neste trabalho, foi utilizada a técnica MEV/EDS para medir a composição e investigar a distribuição desta camada residual em uma região específica da amostra.

4.6.1 Estudo prático da técnica MEV/EDS

As medidas da composição e distribuição da camada residual foram feitas usando o microscópio JEOL JSM5900-LV com o software de microanálise NORAN System Six. Entretanto antes disso, foi necessário realizar um estudo prévio da técnica, equipamento, posicionamento da amostra e energia do feixe. Para isso foi utilizada, uma amostra padrão composta por Alumínio (Al), Titânio (Ti) Cobre (Cu) , Estanho (Sn) e Nióbio (Nb), conforme os parâmetros e resultados das Figuras 21, 22, 23, 24, 25 e 26.

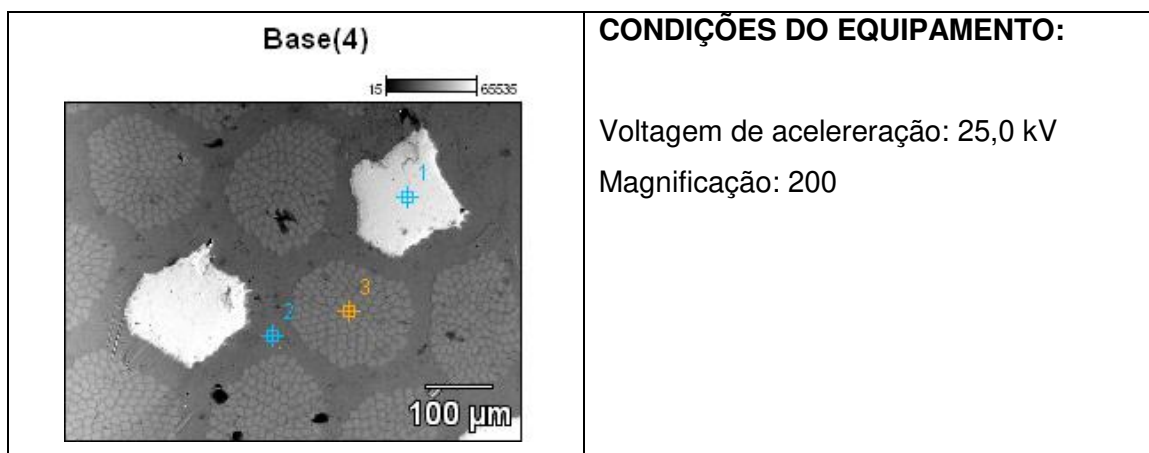


Figura 21 – Amostra padrão utilizada no estudo da técnica MEV/EDS, com os pontos analisados e as respectivas condições de operação do equipamento.

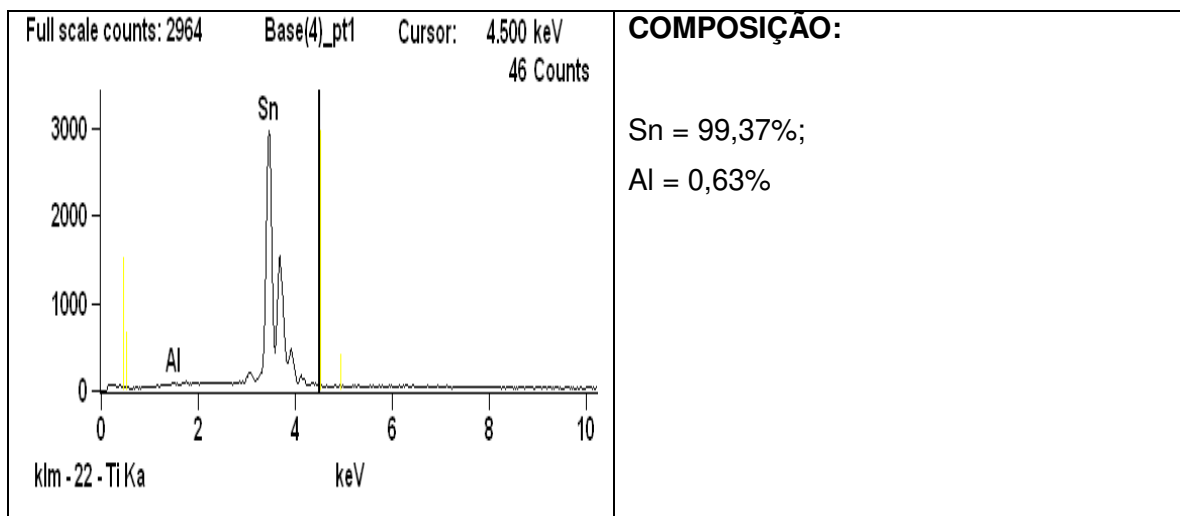


Figura 22 – Espectro da composição da amostra no ponto 1 da Figura 21.

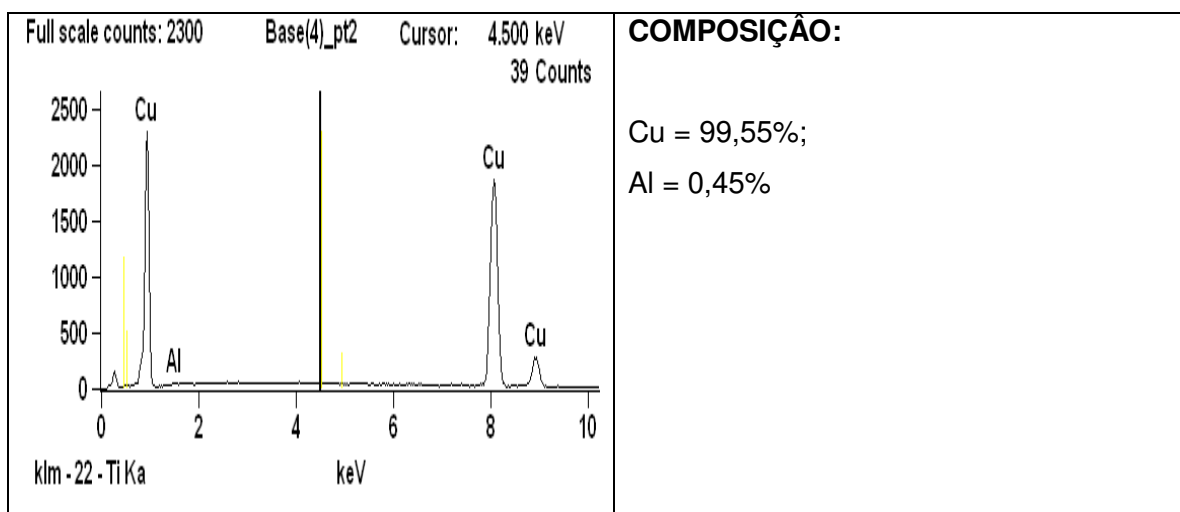


Figura 23 - Espectro da composição da amostra no ponto 2 da Figura 21.

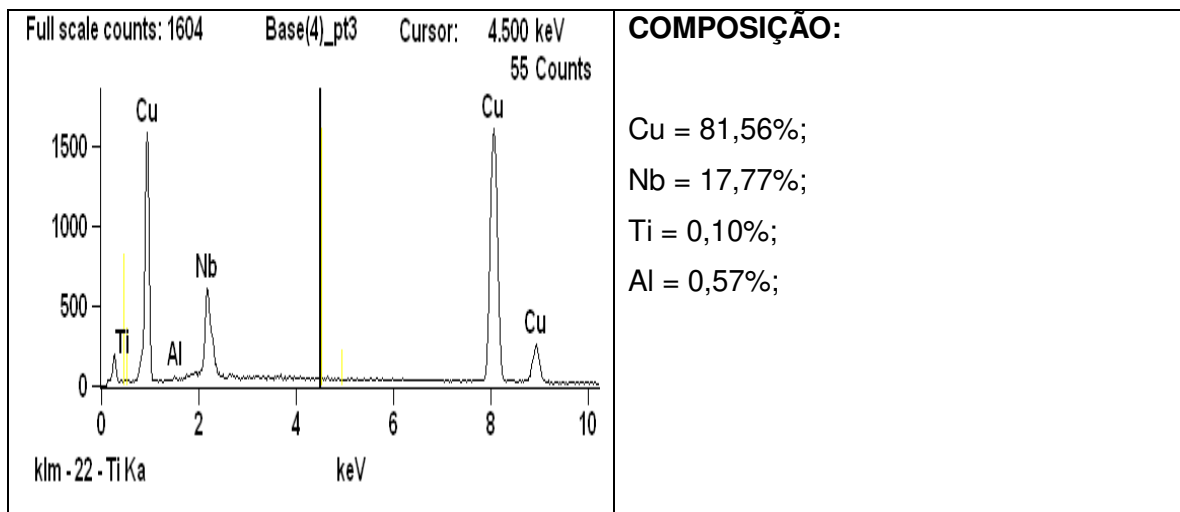


Figura 24 - Espectro da composição da amostra no ponto 3 da Figura 21.

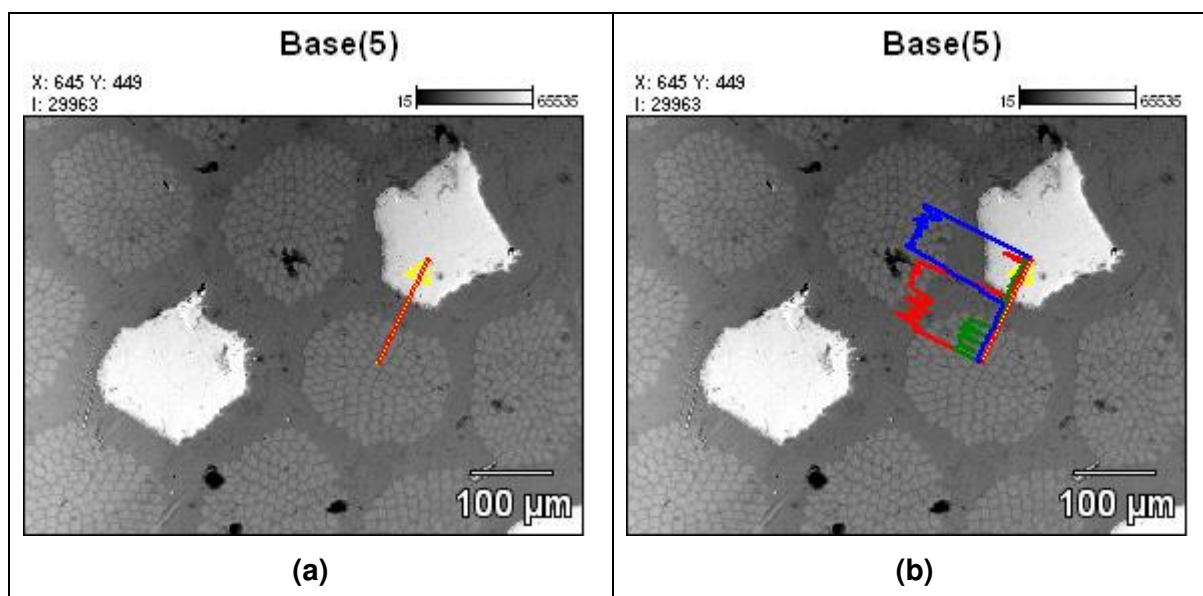


Figura 25 – (a) Mapeamento da composição da amostra ao longo de uma linha; (b) Distribuição e composição da amostra ao longo desta linha.

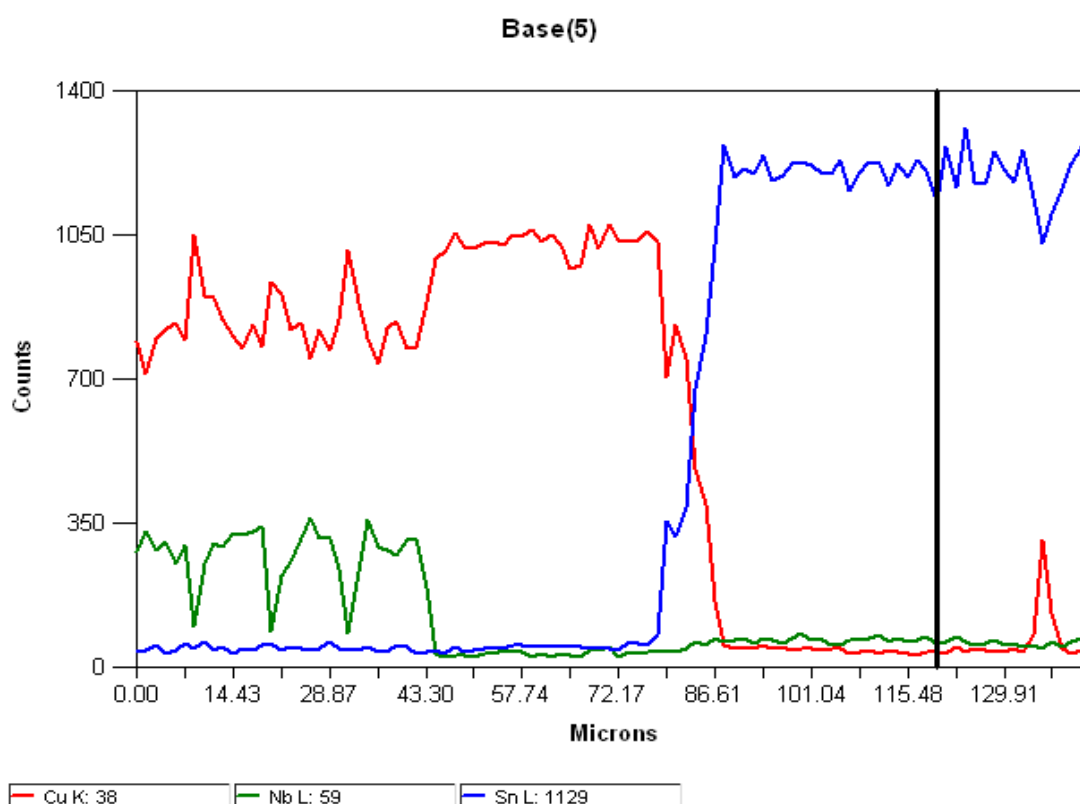


Figura 26 – Detalhe da distribuição dos elementos ao longo da linha da Figura 25, sendo os elementos representados pelas cores: Cu – vermelho, Nb – verde e Sn – azul.

Além disso, as relações entre voltagem de aceleração e profundidade de penetração na camada residual, energia de excitação dos elementos, espessura e distribuição da camada residual foram extensivamente estudadas enquanto ajustou-se a energia de aceleração do feixe.

De acordo com a teoria sobre a penetração e perda de energia dos elétrons em alvos sólidos [25], quanto maior a voltagem de aceleração, maior será a penetração dos elétrons na amostra. Consequentemente, as informações obtidas serão relativas às camadas mais profundas. Porém o principal interesse deste trabalho concentra-se na superfície das microponteiras, nas camadas residuais (superficiais) da ordem de sub-microns, que a literatura recomenda trabalhar com a técnica LVEDS (Low Voltage EDS), que utiliza-se de tensões $\leq 5\text{kV}$, considerando que o feixe deve ter a energia mínima de 1,3 vezes a energia de excitação dos elementos pesquisados [26].

Diante destas considerações, verificaram-se as energias de excitação da linha K dos elementos envolvidos no processo e provavelmente presentes na superfície da amostra: Si (1839 eV), O (532 eV), F (686 eV) e S (2472 eV). Portanto a voltagem mínima necessária para excitação de todos os elementos simultaneamente era de $1,3 \times 2472\text{eV} = 3213,6 \text{ eV}$. Com isso, iniciou-se um estudo para verificar se o microscópio JEOL JSM-5900 era capaz de trabalhar com este nível de energia de maneira estável e confiável, para isso foi utilizada à amostra apresentada na Figura 17 posicionada de forma que o feixe interagisse com a camada residual no topo de uma microponteira sem máscara e abaixou-se a energia de 10, para 7 e finalmente 5KV, para verificar a detecção dos elementos e consequentemente a composição, conforme mostra a Tabela 16 e a Figura 27.

Energia	O	F	S	Si	Al	Si+Al
10kV	3,39	0,9	0	95,23	0,48	95,71
7kV	4,13	1,43	2,1	93,37	0,86	94,23
5kV	4,21	1,66	3,2	93,7	0,1	93,8

Tabela 16 – Porcentagem dos elementos detectados em 3 diferentes níveis de energia.

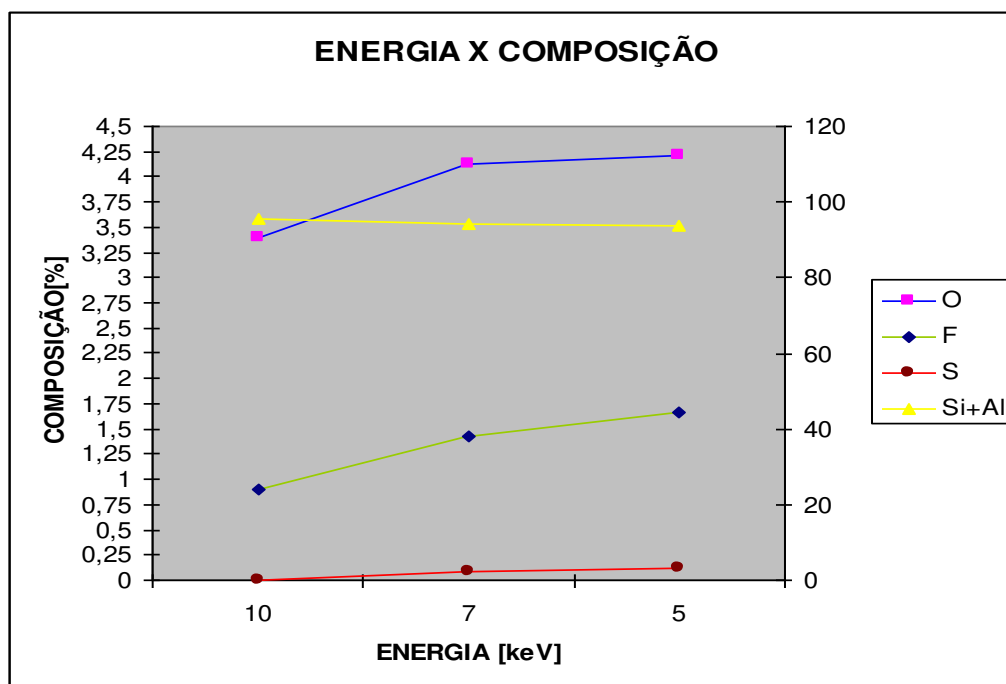


Figura 27 – Análise da composição da camada de residual em função da energia do feixe de elétrons.

Neste estudo foi observado que com a redução da energia de aceleração aumentou-se a concentração detectada dos elementos presentes na superfície da amostra (O, F e S) em relação ao substrato de silício, este comportamento está de acordo com as previsões obtidas internacionalmente. Porém, foi constatado que não seria possível trabalhar com energias inferiores a 7kV, devido à instabilidade e baixa confiabilidade das medidas. Além disso, verificou-se que deveria ser melhorado o posicionamento das amostras, visando reduzir a quantidade de elétrons que interagiam com as paredes internas do microscópio, demonstradas pela detecção do alumínio (Al).

Baseado neste resultado, foram testados vários porta-amostra, com diferentes ângulos e a melhor opção encontrada foi o de 45°, pois desta forma a interferência do alumínio foi minimizada e a detecção dos elementos presentes na camada residual foi otimizada, como demonstra a Figura 28.

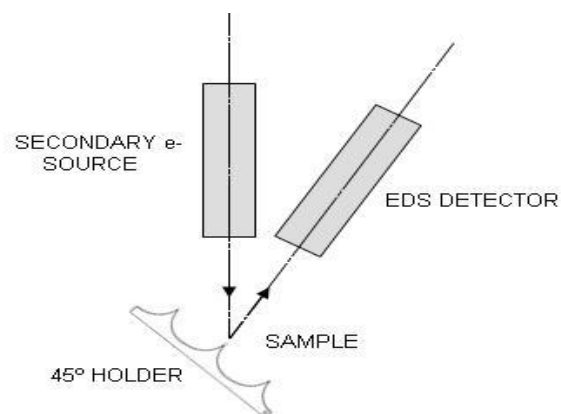


Figura 28 – Diagrama esquemático do sistema utilizado para posicionar a amostra, visando minimizar a interferência do alumínio e otimizar a detecção dos elementos presentes na amostra.

4.6.2 Resultados obtidos com a técnica MEV/EDS

Para análise da composição e distribuição da camada residual, foi preparada uma amostra nas mesmas condições da Tabela 12. Entretanto o processo de corrosão foi iniciado com plasma de SF_6 puro, seguido do plasma de SF_6/O_2 , para que a camada residual aparecesse de forma mais proeminente no final do processo, conforme mostra a Figura 29.

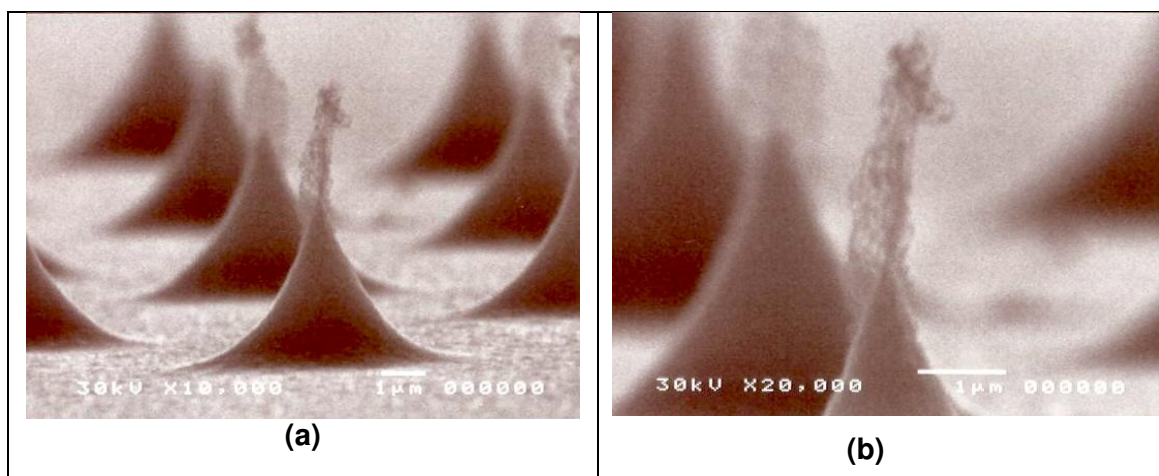


Figura 29 – (a) Micropontes de silício após a corrosão em plasma de SF_6 puro e SF_6/O_2 ; (b) detalhe da camada residual proeminente no topo de uma microponteira.

Baseado nos estudos práticos da técnica de MEV/EDS (seção 4.6.1) foi então medida a composição e investigada a distribuição da camada residual. Para isso, foi utilizado o sistema integrado ao microscópio JEOL-JSM5900 com o software de microanálise NORAN System Six. A amostra foi posicionada no porta-amostra de 45° e a energia de aceleração utilizada foi de 7keV, visando otimizar a detecção.

Durante a análise dos resultados do EDS foi importante considerar que a amostra foi posicionada de forma que os elétrons que passaram através da camada residual interagiram com o substrato de silício. Portanto o espectro de EDS da camada residual apresenta contribuições do substrato. Entretanto, este último pode ser facilmente medido e separado. A composição média da camada residual foi analisada focalizando o feixe de elétrons na camada residual (Ponto 1) e no substrato (Ponto 2) para eliminar a contribuição do background, de acordo com a Figura 30 e 31.

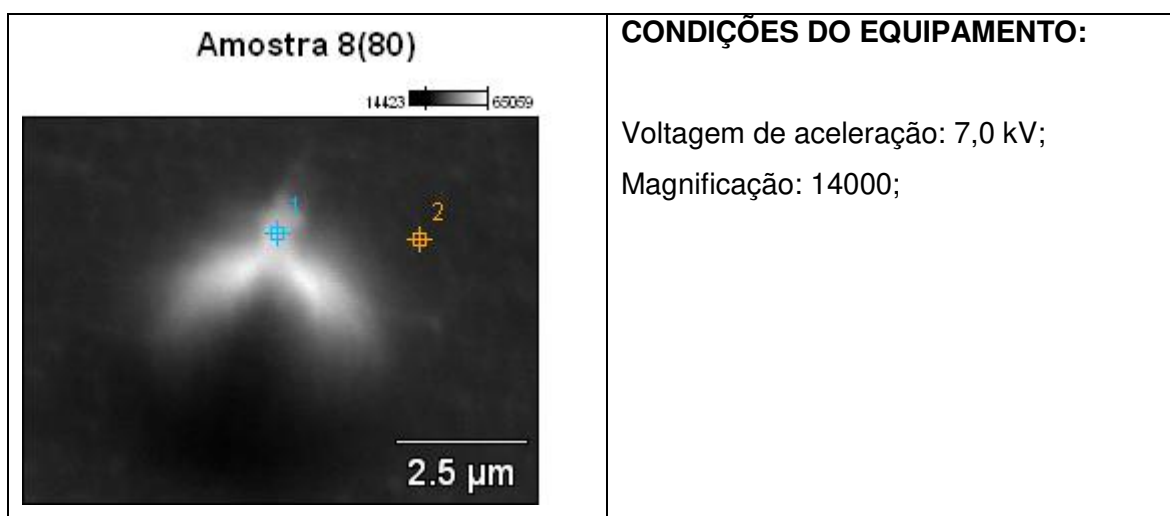


Figura 30 - Amostra utilizada no estudo da camada residual, com os pontos analisados e as respectivas condições de operação do equipamento.

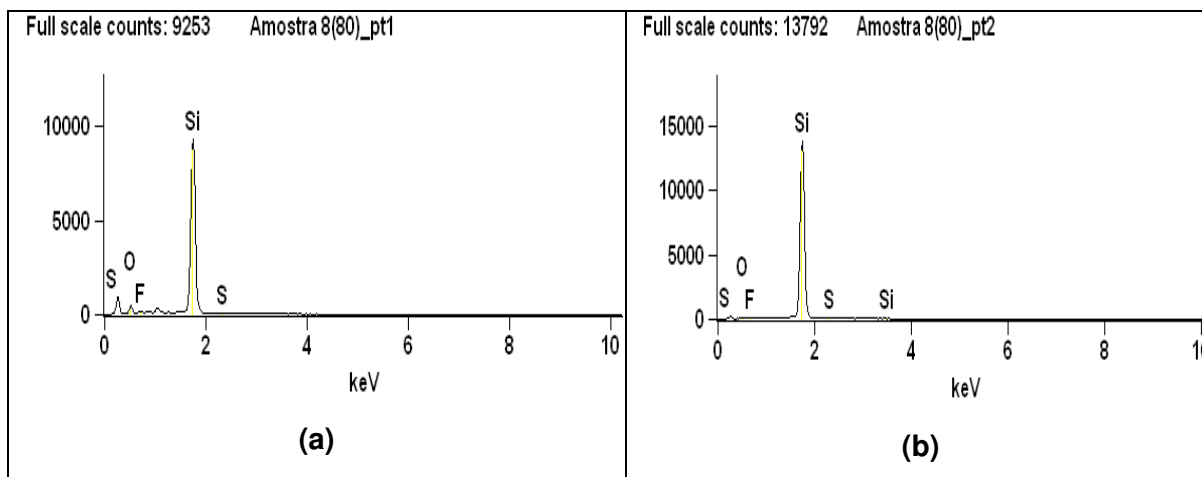


Figura 31 – Espectro da composição da amostra nos Pontos 1 (a) e 2 (b) da Figura 30.

Composição em %				
AMOSTRAS	O	F	S	Si
Ponto 1	6,82	2,46	0,73	89,99
Ponto 2	0,95	0,36	0	98,69
Camada residual	5,87	2,1	0,73	91,3

Tabela 17 – Porcentagem dos elementos em cada um dos pontos da amostra.

Os resultados dos gráficos da Figura 31 estão sumarizados na Tabela 17, e revelam uma concentração maior dos elementos S, F e O na camada residual em relação ao substrato. Acredita-se que o enxofre não foi detectado no substrato, devido a sua baixíssima concentração e provável dessorção durante o bombardeamento dos íons durante o processo e dos elétrons durante a medida.

A distribuição qualitativa dos elementos na amostra foi investigada deslocando o feixe de elétrons ao longo de uma linha de 5 μm (EDS-line scan), como mostra a Figura 32 (a).

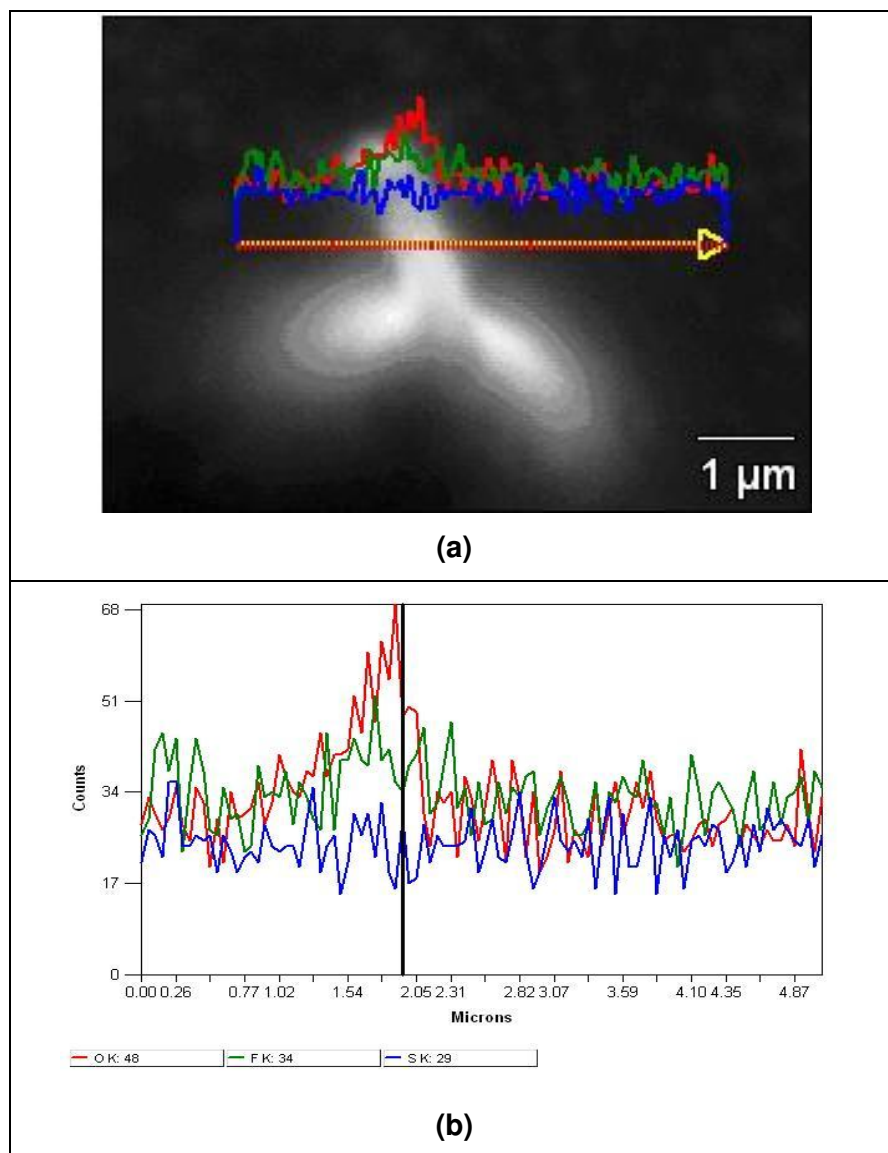


Figura 32 – (a) Imagens de MEV com a distribuição qualitativa dos elementos ao longo de uma linha de 5μm; (b) Detalhe da distribuição dos elementos ao longo da linha de 5μm, sendo os elementos representados pelas cores: O - vermelho, F – verde e S – azul.

A Figura 32 (b) mostra o mesmo espectro, porém numa escala maior, na qual os elementos são representados pelas cores: O – vermelho, F – verde e S - azul. Pôde ser verificado o aumento da concentração do O e do F na região da camada, porém a distribuição do S permanece praticamente constante ao longo de toda linha/amostra. Estes resultados são similares aos encontrados por Rob Legtenberg et al [24] em sua experiência com Espectroscopia de Elétrons Auger (Auger Electron Spectroscopy - AES), exceto em relação ao F, que não foi observado por eles.

Além disso, foi observada a dessorção dos elementos químicos presentes na camada, através de elétrons estimulando enquanto uma mesma região da amostra foi exposta duas vezes ao feixe de elétrons. Por exemplo, a repetição das medidas levou as seguintes reduções na composição da camada: O = 57,04%, F = 40,45% e S = 66,15%. Por causa da pequena porcentagem de S encontrada na amostra e a significativa taxa de dessorção, acredita-se que ele esteja apenas adsorvido na mostra e não faça parte da composição da camada residual. O mesmo resultado foi encontrado por vários grupos [27,28] quando eles analisaram os elementos dessorvidos em relação ao efeito do bombardeamento de íons usando XPS convencional.

4.7 Estudo da rugosidade do silício quando exposto ao plasma de SF_6/O_2

Conhecendo o mecanismo de corrosão SF_6/O_2 , e sabendo que existe uma competição constante entre os radicais do flúor que atuam no ataque e os radicais do oxigênio que atuam na passivação do silício, obtêm-se a formação da camada de passivação SiO_xF_y e a corrosão anisotrópica.

Ao mesmo tempo, o óxido nativo, contaminantes, resíduos e subprodutos do plasma depositados sobre o silício atuam como micromáscaras para esta corrosão anisotrópica, causando o aumento da rugosidade da superfície [24]. Este fenômeno é internacionalmente conhecido como “Black Silicion” ou “Micrograss”, sendo demonstrado através das imagens da Figura 33 feitas com o microscópio JEOL JSM-5410.

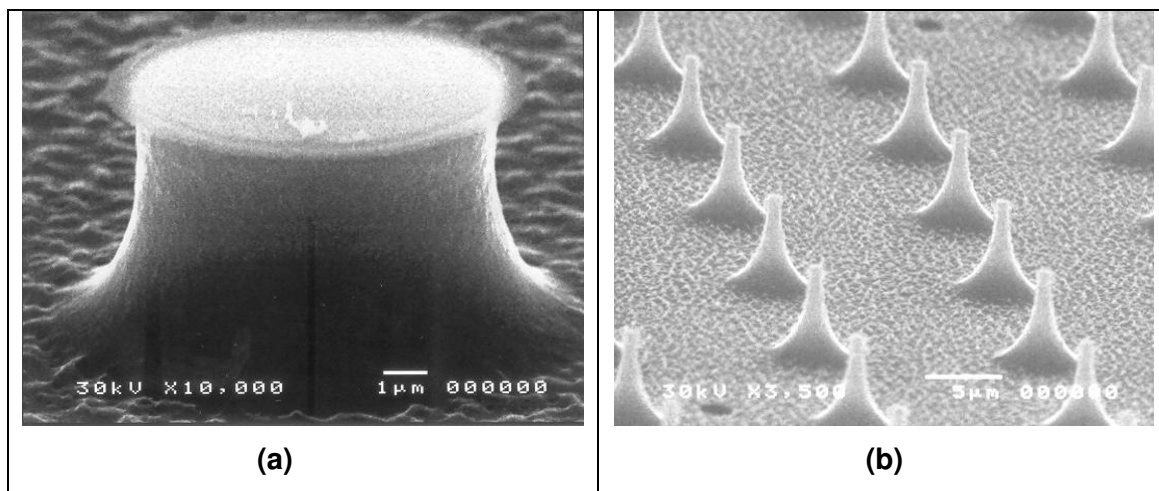
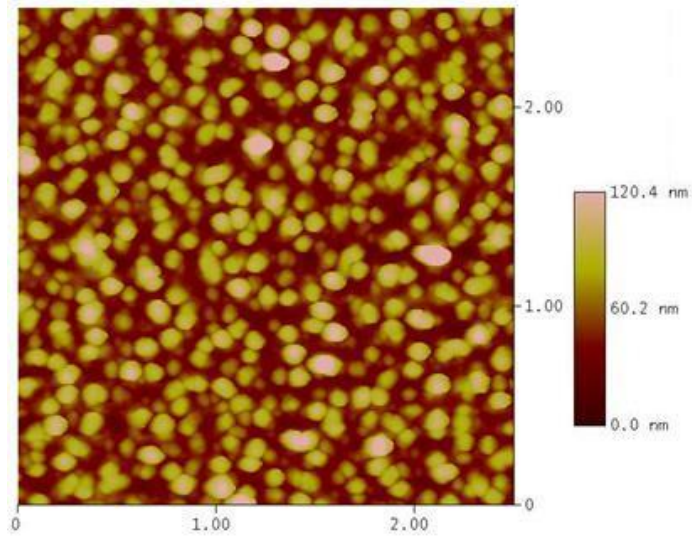


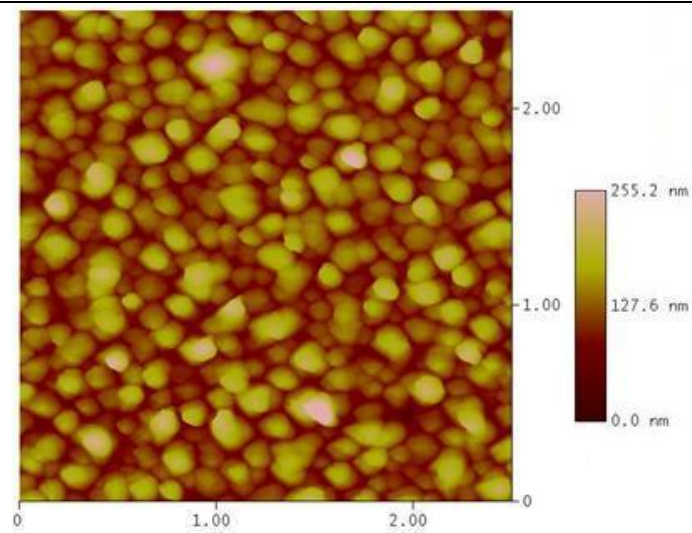
Figura 33 – Imagens obtidas através de MEV, demonstrando o aparecimento “Black Silicion” ou “Micrograss” durante o processo de corrosão.

Para compreender um pouco mais os mecanismos envolvidos no aumento da rugosidade e nas mudanças da morfologia da superfície em função do tempo, foram utilizadas imagens de AFM de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ para estudar as amostras de silício expostas ao plasma de SF_6/O_2 nas mesmas condições da Tabela 5 durante o tempo $t = 10, 20, 30$ e 50 minutos. As imagens de AFM foram feitas utilizando o Microscópio VEECO NANOSCOPE III e o software NanoScope (R) III 5.12r5, apresentadas na Figura 34.



Tempo = 10 minutos

(a)



Tempo = 20 minutos

(b)

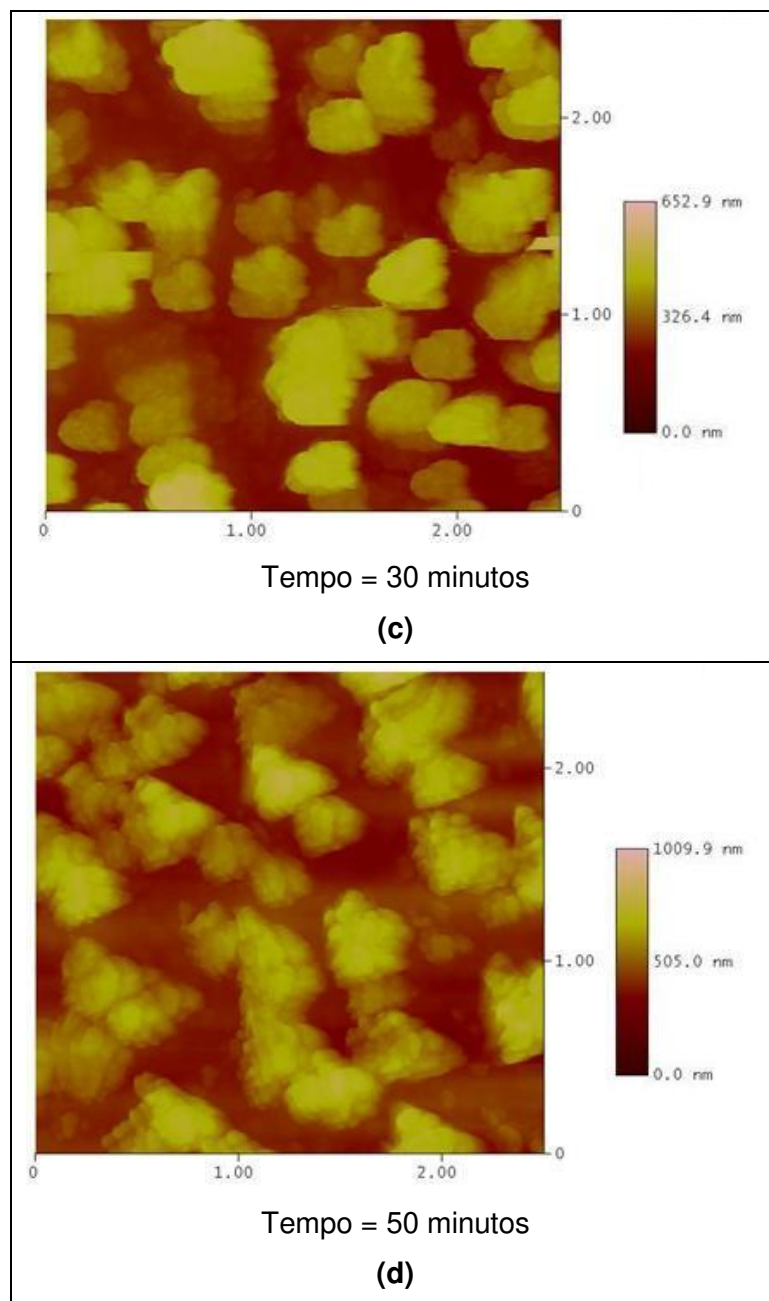
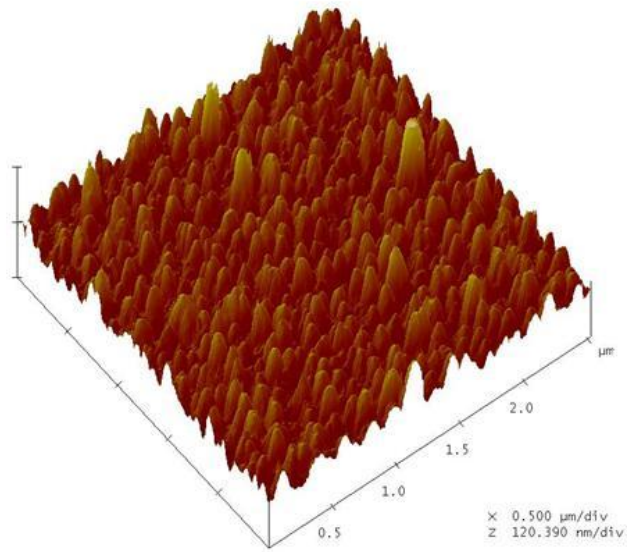
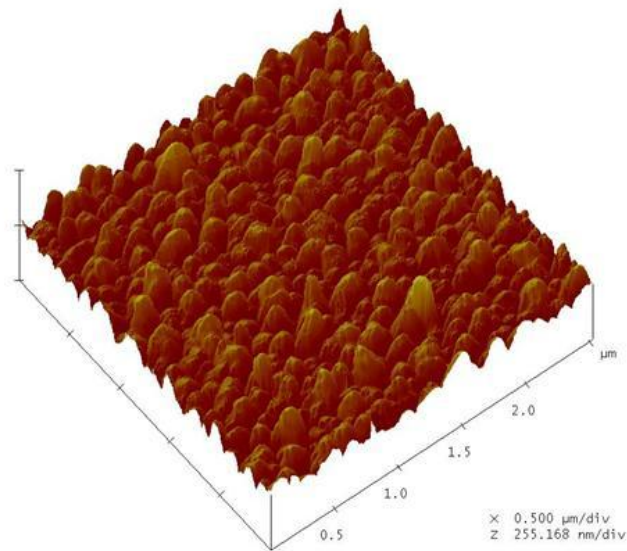


Figura 34 – Imagens de superfícies de amostras de silício expostas ao plasma de SF_6/O_2 durante o tempo $t = 10, 20, 30$ e 50 minutos. As escalas ao lado de cada uma das imagens representam o ponto mais alto da superfície pela cor rosa e o ponto mais baixo da superfície pela cor preta.

Utilizando os recursos do software NanoScope (R) III 5.12r5, foi possível visualizar as imagens da Figura 34 em 3D, demonstradas na Figura 35.



(a)



(b)

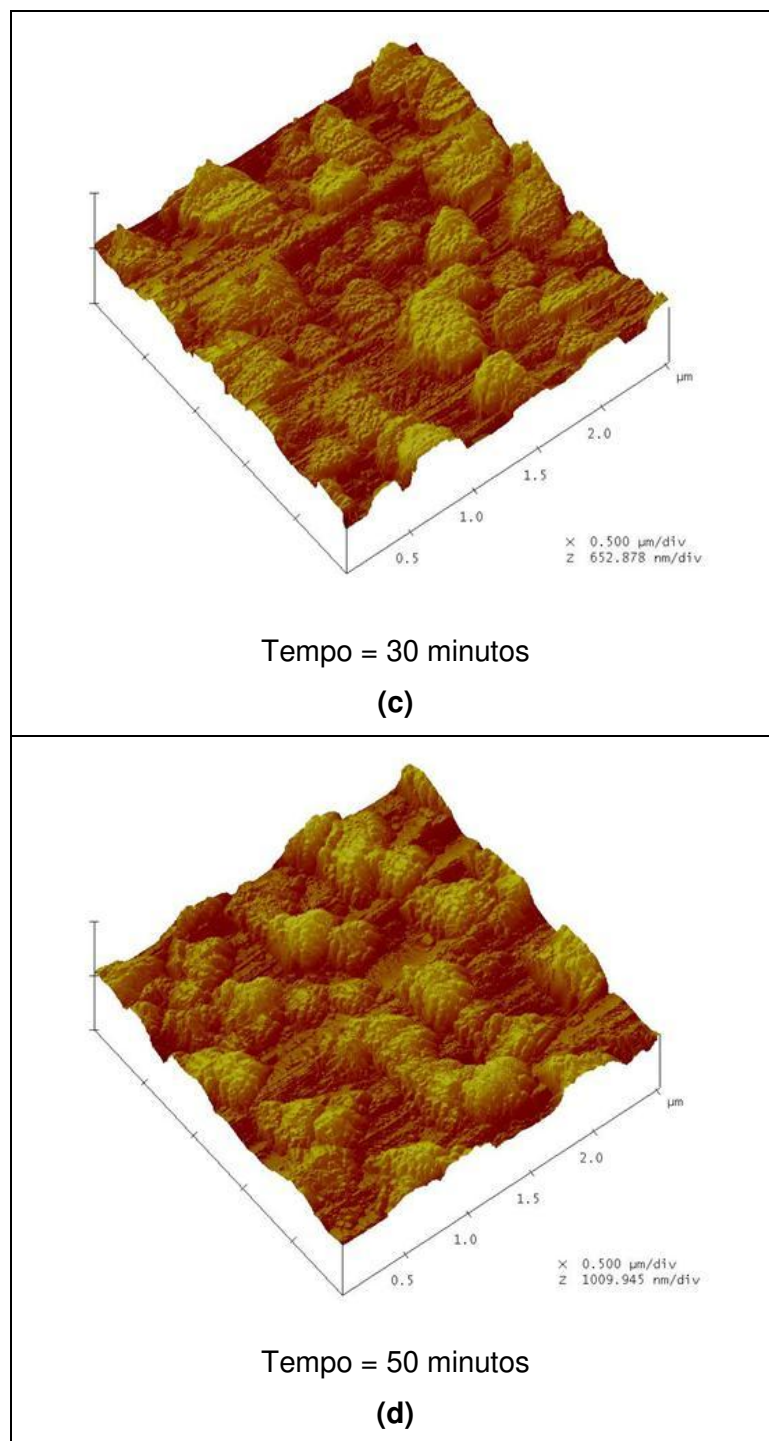


Figura 35 – Imagens 3D das superfícies de amostras de silício expostas ao plasma de SF_6/O_2 durante o tempo $t = 10, 20, 30$ e 50 minutos da Figura 34.

Através do software NanoScope (R) III 5.12r5, foram encontradas e analisadas as Rugosidade RMS e a Média Aritmética de cada uma das amostras, apresentadas na Tabela 18.

Tempo [minuto]	Rugosidade RMS [nm]	Média Aritmética da Rugosidade [nm]
10	21,734	17,746
20	32,675	25,805
30	71,059	60,24
50	106,44	91,101

Tabela 18 – Rugosidade RMS e Média Aritmética em função do tempo.

A partir destes resultados foram construídos os gráficos da Rugosidade RMS e da Média Aritmética pelo tempo. Além disso, verificou-se que de acordo com as condições de processo utilizada, as regressões lineares foram as que melhor se adaptaram aos resultados encontrados, demonstradas nas Figuras 36 e 37 respectivamente.

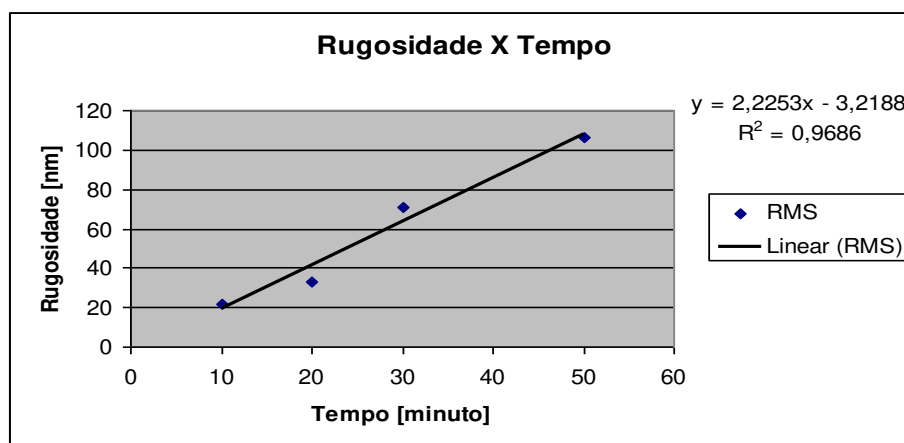


Figura 36 – Gráfico da Rugosidade RMS em função do Tempo, com a respectiva equação linear obtida.

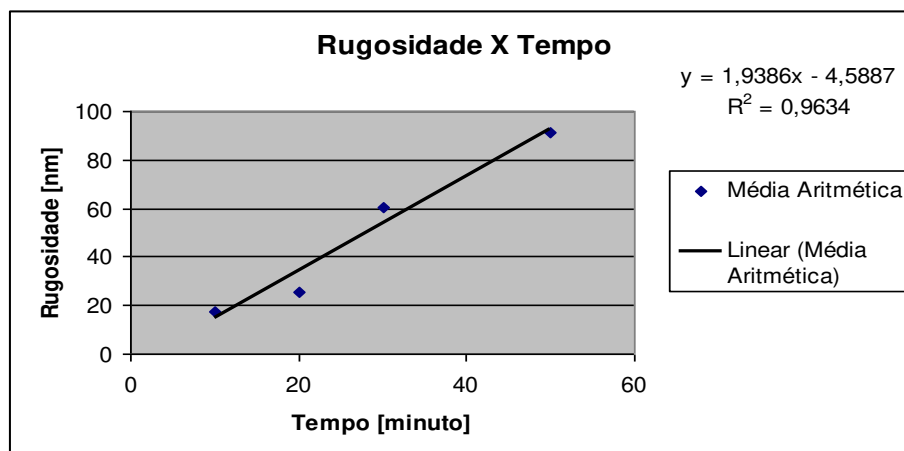


Figura 37 - Gráfico da Rugosidade Média em função do Tempo, com a respectiva equação linear obtida.

A análise da rugosidade demonstra uma relação linear com o tempo de corrosão, pode-se ver isso claramente, através das equações das retas, dos coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,96 e pela alteração substancial da morfologia das superfícies. Existem na literatura vários estudos que tentam demonstrar a relação entre rugosidade e tempo de corrosão, considerando todos os parâmetros de corrosão constantes, como por exemplo, temperatura, fluxo dos gases, pressão, tipo do reator, potência de RF, etc [29,30]. Porém os resultados encontrados são praticamente impossíveis de serem reproduzidos e comparados, pois são exclusivos de cada processo. Diante disso, o modelo frequentemente utilizado na literatura para uma investigação mais completa é o proposto por Edwards – Wilkinson [31], que está recomendado como um trabalho futuro.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Ao longo deste trabalho de mestrado, foi desenvolvido um processo de fabricação utilizando máscaras de DLC e RIE à base dos gases SF_6/O_2 , capaz de fabricar microponteiras de silício com as características geométricas e morfológicas desejadas. Além disso, outros aspectos relevantes podem ser ressaltados numa retrospectiva do trabalho elaborado. A utilização do DLC como máscara mostrou-se muito satisfatória, devido à facilidade de deposição, corrosão e pela seletividade em relação ao silício, quando submetidas à RIE. Com o RIE à base dos gases SF_6/O_2 neste processo, obteve-se um plasma com características necessárias para a construção das microponteiras altas e com pequeno cone de abertura. Durante a utilização deste plasma, também surgiu o interesse em investigar a camada residual que apareceu no topo das microponteiras e a rugosidade do substrato, uma vez que as mesmas estavam relacionadas. Em relação à camada residual, pôde-se verificar que ela estava relacionada ao mecanismo de corrosão que foi utilizado, por isso acredita-se tratar de SiO_xF_y no qual o enxofre está apenas adsorvido em toda amostra e que independe do material utilizado como máscara (DLC ou SiO_2). Além disso, o EDS mostrou-se uma eficiente técnica de microanálise para a avaliação da composição e distribuição desta camada residual. A associação entre MEV e EDS mostrou-se ainda uma poderosa ferramenta capaz de realizar análises detalhadas de superfícies, com várias vantagens em relação a outras técnicas, como por exemplo, alta resolução espacial, simplicidade na preparação das amostras, baixo danos causados nas amostras e rapidez no processamento dos dados.

Conhecendo os mecanismos que levaram a formação da camada de passivação SiO_xF_y e a corrosão anisotrópica e sabendo que ao mesmo tempo, o óxido nativo, contaminantes, resíduos e subprodutos do plasma depositados sobre o silício atuam como micromáscaras, causando o aumento da rugosidade da superfície (fenômenos conhecidos internacionalmente como “Black Silicon” ou “Micrograss”), foi possível analisar a rugosidade através da técnica de AFM e encontrar uma relação linear com o tempo de corrosão, para as condições exclusivas deste processo. Além disso, o AFM

mostrou-se também uma ferramenta extremamente precisa e versátil para análise da morfologia de superfícies com alta resolução.

5.2 Propostas de trabalhos futuros

Ao longo deste trabalho, surgiram diversos questionamentos referentes ao processo de fabricação das microponteiras de silício. Com isso alguns deles puderam ser estudados e foram apresentados, outros, porém precisariam de mais tempo e direcionamento de esforços. Alguns pontos a serem estudados seriam:

- Realizar a microanálise da camada residual com a técnica LVEDS, que se utiliza de tensões $\leq 5\text{kV}$, considerando que o feixe deve ter a energia mínima de excitação de 3214,6 eV de acordo com os elementos presentes na mesma, com o objetivo de melhorar a precisão dos resultados;
- Estudar a rugosidade utilizando o modelo proposto por Edwards – Wilkinson que é frequentemente utilizado na literatura para investigações mais complexas, com o objetivo de compreender melhor as características do reator disponível no Laboratório de Plasma;
- Repetir o processo de fabricação desenvolvido para fabricar microponteiras em silício tipo “n” e posteriormente realizar a caracterização elétrica das mesmas.

REFERÊNCIAS

- [1] M. N. Tirolli, C. L. Danieli, E. J. Carvalho, M. A. R. Alves, E. S. Braga, D. F. Takeuti, L. Cescato, Caracterização Elétrica e Simulação de Microponteiras de Silício em Arranjos de Alta Densidade, XIII InfoDisplay – VIII Seminário BrDisplay – VI Latin SID Seminar – VIII DisplayEscola, Campinas, SP, Novembro de 2006, 75-78.
- [2] Dorota Temple, Material Science and Engineering, R24 (1999) 185-239
- [3] D. F. Takeuti, M. A. R. Alves, M. N. Tirolli, C. L. Danieli, E. S. Braga, and P. H. L. Faria, Microelectronics Journal 38 (2007) 31–34.
- [4] T. Utsumi, IEEE Transactions on electron devices, Vol 38, No 10, (1991) 2276-2283.
- [5] A. Grill, Cold Plasma in Material Fabrication: From Fundamentals to Applications, New York, IEEE, 1994.
- [6] D. L. Flamm, D. M. Manos, Plasma Etching: An Introduction. Academic Press: Orlando, FL. 1989.
- [7] J. F. Mologni , Estudo e Implementação de um Processo de Fabricação de Microponteiras de Si Utilizando Plasma de Hexafluoreto de Enxofre e Oxigênio, Tese (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2004).
- [8] J. L. Mauer et all, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 333.
- [9] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, Plasma Chem. Plasma Process, 1 (1981) 317 apud A. Grill, Cold Plasma in Material Fabrication: From Fundamentals to Applications, New York, IEEE (1994) 224.
- [10] T. J. Tu, T. J. Chuang, H. F. Winters, Phys. Rev., B23 (1981) 823.

- [11] J. Mort and F. Tansen, “ Plasma Deposited Thin Films”, CRC, 1988.
- [12] N. Mutsukura, S. Inoue, and Y. Machi, “Deposition Mechanism of Hydrogenated
- [13] M. Weiler, S. Sattel, K. Juag, H. Emhardt, U. S. Veirasany, and J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2797.
- [14] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, and P. Koidl, “ RF-Plasma Deposited Amorphous Hydrogenated Hard Carbon Thin Films: Preparation, Properties, and Application”, J. Appl. Phys. 54 (8), 1983. 4590.
- [15] L. F. PORTO, Fabricação e caracterização elétrica de ponteiros de emissão de campo recobertas com filme fino DLC (DIAMOND LIKE CARBON), Tese (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2005).
- [16] W. R. Runyan, Semiconductors Measurements and Instrumentation, McGraw - Hill, (1975).
- [17] T. R. Thomas, Rough Surface, Imperial College Press, (1999).
- [18] Paul West, Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, Practice and Applications. <http://www.afmuniversity.org/>.
- [19] Digital Instruments, Veeco Metrology Group, Scanning Probe Microscopy Training Notebook, Version 3.0, Copyright 2000.
- [20] L. C. Feldman and J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North – Holland (1986).
- [21] R. Legtemberg, H. Jansen, M. Boer, and M. Elwenspoek, J. Electrochem. Soc. Vol 142, No 6, (1995), 2020-2028.
- [22] G.S.Oehrlein, K.K.Chan, et al, J.Vac.Sci.Technol.A 1989; 7:1030-1034.

- [23] H.Jansen, M.Boer, R.Legtenberg, et al, J.Micromech.Microeng. 1995; 5:115-120.
- [24] R.Legtenberg, H.Jansen, M.Boer, et al, J.Electrochem.Soc. 1995; 142:2020-2027.
- [25] K. Kanaya and S. Okayama , J. Appl Phys D, Vol 5, 1972, 43-57.
- [26] E. D. Boyes, Mikrochim, Acta138, 2002, 225-234.
- [27] P.Y.Tessier, T.Chevolleu, C.Cardinaud, et al, Nucl.Instrum.Methods.B 1999; 155:280-288.
- [28] R.Dussart, M.Bounfnichel, G.Marcos, et al, J.Micromech.Microeng. 2004; 14:190-196.
- [29] Y. P. Zhao, J. T. Drotar, G. C.Wang and T. M. Lu, Physical Review Letters, Vol 82, N 24, 4882-4885.
- [30] K.Zhu, V. Kuryatkov, J. Yun, G. Kipshidze, S. A. Nikishin and H. Temkin, Journal Applied Physics, Vol 95, N 9, 4635 – 4641.
- [31] S. G. Edwards and D. R. Wilkinson, Proc. R. Soc. London, Ser. A 381,17 (1982).