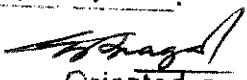


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
Faculdade de Engenharia de Campinas - FEC
Departamento de Engenharia Elétrica - DEMIC
Laboratório de Eletrônica e Dispositivos - LED

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida por Mauro Guanay Lins
e aprovada pela Comissão
Julgadora em 29.04.94.

Orientador

**"Estudo dos Processos de Corrosão por Plasma Através da
Luminescência dos Produtos Reagentes"**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
de Campinas da UNICAMP como requisito parcial para
a obtenção do título de "Mestre em Engenharia
Elétrica"

Aluno: Mauro G. Lins R.A. 916018
Engenheiro Eletricista / EFEI - 1985

Orientador: Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais João e Norma,

"...pela educação e pelo estímulo ao longo de toda a minha vida"

Ao Professor Dr. Edmundo da Silva Braga,

"...pelo grande incentivo, orientação e presteza sempre presentes"

À Selma e ao Mateus ...

Prefácio.....	01
----------------------	-----------

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Introdução.....	02
1.2 - Primeiros desenvolvimentos em remoção por plasma.....	02
1.3 - Comparações entre os métodos de corrosão úmido e seco..	04
1.4 - Diferenças básicas entre os processos de plasma iônico e ion reativo.....	05
1.5 - Tendências atuais e futuras do processo de corrosão por plasma iônico.....	06
1.6 - Objetivos deste trabalho.....	08

Capítulo 2 - Fundamentos físico-químicos sobre plasma

2.1 - Introdução.....	10
2.2 - Conceitos Gerais.....	10
2.2.1 - A interpretação cinética da pressão.....	13
2.2.2 - O caminho livre médio e a secção de choque.....	16
2.2.3 - Ionização.....	20
2.2.4 - Frequência de colisão.....	22
2.3 - Reações químicas em um ambiente de plasma.....	23
2.3.1 - Reações químicas homogêneas.....	23
2.3.2 - Reações químicas heterogêneas gás/sólido.....	26

Capítulo 3 - Parâmetros que influenciam um processo de corrosão por plasma

3.1 - Introdução.....	27
3.2 - Variáveis envolvidas com o sistema de vácuo.....	28
3.3 - Descarga elétrica em um gás e suas variáveis.....	30
3.3.1 - Conceitos.....	30
3.3.2 - Tipos de descarga elétrica.....	33
3.3.3 - Distribuição de potencial em um sistema planar.	37

Capítulo 4 - Caracterização de um processo de corrosão por plasma

4.1 - Parâmetros de corrosão.....	42
-----------------------------------	----

4.2 - Anisotropia.....	43
4.3 - Taxa de corrosão.....	45
4.4 - Seletividade.....	46
4.5 - Efeito de carga.....	48
4.6 - Uniformidade.....	48
4.7 - Textura da superfície.....	49

Capítulo 5 - Física da luminescência e espectroscopia óptica

5.1 - Introdução.....	51
5.2 - Luminescência.....	52
5.3 - Conceitos físico-químicos.....	54
5.4 - Nomenclatura utilizada em espectroscopia óptica.....	61

Capítulo 6 - Resumo sobre processos de corrosão de alumínio, dióxido de silício e fotorresiste através de plasma iônico

6.1 - Introdução.....	67
6.2 - Corrosão de alumínio.....	67
6.3 - Corrosão de fotorresiste.....	71
6.4 - Corrosão de dióxido de silício, nitreto de silício e silício.....	76

Capítulo 7 - Técnicas experimentais

7.1 - Introdução.....	77
7.2 - Sistema de corrosão por plasma iônico.....	77
7.2.1 - Sistema de distribuição de gases.....	78
7.2.2 - Sistema de vácuo.....	79
7.2.3 - Sistema elétrico de excitação por rádio-frequência (RF).....	79
7.2.4 - Câmara de reações.....	83
7.2.5 - Sistema de acoplamento e espectroscopia óptica.....	84
7.3 - Detecção de ponto final da corrosão.....	85

	Página
7.4 - Preparação das Amostras.....	86
 Capítulo 8 - Resultados e análises	
8.1 - Introdução.....	88
8.2 - Resultados e análise da luminescência emitida.....	89
8.2.1 - Durante corrosão de fotorresiste com plasma de oxigênio.....	89
8.2.1.1 - Cálculo dos parâmetros físicos para o Oxigênio.....	94
8.2.2 - Durante corrosão de alumínio com plasma de CCl ₄ /O ₂	99
8.3 - Avaliação de alguns processos de corrosão por plasma iônico.....	103
8.3.1 - Corrosão de SiO ₂	103
8.3.2 - Corrosão de alumínio.....	106
 Capítulo 9 - Conclusões e Sugestões	
9.1 - Conclusões.....	109
9.2 - Sugestões.....	111
 Referências Bibliográficas.....	 112

Prefácio

Com o advento de tecnologias de fabricação de dispositivos semicondutores, com dimensões cada vez mais reduzidas, tornaram-se necessárias novas técnicas de corrosão aplicadas à superfícies, com a finalidade de se gravar uma informação ou remover materiais específicos, mantendo-se assim um compromisso com a precisão e a repetibilidade.

Métodos antigos, através de ataque químico, apresentaram resultados muito satisfatórios, porém, à medida em que se reduzia as dimensões trabalhadas, problemas iam surgindo devido principalmente à anisotropia e seletividade. Realizaram-se então pesquisas voltadas para o plasma iônico bem como para o íon reativo, tentando-se suprir esta deficiência de processo e bons resultados foram obtidos.

Este trabalho apresenta uma análise dos processos de corrosão por plasma iônico, com noções sobre espectroscopia óptica a ele aplicada, além de alguns conceitos físico-químicos que levarão à determinação da influência de parâmetros no processo de corrosão de materiais empregados principalmente em microeletrônica. Os dados obtidos através da luminescência emitida pelas reações gasosas em um ambiente plasmático são fundamentais para se obter um processo confiável de corrosão.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Introdução

O crescimento da indústria de semicondutores sofreu significantes implementações nos últimos 20 anos utilizando-se para isto técnicas de corrosão por plasma o qual usa uma descarga luminescente para gerar espécies reativas de gases relativamente inertes. Tais espécies reativas combinam-se quimicamente com alguns materiais sólidos para formar compostos voláteis que são removidos por um sistema de bombeamento a vácuo¹.

Este capítulo apresenta um breve resumo da evolução de tais técnicas ao longo das últimas décadas e suas importantes contribuições para o desenvolvimento tecnológico, principalmente nos processos de microeletrônica e filmes finos.

1.2 - Primeiros Desenvolvimentos em Remoção por Plasma

Os primeiros experimentos realizados com descargas elétricas em ambiente gasoso foram reportados em 1796 quando quatro químicos holandeses submeteram etileno a centelhas elétricas, obtendo-se uma substância oleosa.

Somente em meados do século passado que as "descargas silenciosas" tornaram-se disponíveis (com a utilização de Ozônio) estimulando-se então uma grande quantidade de experimentos em compostos orgânicos. Com o tempo, surgiram outros tipos de descargas e especial atenção foi dada às de alta-tensão quando descobriu-se que elas poderiam ser usadas para preparar átomos de Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio². Como as técnicas de corrosão por processos químicos de via úmida ou seja, que utilizam ácidos para remoção de camadas, eram e ainda são onerosos, imprevisíveis e lentos (ver comparações no parágrafo 1.3), novas alternativas foram pesquisadas e implementadas utilizando-se métodos de corrosão a seco aplicados à remoção de resistes. Pois foi através deste propósito que Irving³ apresentou o primeiro trabalho publicado

sobre plasma que se tem notícia. Desde então, o que parecia ser um processo limpo e inerte para remoção de filmes orgânicos nas superfícies de semicondutores, tornou-se um processo de remoção altamente reativo e seletivo para fotorresistências negativas⁴.

Apesar do grande desenvolvimento industrial na área, até hoje, existe uma preocupação constante em se caracterizar os processos de plasma tanto na área industrial como científica.

O domínio da tecnologia que permitia um processo de corrosão "a seco" de materiais orgânicos e inorgânicos tornou-se mandatório para a sobrevivência das empresas de fabricação de circuitos integrados cada vez mais avançados. Não foi a tecnologia de semicondutores que se adequou aos recursos existentes mas sim estes é que foram obrigados a acompanhar a sua rápida evolução.

Dentro deste enfoque, tivemos o surgimento da tecnologia NMOS, base para a fabricação de memórias semicondutoras DRAM (Dynamic Random Access Memory) e microprocessadores que levaram à necessidade de se remover camadas de passivação de Nitreto de Silício ou mesmo filmes de Silício policristalino⁴.

Até hoje, na década de 90, ainda existe a necessidade de remoção destes materiais somados às novas demandas de aplicações mais recentes.

No início dos anos 70, o Nitreto de Silício (Si_3N_4) era usado como uma máscara de oxidação para substratos de Silício protegendo áreas ativas dos dispositivos durante o crescimento do óxido térmico. Neste caso o Nitreto de Silício era corroído por método químico "úmido".

Assim, quando surgiram os primeiros processos de fabricação de portas de Silício canal N (1972-1973), o controle destes processos de fabricação tornaram-se mais críticos devido ao aumento da demanda e diminuição das dimensões dos dispositivos. Foi então que a corrosão por plasma trouxe uma maneira relativamente simples e direta para prover a remoção de Nitreto de Silício. Estes plasmas eram formados normalmente por misturas de gases como Tetrafluoreto de Carbono (CF_4) e Oxigênio (O_2) na proporção de 8%, usados para corrosão de filmes inorgânicos.

Os processos de corrosão e de deposição por plasma começaram e mantiveram os seus desenvolvimentos em paralelo durante o período 1968-1972. Naquela época vários pesquisadores estudaram e patentearam processos para corrosão e deposição. Entre eles, o CF_4 e O_2 até hoje usados na corrosão de alguns materiais⁵.

1.3 - Comparações Entre os Métodos de Corrosão Úmido e Seco

As principais diferenças entre os métodos de corrosão via úmida (através de soluções químicas) e via seca (plasma iônico e íon reativo) serão agora discutidos.

Como ilustração usaremos a descrição do processo de Nitreto de Silício mostrado na Figura 1.1 que é uma das etapas de fabricação de um circuito integrado. Ela varia para cada tipo de fabricante porém os conceitos básicos são os mesmos.

Em termos comparativos, o número de etapas em um processo de corrosão via úmida é maior sendo a seletividade e a anisotropia durante a corrosão os parâmetros mais diferenciados nos dois processos (ver capítulo 4).

As principais vantagens do processo de corrosão por plasma iônico em relação à via úmida são:

- Execução mais simples
- Elimina as operações de limpeza e secagem necessárias após a utilização de ácidos em fotorresistes⁷.
- Redução do ciclo de fabricação e portanto melhor rendimento produtivo
- Mais econômico devido à redução dos custos dos produtos químicos utilizados
- Melhor anisotropia

As principais desvantagens quanto ao uso do processo de corrosão por plasma são:

- Geração de estados superficiais causados pelos efeitos da radiação
- Necessita de maiores cuidados com a seletividade
- Maior número de parâmetros a serem controlados
- Possibilidade de geração de defeitos no substrato devido ao

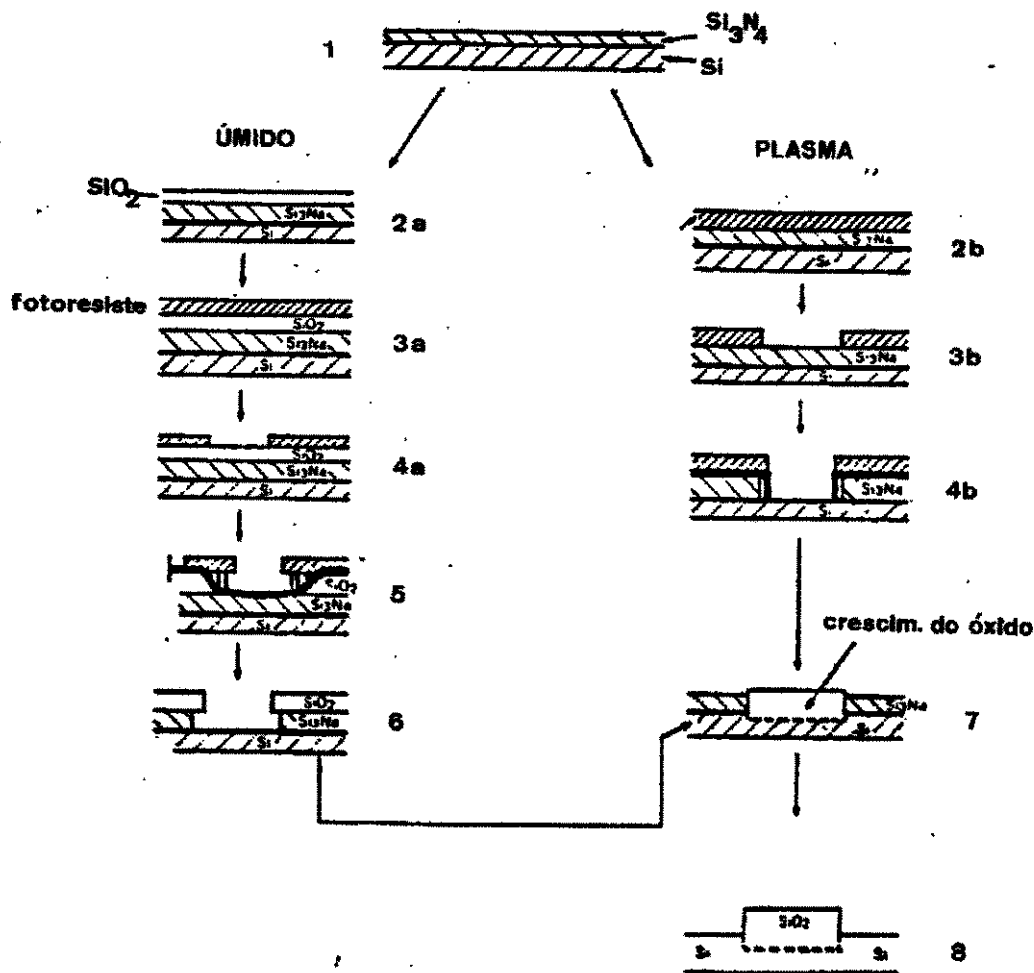


Fig. 1.1 - Ilustração comparativa entre os processos de corrosão de N_3Si_4 via úmida e por plasma[6].

1.4 - Diferenças Básicas Entre os Processos de Plasma Iônico e Íon Reativo

Basicamente os dois processos se diferem, do ponto de vista elétrico, unicamente na maneira como os eletrodos são polarizados pelas fontes de tensão D.C. (corrente contínua) e de R.F. (rádio frequência). A Figura 1.2 mostra esta diferença.

Diz-se que em um processo de Íon Reativo (RIE) existe uma polarização de eletrodo e em um processo de Plasma Iônico existe uma polarização de substrato.

Ambos os sistemas apresentam os mesmos resultados em uniformidade, repetibilidade, custo e grau de pureza do processo. O RIE é mais vantajoso quando falamos em velocidade e anisotropia. O plasma iônico por sua vez causa menos defeitos no sólido processado, tanto que é o mais indicado para dispositivos GaAs (Arseneto de Gálio) pois apresenta um menor bombardeamento de íons.

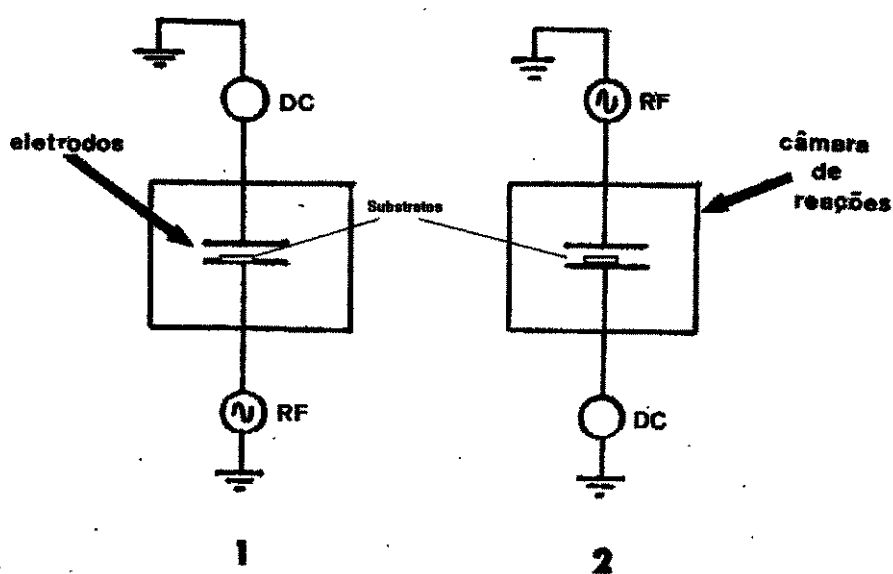


Fig. 1.2 - Ilustração comparativa entre os processos de Íon Reativo (1) e de Plasma Iônico (2).

1.5 - Tendências Atuais e Futuras do Processo de Corrosão por Plasma Iônico

A indústria microeletrônica requer um desenvolvimento altamente dinâmico, buscando cada vez mais maiores integrações de centena de milhares de componentes em circuitos com geometrias atualmente abaixo de 0.5 microns.

Para se atingir resoluções desta grandeza, as técnicas de

deposição e corrosão por plasma tem tido uma importante contribuição aliadas à outros processos avançados de imagem como litografia de raio-x, "electron-beam", etc 5.

Além disso, o grande desafio que novos materiais aplicados à esta indústria nos traz, estimula novas pesquisas e desenvolvimentos em processos de plasma.

Atualmente os materiais mais aplicados em microeletrônica que são processados por plasma iônico e íon reativo são os seguintes:

- Silício (Si)
- Dióxido de Silício (SiO_2)
- Nitreto de Silício (Si_3N_4)
- Alumínio (Al)
- Ligas de Alumínio/Silício/Cobre (Al-Si-Cu)
- Ligas de Titânio/Tungstênio (Ti-W)
- Ligas Titânio/Nitreto de Tungstênio (Ti-TiN)
- Polímeros
- Molibdênio (Mo)

Um dos problemas a ser considerado no desenvolvimento e uso de sistemas de corrosão a seco é a temperatura interna da câmara de reações. Sabe-se que esta deve ser inferior a 125 graus centígrados principalmente devido à não degradação dos resistes⁸.

Outro fator crítico em um processo de corrosão durante a fabricação de componentes VLSI (Very Large Scale of Integration) é a prevenção contra resíduos que podem alterar as características dos circuitos que agem como máscaras microscópicas nas superfícies dos dispositivos.

Estes resíduos podem se originar de impurezas do filme inicial à corrosão ou então de impurezas oriundas da própria superfície interna da câmara de reações ou dos eletrodos.

De uma maneira geral, as próximas gerações de circuitos integrados necessitarão cada vez mais de seletividade e de direcionalidade nos equipamentos de corrosão por plasma.

Em relação à taxa de corrosão, esta pode também ser tão crítica à medida que os dispositivos vão se tornando cada vez menores e as lâminas aumentam suas dimensões.

Atualmente, as previsões dos cientistas quanto ao futuro do

processo de corrosão a seco está voltado principalmente para o domínio da corrosão por íon reativo (RIE) capaz de apresentar boa qualidade em seus resultados de corrosão vertical necessária para gerações de circuitos integrados com dimensões cada vez mais reduzidas.

Outras técnicas emergentes podem ser citadas⁹:

- Corrosão por feixe de íons reativos (RIBE)
- Corrosão por confinamento magnético de íons reativos (MRIE)
- Corrosão em alta pressão
- Corrosão por feixe de íons (IBE)
- Corrosão química assistida por fóton (PACE) e outros

Algumas técnicas tem sido desenvolvidas para corrosão de filmes via seca utilizando-se processos químicos assistidos por laser. Elas baseiam-se em mecanismos que utilizam a interação da luz de laser na superfície do sólido, adsorção de espécies na superfície e processos moleculares na fase gasosa. O segredo está na escolha do comprimento de onda laser que melhor seja adsorvido nas camadas a serem corroídas do substrato. Com pulsos muito curtos de laser é possível se remover tais camadas por um processo de evaporação induzidas¹⁰.

Ainda sobre processos de corrosão por plasma, a indústria atualmente tem procurado desenvolver sistemas de automação capazes de extrair maiores recursos dos mesmos. Lam¹¹ explica algumas técnicas de automação já implementadas pelos fabricantes como por exemplo os sistemas de espaçamento (ou distanciamento) automático de eletrodos em sistemas planares ou a utilização de programas capazes de controlar com precisão vários processos previamente definidos, melhorando-se assim o performance dos reatores principalmente durante a corrosão de componentes VLSI's.

1.6 - Objetivos Deste Trabalho

Todos os experimentos aqui relatados foram realizados no Laboratório de Eletrônica e Dispositivos/DEMIC da UNICAMP visando:

- Estudar a relação entre a intensidade da luminescência emitida

pelos produtos reagentes e os parâmetros de potência elétrica e de pressão da câmara de reações durante um processo de corrosão de Alumínio (Al) e fotorresiste, através de um sistema de plasma iônico de Oxigênio (O_2) e Tetracloreto de Carbono ($CCl_4/80\%$) + Oxigênio ($O_2/20\%$).

- Avaliar os processos de corrosão de Dióxido de Silício(SiO_2) e Alumínio (Al) levando-se em consideração os parâmetros de caracterização como anisotropia, textura, seletividade, etc.
- Comparar os resultados teóricos e os experimentais referentes aos diversos processos de luminescência estudados.

A utilização da luminescência neste trabalho deveu-se principalmente à riqueza de informações nela existentes e à vantagem do processo de espectroscopia óptica ser um dos mais precisos e fáceis de serem implantados e utilizados em laboratório.

Desta forma, os métodos aqui utilizados podem ser facilmente repetidos em equipamentos onde o requisito mínimo é, além do sistema de espectroscopia, apenas uma janela colocada na câmara de reações a fim de permitir a passagem das emissões.

Capítulo 2 - Fundamentos Físico-Químicos Sobre Plasma

2.1 - Introdução

O estudo da física de plasmas tem a sua base no comportamento e na interação das partículas confinadas em seu volume. Devido a isto, o comportamento elétrico das cargas e a teoria dos gases envolvidos nos trazem alguma compreensão dos fenômenos ali existentes.

Considerado o quarto estado da matéria, o plasma (do grego, "algo modelado") encontra-se em abundância no universo, em proporções muito maiores que os demais estados.

Normalmente ocorrem plasmas em meios gasosos, porém, também é observado em sólidos e líquidos.

Sua característica fundamental é ser um ambiente repleto de elétrons, íons, átomos e moléculas excitadas a partir de intensos campos eletromagnéticos.

Outra característica importante dos plasmas é a luminescência. Devido a este alto grau de ionização, fótons são liberados e absorvidos durante o processo de excitação. No caso dos meios gasosos, cada elemento químico tem uma faixa de comprimentos de onda característicos e portanto, uma emissão luminosa diferente para cada um deles.

Na natureza, existem inúmeros fenômenos como relâmpagos, auroras, chamas, entre outros, que podemos caracterizar como plasma. Ele também pode surgir de maneira artificial como é o caso das "descargas elétricas luminosas" e reações "termo-nucleares".

2.2 - Conceitos Gerais

Um ambiente de plasma é aquele em que ocorrem reações químicas em meios parcial ou integralmente ionizados e que:

- Sejam compostos por íons, elétrons, espécies neutras e radicais livres
- As concentrações de portadores de cargas positivas e negativas

sejam aproximadamente iguais (quasi-neutralidade de cargas):

$$(2.1) \quad \Sigma n_+ \cong \Sigma n_-$$

Este critério é satisfeito quando qualquer dimensão do volume de um gás energizado for significativamente maior que o comprimento de Debye λ_D , ou seja :

$$(2.2) \quad l_{\text{gas}} \gg \lambda_D$$

onde :

$$(2.3) \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2}}$$

sendo :

ϵ_0 : Permissividade no vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$)

k : Constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K)

T_e : Temperatura do elétron (K)

n : Densidade de elétrons (cm^{-3})

e : Carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

O comprimento de Debye na verdade, expressa a distância acima da qual a quasi-neutralidade deixa de existir².

O plasma pode ser produzido por :

- temperaturas muito altas
- forte campo elétrico
- forte campo magnético

A ionização de um gás (através de uma descarga elétrica por exemplo) faz com que os elétrons livres e íons ganhem energia produzida pelo campo elétrico, que é transferida para as moléculas gasosas neutras através das colisões, gerando-se então uma variedade de novas espécies, a saber: átomos, radicais livres, íons e metaestáveis.

Todos eles são quimicamente ativos e portanto podem atuar na

formação de novos compostos estáveis.

Como os íons possuem uma massa muito maior que a do elétron e também um caminho livre médio menor, existe uma transferência de energia cinética muito mais eficaz através de colisões inelásticas com as moléculas do gás. A fração de energia do elétron perdida nestas colisões elásticas é aproximadamente igual à razão entre a massa do elétron e o dobro da massa da molécula².

Como exemplos de ambientes plasmáticos podemos citar :

- espaço interestelar
- espaço intergaláctico
- coroa solar
- ionosfera
- chamas
- reações termo-nucleares
- descargas elétricas luminosas, etc...

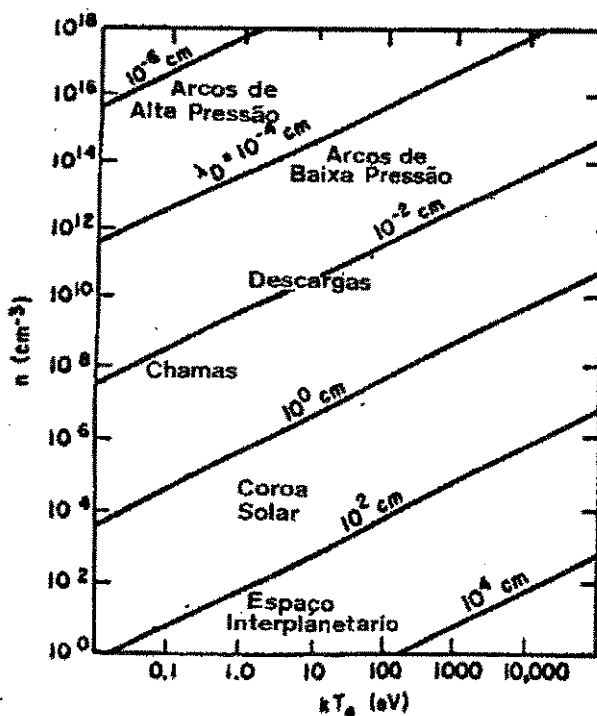


Fig. 2.1 - Plasmas típicos existentes, caracterizados pela energia de elétron, densidade e λ_D [2].

A Figura 2.1 mostra a caracterização de plasmas em função de suas energias , densidades eletrônicas e do comprimento de Debye.

Podemos ainda classificar os ambientes de plasma como :

- Plasmas Frios:

- São aqueles em que não existe equilíbrio termodinâmico, ou seja, as temperaturas dos elétrons, íons e partículas neutras são diferentes.

- Plasmas Quentes:

- São aqueles em que existe equilíbrio termodinâmico ($T_e \cong T_{gas}$).

Outro importante parâmetro é o Grau de Ionização que é a relação entre a concentração de íons (N_i) e a concentração total (N_t) de átomos no ambiente plasmático, ou seja :

$$(2.4) \quad \alpha_i = \frac{N_i}{N_t}$$

Vale lembrar que os plasmas artificiais de maior interesse para processos industriais e científicos são aqueles que envolvem descargas elétricas luminosas e são caracterizados como plasmas frios tendo as seguintes principais características:

- A energia dos elétrons : 1 a 10 eV
- A densidade de elétrons : 10^9 a 10^{12} cm^{-3}
- A relação T_e/T_g : 10 a 100
- Pressão no ambiente : 10^{-4} a 10 Torr
- Grau de ionização : 0.1 a 1%
- A relação energia do íon/energia do elétron : 0.001 a 0.1

2.2.1 - A Interpretação Cinética da Pressão

Devemos a J.C.Maxwell e L.Boltzmann grande parte da teoria cinética dos gases. Algumas simplificações devem ser consideradas quando analisamos um gás no interior de uma câmara. Devemos considerar por exemplo, que as moléculas e átomos que o compõem

possuem uma massa m e estão em um contínuo movimento caótico em várias velocidades e em todas as direções. Devemos também considerar que elas obedecem às leis da mecânica clássica onde o grau de aproximação existente entre elas afeta os seus movimentos (colisões elásticas); a distância média entre as moléculas é muito maior que os seus diâmetros e finalmente, o caminho descrito por uma molécula entre duas colisões sucessivas é assumido uma linha reta¹².

Considerando-se que a energia cinética de cada elétron vale:

$$(2.5) \quad E_{ce} = \frac{1}{2} m_e |v_e|^2 + \frac{1}{2} m_e |V_e|^2$$

onde,

E_{ce} : Energia cinética de cada elétron

v_e : Representação vetorial da velocidade aleatória dos elétrons

V_e : Representação vetorial da velocidade de translação da nuvem eletrônica

Em um sistema em que a distribuição de velocidade é uma distribuição de Maxwell-Boltzmann², a energia cinética aleatória pode ser relacionada com a temperatura do elétron por:

$$(2.6) \quad \overline{E_c} = \frac{1}{2} m_e |v_e|^2 = \frac{3}{2} k T_e$$

Ou ainda,

$$(2.7) \quad |v_e| = \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}}$$

Entretanto, na condição de equilíbrio termodinâmico, o gás

que pode conter íons, elétrons e outros átomos ou moléculas à mesma temperatura, tem uma energia cinética média¹² para cada partícula igual a:

$$(2.8) \quad \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{3}{2} k T$$

onde m , m_e e m_i representam as massas de cada molécula, elétron e íon respectivamente, sendo v , v_e e v_i as suas velocidades efetivas.

Na verdade, em um plasma frio não existe equilíbrio termodinâmico mas para a simplificação do modelo, dependendo do tipo de análise a ser feita, adota-se a expressão (2.8) como válida.

Supondo-se que a câmara contenha N' moléculas de massa m , cada uma com uma energia cinética média igual a $\frac{1}{2} m v^2$ conclui-se que:

$$(2.9) \quad PV = n(2/3 N_0) (1/2 m v^2)$$

$$(2.10) \quad N = N'/V = N_0 P/RT$$

N_0 : número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol)

N : densidade do gás

T : temperatura média do gás

R : constante universal dos gases (8314 J/K)

P : pressão interna da câmara

V : volume da câmara

n : número de kilomoles do gás (N'/N_0)

Assim teremos que:

$$(2.11) \quad P = NkT$$

Maiores detalhes poderão ser vistos no Capítulo 1 da referência [12].

2.2.2 - O Caminho Livre Médio e a Secção de Choque

Define-se caminho livre médio como sendo a distância que uma partícula atravessa entre duas colisões sucessivas. Para se determinar o seu valor médio (λ_m) deveremos assumir que o gás tenha moléculas de raio r_1 lentas ou quase estáticas e que colidam com partículas de raio r_2 dentro da câmara. Estas partículas devem ser consideradas esferas sólidas e a colisão só ocorre quando a distância entre os centros das partículas ou moléculas forem menores que $(r_1 + r_2)$ e as colisões serem governadas pelas leis da Mecânica Clássica.

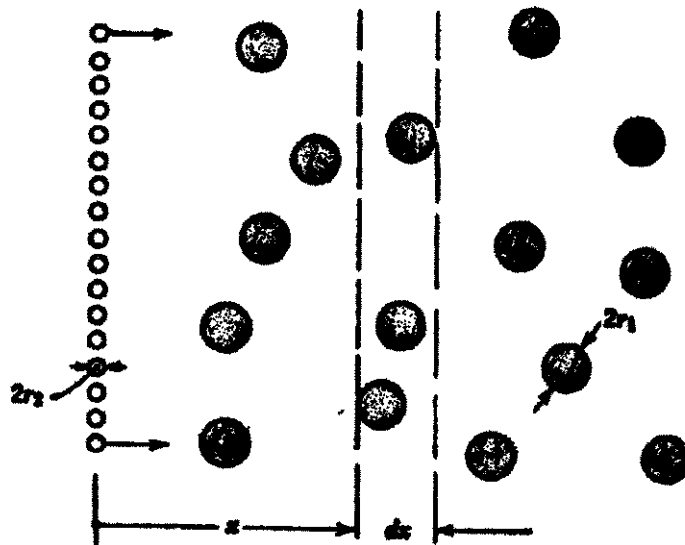


Fig. 2.2 - Diagrama esquemático ilustrando as moléculas de gás de raio r_1 sujeitas a um feixe paralelo incidente de partículas de raio r_2 [12].

Da Figura 2.2 podemos dizer que o caminho livre médio (λ_m) é o número total de partículas incidentes por unidade de área por segundo em $x=0$ (n_0) e estão relacionados da seguinte maneira:

$$(2.12) \quad \lambda_m n_0 = \int_0^{n_0} x dx$$

Integrando-se a expressão (2.12) e fazendo-se as devidas substituições teremos:

$$(2.13) \quad \lambda_m = \frac{1}{\pi(r_1 + r_2)^2 N}$$

onde,

r_1 : Raio da molécula

r_2 : Raio da partícula incidente

N : Densidade molecular do gás

Portanto o caminho livre médio depende da concentração de partículas, de átomos, de moléculas e da densidade do gás. Se as partículas incidentes forem também moléculas (ou íons) do mesmo gás, então:

$$(2.14) \quad r_1 = r_2 = r \Rightarrow \lambda_m = \frac{1}{\pi r_1^2 N}$$

Se as partículas incidentes forem elétrons cujos raios são muito menores que qualquer molécula, então:

$$(2.15) \quad r_1 \gg r_2 \Rightarrow \lambda_m = \frac{1}{\pi r_1^2 N}$$

Podemos também rescrever a equação (2.13) da seguinte maneira:

$$(2.16) \quad \lambda_m = \frac{1}{\sigma N}$$

onde σN representa o número de colisões por unidade de comprimento

e σ significa a secção efetiva de choque entre r_1 e r_2 . Normalmente a secção de choque é medida em Angstrons ao quadrado ($\text{\AA}^2$).

O valor de N para 0°C e pressão igual a 1 Torr é 3.52×10^{22} moléculas/ m^3 .

Vale ilustrar que se em uma unidade de distância (u.d) o elétron fizer 5 colisões então o seu caminho livre médio será $1/5$ u.d. e o $\sigma N = 5$ (u.d.) $^{-1}$.

Na Figura 2.2 podemos ainda observar que o número de partículas de densidade n (elétrons por exemplo) em colisão por unidade de área por segundo a uma distância dx é dado por:

$$(2.17) \quad \frac{dn}{dt} = - \pi n v N (r_1 + r_2)^2$$

onde n e N são as concentrações das duas partículas que se colidem e v representa a velocidade relativa média. Integrando-se ambos os lados teremos:

$$(2.18) \quad n = n_0 e^{-N\sigma x} \quad [\text{partículas/unid. de área}]$$

onde n_0 representa a densidade de partículas incidentes em $x=0$ e a expressão (2.18) nos indica um decréscimo exponencial de n com a distância x . Se considerarmos tais partículas incidentes como sendo elétrons e multiplicando-se ambos os lados por sua carga e por sua velocidade teremos então a densidade de corrente i .

$$(2.19) \quad i = i_0 e^{-N\sigma x} \quad [\text{A/m}^2]$$

Através da leis de Distribuição de Boltzmann, entre dois pontos 1 e 2 com forças uniformes aplicadas na mesma direção x (Figura 2.3), podemos dizer que:

$$(2.20) \quad N_1 = N_2 e^{-[(e/kT)(v_1 - v_2)]}$$

ou ainda que:

$$(2.21) \quad n^+ = n_p (1 - eV/kT)$$

$$(2.22) \quad n_e = n_p (1 + eV/kT)$$

onde,

n^+ : concentração de íons positivos

n_e : concentração de elétrons

n_p : concentração de partículas carregadas no plasma

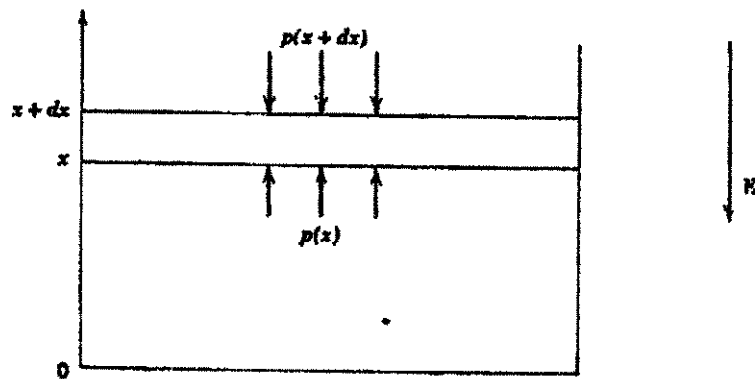


Fig. 2.3 - Diagrama esquemático mostrando um gás com partículas carregadas sob o efeito de um campo elétrico E uniforme na direção x [12]

Quanto ao caminho livre médio de um gás $\lambda_{m(Gás)}$ vale dizer que:

$$(2.23) \quad \lambda_{m(Gás)} = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi r_1^2 N}$$

Ou ainda que:

$$(2.24) \quad \lambda_{m(e)} = 5.66 \lambda_{m(Gás)}$$

onde $\lambda_{m(e)}$ corresponde ao caminho livre médio de um elétron e $\lambda_{m(Gás)}$ equivale ao caminho livre médio de um gás qualquer.

Uma outra forma de relacionar o caminho livre médio com outros parâmetros conhecendo-se uma condição de referência (λ_0 , p_0 e T_0) é a seguinte:

$$(2.25) \quad \lambda_{m(p,T)} = \lambda_0 p_0 T / p T_0$$

2.2.3 - Ionização

Entende-se por ionização o processo de liberação de um elétron de uma partícula de gás com a produção simultânea de um íon ou através de um aumento da carga iônica¹².

Como um ambiente de plasma é uma mistura de cargas neutras e partículas carregadas, um processo de ionização deve ser conhecido para se avaliar a sua condutividade e então se determinar a sua estabilidade em vista da perda dos portadores.

Basicamente, existem dois processos principais que levam à ionização em um plasma. São eles:

- colisão entre elétrons
- radiação absorvida (fotoionização)

Os gases eletronegativos (como o Oxigênio) são deficientes em sua órbita mais externa e portanto tem maior facilidade na captura de elétrons formando íons negativos. Estes são importantes em alguns tipos de descarga como é o caso do "efeito corona".

Durante uma colisão entre partículas há uma troca de energia cinética. Parte desta, após o impacto, é transformada em energia potencial de uma das partículas do sistema. Uma colisão pode ser elástica (quando muda-se apenas a trajetória das partículas sem afetar suas energias) ou inelástica (quando uma das partículas, seja um átomo ou uma molécula, torna-se excitada ou ionizada). As leis aplicadas neste estudo são as da conservação de energia e de momento, conhecendo-se as condições anteriores à colisão.

Considerando-se duas partículas de massas M e m colidindo-se na mesma direção conforme a Figura 2.4, pode-se determinar a máxima

energia potencial convertida:

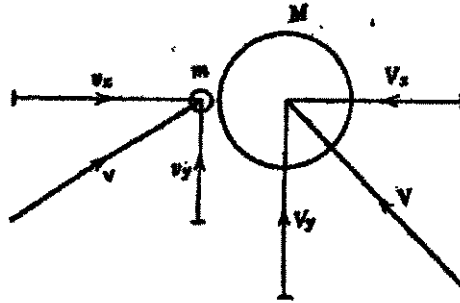


Fig. 2.4 - As velocidades de duas partículas antes da colisão [12].

$$(2.26) \quad W_{p(max)} = [M m v^2/2] (M + m)$$

Considerações:

- Se uma partícula que se aproxima for um elétron teremos $m \ll M$ e $W_{p(max)} \cong mv^2/2$
- O elétron perderá toda a sua energia cinética para o átomo (quase toda a energia cinética será convertida em energia potencial)
- Um átomo pode absorver somente certas quantidades discretas de energia
- Se W_p for menor que a primeira energia de excitação, a colisão permanecerá elástica

Portanto para que ocorra ionização, o elétron ou a partícula que se aproxima deve ter uma energia cinética igual ou maior que a energia de ionização do átomo neutro com o qual está colidindo. Assim,

$$(2.27) \quad W_i \geq \frac{mv^2}{2}$$

onde W_i é a energia de ionização do átomo. Se uma partícula produz σN colisões por unidade de distância, algumas serão elásticas, outras levarão à excitação e finalmente uma outra parte levará à ionização as partículas que sofrerem o impacto¹². Assim,

$$(2.28) \quad \sigma N = (\sigma_e + \sigma_{ex} + \sigma_i)N$$

Desta forma poderemos definir também a eficiência da ionização (η_{ion}) como sendo:

$$(2.29) \quad \eta_{ion} = \sigma_{ion} N$$

onde η_{ion} depende da pressão e da temperatura.

2.2.4 - Frequência de Colisão

Define-se frequência de colisão ν_m como sendo o número médio de colisões entre partículas que ocorrem em cada segundo e está diretamente relacionada com a transferência de momento. Matematicamente ela vale:

$$(2.30) \quad \nu_m = v_m / \lambda_m$$

onde,

v_m : valor aritmético médio da velocidade molecular aleatória
 λ_m : caminho livre médio

A importância da frequência de colisão é enfatizada em estudos de campos elétricos alternados e durante processos de ionização por microondas.

Em um ambiente de plasma, a frequência de colisão total é igual ao somatório de todas as demais frequências. Assim sendo,

$$(2.31) \quad \nu_{total} = \nu_{ex} + \nu_{ion} + \nu_{elétron} + \nu_{átomo} + \dots$$

2.3 - Reações Químicas em um Ambiente de Plasma

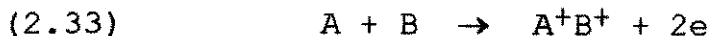
Durante um processo de plasma iônico são inúmeras as reações químicas que nele podem ocorrer. Estas tem sido observadas principalmente pelos avanços tecnológicos em espectroscopia de emissão.

As reações podem ocorrer devido à colisões entre elétrons e moléculas, íons e moléculas, íons e íons e elétrons e íons² porém a de maior interesse no estudo de plasma são aquelas que produzem mais partículas carregadas e que são amplamente utilizadas nos dois principais tipos de reações químicas existentes em um processo de corrosão por plasma - as homogêneas na fase gasosa e heterogêneas na interface gás/sólido¹³.

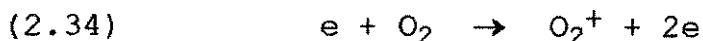
2.3.1 - Reações Químicas Homogêneas

Os principais mecanismos envolvidos nas reações químicas homogêneas na fase gasosa em presença de uma descarga elétrica são relacionados a seguir através dos átomos **A** e **B** e o elétron **e** :

1) Ionização



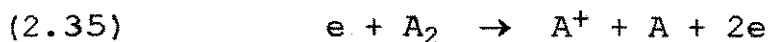
Estes processos ocorrem quando as energias cinéticas do elétron (2.32) ou de uma partícula neutra (2.33) são maiores que a energia de ionização W_i das espécies neutras. Como exemplo podemos citar o seguinte processo do Oxigênio:



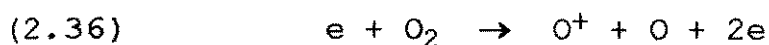
Neste caso a secção de choque máxima calculada² é igual a $2.72 \times$

$10^{-16} \text{ [cm}^2\text{]}.$

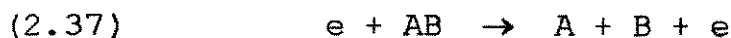
2) Ionização Dissociativa



Em uma descarga elétrica em Oxigênio a secção de choque estimada² vale $1.0 \times 10^{-16} \text{ [cm}^2\text{]}$ e a reação é a seguinte:



3) Dissociação



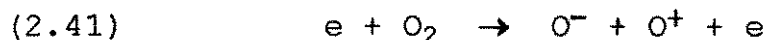
Caracteriza-se pela produção de novas espécies químicas através da quebra da estrutura molecular¹⁴. Para o Oxigênio a maior secção de choque² neste caso vale $2.25 \times 10^{-18} \text{ [cm}^2\text{]}$ e a reação é a seguinte:



4) Captura Dissociativa



Como exemplo, podemos citar as seguintes reações para o Oxigênio:

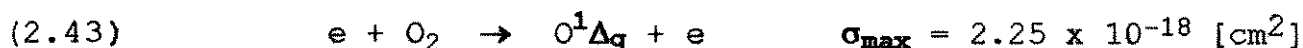


5) Transição Inelástica Metaestável



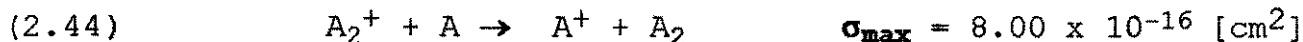
Em alguns átomos há níveis de energia nos quais ao elétron não é

permitido retornar a um estado energético inferior sem que viole as regras de seleção de transições eletrônicas. Como exemplos podemos citar a transição $2^1S \rightarrow 1^1S$ do Hélio onde 2^1S é chamado de estado metaestável porque ele não tem caminho direto para o estado fundamental. Isto provoca um tempo de vida para os metaestáveis muito maior que os estados excitados normais (10^{-3} a $10^{-8}s$). Estes estados desempenham um papel muito importante no processo de ionização dos gases em um plasma¹² por ajudarem a manter o processo de auto-sustentação da descarga elétrica. Para o Oxigênio também pode existir uma transição metaestável² como segue:



O símbolo ($^1\Delta_g$) é um termo espectroscópico que indica um estado energético de uma molécula (ver capítulo 5).

6) Transferência de Cargas



7) Recombinação Elétron-Íon



8) Recombinação Íon-Íon



9) Recombinação Atômica



10) Ionização Penning



2.3.2 - Reações Químicas Heterogêneas Gás/Sólido

Após a geração de espécies quimicamente reativas, um processo de corrosão por plasma iônico apresenta na interface gás/sólido os três processos básicos de interação química na superfície de um sólido: adsorção, formação de produtos através de reação química e dissorção de produtos¹.

Tais processos necessitam de uma energia adicional ao sistema para que ocorram, sendo esta energia fornecida pelas radiações provenientes das reações homogêneas descritas anteriormente e também pelo bombardeamento de íons ocorridos dentro da câmara de reações.

A adsorção de uma espécie gasosa na superfície de um sólido ocorre através de duas maneiras¹³ :

- Adesão fraca da molécula à superfície
- Fortalecimento da ligação da molécula adsorvida com a superfície do sólido através do fornecimento de uma energia de ativação

Capítulo 3 - Parâmetros que Influenciam um Processo de Corrosão por Plasma

3.1 - Introdução

Um dos maiores obstáculos à implementação de um processo de corrosão por plasma iônico é o grande número e complexidade de parâmetros nele envolvidos.

As variáveis mais elementares em um sistema de plasma que influenciam um processo de corrosão são¹⁶:

- Concentração de elétrons (n_e)
- Concentração de moléculas do gás reativo (N)
- Função Distribuição de Energia do elétron [$f(E)$]
- Tempo residente de cada molécula dentro da câmara (τ)

Estes parâmetros são afetados por:

- Natureza do gás e da descarga luminosa
- Potência de excitação
- Frequência de excitação
- Taxa de fluxo do gás reativo (pressão interna)
- fatores geométricos e tipos de materiais do reator (câmara e eletrodos)
- Velocidade de bombeamento

Em paralelo a isto, existe um processo de interação plasma/superfície da amostra (adsorção) que por sua vez é afetado por:

- Características geométricas da superfície da amostra
- Temperatura da superfície
- Potencial da superfície
- Natureza da superfície

Outros fatores como limpeza da câmara de reações, construção e natureza do reator, distância inter-eletródica, efeito da umidade presente no interior da câmara, qualidade do circuito de RF (Rádio-

Frequência) também afetam o desempenho do processo de corrosão.

A seguir serão discutidos estes parâmetros de maneira a demonstrar como eles são associados com a descarga de um gás e como são relacionados entre si.

3.2 - Variáveis Envolvidas com o Sistema de Vácuo

Considere a Figura 3.1. Nela estão indicadas as principais variáveis deste sistema, a saber:

- Pressão interna da câmara (P)
- Taxa de fluxo de gás dentro da câmara (Q)
- Velocidade efetiva de bombeamento da câmara (S)
- Tempo residente médio para cada molécula dentro da câmara (τ)
- Volume da câmara de reações (V)

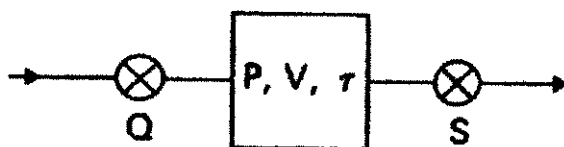


Fig. 3.1 - Diagrama de sistema de vácuo para um processo de plasma [16].

Estas variáveis se relacionam entre si da seguinte maneira:

$$(3.1) \quad Q = S \cdot P$$

$$(3.2) \quad \tau = \frac{V}{S}$$

Entende-se por tempo residente (τ) o tempo no qual as espécies de plasma ficam dentro da câmara antes de serem bombeadas para fora (normalmente variam de 0.5 a 50 segundos).

Analisando-se as equações 3.1 e 3.2 podemos deduzir que a pressão na câmara de reações pode ser ajustada de duas maneiras:

- 1) Mantendo-se Q constante e variando-se S (e portanto τ)
- 2) Mantendo-se S constante e variando-se Q . Desta forma a relação Q/P também se torna constante

Os dois métodos são úteis porém aquele em que a taxa de fluxo de gás (Q) se mantiver constante pode ser favorável devido ao consumo do gás também ser constante. Quando a velocidade de bombeamento (S) for mantida constante, principalmente a fluxos muito baixos, a corrosão pode consumir a maior parte do gás e portanto o gás dominante no sistema será apenas o produto da corrosão e não aquele reativo, diminuindo-se as reações de dissociação e recombinação¹⁶.

Outro importante fator é a dependência da taxa de corrosão pela pressão interna da câmara que pode variar dependendo de qual procedimento venha a ser seguido. O melhor método para se operar e controlar um sistema de vácuo como este é fixar uma taxa de fluxo de gás e manter a pressão constante (ajustando-se apenas a velocidade de bombeamento (S) além de um controlador automático de pressão). A instrumentação adequada a este processo (Figura 3.1) consiste de um medidor de fluxo de gás (Q), um transdutor de pressão interna da câmara (P) e uma válvula de vazão para se controlar Q .

A dependência da taxa de fluxo de gás em relação à taxa de corrosão de um material específico varia de um reator para outro. Entretanto, abaixo de uma taxa de fluxo crítica há um inadequado fornecimento de espécies reagentes para a corrosão do material o que significa que um pequeno aumento no fluxo pode rapidamente aumentar a taxa de corrosão como é mostrado na Figura 3.2.

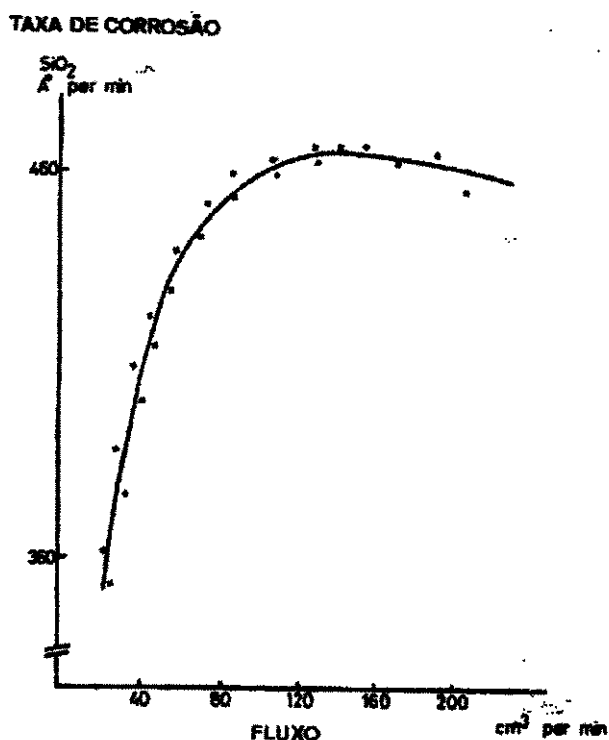


Fig. 3.2 - Taxa de corrosão de SiO_2 versus taxa de fluxo de CF_4 ; 100 Watts, 0.5 Torr [6].

Observa-se também que a taxa de bombeamento relaciona-se com a geometria do sistema e com a pressão e em muitos processos o tempo residente (τ) não será alcançado por nenhuma espécie ativa porque ela estará reagindo e sendo consumida e assim produzindo outros produtos ⁶.

3.3 - Descarga Elétrica em um Gás e suas Variáveis

3.3.1 - Conceitos

Denomina-se descarga elétrica em um ambiente gasoso como sendo a corrente elétrica nele atravessada devido à aplicação de uma diferença de potencial contínua ou alternada entre os dois eletrodos.

Este gás, normalmente um dielétrico quando neutro, atua como condutor se a intensidade do campo elétrico for suficiente para

ionizar o gás, gerando partículas carregadas tais como elétrons, íons e outras espécies químicas ativas.

Sob o efeito de um campo elétrico, o caminho descrito por uma partícula carregada entre duas sucessivas colisões é uma função parabólica¹² sendo o movimento de deriva destas cargas a corrente elétrica cuja densidade (j) é dada por:

$$(3.3) \quad j = e (n^+ v^+ + n^- v^-) \quad [A/m^2]$$

onde,

n^+ e n^- : são as densidades de partículas positivas e negativas

v^+ e v^- : são as velocidades de deriva das partículas positivas e negativas medidas na direção do campo elétrico

e : Carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

A aceleração de cada partícula é dada por:

$$(3.4) \quad \frac{dv}{dt} = eE/m$$

Sendo m a massa desta partícula e E a intensidade do campo elétrico.

A mobilidade das cargas vale:

$$(3.5) \quad K = v/E \quad [m^2/Vs]$$

Sendo v a velocidade de deriva da partícula na direção do campo elétrico de intensidade E .

A energia E_c ganha entre duas colisões sucessivas é dada por:

$$(3.6) \quad E_C = eEK T / \sigma p$$

Onde :

E : Intensidade do campo elétrico aplicado
 K : Constante de Boltzmann
 T : Temperatura do gás
 p : Pressão
 σ : Secção de choque da colisão íon-molécula
 e : Carga do elétron

A intensidade do campo elétrico por si só não é decisiva e sim a relação E/p que é avaliada conforme o seu grau de ionização, excitação dos átomos e oscilação das moléculas¹² de acordo com a expressão abaixo.

$$(3.7) \quad E/p_{\text{(menor)}} \ll 6 \text{ [V/m.Torr]} \ll E/p_{\text{(maior)}}$$

$$(3.8) \quad E/P \ll \sigma/e$$

O valor 6 [V/m-torr] é determinado a partir da expressão (3.8) assumindo-se uma secção de choque na ordem de 10^{-18} [cm²]. Se for verdadeira a expressão (3.8) teremos um baixo campo elétrico que ocorre sempre que a energia ganha durante duas sucessivas colisões for muito menor que a energia térmica mais frequente (kT).

O coeficiente de difusão (D) por sua vez, representa a constante de proporcionalidade entre a taxa de fluxo das partículas ou moléculas de um gás em um volume V e o gradiente de concentração das mesmas¹².

Assim, em um ambiente gasoso o coeficiente de difusão vale:

$$(3.9) \quad D = \lambda_m v_m / 3$$

Onde :

λ_m : caminho livre médio
 v_m : velocidade média dos átomos

Uma relação aproximada entre o coeficiente de difusão e a mobilidade entre partículas de mesma massa é dada pela expressão (3.10). Considera-se assim que todas as partículas também tenham a mesma velocidade média de distribuição maxwelliana e o mesmo caminho livre médio.

$$(3.10) \quad D/k = 0.725 \, kT/e$$

Segundo Nasser¹² o valor de D/k é mais preciso que qualquer valor de D ou k separadamente.

A relação foi medida pela primeira vez por Townsend que introduziu a relação entre as energias médias de agitação dos elétrons e a energia molecular média, conhecida como fator de Townsend (η) e que vale:

$$(3.11) \quad D/k_e = \eta kT/e$$

Onde :

k_e : mobilidade do elétron

A relação D/k_e é conhecida como energia média ou característica e sua dimensão é Volt [V].

3.3.2 - Tipos de Descarga Elétrica

Consideremos agora o circuito elétrico mostrado na Figura 3.3 onde temos uma fonte de tensão DC ajustável aplicada a dois eletrodos em paralelo (ânodo e catôdo) e imersos em um ambiente gasoso definido.

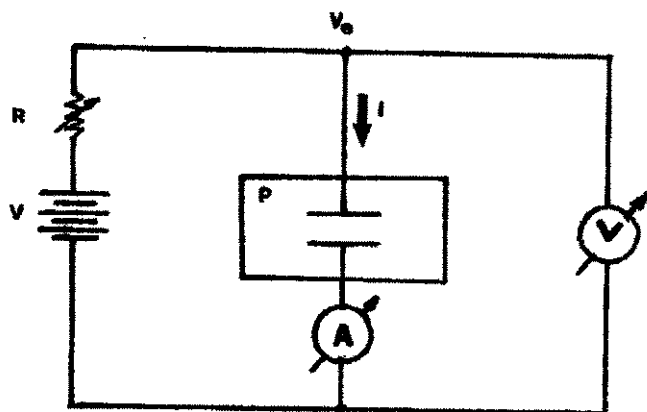


Fig. 3.3 - Circuito Elétrico DC "acoplado" a um ambiente gasoso. R representa uma resistência limitadora de corrente [12].

Para uma dada pressão interna p da câmara, uma tensão V_e aplicada entre os eletrodos e conseqüentemente um campo elétrico E teremos uma curva característica V - I como a mostrada na Figura 3.4.

Esta curva V - I é função da pressão, da distância entre os eletrodos, do diâmetro dos mesmos e do tipo de gás utilizado. O valor de V_r indica a tensão de ruptura entre os eletrodos. Assim, para o gás Neon¹² a uma pressão de 1 Torr, diâmetro de eletrodo igual a 2 cm e uma distância de separação inter-eletródica de 50 cm, a tensão de ruptura será de aproximadamente 650 V, a qual sustenta uma faixa de corrente de 10^{-12} a 10^{-5} A.

Podemos identificar na curva da Figura 3.4 as diferentes regiões (ou fases) de uma descarga elétrica, a saber:

a) Pulsos Aleatórios de Corrente

É o primeiro tipo de corrente mensurável por instrumentos sensíveis quando a tensão entre os eletrodos aumenta muito lentamente. Atingem magnitudes inferiores a 10^{-16} [A].

b) Correntes de Saturação

A corrente mantém-se constante durante a variação da tensão aplicada. Nesta diferença de potencial (ddp) todos os elétrons emitidos do catodo e/ou produzidos no gás são coletados pelo ânodo. Às vezes esta região da curva é chamada de regime Geiger devido à sua intermitência.

c) Descarga de Townsend

No início do século vinte foi J.C.Townsend quem começou a investigar esta região da curva V-I. Esta região inicia-se no ponto onde a corrente (e portanto o número de portadores) começa a aumentar exponencialmente com o acréscimo da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos. Nela, começam a ocorrer as ionizações por colisão quando a intensidade do campo elétrico E aumenta e a pressão diminui. No seu limite superior a tensão de ruptura (V_r) é atingida e a corrente I torna-se independente de fontes externas.

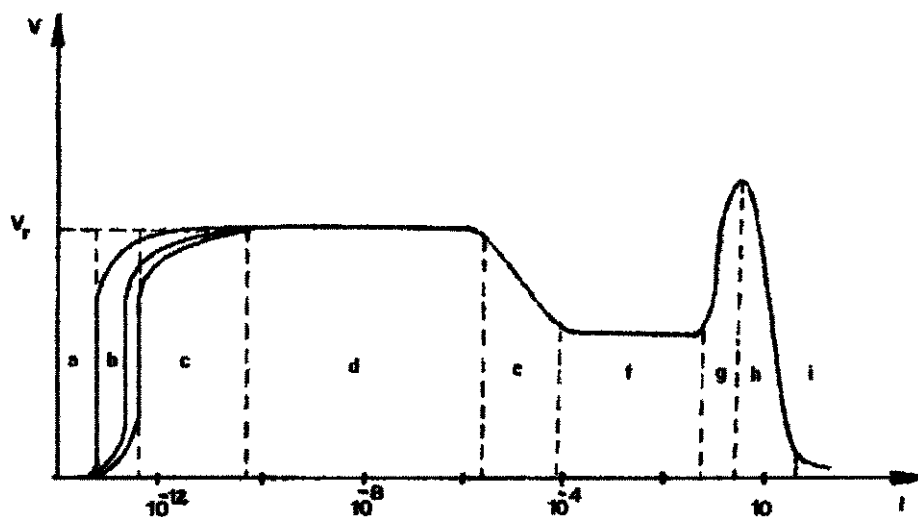


Fig. 3.4 - Curva V-I típica [12].

d) Corrente de Auto-Sustentação

Ela ocorre após o processo de ruptura que é irreversível. Caracteriza-se por apresentar uma corrente independente de forças externas de ionização e dependente apenas do circuito elétrico. Portanto torna-se autônoma. Quando se inicia a ruptura, a isolação do gás é rompida de maneira sensível fazendo com que a corrente atinja maiores valores (milhões de vezes maior) sem praticamente alterar a tensão aplicada devido a um processo de multiplicação de cargas.

e) Corona

É uma região instável e de transição para uma descarga luminosa. É nela que se iniciam os processos de emissão das radiações de luz visível e apresenta este nome devido à semelhança com o brilho provocado pelo efeito corona do Sol na atmosfera terrestre. Nesta fase da curva, existe uma grande emissão de ruído eletromagnético e acústico². Outro fenômeno similar ocorre nas linhas de transmissão de energia elétrica.

f) Descarga Luminosa Normal

Nesta fase a corrente aumenta rapidamente e a tensão através da descarga começa a cair até atingir um nível inferior.

g) Descarga Luminosa Anormal

Trata-se de um crescimento exponencial da corrente elétrica devido a uma variação linear da tensão até atingir o pico de maior amplitude da curva V-I durante o processo de plasma.

h) Descarga por Arco Elétrico

Inicia-se no pico de tensão elétrica e apresenta o maior brilho luminescente de todo o processo de plasma iônico pois nesta fase a energia é a maior alcançada.

3.3.3 - Distribuição de Potencial em um Sistema Planar

É sempre útil conhecermos a distribuição de potencial elétrico em um sistema de plasma iônico pois a partir dele poderemos obter a energia com que cada partícula incide na superfície a ser corroída.

A Figura 3.5 mostra as distribuições de potencial, campo elétrico, intensidade luminosa, densidade de carga e densidade de corrente entre os dois eletrodos polarizados por uma fonte de tensão DC que gera uma descarga elétrica que apresenta as seguintes regiões:

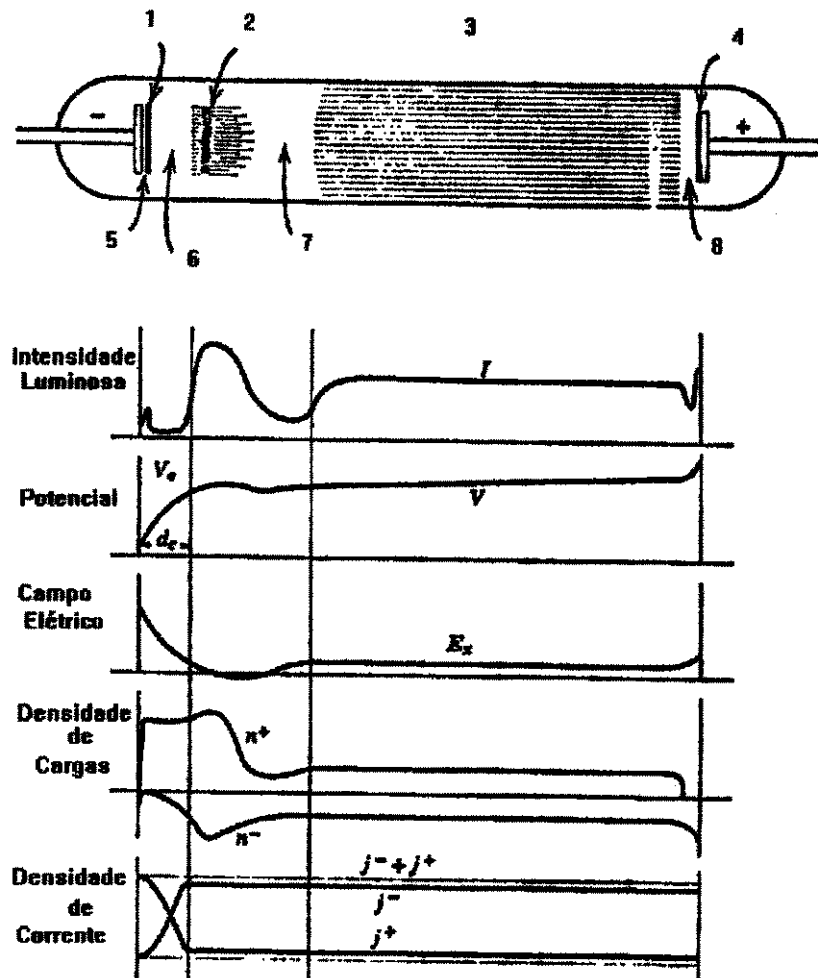


Fig. 3.5 - Distribuições em função da distância inter-eletródica durante uma descarga elétrica DC [12].

- 1- Região de brilho de catodo
- 2- Região de brilho negativo
- 3- Região de brilho da coluna positiva
- 4- Região de brilho de anodo
- 5- Região escura de Aston
- 6- Região escura de catodo
- 7- Região escura de Faraday
- 8- Região escura de anodo

A Figura 3.5 também mostra as principais variáveis elétricas de uma polarização DC entre dois eletrodos.

Já a Figura 3.6 mostra a distribuição de potencial entre dois eletrodos com polarização DC. Nota-se que quase toda a tensão aplicada entre os eletrodos polarizados por uma fonte de tensão DC gera uma descarga elétrica do tipo obstruída ou seja, cujo anodo e catodo estão suficientemente próximos que elimina-se a coluna positiva. Uma descarga como esta apresenta duas regiões: a zona escura de catodo e a de brilho negativo. Quase toda a tensão aplicada concentra-se na região escura de catodo uma vez que a região de brilho negativo tem pouco ou quase nenhum campo elétrico pois tem um potencial bem próximo do potencial de anodo que está aterrado¹⁶. Isto ocorre para a maioria dos gases e é similar aos processos de plasma iônico através de descargas de RF (Rádio-Frequência) cujas tensões já não são mais constantes e oscilam em uma frequência definida (Figura 3.7). Abaixo V_p é o potencial de plasma e V_c o potencial de catodo.

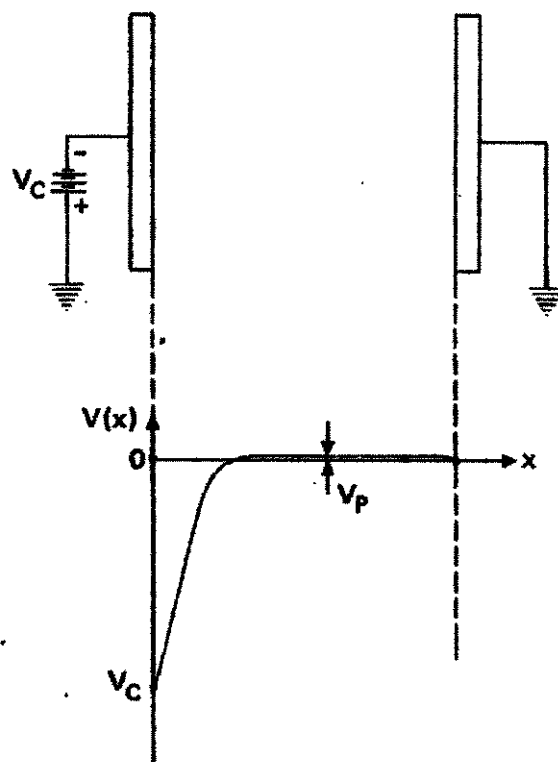


Fig. 3.6 - Potencial elétrico em função da distância inter-eletródica para descargas DC [16].

Neste caso, o potencial de plasma (V_p) é normalmente mais positivo que o potencial de qualquer eletrodo em contato com o plasma. Isto se deve à grande mobilidade dos elétrons que é muito maior que a dos íons negativos, uma vez que os elétrons tendem a se movimentar rapidamente em direção ao eletrodo polarizado positivamente e portanto provocando a diminuição da descarga brilhante de portadores de cargas negativas, aumentando-se assim o potencial de plasma.

Diz-se que os elétrons¹⁶ podem responder rapidamente às variações de potencial de rádio-frequência (que podem chegar a 13 MHz ou mais) enquanto que os maiores íons respondem somente a potenciais médios como aquele mencionado na Figura 3.7. Por esta razão recomenda-se que o potencial DC do catodo seja medido sempre que possível e usado como um parâmetro de controle ao invés de se usar a potência de RF.

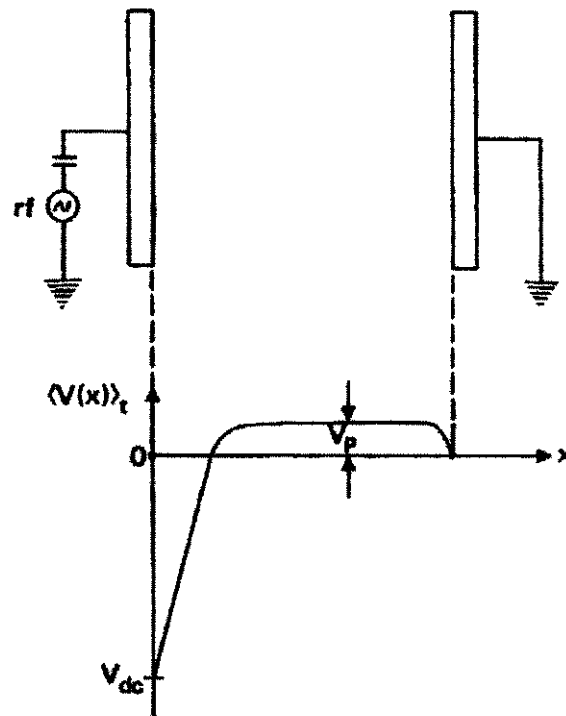


Fig. 3.7 - Distribuição de potencial médio temporal em função da distância inter-eletródica para uma descarga elétrica de RF acoplada capacitivamente ao sistema [16].

Finalizando, é importante também termos em mente o circuito equivalente para um plasma iônico com excitação por RF. A Figura 3.8 nos mostra o modelo mais aproximado para um sistema de descarga de RF com eletrodos planares. Neste caso, as capacitâncias representam a natureza capacitiva das interfaces descarga elétrica/superfície dos sólidos sob corrosão e os diodos representam a alta mobilidade dos elétrons no plasma. Portanto V_p é determinado em função destas capacitâncias que por sua vez dependem das áreas relativas entre os eletrodos e outras superfícies em contato com a descarga elétrica. É interessante dizer que se as áreas de ambos os eletrodos forem iguais e simétricas, o potencial de plasma será muito alto e tanto o catodo como as superfícies aterradas estarão sujeitas ao mesmo bombardeamento de íons. Se a área do catodo for significativamente menor que a área das

superfícies em contato com a descarga, o potencial de plasma (V_p) será menor 20 a 50 V em relação ao terra da câmara de reações¹⁶.

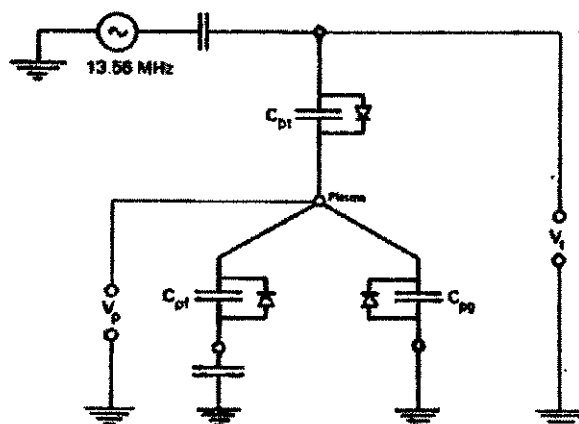


Fig.3.8 - Circuito equivalente de um sistema planar de descarga de RF [16].

As formas de onda obtidas em um sistema de plasma com descarga de RF sobreposta a um nível DC devido à polarização são mostradas abaixo:

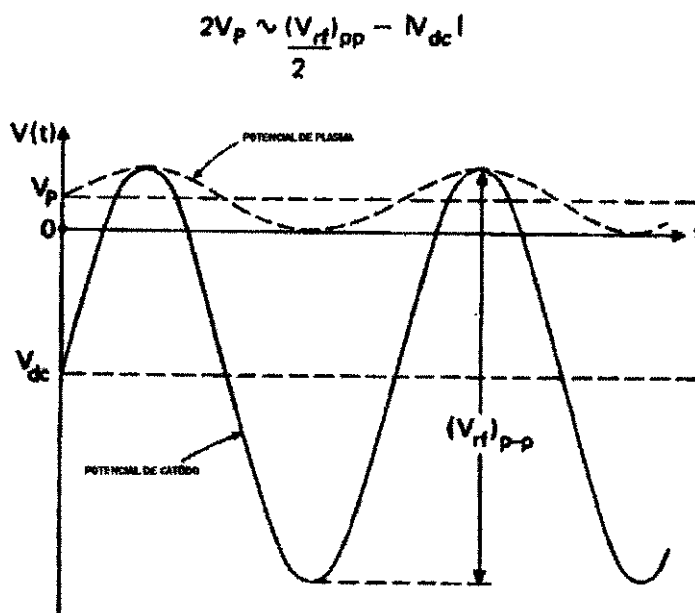


Fig. 3.9 - Formas de onda aproximadas dos potenciais de catôdo e de plasma devidos a uma descarga de RF sobreposta a uma polarização DC [16].

Capítulo 4 - Caracterização de um Processo de Corrosão por Plasma

4.1 - Parâmetros de Corrosão

Vamos definir inicialmente alguns importantes conceitos sobre corrosão para se caracterizar qualquer processo de remoção de filmes (fotorresistes por exemplo). São eles:

- Taxa de Corrosão
- Anisotropia
- Seletividade
- Uniformidade
- Efeito de Carga
- Textura da Superfície

Quando se quer transferir uma imagem qualquer para um substrato, seja através de um processo de corrosão utilizando-se soluções químicas ou então através de plasmas, o padrão de corrosão é delineado a partir de uma máscara (normalmente de fotorresiste) aplicada a superfície do substrato como mostra a Figura 4.1.

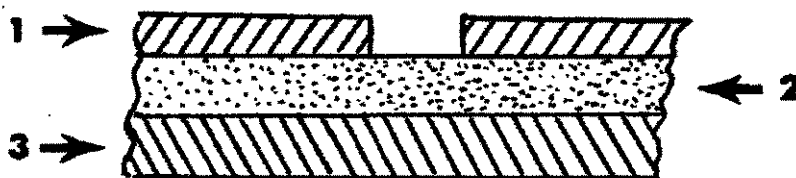


Fig. 4.1 - 1) Máscara
2) Substrato A
3) Substrato B

Este padrão de corrosão é então transferido para as camadas inferiores (SiO_2 e Si por exemplo) através de janelas ou aberturas deixadas na camada de fotorresiste através de processos litográficos.

O próximo passo é a aplicação de algum agente corrosivo em toda a superfície do material, atingindo-se todas as aberturas existentes e provocando assim a corrosão das camadas inferiores a partir destas áreas delimitadas pelas janelas. Isto traz algumas implicações pois, a partir do tipo de perfil observado, caracteriza-se o processo de corrosão.

4.2 - Anisotropia

Por convenção, anisotropia refere-se à corrosão na direção vertical, o que faz com que um processo totalmente anisotrópico seja aquele onde não ocorra corrosão de material nas regiões protegidas por máscara (taxa de corrosão lateral é igual a zero).

Um processo isotrópico é por sua vez, aquele em que as corrosões atingem também as regiões protegidas por máscaras. A Figura 4.2 mostra exemplos de anisotropia e isotropia.

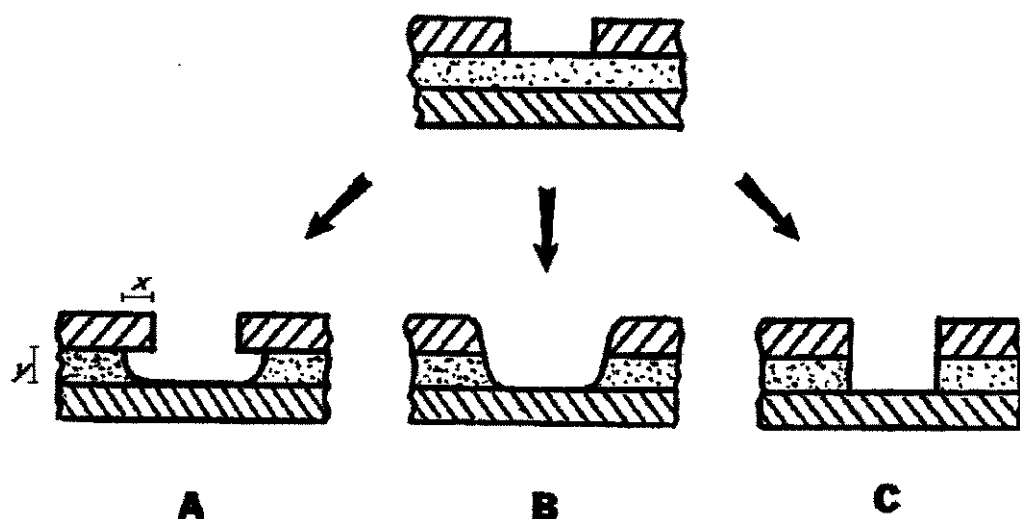


Fig. 4.2 - A) Processo isotrópico
B) Processo isotrópico
C) Processo anisotrópico

Os perfis das Figuras 4.2(A e B) são típicos de corrosão por processo químico úmido e o perfil da Figura 4.2(C) pode ser obtido através de um processo bem controlado de corrosão por plasma, com anisotropia total.

Diferentes perfis podem ser obtidos porém padronizou-se chamar de perfil isotrópico todo aquele que não apresente uma corrosão do substrato perpendicular à superfície deste.

O grau de isotropia (ou anisotropia) pode ser medido pela seguinte relação obtida da Figura 4.2-A.

$$(4.1) \quad A = \frac{y}{x}$$

onde,

x : Distância corroída lateralmente no filme

y : Espessura do filme corroído

Se,

$A \leq 1 \Rightarrow$ ocorre ISOTROPIA

$A > 1 \Rightarrow$ ocorre ANISOTROPIA

Quanto maior for o valor de A maior será a anisotropia do processo de corrosão. Diz-se que ocorreu anisotropia total quando $A \rightarrow \infty$.

O grau de anisotropia por sua vez, é influenciado por alguns fatores que serão discutidos posteriormente, a saber:

- Concentração de espécies radicais livres
- Bombardeamento de íons energéticos
- Tipo de material corroído

Destes o mais importante é a concentração de radicais livres.

A corrosão anisotrópica permite uma precisa transferência de padrões existentes em máscaras para substratos onde, através de

processos de plasma, consegue-se trabalhar finas geometrias (dimensões micrométricas ou sub-micrométricas) extremamente fiéis a tais padrões.

A tecnologia MOS (Metal Oxide Semiconductor) por exemplo, utiliza na área útil dos chips larguras de linhas (Alumínio e/ou polisilício) e geometrias de difusão inferiores a 5 microns (5 μm) que só podem ser conseguidas através da anisotropia⁶.

4.3 - Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão (T_C) é definida como sendo a seguinte relação:

$$(4.2) \quad T_C = \frac{\text{espessura do material corroído}}{\text{tempo de corrosão}}$$

e comumente é expressa em [$\text{\AA}/\text{min}$]. Geralmente ela é proporcional à temperatura do substrato cuja função é a de Arrhenius, a saber:

$$(4.3) \quad T_C \propto e^{-E_a/kT}$$

Onde,

E_a : Energia de ativação [eV] (dependente do material)

k : Constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5}$ [eV/k])

T : Temperatura [K]

Além da temperatura e do tipo de material , outros fatores influenciam a taxa de corrosão por plasma. São eles:

- Intensidade e energia de bombardeamento de íons sobre a superfície a ser corroída⁴
- Potência aplicada aos eletrodos do reator
- Pressão interna na câmara de reações
- Área do material a ser corroída
- Concentração de espécies reativas

4.4 - Seletividade

Durante um processo de corrosão é frequentemente necessário evitar o ataque reativo em outras áreas ou camadas adjacentes àquela a que se destina a corrosão.

Para um determinado ambiente corrosivo (um gás reagente por exemplo) o grau de seletividade de um material em relação a outro é definido como sendo a razão entre as taxas de corrosão desses materiais. Assim, dada a sobreposição de dois filmes A e B, ambos depositados sobre um outro substrato e sujeitos a um processo de corrosão por plasma, como mostra a fig.4.3, definimos o grau de seletividade de A em relação a B como sendo $S_{A,B}$.

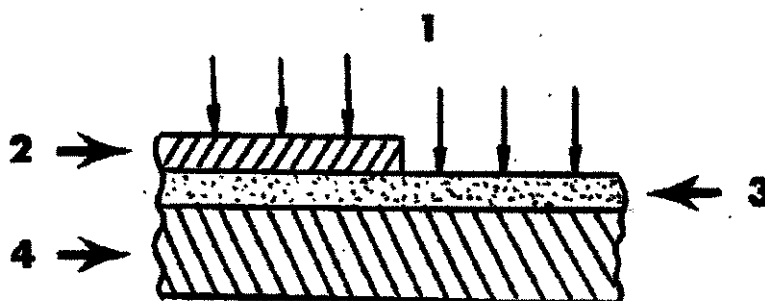


Fig. 4.3 - 1) Gás (ou solução) reagente
2) Filme A
3) Filme B
4) Substrato

$$(4.4) \quad S_{A,B} = \frac{TcA}{TcB}$$

TcA - Taxa de corrosão do substrato A

TcB - Taxa de corrosão do substrato B

Como a taxa de corrosão é função exponencial da temperatura então a seletividade também o será.

Entre os fatores que afetam a seletividade podemos citar:

- Temperatura de substrato⁴
- Energia de bombardeamento iônico⁵

É conveniente dizer que quanto menor a temperatura do substrato maior será a seletividade.

De uma maneira geral, a seletividade pode ser melhorada alterando-se as condições de plasma (geometria, pressão, potência, etc.) para se diminuir os potenciais característicos e energias de bombardeamento iônico. Menores energias e maiores pressões tendem a minimizar estes efeitos.

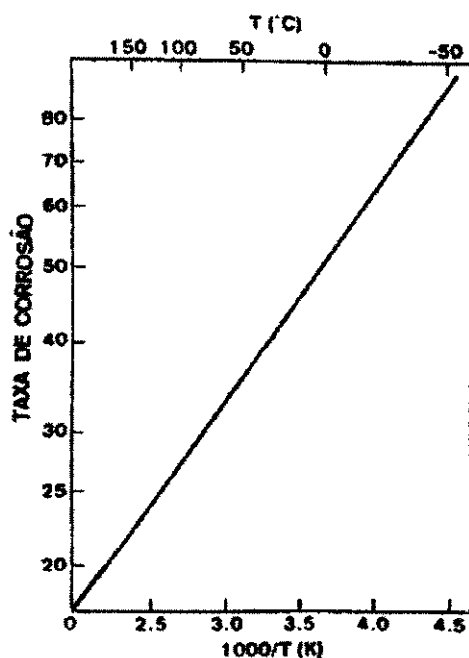


Fig. 4.4 - Seletividade relativa do SiO_2 para corrosão com Flúor [15].

De uma maneira geral, a seletividade é um importante fator a se considerar em um processo de fabricação de componentes VLSI (Very Large Scale of Integration) ou de maior integração e assim como a anisotropia, também afeta diretamente a confiabilidade do componente processado.

4.5 - Efeito de Carga

Durante um processo de corrosão por plasma há um consumo considerável de espécies reativas produzidas por ele. Logo, a concentração destas espécies dependerá da quantidade de material a ser corroído⁴.

O efeito de carga é determinado a partir da seguinte equação:

$$(4.5) \quad \frac{R_0}{R_m} = 1 + m\phi_F = 1 + mA_w \frac{K_{wF}}{AK_{sF}}$$

onde:

- R_0 - Taxa de corrosão com reator vazio
- R_m - Taxa de corrosão com m lâminas presentes
- m - Número de lâminas presentes
- ϕ_F - Taxa de consumo da espécie reativa F durante a corrosão da lâmina
- K_{wF} - Taxa de corrosão do substrato
- K_{sF} - Taxa de perda da espécie reativa F nas paredes do reator
- A - Área do reator
- A_w - Área da lâmina

4.6 - Uniformidade

A uniformidade em um processo de corrosão por plasma relaciona a velocidade com que a corrosão se processa nas diferentes partes da superfície de um filme.

Observando-se a Figura 4.5 podemos expressar a uniformidade U como sendo:

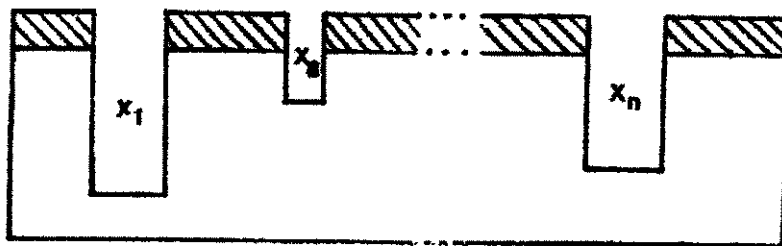


Fig. 4.5 - Diagrama ilustrativo mostrando diferentes perfis obtidos durante um processo de corrosão.

$$(3.6) \quad U (\%) = \frac{[(X_1 - M) + (X_2 - M) + \dots + (X_n)]}{n - M} \cdot 100$$

onde,

$$M = \frac{[(X_1) + (X_2) + \dots + (X_n)]}{n}$$

Este cálculo aplica-se para secções transversais e não se aplica para análises tridimensionais.

4.7 - Textura da Superfície

Acredita-se que todos os fatores que afetam a textura de uma superfície, em um processo de corrosão por plasma, ainda não são totalmente conhecidos⁴.

A formação e o grau de textura são sensíveis a :

- Tipo de plasma utilizado
- Energia de bombardeamento de íons

- Tipo de material do reator
- Presença de impurezas na câmara de reações

O bombardeamento de íons de alta energia pode, por exemplo, provocar rugosidades superficiais sub-micrométricas em substratos de Silício ou de SiO_2 , não corrosíveis e devido a impurezas trazidas do próprio eletrodo.

Uma solução proposta por Tolliver⁵ para este problema seria utilizar eletrodos de materiais específicos que ao reagirem com os gases do plasma, formariam elementos voláteis e estes não se acumulariam na superfície (eletrodos de Si na presença de Cloro ou Flúor formam clorados e fluoretos voláteis).

Uma outra observação importante é que superfícies polifásicas ou multicristalinas podem também desenvolver rugosidades pois a taxa de corrosão varia com a orientação do cristal.

Já a presença de impurezas na câmara pode levar à deposição de materiais indesejáveis no substrato corroído.

Capítulo 5 - Física da Luminescência e Espectroscopia Óptica

5.1 - Introdução

As aplicações analíticas de luminescência molecular tiveram o seu renascimento nas últimas décadas como resultado em pesquisas desenvolvidas nas áreas de laser, microeletrônica, biologia e computadores. No passado, a interpretação dos espectros luminescentes era difícil devido às bandas de emissão serem descaracterizadas e sujeitas a frequentes interferências causadas pela presença de contaminantes¹⁷.

Atualmente, a espectroscopia de luminescência ou espectroscopia óptica é indispensável para a detecção de espécies químicas em qualquer estado físico, seja ele sólido, líquido, gasoso ou plasma criado naturalmente ou através de meios artificiais em micro ou macro-ambientes. Mais ainda, ela permite a caracterização dos estados energéticos internos dos átomos e sistemas compostos o que a torna fundamental para a pesquisa da dinâmica dos processos químicos.

As possibilidades analíticas da espectrometria de luminescência são enormes, capazes de medir concentrações moleculares extremamente baixas como por exemplo $0.0001\mu\text{g}/\ell$ [18]. A medida dos tempos de vida da luminescência em vários fenômenos é feita analisando-se a taxa de decaimento das emissões luminescentes após a excitação ou ainda através da análise dos deslocamentos de fase. Resultados de análises com resoluções na faixa de pico-segundos já foram obtidas (lasers por exemplo).

A espectroscopia óptica atua como importante ferramenta para o estudo dos estados de excitação das espécies reagentes em ambientes de plasma e pode ser usada, por exemplo, na detecção de ponto final das reações químicas durante o processo de corrosão, ou ainda na determinação das intensidades espectrais moleculares dos produtos reagentes.

5.2 - *Luminescência*

De uma maneira geral, o termo "luminescência" representa uma emissão luminosa que não seja simplesmente de origem térmica¹⁹.

Dependendo do modo de excitação podemos diferenciar²⁰:

1. Fluorescência - Emissão de luz devido a uma transição eletrônica entre os estados excitado e referencial. Normalmente a sua duração (tempo de vida) é da ordem de 10^{-8} segundos. Conforme o tipo de excitação podemos subdividi-la em :

- **Fotoluminescência** - Produzida pela absorção de luz (usualmente radiação ultra-violeta)
- **Catodoluminescência** - Excitada por elétrons acelerados
- **Radioluminescência** - Excitada por radiações de alta energia como Raios-X, Raios- γ ou partículas α e β
- **Fluorescência de raio-X** - Também é um termo usado para excitações por raio-X
- **Anodoluminescência**

2. Eletroluminescência - Emissão de luz devido a aplicação de um campo elétrico o qual provoca uma excitação eletrônica.

3. Triboluminescência - Emissão de luz devido a fricção de certos cristais o que provoca a separação de cargas nas superfícies dos mesmos.

4. Quimioluminescência - Emissão de luz devido à produção de espécies eletronicamente excitadas por reações químicas.

5. Bioluminescência - É uma luminescência química ocorrida em um sistema biológico.

6. Luminescência Cristalina - Emissão de luz durante um processo de cristalização em soluções.

7. Termoluminescência - Emissão de luz devido ao aquecimento de substâncias. Isto se deve à recombinação de íons ativados termicamente.

8. Fosforescência - Emissão de luz devido a uma transição eletrônica proibida entre estados excitado e fundamental com diferentes multiplicidades de spins (do triplet ao singlet). Apresenta tempos de vida na faixa de milisegundos a minutos.

Segundo Goldberg & Weiner¹⁷ o termo "Luminescência" (a tradução do grego "lúcifer" significa "condutor de luz") foi introduzido por Eilhardt Wiedemann²⁰ em 1888 de modo a distinguir entre emissão de luz de substâncias termicamente excitadas e emissão de luz de moléculas que tenham sido excitadas por outros meios sem que se aumentasse sua energia cinética média.

Emissões que tivessem uma intensidade que excedesse emissões de mesma frequência daquelas emitidas por um "corpo negro" à mesma temperatura foram denominadas de "Luminescência" para Weidemann. Em outra palavras, ele a caracterizou pelo fato de que ela não obedecesse a Lei de Kirchhoff para emissão e absorção térmica em um "corpo negro".

Desde o início do século 20, principalmente após 1930, experiências em luminescência foram desenvolvidas em função da Mecânica Quântica que tornou-se uma sólida base teórica para o seu estudo. Os mecanismos físico-químicos envolvidos no fenômeno da luminescência são em sua maioria complexos.

Para o estudo da Física de Plasmas, a eletroluminescência, quimioluminescência, fotoluminescência e a fluorescência são as suas subdivisões que melhor explicam a permanente emissão de luz durante um processo plasmático.

Tais emissões apresentam uma coloração (portanto pertencente ao espectro visível) conforme o tipo de gás e o material presentes no ambiente de reações. O plasma de Oxigênio por exemplo, apresenta a cor branca clara para determinadas condições de operação (pressão, potência, pureza do gás, etc). Se porventura adicionarmos fotorresiste neste ambiente a sua cor tenderá a se tornar azul claro.

A identificação das espécies ativas no plasma pode ser feita através de espectroscopia de massa que é sensível a todas as espécies. Esta porém não se torna adequada quando se trata de um processo de corrosão, pois torna-se difícil dizer se realmente todas as espécies estão participando deste processo além de ser uma técnica cara e que requer normalmente modificações no reator.

Já a espectroscopia de emissão é um método que permite uma análise em tempo real das espécies excitadas durante a descarga elétrica.

5.3 - Conceitos Físico-Químicos

Quando nós analisamos um espectro de emissão em uma descarga de RF (Rádio-Frequência), cada pico mostrado representa a intensidade dos fótons de comprimentos de onda característicos liberados durante o processo de emissão, normalmente espontânea, em que os elétrons, após uma absorção de energia, deixam os estados excitados buscando o estado de equilíbrio energético também conhecido por estado fundamental.

A frequência da radiação emitida por estas espécies químicas relaciona-se com a diferença de energia dos níveis quânticos envolvidos nas transições efetuadas através da Equação de Planck:

$$(5.1) \quad E = h\nu$$

onde :

E : Diferença de energia entre os níveis quânticos envolvidos na transição

h : Constante de Planck / $4,136 \times 10^{-15}$ [eV.s]

ν : Frequência da radiação emitida [Hz]

A Figura 5.1 mostra um processo de absorção e emissão espontânea.

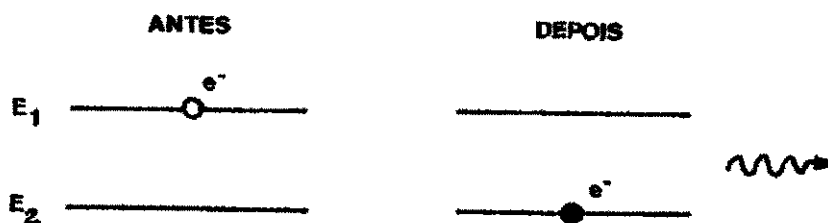


Fig. 5.1 - Diagrama representando um processo de emissão espontânea.

Normalmente o elétron mantém-se em estado excitado durante 10^{-5} a

10^{-8} segundos. Imediatamente esta energia cinético-potencial transformar-se-á em energia luminosa (fótons). Quando não se deseja trabalhar com a frequência podemos fazê-lo com o comprimento de onda. Por exemplo :

$$(5.2) \quad v = \lambda \nu \quad \text{ou melhor,}$$

$$(5.3) \quad c = \lambda \nu$$

Então:

$$(5.4) \quad E = hc/\lambda$$

onde:

v : Velocidade da onda

λ : Comprimento de onda

c : Velocidade da luz ($2,9978 \times 10^8$ [m/s])

Simplificando, poderemos usar a expressão que relaciona diretamente energia e comprimento de onda, a saber:

$$(5.5) \quad E(\text{keV}) = \frac{12,399}{\lambda(\text{\AA})}$$

Ou seja, para uma dada diferença de energia entre níveis existe um respectivo comprimento de onda.

Quando polarizamos os eletrodos do equipamento de plasma, as espécies químicas existentes dentro da câmara de reações ficam sujeitas a um campo elétrico cuja intensidade é função da tensão de polarização e potência elétrica ativa fornecida aos eletrodos. Isto permite a transferência de energia destes para tais espécies o que eleva os seus níveis de excitação. Desta forma, elétrons são acelerados, íons e radicais livres são formados e uma vez iniciado o processo de corrosão, novas moléculas são geradas.

Cada transição dos diversos elétrons existentes naquele ambiente é capaz de liberar um fóton conforme a equação (5.4) sendo cada um

deles específico para cada molécula ou radical livre.

Tais fótons são gerados dentro das bandas de energia discreta dos átomos e portanto são quantizados. Quando os elétrons vão para a banda de energia do continuum, não existe mais esta geração de bandas discretas pois suas energias cinéticas estabilizam-se, crescem ou diminuem. Isto nos possibilita uma caracterização (identificação) de cada composto ou espécie química através das emissões produzidas devido às transições dos elétrons.

Particularmente, para o nosso estudo será utilizado a parte do espectro eletromagnético referente à luz visível acima de 360 nm.

As janelas existentes no equipamento de plasma por nós utilizado possuem um filtro de vidro que filtram as radiações a partir do ultra-violeta (menores que 360 nm), permitindo a passagem a partir do espectro da luz visível.

O estudo de um processo de corrosão por plasma de um material inicia-se com a definição de quais espécies químicas estarão presentes neste ambiente e quais serão aquelas que participarão diretamente na corrosão e que poderão ser usadas inclusive para detecção de ponto final.

A espectroscopia molecular nos mostra que a energia de uma molécula é constituída por 3 partes principais:

- Energia Eletrônica
- Energia Vibracional
- Energia Rotacional

A região do espectro eletromagnético que se refere a estas energias pode ser dividida em três bandas básicas²²:

- **Infravermelho Longínquo** - Radiação emitida em transições entre estados rotacionais de uma molécula que possui um momento de dipolo elétrico.
- **Infravermelho Próximo** - Radiação emitida devido a transições vibracionais e rotacionais conjuntas.
- **Visível e Ultra-violeta** - Radiação emitida devido as transições eletrônicas.

Define-se como energia rotacional aquela presente em uma molécula que possui momento angular e portanto um movimento de rotação em torno de um centro de massa. Ela é definida como sendo:

$$(5.6) \quad E_R = \frac{L^2}{2I}$$

$$(5.7) \quad I = \mu R_0^2$$

$$(5.8) \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

onde:

E_R : Energia rotacional da molécula

L : Momento angular

I : Momento de inércia

μ : Massa reduzida

R_0 : Distância entre o centro de massa e a massa reduzida

m_1 : Massa do átomo 1

m_2 : Massa do átomo 2

Ou melhor :

$$(5.9) \quad E_R = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1)$$

onde:

$\hbar$: Constante de Planck reduzida

r : Número quântico rotacional

Para a molécula de Oxigênio, o fator $\hbar^2/2I$ vale 1.78×10^{-4} eV e para a molécula de Hidrogênio vale 2.48×10^{-4} eV [22].

Ainda como referência podemos citar que a energia de translação de origem térmica das moléculas a temperatura ambiente é da ordem de 2.5×10^{-2} eV [22].

A energia vibracional por sua vez ocorre devido à variação da distância internuclear de uma molécula. Os núcleos vibram em torno de uma dada distância de equilíbrio e esse movimento vibracional é quantizado²² da seguinte maneira:

$$(5.10) \quad E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \omega$$

$$(5.11) \quad \omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{\mu}}$$

onde:

- v : Número quântico vibracional
- ν_0 : Frequência de vibração clássica
- μ : Massa reduzida
- C : Constante de força de uma molécula

Como exemplo podemos citar que o valor de ν_0 para a molécula de Oxigênio vale 1580 cm^{-1} [22].

É interessante o fato de que em moléculas diatômicas com núcleos idênticos não há espectros vibracionais por não possuírem momentos de dipolo elétrico. Mais ainda, numa transição vibracional a molécula pode mudar o seu estado rotacional de maneira a se criar um espectro combinado de vibração-rotação.

As transições vibracionais determinam a região do espectro eletromagnético enquanto que as transições rotacionais determinam a separação das linhas do mesmo. A Figura 5.2 mostra tal espectro.

É importante enfatizar que a diferença entre os tempos de transição eletrônica (10^{-16} segundos) e intervalos de vibração molecular (10^{-13} segundos) é muito grande o que se traduz em pouca interação entre o movimento do elétron durante uma transição e o movimento nuclear em uma molécula.

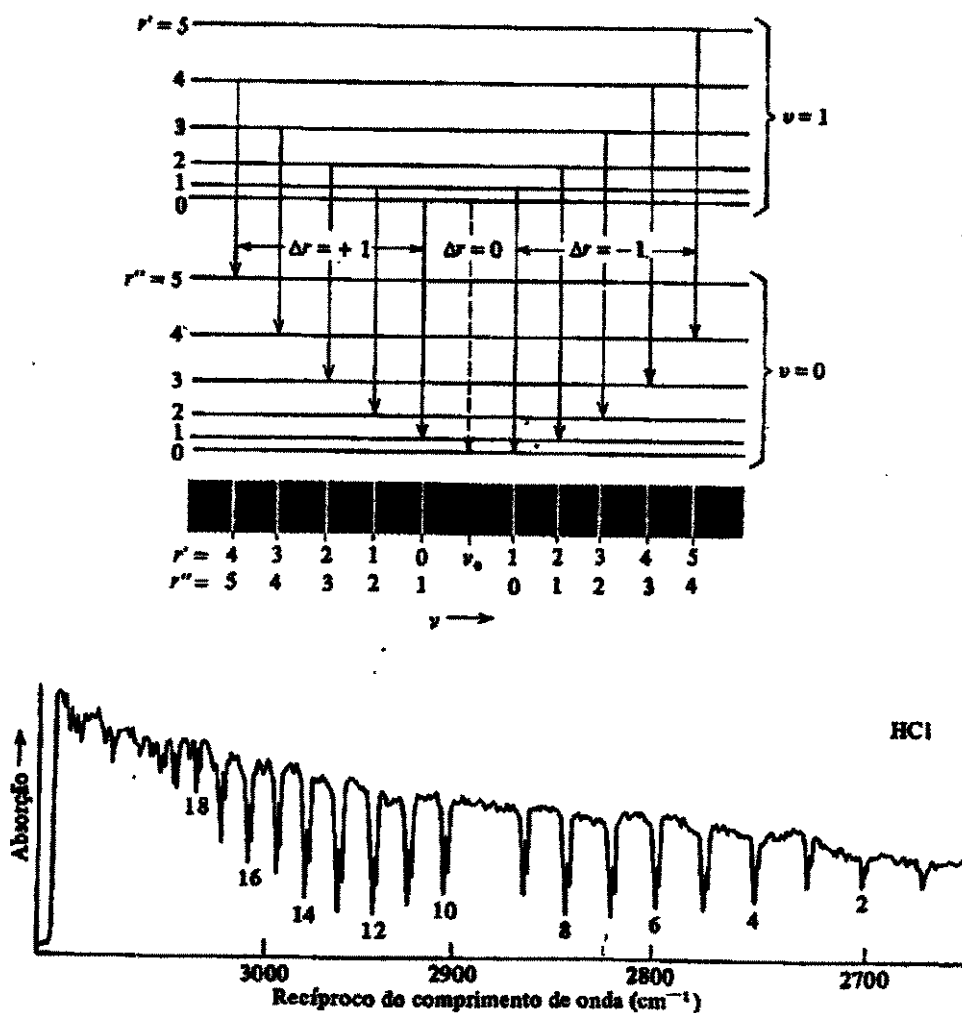
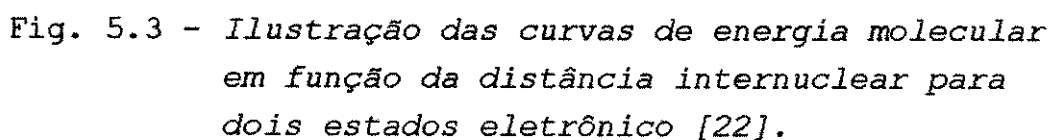


Fig. 5.2 - Diagrama de níveis de energia para estados vibracionais e rotacionais de uma molécula diatômica e as respectivas linhas espectrais (em baixo) [22].



Desprezando-se as interações entre E_e , E_v e E_r (Aproximação de Born-Oppenheimer), podemos escrever:

60

E em uma transição ocorre:

$$(5.13) \quad \Delta E_{\text{total}} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

Ou seja,

$$(5.14) \quad \Delta E_{\text{total}} = (E_e - E'_e) + (E_v - E'_v) + (E_r - E'_r)$$

e a ordem de grandeza entre elas é a seguinte:

$$(5.15) \quad \Delta E_e \cong \Delta E_v 10^3 \cong \Delta E_r 10^6$$

5.4 - Nomenclatura Utilizada em Espectroscopia Óptica

Dentro da espectroscopia atômica e molecular é interessante observar que existem termos previamente definidos para as transições mais conhecidas.

Estes termos normalmente são funções dos estados quânticos dos elétrons dentro de um átomo ou de uma molécula. Atualmente existem inúmeras transições já caracterizadas. Pearse²³, por exemplo, cita uma série delas que através dos espectros (ou transições ocorridas) consegue-se identificar uma molécula ou átomo.

Nesta secção serão abordados rapidamente alguns dos termos mais usuais em espectroscopia óptica a partir da luminescência dos materiais e compostos químicos.

A Figura 5.4 nos mostra o espectro de emissão do Nitrogênio. Além dos picos de intensidade em função do comprimento de onda, aparecem alguns termos como:

$$(5.16) \quad B^3\pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$$

$$(5.17) \quad C^3\pi_u \rightarrow B^3\pi_g$$

Estes símbolos representam duas transições eletrônicas após um processo de excitação (RF por exemplo). Cada uma delas possui uma série de transições vibracionais que são representadas pelos

índices "linha" e "duas linhas".

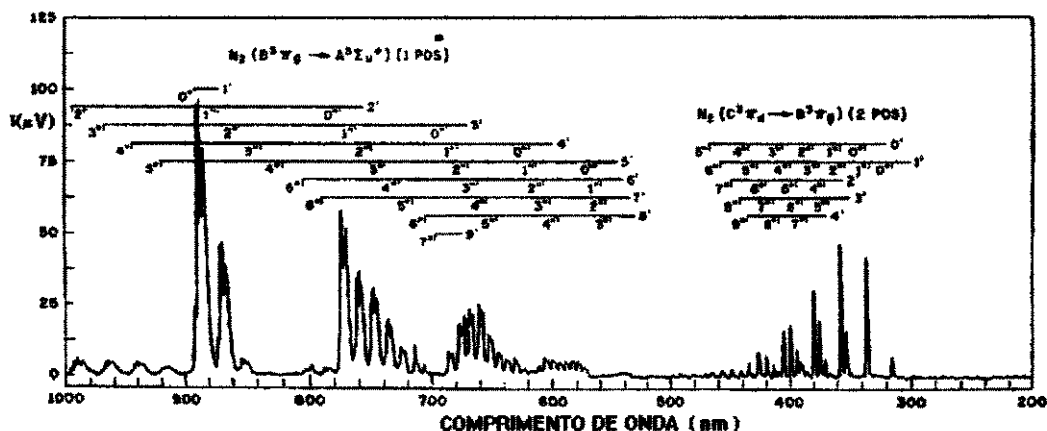


Fig. 5.4 - Espectro de emissão obtido durante descarga de RF no N₂ [24].

O Princípio de Franck-Condon ²² explica uma série de regras que determinam as transições eletrônica, vibracional e rotacional.

Devido a pouca interação entre os movimentos eletrônico e nuclear, a distância internuclear praticamente não muda durante uma transição eletrônica o que permite que esta seja representada por uma linha vertical. Este efeito é mostrado nas Figuras 5.3 e 5.5.

De uma forma geral, as transições mais favorecidas são aquelas que, de um ponto de vista clássico, podem ocorrer com os estados inicial e final tendo a mesma distância internuclear e os núcleos nos extremos de suas oscilações (veja as linhas verticais $v'=5$ para $v''=2$ ou $v''=11$ da Figura 5.3).

A Figura 5.5 mostra que para cada transição vibracional existe uma linha correspondente no espectro (intensidade de absorção vs frequência), mesmo fixando-se os níveis eletrônicos (S_0 e S_1 por exemplo).

Os estados de multiplicidade igual a 1 (singletes) são mais energéticos que aqueles de multiplicidades maiores (tripletes por exemplo) sendo que na sequência de letras S, P, D, F, etc, a

energia diminui.

Tudo isto ocorre devido ao acoplamento LS entre diferentes momentos angulares de elétrons óticamente ativos.

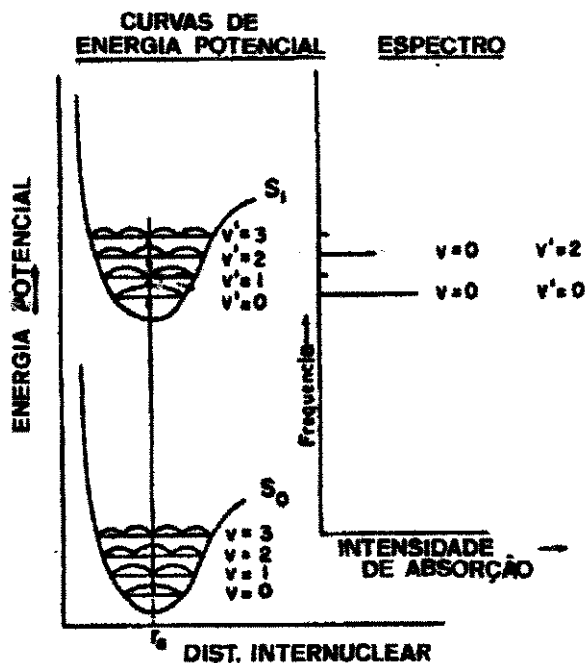


Fig. 5.5 - Ilustração da influência do fenômeno Franck-Condon, energia potencial vs. distância internuclear e suas respectivas intensidades de absorção [18].

Vale realçar que transições ópticas somente são possíveis entre termos espectroscópicos de mesma multiplicidade²⁵. Isto é observado na Figura 5.6 que mostra o diagrama de distribuição dos níveis de energia para o átomo de Cálcio.

O índice inferior dá o valor do número quântico J e o índice superior dá o valor de $(2S+1)$ que representa a multiplicidade do estado eletrônico.

A Figura 5.7 mostra alguns destes estados.

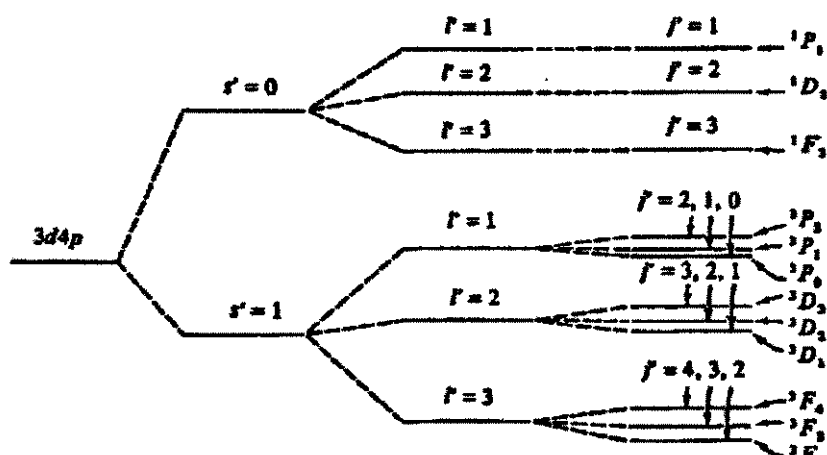


Fig. 5.7 - Desdobramento dos níveis de energia numa configuração de acoplamento LS típica [22].

Para o caso da espectroscopia molecular a nomenclatura dos estados se faz através da seguinte relação:

$$(5.19) \quad L_z = l_{z1} + l_{z2} + \dots + l_{zn}$$

O termo l_{zn} representa as componentes no eixo z dos momentos angulares da molécula e o termo L_z corresponde ao momento angular total não se considerando o spin.

As regras de quantização seguem a seguinte relação:

$$(5.20) \quad L_z = K\hbar$$

onde:

K : Número inteiro (0, 1, 2, ...)

$\hbar$: Constante de Planck reduzida

Como exemplo vale citar a tabela de nomenclaturas abaixo:

Valor de K	Orbital Molecular de 1 elétron	Função de Onda Total
0	σ	Σ
1	π	Π
2	δ	Δ
3	ϕ	Φ

etc...

Capítulo 6 - Resumo Sobre Processos de Corrosão de Alumínio, Dióxido de Silício e Fotorresiste Através de Plasma Iônico

6.1- Introdução

Atualmente existe um grande número de publicações sobre os processo de corrosão de filmes de Alumínio, Dióxido de Silício e fotorresistes utilizando-se o plasma iônico.

O objetivo deste capítulo é mostrar alguns importantes resultados obtidos durante anos de pesquisa e que tenham aplicações práticas nas tecnologias atuais.

6.2- Corrosão de Alumínio

Corrosão de Alumínio é um bom exemplo de processo em filmes que, com a evolução tecnológica, tem requerido um controle preciso de suas dimensões principalmente quando se trata das linhas de metalização de um circuito integrado de larga escala de integração.

Tais processos tem sido realizados com êxito usando-se as seguintes misturas de gases²⁶.

- Tetracloreto de Carbono (CCl_4)
- Tetracloreto de Carbono (CCl_4) + Oxigênio (O_2)
- Tetracloreto de Carbono (CCl_4) + Hélio (He)
- Tetracloreto de Carbono (CCl_4) + Cloro (Cl_2)
- Tricloreto de Boro (BCL_3)
- Tricloreto de Boro (BCL_3) + Cloro (Cl_2)
- Tetracloreto de Silício (SiCl_4)
- Ácido Clorídrico (HCl)
- Cloro (Cl_2)
- Tetracloreto de Carbono (CCl_4) + Argônio (Ar)
- Tetracloreto de Carbono (CCl_4) + Cloro(Cl_2) + Hélio (He)
- Tricloreto de Boro(BCL_3) + Cloro (Cl_2) + Hélio (He)
- Tricloreto de Boro(BCL_3) + Cloro (Cl_2) + Hélio(He) + Tricloreto de Silício (SiCl_3)

Esta última é considerada a mistura com melhor resultado em termos de taxa de corrosão, anisotropia e seletividade do SiO₂, Poly-Si e alguns fotorresistes²⁶.

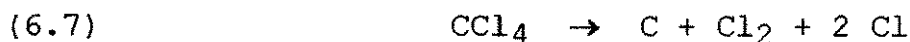
O gás halocarbono CCl₄ produz bons resultados de corrosão, entretanto a grande desvantagem dos gases do grupo C_xC_y é a deposição de carbono nas lâminas(ou amostras) e por serem produtos altamente cancerígeno²⁶ como é o caso do CCl₄ e C₂Cl₆.

O BCl₃ ou (BCl₃ + Cl₂) também prove bons resultados de corrosão porém esta é muito maior que nos C_xC_y além de seu alto grau de toxicidade.

Apesar de tudo, plasmas de RF (Rádio-Frequência) com CCl₄ tem sido largamente utilizados na indústria microeletrônica e poucas são as informações sobre a concentração de radicais e mecanismos de reação em fase gasosa para tais sistemas.

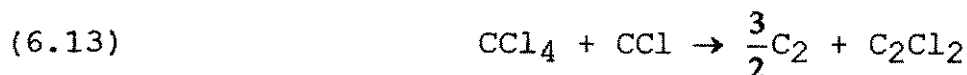
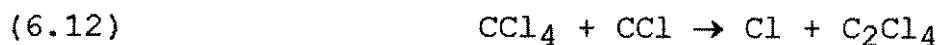
Análises quantitativas mostraram²⁷ que em sistemas de RF a 14 MHz foram detectados os seguintes radicais: Cl₂, C₂Cl₂, C₂Cl₄ e C₂Cl₆ que leva à sugestão de que a principal decomposição primária de CCl₄ são os radicais CCl₃, CCl₂ e CCl.

As possíveis reações primárias de decomposição de CCl₄ por impacto de elétrons são as seguintes:



Tais processos são dissociativos sendo a concentração média de radicais em torno de $10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$ [27].

Outras reações podem, entretanto ocorrer com as seguintes reações radical-molécula :



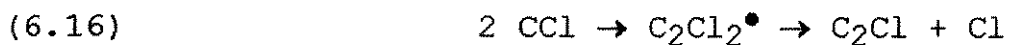
Também foram detectados, através de uma descarga de CCl_4 , as seguintes espécies dominantes: Cl^+ , HCl^+ e CO^+ .

Durante um processo de corrosão de Alumínio por CCl_4 observou-se a geração dos seguintes radicais cujas linhas espectroscópicas podem ser usadas para detecção de ponto final, a saber:

AlCl	$(\lambda = 261.4 \text{ nm}; 522.0 \text{ nm})$
Al	$(\lambda = 396.0 \text{ nm}; 308.2 \text{ nm}; 309.8 \text{ nm}; 394.4 \text{ nm})$
CCl	$(\lambda = 308.9 \text{ nm} ; 278.0 \text{ nm})$
SiCl	$(\lambda = 287.1 \text{ nm})$
Cl_2^+	$(\lambda = 479.5 \text{ nm})$
Cl^+	$(\lambda = 521.8 \text{ nm} ; 452.6 \text{ nm})$

O AlCl por exemplo, pertence ao sistema espectroscópico $\mathbf{A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+}$. Já o CCl apresenta uma reação química de segunda ordem, altamente

exotérmica como aquela mostrada a seguir.



A reação (6.16) apresenta uma taxa de reação igual a $3,7 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ com um coeficiente de adsorção de $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ e é totalmente independente da pressão²⁷.

Uma outra interessante observação é a respeito da frequência de excitação. Esta pode afetar a distribuição de energia do elétron e portanto a composição química da descarga elétrica de CCl_4 , sendo a produção de polímeros do tipo C_xC_y muito maior em altas frequências do que em baixas²⁸.

A Figura 6.1 nos mostra o comportamento da intensidade de emissão em função da potência aplicada para diferentes espécies químicas originárias das reações com CCl_4 . Observou-se também que a energia de bombardeamento do íon pode ser alterada variando-se a potência de RF (Rádio-Frequência) ou a sua frequência. Aumentando-se a frequência ou a potência aplicada aumenta-se a energia de bombardeamento dos íons.

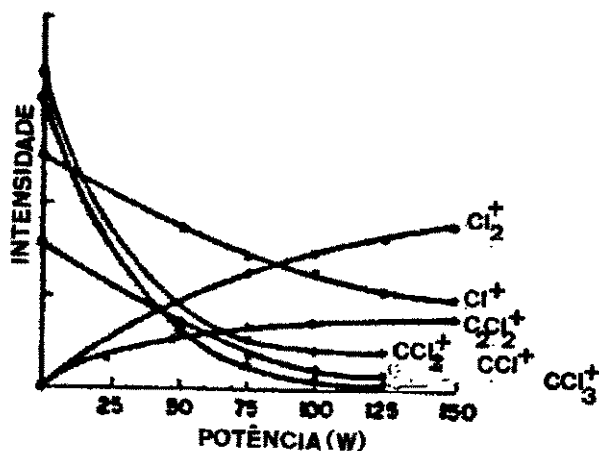


Fig. 6.1 - Intensidade de massa de espécies neutras chegando ao eletrodo aterrado em uma descarga de CCl_4 (32 Pa; distância inter-eletródica = 1 cm; área dos eletrodos = 45 cm^2) em função da potência de RF (13.7 MHz) [28].

6.3- Corrosão de Fotorresiste

A intensa necessidade de materiais orgânicos fotosensíveis na indústria microeletrônica (principalmente em um processo litográfico onde são usados como máscaras de padrões) requer alta eficácia na remoção dos mesmos após a sua utilização.

Como os fotorresistes são várias vezes empregados durante um processo de fabricação de um mesmo chip, se não houver um comprometimento com a qualidade de sua remoção, informações indesejadas podem ser introduzidas no componente afetando-se assim a sua confiabilidade.

Para isto, emprega-se a corrosão de fotorresistes através de plasma iônico ou íon reativo de Oxigênio que é o mais eficaz, mais seguro e mais barato e portanto o mais usado.

Várias são as publicações utilizando-se plasma de rádio-frequência com Oxigênio para a corrosão de fotorresistes através de um processo de oxidação induzida. As emissões espectroscópicas mais detectadas tem sido as seguintes:

CO ($\lambda = 297.7, 483.5$ e 519.8 nm)

OH ($\lambda = 308.9$ nm)

A monitoração²⁹ de um processo de corrosão de fotorresiste positivo ou negativo apresenta bons resultados através da linha espectral 519.8 nm (CO). Sabe-se também que a taxa de corrosão de resistes depende principalmente de:

- Tipo de filme utilizado
- Espessura do filme
- Histórico térmico do resiste
- Efeito de carga

A oxidação por plasma de Oxigênio em polímeros (resistes) ocorre da seguinte maneira:





onde R representa um radical presente e o expoente (•) representa um estado de excitação. Os produtos finais desta cadeia de reações são:

CO	($\lambda = 297.7, 483.5$ e 519.8 nm)
OH	($\lambda = 308.9$ nm)
CO ₂	($\lambda = 543.0$ nm)
H ₂ O	($\lambda = 927.7$ nm)

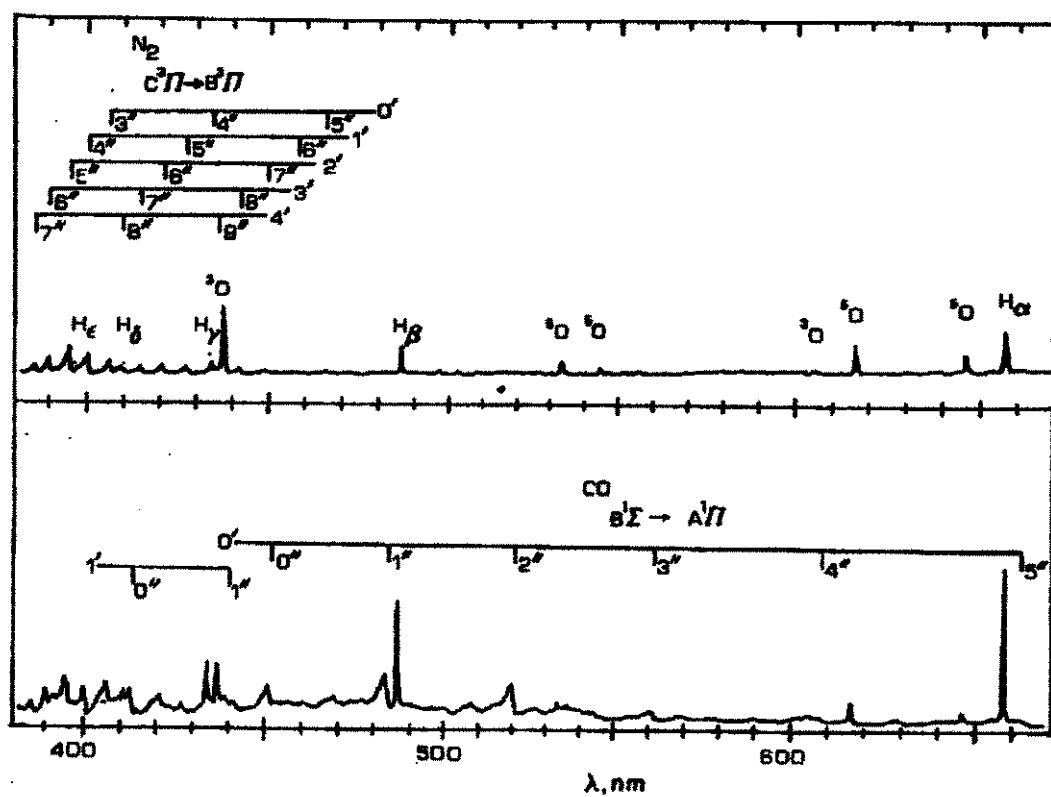


Fig. 6.2 - Espectro de plasma de uma lâmina de Silício coberto de resiste SC-180 durante processo de corrosão. (13.56 MHz, 300 W, Fluxo de O₂ = 55 cc/min; 0.2 Torr) [30].

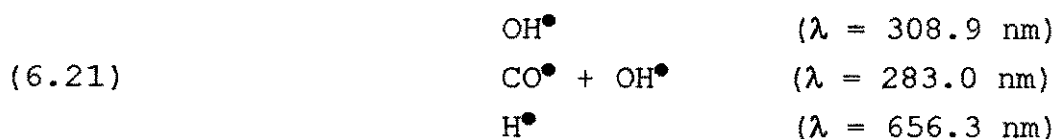
Para o Monóxido de Carbono (CO), as bandas mais conhecidas são encontradas na faixa do espectro da luz visível e são classificadas como "Sistema Angstrom²³" sendo os seus estados de transição denotados por $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$.

A Figura 6.2 mostra o espectro de um plasma de O₂ durante a corrosão de fotorresiste. Note a presença das transições acima.

Quanto à detecção de ponto final, esta pode ser feita observando-se a mudança da cor do plasma. Trata-se de um método confiável porém requer muita atenção do operador além da acuidade de cores. Durante a corrosão de fotorresiste por plasma de Oxigênio, o mesmo apresenta uma coloração azul claro, retornando à cor rosa após o término do processo de corrosão²¹.

Um outro método mais preciso de detecção de ponto final (apesar de mais caro) é a espectroscopia óptica através da observação de algumas linhas espectrais conhecidas como é o caso do Monóxido de Carbono (CO) em 519.8 nm ou 483.5 nm no espectro da luz visível ou então 297.7 nm na faixa de luz ultravioleta.

Outras espécies normalmente monitoradas para detecção de ponto final em um processo de corrosão de fotorresiste por plasma de Oxigênio são as seguintes:



A Figura 6.3 mostra a variação da intensidade de luminescência do CO (519.8 nm), O (615.6 nm) e H α (656.3 nm) emitidas durante um processo de corrosão de fotorresiste SC-180 por plasma de Oxigênio nas seguintes condições:

- Frequência de rádio-frequência : 13,56 MHz
- Potência aplicada nos eletrodos : 300 W
- Taxa de Fluxo de O₂ : 55 cc/min
- Pressão da Câmara : 0.2 Torr

Nela pode-se ver nitidamente o início e o fim do processo de corrosão do fotorresiste pelo plasma (detecção de ponto final).

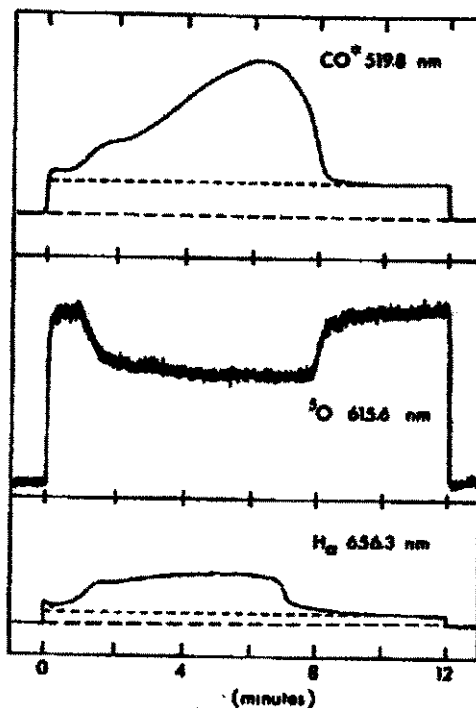


Fig. 6.3 - Intensidade de emissão em 519.8nm (acima), 615.6 nm (meio) e 656.3 nm (embaixo) durante corrosão de resiste SC-180. As condições são as mesmas da Fig.6.2. Detecção de ponto final [30].

De uma maneira geral, as espécies de CO (483.5 e 519.8 nm) são as mais convenientes para serem observadas no espectro durante uma monitoração de um processo de corrosão de fotorresiste por plasma de Oxigênio.

Podemos resumir algumas importantes observações de Stafford & Gorin²⁹ a seguir:

1) A emissão de CO é uma função direta da quantidade de fotorresiste corroído.

2) A interação entre o plasma e o fotorresiste é uma reação exotérmica onde, portanto, a temperatura não é constante e aumenta com o tempo.

3) A temperatura do substrato, no instante inicial da corrosão, afeta diretamente a taxa de corrosão. Quanto maior a temperatura inicial, maior ela será.

4) Quanto melhor a condutividade térmica do eletrodo onde é colocada a amostra, mais rápido será o processo de corrosão.

5) A posição da amostra na câmara de reações não afeta a taxa de corrosão devido a uma distribuição espacial uniforme de espécies oxidantes ativas dentro da câmara.

6) Fotoresistes negativos oxidam e despolimerizam em menor tempo que os fotoresistes positivos. Estes formam, entre 160-165 C° produtos tipo bakelite que são difíceis de se corroer.

7) O tempo de corrosão pode não ser linearmente dependente da quantidade de material a ser corroído se a temperatura do substrato não se mantiver constante.

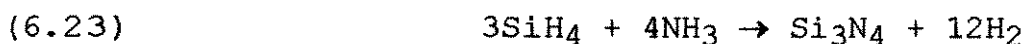
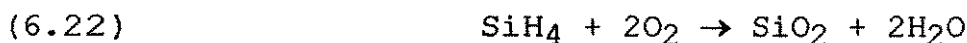
8) A área da curva intensidade vs. tempo das emissões de CO deve ser uma função da quantidade de resiste corroído.

Na tabela abaixo são mostradas algumas importantes espécies químicas com os seus estados e energias de excitação conhecidos²¹.

ESPÉCIE	ESTADO	ENERGIA DE ATIVAÇÃO
O	5P ; 3P	10.74eV;10.99eV
CO	$B^1\Sigma^+$; $A^1\Pi$	10.77eV;8.07eV
H	H_α ; H_β	12.08eV;12.75eV

6.4 - Corrosão de Dióxido de Silício, Nitreto de Silício e Silício

O Dióxido de Silício (SiO_2) e o Nitreto de Silício (Si_3N_4) tem uma ampla aplicação na indústria microeletrônica devido às suas características isolantes e de proteção das diversas camadas de um circuito integrado através dos processos de oxidação e nitretação que podem ser realizados através de várias reações. Entre elas podemos citar³²:



ou então obte-los através da oxidação térmica via úmida com água (H_2O) e fluxos de Nitrogênio ou Oxigênio com vazões aproximadas de 1 l/min e temperaturas em torno de 1100 C°.

Atualmente os gases mais usados em um processo de corrosão das camadas de Si e SiO_2 através de plasma iônico são os seguintes:

- CCl_4
- $\text{CCl}_4 + \text{O}_2$
- CF_4
- $\text{CF}_4 + \text{O}_2$
- $\text{SF}_6 + \text{O}_2$
- $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$
- $\text{CF}_4 + \text{H}_2$
- C_2F_6
- CHF_3
- CF_3Cl

e para a corrosão de Si_3N_4 :

- $\text{CCl}_4 + \text{O}_2$
- $\text{CF}_4 + \text{H}_2$
- C_2F_6
- $\text{CF}_4 + \text{O}_2$
- $\text{SF}_6 + \text{O}_2$
- CHF_3
- C_3F_8

Capítulo 7 - Técnicas Experimentais

7.1- Introdução

Neste capítulo descreveremos mais detalhadamente o sistema de corrosão por plasma utilizado neste trabalho. Serão abordados os equipamentos e os métodos empregados nos processos de corrosão analisados, incluindo espectroscopia óptica; preparação e tipo de amostras; tipos de gases usados; parâmetros analisados e detecção de ponto final.

A Figura 7.1 mostra o sistema de plasma utilizado.



Fig. 7.1 - Foto mostrando o sistema de plasma do LED.

7.2- Sistema de Corrosão por Plasma Iônico

Podemos dividir o sistema de corrosão por plasma nas seguintes partes principais (mostradas na Figura 7.2):

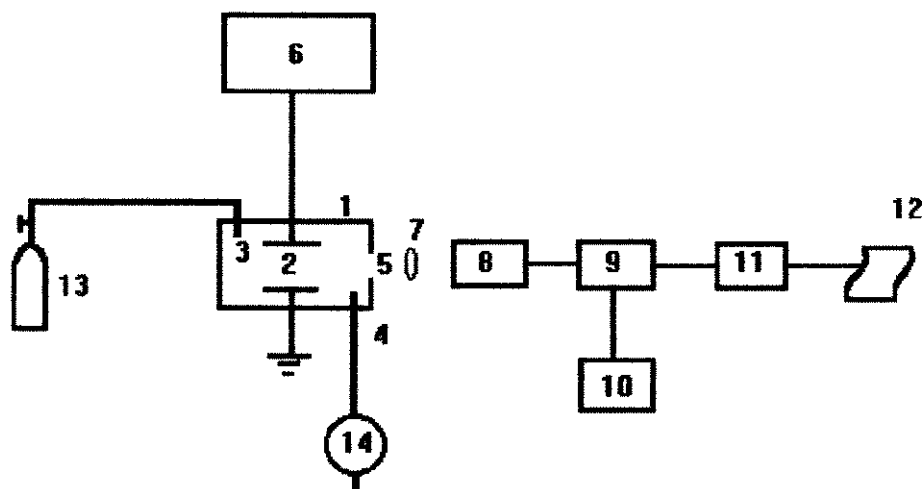


Fig. 7.2 - Diagrama esquemático do sistema de plasma utilizado

- 1 - Câmara de reações
- 2 - Eletrodos superior e inferior
- 3 - Entrada de gás
- 4 - Saída de gás
- 5 - Janela da câmara
- 6 - Fonte de alimentação de RF (13.56 MHz)
- 7 - Sistema óptico de convergência
- 8 - Foto-detector
- 9 - Foto-multiplicadora
- 10- Fonte de alta tensão
- 11- Eletrômetro
- 12- Registrador X-Y
- 13- Sistema de suprimento de gás
- 14- Bomba de vácuo

7.2.1- Sistema de Distribuição de Gases

Trata-se de tubulações plásticas e em aço inox 316L com diâmetros de 1/4" que levam os gases desde os cilindros até a câmara de reações.

Válvulas tipo agulha foram instaladas de maneira a permitir um

controle do fluxo de massa dos gases usados nos processos. Não se trata de um método preciso porém satisfatório, uma vez que o custo dos equipamentos eletrônicos de monitoração de fluxo de massa é muito alto e também pelo fato do processo utilizado ter usado um medidor de pressão de alta precisão.

7.2.2- Sistema de Vácuo

Este sistema é composto por uma bomba de vácuo marca Sargent modelo 1376 acoplada a um motor trifásico de 1 HP de potência e 1725 RPM.

A sua entrada está conectada diretamente à saída da câmara de reações através de tubulações de plástico PVC.

Por sua vez, a saída da bomba de vácuo está conectada a um sistema de exaustão e purificação dos resíduos dos gases.

A pressão mínima que pode ser atingida no interior da câmara é dada pela seguinte relação¹³:

$$(7.1) \quad P_{min} = \frac{S_b \cdot P_b}{S_s}$$

onde :

S_b : Velocidade de bombeamento na entrada da bomba

S_s : Velocidade de bombeamento nas saídas de gases da câmara

P_b : Pressão na entrada da bomba

A faixa de pressão medida no interior da câmara (com a bomba em operação) varia normalmente entre 10 mTorr e 200 mTorr.

7.2.3- Sistema Elétrico de Excitação por Rádio-Frequência (RF)

A finalidade principal deste sistema é produzir a aceleração/excitação de todas as espécies químicas existentes na câmara de reações através de um campo elétrico alternado aplicado

entre os eletrodos, aumentando-se assim a energia cinética das mesmas e levando-as de um eletrodo ao outro de maneira a se permitir maior número de colisões entre elas, maior bombardeamento de íons no material a ser corroído e maior grau de excitação eletrônica, aumentando-se a taxa de reações químicas naquele ambiente.

Este campo elétrico é produzido através de um sistema de rádio-frequência acoplado eletricamente aos dois eletrodos e que trabalha em 13,56 MHz.

De uma maneira geral as descargas por plasma são convenientemente mantidas por campos elétricos de alta frequência produzidos por RF ou microondas¹. Porém os geradores de RF são mais usados devido a várias razões, a saber:

- Disponibilidade comercial de equipamentos de RF para equipamentos de plasma
- Fácil adaptação de transmissores de rádio para estudos em plasma
- Custo relativamente menor
- Facilidade na adaptação de fontes geradoras de RF em uma grande variedade de câmaras de reação

As Figuras 7.3 e 7.4 mostram o diagrama esquemático e o circuito equivalente simplificado do sistema de plasma.

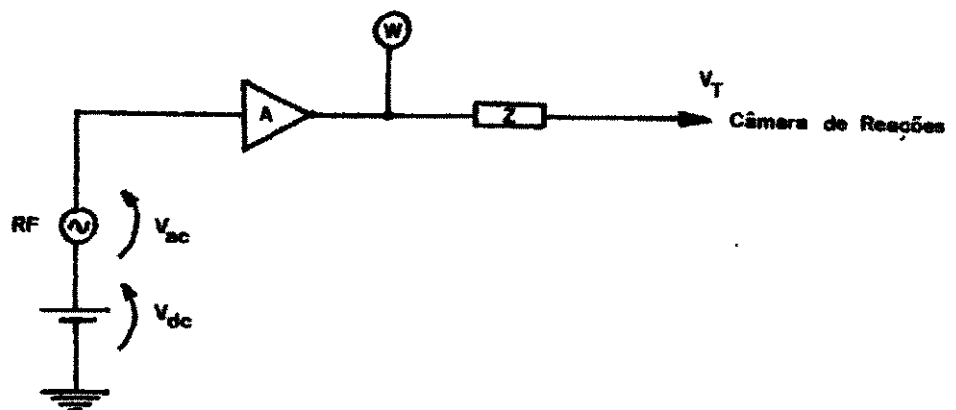


Fig. 7.3 - Diagrama esquemático do sistema elétrico de excitação do equipamento de plasma.

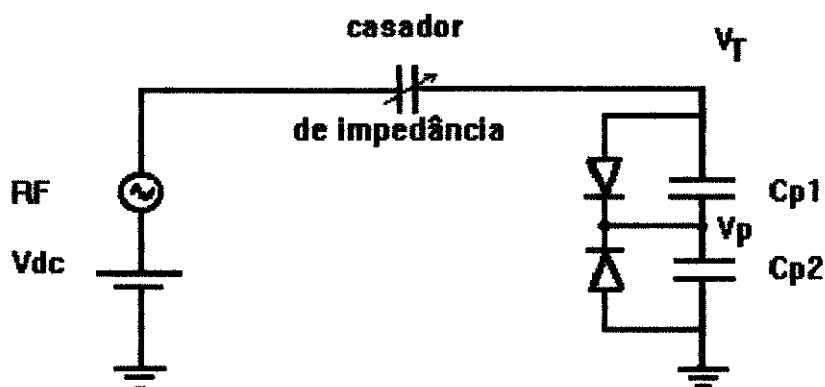


Fig. 7.4 - Circuito elétrico equivalente simplificado do sistema de plasma.

A região de plasma basicamente consiste de uma capacitância entre os eletrodos energizados por uma fonte de rádio-frequência. Com isto uma reatância capacitiva associada a uma resistência elétrica formam uma impedância equivalente.

Para se obter a máxima transferência de energia da fonte geradora da descarga elétrica, a componente reativa da impedância equivalente da carga deve ser igual a zero e o valor da resistência elétrica da fonte geradora igual à resistência da carga.

Para isto foi conectado um circuito casador de impedâncias entre a fonte geradora de RF e a carga existente entre os dois eletrodos, permitindo-se um ajuste destas componentes.

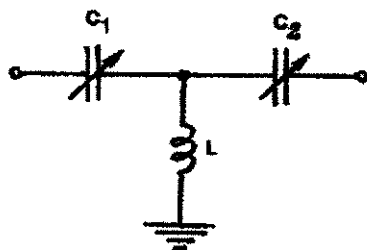
$$(7.2) \quad Z_{\text{GERADOR}} = R_G + jX_G$$

$$(7.3) \quad Z_{\text{CARGA}} = R_C + jX_C$$

A condição de máxima transferência de energia é dada quando:

$$(7.4) \quad \begin{aligned} X_C &= -X_G \\ R_C &= R_G \end{aligned}$$

O circuito casador de impedâncias Z utilizado apresenta as seguintes características:



$$C_1 = 25 - 250 \text{ pF}$$

$$C_2 = 250 - 500 \text{ pF}$$

$$L = 10 \text{ espiras/7,5 cm de diâmetro}$$

Fig. 7.5 - Circuito elétrico do casador de impedâncias utilizado [13].

Algumas considerações devem ser respeitadas para se obter um melhor desempenho do sistema elétrico de excitação do plasma², a saber:

- O gerador de RF deve estar de acordo com as regulamentações de operação de equipamentos com bandas de frequências licenciadas para uso comercial.
- O gerador deve ser capaz de sustentar uma grande variação na impedância de carga.
- É aconselhável que a amplificação final de potência seja feita por intermédio de válvulas eletrônicas e não por dispositivos de estado sólido pois os primeiros suportam maiores variações na impedância de carga do plasma e portanto são menos suscetíveis a potências refletidas.
- A máxima transferência de potência do gerador para a descarga elétrica só é obtida quando as impedâncias do gerador de RF e da carga apresentarem componentes resistivas.

7.2.4- Câmara de Reações

A câmara utilizada é do tipo planar com processamento para uma única lâmina a cada vez, podendo ser utilizada tanto com a configuração de plasma iônico como com a de íon reativo. O seu volume útil é 3195 cm³.

A Figura 7.6 mostra esta câmara. Ela foi fabricada em aço inox 316 A-ISI e é constituída das seguintes partes principais:

- Eletrodos
- Entrada e saída de gases
- Sistema de refrigeração
- Janelas
- Corpo da câmara
- Anel de distribuição de gases
- Corpo metálico
- Isolamento elétrico de Teflon

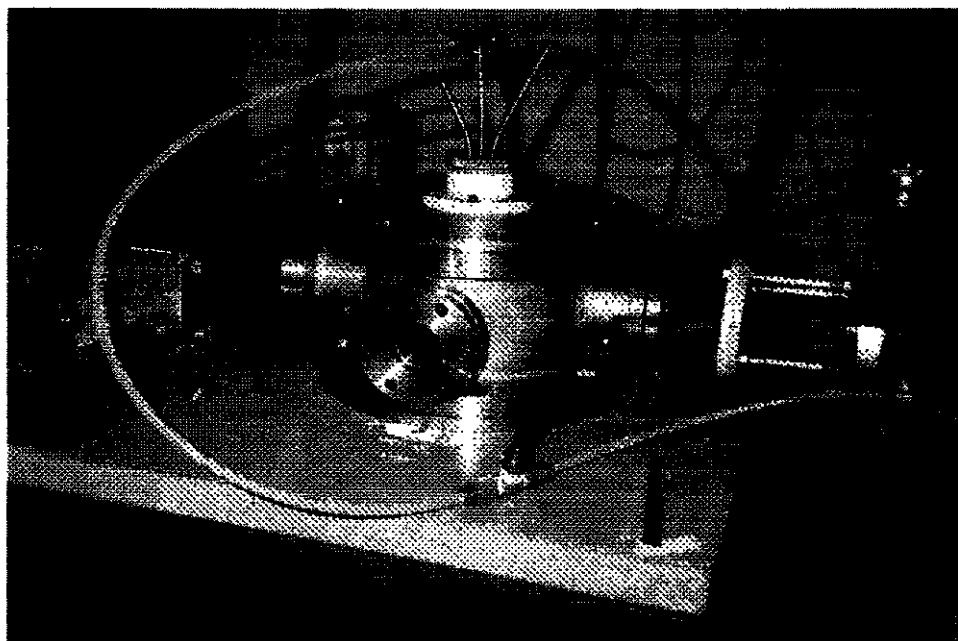


Fig. 7.6 - Foto mostrando vista externa da câmara de reações.

Embora a distância inter-eletródica seja ajustável, toda a pesquisa foi desenvolvida para um valor fixo entre eletrodos igual a 1.7 cm, sendo 8.9 cm o seu diâmetro.

A entrada de gases na câmara de reações é feita através de um orifício de 1.5 mm de diâmetro, situado no centro do eletrodo superior enquanto que a saída dos mesmos é feita através de dois orifícios de 2.5 mm de diâmetro cada, localizados na tampa inferior da câmara. Esta saída por sua vez está conectada na bomba de vácuo.

A câmara apresenta ainda, 4 janelas posicionadas simetricamente sendo que em uma delas foi instalado um transdutor de pressão acoplado diretamente ao medidor de pressão interna da câmara, modelo NCR802-A (Thermocouple Vacuum Gauge).

Uma outra janela é dedicada ao acoplamento óptico necessário para os estudos espectroscópicos.

As demais janelas são usadas para outros fins como por exemplo, visualização do interior da câmara durante o processo de plasma.

Os anéis de vedação são de Viton devido à necessidade de resistência mecânica a altas temperaturas e ataque de produtos reagentes.

7.2.5- Sistema de Acoplamento e Espectroscopia Óptica

Durante a presença de plasma no interior da câmara de reações, o processo de luminescência que ocorre neste ambiente emite radiações eletromagnéticas dentro do espectro da luz visível inclusive.

Parte destas radiações, com comprimentos de onda inferiores a 360 nm, são filtradas por um espesso vidro existente na janela de acoplamento óptico.

Aquelas radiações visíveis são então transmitidas para fora da câmara e concentradas (através de uma lente convergente) na fenda de entrada ajustável do espectrômetro óptico marca SPEX modelo 1870. Através de redes ele pode permitir a separação dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético como também fixar um único comprimento de onda através de um mini-drive SPEX modelo 1872 que determina a velocidade desta varredura em Å/s.

O próximo passo é a passagem da radiação pela unidade fotomultiplicadora RCA31034 que atua conjuntamente com uma fonte de alta tensão marca PR modelo TE114B, convertendo assim a radiação em sinal elétrico mensurável através de um eletrômetro marca Keythley Instruments modelo 610C.

Finalmente, podemos registrar graficamente o espectro através de um registrador X-Y marca HP modelo 7100BM conectado na saída do eletrômetro.

7.3 - Detecção de Ponto Final da Corrosão

Quando um material específico está sendo corroído alguns comprimentos de onda, de fótons gerados a partir do processo de absorção/emissão dos elétrons deste mesmo material ou de outros presentes na câmara, sofrem variação nas intensidades de suas linhas de luminescência.

Esta variação pode ser usada para identificar o consumo de um material específico e assim, quando concluído o processo de corrosão por plasma deste material, poderemos, através do espectro obtido, detectar (em tempo real) o seu fim.

A Figura 7.7 mostra uma curva usada para detecção de ponto final durante o processo de corrosão de fotorresiste SC-180 por plasma de Oxigênio. Note que a linha espectral escolhida para monitoração é a do Monóxido de Carbono (519.8 nm).

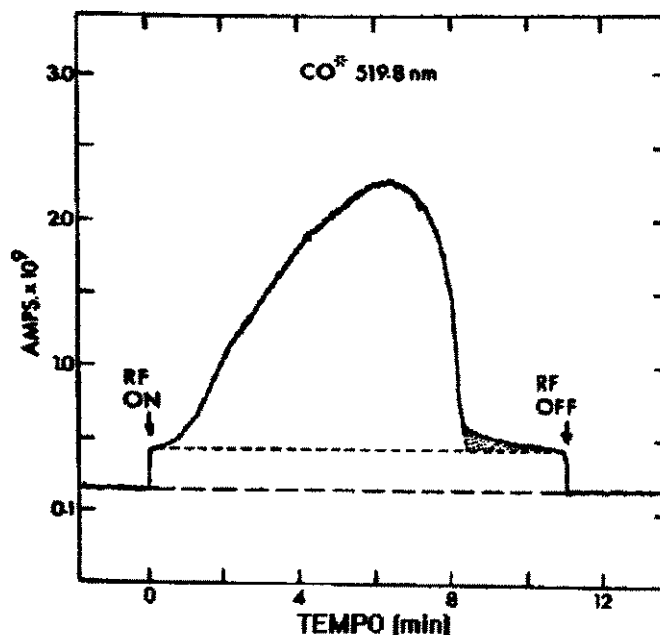


Fig. 7.7 - Plotagem da Intensidade vs. Tempo da linha espectral de CO (519.8 nm) durante o processo de corrosão do fotorresiste SC-180. Método utilizado p/ detecção de ponto final [30].

A escolha da linha de 519.8 nm deveu-se ao fato desta ser normalmente uma das emissões mais intensas neste tipo de reação química. Outros detalhes sobre detecção de ponto final durante processos de corrosão de fotorresistes e Alumínio estão indicados nos itens 6.2 e 6.3.

7.4 - Preparação das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram divididas em três grupos, cujos processos são os seguintes:

- Lâminas de Si com uma camada de SiO_2 :
 - Oxidação úmida com:
 - fluxo de N_2 = fluxo de O_2 = 1 [l/min]
 - temperatura = 1100 [°C]
 - duração = 20 [min]
 - espessura do óxido = 1 [μm]

- Lâminas de Si com uma camada de Alumínio:
 - Deposição térmica do Alumínio:
 - pressão interna = 10^{-5} a 10^{-7} [atm]
 - espessura da camada de Al = 1 [μm]
 - Recozimento a 450 [°C]
- Lâminas de Si com uma camada de Fotorresiste AZ-1350J:
 - Deposição uniforme sobre a lâmina:
 - rotação do "spiner" = 7000 [RPM]
 - duração = 20 [seg]
 - Pré-cozimento a 90 [°C] durante 30 [min]
 - Exposição à radiação ultra-violeta durante 12 [seg]
 - Recozimento a 90 [°C] durante 30 [min]

As amostras de SiO₂ e Alumínio preparadas para avaliação e comparação do processo de plasma em relação ao método de corrosão úmida, além dos processos mencionados anteriormente, foram também submetidas aos seguintes processos para a formação de padrões em suas superfícies:

- Aplicação de fotorresiste na superfície da lâmina
- Processo litográfico (fotogravação)

As lâminas de Si utilizadas tinham as seguintes características:

- diâmetro = 1 polegada
- orientação = <100>
- $\rho = 4.5$ [$\Omega\cdot\text{cm}$]
- Silício tipo P e N

Capítulo 8 - Resultados e Análise

8.1 - Introdução

Alguns espectros de emissão na faixa de luz visível foram obtidos durante os processos de descarga elétrica em rádio-frequência (RF) do Oxigênio (O_2) e da mistura de 80% de Tetracloreto de Carbono (CCl_4) / 20% de Oxigênio para a corrosão de fotorresiste e Alumínio e os resultados serão aqui apresentados.

Tais processos foram avaliados através dos fenômenos físico-químicos da luminescência utilizando-se técnicas de espectroscopia óptica molecular, sendo as linhas espectrais escolhidas conforme a sua intensidade e principalmente, devido ao fato de participarem das reações químicas durante a corrosão. Isto é possível comparando-se os espectros de emissão obtidos durante a formação de plasma com e sem a presença de material a ser corroído (fotorresiste ou Alumínio) dentro da câmara de reações.

Esta análise buscou interpretar estes espectros do ponto de vista da luminescência em função de alguns parâmetros do processo como por exemplo potência elétrica e pressão interna da câmara. Ela buscou também avaliar e comparar os processos de corrosão de SiO_2 e do Alumínio por plasma iônico ou através do método úmido, levando-se em consideração características como anisotropia, taxa de corrosão, uniformidade e outros.

Os resultados de luminescência apresentados foram obtidos sem que houvesse preocupação na formação de qualquer imagem (ou padrão) nas lâminas utilizadas. Tanto a camada de fotorresiste como a de Alumínio eram espessas, homogêneas e cobriam totalmente os substratos de Silício.

8.2 - Resultados e Análise da Luminescência Emitida

8.2.1 - Durante Corrosão de Fotorresiste com Plasma de Oxigênio

As linhas espectrais escolhidas para a análise das descargas elétricas de RF em Oxigênio durante a corrosão do fotorresiste foram: 519.8, 482.4, 471.1 e 486.1 nm correspondentes ao Monóxido de Carbono (CO) que é um produto reagente intensamente presente durante as reações 6.17, 6.18, 6.19 e 6.20 do capítulo 6. O fotorresiste submetido à corrosão é do tipo AZ-1350J com uma espessura de camada depositada em um substrato de Silício tipo N.

Foram obtidos espectros de plasma de Oxigênio a pressão (100 mTorr) e fluxo de massa de gás constantes mas com a potência de RF variável dentro da câmara de reações sem no entanto existir qualquer material fotorresiste dentro dela. Estes espectros estão mostrados na Figura 8.1. Nela observa-se as linhas espectrais que se destacam por serem produtos dos processos de ionização do Oxigênio. São elas:

559.7 nm

- Referente à molécula de O_2^+ , esta linha é caracterizada com o nome "Primeiro Sistema Negativo"²³ e corresponde às transições $b^4\Sigma_g^- \rightarrow A^1\Pi_u$. Esta é a mais intensa deste espectro o que indica uma grande concentração desta molécula. Ela irá desempenhar um importante papel no processo de adsorção e recombinação presentes na corrosão do fotorresiste.

597.3 nm

- Também refere-se à molécula de O_2^+ e a sua caracterização é idêntica à linha 559.7 nm com a diferença apenas quanto às intensidades dos níveis vibracional v' e rotacional v'' .

525.1 nm

- Idem à linha espectral 597.3 nm.

462.9 nm

- Referente à molécula de Hidroxila (OH) cuja caracterização chama-se "Bandas de Vibração-Rotação de Meinel" e equivale às transições $X^2\Pi$ ²³. A sua presença deve-se à dificuldade em se eliminar totalmente a umidade dentro da câmara de reações.

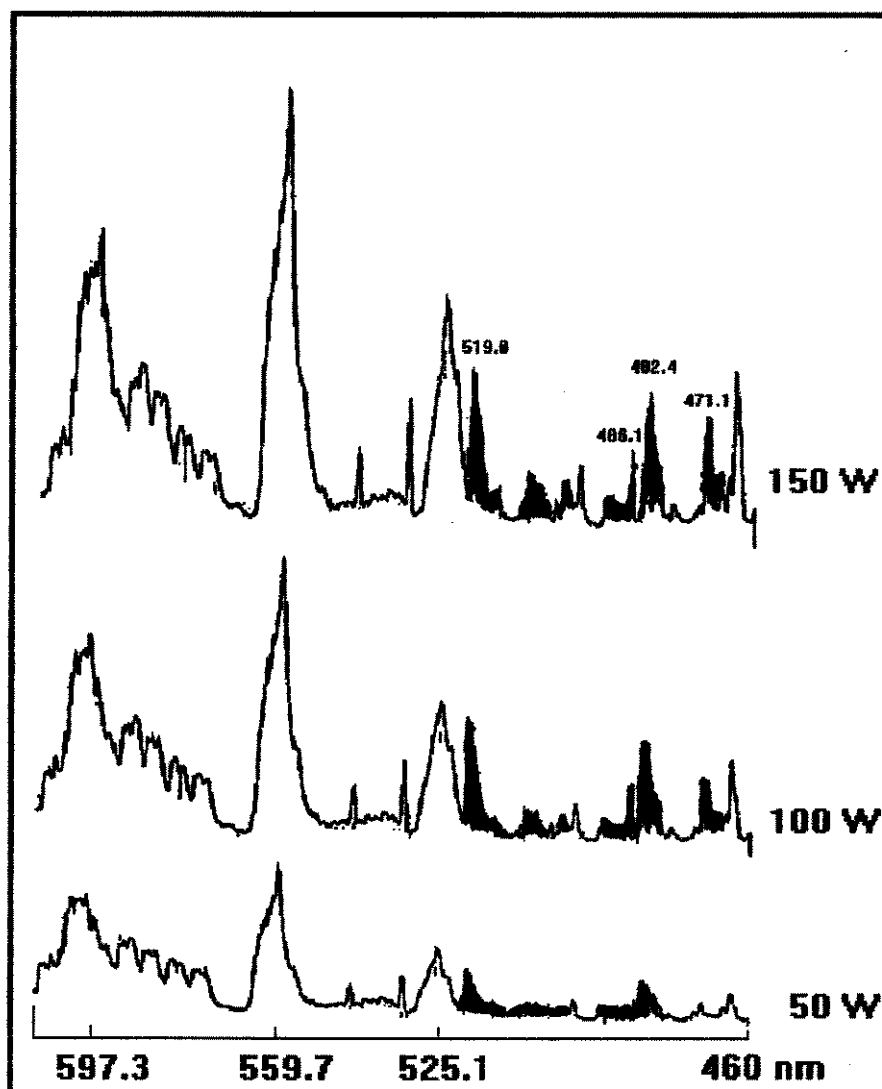


Fig. 8.1 - Espectros de emissão óptica durante plasma de Oxigênio à pressão de 100 mTorr durante a corrosão de fotorresiste (raias preenchidas de preto) e sem a presença deste na câmara de reações (raias brancas) nas potências de RF de 50, 100 e 150 W.

Outra linha também presente é aquela localizada em 533.2 nm que representa a molécula de Óxido Nítrico (NO) e que demonstra a presença de impurezas dentro da câmara ou na própria fonte do gás. A Figura 8.2 mostra os resultados obtidos.

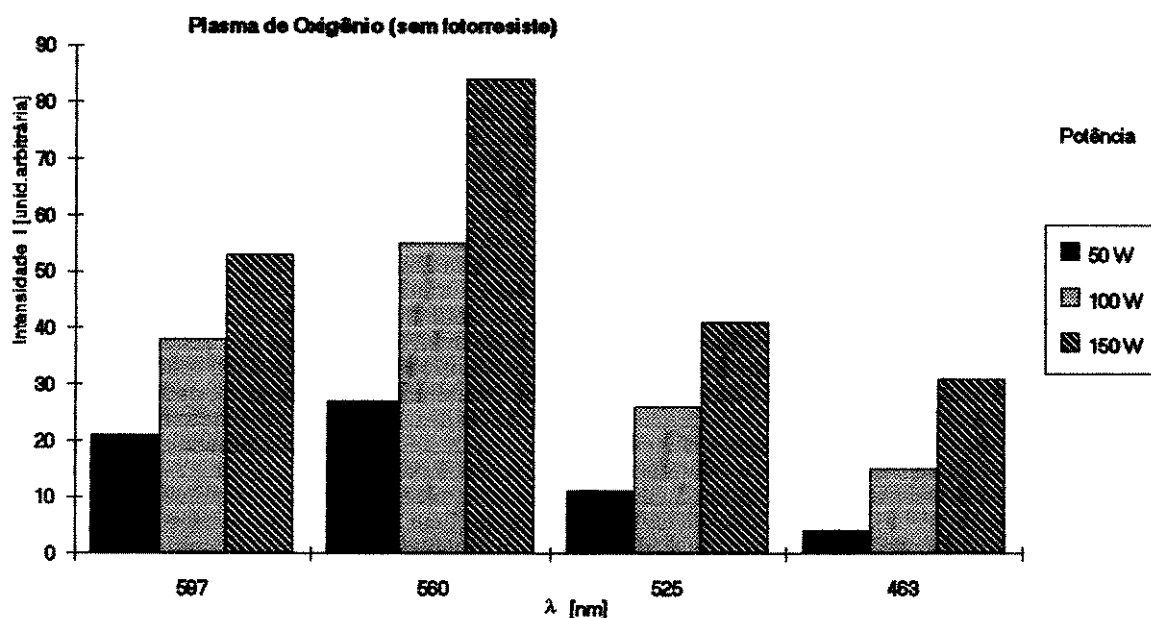


Fig. 8.2 - Gráfico da intensidade de luminescência (I) versus comprimento de onda (λ) com pressão interna da câmara (100 mTorr) e distância inter-eletródica fixas (1.7 cm) p/ as diferentes potências de RF; durante plasma sem a presença de fotorresiste.

O próximo passo foi realizar o processo de corrosão de fotorresiste nas mesmas condições descritas anteriormente e três novos espectros foram obtidos para as potências de RF de 50, 100 e 150 W mantendo-se constante os demais parâmetros do sistema. A Figura 8.1 também mostra estes resultados. Note que novas linhas espectrais surgiram devido ao processo de corrosão de fotorresiste.

A seguir serão analisadas as emissões luminescentes que surgiram devido à corrosão da camada de fotorresiste e que portanto participaram das reações químicas ali presentes. São elas:

519.8 nm

- Este comprimento de onda refere-se à emissão da molécula de Monóxido de Carbono (CO) cujas transições caracterizam-se como pertencentes ao "Sistema Angstrom" $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ com níveis $v'=0$ e $v''=2$ anteriormente detectados²³. É a linha mais intensa das emissões de CO localizando-se no espectro da luz visível. Ela também é muito usada para detecção de ponto final durante as corrosões de compostos orgânicos por plasma de Oxigênio de RF e pressões moderadas. É portanto um dos principais produtos resultantes do ataque de espécies ativas criadas pela descarga elétrica de Oxigênio em fotorresistes.

482.4 nm

- Esta linha espectral também é relativa à identificação da molécula de Monóxido de Carbono (CO). Ela pertence à banda espectral de níveis eletrônicos "tripletes" sendo $d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$ com níveis $v'=5$ e $v''=0$ os símbolos espectroscópicos que representam as suas transições eletrônica, vibracional e rotacional²³.

471.1 nm

- Referente ao radical CO^+ , esta linha demonstra a presença da molécula de Monóxido de Carbono na sua forma não neutra ou seja, com carga positiva e portanto mais reativa. Ela foi anteriormente caracterizada com o nome "Sistema Rabo-de-Cometa" e suas transições eletrônica, vibracional e rotacional são simbolizadas por: $d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$ com níveis $v'=2$ e $v''=1$ ²³.

486.1 nm

- Pertencente ao espectro molecular de Hidrogênio, esta linha é caracterizada como sendo a linha atômica do Hidrogênio H_β uma das mais intensas para este elemento. A sua presença se deve à liberação dos átomos de Hidrogênio da cadeia orgânica do fotorresiste e uma posterior excitação.

Assim, devido à sua intensidade e por apresentar transições

eletrônicas bem conhecidas, foi escolhida a linha espectral 519.8 nm para ser avaliada quanto à luminescência emitida durante o processo de corrosão de fotorresiste por plasma de Oxigênio.

Na Figura 8.3 é mostrada a variação relativa da intensidade absoluta da luminescência do Monóxido de Carbono (CO) em função da potência de RF e do comprimento de onda mantendo-se os demais parâmetros constantes.

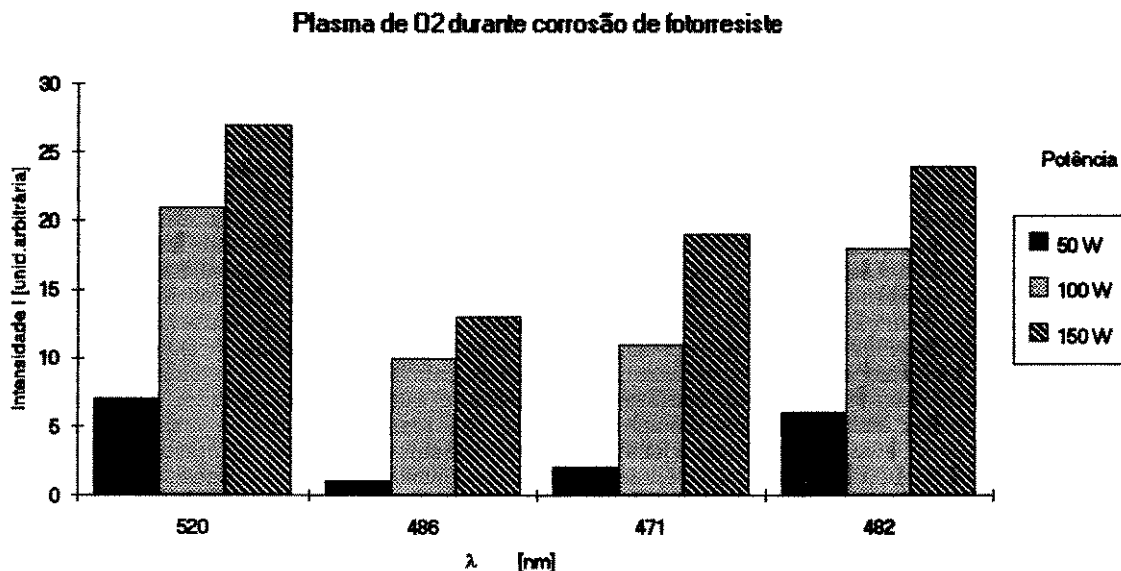


Fig. 8.3-Gráfico da intensidade de luminescência (I) versus potência de RF com pressão de 100 mTorr e distância inter-eletródica fixas (1,7 cm) durante o processo de corrosão do fotorresiste por plasma de O₂.

Note que para uma mesma molécula de CO, as intensidades das linhas analisadas são proporcionais à potência de RF (Rádio-Frequência) aplicada.

Foram também realizadas medições das intensidades emitidas para a linha 519.8 nm em função da potência e da pressão. Os resultados estão indicados na Figura 8.4.

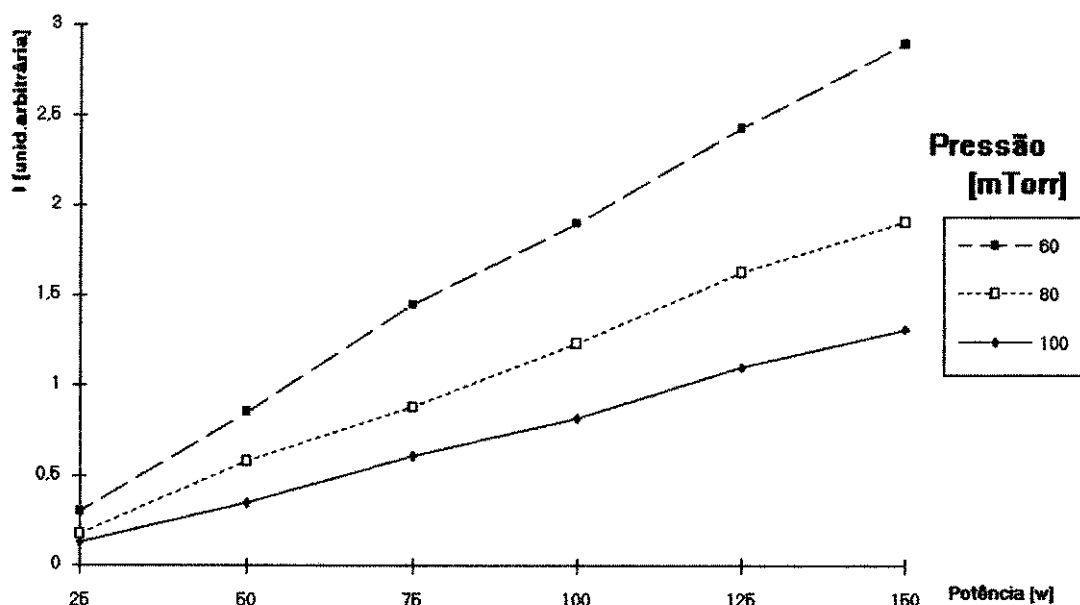


Fig. 8.4-Gráfico da intensidade de luminescência (I) versus a potência de RF, variando-se a pressão interna da câmara (Plasma de O_2) p/ $\lambda=519$ nm.

8.2.1.1 - Cálculo dos Parâmetros Físicos para o Oxigênio

A seguir será apresentado o cálculo aproximado dos parâmetros físicos referentes ao processo de plasma de Oxigênio. As condições deste exemplo valem para uma pressão e uma potência elétrica previamente escolhidas e o objetivo é mostrar como se chega às equações que relacionam as variáveis para o Oxigênio e que facilmente podem ser transpostas para outros gases desde que se conheça algumas de suas características.

- V : Volume da câmara de reações: $3195 \text{ [cm}^3\text{]}$
- p : Pressão interna da câmara: 100 [mTorr]
- P_{av} : Potência elétrica aplicada aos eletrodos: $50 \text{ a } 100 \text{ [W]}$
- N : Concentração de moléculas do gás
- k : Constante de Boltzmann: $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ [eV/K]}$
- T : Temperatura média do gás
- $\lambda_{m(\text{Gás})}$: Caminho livre médio das moléculas do gás

σ : Secção de choque das moléculas do gás
 $\bar{v}$: Velocidade média das moléculas do gás
 $\bar{v}_e$: Velocidade média dos elétrons
 Λ : Comprimento de difusão característico
 D : Coeficiente de difusão do elétron
 d : Distância inter-eletródica
 ν_i : Frequência de colisão ionizante
 W_i : Potencial de ionização

a) Caminho Livre Médio

$$\begin{aligned}
 p &= N \cdot k \cdot T \\
 p &= 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ [eV/k]} \cdot N \cdot T \\
 N &= p / 8,617 \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ [eV/k]}
 \end{aligned}$$

Substituindo na equação (2.23) teremos:

$$\lambda_{m(Gás)} = \frac{kT}{4\sqrt{2} \pi n_1^2 p}$$

que simplificando-se para o Oxigênio será:

$$(8.2) \quad \lambda_{m(Gás)} = \frac{178,8 \cdot 10^{-6} T}{p} \text{ [m]}$$

T em [K] e p em [mTorr]. Para p=100 mTorr e T=300 K $\Rightarrow \lambda_{m(Gás)} = 536,4 \times 10^{-6} \text{ [m]}.$

b) Secção de Choque

Sabemos que a secção de choque σ vale:

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$$

Se considerarmos r_1 (raio da partícula incidente) apenas os íons O_2^+ colidindo entre si e/ou com as moléculas neutras de Oxigênio, teremos:

$$\begin{aligned} r_1(O_2) &= 1,805 \text{ [Å]} \quad \text{/obtido da Tabela 1.1-[12]} \\ \sigma &= 4\pi r_1^2 \\ \sigma &= 4 \cdot \pi \cdot 1,805^2 = 40,94 \text{ [Å}^2\text{]} \quad \text{ou} \\ \sigma &= 4,09415 \times 10^{-15} \text{ [cm}^2\text{]} \end{aligned}$$

Se considerarmos elétrons colidindo com as moléculas:

$$\begin{aligned} \sigma &= \pi r_1^2 \\ \sigma &= \pi (1,805 \times 10^{-8})^2 \\ \sigma &= 1,023538 \times 10^{-15} \text{ [cm}^2\text{]} \end{aligned}$$

c) Concentração de íons

Partindo da equação (2.23) e considerando-se o diâmetro da molécula de Oxigênio¹² aproximadamente igual a 3,61 [Å], podemos dizer que:

$$\begin{aligned} N &= \frac{10^{20}}{17,78(r_{mol})^2 \lambda_m} \quad [\text{m}^{-3}] \\ (8.3) \quad N &= \frac{5,627 \cdot 10^{18}}{r_{mol}^2 \lambda_m} \quad [\text{m}^{-3}] \end{aligned}$$

Neste caso, r_{mol} deve ser expresso em [Å] e λ_m em [m]. Fazendo as devidas substituições com a equação (8.2), teremos para o Oxigênio a seguinte expressão:

$$(8.4) \quad N = \frac{9,66 \cdot 10^{21} p}{T} \quad [\text{m}^{-3}]$$

T em [K] e p em [mTorr]. Para $p=100$ mTorr e $T=300$ K $\Rightarrow N=3,22 \times 10^{21}$ [moléculas/ m^{-3}].

d) Cálculo da Velocidade Média ($\bar{v}$)

Da equação (2.8) tiramos que:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T$$

$$(8.5) \quad \bar{v}_e = 1,09 \bar{v}$$

Como o peso atômico do O_2 é 15,9994 u.m.a (ou $5,4 \times 10^{-26}$ kg) e substituindo-se nas equações acima teremos:

$$(8.6) \quad \bar{v} = 25,41 \sqrt{T} \quad [\text{m/s}]$$

T expresso em [K]. Para $T=300$ [K] $\Rightarrow \bar{v}=440$ [m/s]

e) Frequência Média de Colisão (v_m)

Substituindo-se a equação (8.6) na (2.30) teremos:

$$(8.7) \quad v_m = \frac{142,110^3 \sqrt{T} p}{T} \quad [\text{Hz}]$$

T em [K] e p em [mTorr]. Para $p=100$ mTorr e $T=300$ K $\Rightarrow v_m = 820,4 \times 10^3$ [Hz].

f) Potência Elétrica Média para Plasmas de RF (P_{av})

Combinando-se as equações 8.8 e 8.9¹² obtém-se a equação (8.8) que expressa a relação entre a potência elétrica alternada fornecida aos eletrodos do equipamento de plasma e a concentração de elétrons.

$$(8.8) \quad \frac{P_{av}}{n_e} = \frac{e \cdot E^2 \cdot v_m}{m \omega^2}$$

$$(8.9) \quad Eb = \frac{\omega}{\Lambda \nu m} \sqrt{\frac{m \cdot \bar{v}^2 \cdot Wi}{3e}}$$

$$(8.10) \quad \frac{P_{av}}{ne} = \frac{e \cdot \bar{v}^2 \cdot Wi}{3\Lambda^2 \nu m}$$

onde:

$$\Lambda = \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Lambda = \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/2} \\ \frac{\nu_i}{D} = \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \end{array} \right\}$$

$$\Lambda = \frac{d}{\pi}$$

$$\frac{\nu_i}{D} = \left(\frac{\pi}{d} \right)^2$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \cdot \bar{v}$$

As relações acima são válidas assumindo-se uma distribuição de densidade de elétrons senoidal entre os eletrodos paralelos e com a densidade máxima na metade da distância inter-eletródica e densidade zero em cada um dos eletrodos.

Considerando-se a equação (8.10) para o plasma de Oxigênio e fazendo-se as devidas substituições, teremos:

$$(8.11) \quad ne = \frac{44,55 \cdot 10^{-3} \cdot p \cdot d^2 \cdot P_{av}}{\sqrt{x} \sqrt{T_g^3} \cdot Wi} \quad [\text{cm}^{-3}]$$

onde:

ne : Concentração de elétrons $[\text{cm}^{-3}]$

P_{av} : Potência média aplicada aos eletrodos [w]

p : Pressão interna da câmara de reações [mTorr]

W_i : Energia de ionização da molécula [J]
 T_g : Temperatura média do gás [K]
 x : Relação entre T_e e T_g
 d : Distância inter-eletródica [m]

A partir da equação (8.11) obtém-se o seguinte gráfico:

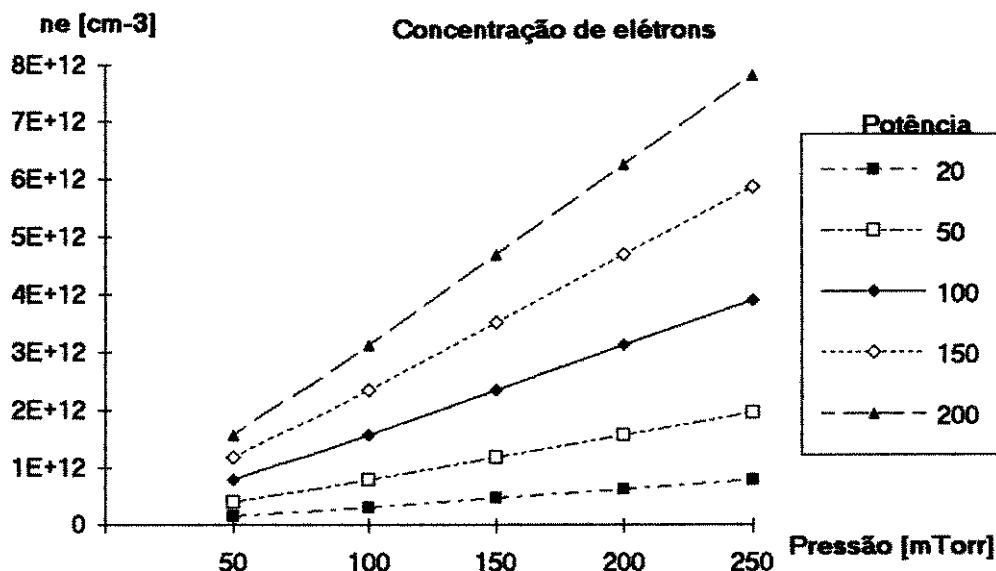


Fig. 8.5-Gráfico teórico mostrando a relação entre a concentração de elétrons (n_e), a pressão da câmara e a potência aplicada para o Oxigênio [$d=0,017$ m, $T_e/T_g=50$ e $W_i=12,5$ eV].

É importante saber que este resultado é teórico e vale para $v_m < \omega$ onde o último representa a frequência de RF. Assume-se também que todas as colisões de elétrons levam à ionização.

8.2.2 - Durante Corrosão de Alumínio com Plasma de CCl_4/O_2

As principais linhas espectrais observadas durante o processo de corrosão do Alumínio através de plasma de $\text{CCl}_4(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ são as seguintes:

483.5 nm

- Referente à molécula de Monóxido de Carbono (CO), esta linha é caracterizada como "Sistema Angstrom"²³ e corresponde às transições $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$. Esta é a mais intensa deste espectro o que indica uma grande concentração desta molécula. Os seus níveis vibracional e rotacional valem $v'=0$ e $v''=1$. A sua existência no espectro deve-se à presença na mistura dos gases de Carbono e Oxigênio e independe da presença de Alumínio nas reações.

519.8 nm

- Também referente à molécula de CO, esta linha já é conhecida e é uma das mais usadas na monitoração desta molécula. Também deve a sua presença neste espectro devido à mistura de O₂ com CCl₄.

451.1 nm

- Também referente à molécula de CO, a sua caracterização é igual à da linha 483.5 nm exceto quanto ao nível rotacional que vale $v''=0$.

559.2 nm

- Referente à molécula de Cloreto de Alumínio (AlCl), esta linha é caracterizada como "Sistema Verde"²³ e corresponde às transições $b^3\Sigma \rightarrow a^2\Pi$. Esta é uma das mais usadas para monitorar processos de plasma de gases clorados para a corrosão de Alumínio. Existe também a possibilidade desta emissão referir-se à linha **561.0 nm** também do Monóxido de Carbono (CO) (e já caracterizada) pois são linhas muito próximas no espectro.

Os espectros de emissão obtidos durante a corrosão de uma lâmina de Alumínio são mostrados na Figura 8.6. Nela observa-se as respectivas emissões para cada potência de RF aplicada. Já a variação das intensidades de emissão das linhas acima descritas é mostrada no gráfico da Figura 8.7.

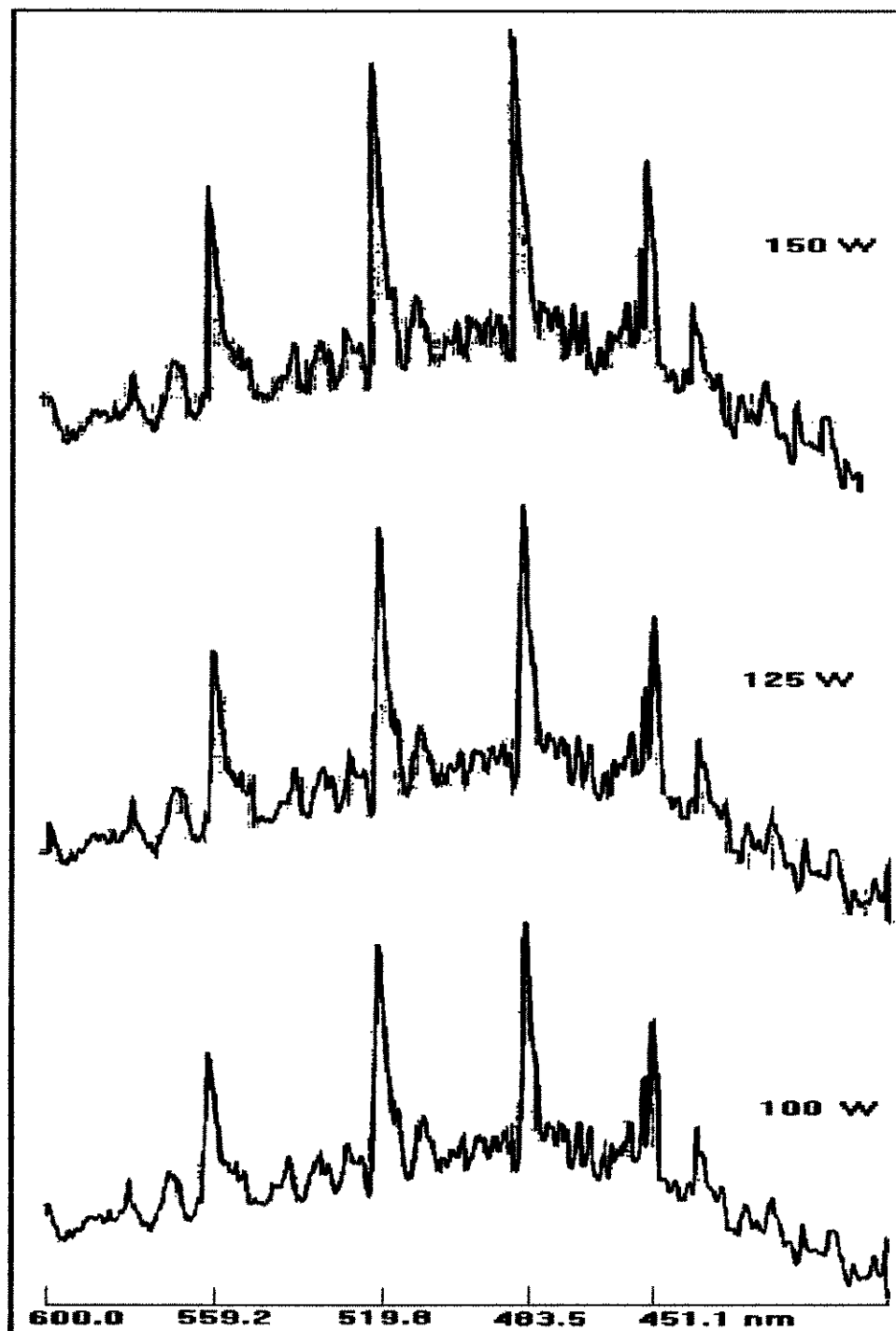


Fig. 8.6 - Espectros de emissão óptica durante uma descarga elétrica em $\text{CCl}_4(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ à pressão de 100 mTorr durante a corrosão de Al p/ as potências de RF de 100, 125 e 150 W.

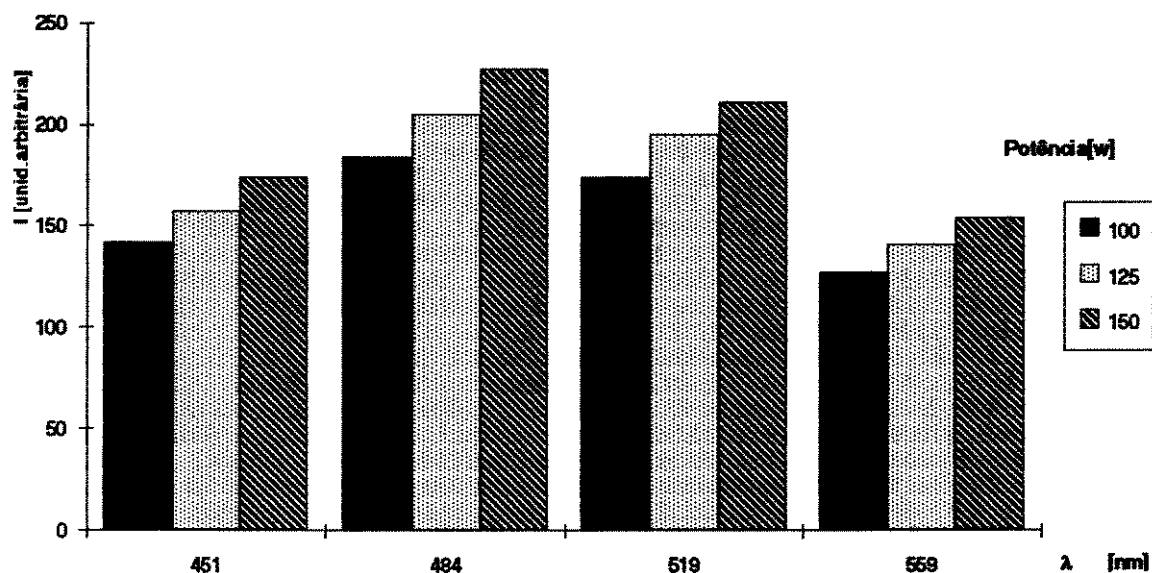


Fig. 8.7 - Gráfico da luminescência (I) vs comprimento de onda com pressão interna da câmara (100 mTorr); distância inter-eletródica fixa (1.7 cm) para diferentes potências RF durante plasma de CCl_4 -80%/O₂-20% p/ corrosão de Al.

Durante um outro experimento foi avaliada a variação da intensidade de luminescência emitida pela linha 465.0 nm da molécula de Cl_2^+ em função da variação da potência de RF e da pressão interna da câmara. O resultado é mostrado na Figura 8.8.

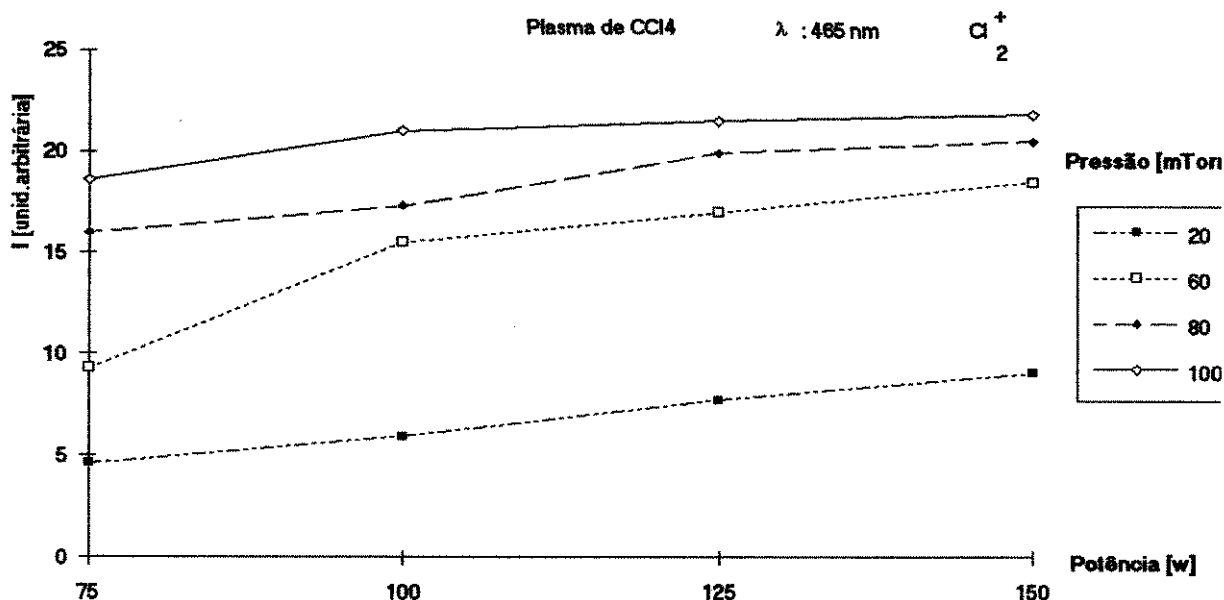


Fig. 8.8-Gráfico da intensidade de luminescência (I) vs potência de RF, variando-se também a pressão interna da câmara ($\text{CCl}_4/\lambda=465 \text{ nm}$).

8.3 - Avaliação de Alguns Processos de Corrosão por Plasma Iônico

8.3.1 - Corrosão de SiO_2

A Figura 8.9 mostra um padrão de SiO_2 gravado em uma lâmina de Silício através de um processo de corrosão por $\text{CCl}_4(80\%) + \text{O}_2(20\%)$. Observando-as em maiores ampliações (750 a 3300X) através de microscopia eletrônica, verifica-se um ligeiro processo de isotropia com arredondamento das mesmas (Figuras 8.10 a 8.12). Trata-se de uma camada de SiO_2 de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espessura, cujo processo de corrosão é de difícil controle e é fundamental não só para a confecção de dispositivos como também para a adequada remoção da passivação em componentes semicondutores. A Figura 8.13 mostra parte das linhas de metalização de um circuito integrado que foram expostas devido à corrosão de sua camada de SiO_2 , também realizada com a mistura de $\text{CCl}_4(80\%) + \text{O}_2(20\%)$. Neste caso, tratava-se de um processo industrial com condições rigidamente controladas.

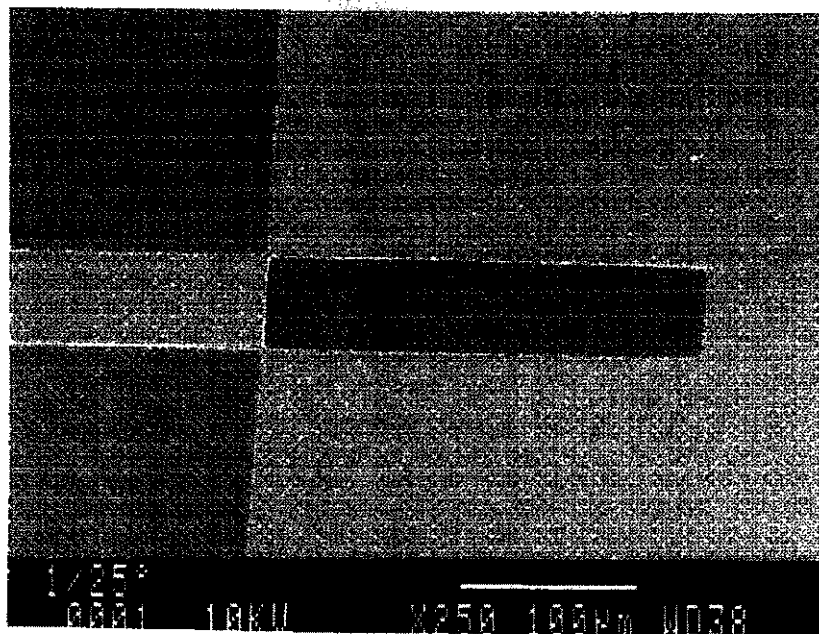


Fig. 8.9-Foto em microscopia eletrônica de um padrão de SiO_2 após corrosão por plasma (250 X).

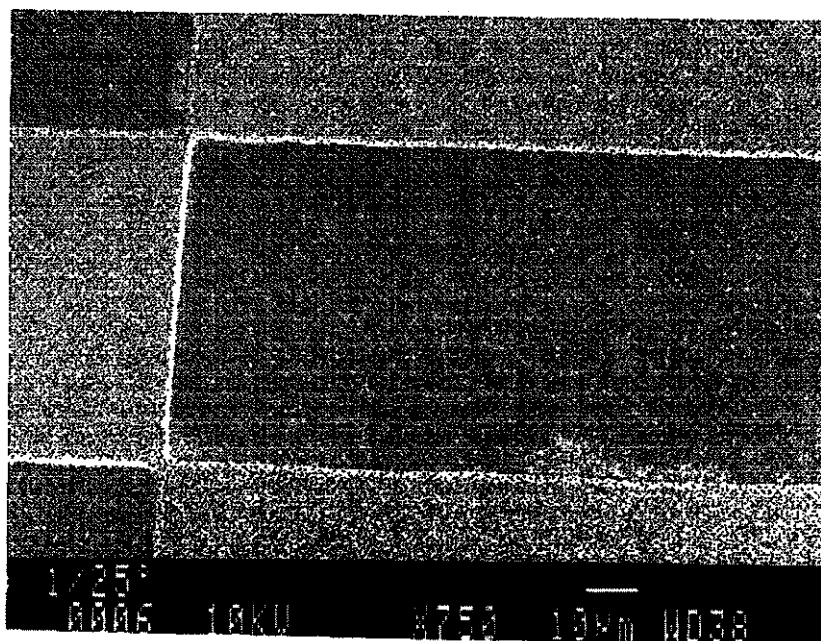


Fig.8.10-Foto em microscopia eletrônica de um padrão de SiO_2 (750 X) após corrosão por plasma.

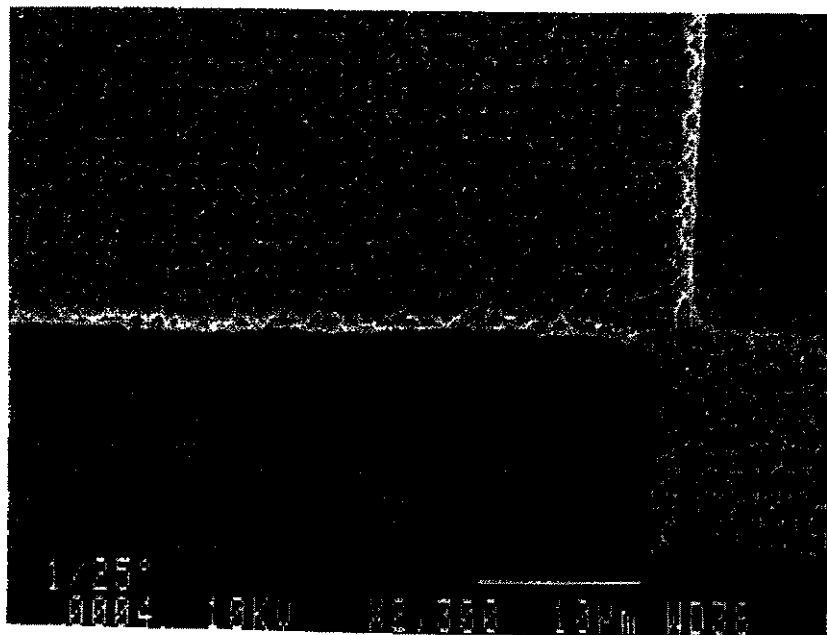


Fig. 8.11-Maior magnitude do padrão de SiO_2 (2300 X).

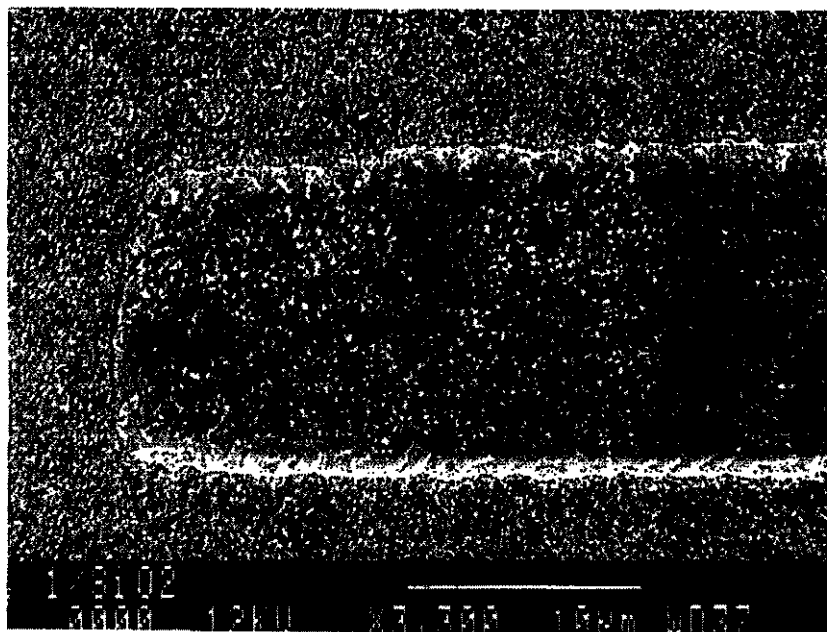


Fig. 8.12-Detalhe em microscopia eletrônica mostrando o arredondamento das bordas do padrão de SiO_2 após corrosão por plasma (3300 X).

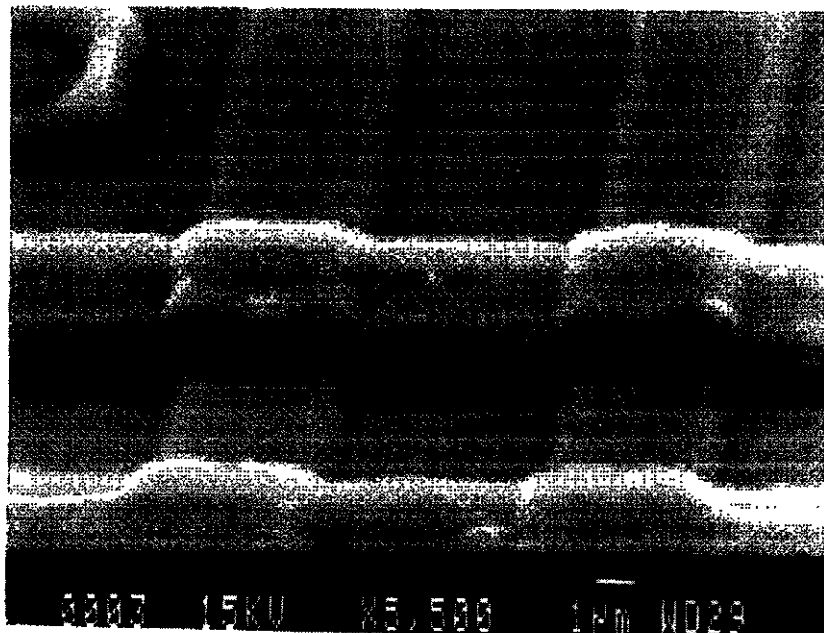


Fig.8.13-Foto em microscopia eletrônica mostrando parte da metalização de um circuito integrado após corrosão de sua camada de passivação por processo de plasma industrial (5500 X).

8.3.2 - Corrosão de Alumínio

Para efeito comparativo foram realizadas as corrosões de Alumínio pelos métodos úmido (através de solução de $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$) e seco (através de plasma de $\text{CCl}_4(80\%) + \text{O}_2(20\%)$) e observou-se que na corrosão por plasma as linhas geométricas foram mais fiéis ao padrão utilizado. Isto é observado comparando-se as Figuras 8.14 e 8.15. Note que na corrosão via úmida as bordas de Alumínio são onduladas. Já, na corrosão por plasma, observou-se uma textura da superfície de Alumínio mais rugosa. Notou-se também que a taxa de corrosão, para um mesmo período de corrosão via úmida e por plasma, foi maior para o plasma, resultando em uma espessura de Alumínio mais fina na amostra. Isto também pode ser observado comparando-se as Figuras 8.14 e 8.15 as quais tem magnitudes de ampliação muito próximas (3300 e 3000X). O processo de corrosão por plasma mostrou-se também mais "limpo" que o processo de corrosão via úmida. Examinando-os através de microscopia óptica e eletrônica, observou-

se uma quantidade de partículas remanescentes muito maior no segundo(ver as Figuras 8.16 e 8.17) após cada corrosão.

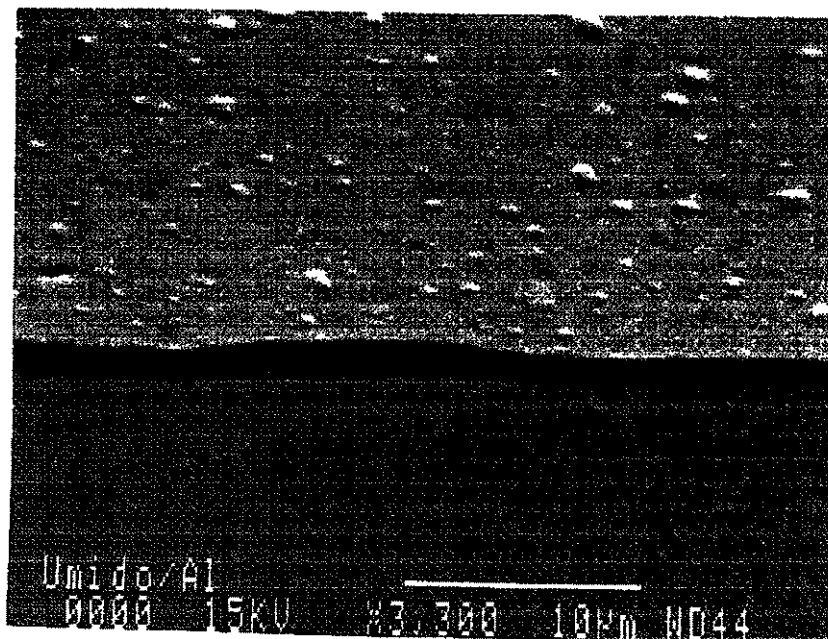


Fig. 8.14-Foto mostrando a ondulação da borda de uma camada de Al após corrosão via úmida(3300 X).

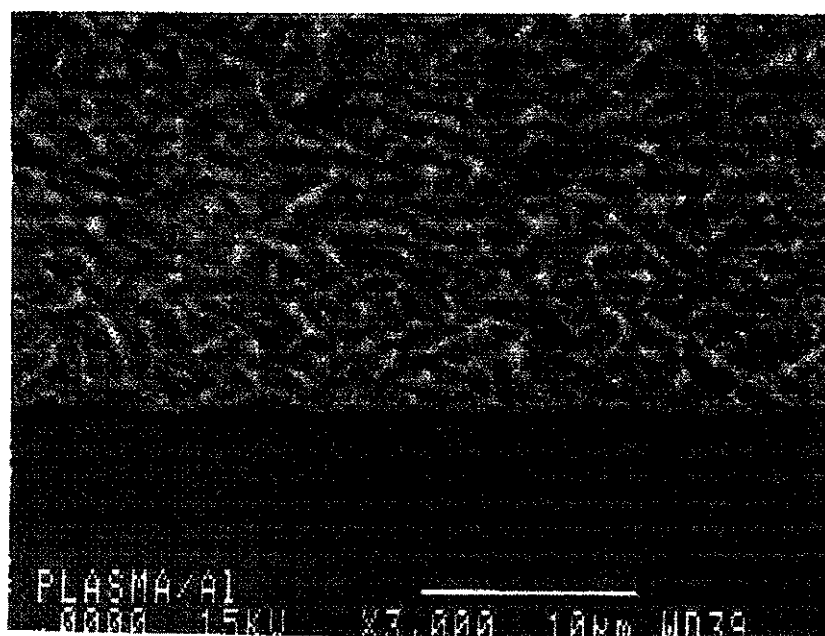


Fig. 8.15-Foto mostrando uma borda de uma camada de Al após processo de corrosão por plasma(3300 X).

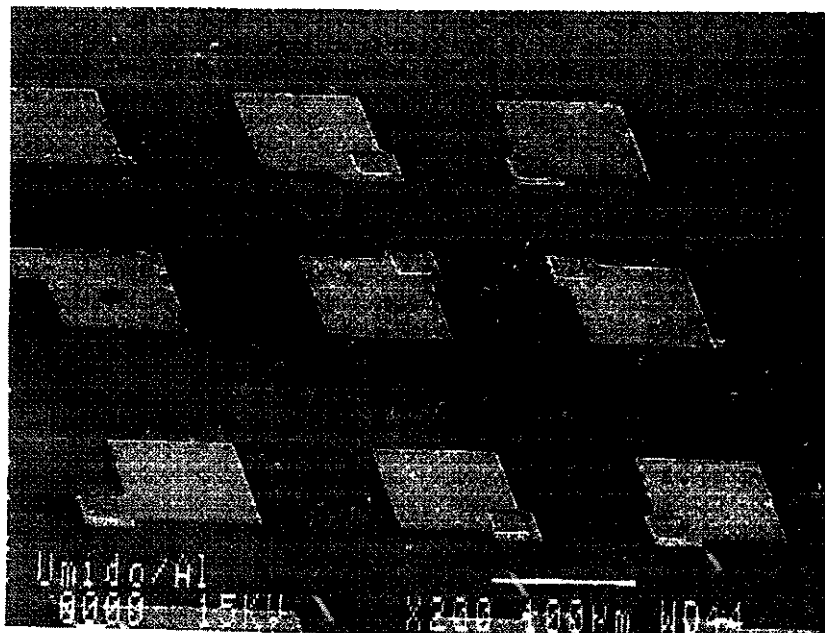


Fig. 8.16-Foto mostrando resíduos de partículas na superfície da lâmina após corrosão via úmida (200 X).

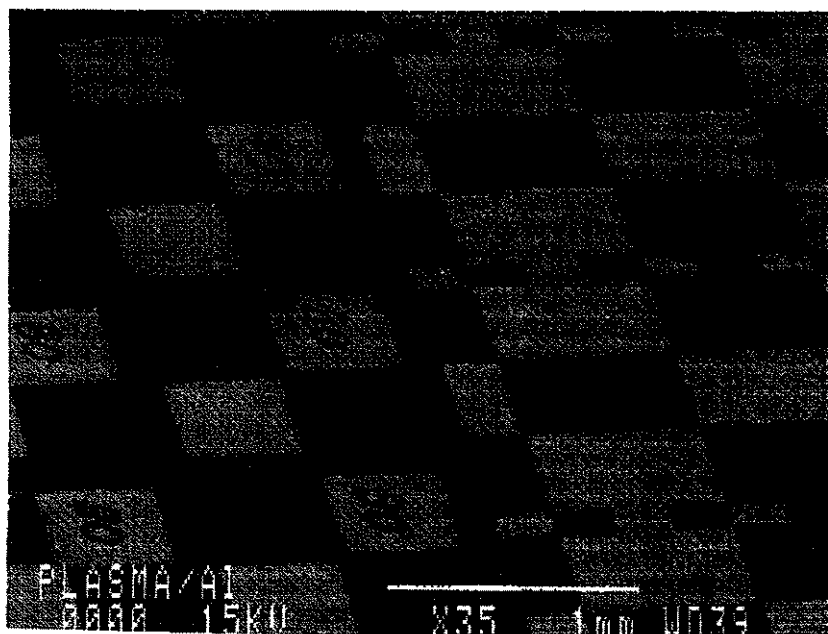


Fig.8.17-Foto mostrando a superfície da lâmina após corrosão de Al através de plasma (25X).

Capítulo 9 - Conclusões e Sugestões

9.1 - Conclusões

Dos resultados do gráfico da Figura 8.8 observa-se que para uma mesma potência, fluxo de massa de gás e frequência de RF, conforme aumentamos a pressão interna da câmara até um valor admissível, a intensidade da luminescência emitida tende também a aumentar. Isto se deve a fato de que, mantendo-se constante a potência de RF aplicada aos eletrodos, também mantém-se constante a energia fornecida aos elétrons que por sua vez conservam constantes a sua função distribuição de energia $f(E)$ e a sua concentração n_e . Se aumentarmos a pressão interna da câmara, com as mesmas condições anteriores teremos um aumento da concentração de moléculas de Cl_2^+ diminuindo o caminho livre médio das partículas (λ_m) o que faz aumentar a frequência de colisões inelásticas no sistema (principalmente entre elétrons e moléculas de Cl_2^+) havendo maior transferência de energia.

Assim, a intensidade da luz emitida pela espécie de interesse x obedece a relação (9.1) que confirma os resultados acima uma vez que $f(E)$ e n_e são funções da potência de RF aplicada e $n_0(x)$ é função da pressão interna da câmara¹⁶.

$$(9.1) \quad I_{(x)} \propto K \cdot [f(E), n_e] \cdot n_0(x)$$

onde:

- $I_{(x)}$:intensidade da luminescência
- K :constante de eficiência de excitação
- $f(E)$:função distribuição de energia do elétron
- n_e :concentração de elétrons
- $n_0(x)$:concentração de moléculas x no estado eletrônico fundamental

Logo, se $f(E)$ e n_e forem considerados constantes, a intensidade $I(x)$ torna-se exclusivamente proporcional à $n_0(x)$. Aumentando-se a pressão interna da câmara aumenta-se a concentração de moléculas no estado eletrônico fundamental $n_0(x)$ e supondo-se constante a temperatura do gás em questão e seu fluxo de massa dentro da câmara, aumenta-se a luminescência emitida por aquela espécie como é mostrado pelo gráfico da Figura 8.8 ou seja, para uma dada potência, à medida que aumentamos a pressão, a emissão de um determinado comprimento de onda aumenta. Esta também aumentará à medida que a potência elétrica aplicada aos eletrodos do plasma sofre acréscimo.

Raciocínio semelhante é feito em [31] que relaciona a intensidade de emissão de uma determinada linha espectral com a densidade de espécies reativas no estado fundamental da seguinte maneira:

$$(9.2) \quad I_x = n_x \cdot \eta_x$$

onde:

I_x :intensidade da luminescência

n_x :densidade da espécie reativa x no estado fundamental

η_x :eficiência de excitação

Estas relações foram confirmadas neste trabalho através dos resultados mostrados no capítulo 8.

A dependência da intensidade da luminescência com a concentração das espécies reativas envolvidas é determinável apesar de difícil e o seu conhecimento é fundamental para se ter um controle preciso dos processos de plasma.

9.2 - Sugestões

Devido à grande variedade de parâmetros envolvidos em um processo de plasma, levando-se em conta, a concentração de íons e elétrons entre outros, muito ainda pode-se pesquisar.

Relacionado com o trabalho aqui desenvolvido, podemos sugerir o seguinte:

- Caracterização dos processos de plasma através da espectroscopia de massa, interferometria e/ou utilizando-se técnicas como "Ponta de Langmuir".
- Avaliar os efeitos dos parâmetros elétricos como corrente e tensão de eletrodo nos valores das concentrações de partículas no plasma.
- Implementação de novos métodos de detecção de ponto final através da monitoração de outros parâmetros como por exemplo, a pressão interna da câmara de reações.

Referências Bibliográficas

- 1- J.W.Coburn & Harold F. Winters, "Plasma Etching - A Discussion of Mechanisms", J.Vac.Sci.Technology, Vol.16/no.2, March/April (1979).
- 2- J.R.Hollahan & A.T.Bell, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", pg.58, (1974).
- 3- S.M.Irving, Kodak Photoresist Sem. Proc. Vol.2 (May/1968).
- 4- D.L.Tolliver, "Plasma Processing for VLSI", Vol.8 pg.3 (1984).
- 5- D.L.Tolliver, "Plasma Processing in Microeletronics - Past, Present and Future", Solid State Technology, pg 100 (Nov/1980).
- 6- R.A.Morgan, "Plasma Etching in Semiconductor Fabrication" Elsevier 1985, Amsterdam.
- 7- R.Kumar, C.Ladas & G.Hudson, "Characterization of Plasma Etching for Semiconductor Applications", Solid State Technology, pg.54 (Oct/1976).
- 8- D.Bollinger; S.Lida & O.Matsumoto, "Reactive Ion Etching: Its Basis And Future - Part II", Solid State Technology, pg.167 (June/1984).
- 9- S.J.Fonash, "Advances In Dry Etching Processes - A Review", Solid State Technology, pg.150 (January/1985).
- 10- P.D.Brewer;G.M.Reksten & R.M.Osgood Jr., "Laser-Assisted Dry Etching", Solid State Technology, pg.273 (April/1985).
- 11- D.K.Lam, "Advances In VLSI Plasma Etching", Solid State Technology, pg.215 (April/1982).

- 12- E.Nasser, "Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics", Wiley Interscience (1971).
- 13- C.F.F.C.Filho, "Contribuição ao Estudo dos Processos de Corrosão de Fotorresiste por Plasma Iônico e por Íon Reativo", Tese de Mestrado, UNICAMP/FEC/DEE/LED (1985).
- 14- P.J.Tatsch, "Estudo da Viabilidade da Oxidação do Silício por Plasmas em Reator Planar", Tese de Doutorado, UNICAMP/FEC/DEE/LED (1988).
- 15- D.L.Flamm, V.M.Donnelly & D.E.Ibbotson, "Basic Principles of Plasma Etching for Silicon Devices", cap.8, pg.190 do livro "VLSI Electronics Microstructure Science", vol.8 (1984).
- 16- J.W.Coburn, "Plasma-Assisted Etching in VLSI:Equipment-Related Considerations", Quarta Oficina Brasileira de Microeletrônica, março/1983.
- 17- M.C.Goldberg, "Luminescence Applications in Biological, Chemical, Environmental and Hydrological Sciences", American Chemical Society,1989.
- 18- J.D.Winefordner, S.G.Schulman & T.C.O'Haver, "Luminescence Spectrometry Analytical Chemistry", (1972).
- 19- D. Curie, "Luminescence in Crystals", (1963).
- 20- E.Wiedemann, "Ann. Der Physik", 34, 446-49 (1888).
- 21- W.R.Harshbarger & R.A.Porter, "Spectroscopic Analysis of R.F. Plasmas", Solid State Technology, pg.99 (April/1978).
- 22- Eisberg & Resnick, "Física Quântica" - 6a. edição, 1979.

- 23- R.W.B.Pearse & A.G.Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", (1976).
- 24- W.R.Harshbarger, R.A.Porter, T.A.Miller & P.Norton, "A Study of The Optical Emission from an RF Plasma During Semiconductor Etching", *Applied Spectroscopy*, Vol.31, No.3, pg.205, (1977).
- 25- J.Barriol, "Elements of Quantum Mechanics With Chemical Applications", (1971).
- 26- R.F.Reichelderfer, "Single Wafer Plasma Etching-Al and Al/Si Alloys", *Solid State Technology* / pg 160, (April 1982).
- 27- J.E.Nicholas & A.I.Spiers, "Kinetics and Mechanism in the Decomposition of CCl_4 in a Radio-Frequency Pulse Discharge" *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.5 N.3, pg 263 (1985).
- 28- R.H.Bruce, "Anisotropy Control in Dry Etching", *Solid State Technology* / pg 64, (October 1981).
- 29- B.B.Stafford & G.J.Gorin, "Optical Emission End-Point Detecting for Monitoring Oxygen Plasma Photoresist Stripping" *Solid State Technology* / (September 1977).
- 30- J.E.Griffiths & E.O.Degenkolb, "Spectroscopic Study of Radio Frequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists II. Visible Spectrum" *Applied Spectroscopy*, Vol.31, N.2 (1977).
- 31- T.Shiosawa, R.P. Mota, M.C.Gonçalves, J.H.Nicola & M.A.Bica de Moraes, "Plasma Polymerization in Hexamethyldisiloxane-Argon Discharges Produced in a Magnetron System With a Copper Cathode" *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Vol.11, N.1 (1992).

32- *D.J.Elliott, "Integrated Circuit Fabrication Technology"*
McGraw-Hill, (1982).