

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FEEC – FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO  
DMCSI – DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS, COMPONENTES E SISTEMAS INTELIGENTES

# **Desenvolvimento de Micro-Estruturas Mecânicas Sobre o Silício Através da Corrosão do Substrato pela Superfície**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Autor: Roberto Ribeiro Neli

Orientador: Ioshiaki Doi

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Otávio S. Ferreira

Prof. Dr. Edson Moschim

Dr. José Alexandre Diniz

**Campinas  
Abril - 2002**

**Dedico este trabalho a minha companheira Angela, pela compreensão e ajuda, e aos meus pais Moizés e Vera, pelas oportunidades oferecidas.**

**Esse trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:**

- FAPESP - Auxílio Bolsa de Mestrado,
- CCS/UNICAMP.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer todas as pessoas e instituições que me ajudaram na realização deste trabalho, dentre elas destacamos os citados abaixo:

- ao meu orientador, o Prof. Dr. Ioshiaki Doi pelo apoio, pela oportunidade e confiança em mim depositada,
- ao Prof. Dr. Jacobus Willibroodus Swart pela oportunidade,
- ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela várias conversas e esclarecimentos sobre análise e deposição de filmes,
- ao Prof. Iuri Danilov, pela ajuda acadêmica,
- a todo pessoal do CCS/UNICAMP, em especial ao Godoy e a Regina, pela ajuda nos procedimentos do laboratório,
- ao Antonio Celso pela ajuda nos processos de tratamentos térmicos dos filmes , a Ana Paula pela ajuda nas deposições de filmes no RT/PCVD e a todos do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (DSIF/LPD-IFGW) / UNICAMP,
- ao CCS, por possibilitar a realização deste trabalho, e
- por fim, a todos os amigos que compartilharam horas de laboratório e conversas pertinentes ao trabalho.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo da formação de micro-estruturas mecânicas sobre uma pastilha de silício a partir de um ataque químico úmido sobre a superfície da mesma. Tais estruturas representam a base para o desenvolvimento de micro-sensores e micro-atuadores térmicos e mecânicos. Como elas são obtidas sobre uma pastilha de silício utilizando técnicas convencionais de fabricação de circuitos integrados, torna-se possível a integração monolítica de circuitos eletrônicos e dispositivos mecânicos, permitindo conseqüentemente o desenvolvimento de micro-sistemas integrados e sensores inteligentes. Para isso, foram estudados e caracterizados os problemas associados à obtenção da camada de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), utilizado para construção de estruturas suspensas e como máscara no processo de corrosão do substrato; e a seletividade de corrosão de estruturas  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  em soluções químicas de hidróxido de potássio para corrosões úmidas. Finalmente, foram desenvolvidos os *layouts* e fabricadas microestruturas de diversas geometrias, como pontes, vigas, membranas, espiras, entre outras.

## ABSTRACT

This dissertation discusses the process involved in the fabrication of micro-mechanical structures by wet chemical etching on the silicon wafer surface. These structures represent the base for the development of thermal and mechanics micro-sensor and micro-actuators. As these micro-structures are obtained on silicon wafers using conventional integrated circuits production techniques, a monolithic integration of electronic circuits and mechanical devices become possible, consequently allowing the development of integrated micro-systems and intelligent sensors. In this dissertation, problems associated to the obtaining of the silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) layer, which is used in the construction of suspended structures and masks in etching process; and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  structure wet etch selectivity in potassium hydroxide chemical solutions for silicon wafer wet etching, were studied and characterized. Finally, layouts containing several variety of microstructure geometries such as bridges, beams, membranes, spirals, among others were designed and manufactured in order to examine the applicability of the obtained silicon nitride layers.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DAS FIGURAS....</b>	<b>X</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
1.1.    NITRETO DE SILÍCIO .....	14
1.2.    DIÓXIDO DE SILÍCIO .....	15
1.3.    DEPOSIÇÃO QUÍMICA A FASE VAPOR (CVD).....	16
1.3.1. <i>RT/PCVD (Rapid Termal / Remote Plasma Chemical Vapor Deposition)</i> .....	17
1.3.2. <i>ECR (Electron Cicroton Resonance)</i> .....	18
1.4.    CORROSÃO ÚMIDA.....	20
1.5.    OBJETIVO DO TRABALHO .....	22
1.6.    ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	23
<b>CAPÍTULO 2 - DEPOSIÇÃO DE FILMES POR CVD E CRESCIMENTO TÉRMICO –     PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>24</b>
2.1.    FUNDAMENTOS DE PLASMA .....	24
2.1.1. <i>Teoria de Plasma</i> .....	24
2.1.2. <i>Plasma Remoto</i> .....	26
2.2.    PROCEDIMENTOS PARA DEPOSIÇÕES DE FILMES.....	27

2.2.1.	<i>Deposição de Nitreto em RT/RPCVD</i> .....	28
2.2.2.	<i>Deposição de Nitreto em ECR</i> .....	29
2.3.	PROCEDIMENTO PARA CRESCIMENTO DE SiO <sub>2</sub> TÉRMICO .....	30
<b>CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES</b> .....		<b>33</b>
3.1.	ESPECTROSCOPIA FTIR .....	33
3.1.1.	<i>Resultados da Análise FTIR de nitreto-ECR</i> .....	36
3.1.2.	<i>Resultado da Análise FTIR de nitreto-RT/RPCVD</i> .....	38
3.2.	ELIPSOMETRIA .....	39
3.2.1.	<i>Introdução</i> .....	39
3.2.2.	<i>Resultados</i> .....	39
3.3.	MICROSCOPIA ÓTICA .....	41
3.3.1.	<i>Introdução</i> .....	41
3.3.2.	<i>Resultados</i> .....	42
3.4.	PERFILOMETRIA .....	44
3.4.1.	<i>Introdução</i> .....	44
3.4.2.	<i>Resultados</i> .....	46
<b>CAPÍTULO 4 - CORROSÃO DO FILME EM BUFFER DE HF</b> .....		<b>51</b>
4.1.	APLICAÇÃO DO FOTORRESISTE .....	51
4.2.	FOTOGRAVAÇÃO .....	53
4.3.	REVELAÇÃO DO FOTORRESISTE .....	54
4.4.	CORROSÃO EM BUFFER DE HF (SOLUÇÃO TAMPÃO) .....	55
4.4.1.	<i>Abertura de Vias</i> .....	55
4.4.2.	<i>Determinação da Taxa de Corrosão em Buffer de HF</i> .....	57

<b>CAPÍTULO 5 - CORROSÃO ÚMIDA DO SILÍCIO</b>	<b>59</b>
5.1. TÉCNICA UTILIZADA	59
5.2. CRISTALOGRAFIA	61
5.3. ESTUDO DAS TAXAS DE CORROSÃO DO SILÍCIO	64
5.3.1. <i>Medições com Rosácea</i>	65
5.3.2. <i>Efeitos da Concentração da Solução de KOH e da Temperatura de Corrosão</i>	73
5.4. ESTUDO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS FILMES FINOS	78
5.5. CONFECÇÃO DA MÁSCARA	79
5.6. A F M (MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA)	81
5.6.1. <i>Introdução</i>	81
5.6.2. <i>Resultados</i>	83
5.7. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	85
5.7.1. <i>Introdução</i>	85
5.7.2. <i>Resultados</i>	87
5.8. SIMULAÇÃO DE CORROSÃO EM KOH	90
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES</b>	<b>97</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>99</b>

## Índice das Figuras

Figura 1 - Formas de micro-usinagem para a construção de estruturas suspensas <sup>[4]</sup> .....	13
Figura 2 - Esquemático do sistema de deposição RT/PCVD.....	17
Figura 3 - Esquemático do reator ECR tipo campo divergente <sup>[11]</sup> .....	19
Figura 4 - Ilustração das direções de corrosão isotrópica e anisotrópica.....	20
Figura 5 - Ilustração esquemática de corrosões anisotrópicas em lâminas <100> <sup>[5]</sup> .....	22
Figura 6 - Correspondência da energia da partícula com a temperatura dos quatro estados da matéria <sup>[16]</sup> .....	25
Figura 7 - Ilustração esquemática do forno de oxidação úmida.....	31
Figura 8 - Ilustração do processo de crescimento do óxido térmico <sup>[5]</sup> .....	31
Figura 9 - Espectro FTIR de dióxido de silício <sup>[19]</sup> .....	34
Figura 10 - Modelo mecânico de um acetaldeído.....	34
Figura 11 - Estiramento simétrico e estiramento assimétrico.....	35
Figura 12 - Vibração de deformação no plano.....	35
Figura 13 - Vibração da flexão no plano.....	36
Figura 14 - Espectro FTIR do nitreto de silício – ECR <sup>[18]</sup> .....	37
Figura 15 - Espectros FTIR de filmes de nitreto de silício RT/PCVD.....	38
Figura 16 - Elipsômetro <sup>[23]</sup> .....	39
Figura 17 - Nitreto de Silício RT/PCVD e ECR.....	42
Figura 18 - Dióxidos de Silício Térmico e do ECR.....	43
Figura 19 - Esquema e o diagrama elétrico de um LVDT <sup>[28]</sup> .....	45
Figura 20 - Máscara com linhas para perfilometria.....	46
Figura 21 - Espessura x Tempo para deposições no RT/PCVD.....	49
Figura 22 - Taxa de deposição x fluxo de N <sub>2</sub> .....	50
Figura 23 - Aplicação de fotorresiste.....	51
Figura 24 - Fotografação.....	53
Figura 25 - Etapa de Revelação do fotorresiste.....	55
Figura 26 - Análise Visual da Corrosão em Buffer de HF.....	56
Figura 27 - Corrosão do nitreto de silício.....	56
Figura 28 - Corrosão em Buffer de HF.....	57
Figura 29 - Arranjo experimental para corrosão com KOH.....	60
Figura 30 - Determinação dos índices de Miller.....	62
Figura 31 - Direções e planos cristalográficos.....	63
Figura 32 - Átomo, ligações covalentes e rede do silício.....	64
Figura 33 - Estrutura cúbica de face centrada.....	64
Figura 34 - Rosácea.....	65
Figura 35 - Ilustração do procedimento adotado para medida de taxa de corrosão.....	66
Figura 36 - Diagrama polar para várias concentrações de KOH a 85 °C.....	69
Figura 37 - Diagrama polar para várias concentrações de KOH a 65 °C.....	69
Figura 38 - Exemplos de ilhas e furos corroídos.....	71
Figura 39 - Ilhas corroídas em KOH.....	71
Figura 40 - Corrosão de cantos convexos.....	72

Figura 41 - Compensação para cantos convexos <sup>[37]</sup> .....	72
Figura 42 - Efeitos da temperatura e da concentração de KOH nas taxas de corrosão.....	74
Figura 43 - Relação entre abertura e profundidade de corrosão. ....	75
Figura 44 - Relação entre abertura, profundidade de corrosão e plano de fundo. ....	75
Figura 45 - Micrografias SEM das rugosidades de superfície do silício corroído.....	76
Figura 46 - Máscara com as estruturas teste. ....	79
Figura 47 - Máscara fotorrepetida.....	80
Figura 48 - Medidas das estruturas construídas.....	81
Figura 49 - Modos de operação do AFM: não-contato e em contato.....	82
Figura 50 - Micrografias AFM de silício corroído em 10M para 65(a), 75(b) e 85(c) °C.....	83
Figura 51 - Micrografias AFM do silício corroído em 7M e 10M para 85 °C.....	84
Figura 52 - Fotos SEM de rosáceas experimentais .....	88
Figura 53 - Fotos SEM de estruturas suspensas microfabricadas .....	89
Figura 54 - Módulo e direção de taxas de corrosão <sup>[34]</sup> .....	91
Figura 55 - Simulação 2D (a) e experimento (b) de retângulos inclinados a 45°. ....	92
Figura 56 - Simulação 2D (a) e experimental (b) de membranas parcialmente suspensas.....	93
Figura 57 - Ilustrações de estruturas de formas variadas simuladas em simulador 2D .....	93
Figura 58 - Visualização dos planos de corrosão (simulação 2D) .....	94
Figura 59 - Viga suspensa simulada em simulador 2D (a) e corroída (b).....	94
Figura 60 - Página principal do software ACES utilizado para simulação 3D.....	95
Figura 61 - Rotação de estrutura simulada em ACES.....	96
Figura 62 - Ponte (a) e viga (b) experimentais(esquerda) x simuladas em ACES (direita).....	96

## Capítulo 1 - Introdução

O crescente interesse de pesquisadores e industriais sobre os micro-sistemas integrados, nesses últimos anos, tem sido justificado pelos inúmeros dispositivos e aplicações potenciais nas mais diversas áreas emergentes das telecomunicações, automobilística, médica, biomédica, entre outras <sup>[1]</sup>. O desenvolvimento de técnicas de fabricação de micro-estruturas suspensas tem motivado a construção de novos sensores e atuadores miniaturizados, fabricados sobre pastilhas de circuitos integrados (CI's). Com a construção das estruturas miniaturizadas, torna-se muitas vezes possível a obtenção de micro-sistemas monolíticos contendo em um mesmo chip partes não-eletrônicas (sensores e atuadores), interface analógica e controle digital. O interesse nessa nova área de desenvolvimento é o mesmo que motivou a evolução dos CI's digitais nas últimas décadas, ou seja, redução de tamanho (peso), melhor desempenho, menor consumo, maior flexibilidade de projeto e menores custos de fabricação para grande escala de produção.

O principal esforço mundial hoje está na miniaturização e na integração dos sensores e atuadores, uma vez que o desenvolvimento dos circuitos eletrônicos, tanto digitais quanto analógicos, apresenta-se bastante avançado <sup>[2,3]</sup>. O micro-sistema final pode ser implementado de forma híbrida ou monolítica. A possibilidade de fazer algo monolítico, no caso da integração do sistema completo dentro de um único chip, permite a redução dos problemas de interface entre os chips (confiabilidade e desempenho). Assim como nos CI's, o silício é o material mais usado para a construção dos micro-sistemas integrados principalmente pelo seu custo e pelo avançado estado de desenvolvimento das tecnologias disponíveis.

O desafio consiste em fabricar micro-sensores e micro-atuadores sobre um substrato antes utilizado apenas para a construção de componentes eletrônicos (transistores, diodos, resistores, etc.). Estes dispositivos têm sido construídos principalmente através do uso de micro-estruturas suspensas ou micro-usinadas <sup>[2]</sup>. As estruturas comumente utilizadas são pontes, vigas e membranas, embora várias outras geometrias possam também ser realizadas para as mais diversas aplicações.

É possível dividir as técnicas de fabricação de micro-estruturas em dois grandes grupos: processos específicos para micro-sistemas e processos compatíveis com a microeletrônica <sup>[2,4]</sup>. Os processos específicos para a construção de micro-sistemas geralmente comprometem a integração da parte eletrônica e por consequência apenas micro-sistemas híbridos podem ser realizados. As

técnicas compatíveis com os processos de fabricação de circuitos integrados (microeletrônica), por sua vez, podem ainda ser classificadas segundo as regiões ou camadas que são removidas (corroídas) para a construção das estruturas suspensas [5], conforme ilustrado na figura 1, nos seguintes:

- remoção do substrato pela face anterior ou frontal (*front-side bulk micromachining*);
- remoção do substrato pela face posterior (*back-side bulk micromachining*) e
- remoção de camadas sacrificiais da superfície do substrato (*surface micromachining*).

A construção de tais estruturas é geralmente feita após a fabricação dos circuitos eletrônicos devido à complexidade dos processos de microeletrônica, enquanto que muitas vezes uma simples etapa de corrosão é suficiente para a construção das estruturas suspensas.

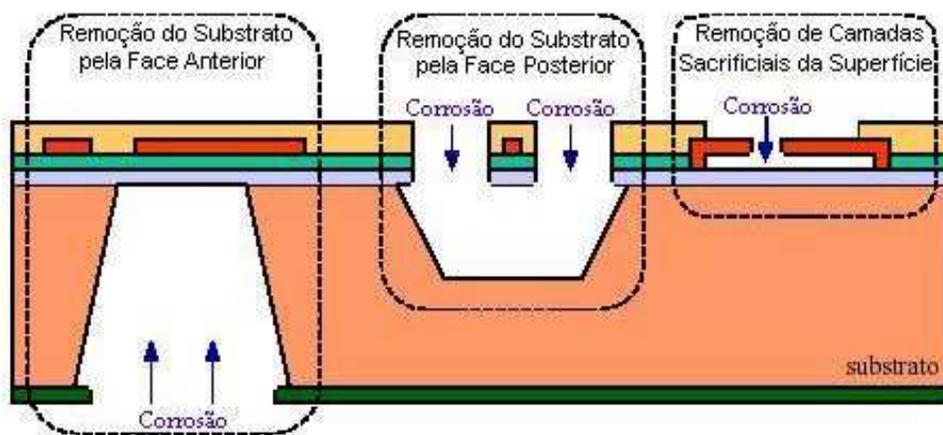


Figura 1 - Formas de micro-usinagem para a construção de estruturas suspensas [4].

As micro-estruturas suspensas são facilmente construídas a partir da corrosão da face anterior e/ou da face posterior do substrato, *front-side* e *back-side etching*, respectivamente. No caso da usinagem pela face anterior, a suspensão da estrutura deve-se principalmente ao processo de corrosão lateral (*under-etching*). Neste caso o alinhamento da máscara para a etapa de gravação é muito simples (convencional dos processos de microeletrônica), permitindo a obtenção de estruturas menores e melhor definidas. A geometria da estrutura é determinada pelo posicionamento das aberturas na máscara previstas para a corrosão do substrato.

Um exemplo desta técnica consiste em preparar a exposição da superfície do substrato durante a fabricação do circuito integrado através da superposição de vias, contatos e aberturas na passivação (camadas convencionais de um processo de microeletrônica). Após a conclusão do CI os

chips são então expostos a uma solução química que ataca o material do substrato, sem atacar de forma significativa as camadas presentes na superfície deste, ou seja, a metalização dos *pads* para contato externo e a passivação do circuito que protege os componentes eletrônicos [6]. Esta técnica é eficiente em termos de custos e tempo de fabricação assim como em relação à compatibilidade com a eletrônica. Porém, a pouca liberdade de alteração das etapas do processo e as características das camadas existentes (espessura, resistividade, dopagem,...) comprometem a flexibilidade do projeto e limitam as aplicações alvejadas, ou seja, nesta abordagem os dispositivos e aplicações devem ser cuidadosamente identificados para cada processo de fabricação utilizado.

Os materiais utilizados para a construção de micro-estruturas suspensas são silício policristalino, carbetto de silício, DLC (*Diamond Like Carbon*), nitreto de silício e óxido de silício, entre outros [5]. A utilização do nitreto é mais adequada, pois possui propriedades mecânicas mais apropriadas para construir estruturas mecânicas e pode ser obtido utilizando temperaturas de deposição baixas (250-500 °C) com baixo tempo de processo, devido à alta taxa de deposição ( $\cong 0.1\mu\text{m}/\text{min}$ ). Já o óxido de silício é altamente compressível, são necessárias altas temperaturas de processo (incompatível com difusões rasas), elevados tempos de processo, e há o consumo do substrato, e ocorre a limitação do substrato utilizado, que deve ser de silício. Neste trabalho foram utilizados os filmes de nitreto de silício e o dióxido de silício para a construção das estruturas, e a corrosão do substrato de silício, realizada utilizando corrosão úmida com hidróxido de potássio.

## **1.1. Nitreto de Silício**

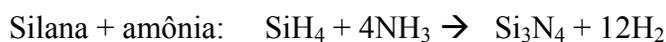
O nitreto de silício é um filme isolante elétrico, apresenta boa rigidez mecânica, é relativamente elástico e não pode ser facilmente quebrado. A sua estequiometria pode ser controlada, variando os parâmetros de deposição (podendo-se obter desde nitreto estequiométrico  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  e oxinitretos) e a incorporação de hidrogênio durante o processo de deposição, proveniente da silana ( $\text{SiH}_4$ ), é frequente [5].

Essa incorporação de hidrogênio é conseqüência da estrutura do nitreto. Devido ao fato do filme de nitreto de silício obtido por técnicas CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ser amorfo, elas apresentam algumas ligações incompletas. Estas ligações são então completadas por átomos de hidrogênio e devido a esse fato os filmes de nitreto de silício depositados por plasma podem ter por

volta de 20% de hidrogênio, ligados a átomos de silício e de nitrogênio [5]. A adição de grupos NH faz com que a estrutura do filme seja, em termos de propriedades mecânicas, mais flexível [7].

O índice de refração dos filmes de nitreto pode variar entre 1.8 a 2.2, dependendo da sua estequiometria, sua densidade é da ordem de 3 a 3.3 g/cm<sup>3</sup> [7], sua condutividade térmica é da ordem de 0.45 W °C / cm, e possui baixa taxa de corrosão em hidróxido de potássio (KOH) [5].

A deposição deste filme pode ser feita utilizando a combinação de silana com amônia, mas neste caso a incorporação de hidrogênio torna-se bastante elevada, levando à utilização do nitrogênio como substituto da amônia possibilitando uma diminuição considerável de hidrogênio no filme. O nitreto é formado em reações químicas como abaixo:



Entretanto a substituição da amônia por nitrogênio requer para a deposição do nitreto de silício uma energia maior para a dissociação das espécies, devido a energia de ligação do nitrogênio ser maior do que a energia de ligação da amônia, o que pode ser alcançado usando os processos CVD por plasma.

## **1.2. Dióxido de Silício**

Os filmes de dióxido de silício são largamente utilizados em processos de fabricação de CI's. Este filme é um isolante elétrico e pode ser obtido por técnicas de oxidação térmica ou por deposição CVD. A sua alta compatibilidade com a tecnologia de silício, levou a um grande conhecimento das suas técnicas de obtenção [8,9].

Na técnica de oxidação térmica, utiliza-se a reação do próprio substrato de silício com o oxigênio ou vapor d'água, a temperaturas elevadas ( $\cong 1000$  °C), com uma taxa de crescimento baixa (0.5  $\mu\text{m/h}$ ). A qualidade do óxido obtido desta forma é excelente, mas apresenta algumas desvantagens como:

- Alta temperatura de processo (incompatível com difusões rasas);
- Elevados tempos de processo;

- Consumo do substrato;
- Limitação do substrato utilizado (silício).

Na técnica de deposição CVD, o filme de  $\text{SiO}_2$  é obtido utilizando-se a reação entre a silana e oxidonitroso. Esta técnica fornece o filme com qualidade próxima ao obtido termicamente <sup>[7]</sup> e ainda proporciona a eliminação de alguns problemas encontrados na técnica descrita anteriormente. As vantagens desta técnica são:

- Temperaturas de deposição baixas (250-500 °C);
- Baixo tempo de processo, devido a alta taxa de deposição ( $\cong 0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ );
- Não há consumo do substrato;
- Pode-se utilizar qualquer material como substrato.

### **1.3. Deposição Química a Fase Vapor (CVD)**

O processo de deposição química a partir da fase vapor (CVD) Consiste no processo em que uma ou mais espécies de gases reativos reagem na superfície do substrato, depositando sobre a superfície da mesma como seu subproduto, uma camada de um filme fino. A superfície do substrato, deve ser aquecida a uma determinada temperatura, para favorecer a reação e a deposição do filme <sup>[7]</sup>.

Esta técnica encontra-se bastante desenvolvida, pois é utilizada para deposição de filmes para diversas finalidades industriais, dentre elas a indústria de semicondutores, de micromáquinas, de fibras, entre outras. Devido a esta grande gama de utilizações e ao fato de ser economicamente viável, muitas pesquisas relacionada a este tema vêm sendo desenvolvidas, evoluindo ainda mais esta técnica <sup>[7]</sup>.

### 1.3.1. RT/PCVD (*Rapid Thermal / Remote Plasma Chemical Vapor Deposition*)

Esta técnica possibilita o aquecimento/resfriamento rápido do substrato (RT) com as vantagens do CVD assistido por plasma remoto (RPCVD), vantagens estas citadas no item 2.1.2., e a deposição do filme com a temperatura do substrato entre 200° C a 400° C que pode ser atingida em poucos segundos <sup>[10]</sup>. O sistema RT/PCVD utilizado neste trabalho está provido de uma antecâmara para o carregamento das laminas, o que permite isolar a câmara de reação do meio ambiente, minimizando assim a contaminação ambiental.

Alem da deposição, este equipamento permite executar o recozimento térmico rápido das estruturas depositadas, possibilitando uma reestruturação cristalina na região de transição da interface filme isolante / substrato semiconductor, sem a necessidade de se retirar o substrato do ambiente de processo, para obtenção de filmes de alta qualidade <sup>[10]</sup>.

Em vista da reduzida quantidade de contaminantes no processo, o curto intervalo de tempo de processamento necessário e o auxilio do plasma remoto nas deposições, esse sistema possibilita a formação de filmes de nitreto, com baixa incorporação de outros elementos e com estequiometria semelhante aos filmes crescidos termicamente em fornos convencionais.

A figura 2 ilustra esquematicamente o sistema RT/PCVD utilizado para as deposições de filmes de nitreto.

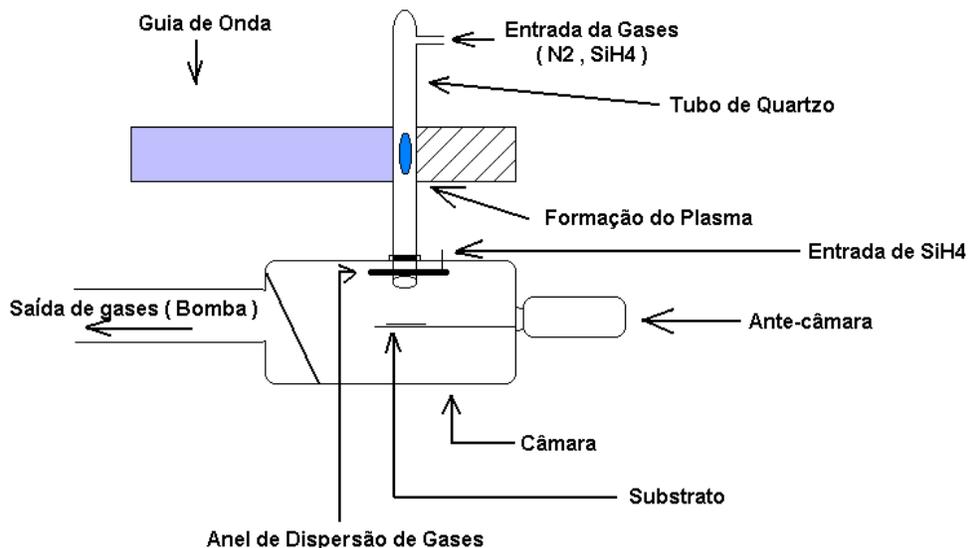


Figura 2 - Esquemático do sistema de deposição RT/PCVD

Os gases utilizados no processo são introduzidos através de um tubo de quartzo, que passa por um guia de onda. Numa das pontas desse guia está instalada a fonte de microondas. A microonda gerada passa pelo guia e ioniza os gases ( $N_2 - SiH_4$ ) que passam pelo tubo de quartzo. Os gases ionizados são dirigidos até o substrato pelo fluxo da bomba de vácuo. Os gases que não são ativados ( $SiH_4$ ) são introduzidos na câmara através do anel de dispersão. Na parte inferior da câmara existe uma janela de quartzo onde está conectado um banco de lâmpadas (não mostrado na figura) responsável pelo aquecimento do substrato. A amostra onde será depositado o filme é colocada inicialmente numa antecâmara e depois movida para a câmara de deposição, de forma a assegurar um melhor nível de “limpeza” na câmara principal, diminuindo contaminantes do ambiente.

Este sistema possibilita o ajuste dos seguintes parâmetros de processo:

- A temperatura de deposição;
- O fluxo dos gases;
- O ajuste de potência incidente e potência refletida; e
- O tempo de processo.

### **1.3.2. ECR (*Electron Cicroton Resonance*)**

Nas câmaras de sistemas ECR, estabelece-se uma condição de ressonância dos elétrons no plasma ao se utilizar campos elétricos com frequências de microondas (2,54 GHz), campos magnéticos estáticos e baixas pressões ( $\cong 0.1$  mTorr). O campo elétrico necessário para se obter à descarga elétrica é bastante reduzido. O sistema ECR produz plasma de alta densidade de espécies reativas, razão pela qual permitem a obtenção de altas taxas de deposição. O plasma pode ser produzido de forma remota o que reduz os íons de alta energia, minimizando a ocorrência de defeitos na superfície do substrato por radiação, além de possibilitar a deposição de filmes até em temperatura ambiente.

O componente perpendicular dos campos magnético e elétrico (sendo o elétrico gerado pela frequência de microondas) permite a produção de elétrons que seguem uma trajetória circular. Quando a frequência do elétron, em resposta ao campo magnético, atinge o mesmo valor da

frequência do campo elétrico, ocorre a ressonância. A utilização de pressões menores resulta em uma ressonância mais intensa <sup>[9]</sup>.

Quando a condição de ressonância é estabelecida, os elétrons dentro do plasma são extraídos da fonte de íons na direção do substrato pela interação com o gradiente do campo magnético. Esses elétrons produzem uma região de cargas negativas que é neutralizada pelos íons da fonte ECR e, com isso, esses íons são também extraídos da fonte ECR via componente divergente do campo magnético. A energia dos íons nesta etapa é da ordem de 15 a 20 eV, o que permite um adequado bombardeamento sobre a superfície do substrato <sup>[9]</sup>.

Além destas vantagens, o equipamento ECR permite combinar processos de deposição e corrosão, operar com pressões mais baixas do que as utilizadas em processos de plasmas convencionais. Porém a grande vantagem do sistema ECR reside na alta densidade do plasma gerado e da possibilidade de controlar independentemente o fluxo das espécies reativas, necessária a deposição dos filmes e da sua energia através dos controles da potência da fonte do ECR e pela potência do RF empregado para a polarização do substrato. Entretanto, este equipamento apresenta um elevado número de parâmetros a ser controlados: ajuste de campo magnético e controle da estabilidade do plasma.

A figura 3 ilustra esquematicamente um sistema ECR.

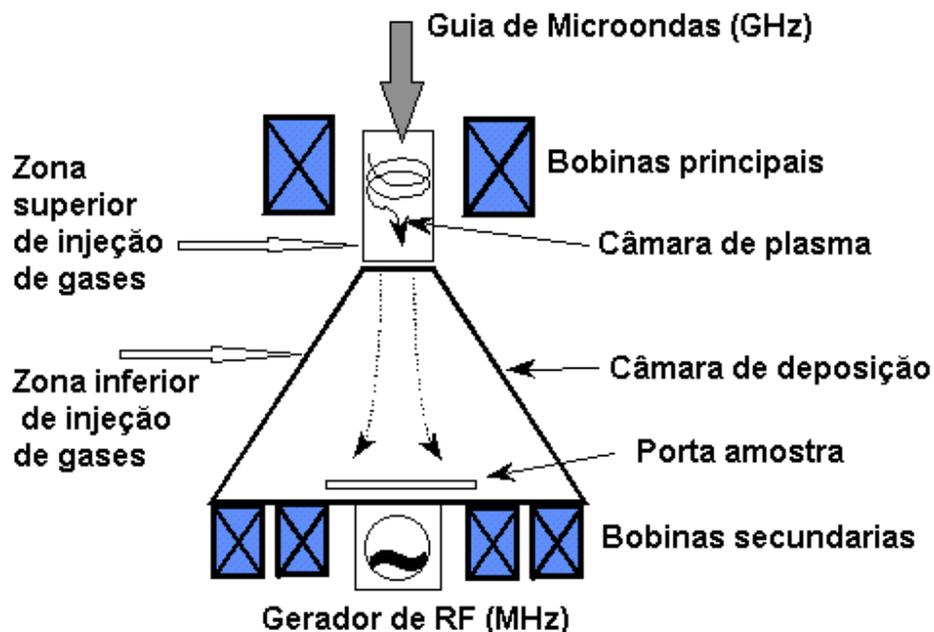


Figura 3 - Esquemático do reator ECR tipo campo divergente <sup>[11]</sup>.

Conforme ilustra a figura 3, a potência de microondas é alimentada pelo guia de onda até a entrada do ECR, que é uma janela de quartzo. As bobinas magnéticas principais com formatos solenoidal, criam um campo magnético de 875 Gauss na fonte que diverge para fora do sistema. As bobinas magnéticas secundárias permitem a formação de um campo magnético ao redor do substrato, realizando o controle e o confinamento do plasma. Estas bobinas também agem no sentido de assegurar com que haja uma boa uniformidade com relação a perpendicularidade dos íons que chegam a superfície da amostra <sup>[11]</sup>. Essa perpendicularidade se torna mais importante nos casos de corrosão, pois isso garante que essas corrosões sejam anisotrópicas e na deposição de filmes garante a diminuição de defeitos (*pin-holes*) no filme depositado <sup>[11]</sup>.

#### 1.4. Corrosão Úmida

A técnica de corrosão úmida é utilizada para formar poços em substratos de silício a fim de que sobre esses poços tenhamos as estruturas suspensas, formadas pelos filmes finos de nitreto de silício ou dióxido de silício. A corrosão úmida pode ser anisotrópica (dependente da orientação do cristal) ou isotrópica (independente da orientação do cristal) e a figura 4 ilustra as direções destas corrosões. Neste trabalho foi utilizada exclusivamente a corrosão anisotrópica, por se tratar mais adequada para construção de estruturas suspensas.

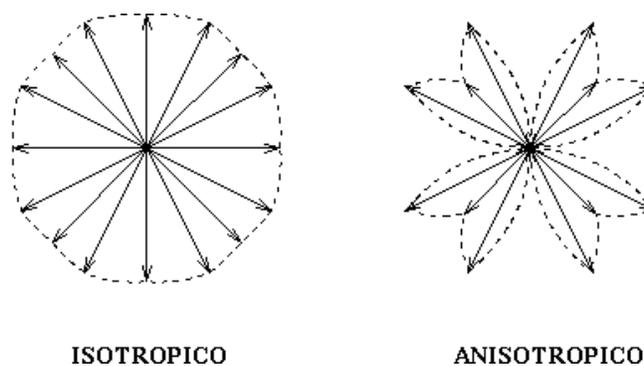


Figura 4 - Ilustração das direções de corrosão isotrópica e anisotrópica.

A solução química mais utilizada para corrosão anisotrópica é o KOH diluído em água. Em corrosões com altas concentrações de KOH e temperatura da ordem de 80-85 °C pode-se obter uma superfície, após a corrosão, uniforme e brilhante mas para temperaturas abaixo deste valor uma

superfície rugosa <sup>[12]</sup>. Na prática costuma-se utilizar temperaturas entre 80 a 85 °C, pois temperaturas mais elevadas podem causar evaporação de solventes e gradientes de temperatura na solução.

Para escolher o método de corrosão devem ser levados em consideração os seguintes requisitos:

- Toxicidade,
- Taxa de corrosão,
- Topologia desejada na superfície corroída,
- Compatibilidade com processos de CI's,
- Seletividade de corrosão,
- Material e espessura da máscara, e
- Facilidade de manuseio.

Sistemas de corrosão com KOH vem se tornando um dos mais utilizados, pois atende quase todos os requisitos exigidos. Sua grande desvantagem reside na não compatibilidade do KOH em processos de fabricação de CI's, devido a contaminação causada pelos íons alcalinos. Este problema pode ser solucionado protegendo-se a parte eletrônica com filmes de nitreto de silício que funcionam como uma boa barreira para difusão de íons <sup>[5]</sup>.

Uma das características que pode-se observar durante a corrosão é a liberação de bolhas, que podem ser vistas saindo da superfície do silício, devido a liberação de hidrogênio durante a corrosão. Deve-se então estar atento às corrosões realizadas com concentrações muito elevadas de KOH, pois a superfície pode se tornar rugosa ao longo da corrosão. Isso ocorre pois as bolhas de hidrogênio liberadas impedem o transporte de solução “nova” até a superfície da lâmina de silício. Este problema pode ser minimizado utilizando-se um agitador imerso na solução, que fará com que esta se mantenha em circulação, removendo as bolhas de hidrogênio da superfície do silício.

A seletividade entre o silício e o dióxido de silício não é muito boa para corrosões em KOH ( $\text{Si/SiO}_2 = 10^2$ ), por isso os filmes de nitreto de silício são mais indicados para este caso por apresentar uma alta seletividade com o silício ( $\text{Si/Si}_3\text{N}_4 = 10^4$ ) <sup>[5]</sup>.

Uma relação importante entre a rugosidade e a concentração da solução de KOH é que, quanto maior a concentração, menor é a rugosidade da superfície do silício corroído. Portanto soluções de KOH com concentrações altas (maior que 7M) são preferenciais nas corrosões <sup>[12]</sup>.

A figura 5 ilustra esquematicamente uma corrosão anisotrópica utilizando-se padrões retangulares. Nesta ilustração tem-se lâminas do tipo <100> e os lados dos padrões alinhados na

direção  $\langle 110 \rangle$ . As corrosões anisotrópicas com padrões retangulares resultam em poços com paredes laterais  $\{111\}$  com ângulos de  $54,75^\circ$  da superfície, e o fundo (100) (paralelo com a superfície) <sup>[13]</sup>.

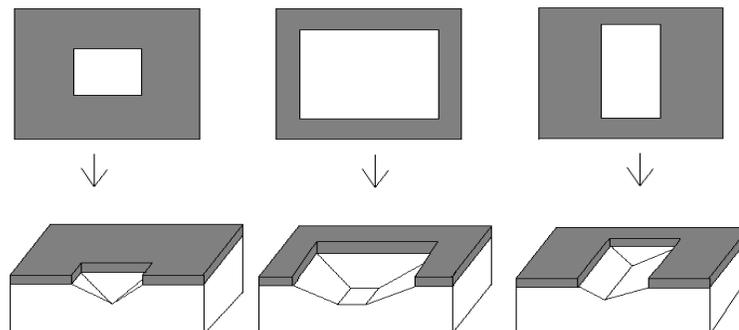
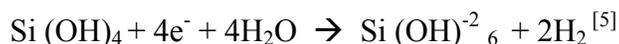


Figura 5 - Ilustração esquemática de corrosões anisotrópicas em lâminas  $\langle 100 \rangle$  <sup>[5]</sup>.

A corrosão do silício em KOH baseia-se na reação da superfície do silício com os íons hidróxido. O silício é então oxidado e ocorre a injeção de quatro elétrons na banda de condução do silício durante o processo. Depois, o complexo  $\text{Si}(\text{OH})_2^{+2}$  reage com íons hidróxido. Com isso tem-se um complexo solúvel, o consumo de água e a liberação de hidrogênio.

As etapas da corrosão podem ser observadas pelas seguintes reações:



ou ainda,  $\text{Si} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_6^{-2} + 2\text{H}_2$  <sup>[14]</sup>

## 1.5. Objetivo do Trabalho

O objetivo geral deste trabalho é a construção de estruturas suspensas de nitreto de silício, através do ataque químico úmido pela face posterior e utilizando outros processos de fabricação disponíveis no Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP), a fim de futuramente efetuar implementações de sensores e atuadores. É importante lembrar que esta técnica depende diretamente do substrato utilizado e das condições de trabalho de cada laboratório de fabricação de

microeletrônica, o que torna necessária a escolha e a caracterização completa das soluções de corrosão empregadas na construção dos dispositivos.

Inicialmente tem-se como desafio a obtenção da camada de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) que será usada como máscara sobre a superfície da pastilha de silício a fim de efetuar o ataque desejado sobre o substrato. Neste trabalho os filmes de nitreto foram obtidos utilizando as técnicas de RT/PCVD e ECR. Foram também fabricados alguns filmes de dióxido de silício por processo térmico e CVD, a fim de se realizar comparações no comportamento de corrosão dos óxidos e nitretos. Numa segunda etapa, após a obtenção de uma camada de nitreto que seja adequada para a fabricação de micro-estruturas suspensas, foi estudada e caracterizada a corrosão úmida, em função da concentração e da temperatura da solução do hidróxido de potássio (KOH) e das velocidades de corrosão anisotrópica. Por fim, após estabelecido o processo de obtenção de nitreto de silício e processo de corrosão adequados, foram estudadas as construções de algumas estruturas suspensas de geometrias variadas, como pontes, vigas e membranas.

## **1.6. Organização da Tese**

A tese foi elaborada estruturando-se em 6 capítulos sendo que este corresponde ao capítulo 1 onde descrevemos sucintamente a motivação, alguns aspectos de filmes de nitreto e óxido de silício, técnicas de deposição utilizadas, corrosão úmida e os objetivos da tese.

No capítulo 2 apresentamos os fundamentos básicos de plasma e procedimentos experimentais utilizados nas deposições de filmes e no crescimento térmico de dióxido de silício.

No capítulo 3 apresentamos a caracterização dos filmes e discussões dos resultados obtidos.

No capítulo 4 apresentamos os estudos da corrosão dos filmes para abertura de vias e discussão dos resultados.

No capítulo 5 apresentamos os estudos da corrosão úmida em KOH, simulação numérica em 2D e 3D a respeito da corrosão úmida em hidróxido de potássio e os respectivos resultados obtidos.

No capítulo 6 apresentamos dos estudos conclusões que permitiram determinar as melhores condições de processo (deposição de nitreto de silício e solução de corrosão úmida) para a construção de estruturas suspensas.

## Capítulo 2 - Deposição de Filmes por CVD e Crescimento Térmico – Procedimentos Experimentais

### 2.1. Fundamentos de Plasma

O plasma foi muito importante na realização deste trabalho, constituindo ele o meio utilizado nas duas técnicas CVD de deposição empregadas.

Para realizar a deposição de filmes de nitreto de silício em equipamento de CVD térmicos, é necessária a utilização de altas temperaturas de processo (800 – 1000 °C), o que torna indesejável do ponto de vista da microeletrônica, devido provocar danos em junções rasas, metalizações, etc [15].

Como solução para esse problema, foram utilizados equipamentos CVD com ionização dos reagentes gasosos por plasmas, visto que a deposição por este processo pode ser realizada a temperaturas relativamente baixas (200 - 400 °C) [10].

#### 2.1.1. Teoria de Plasma

O plasma pode ser definido como sendo o quarto estado da matéria, se levarmos em consideração o nível energético [16]. O físico americano Irving Langmuir foi o primeiro a estudar os fenômenos do plasma, em 1929, e o definiu como sendo gases ionizados. Uma definição mais usual do plasma empregado em processos de microeletrônica pode-se dizer que o plasma é um gás parcialmente ionizado que tem igual número de elétrons e íons, sendo eletricamente neutro na sua totalidade, cujas partículas caracterizam um comportamento coletivo [16]. Esta definição pode ser entendida da seguinte forma: a densidade de carga de íons que é aproximadamente igual à densidade de íons ( $n_i$ ), na maior parte dos casos, é igual à densidade de elétrons ( $n_e$ ), fazendo com que o plasma seja eletricamente neutro.

Como “comportamento coletivo” entende-se como sendo o movimento das partículas que podem causar uma concentração local de cargas elétricas positivas e negativas e esta

concentração de cargas cria uma longa faixa de campos coulombianos, que afetam o movimento de partículas carregadas ao longo destas concentrações. Ou seja, todas as partículas no plasma se afetam umas às outras, considerando-se grandes separações, dando ao plasma esta característica de comportamento coletivo <sup>[16]</sup>.

Quando o plasma é submetido a um campo elétrico externo, os elétrons no plasma podem atingir altas velocidades, que nas suas colisões podem criar mais radicais livres, do que os produzidos apenas por temperatura. No plasma, a temperatura de um elétron é extremamente elevada, da ordem de 20000 K ou mais, enquanto que a temperatura do gás como um todo permanece próximo a do ambiente. A figura 6 mostra a correspondência entre as faixas de energia da partícula e a temperatura das quatro formas de matéria que ocorrem na natureza.

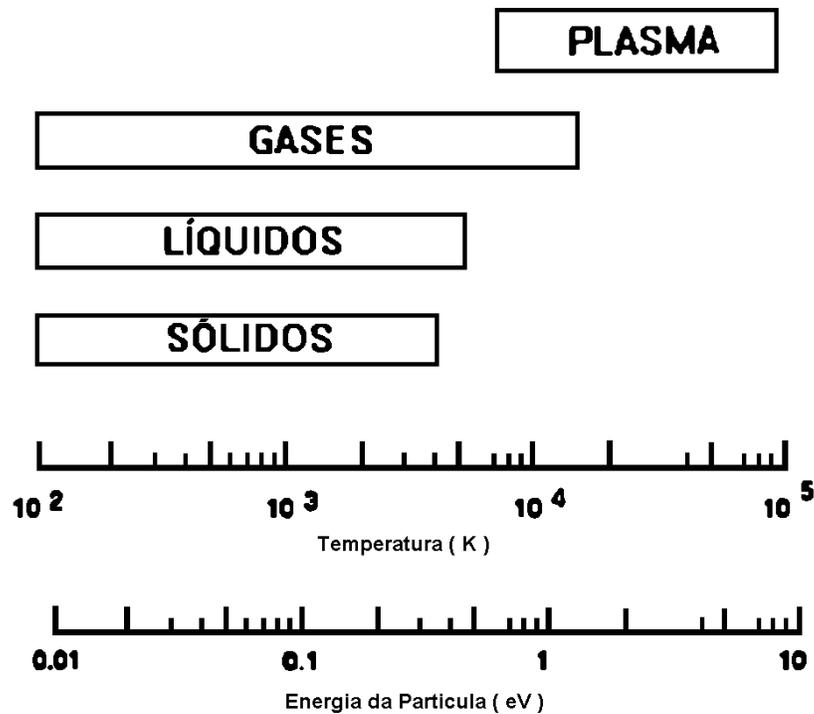


Figura 6 - Correspondência da energia da partícula com a temperatura dos quatro estados da matéria <sup>[16]</sup>

### 2.1.2. Plasma Remoto

Quanto a formação do plasma utilizado em sistemas do tipo CVD podemos ter o plasma direto e o plasma remoto.

No plasma direto a descarga é efetuada na região de deposição, ficando o substrato imerso no plasma e neste caso todos os gases que participam do processo são ionizados. Já no sistema com plasma remoto, a descarga é feita em região afastada da região de deposição. Normalmente apenas os gases reagentes são ionizados, sendo posteriormente misturado com outros gases de processo e transportados para a região de deposição.

Devido a disponibilidade de equipamentos comerciais, à maior facilidade de implementação, e o bom conhecimento das características do processo, grande parte dos sistemas de deposição utilizando plasma, utilizam o plasma direto. Neste tipo de equipamento, devido a todos os reagentes sofrerem a ação do plasma, há uma grande quantidade de espécies ativas que participam na formação do filme, sendo pouco conhecida a natureza dessas espécies, bem como a forma de incorporação destas impurezas no filme<sup>[5]</sup>. Além disso, como a probabilidade de ionização e quebra das moléculas ocorre em proporções diferentes para espécies distintas, há um desequilíbrio na concentração relativa de espécies ativas, ou seja, faz com que no sistema existam espécies mais facilmente ionizáveis em maior quantidade que as menos ionizáveis. Há também grande probabilidade de ocorrência de reação homogênea (reações ocorridas na fase gasosa)<sup>[9]</sup>, ou seja, reação na fase gasosa. Outro problema que se torna crítico no processamento de dispositivos de pequenas dimensões, é o bombardeio iônico a que está sujeito o substrato durante a deposição<sup>[9]</sup>, pois o mesmo está imerso na região de plasma. Isto pode provocar danos na superfície do semicondutor e levar a geração de cargas de interface em óxidos, causando degradação das características dos dispositivos.

A técnica utilizando plasma direto é largamente utilizada na deposição de nitreto de silício, óxido de silício, silício amorfo, entre outros<sup>[15]</sup>. Os filmes depositados desta forma apresentam alta incorporação de subprodutos da reação, como por exemplo o hidrogênio, e a sua estequiometria é em geral bem diferente dos filmes crescidos termicamente<sup>[17]</sup>.

A técnica CVD utilizando plasma remoto é relativamente nova, com trabalhos significativos iniciados por volta da década de 80<sup>[15]</sup>. Nesta técnica o plasma é formado fora da região de deposição, de forma que os danos provocados no substrato pelo bombardeio iônico são bastante reduzidas com a consequente baixa probabilidade de formação de cargas na interface de óxidos. Estes itens apresentam-se como grandes vantagens em relação ao plasma direto.

Esta técnica tem sido largamente utilizada em trabalhos de deposição de óxido de silício e nitreto de silício, utilizados como dielétricos [15]. Os filmes obtidos possuem estequiometria bem próxima aos crescidos termicamente, com baixa incorporação de subprodutos da reação ( $H_2$ , OH, NH) sendo que as demais características físicas e elétricas são comparáveis aos filmes térmicos [10]. O plasma gerado em sistemas ECR e RT/PCVD é do tipo remoto.

Um fator importante a ser observado em sistemas de plasma remoto, é a distância entre a região de geração de plasma e a região de deposição. Quanto maior essa distância, menor a quantidade de radicais ativos presentes na região de deposição, pois o processo de recombinação entre as espécies ativas tem maior tempo para ocorrer. Esse processo de recombinação também depende da pressão utilizada no sistema, pois quanto maior a pressão, maior a probabilidade de colisões entre radicais aumentando a taxa de recombinação na fase gasosa [10].

## **2.2. Procedimentos para Deposições de Filmes**

Neste item serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a deposição de filmes de nitreto de silício utilizando RT/PCVD e deposição de nitreto de silício e dióxido de silício utilizando o ECR.

As lâminas de silício utilizadas para deposição foram lâminas de 3'', com espessura de 280  $\mu m$ , do tipo P com orientação cristalográfica (100). Antes de efetuar as deposições, as lâminas foram limpas utilizando-se o procedimento de limpeza conhecido como limpeza RCA. A limpeza RCA é realizada em quatro passos, sendo que em cada passo são utilizadas soluções diferentes, como descritas a seguir [5]:

- 1º passo:  $H_2SO_4 + H_2O_2$ , numa proporção de 4:1 que é conhecida como solução piranha.
- 2º passo:  $HF + H_2O$  na proporção 1:10. Esta solução é utilizada para retirar o óxido nativo da lâmina.
- 3º passo:  $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$  na proporção 1:1:5. Esta solução é utilizada para realizar a remoção de gordura e metais dos grupos IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd).
- 4º passo:  $HCl + H_2O_2 + H_2O$  na proporção 1:1:5. Esta solução tem a finalidade de retirar íons alcalinos e hidróxidos de  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  e  $Mg^{+3}$ .

Estas soluções são colocadas em béqueres limpos e depois são aquecidas a 80 °C no *hot plate*, exceto no 2º passo, cuja limpeza é realizada a temperatura ambiente. As lâminas devem ser mergulhadas por 10 minutos em cada solução. Antes de passar de uma solução para outra, a lâmina é lavada em água D.I. por 3 minutos. Ao fim da limpeza as lâminas devem ser secas com nitrogênio e guardadas em recipiente limpo e apropriado para transporte de lâminas.

### **2.2.1. Deposição de Nitreto em RT/PCVD**

O RT/PCVD utilizado é um sistema “caseiro” construído na própria UNICAMP <sup>[10]</sup>. Esta etapa do trabalho foi dividida em duas partes, já que na primeira parte de deposições constatamos possíveis contaminações nos filmes depositados. Para realizar as deposições com esse sistema, foram utilizados os gases nitrogênio e silana/argônio. A mistura do gás silana/argônio foi utilizada numa proporção de 2% / 98%, respectivamente, com a finalidade de evitar incêndios devido a reação da silana com o oxigênio.

Numa primeira etapa dos experimentos, foram realizadas diversas deposições variando a temperatura e os fluxos dos gases, mantendo-se constante a pressão do processo. Antes do início de cada deposição, foram necessários alguns ajustes no RT/PCVD. A pressão da câmara foi ajustada para 1.51 Torr. Por se tratar de um sistema de microondas, temos um guia de ondas onde devem ser reguladas a potência incidente e a potência refletida. Esses parâmetros foram ajustados para a potência refletida = 0.2 kW e potência incidente = 0.9 kW.

Foram utilizados ¼ de lâminas de duas polegadas nas deposições, obtendo-se uniformidades de 97%. Esse foi o tamanho das lâminas efetivamente utilizadas no decorrer do trabalho. Para uma lâmina inteira de duas polegadas foi obtida uma uniformidade de 94% nas deposições. Esta não uniformidade ocorre devido ao gradiente de temperatura que ocorre nas bordas de lâminas maiores.

A fim de investigar os efeitos da temperatura e os efeitos da variação da relação  $N_2/SiH_4$  sobre os filmes de nitreto foram feitas diversas deposições variando os seus parâmetros conforme apresentado na tabela 1.

### Parâmetros de deposição

Temperaturas	Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)
250 °C	6
300 °C	12
350 °C	24
	48

Foi utilizada para as deposições a pressão de 1.51 Torr, o fluxo de silana/argônio 600 sccm e o tempo de deposição de 7 minutos. Para as deposições realizadas tivemos relações de gases de 0.5:1, 1:1, 1:2 e 1:4.

Após a fabricação do nitreto as amostras foram caracterizadas utilizando as diversas técnicas:

- análises FTIR - para caracterizar a composição dos filmes depositados e verificar a incorporação de outros elementos.
- análises de elipsometria - para obter a espessura dos filmes e o índice de refração (indica a estequiometria dos filmes e indiretamente a qualidade do filme).
- corrosão em Buffer de HF e KOH - para obter as suas taxas de corrosão.

#### 2.2.2. Deposição de Nitreto em ECR

As deposições de nitreto de silício pela técnica ECR foram realizadas no equipamento “Plasma Therm Inc – SLR 770”, do DSIF/FEEC/UNICAMP. Este equipamento opera com microonda de frequência 2,45 GHz, que é submetida à câmara de processo através de uma janela de quartzo. Para todas as deposições realizadas foram utilizadas lâminas tipo P com orientação <100>. Pode-se obter um alto grau de dissociação da silana operando o equipamento em condições de altas potências de descargas, mas nesta condição pode ocorrer uma alta incorporação de átomos de hidrogênio ( $\cong 10\%$ ) no filme depositado <sup>[18]</sup>. Portanto, um trabalho foi realizado a fim de encontrar um ponto de processo onde resultaria um filme de nitreto de silício com baixa incorporação de hidrogênio. Para isso foram realizados processos variando-se o fluxo de nitrogênio e a pressão de deposição, de forma que as variáveis do processo ficassem dentro de um certo limite. É sabido que filmes depositados em baixos fluxos de nitrogênio e baixas pressões de processo, apresentam boa

estequiometria, baixo stress, boa resistência para corrosão em KOH e baixa incorporação de hidrogênio <sup>[9]</sup>.

Para realizar as deposições, foi introduzida uma mistura de nitrogênio e argônio na parte superior da câmara, onde os gases são submetidos à ionização por microondas e a mistura de silana e argônio, na proporção de 2% para 98% respectivamente, introduzido direto na câmara.

Os fluxos de argônio e da mistura silana/argônio foram fixadas em 20 sccm e 200 sccm, respectivamente, a temperatura utilizada foi de 20 °C, a potência do ECR = 1000 W e a potência do RF = 8 W. Os fluxos de nitrogênio utilizados foram 5, 10 e 20 sccm e a pressão utilizada foi de 3.5 mTorr <sup>[18]</sup>.

Após a fabricação do nitreto as amostras foram caracterizadas utilizando as diversas técnicas:

- análises FTIR - para caracterizar a composição dos filmes depositados e verificar a incorporação de outros elementos.
- análises de elipsometria - para obter a espessura dos filmes e o índice de refração (indica a estequiometria dos filmes e indiretamente a qualidade do filme).
- corrosão em Buffer de HF e KOH - para obter as suas taxas de corrosão.

### **2.3. Procedimento para Crescimento de SiO<sub>2</sub> Térmico**

O processo de oxidação úmida é realizado utilizando-se oxigênio e vapor d'água, num forno semelhante ao ilustrado na figura 7 e a sua reação se processa conforme segue:



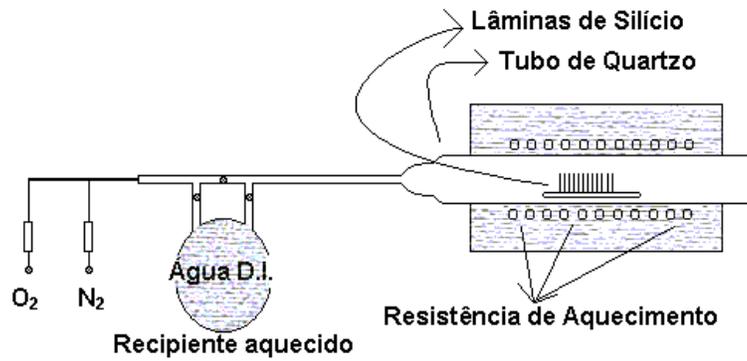


Figura 7 - Ilustração esquemática do forno de oxidação úmida

Comparando-se os processos de oxidação úmida e oxidação seca observa-se que no primeiro caso a oxidação ocorre mais rapidamente <sup>[5]</sup>. A qualidade do dióxido de silício depende fortemente do método utilizado para seu crescimento. A oxidação seca produz um óxido de melhor qualidade do que em oxidação úmida, pois este óxido é estequiométrico, possui alta densidade e é basicamente livre de buracos <sup>[5]</sup>.

A oxidação térmica do silício é o método preferido na tecnologia planar. Nas temperaturas da ordem de 900 a 1200 °C, os materiais oxidantes se difundem através do dióxido de silício em fase de crescimento, e reagem com o silício na superfície deste com o dióxido. Uma vez que um átomo de silício, relativamente pequeno (raio de 0.042µm), associa-se com 2 átomos de oxigênio, relativamente grandes (raio de 0.132µm), a molécula de dióxido de silício formada é muito maior do que a molécula de silício original. Ocorre também neste processo, o consumo da lâmina de silício, sendo que, para se crescer um filme de dióxido de silício com 1µm de espessura, ocorre um consumo de 0.46µm de silício, ou seja, o silício consumido é equivalente a 46% da espessura final do oxido crescido <sup>[5]</sup>. A figura 8 ilustra esquematicamente o processo de crescimento do óxido térmico.

$$X_{\text{silício}} = 0.46 X_{\text{óxido}}$$

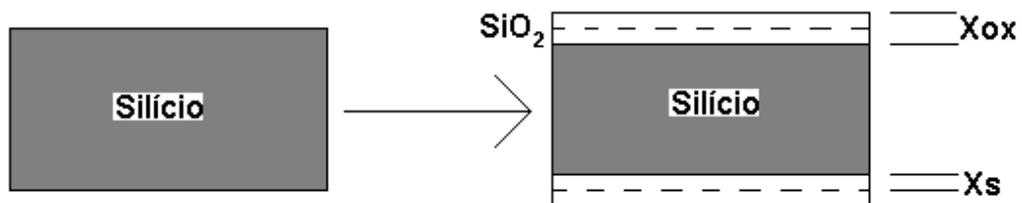


Figura 8 - Ilustração do processo de crescimento do óxido térmico <sup>[5]</sup>

O crescimento do óxido utilizado neste trabalho foi realizado num ambiente cuja temperatura foi de 1100 °C. As lâminas foram inseridas num forno térmico constituído de um tubo de quartzo, similar ao ilustrado na figura 7 e mantidas por dez minutos com fluxo de nitrogênio de 1 slm. Em seguida, as lâminas foram processadas por mais dez minutos com um fluxo de oxigênio de 1 slm. Finalmente, as lâminas foram processadas por 240 minutos em ambiente com fluxo de oxigênio de 1 slm e vapor d'água, aproximadamente 63~65 gotas/min. Este processo resultou no crescimento da camada de óxido com espessura de 1.3 $\mu$ m e índice de refração de 1.46, que utilizamos para efetuar a comparação com os filmes de nitreto quanto as taxas de corrosão e formação de microestruturas.

## Capítulo 3 - Caracterização dos Filmes

### 3.1. Espectroscopia FTIR

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica utilizada desde 1940 pelos cientistas russos, mas só em 1950 foram comercializados os primeiros espectrômetros <sup>[19]</sup>.

O equipamento utilizado para analisar os filmes utilizados neste trabalho foi um Espectrômetro FTIR (*Fourrier Transform Infrared*) modelo FTS-40 BIO-RAD, da Universidade de São Paulo - USP, Laboratório LME, empregado na determinação de ligações químicas desconhecidas e composição dos filmes. A maioria dos compostos apresenta absorção no infravermelho nas regiões dos diferentes comprimentos de onda ( $\lambda$ ). Esta é a base desta técnica. O instrumento é analítico e rápido, além de não destrutivo, ou seja, a amostra pode ser utilizada em outras análises. O funcionamento se baseia no Interferômetro de Michelson <sup>[20]</sup> e como o próprio nome desta espectroscopia sugere, o equipamento realiza uma transformada de Fourier que faz com que o sinal do espectro de absorção seja filtrado, eliminando possíveis ruídos, tornando desta forma mais limpo o sinal. Os picos de absorção detectados por este instrumento, correspondem aos modos de vibração das moléculas do filme que está sendo analisado. Este método de caracterização de filmes só é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho. A propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir ou refletir radiação infravermelho <sup>[10]</sup>.

Na figura 9 mostramos os três principais modos de vibração da molécula, observados numa análise feita num filme de dióxido de silício. O pico principal, representa o modo de vibração chamado de “*stretching*”, o pico à direita do principal é chamado “*bending*” e o último pico “*rocking*”. Em um filme estequiométrico, os valores destes picos correspondem a  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  respectivamente <sup>[19]</sup>. Se o filme não for estequiométrico, estes picos sofrem um deslocamento lateral no seu espectro, ocasionando uma mudança dos valores citados anteriormente.

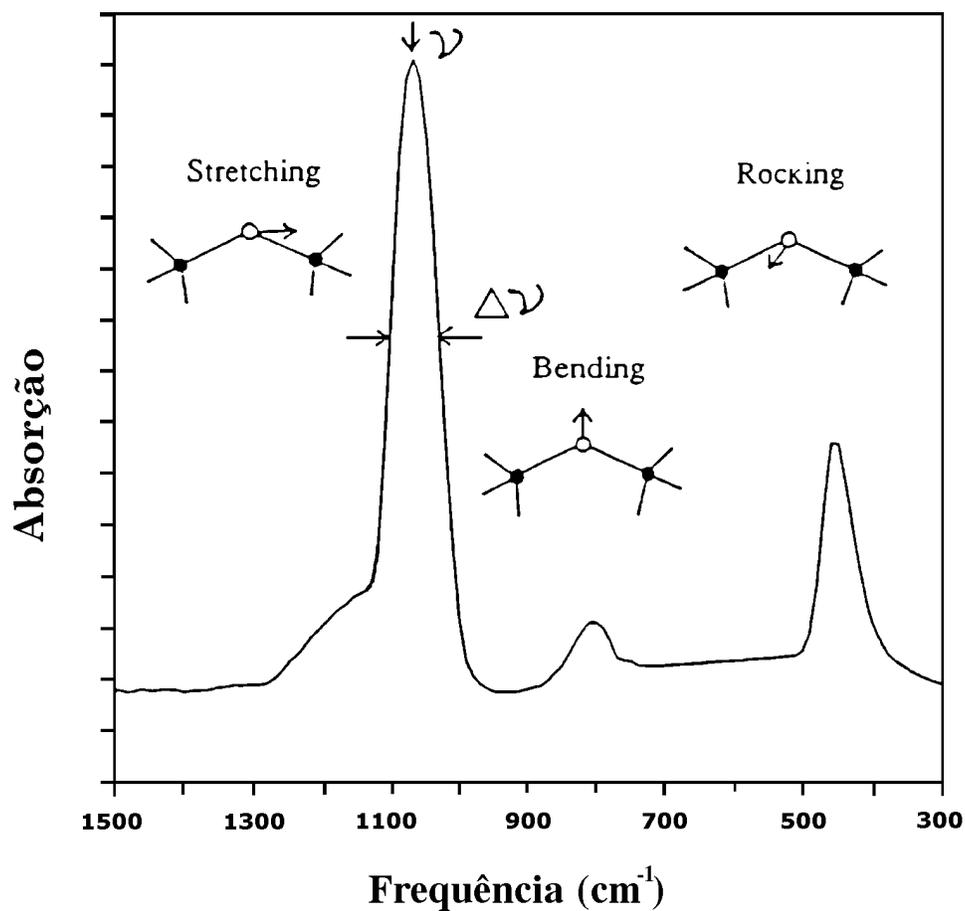


Figura 9 - Espectro FTIR de dióxido de silício <sup>[19]</sup>

Para entender melhor como vibram os átomos em uma molécula, o modelo mecânico mostrado na figura 10, permite exemplificar o fenômeno. Neste modelo as massas atômicas são representadas por esferas de tamanho proporcional ao seu peso atômico, alocadas de acordo com o espaço geométrico real da molécula <sup>[21]</sup>.

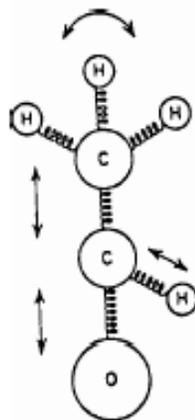


Figura 10 - Modelo mecânico de um acetaldeído

Através das ligações químicas o sistema se mantém em equilíbrio, até que ao se aplicar uma força esse equilíbrio é desfeito. O modelo então apresentará movimentos caóticos que quando observado com uma luz estroboscópica de frequência variável, constata-se que em determinada frequência as esferas permanecem paradas. A esta denomina-se frequência natural de vibração.

*Stretching* - As vibrações de ligações similares unidas por um átomo comum, como (H-C-H), normalmente produzem bandas de absorção devido aos movimentos simétrico e assimétrico do mesmo tipo de vibração, com bandas bem próximas entre si. Nas vibrações de estiramento (*Stretching*) os átomos se movem na direção da ligação química. No estiramento simétrico os átomos de hidrogênio se afastam e se aproximam de distâncias iguais do átomo central de carbono, alterando a distância entre os átomos sem alterar o ângulo entre eles, não há variação do momento polar e a vibração é inativa para o infravermelho. No estiramento assimétrico um átomo de hidrogênio se aproxima e o outro se afasta do átomo de carbono, havendo variação do momento polar. A figura 11 ilustra os dois tipos de estiramento (simétrico e assimétrico) <sup>[22]</sup>.

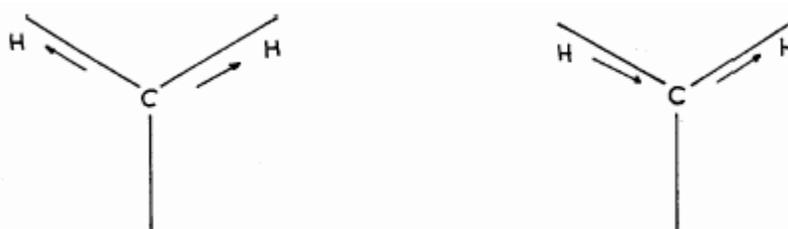


Figura 11 - Estiramento simétrico e estiramento assimétrico

Existem ainda as vibrações de flexão ou deformação que causam oscilações nos átomos, no grupo como um todo e perpendicular a sua ligação química, classificadas como *bending* e *rocking*.

*Bending* - deformação no plano, os átomos conectados ao átomo central se aproximam e se afastam entre si com alteração do ângulo de valência simétrico ao plano, conforme figura 12.

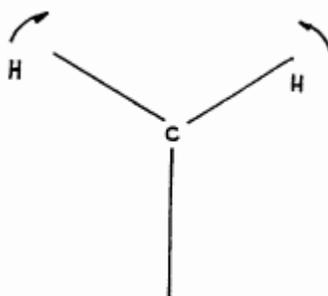


Figura 12 - Vibração de deformação no plano

*Rocking* - flexão no plano, a unidade estrutural oscila de um lado para outro no plano de simetria da molécula. A figura 13 ilustra a vibração *rocking*.

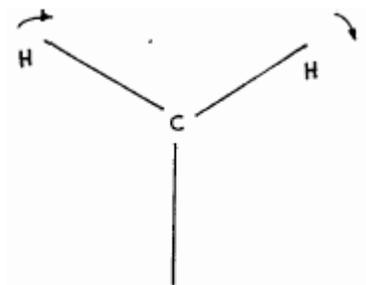


Figura 13 - Vibração da flexão no plano

Esta técnica tem se tornado cada vez mais importante e útil na análise qualitativa e quantitativa de materiais, e sua utilização tem se estendido para varias medidas de parâmetros tais como medidas de espessuras, refletividade e índice refrativo [22]. Por essa razão ela encontra uma extensa variedade de utilização em laboratórios analíticos industriais e laboratórios de pesquisa de todos os tipos, no fornecimento de informações úteis, na determinação da estrutura de compostos [22].

A análise no infravermelho pode ser usada para qualquer amostra, contanto que o material seja um composto ou contenha compostos e não elementos puros.

### 3.1.1. Resultados da Análise FTIR de nitreto-ECR

Esta técnica de análise foi utilizada para obter informações sobre as ligações químicas existentes nos filmes depositados. Através destas análises pode-se observar a existência de contaminações ou as possíveis incorporações de hidrogênio para os filmes de nitreto de silício.

Na figura 14 mostramos um espectro típico obtido nas análises FTIR das amostras de filmes depositados em ECR. Os filmes utilizados para obter o espectro da figura 14 foram obtidos com os seguintes parâmetros:  $N_2 = 5\text{sccm}$ , pressão = 3.5 mTorr, silana/argônio = 200sccm, temperatura = 20 °C, potência do ECR = 1000W e potência de RF = 8W. Foram utilizadas três amostras.

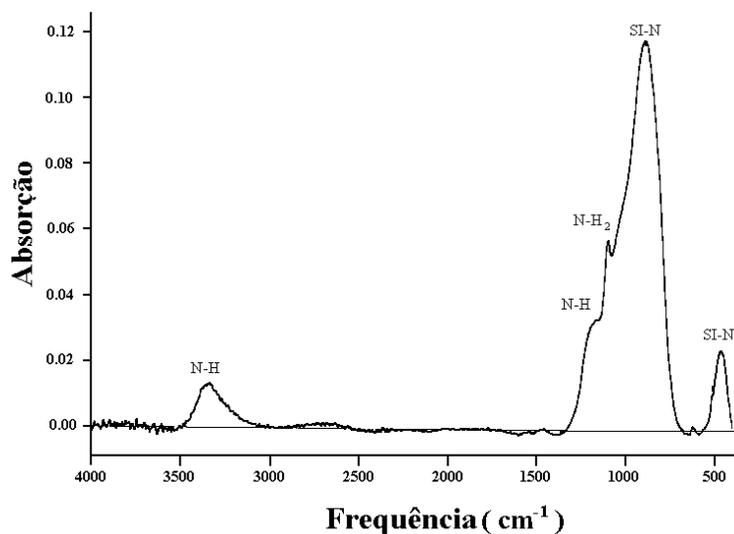


Figura 14 - Espectro FTIR do nitreto de silício – ECR <sup>[18]</sup>

Observa-se neste espectro os picos de absorção entre 850-920  $\text{cm}^{-1}$  (modo de vibração *stretching*) e em 470  $\text{cm}^{-1}$  (modo de vibração *wagging*), devidos às ligações Si-N. Nota-se ainda a presença de absorções entre 1100-1170  $\text{cm}^{-1}$  e entre 3340-3350  $\text{cm}^{-1}$  que estão relacionadas com os modos de vibração *bending* das ligações N-H e N-H<sub>2</sub>, e com o modo de vibração *stretching* da ligação N-H, respectivamente.

Estes resultados observados indicam que os filmes de nitreto de silício depositados por essa técnica, apresentam uma grande concentração de Si-N e são filmes menos tensionados em vista dos picos de Si-N (modo *stretching*) ocorrerem em torno de 850  $\text{cm}^{-1}$ . Quanto menor o número de onda de absorção da ligação química, menor é a energia de vibração da molécula e menor é a sua tensão, apresentando portanto filmes menos tensionados e porosos (baixa concentração de H), que apresentam maior resistência à corrosão e formam estruturas suspensas menos quebradiças. Portanto, os filmes de nitreto de silício depositado pelo ECR apresentaram ser de boa qualidade, sem nenhuma contaminação e baixos índices de incorporação de hidrogênio.

Os espectros obtidos para os filmes de nitreto depositados em outras condições (variando N<sub>2</sub>) apresentaram picos nas mesmas posições, somente com pequenas alterações nas intensidades dos picos.

### 3.1.2. Resultado da Análise FTIR de nitreto-RT/PCVD

As análises FTIR também foram bastante úteis na determinação de contaminantes e de incorporação de hidrogênio nos filmes de nitreto obtido por RT/PCVD.

Foram analisados filmes depositados com fluxo de silana/argônio constante de 600sccm, e pressão de 1.51 Torr. O fluxo de nitrogênio foi variado, sendo utilizados os fluxos de 6, 12, 24 e 48 sccm. Na figura 15, apresentamos o resultado típico de uma medida de FTIR realizada nas amostras obtidas.

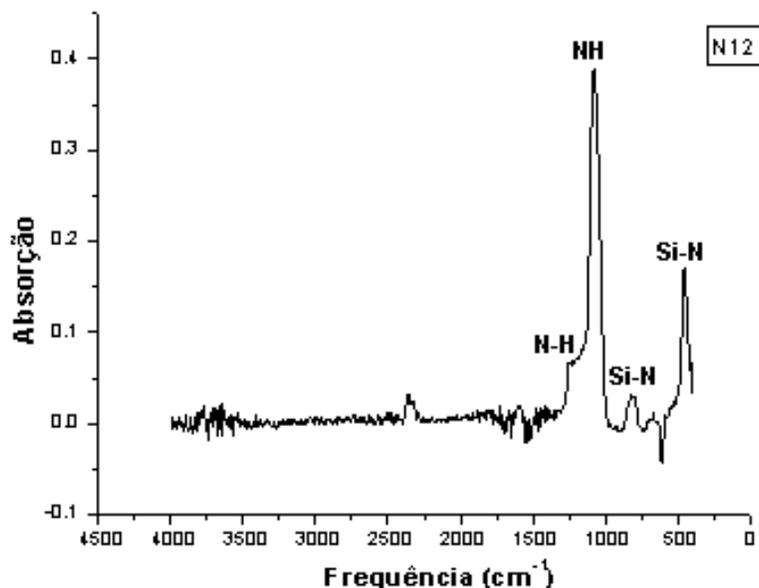


Figura 15 - Espectros FTIR de filmes de nitreto de silício RT/PCVD

O espectro da figura 15, é referente a amostra depositada com fluxo de nitrogênio de 12 sccm. Podemos observar deste espectro os picos  $470\text{ cm}^{-1}$  (modo *wagging*) e  $850\text{ cm}^{-1}$  (modo *stretching*) correspondentes as ligações Si-N,  $650\text{ cm}^{-1}$  correspondente as ligações de Si-Si e  $1170\text{ cm}^{-1}$  (modo *bending*) correspondente as ligações N-H. Estes resultados indicam que o filme obtido contém uma incorporação bastante alta de hidrogênio (pico em  $1170\text{ cm}^{-1}$ ), tornando o filme de nitreto poroso. De forma análoga aos filmes obtidos por ECR as amostras de filmes obtidos por RT/PCVVD nas demais condições exibiram espectros semelhantes diferenciando ligeiramente somente nas suas intensidades.

## 3.2. Elipsometria

### 3.2.1. Introdução

Elipsômetro é um aparelho que mede a mudança no estado de polarização de um feixe refletido, por um sistema óptico. Sua importância está ligada ao fato que a partir dessa mudança, podem ser obtidas informações a respeito do sistema óptico <sup>[23]</sup>.

Um arranjo tradicional de medidas por elipsômetro é ilustrado na figura 16.

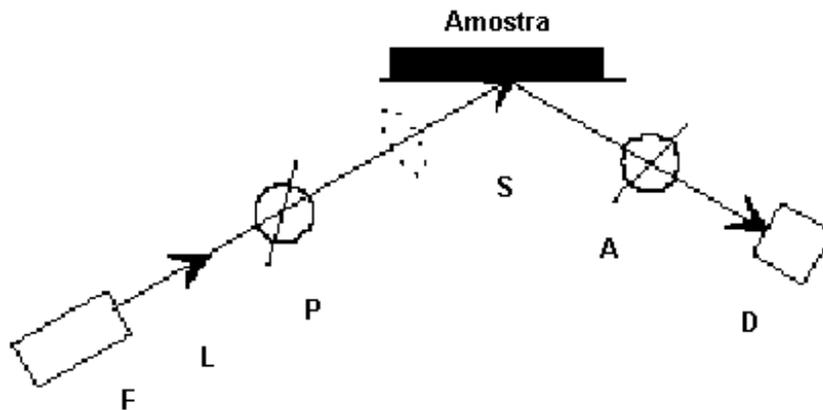


Figura 16 - Elipsômetro <sup>[23]</sup>

Um feixe de luz monocromático (L) é incidido em um polarizador (P), que produz luz de polarização conhecida e controlada. O feixe interage com o sistema óptico (S), que corresponde no caso a amostra que contém o filme, e tem o seu estado de polarização alterado. O feixe resultante é então medido por um segundo polarizador (A) e pelo fotodetector (D) <sup>[24]</sup>.

Esta técnica de análise foi bastante utilizada neste trabalho para se obter o índice de refração do filme (que indica a estequiometria do filme) e a espessura do filme depositado.

### 3.2.2. Resultados

Das medidas realizadas com o elipsômetro foram obtidos os resultados mostrados na tabela 2. As medidas foram feitas para nitretos preparados por ECR, RT/PCVD e para os dióxidos

térmico e depositado por ECR. A partir destes dados, podemos realizar comparações entre os filmes obtidos por diferentes técnicas, a fim de verificar as estequiometrias resultantes de cada filme.

#### Espessura e Índice de Refração dos Filmes

<b>Filme / Tempo de deposição</b>	<b>Espessura (Å) / Índice de refração</b>
Nitreto de Silício ECR/ 30 min	3500 / 1.90
Nitreto de Silício RT/RPCVD / 10 min	3300 / 1.91
Dióxido de Silício Térmico / 240 min	13000 / 1.46
Dióxido de Silício ECR / 80 min	13000 / 1.48

O índice de refração dos filmes é diretamente influenciado pelos parâmetros de processo. Para o ECR, a potência e a pressão de deposição são dois parâmetros que mais influenciam nas características do índice. Tanto a potência quanto a pressão, quando aumentados, possibilitam valores de índice de refração melhores, independentes de outros parâmetros de processo.

O dióxido de silício estequiométrico possui índice de refração de 1.465, valor este, apresentado pelo dióxido crescido termicamente. O dióxido depositado no ECR apresentou índice de refração de 1.48, indicando um filme rico em Si <sup>[25]</sup>, devida a incorporação de hidrogênio, provenientes da decomposição da silana.

Filmes de nitreto de silício estequiométrico apresentam índice de refração 2.0. Segundo a tabela 2, os filmes depositados por ECR e RT/RPCVD apresentam índices de 1.9 e 1.91, respectivamente. Os índices obtidos pelos nitretos ficaram assim abaixo de 2.0 indicando filmes ricos em nitrogênio. Quanto mais rico for o filme em termos de silício, maior é o índice de refração. Esses índices de refração mostram que os filmes obtidos usando as técnicas ECR e RT/RPCVD são de qualidades adequadas para a aplicação desejada, ou seja, para a construção de microestruturas. Se o índice de refração fosse da ordem de 2.0, indicando um filme estequiométrico, teríamos um filme com alto estresse que fatalmente poder-se-ia quebrar na construção de microestruturas <sup>[5]</sup>. Se os valores dos índices fossem menores que os medidos, teríamos a indicação de filmes muito porosos, que não resistiriam a corrosão em hidróxido de potássio.

### **3.3. Microscopia Ótica**

#### **3.3.1. Introdução**

O microscópio óptico, apesar de ser uma das mais antigas técnicas, representa uma grande ajuda na verificação de micro-estruturas e defeitos dos filmes depositados, já que a visão humana tem suas limitações.

O microscópio vem de duas palavras gregas: "pequeno" e "observar". Não se sabe exatamente quem o inventou. Dizem que o microscópio foi inventado por Zacarias Janssen, óptico holandês; é certo porém que ele presenteou o arquiduque da Áustria com um microscópio, em 1590 [26].

Depois deste, muitos outros modelos foram aperfeiçoados para as mais variadas aplicações, que vão desde a biologia até, mais recentemente, a microeletrônica e a astronomia (em observação minuciosa de fotos tiradas com telescópios potentes). O avanço atual da eletrônica e de engenharia tem possibilitado a produção de instrumentos ópticos de grande precisão e comodidade.

As dimensões geométricas de estruturas implementadas em processos de microeletrônica estão diretamente ligadas ao desempenho do circuito integrado. Assim, no controle da fabricação de circuitos integrados, dispositivos microeletrônicos e dispositivos micro-mecânicos, é necessário verificar e medir a geometria das estruturas construídas na superfície dos substratos. Devido à alta integração, esse controle torna-se impossível de ser feito a olho nu ou mesmo com uma lupa simples [26].

Assim, o microscópio é necessário para verificar e medir as estruturas que são produzidas na superfície das lâminas e que constituem os dispositivos.

Com os recursos das ferramentas de CAD os fabricantes de microscópios são capazes de projetar sistemas de lentes que têm ampliações ou resoluções que atingem o limite do comprimento de onda da luz. Além do mais, maiores esforços têm sido feitos com relação ao aprimoramento das características de estabilidade.

A utilização do microscópio óptico não se restringe apenas a análise de características dos circuitos integrados, sendo também utilizado para análise de partículas encontradas em circuitos, e ainda freqüentemente usados para analisar e medir o tamanho, o tipo e a densidade de defeitos em circuitos semicondutores, em microestruturas construídas e em filmes depositados [27].

O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular, também formada por lentes convergentes, funciona como uma lupa, que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou pela objetiva. A objetiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco, constituindo a coluna do microscópio e que possui a capacidade de se aproximar ou afastar da amostra para que se tenha a focalização perfeita [26].

A capacidade de aumento do microscópio é resultado do produto da ampliação linear da objetiva pela potência da ocular; seu valor será elevado quando as distâncias focais da objetiva e ocular forem pequenas.

### 3.3.2. Resultados

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para que fossem observados os defeitos dos filmes, ou seja, os pontos de falha que ocorrem na deposição ou no crescimento dos filmes. Como nos filmes submetidos à corrosão os defeitos dos filmes podem ser vistos com maior clareza do que nos filmes não corroídos, optamos por analisar os filmes já corroídos.

As fotos da figura 18 mostram uma parte da superfície dos filmes depositados sobre lâminas de silício, e representam o que ocorreu em toda a superfície das lâminas após a corrosão em KOH. Os filmes de nitreto de silício RT/PCVD foram preparados nas condições de  $N_2$ : 12sccm,  $SiH_4$ : 600sccm, p: 1.51Torr, temp.: 300°C, tempo: 5min, e o filme de nitreto de silício ECR com argônio: 20sccm, silana/argônio: 200sccm, temp.: 20°C, pot. ECR: 1000W, pot. RF = 8W,  $N_2$ : 5sccm e p.: 3.5 mTorr. Estas fotos foram obtidas através de microscópio óptico, com aumento de 1000 vezes.

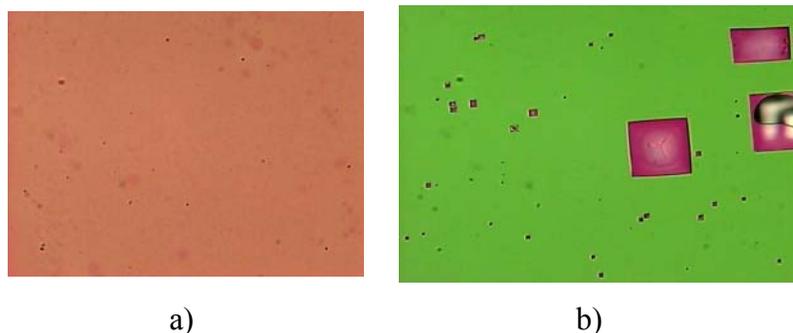


Figura 17 - Nitreto de Silício RT/PCVD e ECR

As fotos da figura 17, mostram que ambos os filmes apresentam defeitos, visualizados nas fotos como pequenos pontos escuros. A amostra obtida com a técnica ECR exhibe uma elevada quantidade de defeitos (fig. 17 b) se comparada com a obtida com RT/PCVD. Os defeitos observados nos filmes de nitreto de RT/PCVD (fig. 17 a) não são de proporções que venham a afetar as estruturas micro-mecânicas. Enquanto isso, os do nitreto obtidos no ECR não são adequados para a construção das estruturas por apresentar defeitos que podem danificar essas estruturas. O quadrado maior observado no filme de nitreto ECR acontece devido ao defeito pontual presente na camada depositada, onde o KOH corroeu o silício que esta por baixo do filme. A cor verde ilustra partes onde o filme de nitreto está depositado sobre o silício e as partes em rosa ilustram o filme suspenso sobre o silício corroído. Na foto do nitreto depositado no ECR, pode-se observar que no quadrado mais a direita, onde o filme suspenso foi quebrado propositalmente com o auxílio de um pinça, pode-se verificar o buraco que foi corroído no silício. Os defeitos verificados em nitretos de ECR, podem provavelmente ter sido causados devido a pressão inadequada utilizada no processo, pois quando se aumenta a pressão na câmara, tem-se uma maior concentração de espécies reativas no interior da câmara e com isto um aumento na quantidade de reação homogênea (reações ocorridas na fase gasosa), fazendo com que ocorra uma diminuição na taxa de deposição e um aumento da incorporação de partículas (hidrogênio) ou defeitos no filme. Este fato tem sido notado por alguns pesquisadores <sup>[9]</sup> que com o aumento da pressão se verifica um aumento na quantidade de defeitos no filme depositado.

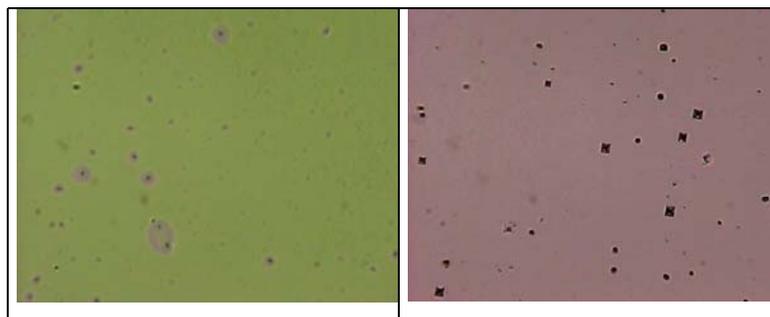


Figura 18 - Dióxidos de Silício Térmico e do ECR

A figura 18 apresenta fotos da superfície dos filmes de dióxido de silício térmico e depositado pelo ECR, respectivamente, após a realização da corrosão em KOH. O dióxido térmico foi obtido utilizando-se os seguintes parâmetros: tempo: 240 min, O<sub>2</sub>: 1 slm, vapor d'água; 63~65 gotas/min. O do ECR foi depositado com os seguintes parâmetros: Ar=20sccm, silana/argônio=200sccm, temperatura: 25°C, pot. ECR=750W, pot RF=3W, O<sub>2</sub>=20sccm e pressão=8.5 mTorr. Em ambas as amostras podem ser observados defeitos, sendo que para os filmes

obtidos no ECR os defeitos são maiores tanto em termos de quantidade quanto em seus tamanhos, do que os defeitos do dióxido térmico. Comparando o nitreto e o dióxido crescido no ECR, podemos observar que os defeitos do nitreto apresentam dimensões variadas, enquanto que no dióxido os defeitos são de tamanhos aproximadamente iguais.

As figuras 17 e 18 permitem avaliar qual dos materiais analisados é o mais apropriado para a utilização na construção de estruturas micromecânicas. Para a construção de microestruturas, é desejável que os filmes apresentem menor número de defeitos, pois os defeitos podem danificar as estruturas. Neste sentido, os filmes de nitreto depositados no RT/PCVD são mais adequados para essa aplicação se comparado com o nitreto do ECR, pois o tamanho e o número de defeitos é muito menor. Para os dióxidos, o crescido termicamente é melhor do que o do ECR, pelo mesmo motivo apresentado para os nitretos. Comparando-se os filmes de nitreto e dióxido quanto ao número e tamanho dos defeitos, podemos classifica-los na seguinte ordem de qualidade: nitreto RT/PCVD, dióxido térmico, dióxido do ECR e nitreto do ECR.

Com relação a estes resultados, no entanto, como as amostras analisadas foram obtidas somente numa determinada condição experimental particular, requer ainda de estudos mais detalhados em função da variação dos diversos parâmetros experimentais, o que não foi efetuado neste trabalho, pelo fato do equipamento de ECR encontrar-se fora de operação ao longo deste trabalho.

### **3.4. Perfilometria**

#### **3.4.1. Introdução**

Na fabricação de um circuito integrado a perfilometria é usada para medir a profundidade e as dimensões das estruturas como por exemplo, as da abertura de uma janela no nitreto de silício. Um outro parâmetro de interesse é a espessura de filmes finos que é determinado a partir das medidas de degraus formados entre o filme e o substrato. Os instrumentos que existem atualmente para realizar estas medidas são o microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura (SEM), microscópio de força atômica (AFM) e o perfilometro de ponteira.

Para a análise dos dados, deve-se levar em consideração a influência do instrumento e do ambiente sobre as medidas, conceitos estes, que serão apresentados a seguir.

O perfilômetro é constituído basicamente de uma ponteira de diamante acoplada diretamente a um transformador diferencial variável linear (LVDT). A figura 19 ilustra o esquema do diagrama elétrico de uma ponteira e do transformador diferencial variável linear. A excitação do primário é normalmente uma tensão senoidal com a amplitude de 3 a 15 (Vrms) e a frequência de 60 (Hz) à 20K(Hz) [28].

Os enrolamentos do secundário são idênticos e a tensão induzida tem a mesma frequência da tensão de excitação, entretanto, a amplitude varia com a posição do núcleo de ferro. Quando os secundários são conectados em série, existe uma posição nula na qual a tensão de saída ( $e_0$ ) é igual a zero.

O movimento do núcleo causa um aumento na indutância mútua para um enrolamento e uma diminuição na indutância mútua para o outro, sendo assim, a tensão  $e_0$  torna-se uma função linear da posição do núcleo, para um intervalo considerável em relação a posição nula [29].

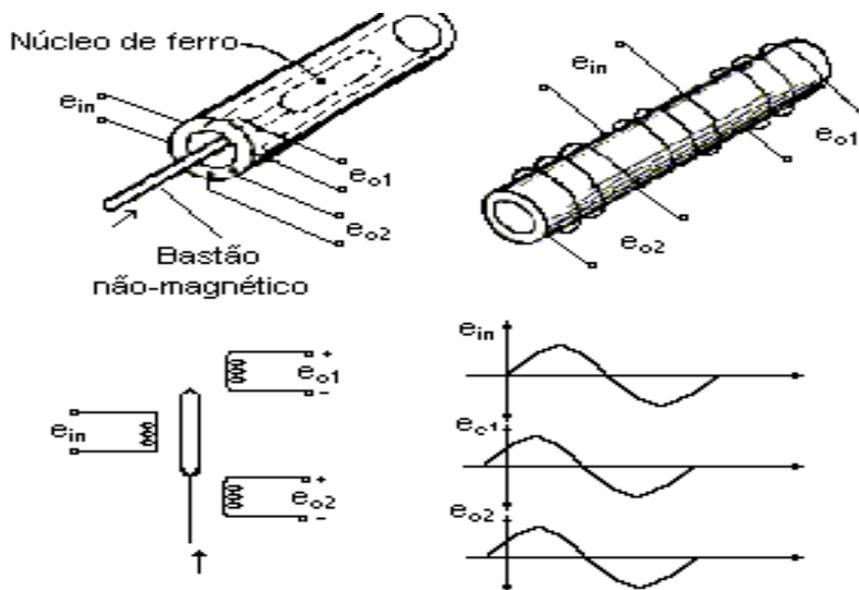


Figura 19 - Esquema e o diagrama elétrico de um LVDT [28]

A ponteira está acoplada diretamente no núcleo do LVDT, e este conjunto é fixo, conforme mostrado na figura 19. O princípio básico para a realização de uma medida é o seguinte: a ponteira se move na horizontal sobre a superfície de um substrato, podendo a mesma deslocar na vertical, em resposta as características da superfície. Esse deslocamento na vertical é monitorado pelo LVDT e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo. O LVDT é um dispositivo eletromecânico que produz um sinal elétrico na saída,

proporcional ao deslocamento do núcleo (figura 19). Esse dispositivo eletromecânico consiste de um enrolamento no primário e dois enrolamentos idênticos no secundário, espaçados simetricamente sobre um cilindro [28].

### 3.4.2. Resultados

Os resultados obtidos pelas medidas de perfilometria foram muitos importantes durante a realização do trabalho, pois, além de fornecer as espessuras dos filmes depositados, foi útil ainda para caracterizar as taxas de deposição do RT/PCVD, para os diferentes parâmetros do processo.

Para realizar estas medições, as lâminas passaram pelo processo de litografia, conforme descritos no capítulo 4, diferindo na máscara que foi utilizada. A máscara utilizada (figura 20) contém linhas de 50 $\mu$ m, espaçadas de 50 $\mu$ m uma das outras.

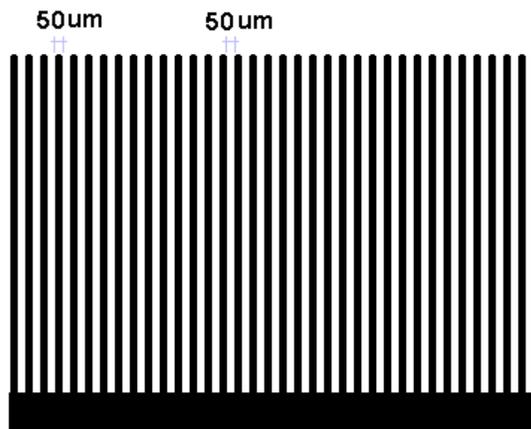


Figura 20 - Máscara com linhas para perfilometria

Utilizando a máscara ilustrada na figura 20, temos que a parte clara é onde o filme será retirado na corrosão com Buffer de HF e a parte escura onde o filme depositado não é retirado na corrosão. A ponteira do perfilômetro passa por estes degraus, medindo assim a espessura do filme.

As espessuras obtidas nas medições com o perfilômetro são apresentados na tabela 3.

### Espessuras Medidas pelo perfilômetro

Filme	Espessura
Nitreto de Silício ECR	3500 Å
Nitreto de Silício RT/PCVD	3000 Å
Óxido de Silício ECR	12000 Å
Óxido de Silício Térmico	13000 Å

Foram utilizadas 5 amostras de cada filme para se obter um valor médio de espessura dos filmes. Os filmes apresentados nesta tabela são os mesmos filmes que foram utilizados nos processos de corrosão, utilizando os parâmetros conforme descrito no capítulo 2 para cada filme.

As medidas com o perfilômetro foram realizadas a fim de obter as taxas de deposição do nitreto de silício pela técnica RT/PCVD. As amostras utilizadas foram depositadas variando-se a temperatura e o tempo do processo, mantendo-se constante o fluxo de silana/argônio e de nitrogênio em 600 sccm e 12 sccm, respectivamente.

Pode-se verificar na tabela 4 o aumento da espessura do filme depositado com relação ao tempo de processo, para duas temperaturas diferentes. As espessuras medidas estão em Å, e foram obtidas pela média de três lâminas depositadas separadamente utilizando parâmetros iguais.

### Taxa de Deposição dos Filmes no RP/RTCVD

Temperatura	Tempo de Processo				
	1 min	2,5 min	5 min	7,5 min	10 min
250 °C	650 Å	1390 Å	2240 Å	3360 Å	4210 Å
350 °C	580 Å	1390 Å	2355 Å	3430 Å	4280 Å

Para a faixa utilizada de variação não foi verificada uma influencia significativa da temperatura na taxa de deposição. Para as deposições realizadas a temperatura de 250 °C, para os tempos citados na tabela 4, as taxas de deposição foram de 650Å/min, 556Å/min, 448Å/min, 448Å/min e 421Å/min, respectivamente. Com a temperatura de 350 °C as taxas obtidas foram bastante próximas dos valores verificados com a deposição feita a 250 °C. Em função destes resultados, para obtenção das lâminas que foram utilizadas nos processos seguintes, foi utilizado um tempo de deposição de 7,5 minutos e temperatura de 250 °C. A escolha deste tempo se deve ao fato de que desejávamos filmes com espessuras na ordem de 3000Å e a temperatura, face a restrição do equipamento em operar a temperaturas altas devido aos seus componentes de vácuo.

Esta técnica permitiu também analisar os efeitos de um tratamento térmico ao filme de nitreto de silício, realizado com a finalidade de retirar parte do hidrogênio incorporado aos filmes. Este tratamento foi realizado utilizando-se um RTP (*rapid thermal processing*), onde as lâminas foram submetidas a uma temperatura de 900 °C por 30 segundos. A tabela 5 apresenta os resultados destas medidas.

Espessuras dos filmes após RTP

Temperatura	Tempo de Processo				
	1 min	2,5 min	5 min	7,5 min	10 min
250 °C	620 Å	1310 Å	2110 Å	3245 Å	3900 Å
350 °C	535 Å	1320 Å	2210 Å	3390 Å	3910 Å

Os resultados desta tabela mostram que o filme sofreu uma redução média de 6% se comparados com os filmes apresentados na tabela 4. Por exemplo, um filme obtido com o tempo de 5 minutos apresentou espessura de 2240 Å e após o RTP a espessura resultante para este filme foi de 2110Å. Essa redução causada pelo tratamento térmico se deve a liberação dos átomos de hidrogênio, melhorando assim a estequiometria do filme. Após o tratamento térmico, os filmes tornam-se mais apropriados para a aplicação desejada, pois eles ficam menos porosos e mais resistentes a corrosão, formando estruturas com qualidade superior. Todos os filmes de nitreto de silício que foram depositados pelo RT/RPCVD e utilizados na construção de microestruturas foram submetidos a esse tratamento térmico.

Utilizando as espessuras e respectivos tempos de deposição dos filmes de nitreto, obtidos a uma temperatura de 250°C e fluxos de silana / nitrogênio de 600sccm / 12sccm, foi construído o gráfico da figura 21, onde podemos analisar o comportamento da deposição em função do tempo para a técnica RT/RPCVD.

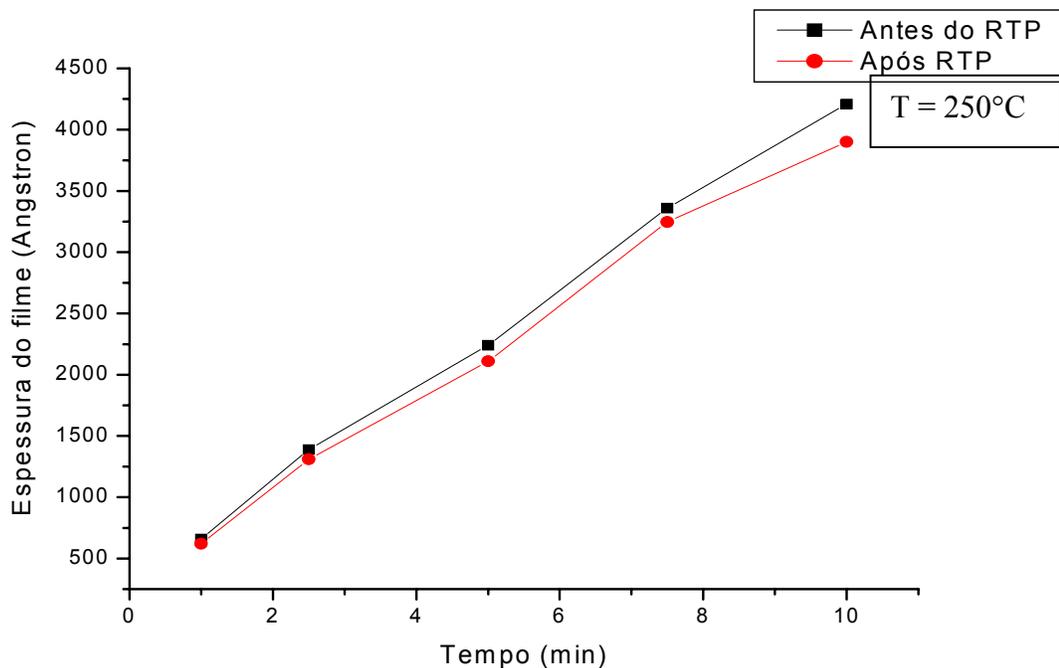


Figura 21 - Espessura x Tempo para deposições no RT/PCVD

Nota-se da figura 21 que a espessura do filme aumenta linearmente com o tempo de deposição e a diferença de espessura entre o filme recozido e não recozido aumenta com o tempo de deposição do filme.

Na figura 22, mostramos a curva de taxa de deposição em função do fluxo de  $N_2$  para a deposição dos filmes por ECR. As amostras utilizadas foram obtidas utilizando fluxos de argônio e da mistura silana/argônio de 20 sccm e 200 sccm respectivamente, temperatura de 20 °C, a potência do ECR = 1000 W, tempo de deposição de 30 minutos e potência do RF = 8 W. Os fluxos de nitrogênio utilizados foram 5, 10, 15 e 20 sccm e a pressão utilizada de 3.5 mTorr<sup>[18]</sup>.

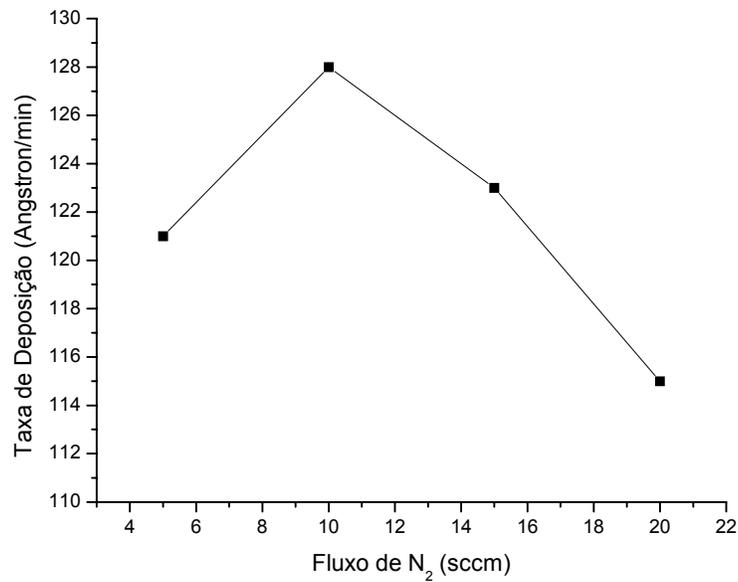


Figura 22 - Taxa de deposição x fluxo de N<sub>2</sub>

No caso do ECR, a taxa de deposição varia com a quantidade de nitrogênio utilizado no processo, aumentado até um certo valor de fluxo de N<sub>2</sub>, onde atinge seu ponto máximo, no caso da figura 22, este valor é de 10 sccm e diminui novamente com o aumento do fluxo de nitrogênio. Supõe-se que a taxa de deposição diminui com o aumento do fluxo de nitrogênio devido ao nitrogênio se ligar mais facilmente com o hidrogênio do que com o silício, consumindo assim o hidrogênio que estaria incorporado ao filme.

## Capítulo 4 - Corrosão do Filme em Buffer de HF

### 4.1. Aplicação do Fotorresiste

Neste item é mostrado o processo de aplicação do fotorresiste sobre a lâmina de silício. O fotorresiste, depois de fotogravado e revelado serve de proteção na corrosão do filme em Buffer de HF, para abertura de vias de corrosão. Essas vias de corrosão são as áreas da lâmina de silício que ficaram expostas para a posterior corrosão em hidróxido de potássio.

O fotorresiste utilizado foi o AZ1350, que apresenta uma viscosidade adequada ao processo realizado e resulta num espalhamento sobre a lâmina bastante uniforme. O equipamento utilizado para aplicação desse fotorresiste foi o *spinner*. Este equipamento possui um porta lâmina, onde a lâmina é fixada por meio de uma pressão negativa aplicada ao centro. Depois de fixada a lâmina, o fotorresiste é aplicado sobre ela e a seguir o *spinner* é acionado, rotacionando a lâmina para o espalhamento do fotorresiste.

A figura 23 ilustra o processo de aplicação do fotorresiste:

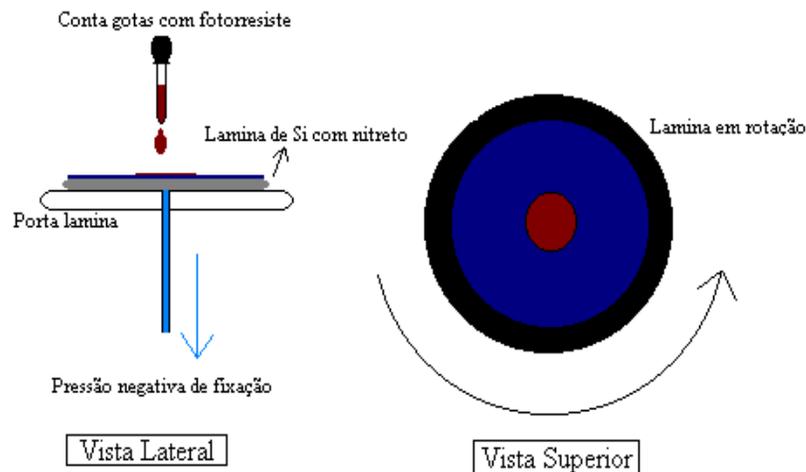


Figura 23 - Aplicação de fotorresiste

Neste processo de aplicação de fotorresiste temos como parâmetros de ajuste a velocidade e o tempo de rotação do *spinner*. A aplicação é realizada em altas rotações (1500 a 8000 rpm), dependendo da viscosidade do fotorresiste e da espessura desejada. Para o fotorresiste utilizado

neste trabalho o equipamento foi ajustado para 7000 rpm e 30 s (determinada pelo fabricante), que resulta numa espessura de 1.78  $\mu\text{m}$  de fotorresiste sobre o filme depositado. Este fotorresiste possui um índice de refração característico fornecido pelo fabricante de 1.64, o que facilita a obtenção da espessura com o auxílio de um interferômetro.

Antes da aplicação do fotorresiste as lâminas devem ser tratadas termicamente a uma temperatura de 110 °C por um tempo de 30 min, para que seja retirada toda a umidade da superfície da lâmina. Esta umidade dificulta a aderência do fotorresiste sobre o substrato razão pela qual esta aplicação ser realizada em ambiente controlado, onde a umidade deve estar entre 40 a 50%. As lâminas retiradas da estufa são resfriadas sobre um anteparo metálico, para só depois, ser colocadas no *spinner*.

Aplicado o fotorresiste, as lâminas são novamente levadas para a estufa por 30 min a 110° C. Este procedimento é realizado para efetuar a cura do fotorresiste, ou seja, retirar toda a umidade e parte dos solventes do mesmo, fazer com que a aderência fique boa e o fotorresiste fique com uma consistência adequada para os processo seguintes. Esta é uma etapa delicada, pois se tivermos uma temperatura acima de 120 °C ou tempos maiores, o fotorresiste irá endurecer de uma forma tal que impossibilitará a revelação do mesmo com o revelador, e dificultará a sua retirada com acetona, que é o solvente básico, ou mesmo com outros procedimentos de remoção (ex: plasma barril), ou ainda, tempos menores e temperaturas menores podem causar problemas na adesão ou problemas na revelação. Este procedimento é conhecido com *pré-bake* ou *soft-bake*. Toda esta etapa foi realizada em sala limpa especial, onde temos luz amarela, com umidade e temperatura controladas.

Para que a aplicação do fotorresiste seja bem sucedida o seu procedimento deve obedecer aos seguintes parâmetros:

- Umidade relativa do ar (40 ~ 50%)
- Temperatura do ambiente ( $\cong$  23 °C).

Nos processos realizados com parâmetros diferentes aos acima citados, podem ocorrer como uma de suas conseqüências o descolamento do fotorresiste no momento da corrosão em Buffer de HF.

## 4.2. Fotogravação

Depois de aplicado e curado o fotorresiste a etapa seguinte consiste na fotogravação propriamente dita. A fotolitografia baseia-se na transferência de padrões gravados em uma máscara para um filme depositado sobre um substrato [5].

Este processo foi realizado no CCS, utilizando-se um sistema conhecido como fotoalinhadora. Este equipamento é baseado em uma lâmpada de mercúrio que emite uma radiação entre 325 a 450 nm e fornece uma energia entre 20 e 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Deve-se ter o cuidado de verificar a passagem de nitrogênio que é o responsável pelo resfriamento da lâmpada, sem o qual a lâmpada pode explodir devido ao seu aquecimento excessivo.

A máscara que contém as estruturas é fixada no equipamento. Esta máscara é colocada sobre um anteparo especial que contém uma ranhura circular que fica sob a máscara, que é então fixada por uma pressão negativa aplicada nesta ranhura. A seguir deve-se colocar a lâmina com o fotorresiste sobre o porta amostra e depois esse porta amostra é elevado por uma alavanca, até que haja uma condição de quase contato entre a lâmina e a máscara. Este contato deve ser bastante suave para que não ocorra a adesão do fotorresiste na máscara. Depois a fotoalinhadora é ativada e inicia-se a emissão de luz.

O princípio de funcionamento básico da fotoalinhadora pode ser compreendido pela figura 24, que ilustra o processo de fotogravação. A parte do fotorresiste não protegida pela máscara é exposta à radiação da lâmpada de mercúrio, deixando esta parte sensibilizada, possibilitando que esta seja retirada num processo de revelação. A proteção do fotorresiste é feita pela parte escura da máscara que impede que a luz sensibilize o fotorresiste que não é retirado na revelação e que forma as estruturas fabricadas.

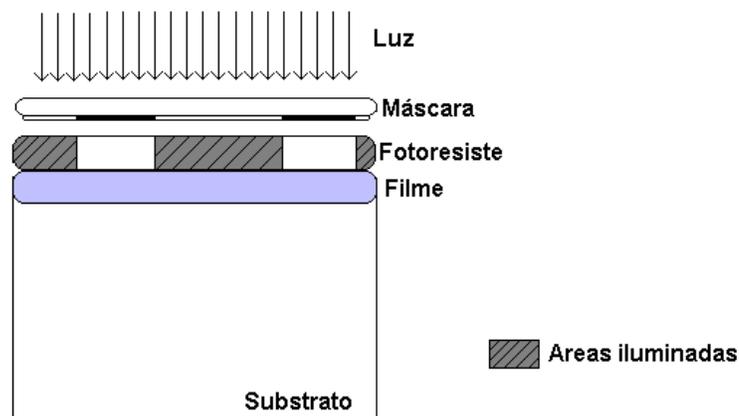


Figura 24 - Fotogravação

Por se tratar de um fotorresiste positivo, a parte iluminada é a parte que será removida na revelação. Os únicos parâmetros desse processo que devem ser ajustados na fotoalinhadora são:

- O tempo de exposição e
- O modo de operação da fonte.

Para a espessura de fotorresiste que foi utilizado neste trabalho, o tempo de exposição foi ajustado para 24s. O modo de operação da fonte deve ser no modo CP, que fornece uma radiação constante. As lâminas são fotogravadas individualmente e posteriormente reveladas conforme descrito no item seguinte.

### **4.3. Revelação do Fotorresiste**

Nesta etapa do processo as vias são abertas no fotorresiste antes da corrosão do filme em Buffer de HF. A parte inicial desta etapa consiste na preparação da solução reveladora. Esta solução é preparada utilizando-se o revelador MIF – 312 e água, numa proporção de um para um. Neste processo foram utilizados 30ml de revelador e 30ml de água, colocados num recipiente de vidro onde as lâminas serão individualmente reveladas. Devido a saturação da solução, devem ser processadas poucas lâminas (4 lâminas no máximo), devendo-se substituir a solução.

As lâminas são colocadas no revelador com o auxílio de uma pinça e o tempo em que a lâmina deve permanecer dentro do revelador, medido por meio de um cronômetro. A pinça serve também para agitar a solução, para que o fotorresiste se dilua mais uniformemente.

Para processar as nossas amostras, inicialmente foi determinado o tempo base necessário para a revelação do resiste aplicado. Uma lâmina foi colocada no revelador e o resultado da revelação verificado num microscópio óptico. Após a revelação de 30s, a lâmina foi retirada e levada ao microscópio para se observar se a revelação havia sido concluída. Se verificar que ainda havia fotorresiste a ser retirado a lâmina era retornada novamente para a solução de revelação. Este processo foi repetido para cada 10s, até que todo o fotorresiste fosse removido. Com este procedimento, obteve-se como tempo base para revelação do fotorresiste utilizado na lâmina de 1 min e 10s, tempo este utilizado para a revelação de todas as demais lâminas utilizadas neste trabalho. A figura 25 ilustra esta etapa de revelação. Na figura 25-A temos a ilustração da amostra

com o fotorresiste já fotogravado e na figura 25-B temos a ilustração da amostra já revelada, onde a parte de fotorresiste sensibilizada na fotogração foi retirada.

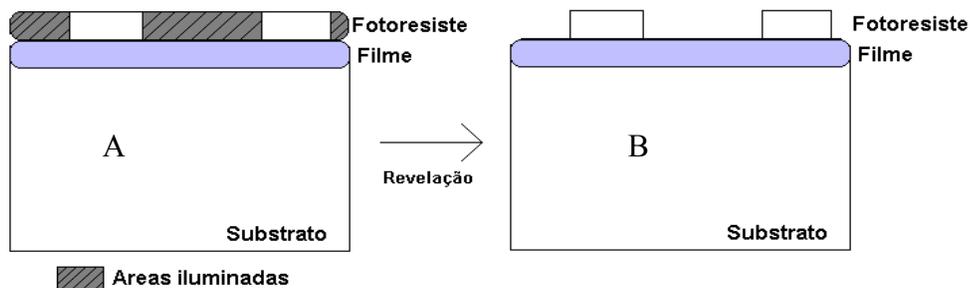


Figura 25 - Etapa de Revelação do fotorresiste

#### **4.4. Corrosão em Buffer de HF (Solução Tampão)**

##### **4.4.1. Abertura de Vias**

Esta etapa tem como objetivo a abertura das vias, ou seja, retirar as partes do nitreto de silício ou do dióxido de silício não protegidas pelo fotorresiste. Esta corrosão é realizada utilizando-se Buffer de HF que ataca o nitreto e o óxido, mas não ataca o fotorresiste nem o silício.

As lâminas foram inicialmente colocadas em uma estufa para realizar o processo chamado pós *bake* ou *hard bake*, que tem por finalidade retirar toda a umidade e todo solvente do fotorresiste, para aumentar a resistência do fotorresiste à corrosão. Este processo foi realizado numa estufa aquecida a 110° C e por 30 min.

O Buffer de HF foi colocado num recipiente plástico e as lâminas mergulhadas nesta solução com o auxílio de um pinça. Foi utilizada uma lâmina teste para a obtenção do tempo base de corrosão. Neste processo o acompanhamento feito foi visual, usando a propriedade de afinidade desses materiais com o HF (água). O silício é hidrofóbico e o nitreto hidrofílico, ou seja, o HF “molha” o nitreto e não “molha” o silício. A remoção total do nitreto pode ser identificada quando o produto não se molha mais a lâmina, significando que se encontra na superfície de silício. A figura 26 ilustra este procedimento de inspeção visual. A lâmina foi retirada do Buffer de HF de 10 em 10

segundos até que tivéssemos o aspecto seco sobre as estruturas fotografadas. O tempo base obtido nesta etapa foi utilizado para corrosão de todas as outras lâminas.

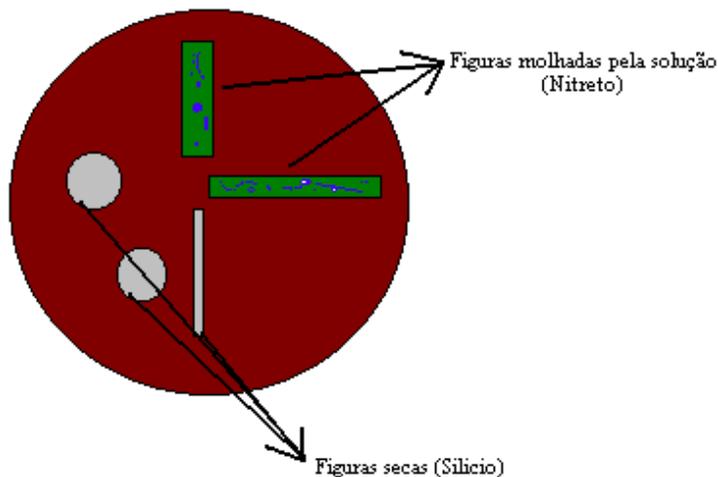


Figura 26 - Análise Visual da Corrosão em Buffer de HF

Na figura 26, nas janelas onde o nitreto não foi totalmente corroído mostram que elas ficam molhadas pela solução (simbolizada pelas gotas azuis) e as que não tem mais o nitreto de silício, ficam secas. Para averiguar que o nitreto foi totalmente removido foi feita a observação também em microscópio óptico, pois a superfície do silício mesmo aparentemente seca pode conter ainda ilhas não removidas de nitreto de silício. Depois de abertas as vias, as lâminas foram lavadas imediatamente em água corrente deionizada para se retirar o HF e encerrar a corrosão. Se a lâmina não for retirada da solução no tempo correto, o Buffer de HF irá corroer o nitreto que está entre o fotorresiste e o silício, deformando assim as estruturas que foram gravadas na lâmina.

A figura 27 ilustra o problema da utilização de tempos excessivos na corrosão do filme.

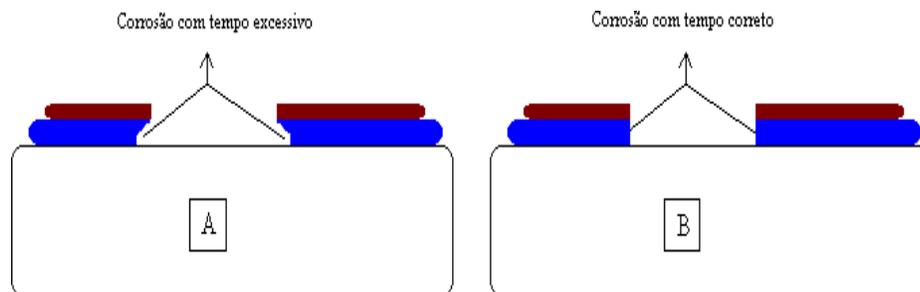


Figura 27 - Corrosão do nitreto de silício

Quando o tempo de corrosão é excessivo verifica-se a corrosão lateral abaixo do fotorresiste (figura 27-A) e quando o tempo utilizado é adequado esta corrosão se processa alinhada com o fotorresiste (figura 27-B).

A figura 28-A ilustra a lâmina antes da corrosão e a figura 28-B o final do processo onde o nitreto já foi corroído e as lâminas prontas para serem corroídas em hidróxido de potássio.

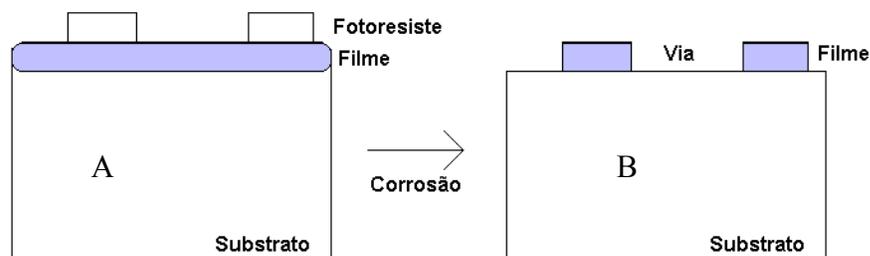


Figura 28 - Corrosão em Buffer de HF

#### 4.4.2. Determinação da Taxa de Corrosão em Buffer de HF

As medições das taxas de corrosão são bastante simples de ser realizadas, não necessitando de nenhum equipamento especial para a sua medida. Elas podem ser determinadas por exemplo, a partir das medidas do tempo necessário para corroer os filmes depositados a fim de efetuar a abertura de vias, ou seja, criar regiões do substrato que serão expostas a corrosão na solução de hidróxido de potássio.

As taxas de corrosão são obtidas dividindo-se as espessuras dos filmes, obtidas por perfilometria, pelo tempo que esses filmes ficaram submetidos à corrosão. As taxas obtidas na corrosão dos nossos filmes de óxido e nitreto em Buffer de HF são apresentadas na tabela 6.

Corrosão em Buffer de HF

Filme	Taxa (Å / min)
Óxido térmico	1625
Óxido ECR	4333
Nitreto de Silício ECR	235
Nitreto de Silício RT/PCVD	1100

As taxas mostradas na tabela 6 representam as taxas médias obtidas em corrosões realizadas em 5 amostras de cada tipo de filme. A diferença observada nas taxas de corrosão para os dois tipos de nitreto (ECR e RT/RPCVD) pode ser atribuída a incorporação de hidrogênio no filme, sendo esta incorporação maior nos filmes depositados por RT/RPCVD, tornando o filme mais poroso, conseqüentemente aumento na taxa de corrosão. Como esses filmes de nitreto são partes obtidas de uma mesma amostra das analisadas em FTIR, esse resultado observado na corrosão reforça os resultados obtidos pelas análises de FTIR, a respeito da elevada incorporação de hidrogênio em nitretos RT/RPCVD.

Com base nestes dados, as demais corrosões dos filmes utilizados neste trabalho foram efetuadas sem recorrer as inspeções de tempos em tempos, procurando com isso, facilitar sensivelmente o andamento do processo.

## Capítulo 5 - Corrosão Úmida do Silício em KOH

Neste capítulo são apresentados os processos utilizados de corrosão do silício em KOH, para a formação das estruturas finais, envolvendo a técnica utilizada, descrição básica da cristalografia do silício, estudo e medição das taxas de corrosão do silício em solução de KOH, simulação da corrosão anisotrópica em KOH, a confecção da máscara e obtenção das microestruturas.

### 5.1. Técnica Utilizada

Antes de levar as lâminas à corrosão, estas passaram por um processo de limpeza, onde foram utilizados três produtos químicos: tricloroetileno, acetona e isopropanol. Essa limpeza, conhecida como limpeza orgânica, tem por finalidade retirar qualquer sujeira que estiver sobre a lâmina, principalmente gordura. Ao final desta limpeza, as lâminas são lavadas em água D.I. 18 MΩ e secas com jato de nitrogênio.

Cada solução foi colocada em um béquer, em quantidade suficiente para cobrir completamente as lâminas, e depois colocados sobre um *hot plate* pré-aquecido a 80° C. A limpeza foi realizada com as soluções a uma temperatura de 70°C colocando-se as amostras por um tempo de 10 min em cada solução.

Uma vez realizada a limpeza das lâminas elas estão preparadas para a etapa de corrosão, que é uma das mais complexas e importantes para todo o trabalho.

Inicialmente deve-se preparar as soluções, com as diversas concentrações desejadas, onde as lentilhas de hidróxido de potássio são pesadas e misturadas em água D.I. 18 MΩ para se obter uma proporção adequada. Para isso é necessário primeiramente conhecer a quantidade de lentilhas a ser utilizada na sua preparação, o que é feito a partir da determinação da sua massa molar, conforme descrito abaixo:

a) determinação da massa molar do KOH:

$$C(mol) = \frac{n_{KOH}}{V(l)} \Rightarrow \text{massa molares} \left\{ \begin{array}{l} K = 39,1 \\ O = 16,0 \\ H = 1,0 \end{array} \right\} \text{MMKOH} = 56,1 \text{ g/mol}$$

b) Determinação da quantidade de KOH:

Conhecendo-se a massa molar do KOH (item a) podemos obter a quantidade, em gramas, de lentilhas de KOH que devem ser dissolvidas em um litro de água, utilizando-se as equações abaixo (exemplo para 3M):

$$3 \text{ mol/l} = \frac{n_{\text{KOH}}}{1\text{l}} \Rightarrow n_{\text{KOH}} = 3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{MM_{\text{KOH}}} \Rightarrow 3 \text{ mol} = \frac{m_{\text{KOH}}}{56,1 \text{ g/mol}} \Rightarrow m_{\text{KOH}} = 0,3 \times 56,1 \text{ g}$$

$$m_{\text{KOH}} = 16,83 \text{ g}$$

Depois de preparadas as soluções, as corrosões foram efetuadas numa montagem experimental conforme ilustrada esquematicamente na figura 29.

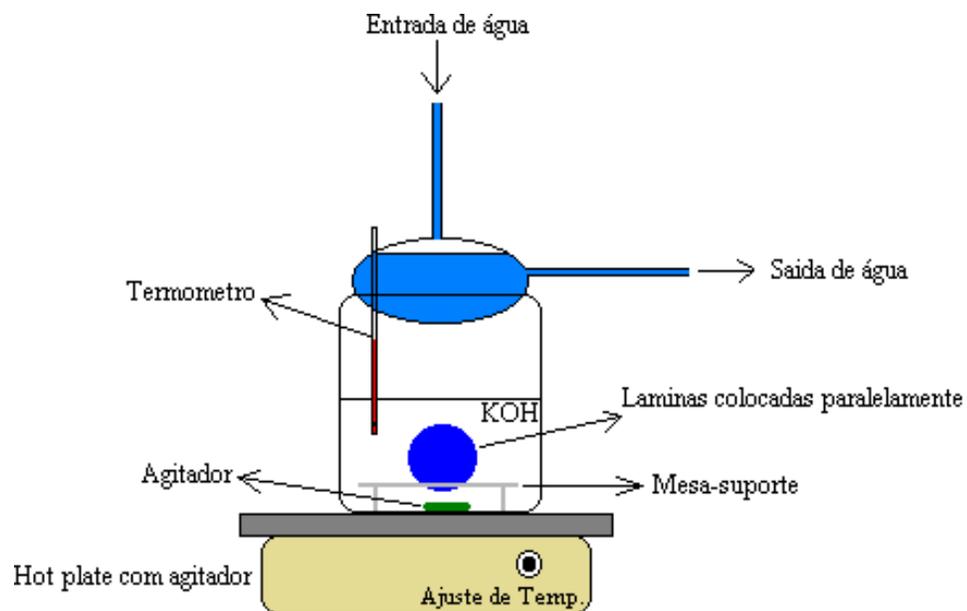


Figura 29 - Arranjo experimental para corrosão com KOH

O experimento foi realizado sobre um *hot plate*, a fim de aquecer a solução de KOH numa temperatura desejada para a realização do processo de corrosão, medido por meio de um termômetro mergulhado na solução. As temperaturas utilizadas foram 65, 75 e 85 °C. Um agitador deve ser colocado dentro da solução para facilitar o transporte da massa do silício corroído da amostra, homogeneizar a solução e para que as bolhas de hidrogênio que se formam na superfície

da lâmina sejam retiradas. Este agitador, também conhecido como “peixinho” é um imã que se mantém em rotação dentro da solução, acionado por um dispositivo magnético do *hot plate* utilizado.

Dentro do recipiente que contém o KOH é colocada uma mesa-suporte a fim de colocar as lâminas e mantê-las na posição correta dentro da solução, durante o processo de corrosão. Esta mesa é feita de quartzo para resistir ao calor sem sofrer nenhum dano ou contaminar a solução. Nesta mesa as lâminas são colocadas verticalmente e paralelamente umas das outras, espaçadas de no mínimo 5 mm para que haja fluxo de KOH entre elas.

Na parte superior do arranjo é colocado um condensador que tem por finalidade, evitar a evaporação da solução de KOH, alterando a sua concentração inicial. Neste condensador temos um fluxo de água fria para que o vapor de KOH liquefaça e volte ao sistema.

Para cada processo de corrosão foram utilizados 500 ml de solução no béquer com capacidade para um litro de solução, suficiente para cobrir as lâminas. Este processo deve ser realizado em capela química com exaustão, apropriada para este tipo de processo, pois o vapor liberado pela solução é nocivo a saúde.

O experimento de corrosão foi realizado processando duas lâminas por vez, para evitar que houvesse saturação da solução, prejudicando o processo. Ao final de cada processo, as lâminas foram retiradas da solução, lavadas em água D.I. 18 M $\Omega$  e secas em nitrogênio. No caso de amostras que contém estruturas suspensas sobre as lâminas, a secagem utilizando o jato de nitrogênio deve ser efetuado com bastante cuidado, pois pode danificar as estruturas já fabricadas de forma irreversível. Uma solução utilizada para esses casos foi lavar as lâminas com álcool isopropílico e depois seca-las cuidadosamente com o nitrogênio, já que o álcool evapora rapidamente e não deixa resíduos sobre a lâmina.

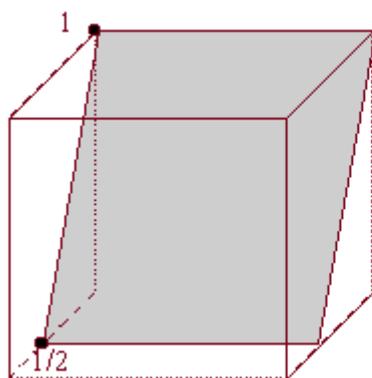
## **5.2. Cristalografia**

Até 1911 a cristalografia tinha por objetivo o estudo dos cristais atendo-se à determinação da simetria, dos índices de Miller de suas faces, das dimensões relativas da célula unitária e de algumas propriedades físicas, tais como índices de refração e densidade <sup>[30]</sup>. Após 1911 a cristalografia passa a ter por objetivo essencialmente o conhecimento da estrutura dos materiais,

independentemente do seu estado físico e de sua origem, e das relações entre essa estrutura e suas propriedades. Este direcionamento se tornou possível em virtude da primeira experiência de difração de raios X realizada no laboratório de Max von Laue que teve como resultado duas descobertas fundamentais: a natureza ondulatória eletromagnética dos raios X e a natureza descontínua da matéria, estabelecendo dessa forma o fato de todos os materiais serem constituídos por átomos e/ou moléculas que, nos cristais, apresentam distribuição periódica tridimensional definindo uma rede tridimensional de difração para raios X de comprimento de onda da ordem de  $1 \text{ \AA}$  <sup>[30]</sup>. Os métodos cristalográficos permitem determinar as posições relativas de todos os átomos que constituem a molécula (estrutura molecular), que dependem das propriedades químicas do material; e a posição relativa de todas as moléculas na célula unitária do cristal, que dependem fundamentalmente das propriedades físicas do material. De um modo geral podemos classificar os materiais em amorfos, semicristalinos e cristalinos <sup>[30]</sup>.

O arranjo periódico dos átomos em um cristal é chamado de rede cristalina e a célula unitária desta rede é a menor célula representativa da rede total. Para cada célula unitária pode-se definir vetores básicos, de tal forma que, se a célula unitária for transladada em valores múltiplos inteiros destes vetores, tem-se uma nova célula idêntica a original.

Os índices de Miller são adotados para que se possa identificar um plano ou uma direção de um cristal. Esses índices formam um conjunto de números inteiros “h”, “k” e “l”. Os índices de Miller de um plano são determinados medindo-se o ponto de intersecção deste plano com os eixos adotados e esses valores são expressos utilizando valores múltiplos dos vetores básicos, conforme exemplo da figura 30. Esses três vetores obtidos devem ser multiplicados pelo menor denominador comum, de forma a se obter valores inteiros e o conjunto de números resultante é escrito da seguinte forma: (h, k, l) <sup>[30]</sup>.



**Intersecções:**  $1/2, \infty, 1$   
**Inversos:**  $2, 0, 1$   
**Índices de Miller:** **(201)**

Figura 30 - Determinação dos índices de Miller

Na figura 31 ilustramos planos e direções cristalográficas de um cristal de estrutura cúbica. A ilustração da esquerda mostra exemplos de direções cristalográficas e as quatro ilustrações da direita mostram exemplos de planos cristalográficos.

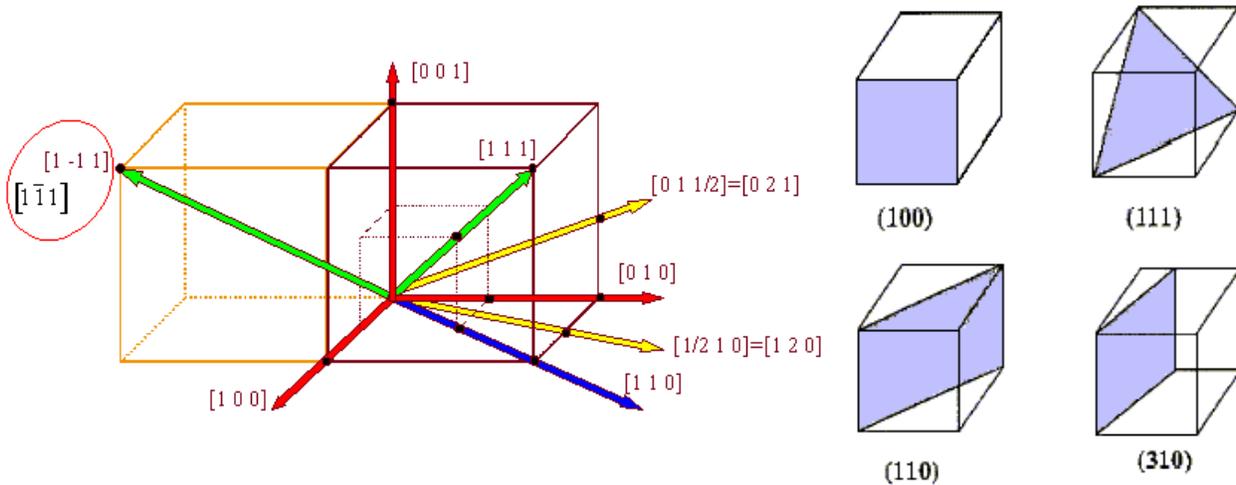


Figura 31 - Direções e planos cristalográficos

É importante lembrar também que as direções  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  são todas cristalograficamente idênticas e formam o grupo das direções  $\langle 100 \rangle$ . Temos que os planos  $(001)$ ,  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(00-1)$ ,  $(-100)$  e  $(0-10)$  são também todos equivalentes e formam o grupo do plano  $\{100\}$ .

O átomo do silício possui quatro elétrons em sua camada de valência. O cristal de silício forma uma estrutura de quatro ligações covalentes. A figura 32 ilustra um átomo de silício, as ligações covalentes e a rede formada pelos átomos de silício.

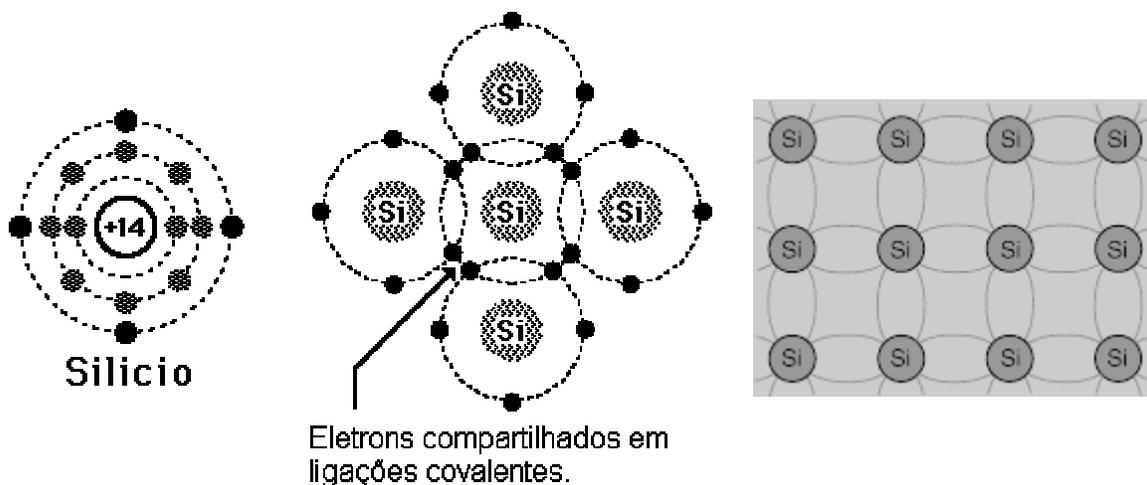


Figura 32 - Átomo, ligações covalentes e rede do silício

As ligações covalentes do silício formam uma estrutura cúbica. Esta estrutura também pode ser representada por duas redes cúbicas de face centrada, deslocadas de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ , e  $\frac{1}{4}$  uma da outra (fig. 33). Em uma estrutura cúbica de face centrada, a direção  $[h\ k\ l]$  é perpendicular ao plano  $(h\ k\ l)$ .

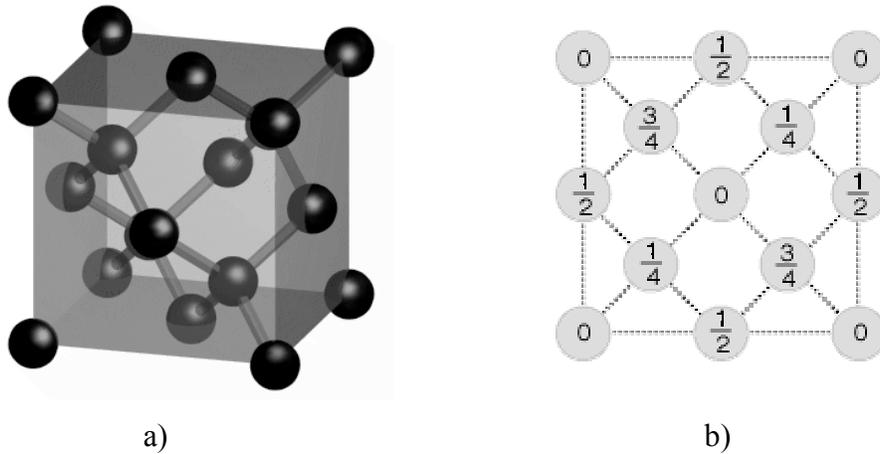


Figura 33 - Estrutura cúbica de face centrada

A figura 33-b ilustra a face de um cubo onde podem ser observadas as distâncias relativas dos átomos com relação a esta face.

### 5.3. Estudo das Taxas de Corrosão do Silício

Uma característica importante referente à cristalografia do silício é a variação das taxas de corrosão para as diferentes orientações cristalográficas, ou seja, a corrosão ocorre de forma anisotrópica <sup>[31]</sup>. Por essa razão o conhecimento das taxas de corrosão para os diferentes planos do silício, auxilia na produção das estruturas suspensas. Para realizar as medições de taxa de corrosão foi construída uma máscara especial, conhecida como rosácea <sup>[32]</sup>. Nesta máscara (figura 34) temos a estrutura da rosácea ao centro e outras estruturas periféricas que auxiliam nas medições das taxas de corrosão para as diversas direções.

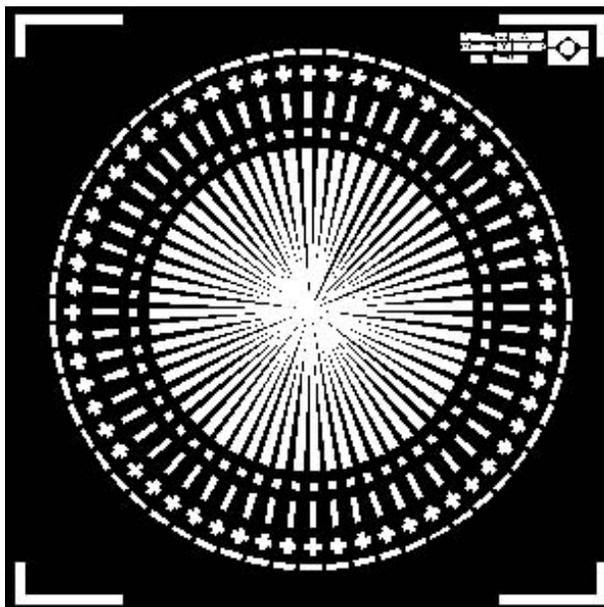


Figura 34 - Rosácea

### 5.3.1. Medições com Rosácea

A estrutura da rosácea permite estudar a corrosão em função da orientação cristalográfica. O método das rosáceas foi desenvolvido na década de 80 <sup>[14]</sup> para determinar a taxa de corrosão sob a máscara que é alinhada ao longo de uma direção cristalográfica da lâmina e dada orientação cristalográfica <sup>[14, 31]</sup>.

A medição das taxas de corrosão para as diversas direções cristalográficas permite que estruturas micro-mecânicas possam ser construídas com maior facilidade e precisão. A partir dessas medições pode-se construir um diagrama polar que caracteriza o processo de corrosão para as condições que foram utilizadas <sup>[14,5]</sup>. A estrutura formada pela rosácea após a corrosão é importante para ter a idéia de como deverá ser o diagrama polar. Este diagrama polar é formado pois cada estrutura força a corrosão em um determinado plano e como cada plano cristalográfico tem sua taxa de corrosão específica, algumas estruturas corroem mais rapidamente e outras mais lentamente.

Os retângulos localizados na borda externa da rosácea (figura 34) foram utilizados para realizar as medições. Como o nitreto de silício é transparente, pode-se visualizar no final do processo quantos micrômetros foram corroídos. Como cada retângulo esta em uma direção distinta

(ângulo), essas medições são diferentes em vista das diferenças nas taxas de corrosão para cada plano cristalográfico do silício.

A figura 35 mostra um desses retângulos com inclinação de  $45^\circ$  e ilustra também o procedimento de obtenção das taxas de corrosão. A parte indicada pela letra “d” é o nitreto que está suspenso e se encontra no mesmo plano em que está o nitreto não suspenso (região roxa). Como o nitreto é transparente, pode-se facilmente visualizar que o silício abaixo deste nitreto foi corroído neste processo. A taxa de corrosão do silício pode ser determinada dividindo essa distância (d) pelo tempo em que a lâmina foi corroída.

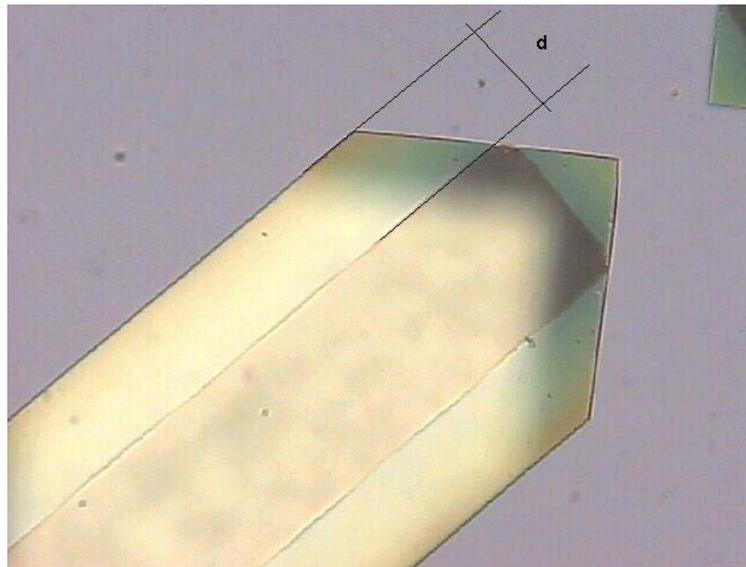


Figura 35 - Ilustração do procedimento adotado para medida de taxa de corrosão

A medida da distância “d” foi realizada utilizando-se um microscópio óptico com um dispositivo graduado específico para esse tipo de medida, com um aumento de 1000 X. O valor “d” obtido, dividido pelo tempo que a lâmina foi corroída determina a taxa de corrosão para esta direção, em micrômetros. Como as medidas feitas em microscópio óptico estão sempre sujeitas a erros, foram realizadas quatro medições para cada direção, para estruturas de rosáceas diferentes, pois cada lâmina possui várias rosáceas.

Para realizar esta etapa de medições de taxas de corrosão foram fotogravadas dezesseis lâminas de silício com as estruturas da rosácea. As lâminas foram utilizadas em pares, sendo que cada par foi submetido a um processo de corrosão com parâmetros variados. Foram realizados processos utilizando soluções de KOH com concentrações de 3M, 5M, 7M e 10M e para cada concentração, a temperatura foi fixada em  $65^\circ\text{C}$  e  $85^\circ\text{C}$ . Como cada lâmina possui várias rosáceas

e foram utilizadas duas lâminas em cada processo, as medições para cada ângulo foram realizadas seis vezes (três rosáceas em cada lâmina). As medidas foram efetuadas na faixa de 0 a 90° e os resultados (média das seis medições) já convertidos em taxa de corrosão são mostrados nas tabelas 7 e 8.

Taxas de corrosão do Si X concentrações de KOH para 65°C

Ângulo	Solução			
	3M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	5M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	7M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	10M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
0°	-	-	-	-
6°	-	-	-	-
12°	0.22	0.30	0.32	0.29
18°	0.48	0.52	0.54	0.50
24°	0.60	0.64	0.66	0.63
30°	0.66	0.76	0.78	0.77
36°	0.60	0.64	0.67	0.66
42°	0.48	0.50	0.51	0.50
48°	0.48	0.50	0.51	0.50
54°	0.60	0.64	0.67	0.66
60°	0.66	0.76	0.78	0.77
66°	0.60	0.64	0.66	0.63
72°	0.48	0.52	0.54	0.50
78°	0.22	0.30	0.32	0.29
84°	-	-	-	-
90°	-	-	-	-

Taxas de corrosão do Si X concentrações de KOH para 85°C

Ângulo	Solução			
	3M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	5M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	7M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	10M ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
0°	-	-	-	-
6°	0.15	0.11	0.30	0.28
12°	0.72	0.72	0.99	0.77
18°	1.28	1.51	1.54	1.53
24°	1.70	2.06	2.16	2.11
30°	1.96	2.38	2.47	2.45
36°	1.92	1.96	2.05	2.00
42°	1.57	1.58	1.63	1.60
48°	1.57	1.58	1.63	1.60
54°	1.92	1.96	2.05	2.00
60°	1.96	2.38	2.42	2.45
66°	1.70	2.06	2.16	2.11
72°	1.28	1.51	1.54	1.53
78°	0.72	0.72	0.99	0.77
84°	0.15	0.11	0.30	0.28
90°	-	-	-	-

Em alguns ângulos (0, 6, 84 e 90° na tabela 7 e 0 e 90° na tabela 8), as taxas de corrosões foram pequenas, impossibilitando a medida em microscópio óptico disponível no CCS, cujo maior aumento é de 1000 vezes. Utilizando-se esses valores (tabelas 7 e 8) foram construídos os diagramas polares das corrosões, mostrados nas figuras 36 e 37.

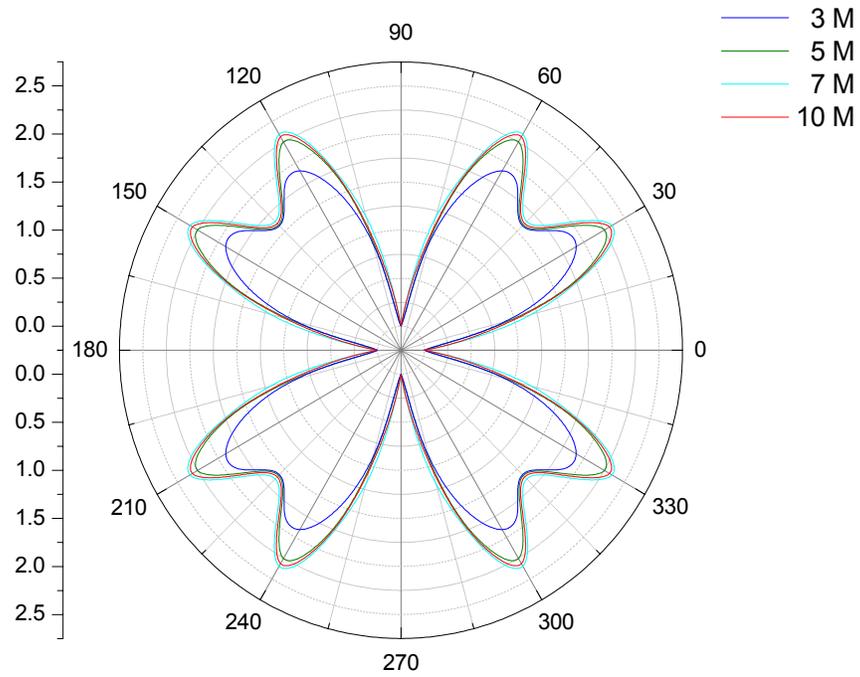


Figura 36 - Diagrama polar para várias concentrações de KOH a 85 °C

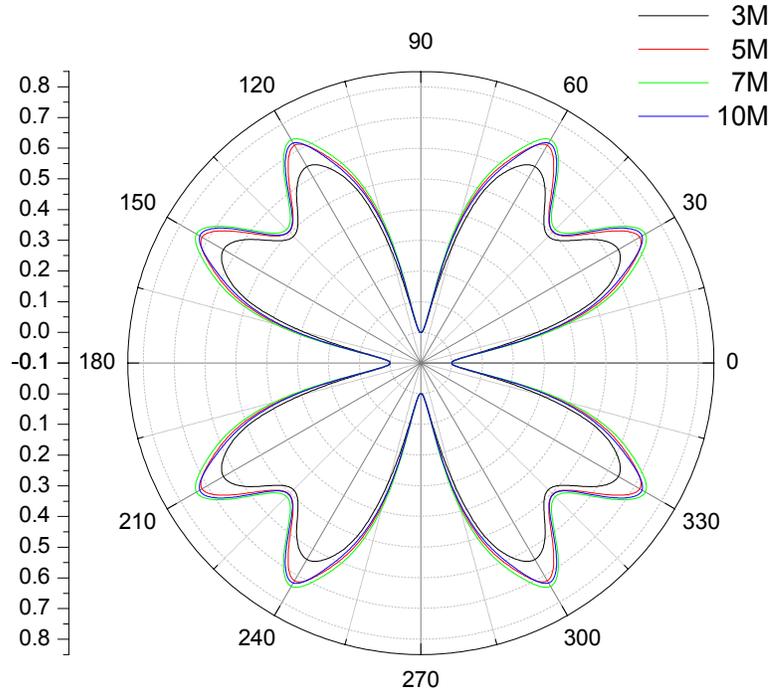


Figura 37 - Diagrama polar para várias concentrações de KOH a 65 °C

Analisando esses diagramas pode-se concluir que as taxas de corrosão para as concentrações de KOH de 5M, 7M e 10M são bastante próximas. Pode-se observar uma diferença maior para a concentração de 3M, onde as taxas de corrosão nas direções de taxas máximas, são menores. Este resultado se verifica para ambas as temperaturas, 65 °C e 85 °C. As direções onde ocorrem taxas de corrosão mínimas são para 0°, 90°, 180°, 270° e 360°, que correspondem aos planos {111} do silício e as direções de máximas corrosões se verificam nos ângulos de 30°, 60°, 120°, 150°, 210°, 240°, 300° e 330° sendo que se observam ainda vales a cada 90° que definimos como uma direção de taxa de corrosão mínima relativa nos ângulos de 45°, 135°, 225° e 315°. Outra conclusão importante é que as taxas de corrosão têm uma diminuição significativa para todas as direções analisadas, quando a temperatura do processo de corrosão diminui.

Foram observados os comportamentos típicos dos planos de corrosão do silício, sendo que para os planos {111} temos as menores taxas de corrosão, para os planos {110} e {100} taxas intermediárias de corrosão e para os planos {311} as maiores taxas de corrosão<sup>[34]</sup>. Estas diferenças de taxas de corrosão podem influenciar drasticamente o padrão a ser utilizado. Os planos (211), (311) e (411) são planos formados em corrosões quando utiliza-se uma máscara que força alguma direção. Esses planos possuem taxas maiores que a taxa de corrosão vertical (100), mas o que realmente ocorre para o aparecimento destes planos é que eles apresentam as menores taxas para as famílias de direções [210], [310] e [410], respectivamente<sup>[35]</sup>. Pode-se concluir então que os planos de parada de corrosão serão sempre para os planos (h 1 1)<sup>[35]</sup>.

Devido as diferenças nas taxas de corrosão, alguns planos são formados, enquanto outros planos desaparecem. Para analisar esses fenômenos, foram construídas estruturas conhecidas como “ilhas” e “furos”. A partir dessas estruturas pode-se estudar as diferenças do comportamento de corrosão para cantos convexos (ilhas) e para cantos côncavos (furos)<sup>[36]</sup>. Essas diferenças de taxas de corrosão ocorrem pois os planos que ficam expostos para a corrosão de uma ilha são os planos de corrosão rápida e para os furos, os planos de corrosão com taxas mínimas são determinantes. Na figura 38 ilustramos o relacionamento entre as formas das máscaras e as corrosões resultantes.

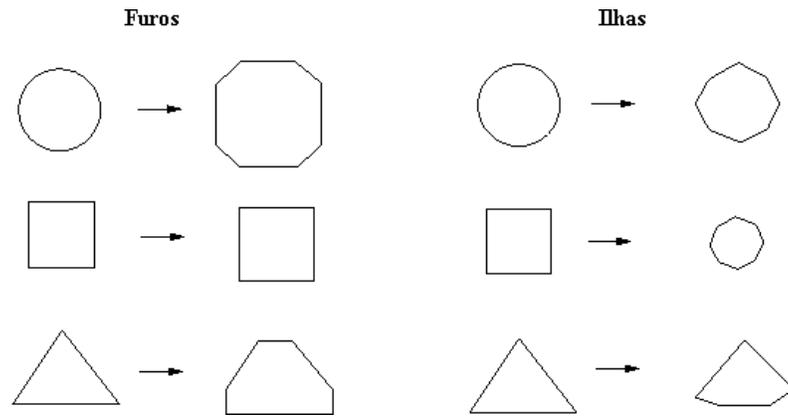
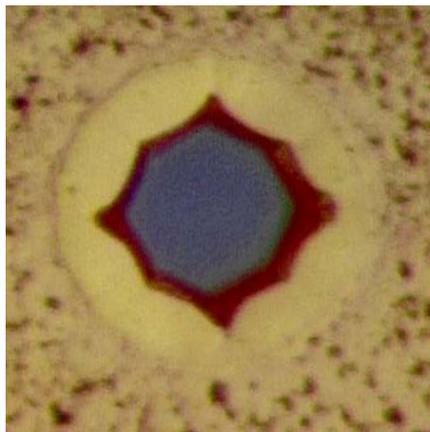
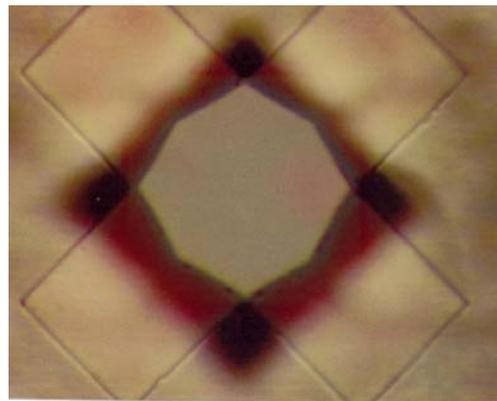


Figura 38 - Exemplos de ilhas e furos corroídos

Na figura 39 mostramos algumas estruturas construídas utilizando máscaras com padrão circular (figura 39-a) e outra em forma de cruz inclinada a 45° (figura 39-b), em processos com soluções diferentes. A primeira foi construída utilizando uma solução 7M e a segunda em solução 10M, ambas com tempos de 10 minutos a 85 °C. Verifica-se que nestas condições a corrosão usando padrão de círculo para formação de ilhas ocorreu de forma similar ao descrito anteriormente (figura 38). A ilha resultante para o padrão da figura 39-b tem aspecto semelhante à ilha com padrão circular podendo-se observar nitidamente a cruz de nitreto suspenso. Outro aspecto que pode-se observar dessa figura são os planos (311) formando as paredes das ilhas.



a)



b)

Figura 39 - Ilhas corroídas em KOH

Com relação a corrosão de cantos convexos é necessário utilizar uma compensação na máscara para eliminar o problema de deformação dos cantos. Na figura 40 mostramos uma

micrografia obtida pelo SEM, onde tem-se uma estrutura construída utilizando-se máscara com padrão retangular, em solução de KOH 10M a 85°C.

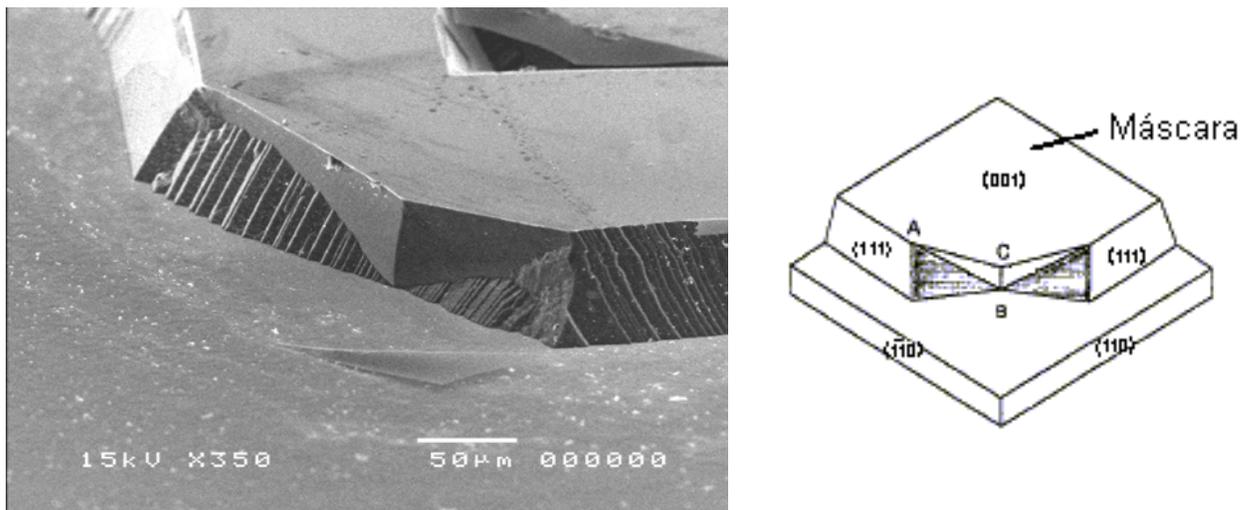


Figura 40 - Corrosão de cantos convexos

A micrografia SEM mostra a formação de paredes  $\langle 410 \rangle$ , que determinam a formação das paredes convexas quando não se utiliza nenhum método de compensação [37]. Esse problema da compensação para cantos convexos foi estudado matematicamente por Q. Zhang et al [37] considerando o comportamento das taxas de corrosões para os planos cristalográficos do silício. A figura 41 ilustra o método utilizado para o desenvolvimento da sua descrição matemática [37].

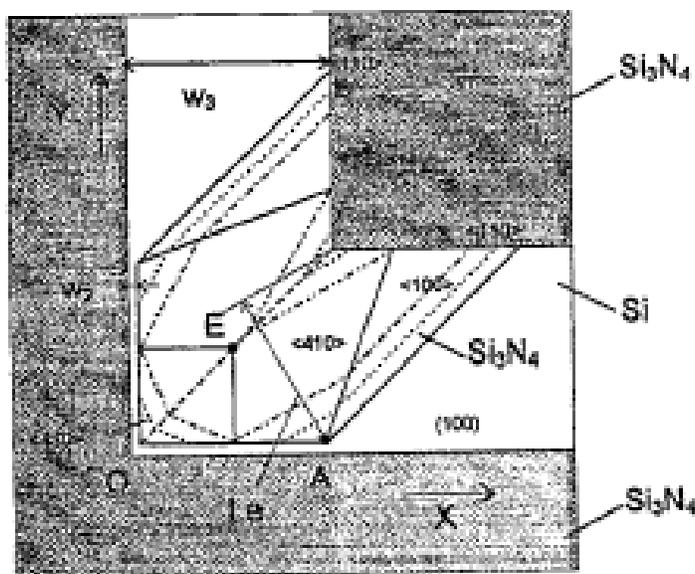


Figura 41 - Compensação para cantos convexos [37]

### 5.3.2. Efeitos da Concentração da Solução de KOH e da Temperatura de Corrosão

Um dos efeitos importantes a ser analisado no processo de corrosão úmida é a influência da concentração da solução de KOH. A concentração e a temperatura da solução influencia significativamente na taxa de corrosão e na rugosidade da superfície do silício corroído e o estudo destes parâmetros se faz necessário a fim de determinar qual a melhor solução e temperatura a serem utilizadas.

Para realizar este estudo foram utilizadas várias lâminas de silício com filmes de nitreto de silício, depositados pela técnica RT/PCVD. Estas lâminas foram gravadas com padrões circulares de 1 a 5 mm de diâmetro, para que fosse possível medir a profundidade corroída utilizando o microscópio óptico (MO) e o micrômetro digital (MD). O resultado final foi obtido pela média entre as medições realizadas pelas duas técnicas (tabela 9). As lâminas foram corroídas em KOH, com as concentrações de 3M, 5M, 7M e 10M, realizando para cada concentração três processos variando a temperatura (65, 75 e 85 °C). Portanto foram preparadas doze lâminas.

Taxas de Corrosão Verticais

	3M	5M	7M	10M
65°C	0.68µm/min	0.83µm/min	0.85µm/min	0.80µm/min
75°C	0.78µm/min	0.95µm/min	1.00µm/min	0.99µm/min
85°C	0.91µm/min	1.26µm/min	1.42µm/min	1.34µm/min

Para as medições com o microscópio óptico foi utilizada uma aproximação de 400X. Essas medições foram realizadas utilizando o botão de focalização fina do microscópio, que possui uma escala graduada. Assim que a superfície do silício não corroída é focalizada a escala do botão é zerada. Após feito isto, o botão é girado até que se obtenha o foco da superfície do silício que foi corroída pelo KOH. A partir do valor obtido na escala do botão, obtemos a profundidade que foi corroída para determinada solução, a uma dada temperatura.

Outro método de medida utilizado foi um micrômetro digital. A lâmina foi colocada inicialmente na base do micrômetro e o indicador do aparelho zerado com a ponteira do micrômetro colocada sobre a parte de silício não corroída. Para efetuar a medida a ponteira é levantada e colocada sobre a parte do silício corroído. Assim o valor da profundidade é lida diretamente no mostrador do aparelho, em milímetros. Este procedimento foi repetido várias vezes na mesma lâmina, utilizando-se as várias circunferências gravadas e corroídas sobre a lâmina. Nas

medidas com o micrômetro, o filme de nitreto de silício, apesar de bastante fino, deve ser retirado das lâminas utilizando Buffer de HF, para evitar pequenos erros nas medições realizadas com o micrômetro.

Com esses resultados obtidos pelas duas técnicas utilizadas, construiu-se o gráfico da figura 42, taxa de corrosão X concentração de KOH, utilizando os valores mostrados na tabela 9. Essa figura mostra tanto o efeito da temperatura quanto o efeito de concentração nas taxas de corrosão.

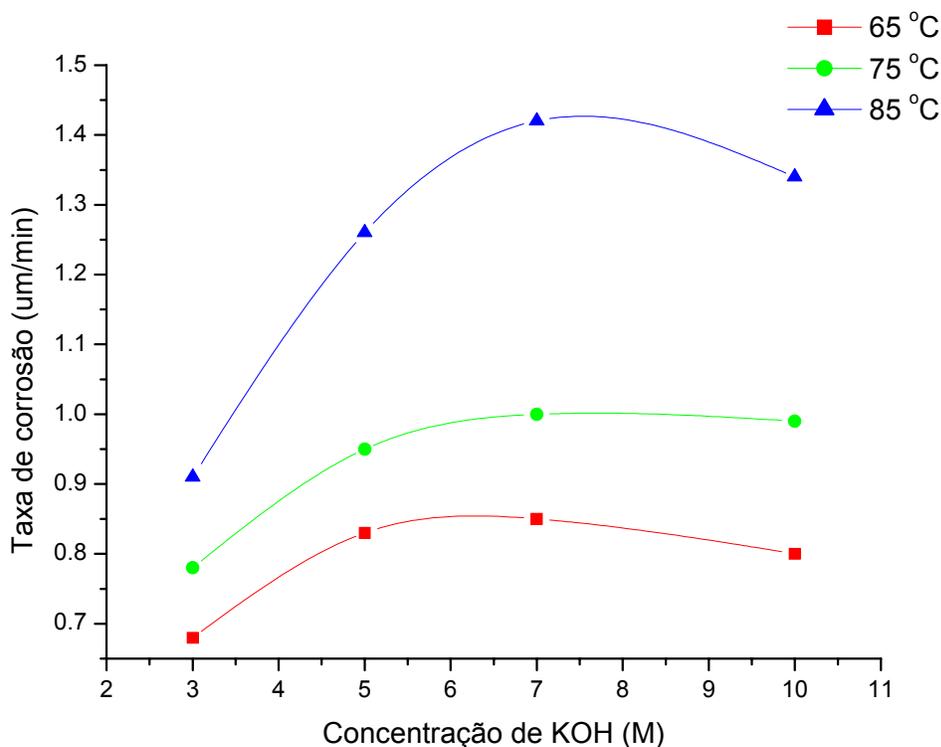


Figura 42 - Efeitos da temperatura e da concentração de KOH nas taxas de corrosão

Na figura 42 pode-se observar que a taxa de corrosão sempre aumenta com a temperatura. Para a concentração temos que a taxa de corrosão aumenta até concentrações de aproximadamente 7M, onde temos o ponto máximo decaindo ligeiramente após, para concentrações maiores. O conhecimento dessa característica é importante para a escolha da solução e da temperatura a ser utilizada nos processos de corrosão, que no caso da fabricação de microestruturas deve ser levado também em consideração a rugosidade do silício corroído.

A figura 42 possibilita também prever a profundidade do poço que será formado sob a estrutura suspensa que será construída. Mas esse não é o único parâmetro que deve ser analisado para a profundidade do poço. Para o silício em corrosão úmida com KOH temos a formação de

poços cujas paredes apresentam uma inclinação de  $57,44^\circ$  [5]. Esta característica ocorre pois o plano (111) é o plano de mínima taxa de corrosão. Como as paredes são inclinadas, pode ocorrer que elas se encontrem, praticamente encerrando a corrosão, já que a taxa de corrosão das paredes  $\langle 111 \rangle$  é muito baixa. Portanto, para realizar a medida de profundidade do poço utiliza-se uma relação entre a abertura do poço e a sua profundidade.

Uma relação entre a abertura e a profundidade do poço é obtida em função das paredes formadas na corrosão. Estas paredes formam ângulos de  $54.77^\circ$  com relação ao plano da superfície. Assim pela figura 43 temos que a profundidade do poço ( $Z$ ) é dada por [5]:

$$\operatorname{tg}54.77 = \frac{Z}{\frac{W_m}{2}} \Rightarrow Z = \frac{W_m}{2} * \operatorname{tg} 54.77 \Rightarrow Z = W_m * 0.7$$

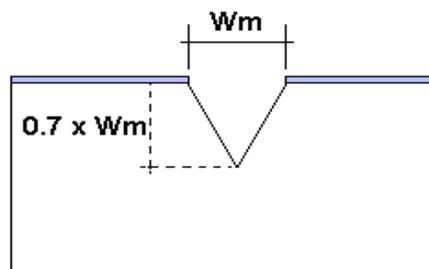


Figura 43 - Relação entre abertura e profundidade de corrosão [5]

Conforme ilustrado na figura 43 a interseção das paredes  $\langle 111 \rangle$  ocorre quando a profundidade do poço corroído ( $Z$ ) for 0.7 vezes a abertura do poço.

A profundidade de corrosão também pode ser determinada para estruturas cujas paredes dos poços não se encontram, ou seja, formam poços com um fundo paralelo a superfície da lâmina de silício [5].

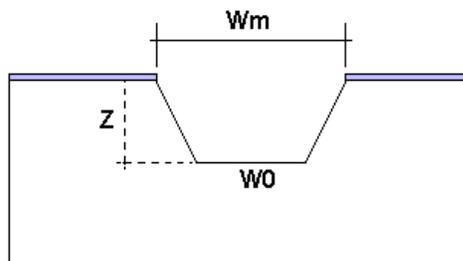


Figura 44 - Relação entre abertura, profundidade de corrosão e plano de fundo

Este caso é ilustrado na figura 44 onde  $W_m$  indica a abertura da janela de corrosão,  $Z$  a profundidade do poço corroído e  $W_0$  o plano do fundo do poço, dado por:

$$W_0 = W_m - \sqrt{2} \cdot Z$$

Outro aspecto analisado nas amostras corroídas foi a rugosidade das suas superfícies. Na figura 45 apresentamos as micrografias SEM das superfícies de silício de diversas amostras corroídas com as concentrações 3M, 5M, 7M e 10M, com as temperaturas de corrosão de 65, 75 e 85 °C. Essas micrografias permitem verificar a rugosidade das superfícies das lâminas corroídas e suas relações com a concentração da solução e a temperatura utilizada nos processos de corrosão.

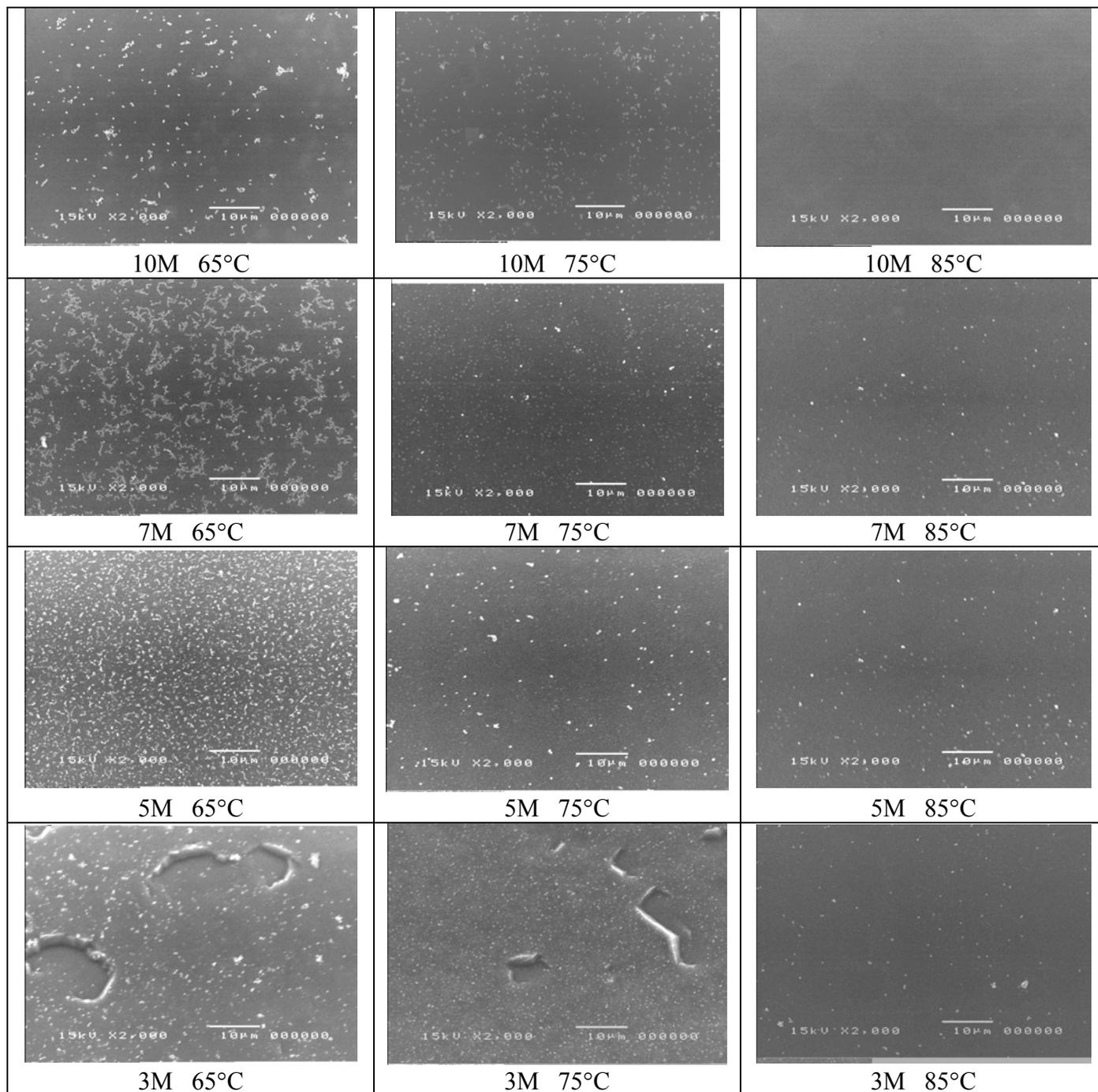


Figura 45 - Micrografias SEM das rugosidades de superfície do silício corroído

As manchas brancas observadas nas micrografias são micro-pirâmides que se formam sobre a superfície do silício corroído, cujas paredes são formadas pelos planos de taxa mínima de corrosão (111). A formação destas micro-pirâmides depende da temperatura e da concentração do KOH utilizada para a corrosão. Para uma dada concentração a quantidade de micro-pirâmides formadas diminui com o aumento da temperatura de corrosão e para uma dada temperatura, esta quantidade aparentemente aumenta com o aumento da concentração de KOH. Contudo, à temperatura de corrosão de 85°C praticamente não se percebe o efeito da concentração na formação de micro-pirâmides.

As micro-pirâmides acima mencionadas são oriundas das diferenças de taxas de corrosão entre os planos em KOH e são essas micro-pirâmides os responsáveis pela rugosidade da superfície dos poços corroídos <sup>[38]</sup>. Em termos de rugosidade existem dois níveis de rugosidades a serem considerados: a de nível microscópico, causada pela remoção randômica dos átomos do cristal; e a de nível macroscópico, causada pelos defeitos da estrutura e pelas bolhas de hidrogênio, oriundos da reação da solução utilizada para a corrosão, que são mais acentuadas que as rugosidades de nível microscópico <sup>[38]</sup>. Neste trabalho não fazemos distinção da origem da rugosidade, mas na prática consideramos basicamente a rugosidade de origem macroscópica que está diretamente associada com o processo de corrosão em si, onde a taxa de corrosão depende da produção de íons hidróxido e da concentração de água livre para a reação <sup>[14]</sup>. Há nesse processo um consumo considerável de água devido aos íons  $K^+$  e  $OH^-$  resultantes da dissociação do KOH. Portanto, para altos níveis de concentração de KOH, a água livre diminui consideravelmente, reduzindo a taxa de corrosão do silício.

O comportamento da rugosidade é bastante claro na figura 45, onde podemos visualizar claramente as superfícies das lâminas de silício corroídas e fazer relações com concentração e/ou temperatura utilizada na corrosão. Pode-se observar que quanto maior a temperatura utilizada na corrosão, menor é a rugosidade do silício (para todas as concentrações de KOH) e quanto maior a concentração de KOH, a rugosidade também diminui. O efeito da concentração é mais visível na solução 3M – 65 e 75°C, conforme mostrado na figura 45, onde pode-se ver o aparecimento de pequenos buracos na superfície dos silício corroído, resultando numa rugosidade bastante elevada. A rugosidade em termos quantitativos é apresentada e discutida no item 5.6, baseadas nos resultados das medidas AFM.

#### 5.4. Estudo das Taxas de Corrosão dos Filmes Finos

Neste item foram estudadas as taxas de corrosão dos filmes de nitreto de silício ECR e RT/PCVD e de dióxido de silício térmico e ECR, quando submetidos a corrosão úmida em solução de KOH. Com esses estudos é possível determinar qual a espessura que devem ter os filmes, sem que os mesmos sejam totalmente corroídos nos processos.

Os experimentos para as medidas das taxas de corrosão dos filmes foram realizados em KOH 10M a 85 °C, por um tempo de 30 minutos. Estas condições de concentração e temperatura foram escolhidas por serem os parâmetros mais adequados para a construção das microestruturas desejadas. Para estas medidas foram utilizadas três lâminas para cada tipo de filme e após, a espessura dessas amostras medida utilizando um elipsômetro. As espessuras dos filmes foram medidas antes e depois da corrosão, e o resultado para cada tipo de filme, obtido fazendo-se a média das medições das três lâminas. Estes resultados estão apresentados na tabela 10 e foram obtidos subtraindo-se a espessura inicial (antes da corrosão) da final (após a corrosão) e dividindo-se o resultado dessa subtração pelo tempo de corrosão utilizado.

Taxa de corrosão dos filmes finos

	Taxa de corrosão (nm/min)
Nitreto de silício ECR	0
Nitreto de silício RT/PCVD	3.01
Dióxido de silício térmico	9.67
Dióxido de silício ECR	9.37

Esta tabela mostra que os filmes de nitreto de silício depositado no ECR apresentam menor taxa de corrosão. A corrosão das amostras foi visualmente imperceptível, assim como não foi possível realizar suas medidas com o elipsômetro, para o tempo de corrosão utilizado. Em seguida temos o nitreto de silício depositado pelo RT/PCVD, que mostrou uma taxa de corrosão maior do que os filmes de nitreto obtidos no ECR. Isto ocorre pois nesse método de deposição (RT/PCVD), a incorporação de átomos de hidrogênio no filme é significativa, tornando esse filme mais poroso. Por final temos os filmes de dióxido de silício que apresentaram taxas bem próximas entre si e bem mais elevadas do que as taxas observadas em filmes de nitreto. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois a taxa de corrosão deste tipo de filme em KOH é relativamente alta. Fazendo-se a comparação entre o óxido de silício e nitreto de silício, o resultado da taxa de corrosão

apresentado, mostra claramente uma das razões do nitreto ser adequado para a fabricação de microestruturas usando a corrosão por KOH.

### 5.5. Confeção da Máscara

Uma vez obtidas as taxas de corrosão através de estudos efetuados em estruturas com rosáceas, algumas estruturas micromecânicas foram construídas a fim de verificar estas taxas de corrosão.

Todas as máscaras necessárias para este trabalho foram construídas por meio de um processo de fabricação óptico, utilizando equipamentos disponíveis no CCS/UNICAMP.

Primeiramente foi realizada a confecção de um *layout* contendo microestruturas de diversas geometrias, projetado com o auxílio de uma ferramenta cad. O *layout* da máscara final, é mostrado na figura 46 e possui dimensão total de  $3600 \times 3600 \mu\text{m}^2$ .

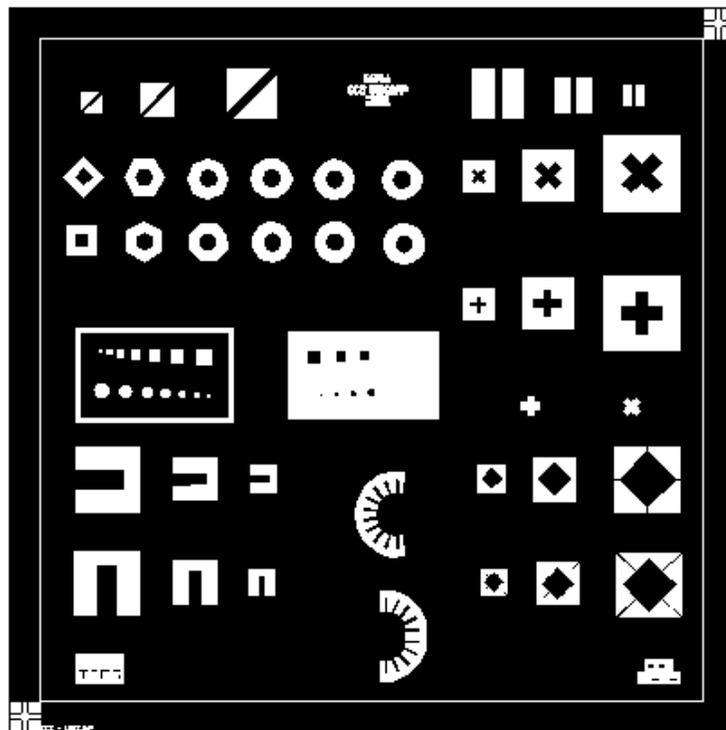


Figura 46 - Máscara com as estruturas teste

Esse *layout* foi impresso em um fotolito transparente, aumentando-se a máscara em 20 vezes. Esse fotolito, através de um sistema de fotorredução foi reduzido numa lâmina de vidro com uma camada de material fotossensível. Posteriormente, esta lâmina foi levada ao processo de revelação, usando o revelador D-19 (Kodak) por quatro minutos e ao final deste processo, a lâmina foi limpa com água D.I. e colocada em uma solução fixadora, a fim de encerrar a revelação. Após esta etapa a lâmina foi colocada numa fotorrepetidora, com o intuito de repetir as estruturas geradas várias vezes em uma outra lâmina, para que tenhamos várias estruturas numa mesma máscara, aproveitando assim ao máximo as lâminas de silício na fabricação das amostras. A lâmina que recebeu as estruturas fotorrepetidas é também submetida aos processos de revelação e fixação idênticos aos descritos anteriormente. A máscara final obtida é ilustrada na figura 47.

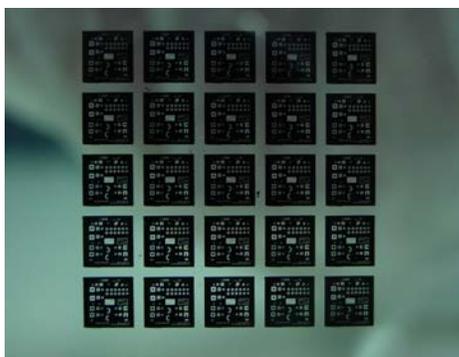


Figura 47 - Máscara fotorrepetida

Nesta máscara que contém as estruturas conforme ilustrado na figura 46 foram projetadas estruturas de diferentes geometrias, para se analisar os efeitos da corrosão anisotrópica para as várias direções cristalográficas. As estruturas vistas na parte superior a esquerda da máscara da figura 46 são pontes, inclinadas de  $45^\circ$  e foram feitas para analisar os planos de corrosões máximos. Estas estruturas ficarão totalmente suspensas, pois as taxas de corrosão para os ângulos próximos a  $45^\circ$  são relativamente grandes. A estruturas vistas na parte superior, a direita são pontes com inclinação de  $90^\circ$ . Com estas estruturas é possível observar a formação dos planos de corrosão mínimas, que são os planos  $\{111\}$ . Esta estrutura corroída formará uma “mesa”, onde o filme não ficará suspenso. Logo abaixo das pontes de  $45^\circ$  e  $90^\circ$ , temos estruturas com “ilhas” das mais diversas formas. Com estas estruturas pode-se observar o que acontece com máscaras circulares, cruzamentos e máscaras quadradas. Na parte inferior a esquerda temos vigas dispostas a  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . Nestas estruturas poderemos observar o efeito da corrosão em cantos convexos. Ao centro, na parte inferior temos várias vigas dispostas em diferentes direções. Por fim, na parte inferior de máscara, a

direita, temos membranas. Destas estruturas espera-se que as três superiores resultem parcialmente suspensas e as três inferiores resultem em estruturas totalmente suspensas, sendo que isso ocorre devido a posição dos braços de sustentação destas membranas.

Para que se tenha uma idéia sobre dimensões a figura 48 mostra as dimensões de algumas estruturas contidas na máscara da figura 46.

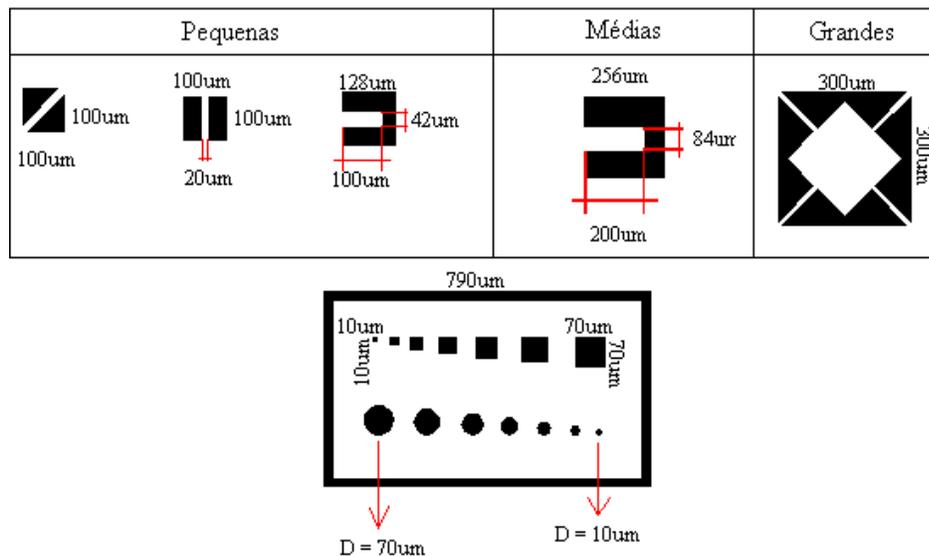


Figura 48 - Medidas das estruturas construídas

Nota-se da figura 48 que existem basicamente três tamanhos diferentes de estruturas, definidas como pequenas ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ), médias ( $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ) e grandes ( $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ). Essas variações de dimensões foram realizadas para se observar os efeitos do tamanho da estrutura durante as corrosões.

## 5.6. A F M (Microscopia de Força Atômica)

### 5.6.1. Introdução

O AFM, desenvolvido em 1986 por Binnig, Gerber e Mate <sup>[39]</sup>, é um instrumento que possibilita o estudo da topografia e de propriedades mecânicas de superfícies tais como rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência. Este equipamento é um nanoscópio sensível a

qualquer perturbação local que afete a interação entre os átomos de sua pequena ponta e os átomos da superfície, o que permite medir com grande sensibilidade a densidade superficial de carga e de momento magnético [39].

O princípio fundamental desse equipamento é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada uma sonda (ponteira), causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra.

Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Estes modos de fazer imagens podem ser classificados em dois tipos: modo contato e modo não-contato, dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método chama-se não-contato. Nesta região, o *cantilever* de AFM se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e o *cantilever* se dobra, afastando-se da amostra.

A figura 49 mostra a atuação do *cantilever* em ambos modos.

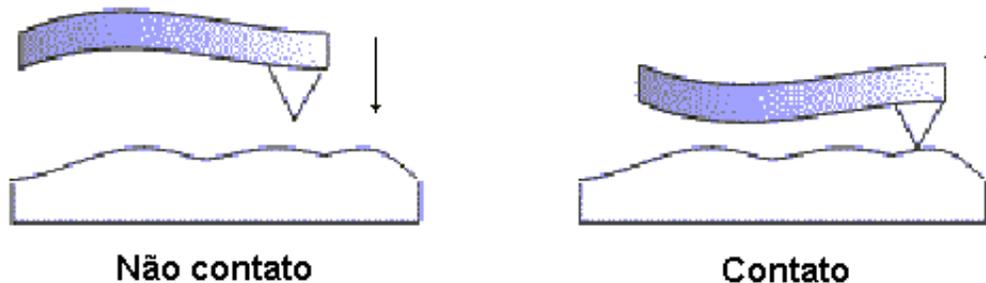


Figura 49 - Modos de operação do AFM: não-contato e em contato

O AFM possibilita assim, analisar os efeitos de uma variedade de forças atuando entre a ponta de prova e a amostra. Em resumo, quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão muito próximos e seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

## 5.6.2. Resultados

O AFM foi utilizado para efetuar análise da topografia do silício corroído obtidas utilizando várias concentrações de soluções e várias temperaturas. Esta análise possibilita relacionar a rugosidade de corrosão com as influencias da variação da temperatura e com a variação de concentração da solução de KOH.

As medidas AFM foram realizadas nas lâminas corroídas com solução de 10M com as temperaturas de 65, 75 e 85 °C e 7M com a temperatura de 85 °C. Para as concentrações de 3M e 5M com as temperaturas de 65, 75 e 85 °C e 7M a 65 e 75 °C as medições não foram realizadas devido a limitações técnicas do AFM, pois não estavam disponíveis as ponteiros que permitiriam medições de rugosidades maiores.

Na figura 50 estão apresentadas figuras representando a superfície em 3D:

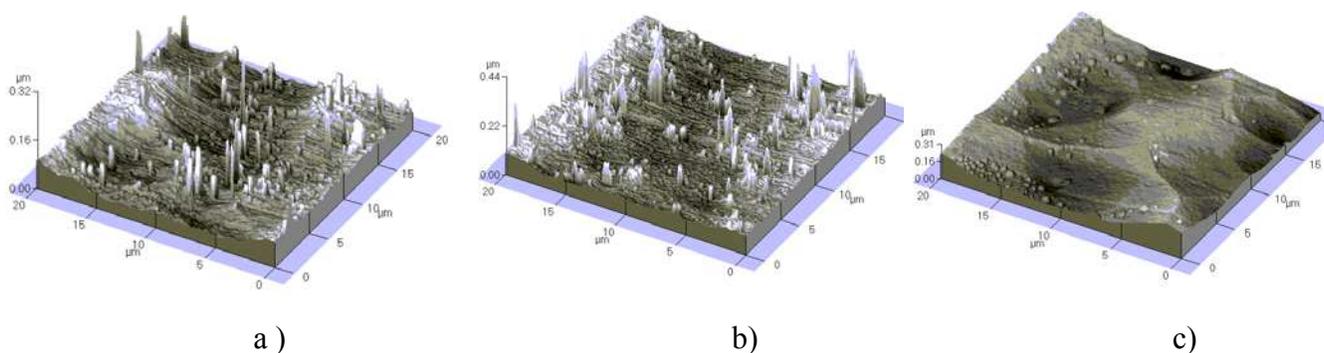


Figura 50 - Micrografias AFM de silício corroído em 10M para 65(a), 75(b) e 85(c) °C

A figura 50 mostra as micrografias AFM das lâminas corroídas em solução 10M para as temperaturas 65, 75 e 85 °C, respectivamente. Estas imagens evidenciam nitidamente a influência da rugosidade com a variação da temperatura usada para a corrosão das amostras, o que não foi possível de ser caracterizada com o SEM, conforme descrito anteriormente no item 5.3.2. Pode-se observar da figura 50 que para as temperaturas de 65 e 75°C ocorre o surgimento de grandes picos, o que não ocorre para a amostra corroída a 85°C, apresentando-se uma superfície bastante lisa, apesar da presença de pequenos morros e vales. Em termos quantitativos, conforme apresentados na tabela 11, as lâminas corroídas com 10M a 65, 75 e 85 °C, apresentaram rugosidades médias de 204, 195 e 180 nm, respectivamente, indicando a redução da rugosidade com o aumento da temperatura de corrosão. Os resultados desta tabela foram obtidos realizando uma média de cinco medições efetuadas em regiões diferentes de cada lâmina. Embora a variação

da rugosidade média observada para as três soluções não seja significativa, esta pequena diferença pode ser decisiva na construção de dispositivos micro-mecânicos, pois nas regiões de rugosidade mais alta podem ocorrer concentrações de tensão, ser origem de fraturas, assim como em caso de micro-canais para aplicações micro-fluídicas influenciar significativamente o comportamento do transporte de fluídos.

Pico máximo e rugosidade média

Solução	Pico Máximo	Rugosidade Média
10M, 85°C	219 nm	180 nm
10M, 75°C	301 nm	195 nm
10M, 65°C	318 nm	204 nm

A figura 51 mostra as micrografias AFM das lâminas corroídas em soluções de 10M e 7M, ambas em 85°C. Estas micrografias permitem verificar a influência da variação da concentração da solução de corrosão na rugosidade da superfície das lâminas corroídas. Observa-se desta figura que a amostra corroída na solução de 7M apresentam picos maiores e em maior quantidade do que na amostra corroída com a solução de 10M. A micrografia obtida da amostra corroída em solução de 7M a 85°C apresenta ainda além dos picos, a formação de estrias estreitas ao longo da amostra, o que não aparecem na amostra corroída em solução de 10M a 85°C, mostrando assim, uma superfície mais rugosa que a amostra corroída com a solução 10M.

A tabela 12 apresenta os valores observados de pico máximo da rugosidade e de rugosidade média. Percebe-se claramente desta tabela a influência da concentração da solução usada para a corrosão das amostras na rugosidade da superfície produzida, indicando que a rugosidade diminui com o aumento da concentração.

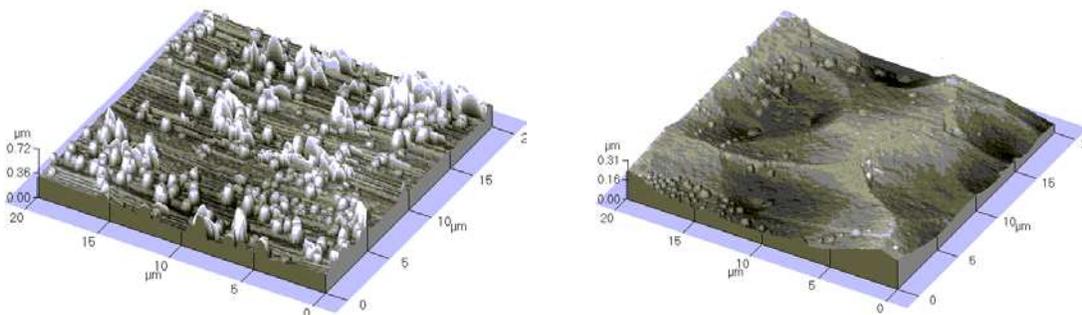


Figura 51 - Micrografias AFM do silício corroído em 7M e 10M para 85 °C

### Pico máximo e rugosidade média

Solução	Pico Máximo	Rugosidade Média
10M, 85°C	219 nm	180 nm
7M, 85°C	570 nm	431 nm

A partir dos resultados destas micrografias podemos concluir que tanto a temperatura quanto a concentração da solução de corrosão afetam a rugosidade da estrutura fabricada de forma inversa, ou seja a rugosidade é mais acentuada nas corrosões realizadas a concentrações baixas e temperaturas também baixas.

## **5.7. Microscópio Eletrônico de Varredura**

### **5.7.1. Introdução**

A idéia inicial do microscópio eletrônico de varredura (SEM), foi realizada por Knoll em 1935 <sup>[40]</sup>. Ele conseguiu a focalização do feixe eletrônico sobre a superfície de uma amostra e a gravação da corrente emitida em função da posição. Três anos mais tarde, Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de varredura que possuía duas lentes magnéticas que focalizavam o feixe eletrônico. Dois conjuntos de bobinas foram usados para defletir o feixe sobre a amostra e esta amostra deveria ter uma espessura fina e a corrente produzida, era usada para obter micrografias. Neste microscópio, o filme de gravação era colocado numa base giratória logo abaixo da amostra e o movimento de rotação era acoplado ao movimento do feixe. A ampliação do instrumento é resultante da razão entre o movimento do filme e o movimento do feixe. As medidas efetuadas neste microscópio apresentavam muitos erros, pois os tempos de medida eram longos, e a corrente transmitida era baixa <sup>[40]</sup>.

O SEM possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico, um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra e a parte de detecção do sinal e o sistema de geração de imagem. Uma amostra submetida a um feixe de elétrons apresenta

diversos tipos de sinais, propiciando a cada um deles um modo particular de operação. No caso particular de um SEM, o princípio de operação baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Esta medida de elétrons secundários permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra.

O feixe de elétrons se origina em um cátodo geralmente de tungstênio aquecido por uma corrente elétrica e são acelerados do cátodo através de uma grade e um ânodo aterrado. Este sistema de eletrodos é chamado de canhão de elétrons. Posteriormente um sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons a aproximadamente 100 Å. Esta redução é realizada usando duas ou mais lentes magnéticas em série, cada uma capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Uma corrente ajustável, é aplicada a uma bobina de deflexão para mover o feixe de elétrons através da amostra. A razão desta corrente com a corrente na bobina de deflexão do tubo de raios catódicos, determina a ampliação do microscópio.

Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material, faz com que ocorra a emissão de elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos, varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo a imagem da topografia da superfície da amostra. Os elétrons retroespalhados e os fótons emitidos pela amostra através da ação do feixe de elétrons podem também ser usados para produzir imagens <sup>[41]</sup>.

Em geral, deseja-se do SEM o seguinte:

- uma imagem de alguma posição da amostra com alta resolução, desde dimensões entre 500 nm até dimensões abaixo de nm;
- realizar uma análise elementar da amostra;
- obter uma identificação da natureza das interfaces das camadas presentes na amostra;
- determinar localizações precisas das estruturas e seus defeitos sobre a amostra com o objetivo de correlacionar medidas analíticas com as características do dispositivo

O SEM é uma ferramenta versátil que proporciona obtenção de informações topográficas da amostra, bastante úteis durante a fabricação de circuitos integrados e dispositivos micro-mecânicos.

### 5.7.2. Resultados

O SEM permite que as estruturas microfabricadas possam ser visualizadas mais claramente do que com o auxílio de um microscópio óptico, devido a transparência do nitreto de silício visto pelo microscópio óptico, o que não ocorre para o SEM. Na figura 52 são mostradas as micrografias SEM das rosáceas obtidas usando soluções de KOH de concentrações 3M, 5M, 7M e 10M corroídas a temperaturas de 65 e 85 °C.

Analisando estas micrografias pode-se notar que as rosáceas corroídas a temperatura de 65°C são menores do que as corroídas a temperatura de 85°C, independentemente da concentração de KOH utilizada. Isto ocorre devido as taxas de corrosão aumentarem para temperaturas maiores. Não se nota diferenças expressivas entre rosáceas quando analisamos corrosões realizadas em concentrações diferentes a temperaturas iguais. Pode-se verificar em todas as rosáceas as diferentes taxas de corrosão, que estão relacionadas às direções cristalográficas, ou seja, taxas mínimas para 0 e 90° e taxas máximas para 30 e 60°. Estas rosáceas podem ser comparadas com os resultados obtidos na seção 5.3.1, onde analisamos as taxas de corrosão correspondentes à diferentes orientações cristalográficas e a partir dos seus resultados a construção dos respectivos diagramas polares de taxas de corrosão (figura37). Note-se que os diagramas polares obtidos apresentam aspectos semelhantes das estruturas de rosáceas experimentais.

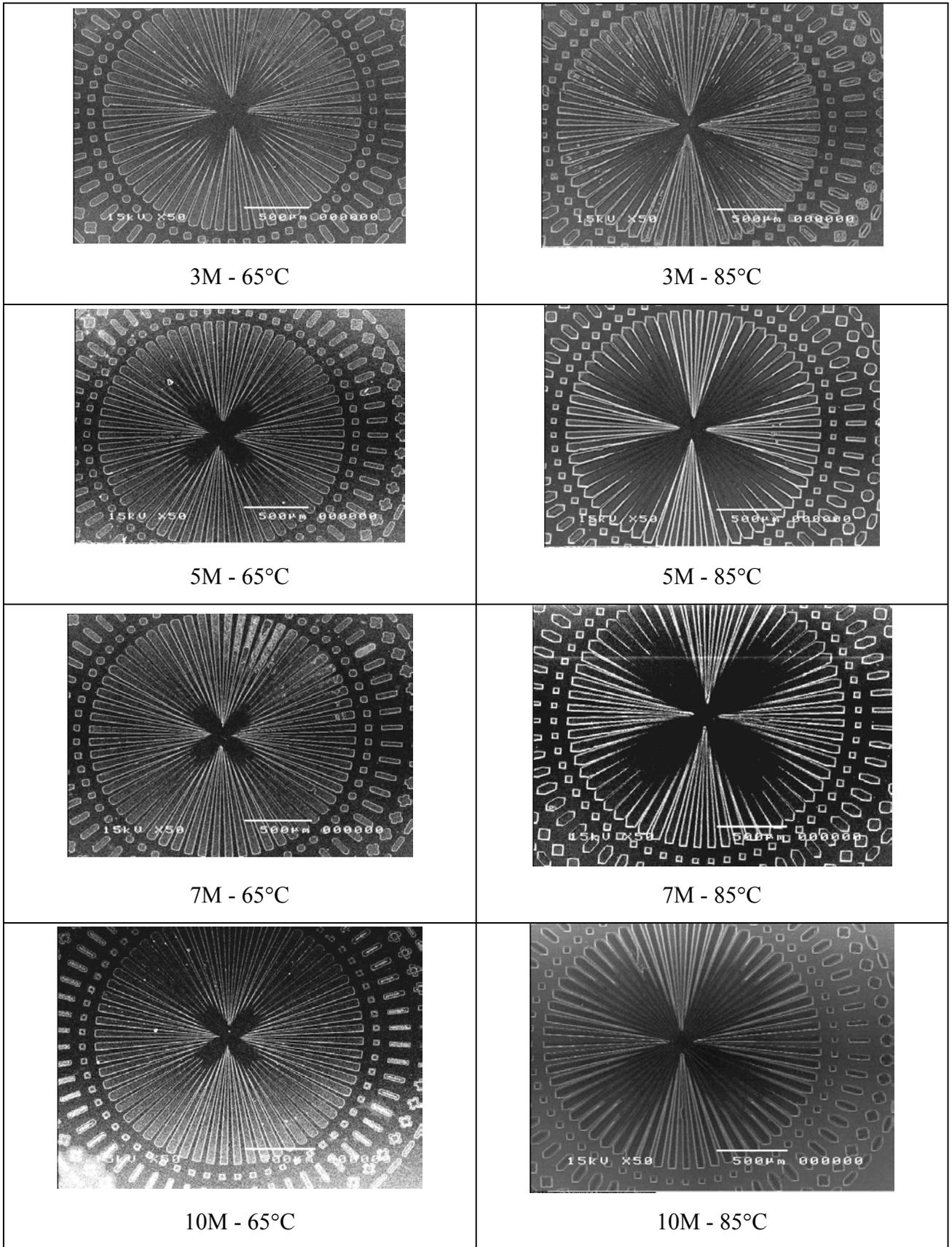


Figura 52 - Fotos SEM de rosáceas experimentais

Analisando as dimensões das estruturas corroídas e das estruturas suspensas, nota-se que esta técnica nos permite uma visão tridimensional mais clara das estruturas.

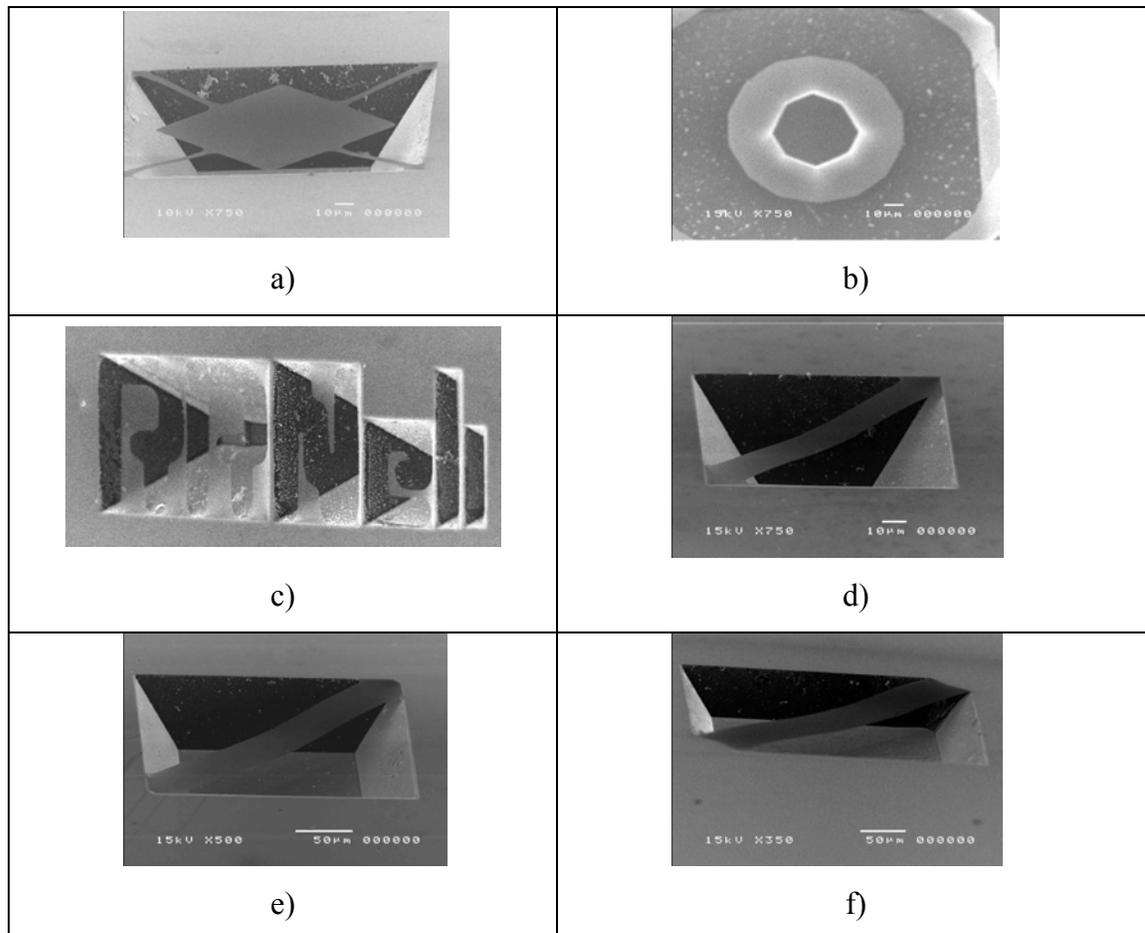


Figura 53 - Fotos SEM de estruturas suspensas microfabricadas

Na figura 53-a temos uma membrana suspensa, com dimensões de  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ , corroídas em solução 10M a  $85^\circ\text{C}$ , por 30 minutos. Podemos verificar que as paredes dos poços apresentam baixa rugosidade e que a estrutura manteve as dimensões da máscara, não sofrendo qualquer deformação e que os braços de sustentação resistiram ao peso da membrana. Na figura 53-b pode-se ver uma ilha cuja máscara utilizada é circular. Podemos notar nessa figura os planos (331), como observados na figura 41 e que a superfície do fundo do poço possui baixa rugosidade. A figura 53-c mostra uma estrutura escrita na máscara somente como identificação, onde está escrito “RRNeli”, mas ela permite também observar a formação de outros aspectos estruturais interessantes. Entre as letras temos a formação de vigas suspensas de dimensões pequenas, cujas dimensões variam entre  $5$  e  $10\mu\text{m}$ . É interessante observar também que nas letras “li” as paredes

(111) realmente determinaram o fim da corrosão, formando poços em forma de “V” muito mais rasas do que os poços formados nas outras letras. Nas outras micrografias, figuras 53-d-e-f, temos pontes suspensas pequena, média e grande, respectivamente. Podemos observar que as estruturas resistiram ao processo de corrosão e que as inclinações das paredes e as suas rugosidades se mantiveram dentro do esperado.

## **5.8. Simulação de corrosão em KOH**

Este item do trabalho visa estudar a simulação de corrosão anisotrópica em KOH, com o intuito de observar alguns detalhes da corrosão, tais como a ocorrência de *under-etch*, a formação dos poços corroídos e direções de corrosão. Estas simulações facilitam a realização dos processos de construção de microestruturas pois é possível verificar a viabilidade da fabricação dessas microestruturas sem realizar todo o processo <sup>[42,43]</sup>. Para realizar estas simulações foram utilizados dois simuladores diferentes, uma que permite obter informações em 2D e outra em 3D, ambos de distribuição gratuita.

- o software elaborado pelo prof. Dr. Renato Ribas, professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, simulador em 2D, executado em plataforma Unix num ambiente computacional Mentor Graphics; e
- o software “Anisotropic Crystalline Etching Simulation” (ACES), um simulador em 3D, produzido pela University of Illinois at Urbana-Champaign, versão Beta 2 (*Build* 2000), executado em ambiente pc-windows.

O primeiro simulador fornece resultados em duas dimensões onde podemos verificar a ocorrência de *under-etch* durante as corrosões, facilitando assim os processos realizados na prática, pois os possíveis erros de projeto encontrados podem ser observados durante as simulações das microestruturas, permitindo que esses possíveis erros sejam corrigidos no projeto da microestrutura e simulados novamente até que se obtenha as estruturas conforme desejado. Para utilizar esse simulador é necessário que se faça alguns experimentos práticos, a fim de obter as taxas de corrosões mínimas e máximas. Esses valores devem ser inseridos no programa e a partir da

realização de interpolações o programa constrói o diagrama polar resultante e possibilita que simulações sejam realizadas baseadas nesses dados.

A partir de dados experimentais tem-se que as taxas mínimas são para os ângulos  $0^\circ$  e  $90^\circ$  e os ângulos de máxima são os da direção  $30^\circ$  e  $60^\circ$  sendo que entre esses dois pontos, um ponto de taxa mínima que está no ângulo de  $45^\circ$ . Essas taxas são medidas utilizando-se o *under-etch* causado em estruturas experimentais corroídas em KOH. O *under-etch* nada mais é do que a corrosão do silício que esta abaixo da máscara (nitreto de silício), sem que a máscara seja corroída. A figura 54, mostra as direções de taxas de corrosão máximas e mínimas para corrosão anisotrópica com KOH em silício (100).

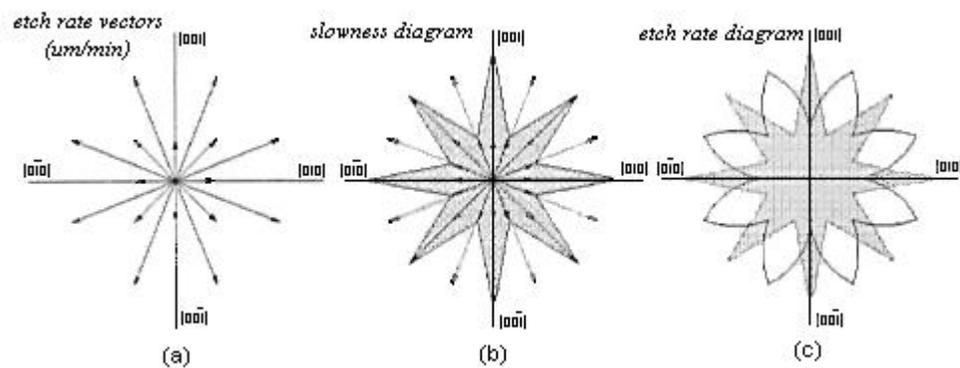


Figura 54 - Módulo e direção de taxas de corrosão <sup>[34]</sup>

Na figura 54 temos um gráfico vetorial com: (a) as taxas mínimas e máximas de corrosão; (b) as direções de corrosão mínimas; e (c) as direções onde as taxas de corrosão são mínimas e outro onde as taxas são máximas.

Inicialmente foram realizadas algumas simulações a fim de se verificar a reprodutibilidade das estruturas geradas por esse simulador, comparadas com as estruturas experimentais corroídas em KOH, conforme ilustrado na figura 55.

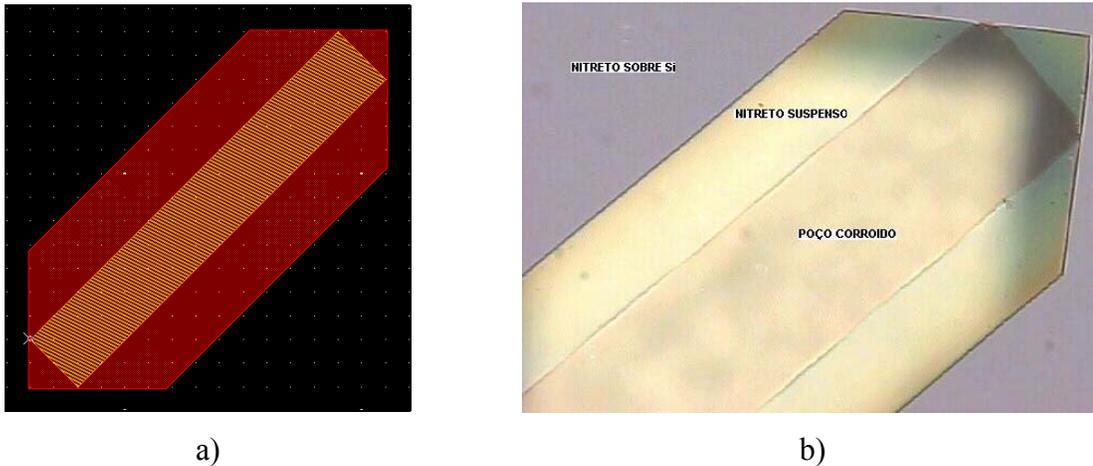


Figura 55 - Simulação 2D (a) e experimento (b) de retângulos inclinados a 45°

Nesta figura faz-se uma comparação entre uma corrosão simulada (fig. 55-a) e uma corrosão experimental (fig. 55-b), para uma corrosão úmida em KOH 10M, 85°C por 10 min de um retângulo inclinado a 45°. A concentração de KOH e temperatura utilizadas foram os parâmetros que apresentaram os melhores resultados para a construção das estruturas desejadas. Na figura 55-a, temos que a parte hachurada em laranja é a abertura da máscara e a parte em vermelho é o filme suspenso, onde o silício foi corroído e na figura 55-b temos a corrosão de uma estrutura real, pertencente a máscara da rosácea. Pode-se verificar que a estrutura simulada e a experimental são bastante semelhantes, onde podemos observar que houve *under-etch* nas direções de máximas taxas de corrosão conforme esperado. Estes retângulos tem uma dimensão de 150 x 30  $\mu\text{m}^2$ .

Na figura 56 tem-se a comparação entre membranas parcialmente suspensas, onde a ilustração da figura 56-a mostra uma simulação de uma estrutura quadrada inclinada de 45°, sustentada por hastes verticais (90°) e horizontais (0°). Como as hastes estão posicionadas de forma a expor as direções de mínimas taxas de corrosão, elas não serão suspensas. Já a estrutura quadrada, inclinada de 45° expõe planos que corroem mais rapidamente, portanto resultaria numa membrana parcialmente suspensa. Podemos verificar na figura 56-a (simulação) que a figura ilustrada é semelhante a ilustração da figura 56-b (experimental). Estas estruturas têm dimensão de 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ .

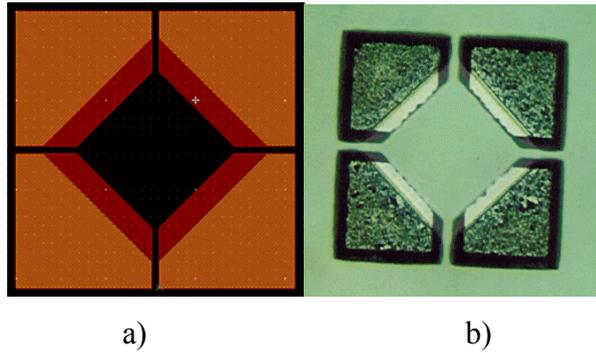


Figura 56 - Simulação 2D (a) e experimental (b) de membranas parcialmente suspensas

A figura 57, mostra simulações de corrosão realizadas por 10 minutos, de estruturas com formas variadas a fim de observar a formação dos planos de parada de corrosão. Foram simuladas máscaras com a forma de um quadrado, inclinado de 45° (fig. 57-a), uma cruz (fig. 57-b) e um “X” (fig. 57-c), consecutivamente. As partes em vermelho desta figura são os filmes de nitreto de silício suspensos, as partes em laranja são os poços corroídos no silício e as partes em preto são os filmes de nitreto sobre o silício. Na figura 57-a e 57-b pode-se verificar a formação de planos a 0° e 90°, que correspondem aos planos (111) e os planos (110) que estão a 45° e estes planos a 45° aparecem “forçados” pela posição da máscara<sup>[35]</sup>. Na figura 57-c, temos a formação de um quadrado formado pelos planos com taxas de corrosão mínimas (111).

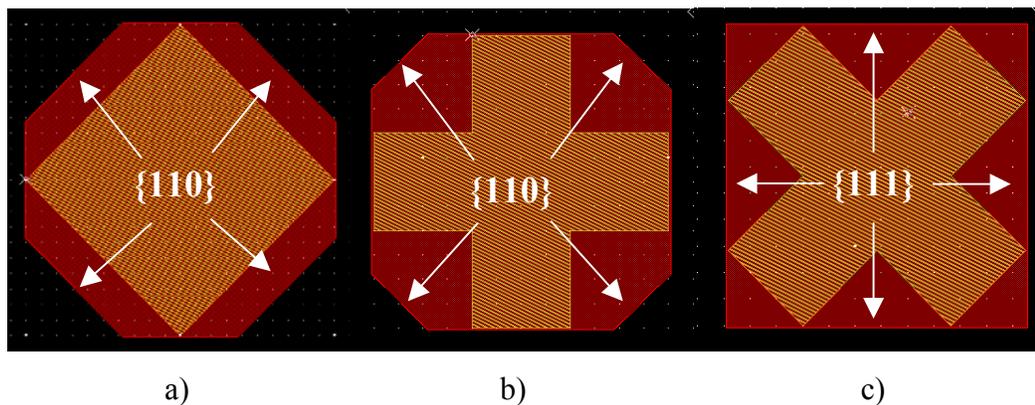


Figura 57 - Ilustrações de estruturas de formas variadas simuladas em simulador 2D

Podemos verificar da figura 57 que a corrosão é limitada pela formação dos planos {111}, que tem taxas de corrosão mínimas.

Na máscara usada para a simulação ilustrada na figura 58, pode-se verificar as diferenças entre os ângulos de máxima e mínima taxas de corrosão. Pode-se ver na figura 58-b que na parte central da abertura da máscara tem-se um grande plano {110} e dois menores {133}. A simulação

ilustrada na figura 58-a foi feita para um tempo de 2 min de corrosão, e a figura 58-b para uma corrosão de 10 min. Podemos observar dessas simulações que os planos  $\{133\}$  avançaram mais rapidamente do que o plano  $\{110\}$ .

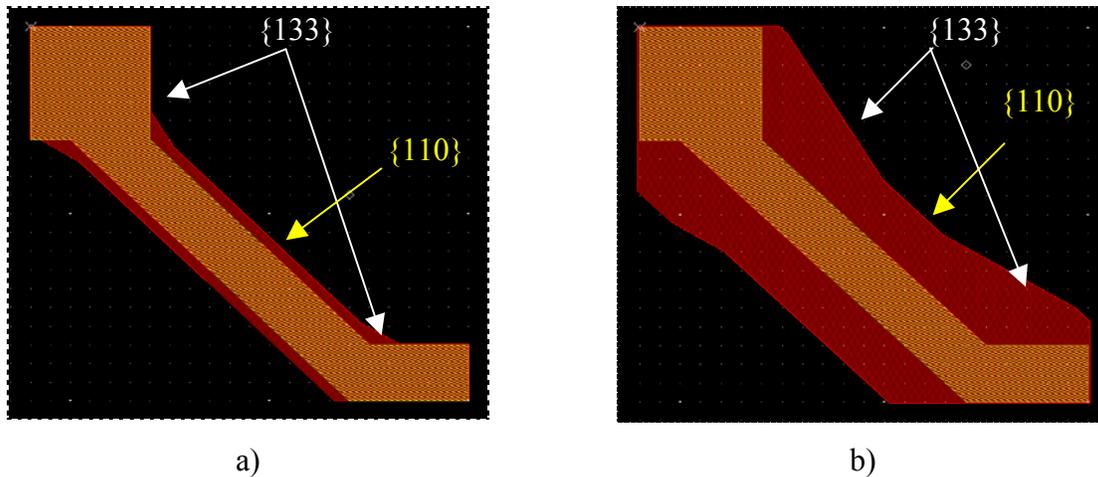


Figura 58 - Visualização dos planos de corrosão (simulação 2D)

Alem da estruturas de rosáceas realizamos também simulações de estruturas que desejava-se projetar na nova máscara de estruturas micro-mecânicas.

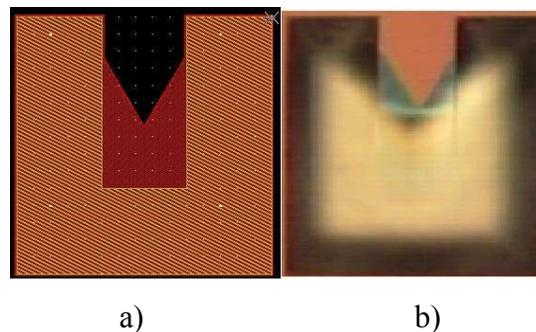


Figura 59 - Viga suspensa simulada em simulador 2D (a) e corroída (b)

Na figura 59 mostramos vigas suspensas corroídas num tempo de 10 minutos com dimensão de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . A figura 59-a ilustra uma simulação de uma viga e na figura 59-b a estrutura experimental corroída em KOH, onde podemos verificar a existência de uma grande semelhança.

Dando continuidade a etapa de simulação, estudamos a fabricação em 3D que permite melhor visualização da microestrutura fabricada, utilizando o simulador ACES da University of Illinois at Urbana-Champaign. Este simulador permite que se obtenha informações de profundidade de corrosão o que não é possível com o simulador anterior. A figura 60 mostra a página principal deste software, onde são introduzidos todos os parâmetros necessários para a simulação. A ilustração

exemplificada mostra a simulação de uma membrana suspensa corroída em solução de KOH 10M por 20 minutos.

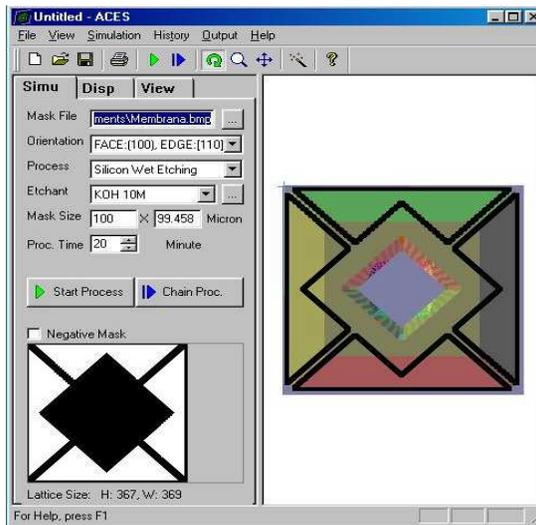


Figura 60 - Página principal do software ACES utilizado para simulação 3D

Faz-se necessário também para esse simulador a introdução de dados de análises práticas preliminares, com a finalidade de obter as taxas de corrosões máximas e mínimas. A utilização do software é bastante simples. As máscaras podem ser desenhadas previamente em qualquer software gráfico e gravadas no formato BMP (bitmaps), o que possibilita que qualquer forma de máscara seja simulada enquanto que o simulador anterior não permitia que figuras com geometrias circulares fossem criadas.

Para efetuar a simulação é necessário fornecer dados referentes aos itens mostrados na página principal que realizam funções específicas no programa. Na seção “*mask file*” é realizada a escolha da máscara que será utilizada. Na “*orientation*”, é selecionada a orientação da lâmina que será corroída. Na “*process*”, deve ser selecionado o tipo de processo que será simulado. Na “*etchant*” é selecionado o tipo da solução que será utilizada no processo. Na “*mask size*”, é determinada a dimensão da máscara utilizada. Na “*time*”, é introduzido o tempo de processo. Uma vez definidos os parâmetros acima para iniciar a simulação aciona-se o botão “*start process*”. Caso seja necessário incrementar mais tempo no processo da simulação, sem cancelar as simulações em andamento pode-se utilizar a facilidade do botão “*chain proc.*”.

Este software permite também que a estrutura resultante do processo seja rotacionada em qualquer direção o que permite observar os planos que são formados e ter uma visão da profundidade do poço corroído, como ilustrado na figura 61.

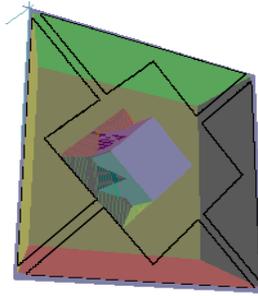


Figura 61 - Rotação de estrutura simulada em ACES

É possível também realizar medição da estruturas nas direções X, Y e Z. Essas medições permitem que possamos obter informações da corrosão do silício abaixo da máscara e principalmente obter a profundidade do poço corroído.

Podemos analisar na figura 62, duas simulações que foram realizadas e comparadas com estruturas experimentais. As estruturas utilizadas são uma ponte suspensa a 45° (figura 62-a) e uma viga suspensa (figura 62-b).

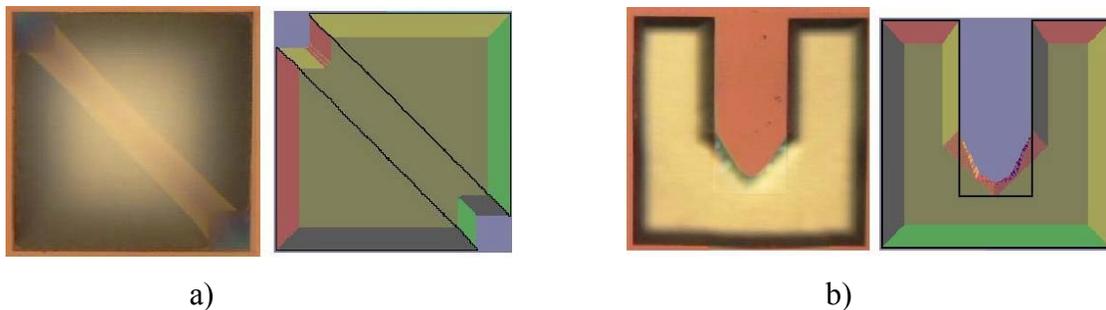


Figura 62 - Ponte (a) e viga (b) experimentais (esquerda) x simuladas em ACES (direita)

Na figura 62-a, pode-se verificar que a estrutura experimental (à esquerda) forma uma ponte suspensa inclinada a 45° e uma ilustração de uma simulação (à direita) onde aparecem as paredes inclinadas formadas pelos planos (111). Na figura 62-b podemos verificar uma viga suspensa experimental (à esquerda) e uma outra simulada (à direita).

Pode-se verificar que os planos formados nas estruturas experimentais e das simuladas são bastante semelhantes, e as estruturas suspensas de nitreto de silício também se mostraram semelhantes. Baseado nos resultados das simulações apresentadas e das comparações feitas com as estruturas fabricadas experimentalmente nota-se que a simulação foi bastante útil para a fabricação de microestruturas mecânicas, economizando grande tempo das etapas de processo facilitando itens como a etapa de deposição, fotogração e corrosão em KOH, que são bastante demoradas e trabalhosas.

## Capítulo 6 - Conclusões

O objetivo deste trabalho foi desenvolver técnicas de corrosão de silício em solução de KOH, a fim de produzir microestruturas suspensas de nitreto de silício.

Para obter essas microestruturas foram utilizados dois tipos de filme de nitreto de silício, depositados utilizando técnicas diferentes de deposição (RT/PCVD e ECR), sendo que cada um apresentou características particulares. Das análises realizadas, foi possível concluir que houve comportamentos diferentes para cada tipo de filme quanto a corrosão em KOH.

O filme de nitreto de silício depositado pela técnica ECR mostrou uma excelente seletividade para corrosão úmida em KOH, mas em contrapartida, observações feitas em microscópio óptico, mostraram pontos falhos ocorridos durante a deposição, que causaram falhas na corrosão em KOH. Estes pontos podem comprometer as micro-estruturas. Ocorreu também que algumas estruturas quebraram durante o processo de fabricação.

Os filmes de nitreto de silício depositados pela técnica RT/PCVD, mostraram boa seletividade para corrosão úmida em KOH, sem as falhas de deposição verificadas nos filmes obtidos por ECR, após os testes de corrosão, mostrando também um bom resultado na construção de partes mecânicas. Pode-se observar em fotos obtidas por microscópio óptico que este filme apresenta uma ótima flexibilidade e que ao ser deformado, ele retorna a posição inicial.

Podemos ainda concluir que os resultados da corrosão úmida demonstraram um comportamento semelhante ao reportado na literatura. As corrosões realizadas com hidróxido de potássio a concentração de 10M e temperaturas de 85 °C, apresentaram estruturas com as formas originais das máscaras, paredes do silício corroído com baixa rugosidade e taxas de corrosão que permitem a construção de estruturas com várias formas geométricas, mostrando-se mais adequadas para a construção das estruturas suspensas desejadas. Para baixas concentrações de KOH e/ou baixas temperaturas, teremos um aumento diretamente proporcional da rugosidade do silício. Com relação as taxas de corrosão do silício podemos concluir que quanto maior a temperatura, maiores as taxas de corrosão e que essas taxas aumentam com o aumento da concentração da solução de KOH, para concentrações de até 7M, tendo uma pequena queda para concentrações maiores. Os diagramas de corrosão foram utilizados antes de se projetar a máscara, facilitando na determinação da geometria das estruturas, pois as aberturas das máscaras devem expor os planos cristalográficos de silício com taxas de corrosão maiores. Foram realizadas simulações de corrosão úmida, que podem ser utilizadas para facilitar o processo.

Os filmes de nitreto de silício que apresentaram melhor desempenho na construção das estruturas foram os depositados no RT/PCVD, utilizando um fluxo de nitrogênio de 12 sccm, um fluxo de silana/argônio (2% / 98%) de 600 sccm, temperatura de 300°C e pressão de 1.51 mTorr.

A seguir são apresentadas algumas sugestões para realização de trabalhos futuros:

- Estudo e influência da variação de outros parâmetros de processo para o ECR, a fim de melhorar os defeitos dos filmes depositados;
- Melhoria da uniformidade de temperatura no suporte de amostras do RT/PCVD;
- Implementação de um sistema de controle de temperatura digital para o RT/PCVD;
- Estudo das características mecânicas dos filmes depositados;
- Melhor caracterização das estruturas fabricadas;
- Estudo e caracterização da adição de álcool isopropílico ao KOH e;
- Estudo e caracterização de outras soluções de ataque químico (EDP, TMAH), para corrosão do substrato de silício, pois os íons de potássio são fatais para os circuitos integrados.

A partir deste trabalho, outros trabalhos podem ser realizados em sensores diversos como sensores de pressão, de infravermelho (bolômetro), de aceleração e de temperatura.

## Bibliografia

- [1].SZE, S. M. **Semiconductor Sensors**. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [2].KOVACS, G. T. A.; MALUF, N. I.; PETERSEN, K. E. **Bulk Micromachining of Silicon**, Proceedings of the IEEE, 1998, p.1536-1551.
- [3].PETERSEN, K.E. **Silicon as a Mechanical Material**. Proceedings of the IEEE, vol. 70, n°. 5, maio, 1982, pp. 420-457.
- [4].RIBAS, R.P. **Micro-Sistemas Integrados**. I Escola de Microeletrônica da SBC-Sul, 5-10 julho, 1999. Livro texto, cap. 15, editores R. Reis e M. Macarthy. pp. 265-284.
- [5].MADOU, MARC. **Fundamentals of Microfabrication**. Livro texto, editora CRC Press, 1997.
- [6].MOSER, D.; PARAMESWARAN, M.; BALTES, H. **Field Oxide Microbridges, Cantilever Beams, Coils and Suspended Membranes in SACMOS Technology**. Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators – Eurosensors III, vol. 2, junho, 1990, pp. 1019-1022.
- [7].PIERSON, O. H. **Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Application**, Noyes Publications, 1992.
- [8].JACKSON, R. L. **Chemical Vapor Deposition of SiO<sub>2</sub>**, Sol. St. Techno., p. 107 , 1987.
- [9].MARIANO, W. C. **Obtenção de Filmes Finos Isolantes de SiO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por Deposição Química a Fase Vapor Auxiliada por Plasma Remoto**, Tese de Mestrado, FEEC – UNICAMP, 1996.
- [10].BONFIM, M.J.C. **Desenvolvimento de um Sistema RT/RPCVD para Deposição de Filmes Finos Isolantes e Metálicos**, Tese de Mestrado, FEE/UNICAMP (1992).
- [11].**ECR System**, Anelva Corporation, brochure.
- [12].ZUBEL, IRENA. **Silicon Anisotropic Etching in Alkaline Solutions II. On the Influence of Anisotropic on the Smoothness of Etched Surfaces**, Sensors and Actuators A, vol. 70, 1998, pp. 260-268.
- [13].COLLINS,S. D. **Etch Stop Techniques for Micromachining**. Journal of Electrochemical Society, vol. 144, n°. 6, junho, 1997, pp. 2242-2262.
- [14].SEIDEL, H.; CSEPREGI, L.; HEUBERGER, A.; BAUMGARTEL, H. **Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions**. Journal of Electrochemical Society, vol.137. n°. 11, november, 1990, pp. 3626-3632.
- [15].ROSSNAGEL, S. M. **Handbook of Plasma Processing Technology**, Noyes Publications, 1990.
- [16].GRILL, A. **Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications**, IEEE Press, 1993.
- [17].LUCOVSKY, G. **Plasma Enhanced CVD: Differences Between Direct and Remote Plasma Excitation**, J. Vac. Sci. Technology, p. 2231, 1987.
- [18].PANEPUCCI, R. R.; DINIZ, J. A.; CARLI, E.; TATSCH, P. J.; SWART, J. W. **Silicon Nitride Deposited by Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Micromachining Applications**, SPIE, vol. 3512, september 1998, pp.146-151.
- [19].NAKAMURA, M.; MOCHIZUKI, Y.; USAMI, K. **Infrared, Raman and X-rays Diffraction Studies on Silicon Oxide Films Formed From SiH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O Chemical Vapor Deposition**, J. Electrochemical, 1985, p. 482.
- [20].BUTKOV, EUGENE. **Física Matemática**, 1998, Livro texto, Ed. Guanabara Koogan S.A., pp.264-290.
- [21].HOBART M.W; LYNN, L.; MERRIT; JOHN A. **Instrumental Methods of Analysis**, Wadsworth P.Company, cap. 11, 1988.

- [22].CHIA, S. RICKETTS. **Basic Techniques and Experiments in Infrared and FTIR Spectroscopy**, 1984.
- [23].BOOTSMA, G.A.; MEYER, F. **Ellipsometry in the Sub-Monolayer Region**, Surf.Sci., vol. 14, 1969, pp. 52-76.
- [24].JENKINS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of Optics**, Mc. Graw-Hill, 3-ed, cap. 24, 1957.
- [25].SZE, S.M. **VLSI Technology**, McGraw Hill, p.119, 1984.
- [26].KINGSLAKE, RUDOLF. **Applied Optics and Optical Engineering**, vol. IV, Parte I, 1967, pp. 31-93.
- [27].BURGGRAAF, Pieter. **Wafer Inspection for Defects**, Semiconductor International, vol. 8, n° 7, 1985, pp. 54-65.
- [28].BATES, R. **Optimizing Parameters for Profiling Measurements, Microelectronic Manufacturing and Testing**, Março 1990, pp.79.
- [29].Tencor Instruments. **Large Scan Surface Profiler**, Solid State Technology, pp. 73-74, Agosto 1989.
- [30].KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, J. Wiley & Sons, 1986.
- [31].ZIELKE, D.; FRUHAUF, J. **Determination of Rates for Orientation-Dependent Etching**, Sensors and Actuators A, vol. 48, 1995, pp. 151-156.
- [32].WILLIAMS, K. R. & MULLER, R. S. **Etch Rates for Micromachining Processing**. Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 5, n° 4, dezembro, 1996, pp. 256-269.
- [33].ZUBEL, IRENA. **Silicon Anisotropic Etching in Alkaline Solutions I. The Geometric Description of Figures Developed Under Etching Si (100) in Various Solutions**, Sensors and Actuators A, vol. 70, 1998, pp. 250-259.
- [34].DANILOV, I.; RIBAS, R.P.; DOI, I.; SWART, J.W., DANILOVA, T. **Post-Etching Characterization for Front Side Bulk Micromachining**, SBMicro 2000, 2000, pp.262-267.
- [35].ZUBEL, IRENA. **The Influence of Atomic Configuration of (h k l) Planes on Adsorption Process Associated with Anisotropic Etching of Silicon**, Sensors and Actuators A, vol. 94, 2001, pp. 76-86.
- [36].ZUBEL, IRENA. **Silicon Anisotropic Etching in Alkaline Solutions III: On the Possibility of Spatial Structures Forming in the Course of Si (100) Anisotropic Etching in KOH and KOH+IPA Solutions**. Sensors and Actuators A, vol 84, 2000, pp. 116-125.
- [37].ZHANG, Q.; LIU, L.; LI, Z. **A New Approach to Convex Corner Compensation for Anisotropic Etching of (100) Si in KOH**, Sensors and Actuators A, vol. 56, 1991, pp. 251-254.
- [38].DIVAN, R.; MOLDOVAN, N.;CAMON, H. **Roughening and Smoothing Dynamics During KOH Silicon Etching**. Sensors and Actuators A, vol. 74, 1999, pp. 18-23.
- [39].FUKUI, M. **Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (MFA) Aplicadas ao Estudo de Superfícies de Grafite e Diamante**, Tese de Mestrado/FEEC-UNICAMP, Abril 1992.
- [40].THORNTON, P.R. **Scanning Electron Microscopy, Applications to Materials and Device Science**, Chapman and Hall Ltda, 1968.
- [41].REIMER, L. **Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis**, Springer-Verlag, 1985.
- [42].SÉQUIN, C. H. **Computer Simulation of Anisotropic Crystal Etching**, Sensor and Actuators A, vol. 34, 1992, pp. 225-241.
- [43].DANEL, J. S; DELAPIERRE, G. **Anisotropic Crystal Etching: A Simulation Program**, Sensor and Actuators A, vol. 31, 1992, pp. 267-274.