

Gilmar Patrocínio Thim

Bacharel em Química Tecnológica - UNICAMP - 1984

Este exemplar corresponde
à redação final da tese de
mestrado defendida por Gilmar
P. Thim e aprovada pela
comissão julgadora em 14 de
junho de 1988

Jan 89

ATAQUE QUÍMICO SELETIVO DO SILÍCIO

EXCITADO POR LASER DE HeNe

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

MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica
Departamento de Semicondutores,
Instrumentos e Fotônica

Junho de 1988

U N I C A M P
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais Roque e Cida e aos meus irmãos
Márcia, César e Rosana por toda paciência e consideração.

À Nidi com carinho, por todo apoio, compreen-
são e principalmente a colaboração ao longo de todo trabalho.

À Danielli e a Ariane pela nova luz que ilumí-
nou nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado, ao Peter J. Tatsh pela colaboração na montagem óptica, ao Thebano E. Santos pelas explicações sobre o editor de texto, aos colegas do grupo Felipe Clayton e Ênio Luiz Carpi por colaborações na montagem de equipamentos elétricos e principalmente ao Prof. Dr. Anderson W. Mol cuja contribuição foi essencial ao desenvolvimento do modelamento da cinética da reação química.

Ao Hélio e Eduardo Bambini pelas medidas de profundidade e por todo apoio sincero.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da FAPESP, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, e a colaboração da Multitel Microeletrônica S.A. e da Elebra Microeletrônica S.A. pela utilização dos equipamentos e a disponibilidade de tempo.

SUMÁRIO

Lista de símbolos	4
Resumo	6
1 FOTOLITOGRAFIA COM LASER	7
1.1 A importância da fotoligra ^{fi} a para a fabricação de Circuitos Integrados.....	7
1.2 Propriedades singulares da radiação laser e suas aplicações em microeletrônica	12
1.3 O ataque e deposição de filmes finos com laser	16
1.3.1 Ataques de filmes finos	16
1.3.2 Deposição de filmes finos	19
1.4 Referências bibliográficas	22
2 REAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO SILÍCIO EM ÁCIDO FLUORÍDRICO	23
2.1 Introdução	23
2.2 Experimental	24
2.2.1 Esquema da instrumentação utilizada	24
2.2.2 Preparação dos eletrodos	24
2.2.3 Alinhamento da célula fotoeletrolítica com o laser	26
2.2.4 Preparação final da célula fotoeletrolítica	27
2.3 Análise dos resultados	27
2.3.1 Efeito do tipo de dopagem	28

2.3.2	Efeito da resistividade	38
2.3.3	Análise química das reações eletrolíticas	43
2.3.4	Composição do filme de Silício amorfo	52
2.5	Referências Bibliográficas	55
3	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA FOTOLITOGRAFICO	56
3.1	Introdução	56
3.2	Material utilizado	57
3.3	Experimental	57
3.3.1	Volume dissolvido versus tempo de exposição	58
3.3.2	Sistema de medida de área de figuras projetada pelo laser	64
3.3.3	Fotocondutividade	66
3.4	Análise dos resultados experimentais ...	70
3.4.1	Avaliação instantânea da profundidade de ataque	70
3.4.2	Avaliação da profundidade em função da densidade de potência do laser	74
3.4.3	Sistema de medidas de áreas de figuras projetadas	78
3.4.4	Relação entre a profundidade de ataque da região iluminada/escura	80
3.4.5	Cálculo do número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica	86
3.5	Referências Bibliográficas	88

4	RESULTADOS FOLITOGRAFICOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
4.1	Introdução	89
4.2	Resolução fotolitográfica	90
4.3	Conclusões finais	94
4.4	Referências Bibliográficas	96
Apêndice	97

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
A	Área	cm ²
a ₁	coeficiente angular da fig. 3.6a	cm ³ /C
a ₂	coeficiente angular da fig. 3.9	(mW/mm ²) ⁻¹
E _g	Energia de Gap	eV
f	freqüência de vibração de uma mola	unidade arbitrária
I	corrente elétrica	mA
I _e	corrente elétrica gerada no escuro	mA
I _l	corrente elétrica gerada pela luz	mA
I _s	corrente elétrica de saturação	mA
I _T	corrente elétrica total	mA
k	constante de uma mola	unidade arbitrária
l	distância do fotossensor à fotomáscara	unidade arbitrária
μ	massa reduzida	unidade arbitrária
n	quantidade de elétrons	adimensional
n ₁	quantidade de elétrons perdidos por átomos de Silício	
p	profundidade de ataque	μm

P _l	densidade de potência do laser	mW/cm ²
Pot	potência do laser	mW
q	carga do elétron	C
Q	carga elétrica	C
Re	resistência da parte escura do eletrodo Silício	unidade arbitrária
R _l	resistência da parte iluminada do eletrodo de Silício	unidade arbitrária
Si ⁰	Silício amorfo	
t	tempo de exposição	s, mim
UA	unidade arbitrária	
V	tensão elétrica	Volts
V _{H2}	Volume de H ₂ liberado por área de eletrodo	
Vol	Volume de Silício dissolvido pela reação	cm ³ x10 ⁻⁶

RESUMO

Neste trabalho apresentamos uma técnica alternativa para a abertura de janelas no Silício monocristalino tipo N com avaliação da profundidade de ataque em tempo real, baseado na reação fotoinduzida do Silício com HF_{aq} quando excitado por um laser de HeNe de 0,8 mW de potência atuando com o comprimento de onda de 6328 Å. É apresentado também todo o modelamento químico da reação de ataque e análise dos produtos e o modelamento matemático da cinética de ataque em termos de parâmetros físicos, entre eles o tempo de exposição, corrente total e a potência do laser.

CAPÍTULO I

FOTOLITOGRAFIA COM LASER

1.1 - A IMPORTÂNCIA DA FOTOLITOGRAFIA PARA A FABRICAÇÃO DE CIRCUITOS INTEGRADOS

A crescente compactação dos componentes do circuito integrado é diretamente dependente do desenvolvimento das diferentes etapas de litografia dos processos necessários a sua realização. Por exemplo a figura 1.1 mostra a relação da evolução da capacidade de memória dos microprocessadores em função da menor dimensão da figura presente no circuito integrado ao longo dos anos. Como se pode observar, atualmente já se produz memórias MOS com capacidade de 1 Mbit de memória. Para isto necessita-se da confecção de figuras com dimensões nanométricas ref.(1.1).

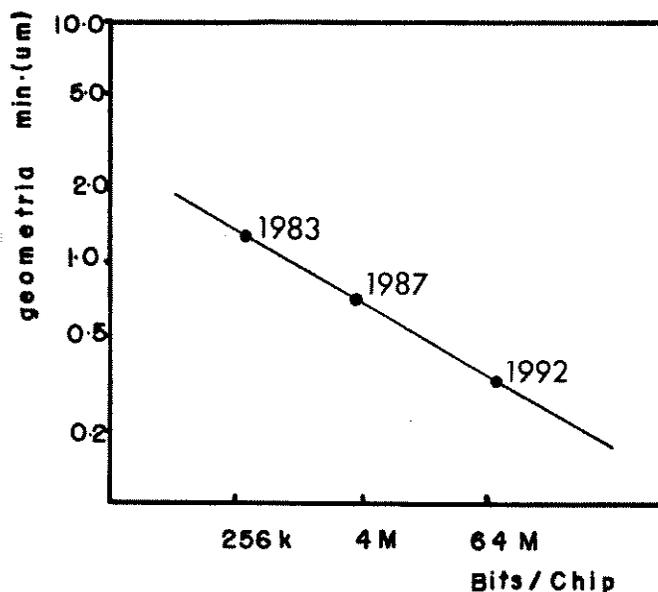


Figura 1.1 - Menor dimensão de um CI e a capacidade de memória em função do tempo

Do ponto de vista industrial, além de garantir controle da figura de menor dimensão o sistema litográfico precisa apresentar muitas outras características para que o produto mantenha a competitividade comercial no mercado mundial, entre elas: controle da dimensão crítica, tamanho de campo óptico, alinhamento nos diversos níveis, resolução, produção, e rendimento. No entanto o rendimento de um processo de fabricação depende muito da área do CI e a densidade de defeitos na superfície da lâmina. Tais dispositivos são confeccionados basicamente em ambientes de classe 10, utilizando água DI de altíssima qualidade (entre elas: 18 Mohm.cm, 500 partículas/l) reagentes químicos grau VLSI e processamento semi-automático. A título de ilustração, a tabela da figura 1.2 mostra o grau de contaminação proveniente de várias

fontes: a de processo (principalmente a humana), a de reagentes químicos, do ar e a de equipamentos ref.(1.2).

Ar	5 - 10 %
gases e líquidos	20 - 30 %
processo	20 - 30 %
equipamento	20 - 30 %

Figura 1.2 - Composição percentual de fontes de contaminação na industrialização de CI's.

É evidente que quanto maior for a quantidade de etapas de processo, maior será o custo e a contaminação na linha de produção. De modo que, paralelamente ao desenvolvimento dos processos para aumentar a capacidade de resolução do sistema fotoligráfico, existe hoje uma busca incessante para a diminuição da quantidade de etapas de processamento, desenvolvimento de novas tecnologias de processo e novos materiais que possibilitem principalmente a realização das etapas de fotoexposição simultânea à de ataque químico (quer seja por via úmida ou seca) e a deposição de filmes finos de materiais semicondutores, isolantes ou metálicos. Em última análise,

simplificando as etapas de processamento de fotorresistes. A figura 1.3 mostra de maneira esquemática a seqüência do processamento de fotorresiste. Levando em consideração que este ciclo se repete pelo menos 10 vêzes podemos ter uma idéia clara da economia de etapas que pode ser conseguida simplificando-se os processos de fotorresiste, pois pode se ter diretamente uma redução do tempo de processamento e do nível de contaminação superficial, o que deve aumentar substancialmente o rendimento do processo, melhorar a capacidade de compactação, a confiabilidade e diminuir o custo final.

Dentro da pesquisa por novas tecnologias de litografia e processos de microeletrônica, recentemente, abriu-se uma nova área ref.(1.3), através da demonstração da possibilidade de se realizar reações químicas espacialmente seletivas através da excitação laser, o que induziu uma série de trabalhos que mostraram o potencial dos processos a laser na deposição de filmes ou linhas de metais, semicondutores e isolantes diretamente sobre diferentes tipos de substratos. Este trabalho visa a continuação desta linha de pesquisa mostrando agora a viabilidade de se realizar ataque químico seletivo localizado na lâmina de Silício.

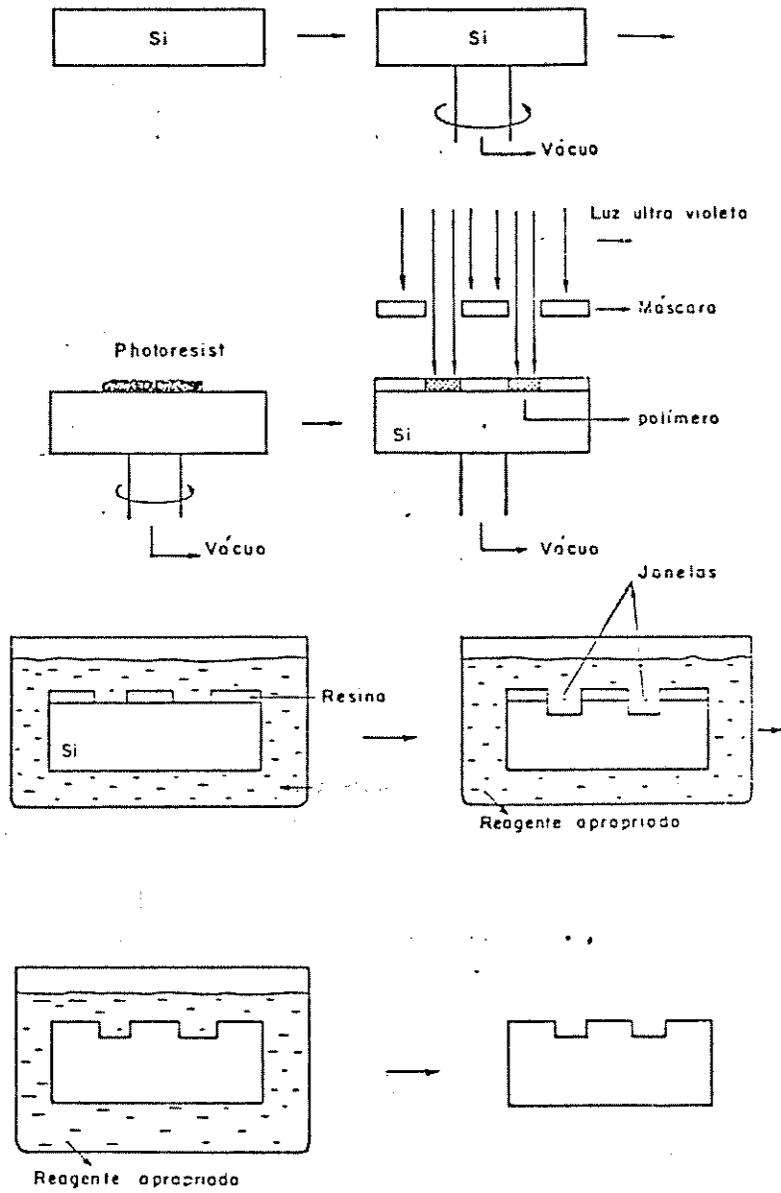


Figura 1.3 - Seqüência de processo de fotogravação e ataque químico em lâminas de Si.

1.2 - PROPRIEDADES SINGULARES DA RADIAÇÃO LASER E SUAS APLICAÇÕES EM MICROELETRÔNICA

Devido a pequena divergência ($<0,5$ mrd para laser de HeNe) uma das vantagens da radiação laser em relação às outras fontes de luz é a possibilidade de se focalizar o feixe de luz em regiões muito pequenas, da ordem do comprimento de onda do fóton incidente. Isto permite que mesmo um laser de baixa potência produza através de lentes uma região de alta densidade de potência. Tal efeito pode possibilitar a realização de reações pirolíticas ou fotolíticas localizadas em pequena área.

Através de movimentos ortogonais do substrato em relação a direção do feixe da luz, pode-se induzir reações químicas superficiais ao longo do caminho percorrido, o que possibilita a criação de padrões geométricos sem a necessidade de fotomáscaras e fotorresistes.

Devido a enorme potência disponível em alguns tipos de laser, outra possibilidade ainda não muito explorada é a projeção de figuras, através de máscaras, na superfície do substrato provocando alterações químicas ou físicas sem utilizar o processamento com fotorresiste.

Devido a possibilidade de obtenção de linhas de comprimento de onda específicos do laser, certas reações fotoquímicas que só ocorrem quando excitadas com fótons de energia específicas podem ser facilmente realizadas. Esta monocromaticidade permite que se especifique a reação desejada, com capacidade seletiva inclusive o suficiente para a separação isotópica de elementos. Pode-se desta forma depositar filmes, com quantidades e qualidades de dopantes desejadas sem contaminação expúrias.

Outra propriedade importante da radiação laser é a possibilidade de obtê-la na forma de pulsos muito curtos, da ordem de μs a ns ref.(1.3), gerando um aquecimento localizado, o qual tem sido utilizado para produzir uma quantidade de efeitos puramente térmicos úteis em algumas áreas do processamento, tal como o recozimento de materiais para eliminação de defeitos de implantação, formação de silicetos, contato ôhmico e alteração morfológica em diferentes tipos de filmes finos. O recozimento de materiais em regiões selecionadas requer aquecimento muito rápido em regiões pré determinadas e evita a difusão de impurezas em áreas indesejadas.

A deposição Química a Partir da Fase Vapor a Laser (LCVD) abriu a possibilidade da realização de processos de microeletrônica sem a necessidade do uso de máscaras. A Deposição Química a Partir da Fase Vapor (CVD) é um processo fundamental para a deposição de filmes condutores, isolantes

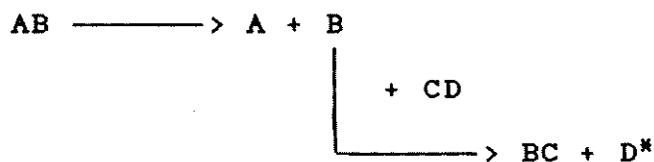
ou semicondutores, de alto e baixo ponto de fusão. A deposição por LCVD possui todas estas possibilidades com a vantagem de selecionar a área do depósito, a morfologia, a dopagem e melhor controlar as difusões indesejadas entre o substrato e filme, seja através de melhor controle térmico ou abaixamento de temperatura dos processos.

No CVD normal a seleção do material a ser depositado se faz pela montagem do sistema de gases, fluxo e pressão e toda reação se processa pela energia térmica disponível, ocorrendo na superfície do substrato assim como nas paredes do forno. Em diferentes processamentos com diferentes dopantes, ocorre a indesejada interação entre processos que deveriam ser completamente independentes. No caso de um processo de LCVD pirolítico os gases da reação são transparentes ao mesmo e portanto a energia só é absorvida exatamente na área em que se deseja criar o depósito. Como o forno permanece com paredes frias ele não é contaminado ou modificado durante o processo.

O LCVD também pode ser estabelecido como um processo puramente fotoquímico. Neste caso, a deposição pode ocorrer praticamente na temperatura ambiente através da fotólise concentrada em uma determinada região, conforme esquema apresentado a seguir:



ou



onde: * indica a espécie que interage com a superfície

As reações sobre a superfície podem ser devidas a dissociação fotoquímica de moléculas adsorvidas ou a excitação da própria superfície seguida de reação química. A excitação superficial pode realizar-se através da criação de pares elétron-lacuna (apesar do aquecimento superficial ser um tipo de excitação, este efeito já foi considerado). As reações induzidas por laser podem gerar a remoção ou deposição de certos materiais, sendo que a deposição é similar ao foto CVD convencional, a menos do confinamento do material depositado na região iluminada pelo laser. A iniciação de reações via criação de pares elétron-lacuna requer que a reação envolva uma espécie iônica, de modo que a interface sólido-líquido é o ambiente para a observação destes efeitos.

1.3 - ATAQUE E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS COM LASER

1.3.1 - Ataque de filmes finos

A maioria dos processos de microeletrônica consiste na formação ou remoção em locais pré-determinados de filmes finos de metais, dielétricos e semicondutores. Atualmente as etapas de fotogravação através de aplicação de fotorresistente, fotoexposição e revelação, resistem aos avanços técnicos e são elas que basicamente determinam a produção de uma indústria de microeletrônica. Hoje em dia existe uma corrida no sentido de se dominar a técnica de produção direta de máscaras para ataque químico, embutindo numa só etapa as três anteriores. Máscaras de fotorresistes, óxido de Silício e nitreto de Silício são obtidas via laser em laboratório com excelentes qualidades em termos de resolução litográfica. Esta técnica alternativa talvez venha a ser num futuro próximo um salto tecnológico da indústria de circuitos integrados.

O ataque direto de fotorresiste tem-se apresentado como uma técnica viável com utilização dos lasers de excimers. Possuindo alta potência na região do ultra-violeta este tipo de laser promove quebra de ligações químicas, principalmente ligações carbono-carbono e através do fenômeno de fotoablação os produtos formados da fotólise são ejetados para a atmosfera. O "etching" de vários tipos de polímeros componentes dos fotorresistes foram estudados por S.Rice and K.Jain ref.(1.4), utilizando um laser excimer de ArF a 193 nm e os seus resultados estão apresentados na tabela 1.1.

Material	filme	resolução máxima	comentários
PMIPK	1 μm sobre Silício	0,5 μm	ataque limpo
AZ 2400	1 μm sobre Silício	0,3 μm	considerável quant. fragmentos
Diazonafo-quinona base Novolak	"	0,5 μm	ataque limpo frag. áreas não expostas
PMMA	"	0,5 μm	ataque limpo, poucos frag.
Polyester	125 μm	0,8 μm	poucos frag.
Polyimida	75 μm	1 μm	depósitos partículas

Tabela 1.1 - Ataque de polímeros via laser

Filmes de dióxido de Silício são fotoatacados utilizando-se lasers de Argônio, ou excimers de KrF e ArF, os quais ativam a atmosfera gasosa respectiva a cada sistema. A tabela 1.2, ref.(1.3), apresenta alguns exemplos destes sistemas que atuam pelo processo de fotoquímica na atmosfera gasosa.

gás de ataque	laser
Cl_2	Ar^+
$\text{CCl}_2 + \text{F}_2$	KrF
$\text{NF}_3 + \text{H}_2$	ArF

Tabela 1.2 - Ataque químico de SiO_2 via laser.

A confecção de máscaras de óxido de Silício pela via direta eliminará todas as etapas de fotogração, tendo desta forma um ganho de várias etapas de processamento.

Como exemplo para o fotoataque de nitreto de Silício apresentamos o sistema composto de F_2CO ou NF_3 excitados por um laser de ArF ref.(1.3).

Filmes de Silício podem ser fotoatacados com vários sistemas utilizando-se a excitação da atmosfera gasosa. A tabela 1.3 da ref.(1.3) fornece informações mais detalhadas destes sistemas.

gás de ataque	laser
Br_2	Ar^+
SF_6	CO_2
Cl_2/HCl	Ar^+

Tabela 1.3 - Ataque químico de Silício induzido a laser

Neste trabalho estamos apresentando uma nova técnica de "etching" de Silício, utilizando um laser de HeNe (compr. de onda 6328 Å). O sistema compõem-se de dois eletrodos, sendo um deles de Silício, baseando-se que a reação fotoeletroquímica gerada ocorra sómente na porção iluminada do eletrodo. Tal processo possibilita a vantagem adicional do monitoramento da profundidade de ataque em tempo real simplesmente pela medida da corrente elétrica que flui entre os eletrodos.

1.3.2 - Deposição de filmes finos

A deposição de filmes finos em regiões espacialmente selecionadas e com qualidades exigidas pela indústria de microeletrônica poderá possibilitar a eliminação de todos os processos de ataques químicos quer seja por via úmida ou seca. O Silício foi depositado por laser de CO₂ em 1980 ref.(1.5) e vários metais são atualmente depositados por laser principalmente proveniente de atmosfera gasosa de compostos organometálicos destes metais que sob a atuação da radiação laser na região do UV se decompõem resultando no depósito metálico.

1.3.2.1- Deposição de metais

A tabela 1.4, ref.(1.6), fornece informações a respeito dos materiais de partida e o comprimento de onda da radiação laser utilizada para a deposição de vários metais. Existem ainda

vários estudos sendo realizados e estes dados representam uma pequena amostra dos processos de deposição assistidos a laser.

material de partida	comp.onda	depósito
Fe(CO) ₅	257 nm	Fe
W(CO) ₅	257 nm	W
Cr(CO) ₆	257 nm	Cr
Cd(CH ₃) ₂	257 nm	Cd
Al ₂ (CH ₃) ₆	257 nm	Al

Tabela 1.4 - Depósito de filmes finos de metais via laser

1.3.2.2 - Deposição de semicondutores

A tabela 1.5 ref.(1.5, 1.6) fornece algumas informações a respeito da deposição fotoinduzida de filmes finos de semicondutores.

material de partida	comp.onda	depósito
SiH ₄	193 nm	Si
GeH ₄	248 nm	Ge
SiH ₄	9-11 μm	Si
SiCl ₄	10,6 μm	Si

Tabela 1.5 - Deposição de semicondutores via laser

Dentro do trabalho da presente tese também demonstramos a formação de Silício poroso sobre a área de ataque. Trata-se não de um depósito mas de modificação morfológica da lâmina cristalina de Silício utilizada como substrato.

1.3.2.3 - Deposição de isolantes

Os filmes isolantes mais utilizados no processamento da indústria de circuitos integrados são basicamente o de dióxido de Silício e o de nitreto de Silício. A deposição de SiO_2 é realizada adicionando-se um agente oxidante na atmosfera de depósito de Si e o de nitreto adicionando-se NH_3 ref.(1.6).

Material de partida	comp.de onda do laser	depósito
SiH_4/NH_3	193-257 nm	SiO_2
$\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$	193-257 nm	Si_3N_4
SiH_4/NH_3	9-11 μm	Si_3N_4

Tabela 1.6 - Deposição de isolantes induzidos por laser

1.4 - Conclusão

O desenvolvimento de novas técnicas de deposição / remoção de filmes finos é atraente do ponto de vista científico por possibilitar a obtenção de novos processos, diferentes morfologias de materiais bem com o estudo de reações químicas foto induzidas ou pirolíticas com área de depósito/remoção próxima ao livre caminho médio dos reagentes. Vários dos resultados obtidos podem ter importantes aplicações tecnológicas para o aprimoramento das técnicas de fabricação de circuitos integrados.

1.4 - Referências

- (1.1) - A.S. Oberai, Solid State technology, 7, (1987), 123
- (1.2) - J.G.Harper, Solid State technology, 7, (1984), 89
- (1.3) - P.D. Brewer and R.M.Osgood Jr., laser Processing of semiconductors and Hybrids, vol.611, (1986), 62
- (1.4) - S.Rice and K.Jain, Appl.Phys. A 33, (1984), 195-198
- (1.5) - V.Baranauskas et alli, Applied Letters, 36 (11), (1980), 930
- (1.6) - D.J. Ehrlich and J.Y, Tsao, J.Vac.Sci.Technol. B, Vol1, nr.4, (1983), 971

CAPÍTULO II

REAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO SILÍCIO EM ÁCIDO FLUORÍDRICO

2.1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo visa o estudo das curvas características de corrente x tensão obtidas durante o ataque fotoeletroquímico do Silício por ácido Fluorídrico. Discutimos os possíveis mecanismos de dissolução e fatores limitantes na cinética do processo de ataque. Apresentamos uma discussão sobre as mudanças químicas do filme de Silício amorfo localizado sobre a área de ataque, fundamentados através de espectros na região do infravermelho fornecidos pela literatura. Em suma, procuramos modelar como se processa o ataque, afim de que tenhamos melhor compreensão de como pequenas alterações do sistema possam diversificar o resultado final.

2.2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 - Esquema da instrumentação elétrica utilizada

O estudo da reação de ataque seletivo foi realizado através das curvas $V \times I$, já que a corrente do sistema é proporcional à velocidade de ataque. Dados mais claros a este respeito serão fornecidos no capítulo III. A fig. 2.1 mostra o esquema de montagem dos equipamentos para a realização das medidas.

2.2.2 - Preparação dos eletrodos

2.2.2.1 - Eletrodo de Silício

A preparação dos eletrodos começa com a definição de suas dimensões. As lâminas inicialmente circulares com diâmetro de 50 mm foram riscadas e quebradas na dimensão de 16 x 16 mm. A seguir foram submetidas ao processo de limpeza fina realizada com a solução fervente de ácido sulfúrico e água oxigenada, na proporção de 2:1, por um período de 10 minutos, seguindo imediatamente à lavagem com água deionizada (3 mega ohm.cm) por mais 15 minutos. A secagem foi realizada com jatos de Nitrogênio. O contato elétrico foi realizado com pasta de prata atuando como cola entre o eletrodo de Silício e um suporte de contato de Cobre.

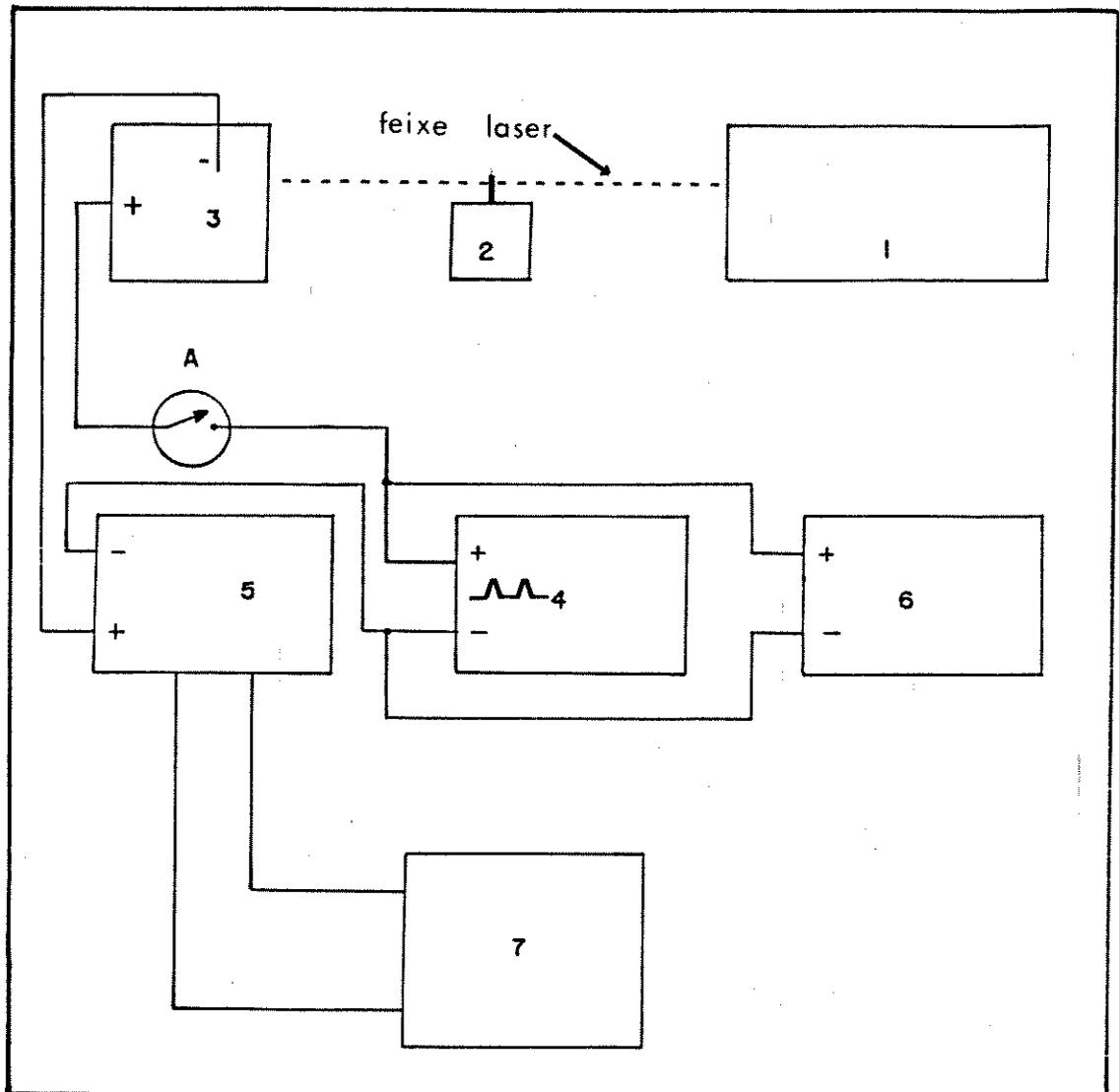


Figura 2.1 - Diagrama de blocos das ligações elétricas dos equipamentos para a tomada de medidas visando a confecção das curvas $V \times I$. (1) laser HeNe, (2) chopper, (3) célula fotoeletrolítica, (4) gerador de função modo rampa, (5) eletrômetro - função amperímetro, (6) eletrômetro - função voltímetro, (7) Registrador

2.2.2.2 - Eletrodo de Platina

Consiste de um fio de Platina (diâmetro 0.2 mm) de 20 cm de comprimento, enrolado num bastão de vidro para ter um formato espiralado. Tomou-se a precaução de manter o passo da espiral de aproximadamente 4 mm. Se os anéis estiverem muito próximos haverá dificuldade para a saída de bolhas resultando na mudança da área disponível para a reação. Em todos os experimentos procurou-se usar o mesmo eletrodo de Platina.

2.2.3 - Alinhamento da célula fotoeletrolítica com o laser

O alinhamento deste conjunto se faz necessário dada a dependência do coeficiente de absorção da luz ser uma função do ângulo de incidência ref.(2.1). Além do que, dada a pequena abertura da janela (diâmetro de 10 mm) e o caminho óptico que o feixe da luz tem que percorrer dentro da solução é necessário garantir que a luz atinja uma região próxima ao ponto central do eletrodo de Silício.

O eletrodo de Silício foi posicionado na célula fotoeletrolítica tomando-se a precaução para não apertar em demasia o anel de vedação, pois se isto acontecer toda experiência pode ser perdida já que a reação eletroquímica se

localizará preferencialmente na área sob anel. Ao mesmo tempo, deve-se tomar todo o cuidado para que não haja vazamentos, dada a toxidez do eletrólito. O posicionamento foi feito com uma mesa XYZ, alinhada com o laser através do método de feixe refletido, fazendo com que o feixe de luz refletido coincida com o feixe incidente.

2.2.4 - Preparação final da célula fotoeletrolítica

Esta etapa compreende basicamente a colocação do eletrólito e do eletrodo de Platina no interior da fotocélula. Quando se coloca o eletrólito é necessário tomar muito cuidado para que não haja a formação de bolhas na superfície do eletrodo. A célula foi preenchida até $3/4$ de sua altura, colocando o eletrodo de Platina, tampando e fechando o respiro.

2.3 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

Em nenhum momento foi alvo deste trabalho um estudo detalhado dos parâmetros eletroquímicos desta reação, já que para isto seria necessário medidas mais delicadas do potencial elétrico do Silício, tendo que trabalhar com eletrodos de referência, possivelmente o de Calomelano. O nosso objetivo sempre foi buscar informações a respeito da cinética da reação através da variação da intensidade de corrente, em

função da densidade de iluminação, polarização, resistividade e tipo de dopagem.

De um modo geral as curvas obtidas são similares àquelas geradas por um diodo, constituindo-se de uma região de saturação e uma com crescimento rápido.

2.3.1 - Efeito do tipo de dopagem

O tipo de dopagem basicamente determina se uma lâmina pode ser fotoatacada ou não, já que é a polarização do eletrodo que define o tipo de reação que proporciona o ataque eletrolítico, sendo que a conjugação da polarização e do tipo de dopagem determinam a possibilidade de ataque fotoeletroquímico.

Como sabemos, a limitação da velocidade de uma reação eletroquímica pode se dar basicamente por três processos distintos:

- a) difusão do eletrólito da solução para o eletrodo
- b) difusão do produto formado pela reação química para longe do eletrodo
- c) difusão e geração de pares elétrons-lacunas

As figuras 2.2 e 2.3 apresentam as curvas V_{XI} para eletrodos de Silício do tipo P e N, nas quais observamos uma região onde a velocidade de ataque é bastante influenciada pela presença da luz, culminando numa faixa de saturação (I_S), dependente do potencial elétrico.

Como pode-se observar, nas figs. 2.2 na polaridade $V > 0$ ou nas figs. 2.3 para $V < 0$ a luz aumenta significativamente a velocidade da reação. Logicamente ela não pode influenciar a difusão de eletrólitos e de produtos ao longo da solução. Como o semiconductor possui energia de gap menor que a energia do fóton da luz utilizada (E_g do Si = 1.1 eV e energia do fóton aproximadamente igual a 1.9 eV), a geração de pares elétron-lacuna deve ser o fator de aumento da velocidade da reação.

Como sabemos, genericamente, quando a superfície de um semiconductor é iluminada os elétrons passam direta ou indiretamente da banda de valência para a banda de condução, aumentando a quantidade de lacunas e de elétrons igualmente na banda de valência e condução, respectivamente. Com esta consideração em mente será apresentada a seguir uma análise da influência da luz na velocidade da reação para cada tipo de dopagem.

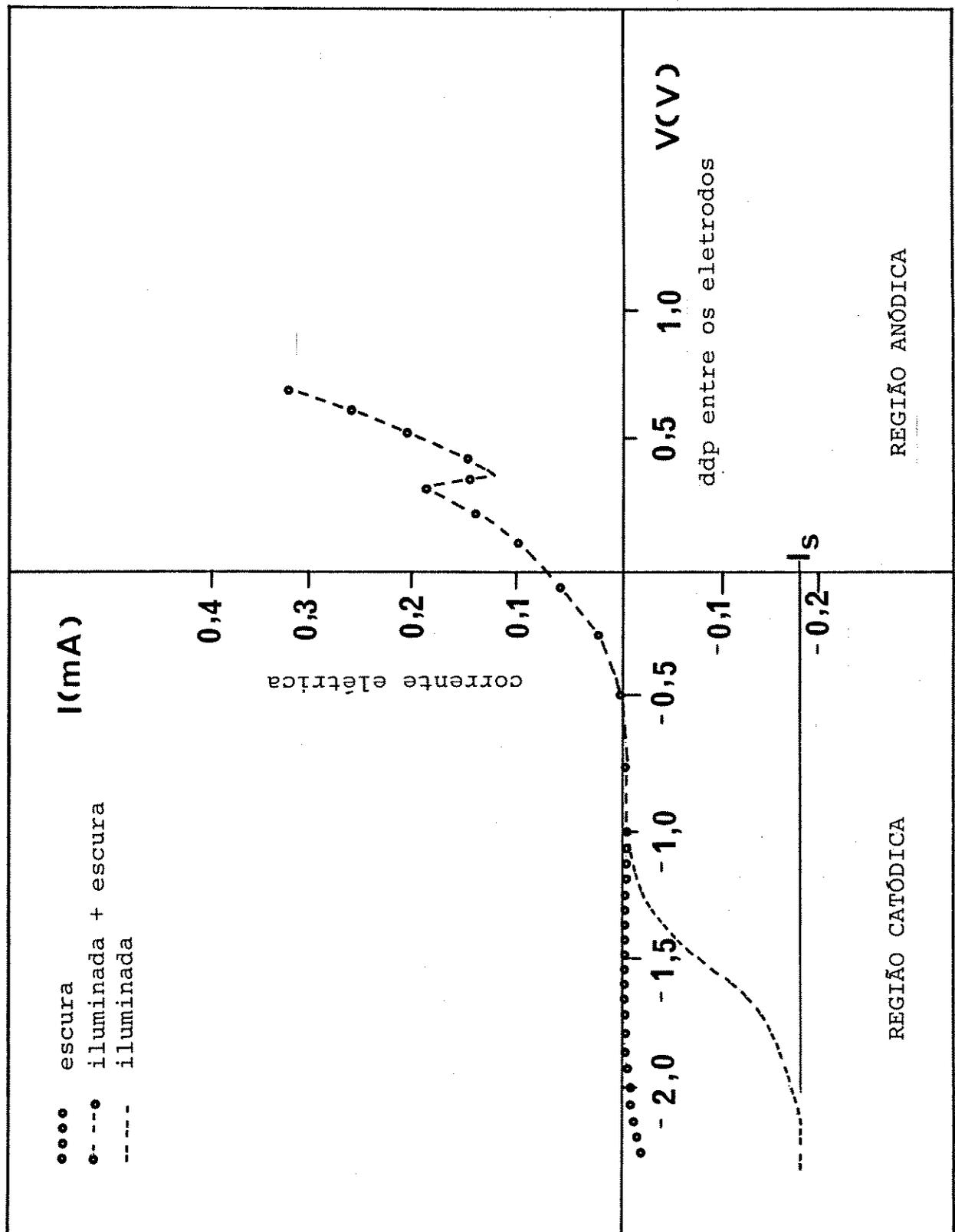


Figura 2.2(a) - Curvas $V \times I$ para Silício tipo P de resistividade 0,2 ohm.cm

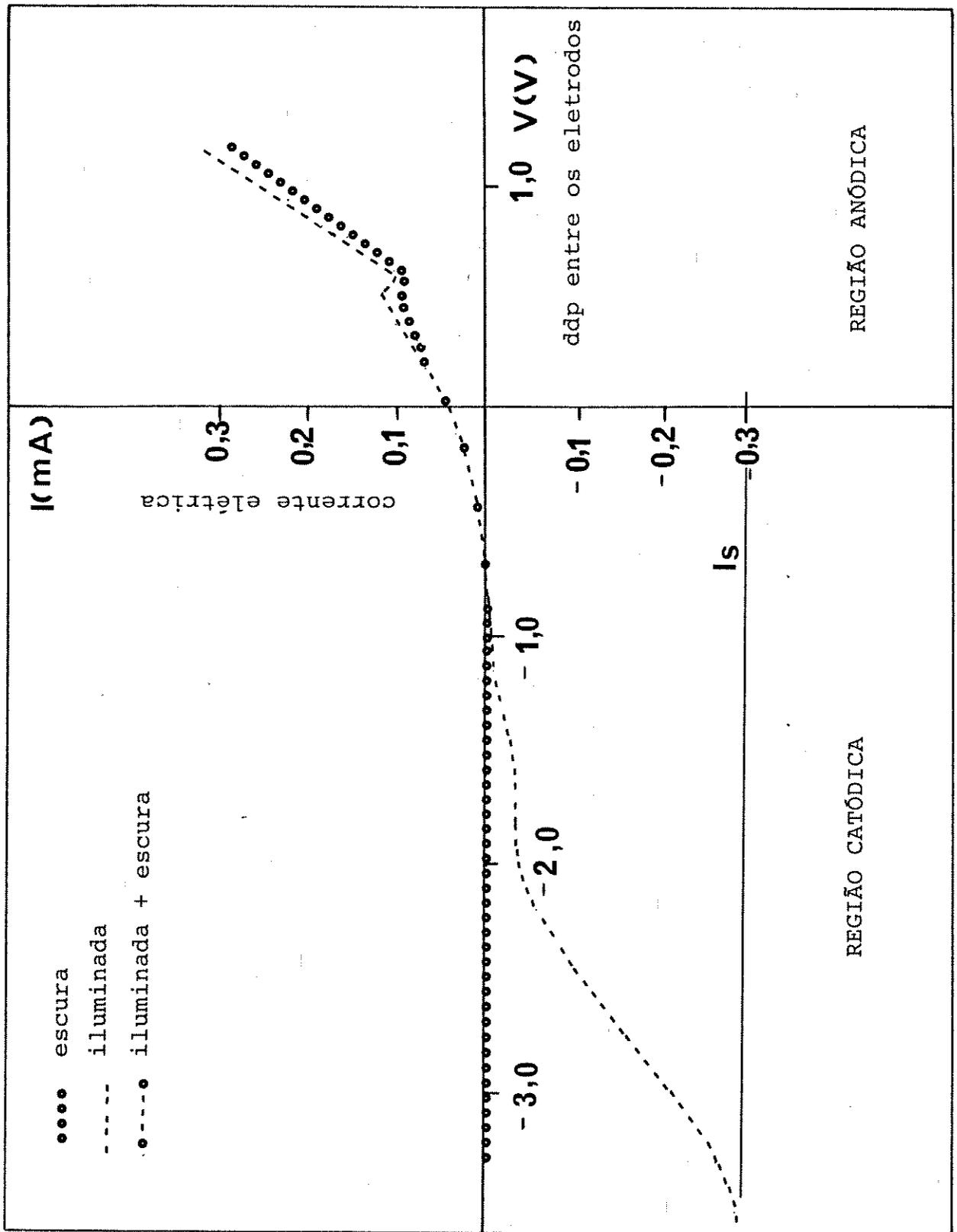


Figura 2.2(b) - Curva $V \times I$ para Silício tipo P com resistividade de 4,9 a 9,1 ohm.cm

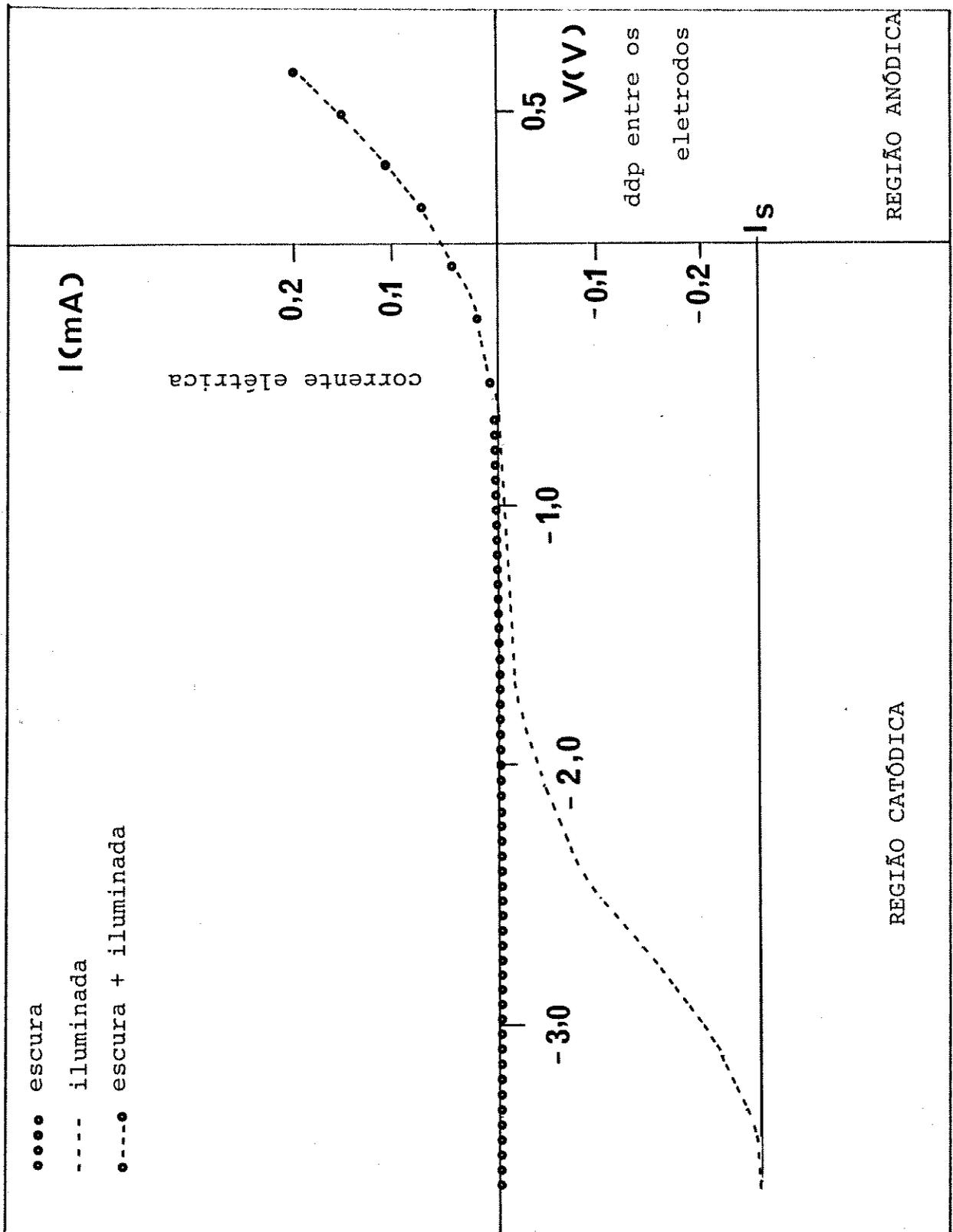


Figura 2.2(c) - Curvas $V \times I$ para Silício tipo P com resistividade de 11,9 a 22,1 ohm.cm

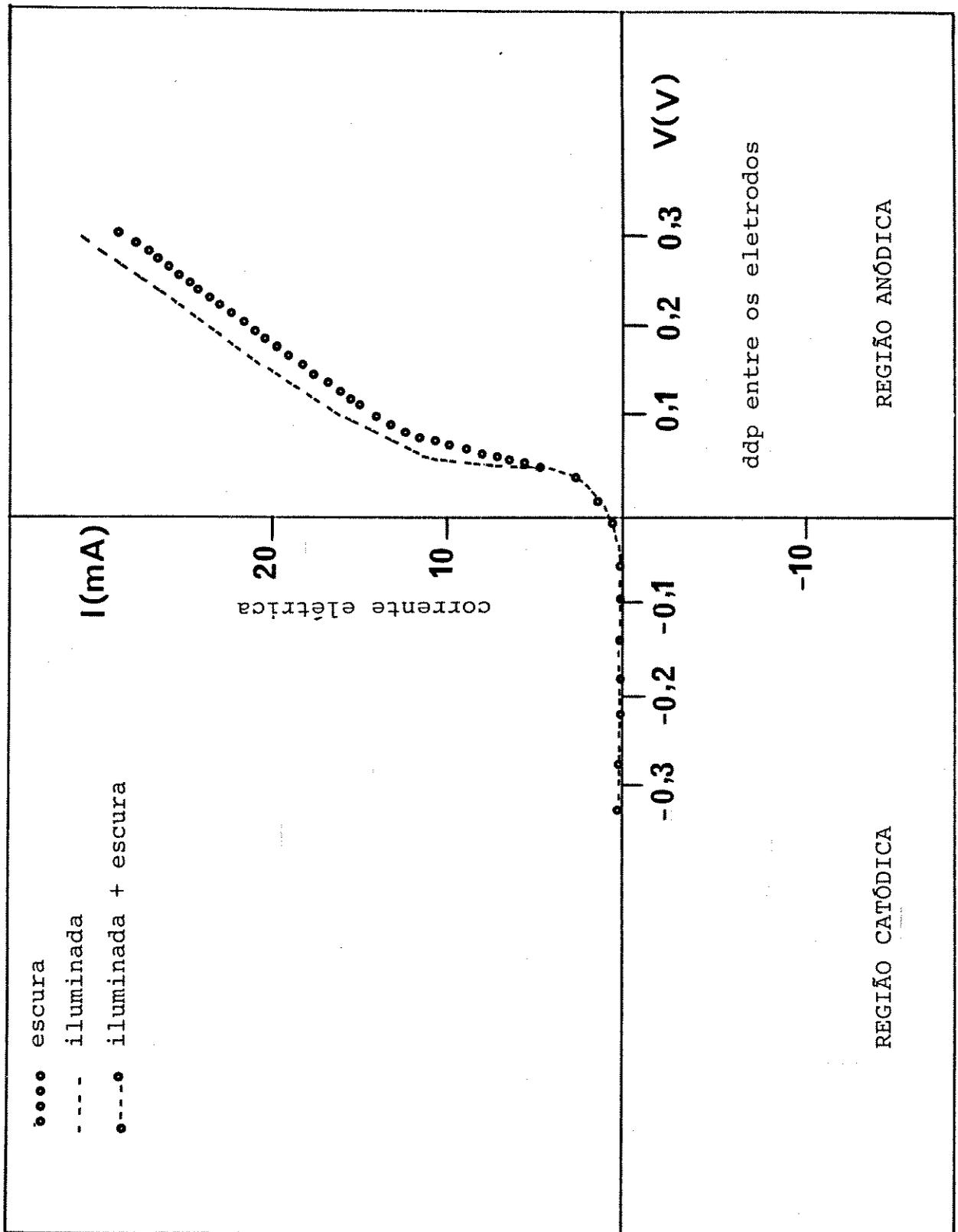


Figura 2.3(a) - Curvas $V \times I$ para o Silício tipo N com resistividade de 0.001 ohm.cm

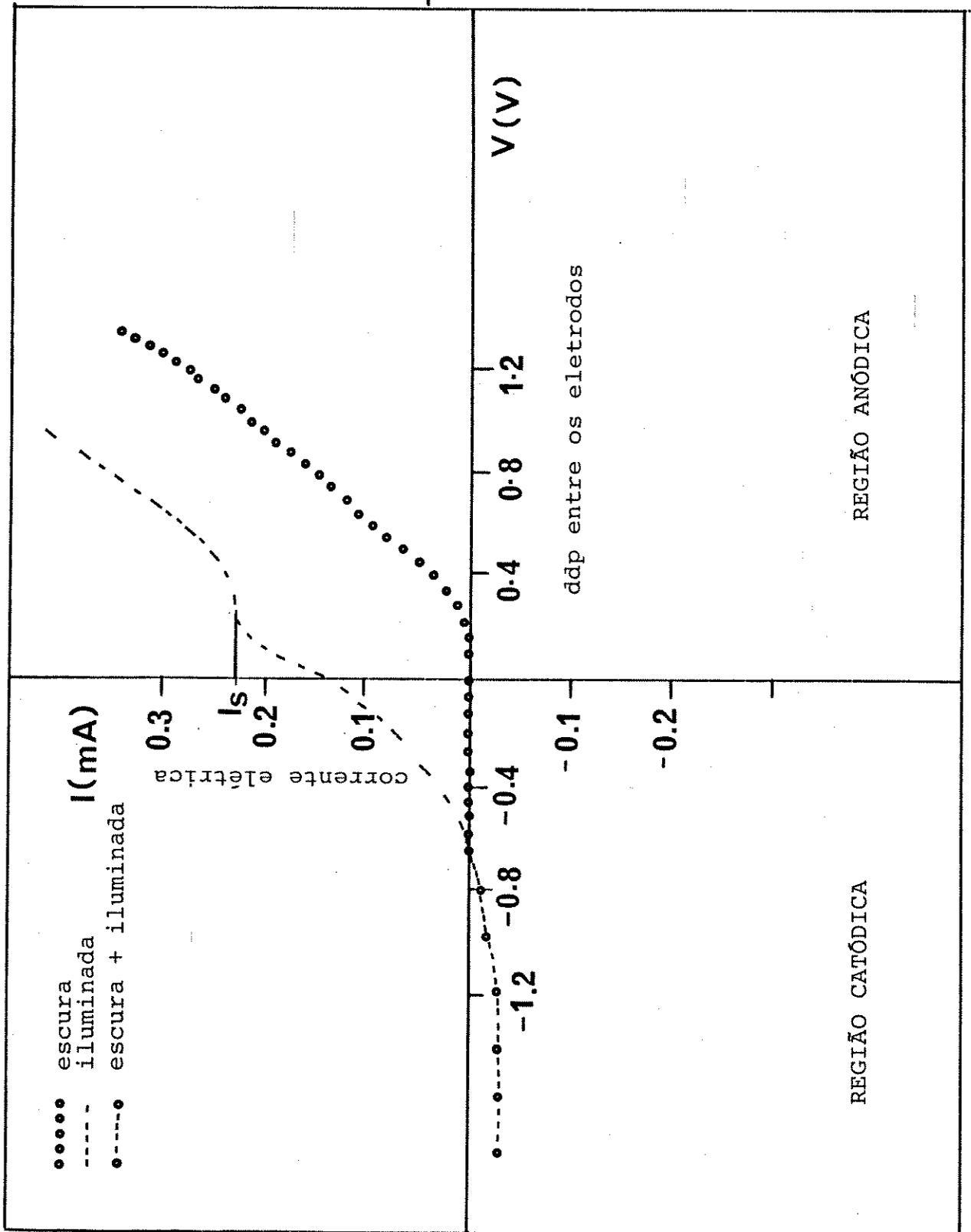


Figura 2.3(b) - Curvas $V \times I$ para o Silício tipo N com resistividade de 0.2 ohm.cm

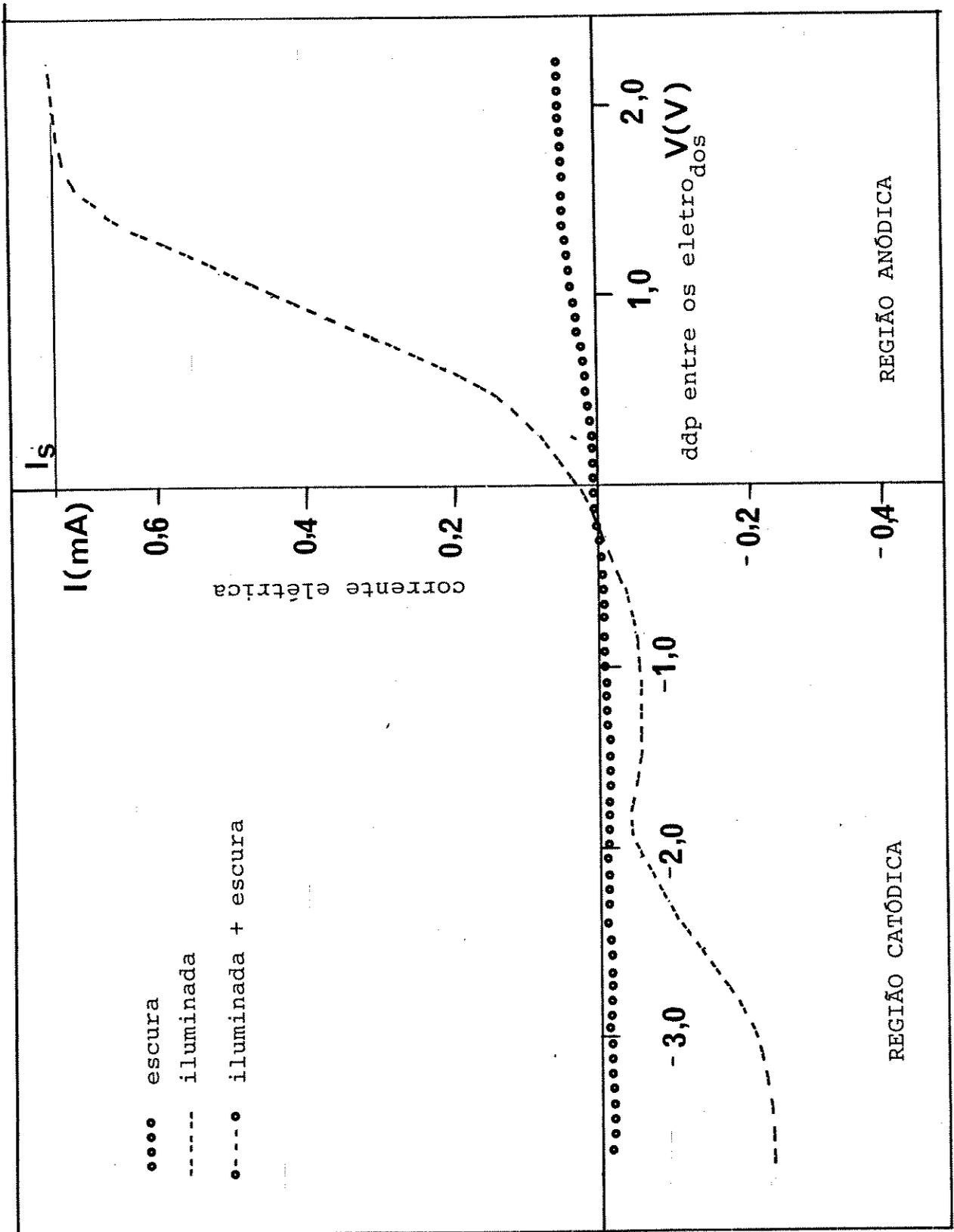


Figura 2.3(c) - Curvas $V \times I$ para Silício tipo N com resistividade de 4.9 a 9.1 ohm.cm

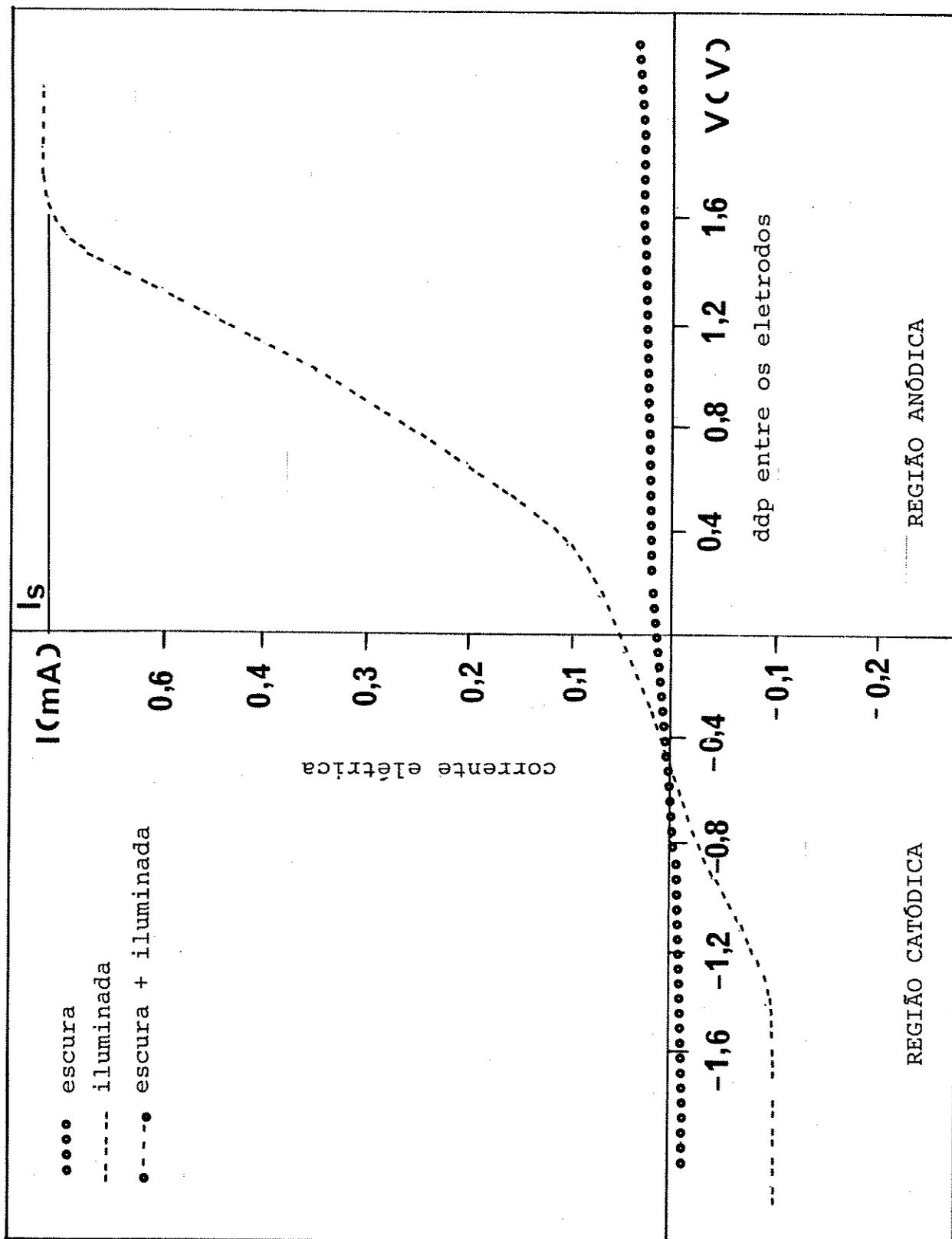


Figura 2.3(d) - Curvas $V \times I$ para o Silício tipo N com resistividade de 11.9 a 22.1 ohm.cm

2.3.1.1 - Semicondutor tipo N

Na região anódica a corrente é limitada pela difusão de lacunas, ref.(2.1), e como a quantidade de lacunas no Silício tipo N é pequena (são os portadores minoritários), o aumento provocado pela luz é suficientemente grande para provocar uma mudança no valor da corrente. Na região catódica o comportamento se inverte, a corrente passa a ser limitada pela difusão de elétrons e neste tipo de Silício os elétrons são os portadores majoritários, de modo que a quantidade de elétrons injetada pela luz é muito pequena comparada com a já existente, observando-se pequena variação na corrente (considerando Si de baixa resistividade).

2.3.1.2 - Semicondutor tipo P

Como foi mencionado anteriormente na região anódica a reação é limitada por lacunas. No Silício tipo P as lacunas são os portadores majoritários e o aumento provocado pela incidência da luz é insignificante se comparado com o já existente, não sendo o bastante para alterar a intensidade de corrente do escuro. Novamente o comportamento se inverte para a região catódica. Sendo a difusão de elétrons o fator limitante da velocidade da reação, e estes os portadores minoritários, o aumento injetado pela luz é comparativamente significativo, de modo a alterar substancialmente o valor da intensidade de corrente.

2.3.2 - Efeito da resistividade

2.3.2.1 - Corrente residual - I_e - (corrente do escuro)

2.3.2.1.1 - Silício tipo P

Não existe uma diferença significativa entre as correntes de escuro para as diversas faixas de resistividades. As figs. 2.2 a.b.c. apresentam três curvas para diversas resistividades do Silício.

2.3.2.1.2 - Silício tipo N

O Silício tipo N apresenta várias particularidades para cada valor de resistividade. As figs. 2.3 apresentam as curvas V_{XI} . Na seqüência segue a análise destes resultados.

Para o bom contraste de uma experiência fotolitográfica é necessário que a corrente estimulada pela iluminação seja muito maior do que a corrente residual. Nas experiências litográficas realizadas em nosso laboratório a potência da luz é muito baixa, necessitando que a corrente residual seja a mais baixa possível. Pelos dados obtidos a partir das figs. 2.3, verifica-se que a corrente residual (I_e) é tanto menor quanto maior a resistividade da lâmina de Silício, existindo pouca diferença entre a intensidade de corrente excitada pela luz e a residual para resistividade da ordem de 0.001 ohm.cm.

2.3.2.2 - Corrente fotoinduzida

2.3.2.2.1 - Silício tipo P

Obviamente para obter-se os resultados fotolitográficos é essencial que o sistema responda eletricamente à presença da luz. Porém esta não é uma característica única. Além de apresentar este efeito, é necessário que a polaridade do Silício seja positiva, ou seja, configurar-se numa reação anódica. Via de regra o Silício tipo P apresenta baixíssimo efeito de fotocondutividade na região anódica da curva V X I, a não ser em condições especiais que serão aqui discutidas.

A fotocondutividade é observada nas duas porções da curva V X I das reações feitas com eletrodos de Silício tipo P em ácido Fluorídrico. Em termos de fotolitografia é esta a polarização de interesse já que ela provoca a corrosão da superfície, como veremos adiante. No entanto com esta fotocondutividade tão baixa não foi possível realizarmos este tipo de estudo. Já na polarização negativa (região catódica) a fotocondutividade é bastante acentuada, porém sem nenhum interesse litográfico, pois nesta condição a fonte de tensão injeta elétrons no "bulk" do semiconductor, resultando na produção de gás Hidrogênio ref (2.3). Todas as lâminas apresentaram uma região de saturação (I_S) bem evidenciada mostrando a faixa em que a velocidade da reação é limitada

pela difusão de elétrons através da superfície do semicondutor para o eletrólito.

2.3.2.2.2 - Silício tipo N

Por causa da maior disponibilidade de lâminas de Silício tipo N, foi possível realizarmos algumas experiências com lâminas de baixíssima resistividade (aproximadamente 0.001 ohm.cm), além daqueles valores já utilizados para o tipo P.

O Silício tipo N é o de principal interesse em nossas experiências, já que dependendo da resistividade, o fenômeno da fotocondutividade se faz presente com os dois tipos de polarização elétrica. Sem dúvida alguma para nossas aplicações, a polarização de interesse é a positiva, pois ela permite a decapagem eletrolítica da superfície do eletrodo.

Os eletrodos com muito baixa resistividade (aproximadamente 0.001 ohm.cm) apresentam um baixíssimo efeito de fotocondutividade, não servindo para as experiências fotolitográficas. Com o aumento da resistividade aumenta-se proporcionalmente a fotocondutividade da região anódica, já aparentando uma certa faixa de saturação depois de um certo valor de resistividade da lâmina. Por causa destas características é que

procuramos trabalhar sempre com lâminas de alto valor de resistividade nos experimentos.

2.3.2.2.3 - Fotocondutividade em duas polarizações do eletrodo de Silício.

Quando são analisados eletrodos de Silício tipo N de alta resistividade (maior que 4 ohm.cm) dá-se início a um efeito bastante interessante: a ocorrência de fotocondutividade tanto na porção anódica quanto na catódica. Observa-se que a absorção de fótons cria pares elétron-lacuna que influenciam quantitativamente a reação em qualquer polarização. A fig. 2.4 mostra o diagrama das bandas de energia do sistema Si/eletrólito

A barreira da interface Si/eletrólito comporta-se como um diodo para sinais DC, ou mais especificamente como um fotodiodo pois a absorção banda a banda gera um fluxo maior de portadores quando a interface é iluminada. Devido ao volume do semicondutor e do eletrólito presente, aparece ainda a resistência série R_s .

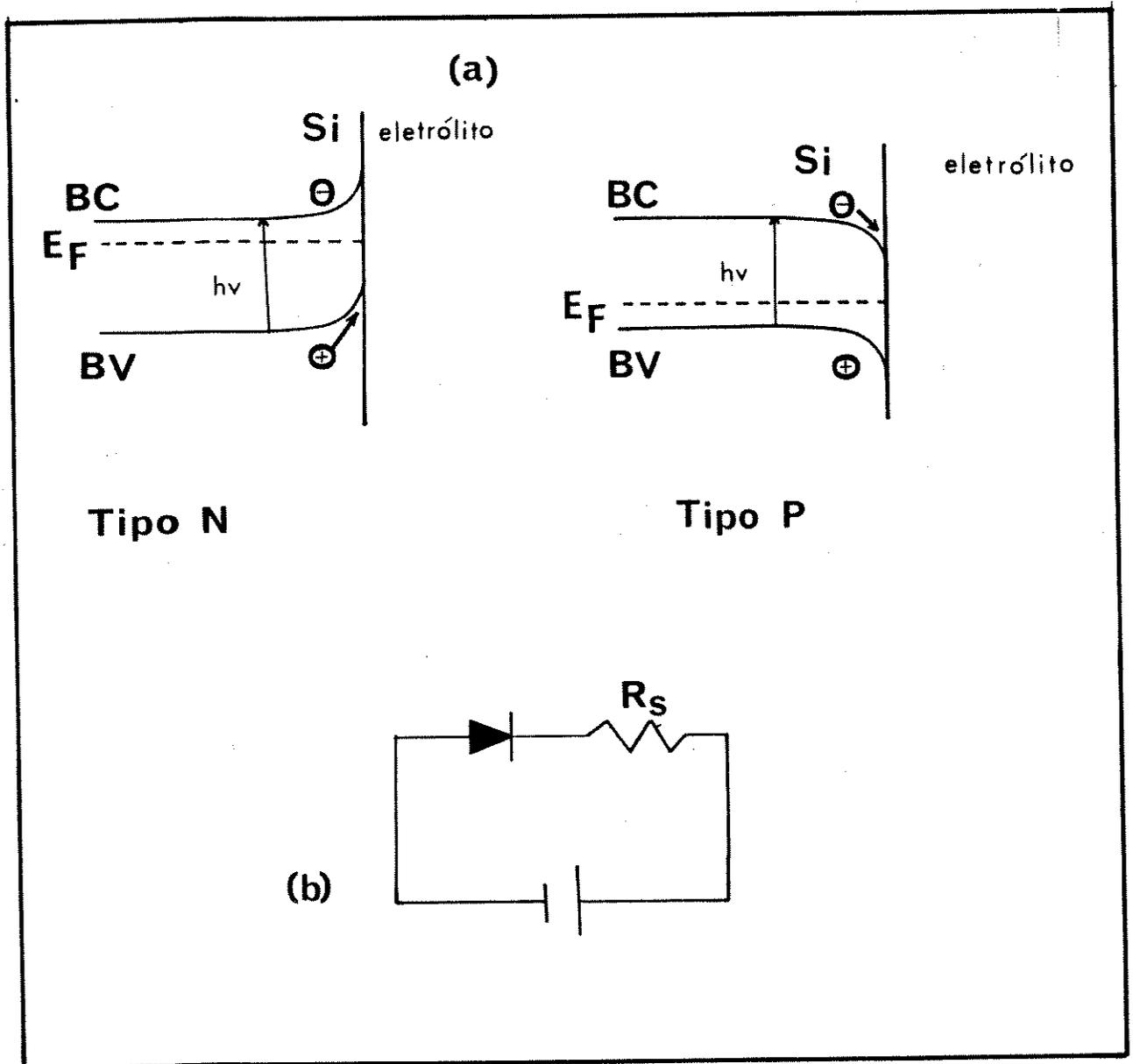


Figura 2.4 - (a) bandas de energia da interface Si/eletrólito
(b) circuito elétrico equivalente

2.3.3 - Análise química das reações eletrolíticas

2.3.3.1 - Reação catódica

Independente do tipo de eletrodo utilizado (Platina ou Silício) a reação catódica se dá com a formação de Hidrogênio, saindo na forma de bolhas da superfície do cátodo. A velocidade desta reação é dependente da intensidade luminosa para todos os eletrodos tipo P e para os eletrodos tipo N com resistividade alta.

De uma forma geral existe muito pouco interesse a respeito da reação catódica do Silício, visto que não leva a nenhuma forma de ataque superficial.

2.3.3.2 - Reação anódica

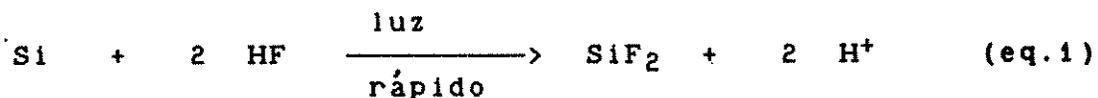
A reação anódica de interesse do nosso estudo se processa nos eletrodos de Silício. Como já foi mencionado, somente os eletrodos com dopagem tipo N apresentam o efeito de fotoestimulação da reação eletroquímica.

Os resultados indicam que a reação eletroquímica e a fotoexcitada passam pelos mesmos estágios, tendo em vista que os nossos resultados são bastantes similares aqueles fornecidos pela literatura ref. (2.2,2.4).

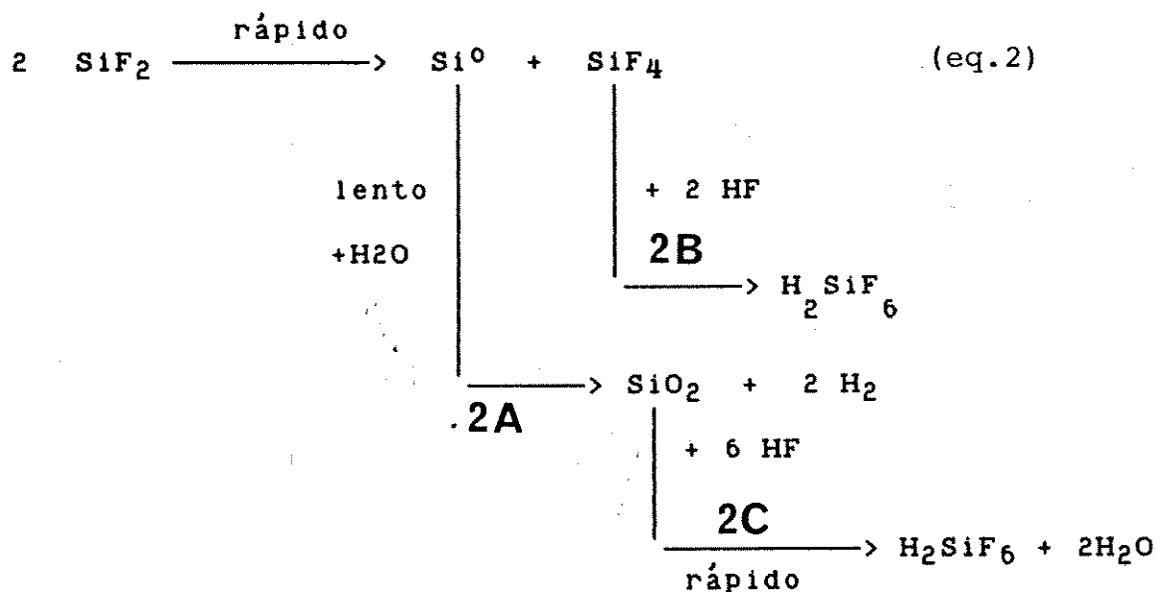
Na reação anódica ocorre a retirada de átomos de Silício da superfície do eletrodo passando-o a uma forma solúvel no eletrólito, resultando na decapagem do eletrodo na região de reação. Na reação fotoinduzida o Silício é dissolvido na forma divalente (ver capítulo III), estando de acordo com a reação eletroquímica sugerida pela literatura ref. (2.2, 2.4), tendo como subproduto a formação de um filme marrom sobre a superfície atacada. A composição deste filme foi minuciosamente estudada por Beckmann, ref. (2.5), através da espectroscopia no infravermelho (IR).

2.3.3.2.1 - Mecanismo da reação anódica

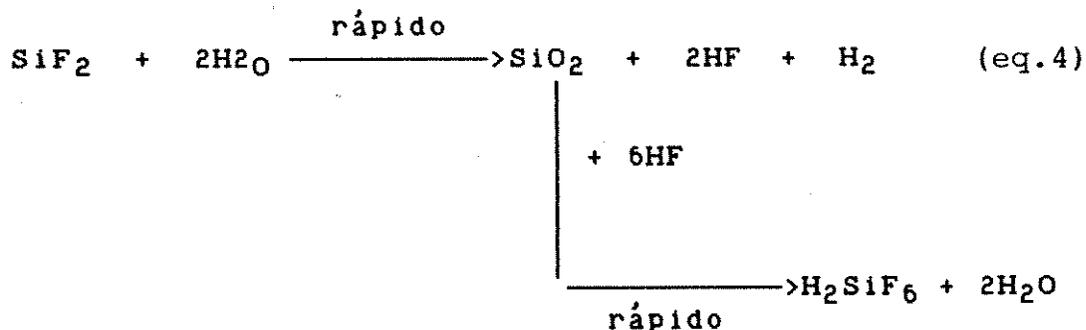
O fato do Silício dissolver-se na forma divalente em soluções concentradas de ácido Fluorídrico causa uma pequena surpresa. Em geral a estabilidade do estado divalente dos elementos do grupo IV diminui na direção Pb - Sn - Ge - Si - C ref. (2.4). Considerando a instabilidade da forma divalente e a formação do filme marrom sobre a superfície do eletrodo, propomos um mecanismo para a reação fotoeletrolítica baseado naquele proposto por Turner, ref. (2.4), para a reação eletrolítica. Ou seja,



Depois de formado o composto SiF_2 (muito instável) uma série de outras reações (eq.2) se processam rapidamente até atingir o produto final. O próximo passo é a formação de um composto de Silício tetravalente, que se dá pela reação de desproporcionamento do SiF_2 ref. (2.4).



ou



Este mecanismo é comprovado pela liberação de gás Hidrogênio mesmo depois de terminada a reação eletroquímica (com o circuito elétrico aberto).

A fig. 2.5, ref. (2.2), fornece informações a respeito da liberação de Hidrogênio durante a reação eletrolítica e subsequentes, considerando o sistema com o circuito elétrico acionado e desligado. A evolução do gás ocorre com uma taxa relativamente alta com o circuito acionado, originado

pelas reações 2A, 3 e 4. Depois de aberto o circuito (encerramento da formação de SiF_2) a taxa de evolução de Hidrogênio diminui bruscamente, indicando ser as reações 3 e 4 as principais responsáveis pela formação de Hidrogênio. Pois se a grande fonte de Hidrogênio fosse a reação 2A, a liberação não tenderia a parar, já que permanece no meio uma grande quantidade de reagentes participantes desta reação (Si^0 e água). Portanto a grande fonte de Hidrogênio são as reações 3 e 4, não sendo possível determinar qual é a mais importante.

A única discrepância entre o mecanismo proposto e os resultados refere-se à composição do filme de Si^0 . Tratando-se de hidreto de Silício polimerizado, ref.(2.5), até hoje não existe um mecanismo que explique a sua formação. Existem algumas sugestões que indicam que o filme provém da reação entre o Hidrogênio liberado das reações secundárias (reações 3 e 4) e o Silício amorfo, no entanto, não existe nenhuma indicação experimental do fato.

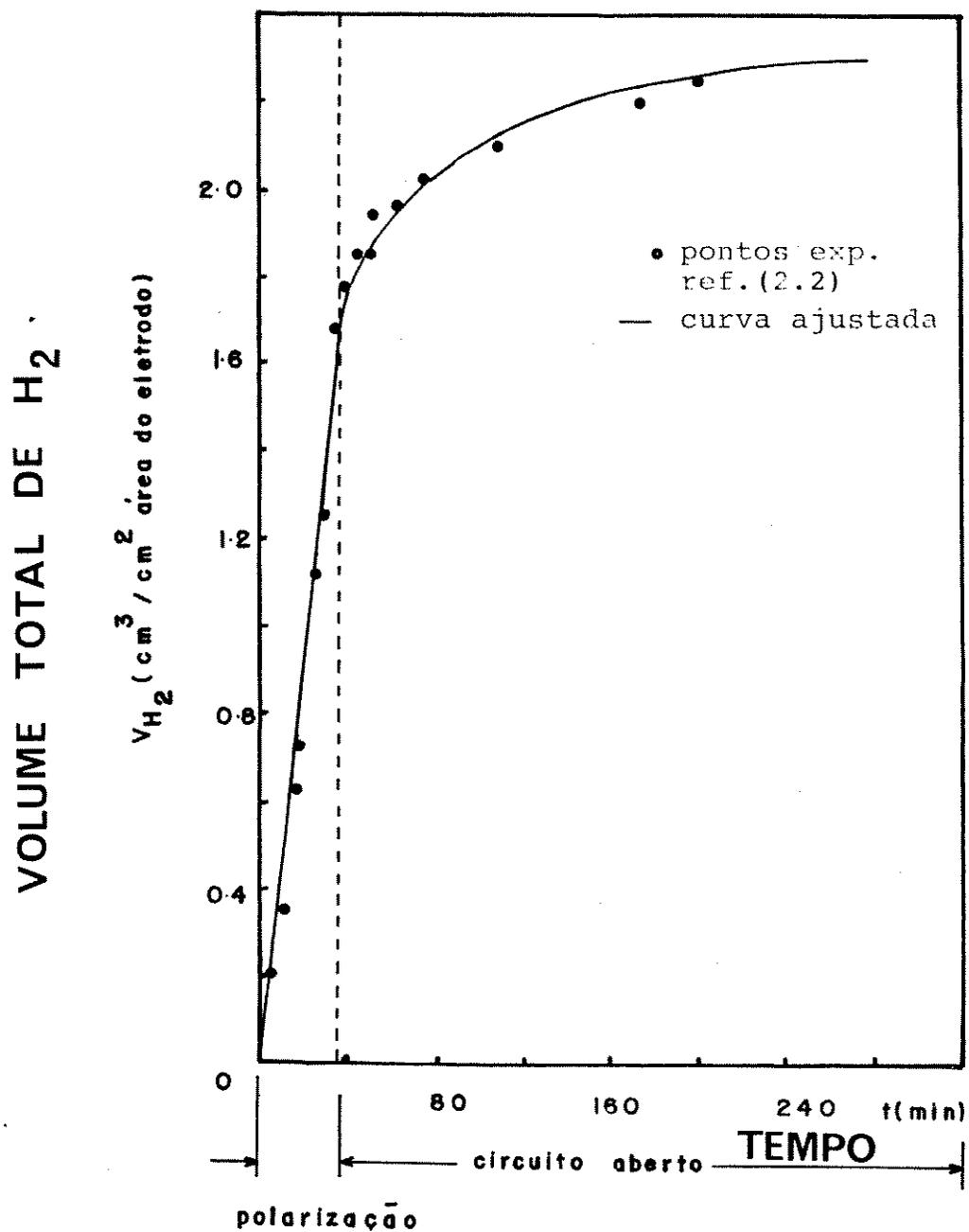


Figura 2.5 - Evolução de Hidrogênio com circuito aberto e fechado

Volume total de Hidrogênio produzido pelas equações 2A,3 e 4

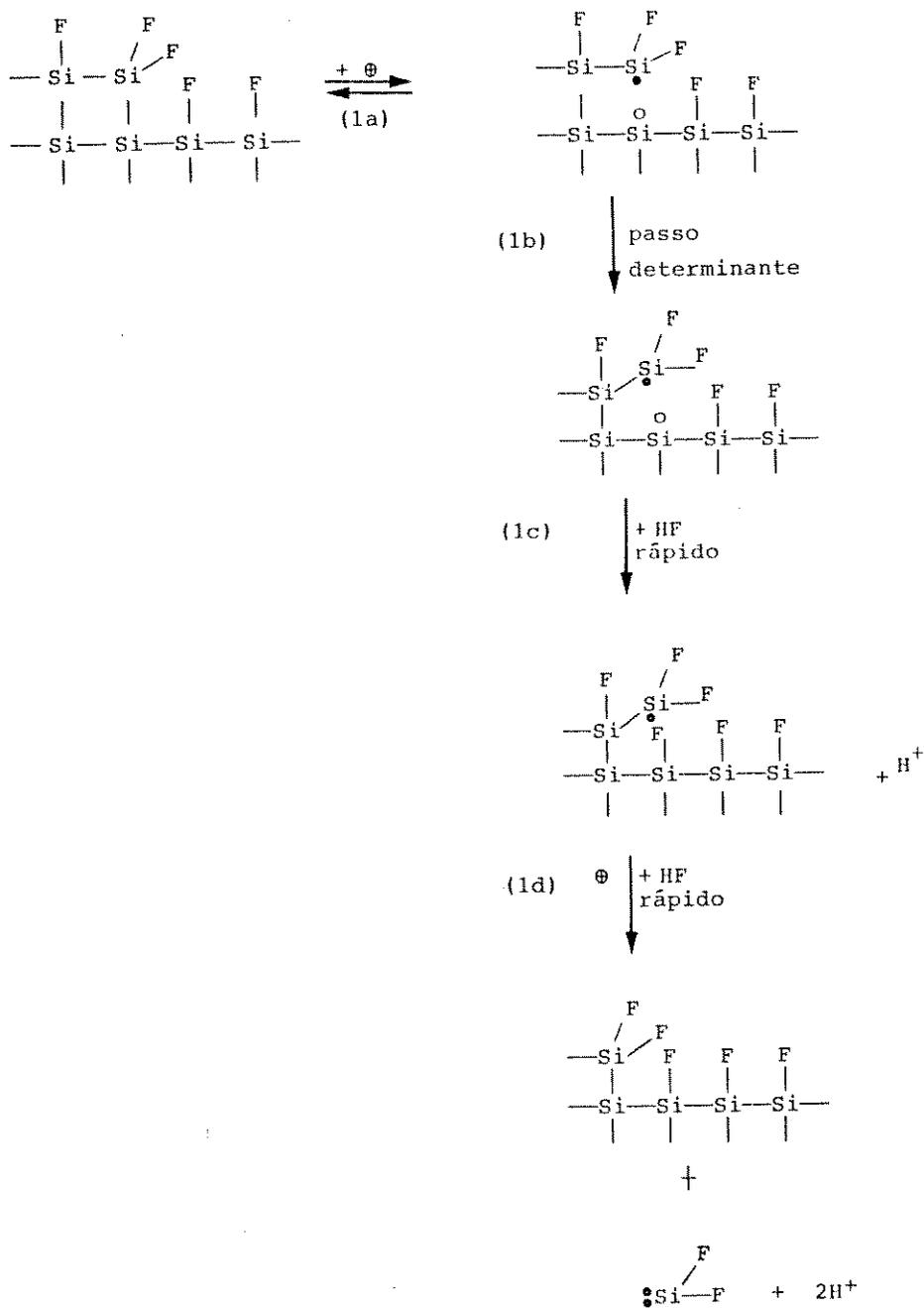


Figura 2.6 - Mecanismo detalhado da reação eletrolítica Proposto por Mexming.

As figs. 2.2 e 2.3 mostraram que a corrente varia exponencialmente com o potencial elétrico aplicado pelo menos numa região da curva $V \times I$, indicando que a velocidade da reação não é afetada pela formação de Silício amorfo ou pela difusão das moléculas de ácido Fluorídrico através da solução ou interface eletrólito/eletrodo. Consequentemente, o mecanismo determinante da velocidade da reação está incluído na reação eletroquímica (equação 1). O mecanismo para a dissolução anódica do Silício proposto pela literatura, ref. (2.2), figura 2.6, começa com toda a superfície do Silício coberta com átomos de Flúor. Quando um campo elétrico é aplicado através da interface, as lacunas movem-se em direção à superfície e uma destas lacunas é armadilhada, quebrando uma ligação Silício-Silício (1A). Uma certa energia térmica de ativação é requerida para que o grupo SiF_2 desloque-se para longe do átomo de Silício que armadilhou a lacuna. É conveniente frisar que este mecanismo só funciona se as lacunas estão presentes e são armadilhadas por um tempo suficientemente grande ref. (2.4). Tendo ions fluoretos disponíveis, uma delas reage com o radical formado pela quebra da ligação (1C). A quebra da outra ligação Silício - Silício deve ser mais fá-

cil de ocorrer dada a instabilidade do radical formado anteriormente, consumindo mais uma lacuna. Se a tensão elétrica é aumentada mais lacunas estão disponíveis na superfície na unidade de tempo, de modo que uma quantidade maior de Silício é dissolvido na solução.

2.3.4 - Composição química provável do filme de Silício amorfo

Estudos fornecidos pela literatura, ref.(2.5), sobre a composição do filme marrom que se deposita por ocasião da dissolução anódica do Silício em ácido Fluorídrico, através da espectroscopia no infravermelho (IR), indicam tratar-se de uma cadeia de hidreto de Silício. Suspeita-se da presença de fluoretos, porém até hoje não existe nenhuma prova concreta.



Figura 2.7 - Fotografias de filme de silício amorfo em processo de oxidação.

Como foi mencionado por Memming e Schwandt, ocorre a liberação de Hidrogênio mesmo com a abertura do circuito elétrico do sistema eletrolítico, indicando que este provém de reações secundárias, e reagindo com o Si^0 para dar hidreto de Silício, desde que a formação de hidretos na reação anódica primária (reação 1) é improvável. Como a composição química dos filmes produzidos está entre Si-H e Si-H_2 , ref.(2.5), pode-se considerar que eles são constituídos principalmente de hidreto de Silício polimerizado, sendo que tais compostos são referenciados na literatura com a coloração variando de amarelo para marrom ref. (2.6). Entretanto sabe-se que os silanos maiores $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$ ($x=2,3,\dots$) e os poly-silanos $(\text{SiH}_2)_x$ são muito instáveis ao ar, enquanto alguns poly-silanos com a fórmula geral $\text{SiH}_{1,2}$ para $\text{SiH}_{1,7}$ existem com relativa estabilidade. Acredita-se que estes filmes são constituídos por moléculas tipo cadeia contendo grupos SiH , SiH_2 e talvez SiH_3 conectados entre si por ligações Si-Si . A ligação Si-Si nos hidretos de Silício são facilmente oxidadas por água oxigenada, umidade do ar e de modo explosivo com o ácido Nítrico para dar Si-O-Si ref. (2.7).

2.3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (2.1) - O.S.Heavens, Optical Properties the thin solids film, Dover Publications Inc., New York, 1965
- (2.2) - R.Memming and G.Schwandt, Surface Science, 4, (1966), 109-124
- (2.3) - D.R. Turner, The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, John Wiley, NY, 1960.
- (2.4) - D.R. Turner, J.Electrochem.Soc.105 (1958) 402.
- (2.5) - K.H.Beckmann, Surface Sci, 3, (1965), 314
- (2.6) - H.A.Benesi e A.C.Jones, J.Phys.Chem., 63, (1959), 179
- (2.7) - H.Kautsky and G.Herzberg, Z.Anorg.Chem., 139, (1924), 135

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

FOTOLITOGRAFICO

3.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado um estudo sobre a cinética de ataque do sistema proposto, de modo a permitir a avaliação instantânea da profundidade da janela aberta no Silício em função de algumas variáveis, entre elas a densidade de potência do laser e tempo de exposição. Para a medida da profundidade é necessário conhecer-se a área da figura formada pela corrosão, e como a maioria das vezes tal medida é bastante complexa apresentamos um método bastante simples e prático de realizá-la. Através de algumas fotografias será mostrado o resultado do trabalho fotolitográfico.

3.2 - MATERIAL E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- medidor de potência de laser HeNe - Spectra Physics
- medidor de profundidade Talystep
- microscópio interferométrico Leitz
- microscópio Nikon - mod. Apophot
- fonte de corrente desenvolvida em nosso trabalho
- mesa XYZ, suportes de lentes, trilhos e base para o laser desenvolvido parcialmente em nosso trabalho
- fotomáscaras
- equipamentos citados no cap-II

3.3 - PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho de caracterização do ataque químico foram obtidas diversas curvas, sendo que a tomada de medidas foram completamente independentes entre si, relacionando-se no final do trabalho. O resultado é sucintamente representado em três curvas: volume dissolvido x tempo de exposição, área projetada x potência do laser e fotocondutividade x potência do laser.

3.3.1. - Volume dissolvido x tempo de exposição

Esta experiência foi baseada na impressão, em baixo relevo na superfície do Silício de quadrados na dimensão de 1,70 x 1,70 mm, utilizando-se o método proposto para diversos tempos de exposição (30, 45, 60, 90, minutos). Para cada experiência utilizou-se exclusivamente um único eletrodo de Silício.

Por facilidade trabalhamos exclusivamente com uma fonte de corrente, cujo esquema de montagem elétrica esquematizamos na fig. 3.1.

3.3.1.1. - Montagem do banco óptico

O laser de HeNe tem uma distribuição Gaussiana da intensidade de luz ao longo do raio do feixe. A figura 3.2 ilustra tal distribuição mostrando que existe uma grande densidade de potência de luz na região central. Como a figura que foi utilizada tinha dimensão de aproximadamente 1x1 mm, tornou-se necessário a abertura do feixe para que a figura projetada fosse a mais homogênea possível.

Para esta abertura foi utilizada uma lente divergente. Quando o feixe estava com aproximadamente 30 mm de diâmetro era posicionada a fotomáscara com a figura desejada na parte central. Uma segunda lente foi usada para a focalização da imagem na superfície do Silício.

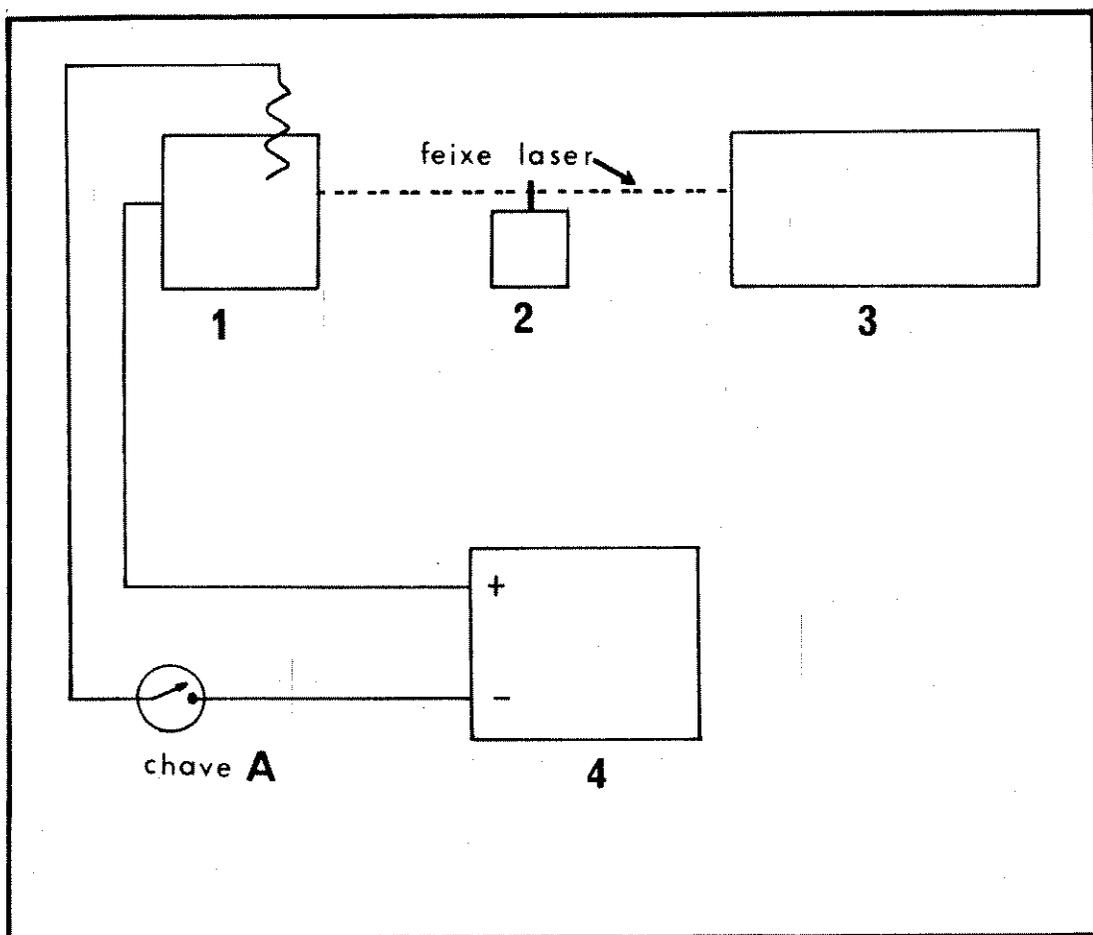


Figura 3.1 - Montagem dos aparelhos para as medidas da curva volume dissolvido x tempo de exposição, onde: 1=célula eletrolítica; 2=chopper; 3=laser HeNe; 4=fonte de corrente

A posição do Silício com relação à lente focalizadora era determinada da seguinte forma : colocava-se um filtro verde na frente do laser e posicionava-se uma lente de

aumento de no mínimo 20 vezes (ocular de microscópio) no lugar onde será colocado o Silício na mesa XYZ e através de movimentos ao longo do feixe e pelo monitoramento da imagem formada pela ocular escolhia-se a melhor posição para a colocação do eletrodo de Silício.

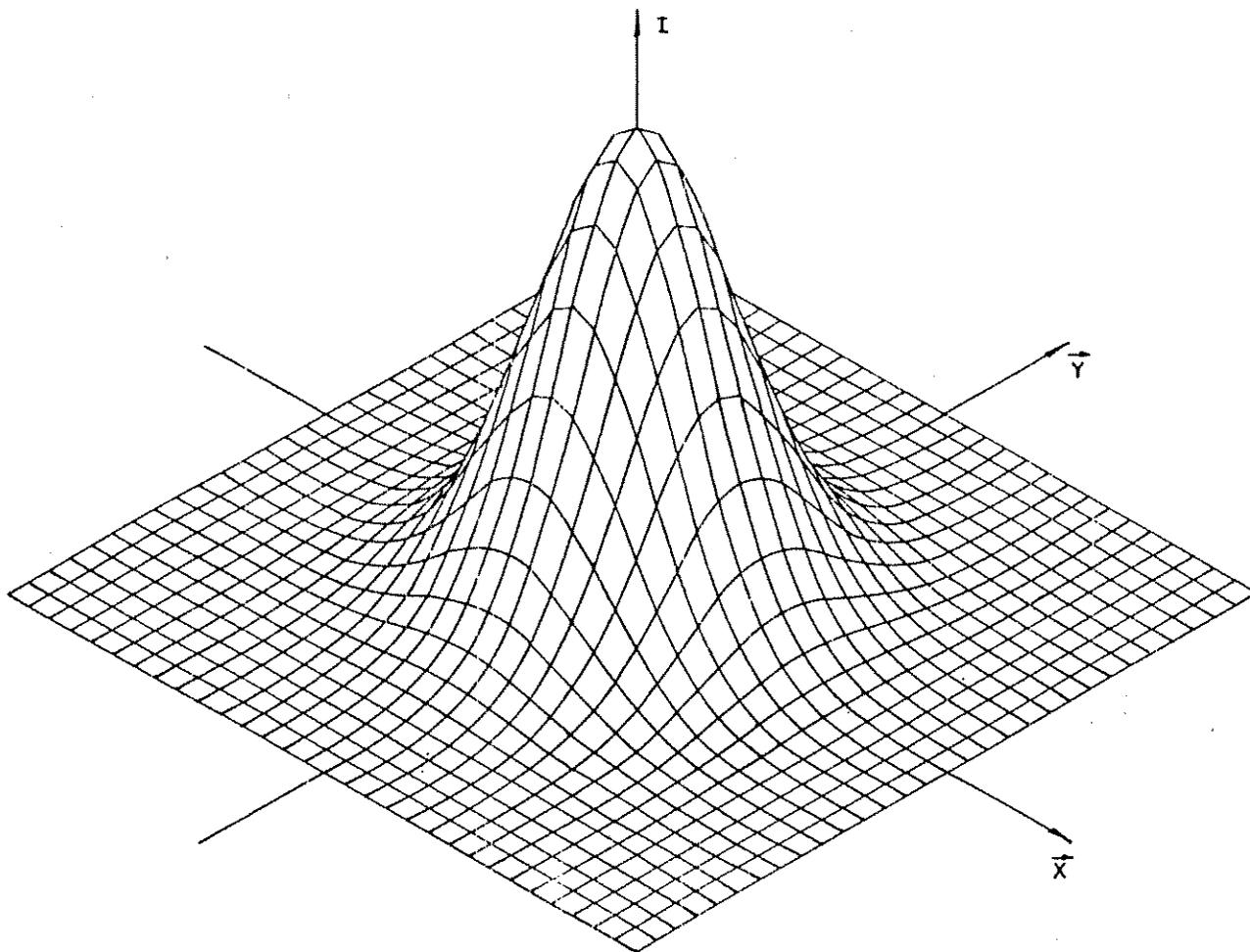
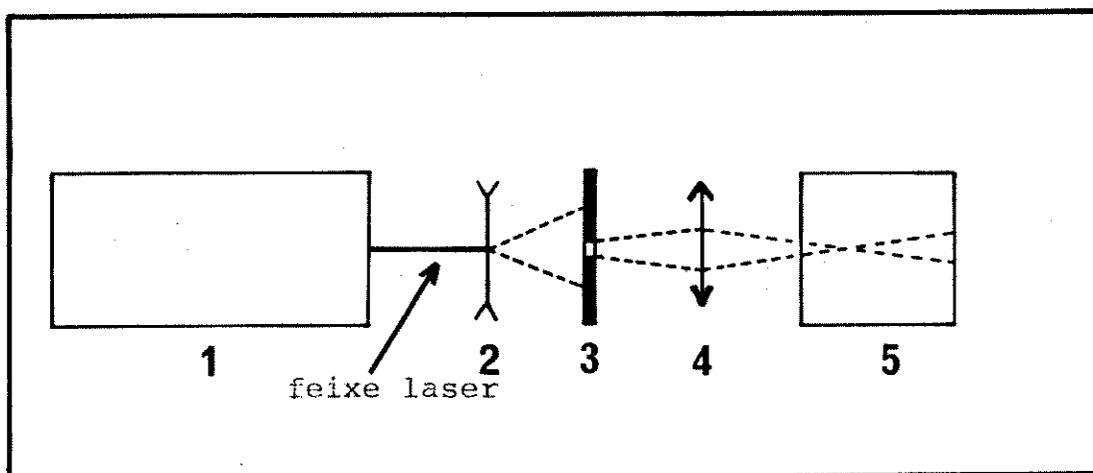


Figura 3.2 - Distribuição Gaussiana do feixe de luz do laser de HeNe



*Figura 3.3 - Esquema de montagem do banco óptico, onde:
 1=laser; 2=lente divergente; 3=fotomáscara;
 4=lente convergente; 5= célula fotoeletro-
 lítica.*

Depois da célula fotoeletrolítica ter sido corretamente posicionada, os equipamentos foram conectados eletricamente entre si, e ligados para estabilização antes que se iniciasse a experiência, conforme esquema da figura 3.1. A fonte de corrente foi ajustada para $30 \mu\text{A}$ e o sistema foi disparado desobstruindo o feixe de luz e fechando o circuito elétrico através da chave A. Simultaneamente o tempo de reação foi controlado através de um relógio eletrônico comum.

Terminada a série de confecção dos quadrados trabalhamos na remoção do filme de Silício amorfo da superfície da região atacada. Várias soluções químicas foram testadas (HNO_3 , NaOH , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$) sendo que a última apresentou os melhores resultados. Como já vimos no capítulo II a água Oxigenada oxida o Silício amorfo, transformando-o numa forma solúvel em ácido Fluorídrico. Portanto, para a remoção dos filmes a lâmina foi mergulhada numa solução fervente de água Oxigenada por alguns minutos, lavada abundantemente com água DI 3Mohm.cm, mergulhadas em ácido Fluorídrico concentrado e lavada novamente. A velocidade de oxidação do filme pela água Oxigenada diminui rapidamente com o aumento da espessura do óxido, por isto o processo todo é repetido várias vezes até não se detectar mais a presença do óxido pelo método de "quebra-água".

As medidas das áreas dos quadrados impressos no Silício foi feita através de uma mesa acoplada a um microscópio que tem precisão de $\pm 10 \mu\text{m}$, através do movimento da lâmina num de seus eixos e o monitoramento pela ocular microscópica. A profundidade de cada quadrado foi medida por um Talystep e alguns resultados estão na fig. 3.4.

Com todos estes dados à mão construímos o gráfico de volume dissolvido (Vol) versus o tempo de exposição.

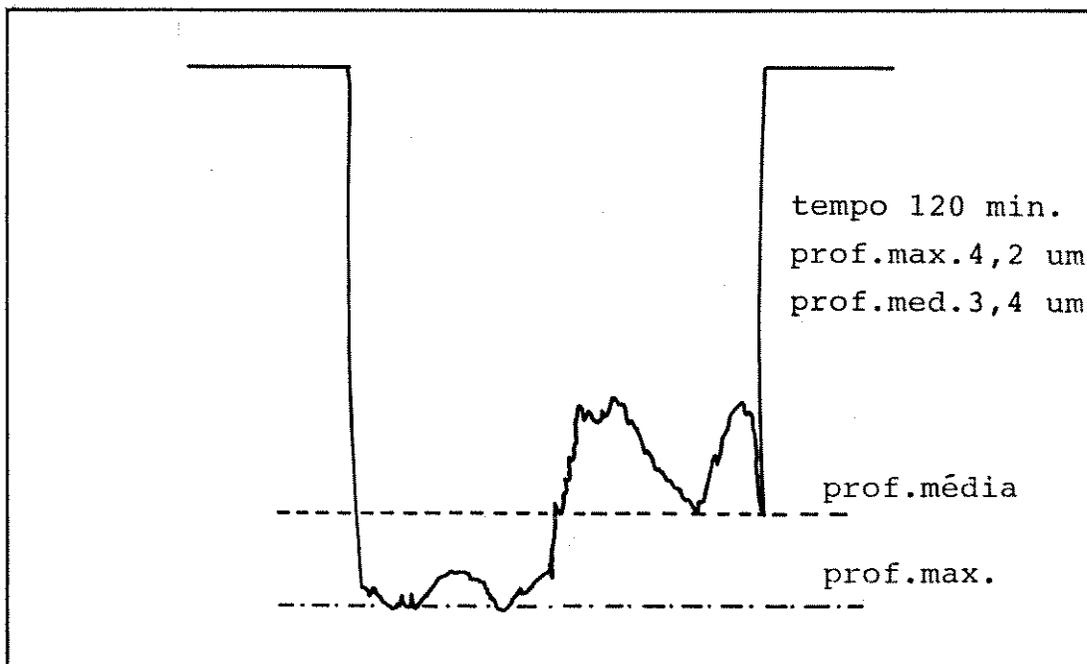
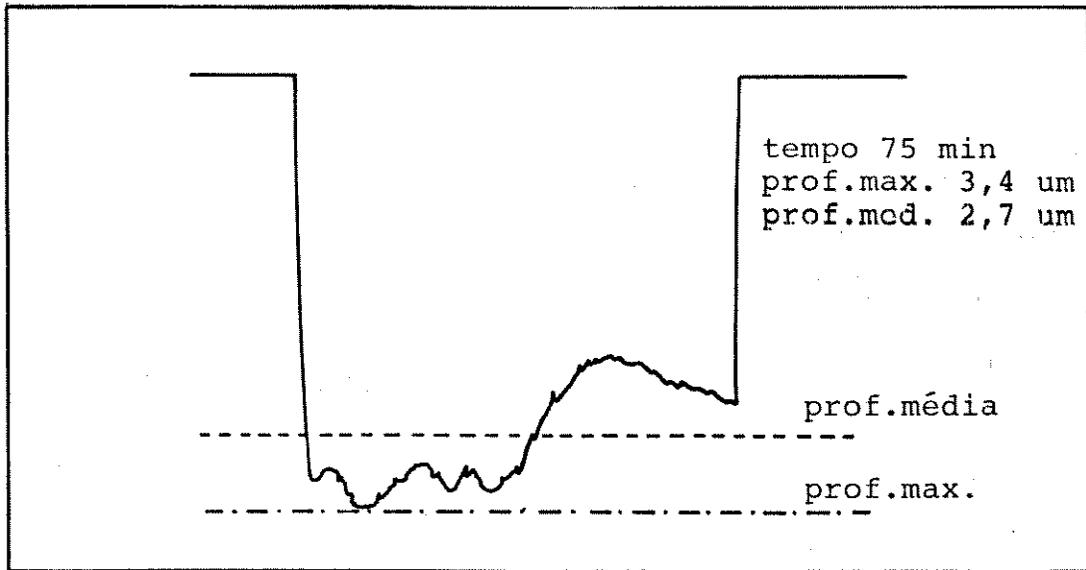


Figura 3.4 - Medidas do perfil de janelas quadradas

3.3.2. - Sistema de medida de área de figuras projetadas pelo laser

Quando trabalha-se com a impressão de quadrados fica relativamente fácil medir a área da figura impressa no Silício, já que basta medir um lado, e este é reto. Porém quando a figura impressa é mais complexa, por exemplo uma inscrição ou um circuito elétrico, a medida da área fica bem mais complexa. Para a resolução deste problema foi desenvolvido um método prático de medidas das áreas projetadas num determinado sistema óptico. Mais adiante será mostrado que o conhecimento da área da figura formada é essencial ao andamento do trabalho.

Como o feixe de luz é bastante aberto pela lente 2 (fig.3.5) partimos da suposição que este é aproximadamente uniforme pelo menos na sua região central. Se a máscara contiver somente um quadrado de 1×1 mm, este funcionará como uma fenda, no qual somente os fótons direcionados à esta janela é que passarão e atingirão o fotossensor. Se uma nova máscara for colocada no lugar da anterior com um área o dobro da primeira, passarão aproximadamente o dobro do número de fótons e a potência medida pelo aparelho 5 será aproximadamente o dobro da primeira. De modo que o sistema baseia-se na construção de uma curva de calibração de potência do laser versus áreas previamente conhecidas, e o valor de uma área desconhecida é obtida pela leitura da potência do laser e buscando o seu valor correspondente no gráfico.

Depois de construída a curva de calibração entre as áreas das figuras x potência do laser, para uma dada distribuição da potência da luz e a distância do fotossensor à fotomáscara (L), qualquer figura terá a sua área calculada, desde que o comprimento de onda da luz seja muito menor (aproximadamente 1000 vezes) que a dimensão da janela utilizada. Nestas condições os efeitos de difração apresentam-se desprezíveis.

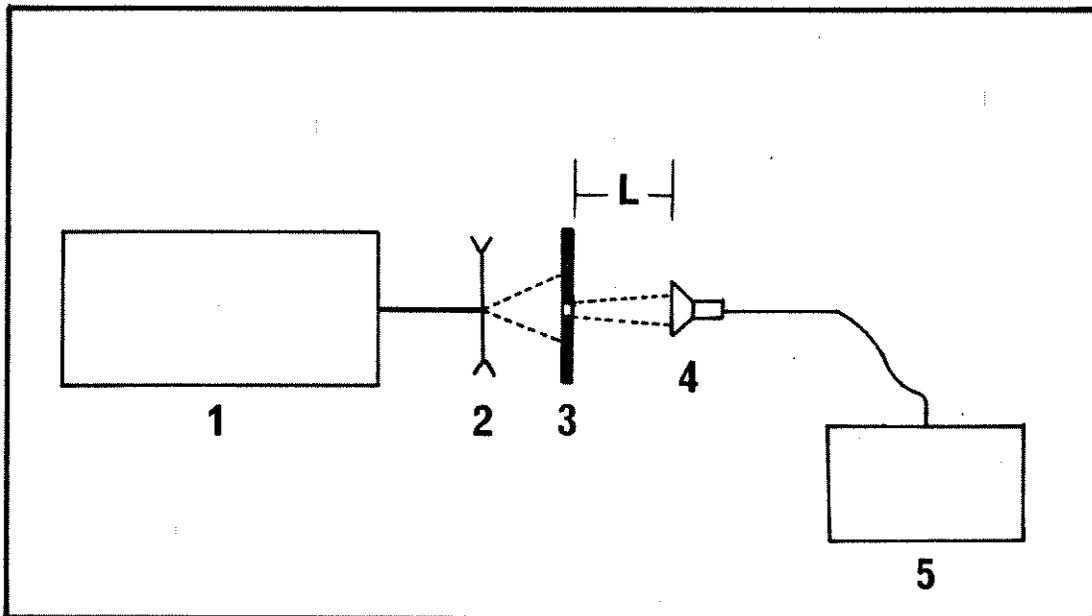


Figura 3.5 - Montagem óptica do sistema de medida de áreas das figuras projetadas, onde: 1=laser; 2=lente divergente; 3= fotomáscara; 4= fotossensor; 5=medidor de potência de laser HeNe

3.3.3 - Fotocondutividade versus densidade de potência de luz

A fotocondutividade é definida, ref. (3.2), como sendo $F_c = (I_T - I_e) / I_e$, onde a corrente total é $I_T = I_l + I_e$, esta relação nos dá quantas vezes a corrente exclusivamente estimulada pela luz (I_l) é maior que a corrente residual ou de escuro (I_e). Já foi visto no capítulo II que F_c é dependente do potencial aplicado entre os eletrodos, por isto foi fixada arbitrariamente a diferença de potencial elétrico entre os terminais da fonte em 1.1 V. A figura 3.6 fornece o esquema das conexões dos aparelhos.

Depois dos aparelhos previamente estabilizados, aplica-se nos terminais da célula fotoeletrolítica uma diferença de potencial de aproximadamente 1.1 V. Com o chopper obstruindo a passagem da luz mede-se o valor da potência do laser (P_0) e o valor da corrente residual (I_e). A seguir foi retirado o medidor de potência, aberto o chopper e medido o novo valor de corrente (I_T). O feixe de luz foi cortado novamente, recolocado o medidor de potência, aberto o circuito elétrico através da chave A e ajustado o filtro para dar um novo valor de potência de luz (P_0). O valor da corrente residual foi anotado, retirado os aparelhos 7 e 6 e medido o novo valor de I_T . Entre cada medida foi esperado pelo menos 3 minutos para estabilizar o sistema.

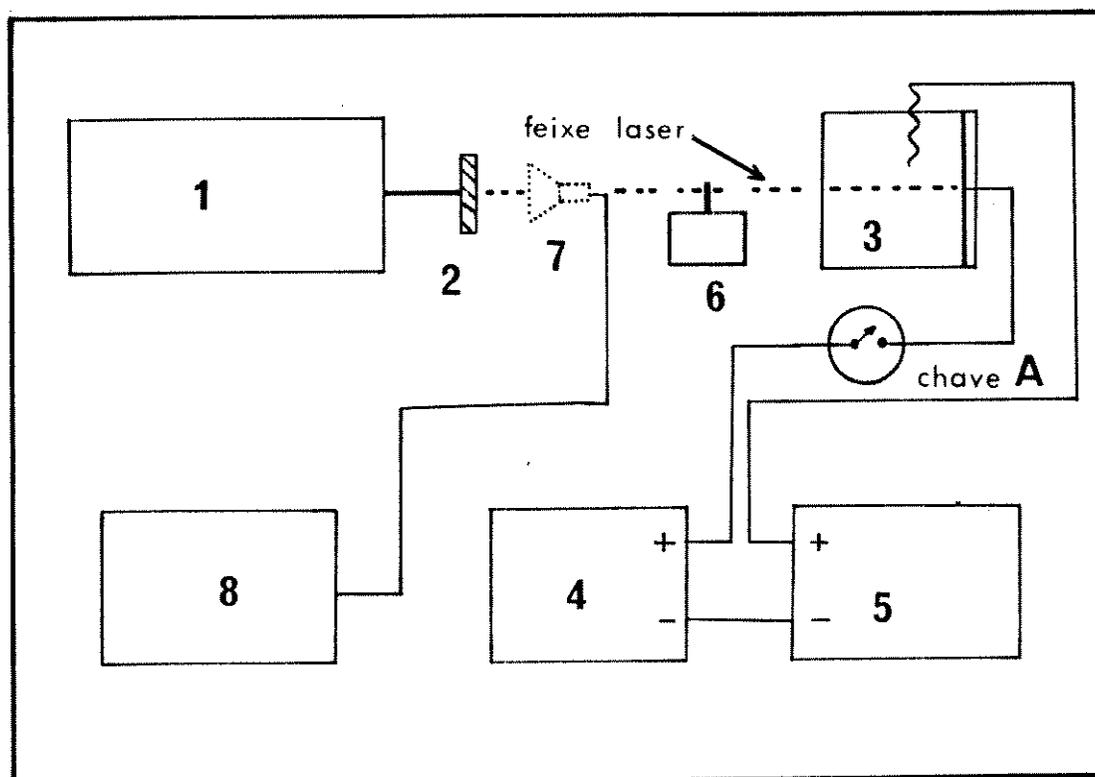


Figura 3.6 - Montagem para as medidas de fotocondutividade da fotocélula, onde: 1=laser HeNe; 2=filtro degradê; 3=célula fotoeletrolítica; 4=fonte de tensão; 5=amperímetro; 6=chopper; 7= fotossensor; 8= medidor de potência de laser HeNe.

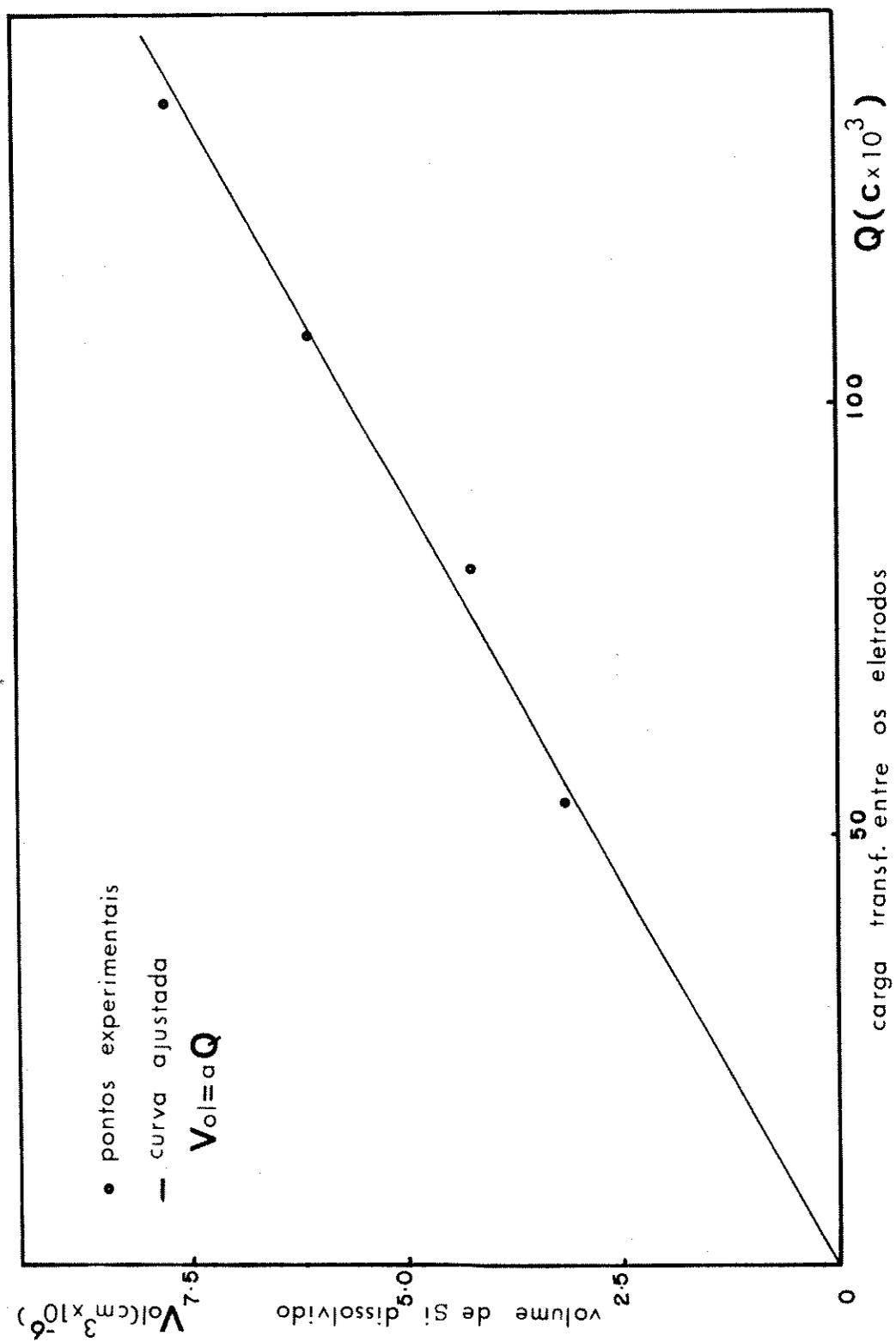


Figura 3.7(a) - Volume dissolvido em função da carga transferida entre os eletrodos

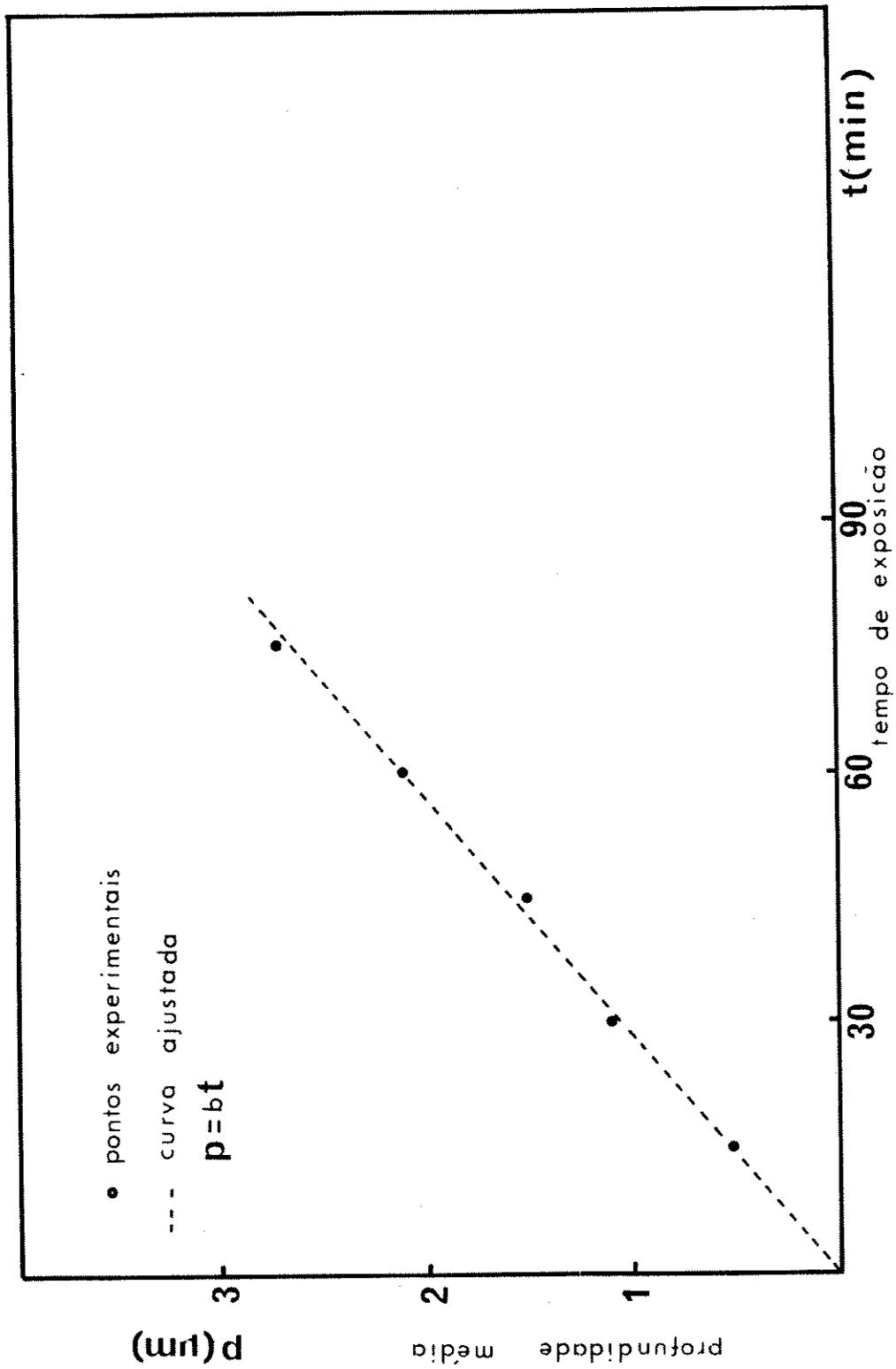


Figura 3.7(b) - Profundidade pelo tempo de exposição
 $I_T = \text{constante}$

3.4 - ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.4.1 - Avaliação instantânea da profundidade média da figura gravada (medida em tempo real)

A figura 3.7 apresenta um comportamento linear, com coeficiente de correlação $R=0.99$, podendo assim ser escrita na forma $Vol=\alpha_1 I_T t$, onde Vol significa o volume de silício que foi retirado do eletrodo e deslocado para a solução. Tal condição somente é satisfeita se for mantido constante o valor da densidade de potência da luz. No trabalho com a fonte de corrente, a alteração no valor de ρ_1 não altera o valor de I_T , porém altera a corrente residual (I_e) gerado pela mudança do valor do potencial elétrico aplicado.

O novo valor de I_e muda a relação I_T/I_e , que é quem praticamente define a dimensão do ataque fotolitográfico, relacionando a porcentagem com que a reação se passa na fase escura e na iluminada. Em virtude disto foi mantido ρ_1 constante e a corrente I_T bastante baixa ($30\mu A$), procurando deixar I_e muito pequeno, assumindo assim como verdadeira a aproximação $I_T=I_1$. A seção 3.4.5 discutirá em detalhes esta aproximação. A corrente total I_T (também constante) poderia ser variável, pelo menos numa certa faixa, já que a figura 3.6-a retrata a carga transferida pelo sistema.

Em virtude da irregularidade da distribuição de luz ao longo do diâmetro da secção transversal do feixe laser, o fundo dos quadrados é completamente irregular. Em função disto foi traçado um perfil médio (fig.3.4) para a determinação da profundidade de ataque. Esta irregularidade é bastante evidente quando os quadrados são examinados a olho nu, onde verifica-se que os defeitos se repetem em todos eles. Outra evidência é a figura 3.8 que foi obtida pela sensibilização de um papel fotográfico (tamanho 1:1) pelo feixe de luz do laser aberto pela lente 2 da figura 3.3. A hipótese de que os defeitos provinham da lente foi descartada, pois a sua presença e forma não era dependente da lente.

Resumindo, este gráfico é de vital importância nos experimentos fotográficos, já que ele possibilita o controle da profundidade ponto a ponto, bastando para isto definir o padrão de iluminação, a corrente total e construir uma curva de calibração. Através dela pode-se obter os valores da profundidade do ataque monitorando o tempo de exposição, ou automatizá-lo comandando o sistema com um microcomputador.

Abaixo será apresentado um estudo algébrico da cinética de ataque fotoquímico.

$$Vol = \alpha_1 Q$$

$$Vol = \alpha_1 I_T t \quad (3.1)$$

$$Vol = Ap \quad (3.2)$$

$$p = (\alpha_1 I_T t)/A \quad (3.3)$$

onde: p = profundidade do ataque fotoeletroquímico
A = área do ataque fotoeletroquímico
Q = carga elétrica transferida entre os eletrodos
t = tempo de exposição

Nesta condição de iluminação ($\rho_1 =$ constante), $\alpha_1 I_T / A$ representa a taxa de ataque químico dp/dt , que em nossas experiências foi de $2.16 \mu\text{m/h}$ para a densidade de potência de luz da ordem de $0,003 \text{ mW/mm}^2$.

É bom frisar que não se conhece qual é o comportamento do sistema para a confecção de janelas com profundidade além da faixa apresentada. Certamente deve ocorrer a diminuição da taxa de ataque com o aumento da espessura do filme marrom, já que a absorção de luz pelo filme é proporcional

à sua espessura, além de fatores como a difusão de eletrólito dentro do filme pode começar a influenciar na taxa de ataque.

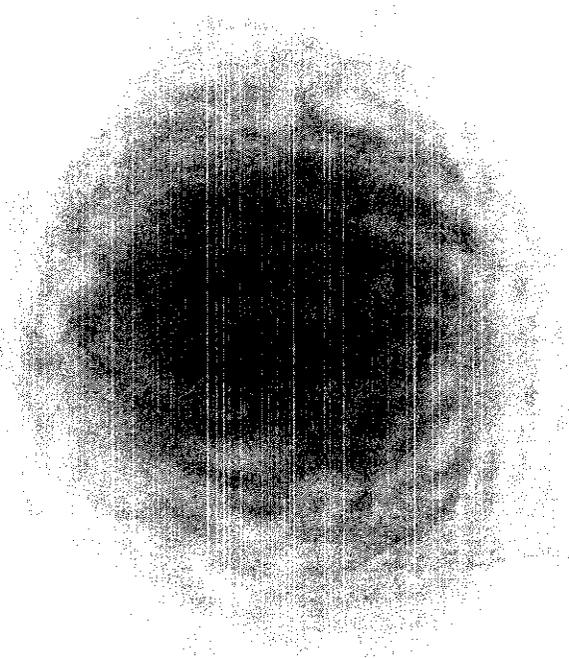


Figura 3.8 - Fotografia do feixe de luz do laser aberto por uma lente

3.4.2 - Avaliação da profundidade em função da densidade de potência do laser

Sendo,

$$F_c = (I_T - I_e) / I_e \quad (3.4)$$

$$I_T = I_e + I_1 \quad (3.5)$$

As medidas mostraram (figura 3.9) que F_c varia linearmente com a densidade de potência do laser, pelo menos na faixa estudada. Tal resultado relacionado com o da figura 3.7 dará condições de ser realizado um estudo detalhado sobre o comportamento do sistema em termos da variação da profundidade de ataque frente à diversas condições de iluminação.

pela figura 3.9 tem-se que :

$$F_c = \alpha_2 \rho_1 \quad (3.6)$$

aplicando a eq. 3.4 em 3.6, teremos:

$$I_T = I_e + \alpha_2 \rho_1 I_e \quad (3.7)$$

introduzindo (3.1) em (3.7),

$$Vol = (I_e \alpha_1 t) + (I_e \alpha_2 \rho_1 \alpha_1 t) \quad (3.8)$$

fazendo agora $\alpha_1 \alpha_2 = \alpha_3$ (3.9)

teremos:

$$Vol = (I_e \alpha_1 t) + (I_e \alpha_3 \rho_1 t) \quad (3.10)$$

$$Vol = I_e t (\alpha_1 + \alpha_3 \rho_1) \quad (3.11)$$

fazendo, $V = V_c$: tensão elétrica constante
 $t = t_c$: tempo constante

teremos, $I_e = I_e'$: constante

portanto: $I_e t = \alpha_4$ (3.12)

$$Vol = \alpha_4 (\alpha_1 + \alpha_3 \rho_1) = (\alpha_4 \alpha_1) + (\alpha_4 \alpha_3 \rho_1) \quad (3.13)$$

fazendo, $\alpha_4 \alpha_1 = \alpha_5$ e $\alpha_4 \alpha_3 = \alpha_6$,

substituindo em 3.13 teremos,

$$Vol = \alpha_5 + (\alpha_6 \rho_1) \quad (3.14)$$

$$Vol = Ap \quad (3.15)$$

substituindo 3.15 em 3.14, teremos:

$$p = (\alpha_5 + (\alpha_6 \rho_1)) / A \quad (3.16)$$

A equação 3.16 descreve a variação da profundidade em relação à densidade de potência da luz do laser para um determinado tempo de exposição e tensão elétrica constante. Porém, deve ser destacada a aproximação da equação 3.8 na qual é considerada que toda reação proveniente da reação fotoeletroquímica é localizada na região iluminada, ou seja, assumindo que $I_1 \gg I_e$, de forma que I_T é aproximadamente igual à I_1 .

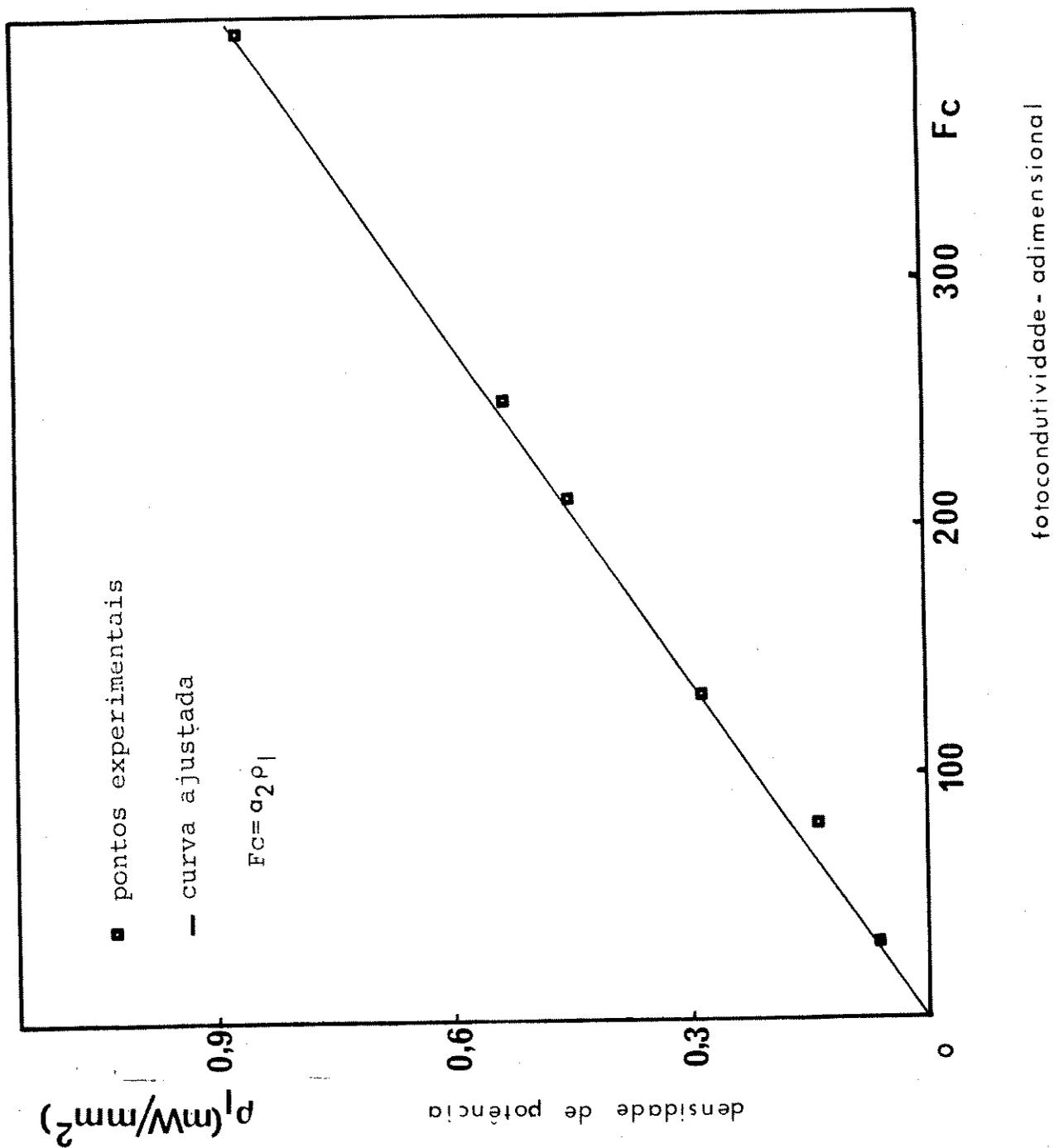


Figura 3.9 - Fotocondutividade da célula fotoeletrolítica em função da densidade de potência do laser. Silício tipo p - 4.9 a 9.1 ohm.cm

3.4.3 - Sistema de medidas de áreas de figuras projetadas

Como foi visto nas equações 3.3 e 3.16 a medida da profundidade é dependente do conhecimento da área da figura formada, pois toda relação se dá com o volume de átomos retirado do eletrodo de Silício. Por isto foi desenvolvido um método capaz de determinar a área de tais figuras (fig.3.10). O sistema baseia-se numa curva de calibração nas quais são fixadas a densidade de potência do laser e a posição em que é colocado o fotossensor. Todo método foi desenvolvido supondo-se uma distribuição homogênea de luz, o que comporta-se com uma boa aproximação, conforme visto anteriormente.

Para as medidas foi usado um medidor de potência de laser HeNe, o qual tem uma resposta linear para o número de fótons que incidem sobre o fotossensor. Quanto maior a área transparente à luz maior será o número de fótons que atingirão o fotossensor. Para uma dada distribuição de densidade de potência, constroem-se uma curva de calibração da potência medida pela área da figura utilizada. De posse desta curva o valor da potência de luz que passa por uma figura complexa dará, diretamente do gráfico, a sua área. A posição ao longo do feixe em que se realiza as medidas (distância l da figura 3.4) não tem nenhuma importância, o único cuidado a ser tomado é que todas as medidas devem ser realizadas na mesma distância.

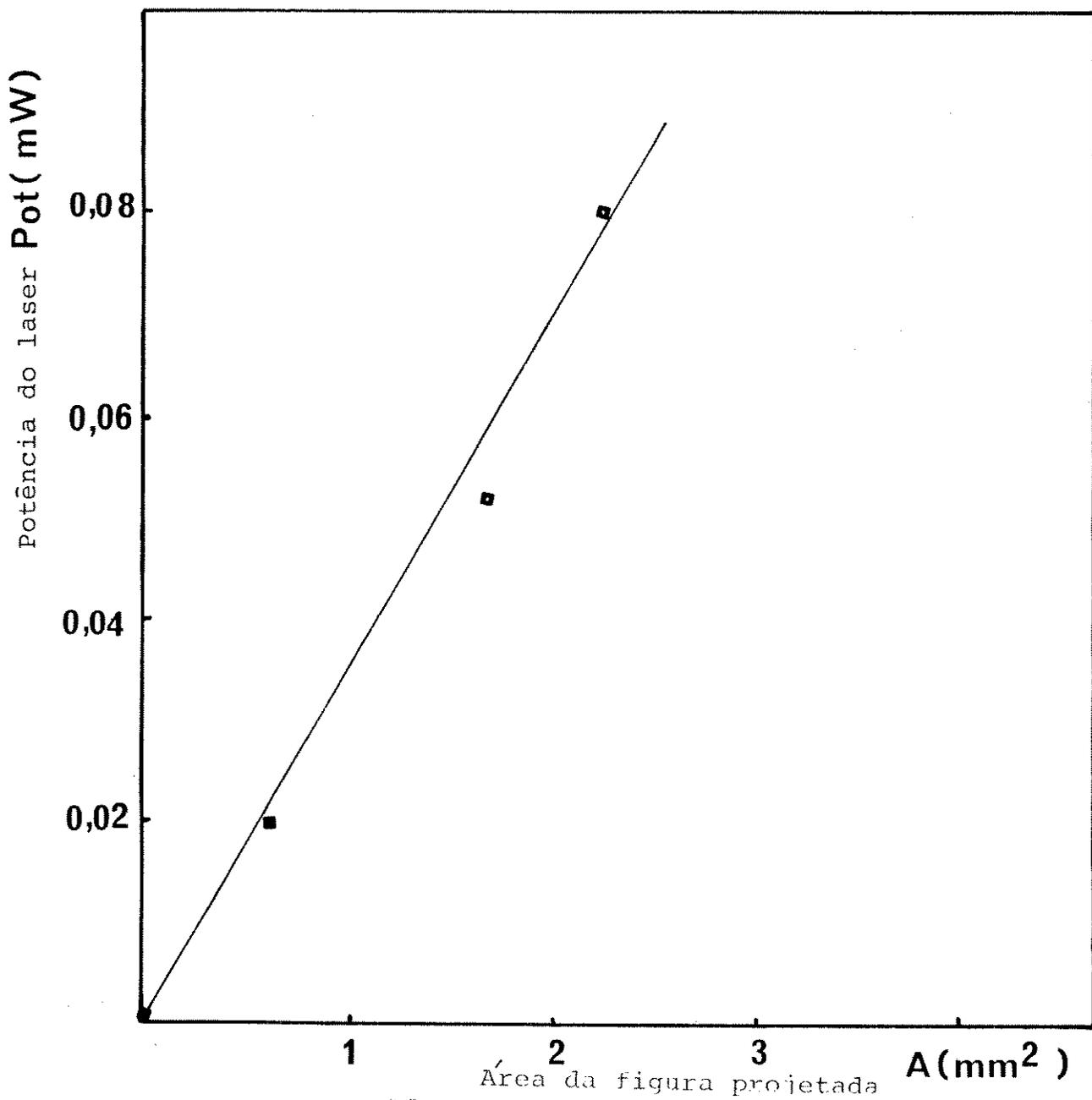


Figura 3.10 - Curva de calibração para medidas de áreas de figuras projetadas. Conforme montagem relatada anteriormente.

3.4.4 - Relação entre a profundidade de ataque da região iluminada/escura

Basicamente todo o trabalho é feito com a aproximação de que $I_T = I_l$ quando a reação é realizada sob iluminação. Esta é uma boa aproximação, visto que praticamente toda a reação se localiza na porção iluminada do eletrodo, tal fato pode ser comprovado pela ausência do filme marrom na região escura. A corrente I_e pode até mesmo ser maior que I_l , que nas condições de trabalho (ρ_l , I_T) não seria muito significativo, já que a corrente no escuro (I_e) se distribui num eletrodo de área muito maior que o iluminado. A seguir será mostrado um estudo que indica a relação da profundidade de ataque da região escura e iluminada, em função da porcentagem com que I_l participa da corrente total (I_T). O estudo é feito assumindo que a reação na região escura se dá com o mesmo mecanismo da região iluminada, assunto que foi discutido no capítulo

II.

Assumindo que passaram n elétrons pelo circuito e conforme a seção 3.4.5. para cada dois elétrons que circulam pelo circuito elétrico um átomo de Silício dissolve-se do eletrodo dirigindo-se para a solução, os n elétrons dissolverão $n/2$ átomos de Silício.

Sabemos pela literatura (3.1) que :

5.0×10^{22} átomos de Silício estão contidos em 1 cm^3

Portanto, o número de elétrons

$$n = 10^{23} \text{ Vol} \quad (3.17)$$

Sabemos que:

$$I t = n q \quad (3.18)$$

$$I = (n q) / t \quad (3.19)$$

onde q = carga do elétron

Substituindo 3.17 em 3.19, tem-se:

$$I = (10^{23} \text{ Vol } q) / t \quad (3.20)$$

$$\text{Já foi visto que } \text{Vol} = A p \quad (3.21)$$

Substituindo 3.20 em 3.21

$$I = (10^{23} A p q) / t \quad (3.22)$$

$$p = (It)/10^{23}Aq \quad (3.23)$$

Definindo:

p_e = profundidade da área escura

p_l = " " " iluminada

I_e = corrente da região escura

I_l = corrente da região iluminada

A_e = área escura (cm^2)

A_l = área iluminada (cm^2)

temos,

$$p_e = (I_e t)/(10^{23}A_e q) \quad (3.24)$$

$$p_l = (I_l t)/(10^{23}A_l q) \quad (3.25)$$

Dividindo um pelo outro,

$$\frac{p_l}{p_e} = \frac{I_l A_e}{I_e A_l} \quad (3.26)$$

Em nossos experimentos $A_e = 0.7 \text{ cm}^2$ e $A_1 = 0.03 \text{ cm}^2$, substituindo estes valores em 3.26, temos:

$$\frac{P_1}{P_e} = \frac{I_1 \times 0.7}{I_e \times 0.03} = \frac{I_1}{I_e} \times 23.3 \quad (3.27)$$

Sabemos que $I_T = I_1 + I_e$, então podemos escrever:

$$I_1 = (y I_T) \quad (3.28)$$

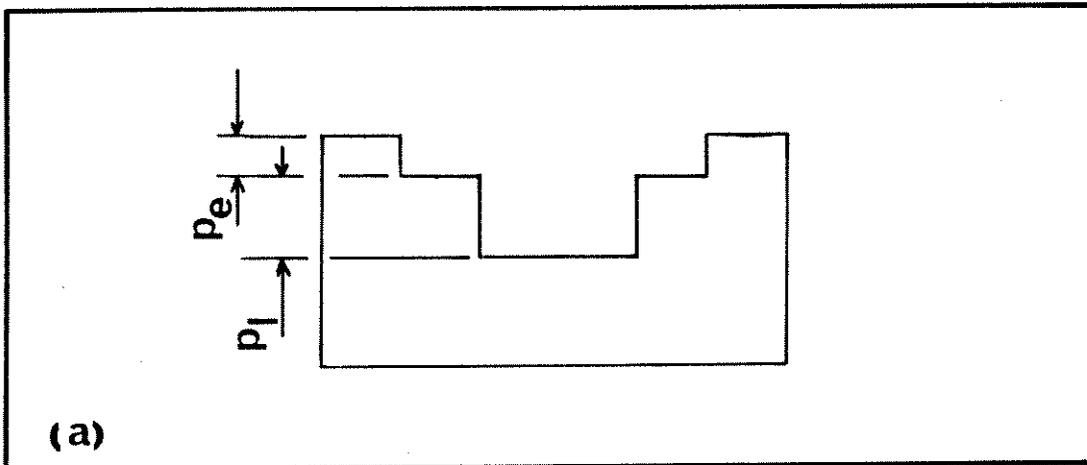
$$I_e = ((1-y) I_T) \quad (3.29)$$

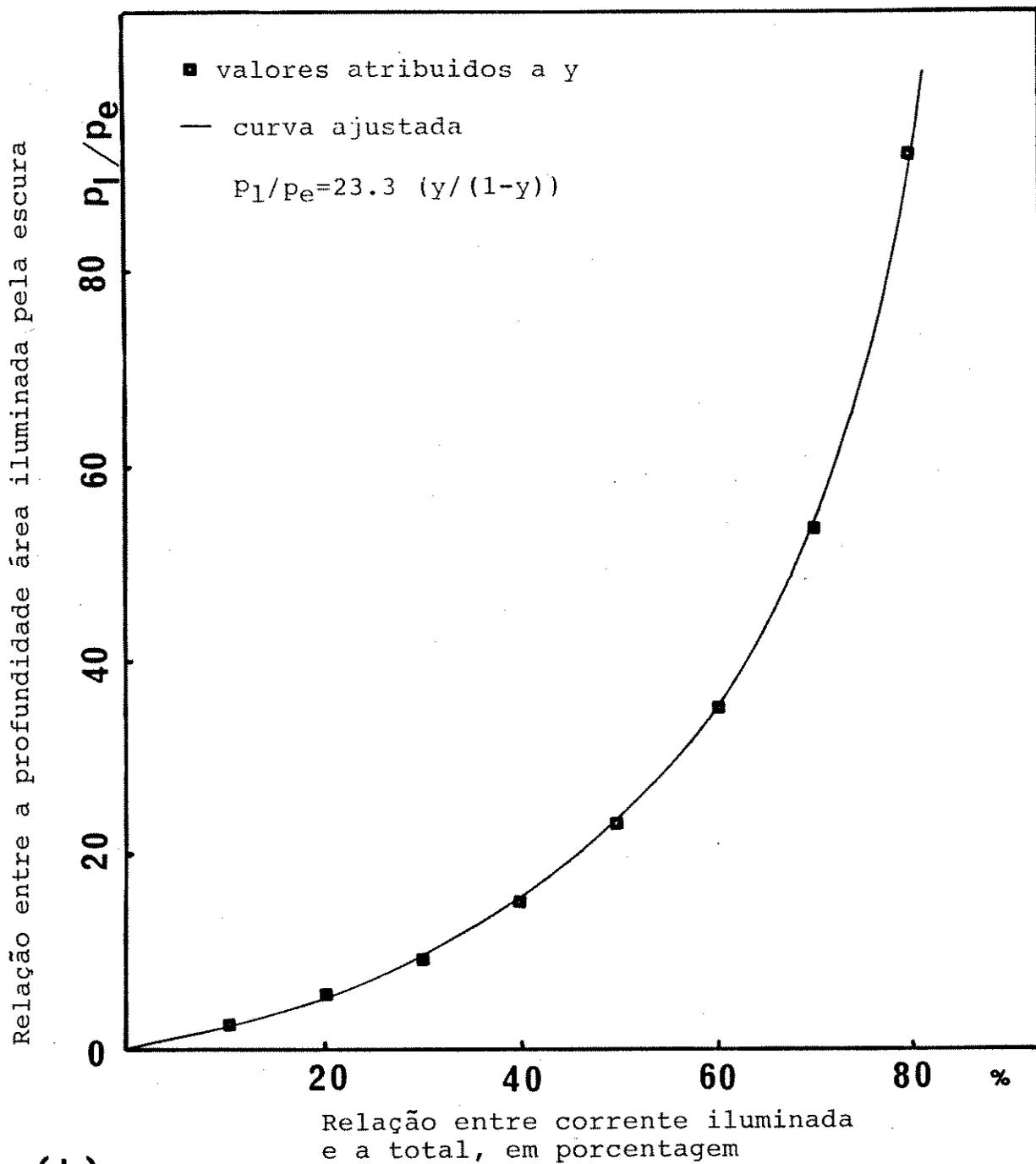
Substituindo estas duas últimas equações em 3.27

$$\frac{P_1}{P_e} = 23.3 \frac{y}{(1-y)} \quad (3.30)$$

Atribuindo valores a y , foi construído a seguinte tabela e a figura 3.11.

ITEM	γ	P_l/P_e
01	0,1	2,6
02	0,2	5,8
03	0,3	9,9
04	0,4	15,5
05	0,5	23,3
06	0,6	34,9
07	0,7	54,3
08	0,8	93,0
09	0,9	210,0





(b)

Figura 3.11 - a) Representação de uma região do Si-
 lício que foi atacada através de I_e
 e I_l .
 b) Relação p_1/p_e em função da
 porcentagem de contribuição da corrente
 iluminada na corrente total.

3.4.5. - Cálculo do número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica

Foi mencionado no capítulo II que o Silício deixa a rede cristalina com dois de seus quatro elétrons, ou seja, na rede cristalina o Silício liga-se de modo a fazer quatro ligações covalentes entre si e depois da realização da reação fotoeletroquímica ele deixa o eletrodo na forma de :SiF_2 , de modo que dois elétrons deixam o Silício encaminhando-se ao eletrodo de Platina para a formação de Hidrogênio. Estes dados são fornecidos pela literatura para a reação eletroquímica e foi por nós comprovado para a reação fotoinduzida.

Para a tal determinação foi fixado o tempo de 45 min na figura 3.7-a e verificado que corresponde ao volume de $4,94 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$. Portanto:

$$\begin{array}{rcl}
 1 & \text{cm}^3 & \text{-----} \rightarrow 5,0 \times 10^{22} \text{ átomos de Si} \\
 4,94 \times 10^{-6} & \text{cm}^3 & \text{-----} \rightarrow n \text{ átomos de Si}
 \end{array}$$

$$n = 2,47 \times 10^{17} \text{ átomos de Silício}$$

Novamente será feita a aproximação $I_T = I_1$

Pela figura 3.6-a, sabemos que

$$I_T = 30 \mu\text{A} \quad \text{e} \quad t = 45 \text{ min}$$

$$Q = I_T t = 0,081 \text{ C}$$

$$Q = nq$$

onde: n = número de elétrons transferidos

$$n = Q/q = 5,05 \times 10^{17}$$

$2,47 \times 10^{17}$ átomos -->perdem $5,05 \times 10^{17}$ elétrons

1 átomo que saiu -----> perde n_1 elétrons

$n_1 = 2,04 \text{ elétrons}$

Concluindo: cada átomo de Silício que deixa o eletrodo perdeu dois elétrons, comprovando-se a formação de SiF_2 .

3.4 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- (3.1) - S.M.Sze, VLSI Technology, McGraw-Hill, Singapore, 1983, pg.639
- (3.2) - S.G.Marathe, C.A.Menezes and A.B.Biswas, Indian J. Pure & Appl. Phys, 9,(1971), 741-744

CAPÍTULO IV

RESULTADO FOTOLIGRÁFICO

E

CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 - Introdução

Neste capítulo mostraremos algumas figuras impressas na superfície do Silício pelo método proposto, juntamente com análises dos resultados obtidos em diversas circunstâncias e propostas para a melhoria da qualidade da resolução em trabalhos futuros.

4.2 - Resolução fotolitográfica

É de conhecimento comum que o ataque químico por via úmida não apresenta bons resultados litográficos devido principalmente ao fato de alguns ataques serem isotrópicos. No caso do ataque fotoeletroquímico existe uma certa anisotropia já que a reação se processa praticamente sobre a área iluminada. Em consequência disto o sistema exige um ótimo sistema óptico, lentes, bancos ópticos e fonte luminosa de alta qualidade, pois a resolução está diretamente associada com a qualidade do sistema de projeção de imagens que definirá a fotogravação.

Como um protótipo de estudo, de uma maneira geral nosso sistema não possui boas qualidades ópticas. O próprio laser tem dentro de sua distribuição gaussiana de luz regiões claras e escuras (figura 3.8) que influenciam decisivamente em todo processo litográfico. Este efeito pode ser facilmente verificado na qualidade do fundo dos quadrados mostrados no apêndice.

A melhor maneira de realizarmos este trabalho seria com um expensor do feixe de luz, sendo que na sua ausência usamos um sistema de duas lentes, uma para abrir o feixe e a outra para focalizar a imagem gerada pela fotomáscara. A montagem do sistema óptico já foi descrito no capítulo III na figura 3.3. A nossa maior dificuldade com um sistema deste tipo está

na definição da melhor posição para a colocação do eletrodo de Silício com relação à lente focalizadora, já que a formação das indesejáveis figuras de difração era uma constante durante todo trabalho.

Idealizamos uma série de métodos de localização da melhor imagem focada e a que apresentou os melhores resultados foi aquela mencionada no capítulo III para a confecção do quadrado. Tentamos a sensibilização do papel fotográfico, mas sua resolução é muito pior que a de nosso sistema e portanto não serve como padrão.

Mesmo com todas estas dificuldades conseguimos obter algumas linhas com resolução de aproximadamente $60 \mu\text{m}$ (fig.4.1). Estudos devem ser realizados em futuros trabalhos na melhoria da qualidade da figuras impressas, para a determinação do melhor modo de proceder-se com relação aos fotoataques com laser de baixa potência. Se trabalhassemos na região de alta fotocondutividade teríamos de manter a diferença de potencial entre os eletrodos relativamente alta (aproximadamente 1 V) entre os eletrodos. Sendo o Silício iluminado com 0,01 mW de potência, durante a confecção dos quadrados obteríamos uma corrente excitada pela luz (I_1) muito inferior à do escuro I_e , o que destruiria praticamente todo contraste de impressão da imagem projetada. Talvez a melhor forma de trabalho seja utilizar-se lasers de alta potência, do qual não dispunhamos, para se ter alto rendimento e reações ultra-rápidas.

Alguns cuidados especiais que devem ser tomados para a obtenção do ataque fotoeletrolíticos estão descritos abaixo.

A - Presença de partículas sólidas na superfície do Silício

O Silício apresenta um processo de aceleração do ataque eletrolítico nas regiões abaixo das partículas (4.1), e a velocidade de ataque depende do tipo e tamanho das partículas.

B - Pressão do anel de vedação

Certamente este item é uma consequência do anterior, mas decidimos separá-lo devido à sua importância em nosso sistema.

A superfície logo abaixo ao anel de vedação é muito sensível ao ataque eletroquímico e a velocidade deste ataque depende da pressão com que o anel é apertado sobre o Silício. De modo que é necessário exercer a menor pressão possível sobre o eletrodo, mas que garanta a perfeita vedação da célula fotoeletrolítica.

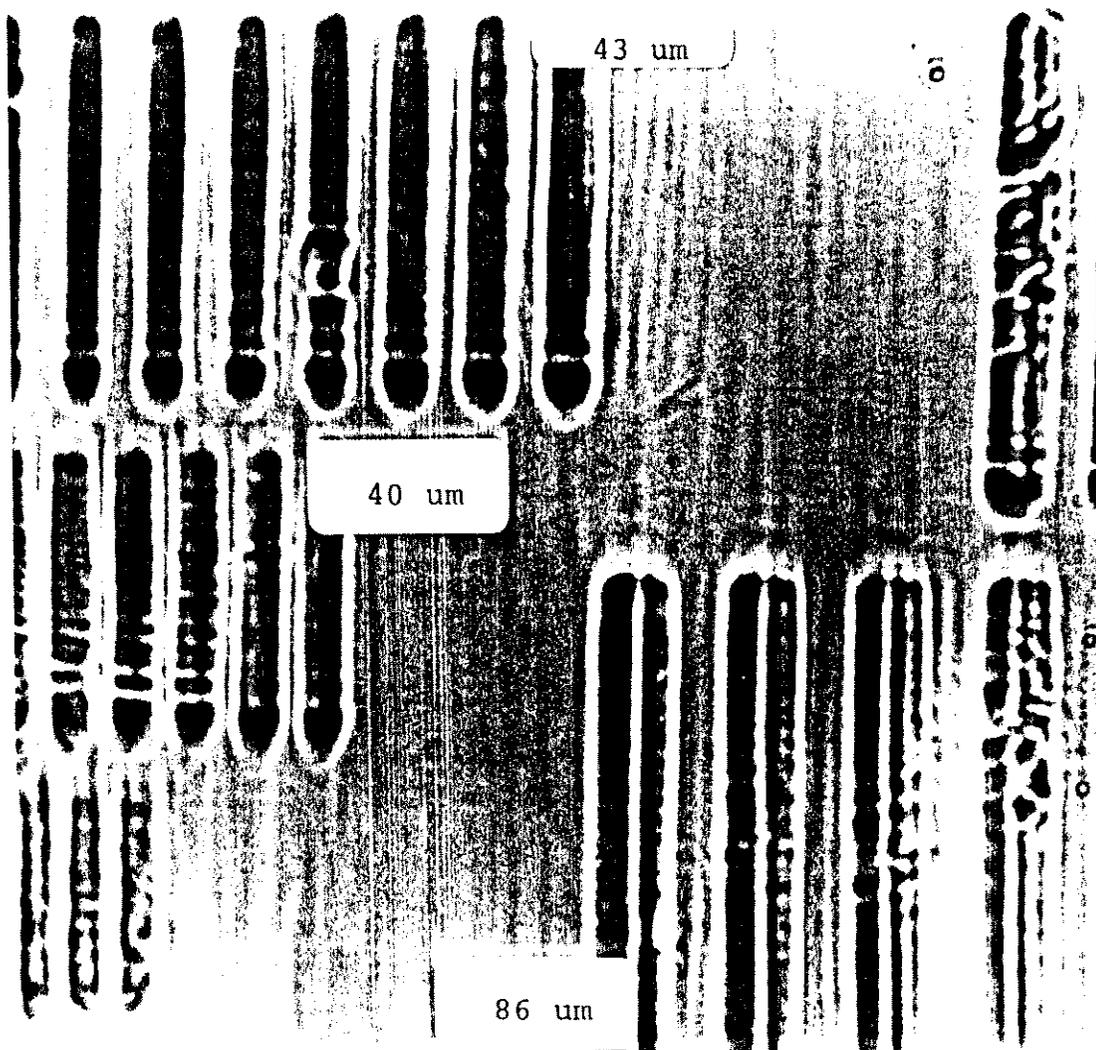


Figura 4.1 - Fotografias mostrando a resolução fotolito-
gráfica

4.3 - Conclusões finais

A necessidade de abertura do feixe de luz para torná-lo mais homogêneo implica numa redução drástica da densidade de potência luminosa. Certamente, trabalhos posteriores deveriam ser feitos utilizando lasers de maior potência (alguns Watts) e um sistema adequado de projeção de imagens que reduzisse os efeitos da difração. A redução da difração implicaria num reestudo do projeto da fotocélula de modo a garantir maior proximidade da máscara do Silício, agitação e refrigeração da solução. Outra linha de pesquisa que procuraremos iniciar é a inscrição direta no Silício sem a utilização da fotomáscara, conseguida pela focalização do feixe de luz na superfície do Silício e movimento do eletrodo controlado pelo deslocamento de uma mesa X-Y acionado por motores de passo, nas quais usaremos uma fonte luminosa de alta potência.

Através do estudo dos mecanismos da reação química é possível prever outras formas de interação do eletrólito com a superfície de um semiconductor estimuladas pela radiação luminosa. Tal estudo possibilitou a previsão da fotodeposição de filmes metálicos na superfície do Silício através do laser de HeNe, assunto que começa a ser explorado por nosso grupo de trabalho, visto que já obtivemos alguns resultados altamente promissores. Estamos estendendo o trabalho para o fotoataque ou fotodeposição diretamente sobre superfícies metálicas, mas encontrando algumas dificuldades devido a baixa potência do laser. O processo de caracterização

apresentado no capítulo III, garante um controle preciso da profundidade de ataque, fazendo com que todo o ataque possa vir a ser controlado por um microcomputador. Ao nosso ver, a qualidade da litografia ainda não é muito regular, mas ela se mostrou bastante compatível com o método de caracterização, isto é, a relação entre a profundidade de ataque e o tempo de exposição apresenta-se bastante lineares e precisas. Sem dúvida, alguma melhorias têm que ser feitas na qualidade da litografia e na diminuição do tempo necessário para a realização de um ataque com profundidade considerável.

Em suma este trabalho possibilitou a abertura de uma frente de trabalho em pesquisas de processos alternativos na área de microeletrônica, oferecendo controle "in situ" da profundidade de ataque, eliminação do fotorresiste, confecção de imagens em substratos sólidos independentes dos sais de Prata e principalmente uma linha de pesquisa para a universidade que requer poucos recursos financeiros. O subproduto da reação de ataque, o Si^0 é um produto bastante estudado no exterior com o intuito de utilizá-lo como uma camada dielétrica através de sua rápida oxidação (4.2, 4.3, 4.4).

4.4 - Referências bibliográficas

- (4.1) - J. Sanada et al, Jpn. J.Appl. Phys. Vol.6, NR 2, 1977, 299-301
- (4.2) - Y. Arita and Y.SunoHara, J.Electrochem.Soc.:Solid-State Science and Techonology, vol.124, NR2, 1977, 285-294
- (4.3) - M.J.J. Theunissen, J.Electrochem.Soc.:Solid-State Science and Technology, 119, 351 (1972)
- (4.4) - Y. Watanable, Y.Arita, T.Yokoyama and Igarashi, ibid, 122, 1351 (1975).

APÊNDICE

Este apêndice contém um desenho esquemático da célula fotoeletrolítica, sendo que toda parte que mantém contacto com o ácido Fluorídrico foi construída em Teflon, a janela em poliestireno e as peças de fixação foram construídas em aço Inox.

Relação dos detalhes que compõe a célula fotoeletrolítica.

- 1) tampa do respiro
- 2) tampa da célula
- 3) corpo da célula
- 4) posicionador da célula
- 5) parafuso de aperto
- 6) janela
- 7) ajuste dos posicionadores
- 8) anel de vedação (Viton)
- 9) espaçador do eletrodo de Silício
- 10) parafuso de ajuste
- 11) porcas de aperto

