



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES,
INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR
INDUTIVO – ICP PARA
CORROSÃO DE MATERIAIS**

EDMILSON BESSELER

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

Orientador: Peter Jürgen Tatsch
Co-Orientador: Stanislav A. Moshkalev

Banca Examinadora:

Dr. Ioshiaki Doi

Dr. Nilton Itiro Morimoto

Campinas
Agosto de 2008

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

B464c Bessler, Edmilson
Construção e caracterização de um reator indutivo -
ICP para corrosão de materiais / Edmilson Bessler. --
Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Peter Jurgen Tatsch, Stanislav
Moshkalev.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Plasma de baixas temperaturas. 2. Corrosão. 3.
Sonda de Langmuir. I. Tatsch, Peter Jurgen . II.
Moshkalev, Stanislav . III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Construction and characterization of an inductive reactor
- ICP for corrosion of materials

Palavras-chave em Inglês: Plasma, Inductive Reactor, Etching, ICP

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Ioshiaki Doi, Nilton Itiro Morimoto

Data da defesa: 29/08/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Edmilson Besseler

Data da Defesa: 29 de agosto de 2008

Título da Tese: "Construção e Caracterização de um Reator Indutivo - ICP para Corrosão de Materiais"

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch (Presidente): *Peter Jürgen Tatsch*

Prof. Dr. Nilton Itiro Morimoto: *Nilton Itiro Morimoto*

Prof. Dr. Ioshiaki Doi: *Ioshiaki Doi*

Dedico este trabalho à
Minha esposa Gislaine Diniz e ao meu filho Iago Diniz Bessler.

Agradecimentos

A toda equipe de técnicos, professores e alunos do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) e do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD/IFGW), que contribuíram direta ou indiretamente para os trabalhos aqui apresentados. Dentre todos, não poderia deixar de citar os nomes: Fernando de Mattos, Eduardo, Antunes, Fred, Oswaldo e Mara Canesqui.

Ao professor Dr. Munemasa Machida, pela infra-estrutura fornecida para a realização dos testes de ignição do plasma em modo ICP no Laboratório de Plasmas / IFGW, e por ter emprestado todo o aparato necessário à realização dos testes com a sonda de Langmuir.

Aos pesquisadores, que muito me ensinaram e muito contribuíram para meu desenvolvimento científico:

Dr. Marcelo de Jesus Rangel Monteiro,

Dr. Artem Kostryukov,

Dr. André Mascia Daltrini

Ao Mestre e amigo Alcinei Moura pelo apoio e incentivo para realização deste trabalho e também pelas Microscopias SEM

Em especial aos meus orientadores Peter Jürgen Tatsch e Stanislav A. Moshkalev pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho, por todo apoio e paciência que pude contar nesta etapa de minha vida.

A meus pais, Sr. Gezué e Dona Cida, pelos puxões de orelha nos momentos certos, que serviram para guiar meu caminho.

Por fim, a minha família de um modo geral, pelo permanente e incansável incentivo que me deram, apesar de todas as dificuldades, ao longo do caminho.

Resumo

Esta dissertação apresenta as etapas do trabalho de construção de um Reator ICP destinado a processos de micro fabricação, mais precisamente, destinado a corrosões profundas de Silício a taxas de corrosões elevadas.

O modelamento e as caracterizações do reator ICP foram feitas através de um protótipo e depois aplicadas a um equipamento da *LAM Research* que funcionava em modo RIE. Este foi adaptado para trabalhar em modo ICP, de acordo com os parâmetros obtidos no protótipo. Para isso, foi necessário a instalação do Equipamento e fornecer toda a infra-estrutura que este necessitava para seu funcionamento.

Foram desenvolvidos casadores de impedância para ligação dos geradores de RF à bobina do ICP e do eletrodo de polarização da amostra, controladores de fluxo de gases, chaveadores manuais para válvulas pneumáticas, sistemas de refrigeração e tubulação de vácuo.

O plasma foi caracterizado e alguns processos foram realizados com o intuito de mostrar o comportamento com relação à variação de parâmetros como pressão, potência, polarização da amostra, fluxo de gases, tempo de processo, área da lâmina exposta ao plasma e também o comportamento de diferentes tipos de máscaras.

O Equipamento também foi preparado para que seja possível a comutação de gases, que futuramente será automática, de modo que se possa realizar corrosões e polimerizações consecutivas, como ocorre em processos Bosch.

Abstract

This dissertation shows the steps to building an ICP Reactor dedicated to micro fabrication process, further to deep etching of Silicon on high rates.

The modeling and characterization of ICP Reactor has been done in a prototype and after applied on an RIE equipment from LAM Research, that was adapted to work in ICP mode like the prototype. To do it was necessary equipment installation and give it the infra structure needed to it works.

A network matching was developed to connect the RF generator to ICP coil and to the electrode of wafer polarization, such as gas flow controllers, manual switches for pneumatic valves, cooling systems and vacuum pipes.

The plasma was characterized and some processes has been realized in order to show the trends against some parameters variation as pressure, power, sample polarization (bias), gas flow, process time, wafer area exposed to the plasma and also the behavior of different kind of masks.

The equipment is ready to switch some gases, which will be automatic in the future, to corrosion and polymerization consecutive process as at a Bosch process.

ÍNDICE

Introdução.....	1
Capítulo 1 – Plasma	6
1.1 – Introdução.....	6
1.2 – Definição do Plasma.....	8
1.3 – Parâmetros do plasma.....	11
1.3.1 – Densidade de Partículas e Grau de ionização.....	12
1.3.2 – Energia ou Temperatura das Partículas	13
1.3.3 – Comprimento de Debye.....	16
1.3.4 – Frequência do Plasma.....	18
1.3.5 – Plasma Frio – Descarga Luminosa.....	19
1.3.6 – Plasmas gerados por RF versus plasmas DC	26
1.4 – Processos no Plasma Frio.....	27
Capítulo 2 – Corrosão por plasma.....	31
2.1 – Tipos de Reatores	38
Capítulo 3 – Trabalho Experimental	45
3.1 – Construção do Protótipo ICP	45
3.1.1 – Bobina.....	47
3.1.2 – Parâmetros que influenciam na uniformidade do plasma.....	54
3.1.3 – Instalação da blindagem de Faraday (<i>Faraday shield</i>).....	57
3.1.4 – Janela dielétrica	59
3.1.5 – Circuito casador de impedância.....	59
3.1.6 – Caracterização do Protótipo	64
3.2 – Reconstrução do sistema LAM RESEARCH para operação em modo ICP.....	78
3.2.1 – Planejamento da área na sala limpa.....	79
3.2.2 – Desenvolvimento da parte mecânica superior do novo reator ICP.....	80
3.2.3 – Desenvolvimento e montagem do sistema de refrigeração.....	84
3.2.4 – Mudança do sistema de vácuo	85
3.2.5 – Planejamento e instalação da infra-estrutura necessária para o funcionamento do equipamento: eletricidade, ar comprimido, água e água DI.....	87
3.2.6 – Planejamento e instalação do sistema dos Geradores de RF	89
3.2.7 – Desenvolvimento do sistema de distribuição de gases	91
3.3 – Processos de Caracterização.....	95
Capítulo 4 – Conclusão	107
4.1 – Trabalhos Futuros.....	110
APÊNDICE	113
A – Gases utilizados para corrosão por plasma	113
B – Sonda de Langmuir	114
C – Perfilometria	124
D – Microscopia eletrônica de varredura – SEM (<i>Scanning Electronic Microscopy</i>)....	125
E – Processo Bosch	126
Referências Bibliográficas	129

Lista de símbolos e abreviaturas

RIE - *Reactive Ion Etching* (Corrosão Iônica Reativa)
ICP - *Inductively Coupled Plasma* (Plasma acoplado Indutivamente)
ECR - *Electron Cyclotron Resonance*
RF - rádio Freqüência
 r - raio
 n - densidade
 σ - seção transversal de colisões
 λ - livre caminho médio
 \bar{v} - velocidade média das moléculas no gás
 T - temperatura
 ν - freqüência de colisões
 τ - tempo médio entre colisões
 M - massa da Molécula
 k - constante de Boltzmann
 ct - constante dependente do gás
 p - pressão no gás
 λ_D - comprimento de Debye
 n_n - densidade de partículas neutras
 n_e - densidade de elétrons
 n_i - densidade de íons
 n - densidade do plasma
 W_{av} - energia média dos elétrons
 $f_n(W)$ - distribuição de energia de partículas neutras
 $f_i(W)$ - distribuição de energia de elétrons
 $f_e(W)$ - distribuição de energia de íons
 M - massa da partícula pesada
 W - energia do elétron
 m_e - massa do elétron
 m_{in} - massa da partícula que está perdendo energia.
 α - grau de ionização
 α_c - valor crítico de ionização
 σ_{ea} - seção transversal de colisões elétron-átomo à velocidade média
 T_e - temperatura dos elétrons no plasma
 T_i - temperatura do íon
 T_g - temperatura do gás
 $f(v)$ - função de distribuição de velocidade
 v - velocidade
 E_0 - força do campo elétrico
 p - pressão no plasma
 ϵ_0 - permissividade do espaço livre
 e - carga do elétron
 d - distância
 ρ - densidade total de carga no plasma

δ - função de Dirac
 q - carga pontual
 L - comprimento
 N_D - número de partículas
 V_s - potencial da Bainha
 d_s - espessura da bainha do plasma
 V_B - potencial na superfície considerada (auto ou polarização externa)
 V_P - potencial do Plasma
 J_i - densidade da corrente de íon através da bainha do plasma
 v_c - velocidade térmica dos íons
 v_i - velocidade direcional
 v_c - velocidade crítica
 ω_p - frequência de Langmuir
 T_n - taxa de Corrosão
 NU - fator de não uniformidade
 A - anisotropia
 T_L - taxa de corrosão lateral
 T_V - taxa de corrosão vertical
 h - profundidade do material corroído
 t - tempo de processo
 S - seletividade
 ω_H - frequência dos elétrons do plasma girando em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais
 B - campo magnético
 m_e - massa do elétron
 A_p - área da sonda de Langmuir
 V_{SP} - potencial de plasma ou espacial
 V_F - potencial flutuante
 D - profundidade
 W - largura

Introdução

Desde a invenção do transistor em 1947 na Bell Labs e o desenvolvimento do processo planar para fabricação de circuitos integrados em 1959 na Fairchild a microeletrônica tem se desenvolvido exponencialmente, sendo a miniaturização dos dispositivos um fator crucial neste desenvolvimento [38]. Com isso alguns processos de fabricação, utilizados inicialmente, tem sido substituídos por novos processos, seja por suas limitações técnicas, ou por otimização e desempenho.

O desejo de fabricar circuitos integrados cada vez menores e mais densos gerou várias tecnologias: baixa escala de integração (SMI – *Small Scale Integration*), média escala de integração (MSI – *Medium Scale Integration*), alta escala de integração (LSI – *Large Scale Integration*), muito alta escala de integração (VLSI – *Very Large Scale Integration*) e ultra alta escala de integração (ULSI – *Ultra Large Scale Integration*) e muito em breve Giga escala de integração, na qual uma pastilha (*chip*) chega a conter alguns bilhões de dispositivos. A figura 1 ilustra um pouco desta evolução.

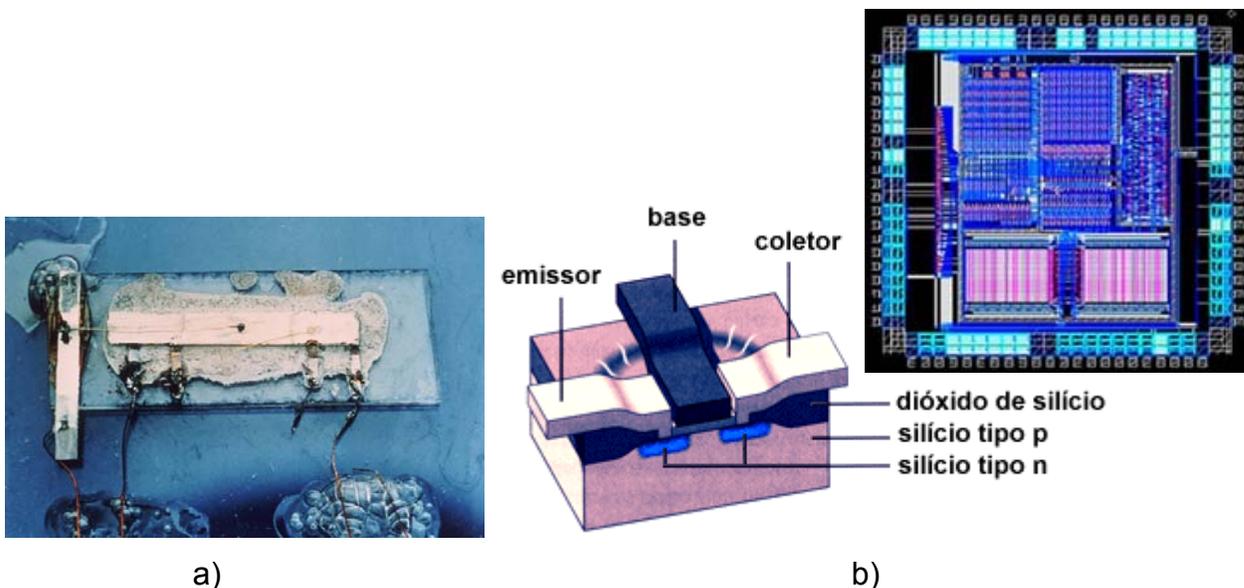


Figura 1 – a) Primeiro CI planar [38]; b) Estrutura de um CI atual com detalhe de um Transistor MOS

Os sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMS – *Micro Electro Mechanical Systems*) também tem uma vertente muito forte dentro da pesquisa tecnológica,

pois, como os circuitos integrados, também são desenvolvidos em lâminas de silício.

A grande maioria dos processos de fabricação na microeletrônica acontece em um determinado ciclo repetitivo, como mostrado na figura 2, envolvendo as seguintes etapas:

- Deposição de filmes finos como semicondutores, metais, dielétricos etc.;
- Litografia ou Fotolitografia, que é a técnica usada para definição dos padrões a serem transferidos ao filme através da gravação de fotorresiste, com a utilização de luz ultra violeta ou feixes de elétrons;
- Corrosão (*etching*), que é o processo de remoção de material não protegido pela máscara definida na etapa de fotolitografia; e
- Remoção do fotorresiste.

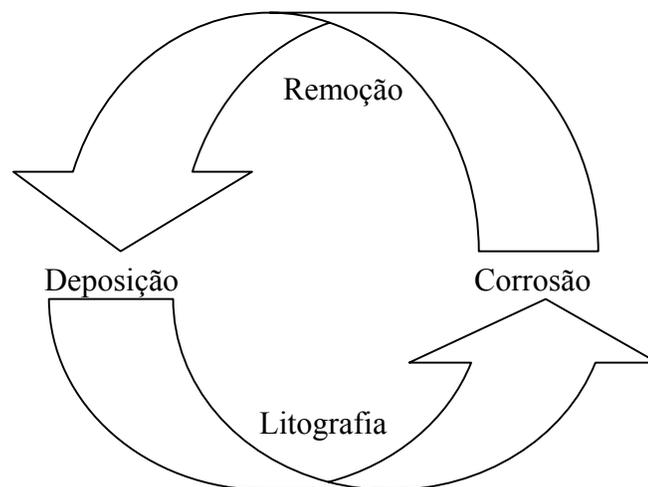


Figura 2 – Ciclo típico de processos de microfabricação

Devido aos avanços da microeletrônica que demandam diminuição contínua das dimensões das estruturas que conformam os dispositivos, tanto verticais como horizontais, as etapas de litografia e corrosão tornam-se cada vez mais críticas.

A fotolitografia consegue atingir dimensões de $0,1\mu\text{m}$ com UV, com prospecção de 20nm com feixe de elétrons ^[3].

Na transferência do padrão gravado no fotorresiste para os filmes que formam o dispositivo são utilizadas técnicas de corrosão. Inicialmente as corrosões eram feitas com reagentes líquidos, denominado processo úmido, que

permite uma resolução, ou definição de dimensões mínimas na ordem de microns. Posteriormente, para se adequar à miniaturização, foi desenvolvido o processo de corrosão seca ou por plasma.

A figura 3 mostra esquematicamente o processo de corrosão úmida ^[3].

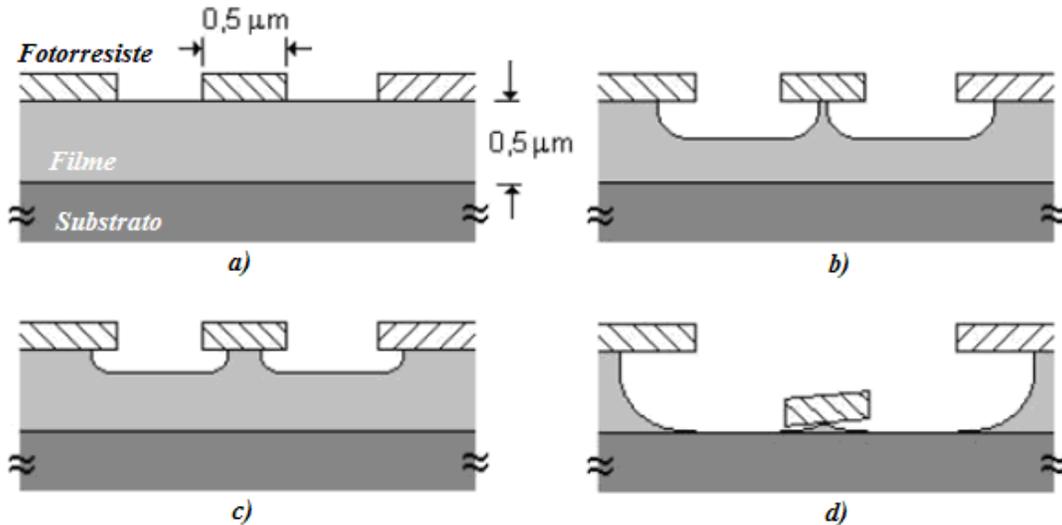


Figura 3 – Corrosão úmida; (a) Filme sobre o substrato com uma máscara gravada no fotorresistivo; (b), (c) e (d) Corrosão do filme ao longo do tempo.

A corrosão úmida se processa em todas as direções na mesma velocidade, o que chamamos de corrosão isotrópica. Com isso, ao longo do tempo a corrosão lateral acaba destruindo o perfil previamente gravado sobre o fotorresistivo, impossibilitando a construção de dispositivos de pequenas dimensões.

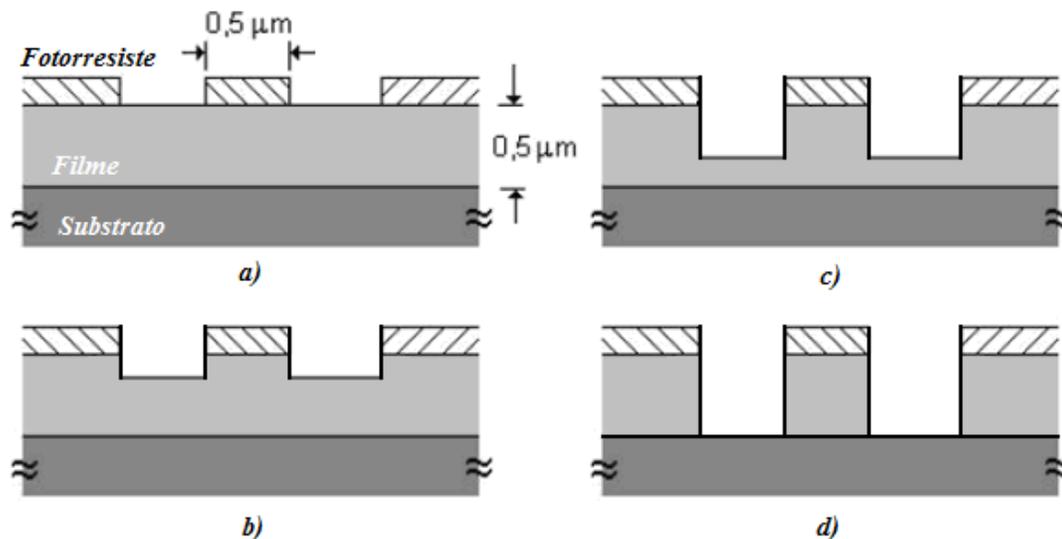


Figura 4 – Corrosão seca; (a) Filme sobre o substrato com uma máscara gravada no fotorresistivo; (b), (c) e (d) Corrosão do filme ao longo do tempo.

Ao contrário da corrosão úmida, na corrosão seca, mostrado esquematicamente na figura 3, pode-se manter o padrão gravado na máscara, pois é possível fazer com que a corrosão ocorra apenas na direção vertical, o que chamamos de corrosão anisotrópica. Desta forma, dispositivos de dimensões reduzidas podem ser construídos.

A corrosão seca oferece também a importante vantagem de conseguir eliminar a manipulação e o consumo da grande quantidade de ácidos perigosos e dos solventes usados na corrosão úmida. A corrosão seca utiliza quantidades pequenas de produtos químicos, se comparada à úmida.

O objetivo deste trabalho foi transformar um reator industrial de corrosão por plasma de configuração capacitiva, que podia operar em modo RIE - *Reactive Ion Etching*, ou seja, executar corrosões através de reações químicas, em um reator do tipo ICP - *Inductively Coupled Plasma*, plasma de acoplamento indutivo. Nesta nova configuração obtêm-se um reator com um plasma mais denso, que pode proporcionar uma maior taxa de corrosão, uniforme e anisotrópica, com capacidade de processamento uniforme de lâminas de até quatro polegadas.

Um parâmetro importante dos processos de corrosão, como a taxa de corrosão, depende diretamente da densidade de partículas carregadas no plasma. O plasma gerado nos sistemas ICP é cerca de cem vezes mais denso do que plasma gerado nos sistemas RIE. Pode-se atingir densidades eletrônicas de até 10^{12}cm^{-3} , enquanto que no RIE a densidade pode variar de 10^9 a 10^{10}cm^{-3} . Isto é possível porque o acoplamento indutivo apresenta uma maior eficiência de ionização e também porque pode operar em potências mais elevadas; diferente dos reatores RIE de placas paralelas, acoplados capacitivamente, que operam geralmente com potências de algumas dezenas ou centenas de watts, o reator ICP pode operar em níveis de potência de até 2KW. Além de denso, o plasma produzido nos reatores ICP é altamente uniforme.

O reator ICP pode ser operado em uma ampla faixa de freqüências, de 1 a 40MHz, mas a freqüência convencional de operação é de 13,56MHz. O limite inferior da pressão de operação pode chegar a 1mTorr, bem menor que as dezenas de mTorr dos reatores RIE. Estas baixas pressões são desejáveis em

aplicações de deposição e corrosão, já que os livres caminhos médios das partículas se tornam maiores, produzindo pouca dispersão dos íons ou das espécies reativas que chegam à superfície da lâmina. Por causa das elevadas densidades o fluxo de íons e de espécies reativas é também mais elevado que nos sistemas RIE. Isto faz com que sejam obtidas altas taxas de corrosão, chegando a cinco vezes maiores que as produzidas em um reator comercial ECR - *Electron Cyclotron Resonance*.

No reator ICP ainda é possível polarizar o eletrodo onde a amostra é colocada, o que permite variar a energia dos íons de 30 a 400 eV. A polarização do eletrodo é conhecida como polarização DC.

Além da adaptação do reator e de sua caracterização também foram realizados alguns processos com o objetivo de estudar as características da corrosão em relação a perfis e taxas de corrosão em função de variáveis de processo.

Este trabalho foi estruturado da seguinte maneira:

No capítulo 1 é apresentada uma teoria sobre o plasma e também são fornecidas informações mais precisas sobre plasmas tecnológicos, bem como as reações que podem ocorrer em um plasma produzido em um reator.

No capítulo 2 é apresentado o mecanismo da corrosão por plasma e os diferentes tipos de reatores existentes.

No capítulo 3 o trabalho prático é detalhado. Primeiramente são mostradas as etapas que consistiram a montagem e a caracterização de um protótipo, depois como os resultados do protótipo foram aplicados à montagem do reator ICP e finalmente os resultados alguns processos realizados no reator montado.

Uma conclusão do trabalho e uma motivação para trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 4.

Alguns apêndices com explicações sobre gases para corrosão, técnicas de medições e processos Bosch também foram anexados ao final do trabalho.

Todas as referências utilizadas podem ser consultadas no fim do trabalho sempre que um índice entre colchetes aparecer no texto.

Capítulo 1 – Plasma [1-4]

1.1 – Introdução

Langmuir e seus colaboradores foram os primeiros a estudar fenômenos envolvendo plasmas por volta de 1920, enquanto trabalhavam no desenvolvimento de tubos de descarga gasosa com baixa pressão e altas correntes. E foi Langmuir que em 1929 usou o termo plasma pela primeira vez para descrever gases ionizados.

Considerando a energia térmica das partículas o plasma é energeticamente o quarto estado da matéria, separado de sólidos, líquidos e gases. A figura 1 representa esquematicamente as regiões de temperatura, ou energia da partícula, nas quais se encontram os quatro estados da matéria. Para o estado de plasma o intervalo de temperatura reflete apenas a energia das partículas pesadas, excluindo os elétrons.

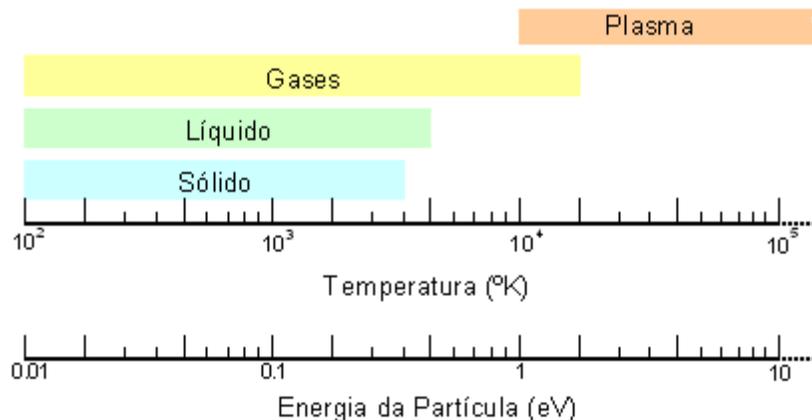


Figura 1 – Estado da Matéria versus Temperatura

O estado de plasma existe na forma natural ou pode ser criado sob condições únicas com propósitos específicos. O plasma encontrado na natureza cobre uma larga escala de temperaturas e densidade elétrons. Como a temperatura está relacionada com a energia cinética das partículas e é a parcela mais significativa da energia do plasma, é comum utilizar-se a unidade de energia elétron-volt – eV, quando se refere à temperatura. Na natureza a densidade de elétrons, n_e , vai de 1 a 10^{20} cm⁻³, enquanto a temperatura dos elétrons, T_e , vai de 10^{-2} a 10^5 eV.

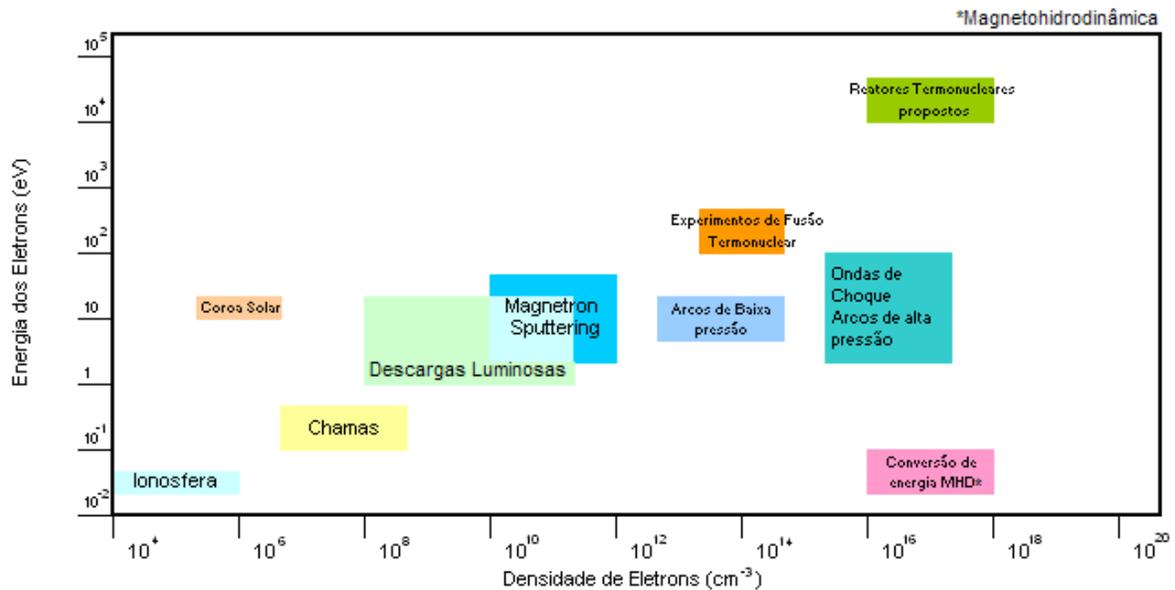


Figura 2 – Tipos de Plasma por densidade de elétrons e temperatura

Ventos solares são plasmas formados por um fluxo contínuo de partículas carregadas com $n_e = 5\text{cm}^{-3}$ e $T_e = 50\text{eV}$. O material interestelar contém um plasma de hidrogênio com a densidade de 1cm^{-3} . A ionosfera, que se estende, aproximadamente de 50Km a 400Km acima da superfície da terra, é populada por um plasma fraco com densidade de até 10^6cm^{-3} e uma temperatura eletrônica de até 0,1eV, enquanto que no sol e nas estrelas a temperatura da superfície variam de 5000K a mais de 70.000K e energia de 0,5eV a 7eV. Ela consiste inteiramente de plasma; a camada mais exterior sendo parcialmente ionizada e a interior quente suficiente para ser completamente ionizada. A temperatura no centro do sol é de aproximadamente 2KeV.

Na pesquisa sobre fusão termonuclear controlada, é necessário criar plasmas com temperaturas eletrônicas acima de 10KeV e com densidade de íons de $1 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$. Estes valores são requeridos para se obter a fusão nuclear entre átomos de deutério e trítio, porque a ressonância da seção transversal para reação de fusão é obtida apenas para energias acima de 5KeV. Em um reator Tokamak já se obteve uma temperatura central de íons, T_i , de aproximadamente 35KeV e uma temperatura de elétrons de $T_e = 15\text{KeV}$.

1.2 – Definição do Plasma

O plasma pode ser definido como um gás quase-neutro de partículas carregadas e neutras, caracterizadas por um comportamento coletivo.

O comportamento de um gás neutro é descrito pela teoria da Cinética dos Gases, segundo a qual nenhuma força atua entre as partículas neutras e, desprezando-se as forças gravitacionais, as partículas viajam em linha reta, com certa distribuição de velocidade. O movimento das partículas é controlado pelas suas colisões entre si e com as paredes do recipiente que as contém. Como resultado destas colisões as partículas seguem um movimento Browniano.

Assumindo as partículas como sendo esferas rígidas de raio r e densidade n , pode-se definir a seção transversal de colisão, σ , e a distância média percorrida pelas partículas entre choques, ou caminho livre médio, λ , como:

$$\sigma = \pi.r^2 \quad [1]$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma.n} \quad [2]$$

A média do número de colisões por segundo, chamada de freqüência de colisões, ν , e o tempo médio entre colisões, τ , são dados por:

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\lambda} \quad [3]$$

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{\lambda}{\bar{v}} \quad [4]$$

sendo \bar{v} a velocidade média das partículas para uma determinada temperatura, T :

$$\bar{v} = \left(\frac{kT}{M} \right)^{1/2} \quad [5]$$

sendo M a massa da partícula, e k a constante de Boltzmann. Se a temperatura do gás é constante, o caminho livre médio é inversamente proporcional à pressão do sistema:

$$\lambda = \frac{ct}{p} \quad [6]$$

sendo ct uma constante dependente do gás e p a pressão exercida pelo gás

Num plasma, que é formado por partículas neutras e carregadas, o movimento das partículas pode causar uma concentração local de cargas elétricas positivas e negativas. Estas concentrações de cargas criam um campo Coulombiano que repele as partículas carregadas de mesmo sinal. Assim os componentes do plasma interagem, dando sua característica de comportamento coletivo. Uma partícula carregada no plasma move-se ao longo de um caminho seguindo o campo elétrico. Em algumas condições, em baixas pressões, o efeito das forças eletromagnéticas no movimento das partículas pode ser muito mais forte do que o efeito das colisões entre as partículas. Neste caso o plasma é denominado plasma sem colisões - *collisionless plasma*.

A concentração local de cargas no plasma é confinada a um volume de pequenas dimensões, caracterizado por uma dimensão chamada de comprimento de Debye, λ_D . À distância λ_D , o campo Coulombiano de uma dada partícula carregada do plasma fica blindado, pois ela estará cercada, predominantemente, por partículas com carga oposta. Qualquer desequilíbrio na concentração das partículas carregadas ou diferença de potencial que ocorre no plasma é balanceado. Para o plasma se manter estável é necessário que as dimensões do recipiente que o contém sejam muito maiores que λ_D .

Fora destes pequenos volumes, da ordem de décimos de micrometros, a densidade de íons é praticamente igual à densidade de elétrons, portanto o plasma é um gás quase-neutro como um todo.

Um plasma geralmente é obtido quando uma quantidade de energia muito maior que a energia de ionização é aplicada aos átomos ou moléculas de um gás. Isto causa a ionização de parte das partículas, formando íons e elétrons. Concomitante à ionização ocorre o processo de recombinação dos elétrons com os íons, formando átomos ou moléculas neutras, gerando emissão de fótons.

Embora os plasmas comumente são produzidos por descargas elétricas em gases, eles também podem ser obtidos quando uma energia suficiente é fornecida a um líquido ou a um sólido causando vaporização e ionização. Tais plasmas, *plasma plumes*, podem ser obtidos quando uma alta densidade de energia é aplicada a um sólido ou um líquido, como por exemplo, por um laser. Em um gás,

um plasma é usualmente excitado e sustentado por fornecimento de energia eletromagnética de diferentes formas como: corrente direta, radio frequência e microondas.

O plasma pode ser dividido em duas categorias: plasma térmico, quando as espécies do plasma estão em equilíbrio térmico e plasma frio, quando as espécies não estão em equilíbrio térmico.

Os plasma térmicos são caracterizados pelas temperaturas muito altas dos elétrons e das partículas pesadas, com níveis elevados de ionização. Plasmas térmicos podem ocorrer em temperaturas que variam entre 4000K, para espécies de mais fácil ionização, a 20000K, para espécies de difícil ionização. Equilíbrio térmico implica que a temperatura dos elétrons, íons e espécies neutras é a mesma. Muitas vezes o equilíbrio termodinâmico é local, ou seja, as temperaturas de todas as espécies são a mesma em áreas localizadas do plasma. O plasma térmico ocorre em altas pressões gasosas, o que implica em muitas colisões entre partículas, uma vez que o caminho livre médio das espécies é pequeno. Desse modo a troca energética entre as espécies é eficiente, mantendo as temperaturas das espécies iguais.

Os plasmas frios são compostos por partículas como moléculas carregadas e neutras e espécies atômicas, em baixas temperaturas, e alta temperatura de elétrons, associados com baixo nível de ionização. Os elétrons podem alcançar temperaturas de 10^4 K a 10^5 K (1eV a 10eV), enquanto que a temperatura do gás, T_g , pode ser menor do que a temperatura ambiente ^[1].

Os plasmas frios são gerados em baixas pressões o que resulta em poucas colisões das espécies, uma vez que o caminho livre médio é longo. Conseqüentemente a transferência de energia não é tão eficiente quanto nos plasmas térmicos, ocasionando diferenças de temperatura das espécies, ou seja, as espécies não estão em equilíbrio termodinâmico ^[33, 34 e 35].

Os plasmas frios têm sido desenvolvidos especificamente na sua propriedade de não equilíbrio e na sua capacidade de causar reações físicas e químicas no gás em temperaturas relativamente baixas. São muitas as suas

aplicações, em diversas áreas da microeletrônica ao endurecimento superficial de metais.

1.3 – Parâmetros do plasma

Um plasma contém diferentes partículas, neutras e carregadas. Um grupo de partículas idênticas no plasma é chamado de espécie.

É caracterizado, de modo geral, pelos seguintes parâmetros:

- Densidade das partículas e grau de ionização
- Energia ou Temperatura das Partículas
- Comprimento de Debye
- Frequência do Plasma

Os elétrons são os principais responsáveis pela transferência de energia do campo elétrico externo para o plasma, não só devido à sua carga elétrica, pois os íons poderiam contribuir da mesma forma, mas porque são as partículas mais leves, o que faz com eles sejam facilmente acelerados, transferindo a energia absorvida às moléculas ou átomos através de colisões, causando suas ionizações, dissociações e excitações.

Os íons têm uma significativa contribuição nas reações químicas que ocorrem. Muitas reações são afetadas ou controladas pelos íons.

Os movimentos das partículas no plasma geram colisões elásticas e inelásticas. Colisões entre elétrons e partículas pesadas que resultem na excitação, dissociação ou ionização da partícula são chamadas colisões inelásticas. Quando não ocorre um destes processos a colisão é dita elástica.

Em uma colisão elástica entre um elétron e uma partícula pesada a transferência de energia, W_{Tr} , é determinada pela razão entre as massas das

partículas:

$$W_{Tr} = 2m_e \frac{W}{M} \quad [7]$$

sendo M a Massa da partícula pesada, W a Energia do elétron e m_e a massa do elétron

O ganho de energia dos elétrons através da aceleração pelo campo elétrico é que sustenta o plasma pela transferência de energia por colisões inelásticas com as moléculas do gás neutro. A colisão inelástica com espécies pesadas que resulta em excitação, ionização de átomos ou dissociação de moléculas, não depende da razão de massa entre as partículas. Nas colisões inelásticas a fração de energia transferida é dada por:

$$\frac{W_{Tr}}{M} = \frac{M}{m_{in} + M} \quad [8]$$

sendo m_{in} a massa da partícula que está perdendo energia.

As colisões inelásticas podem transferir de 0,1 eV provocando excitação rotacional ou vibracional das moléculas, até 10 eV que provoca ionização

1.3.1 – Densidade de Partículas e Grau de ionização

O parâmetro que define a densidade de partículas carregadas no plasma é o grau de ionização do gás, α , definido como:

$$\alpha = \frac{n_i}{n} \quad [9]$$

sendo n_i a densidade dos íons e n a densidade do plasma

No estado quase-neutro a densidade dos elétrons, n_e , e íons são usualmente iguais, $n_i = n_e = n$.

Em descargas de baixa pressão, o grau de ionização é tipicamente de 10^{-6} a 10^{-3} . No entanto a descarga elétrica em alguns plasmas tecnológicos é confinada em um campo magnético, podendo, o grau de ionização, atingir valores da ordem de 10^{-2} ou mais.

O valor crítico de ionização é função dos elementos contidos no plasma, e o mínimo valor que pode assumir o grau de ionização para manter o plasma é dado por:

$$\alpha_c \approx 1,73 \times 10^{12} \sigma_{ea} T_e^2 \quad [10]$$

sendo σ_{ea} a seção transversal de colisões elétron-átomo à velocidade média, medida em cm^2 , e T_e é a Temperatura dos elétrons no plasma, medida em eV.

1.3.2 – Energia ou Temperatura das Partículas

Podemos considerar o plasma, termicamente, consistindo de dois sistemas: o primeiro contendo apenas elétrons e o segundo espécies pesadas, que podem ser átomos ou moléculas neutras, íons e fragmentos moleculares ou radicais que são neutros.

Os elétrons ganham energia do campo elétrico que energiza o plasma e perdem parte desta energia para o segundo sistema através de colisões elásticas e inelásticas. O sistema de partículas pesadas perde energia para o exterior através de radiação ou transferência de calor para as paredes da câmara em que está confinado.

Os íons e os elétrons no plasma podem ser caracterizados por suas diferentes e específicas temperaturas médias; temperatura do íon T_i e temperatura do elétron T_e .

A função de distribuição de velocidade, $f(v)$, para um sistema de partículas é definida como a densidade de partículas no espaço de velocidade que satisfaz a equação:

$$n(\text{cm}^{-3}) = 4\pi \int_0^{\infty} f(v)v^2 dv \quad [11]$$

sendo v a velocidade de uma partícula e n é a densidade de partículas no espaço geométrico.

Se assumirmos que a distribuição de velocidade dos elétrons no plasma é isotrópica, que os efeitos das colisões inelásticas agem apenas como perturbação da isotropia e que o efeito do campo elétrico é desprezível, então a distribuição de velocidade é Maxwelliana. Daí se pode assumir que a temperatura dos elétrons, T_e , é igual à temperatura do gás, T_g .

Se a distribuição da velocidade dos elétrons pode ser considerada Maxwelliana, então ela pode ser descrita por:

$$f(v) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_e v^2}{2k T_e} \right) \quad [12]$$

A função de distribuição de energia dos elétrons, $f_e(W)$, está relacionada à função de distribuição de velocidade por:

$$f_e(W) = \left(\frac{4\pi}{m_e} \right) v \cdot f(v) \quad [13]$$

Portanto, a função de distribuição de energia Maxwelliana para os elétrons é dada por:

$$f_e(W) = 2,07 W_{av}^{-3/2} \exp\left(\frac{-1,5W}{W_{av}}\right) \quad [14]$$

sendo W_{av} a energia media dos elétrons, que está relacionado a suas temperaturas por:

$$W_{av} = \frac{3}{2} kT_e \quad [15]$$

As aproximações feitas para as distribuições Maxwellianas podem ser aplicadas aos plasmas de baixa pressão assumindo as seguintes condições:

1. A força do campo elétrico no plasma é suficientemente baixa que podemos desprezar as colisões inelásticas, mas o suficiente para a temperatura do elétron ser muito maior que a temperatura do íon, $T_e \gg T_i$.
2. O Campo elétrico está a uma frequência ω muito menor que a frequência de colisões ν .
3. A frequência de colisão é independente da energia do elétron.

Sob estas condições, porém, a distribuição de Druyvesteyn, a qual é dada por:

$$f_e(W) = 1,04 W_{av}^{-3/2} \exp\left(\frac{-0,55W^2}{W_{av}^2}\right) \quad [16]$$

nos dá uma melhor aproximação do que a Maxwelliana.

Na distribuição de Druyvesteyn a energia média do elétron é função de $\frac{E_0}{p}$, sendo E_0 a força do campo elétrico e p a pressão no plasma. De qualquer forma, quando o grau de ionização fica muito grande a densidade de elétrons também afeta a distribuição de energia. Sendo assim, tanto as duas distribuições nos fornecem uma boa aproximação da distribuição de energia no plasma, como

podemos observar na figura 3. Comparativamente, observamos um deslocamento em direção a elétrons mais energéticos na distribuição de Druyvesteyn e que ambas possuem uma calda altamente energética.

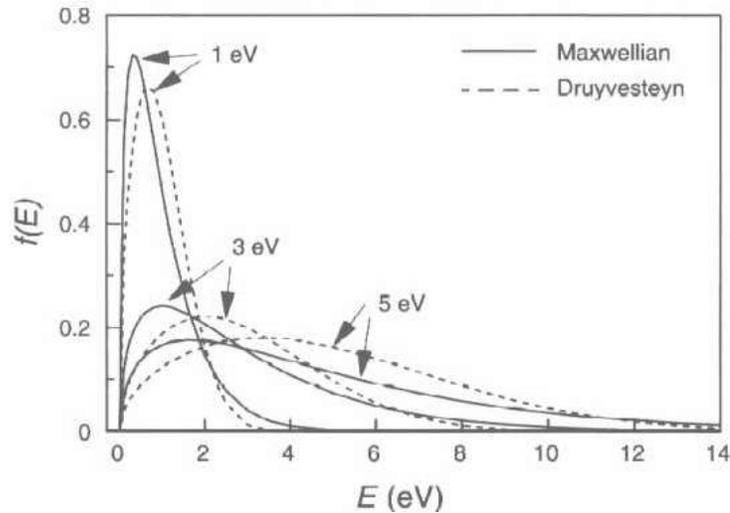


Figura 3 – Comparação entre a distribuição de Druyvesteyn e a distribuição de Maxwell. Os números representam a energia média de elétrons para cada distribuição.

As temperaturas tendem ao equilíbrio quando a interação entre os dois sistemas, isto é, elétrons e partículas pesadas, aumentar. Isso ocorre se a pressão ou a densidade dos elétrons no plasma aumentarem.

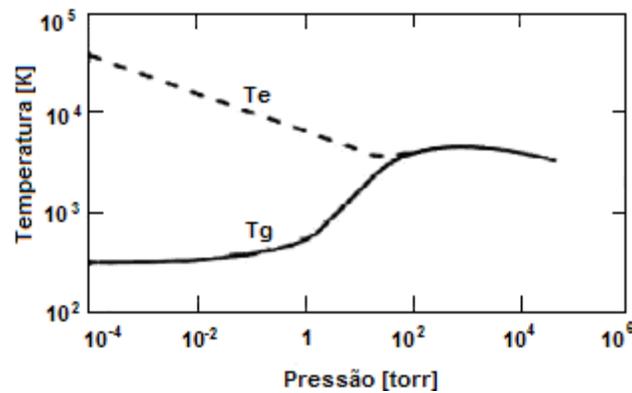


Figura 4 – Temperatura de elétrons e íons em função da temperatura.

A baixas pressões, a temperatura do elétrons é muito maior do que a temperatura do gás, $T_e \gg T_g$. Quando a pressão aumenta, aumenta também a transferência de energia de elétrons para as partículas neutras, equilibrando as temperaturas, $T_e = T_g$. Isso ocorre entre 10Torr e 100Torr.

Quando $T_e = T_g$ a distribuição das espécies no plasma pode ser descrita pela relação de equilíbrio. Quando $T_e \gg T_g$ que ocorrem em baixas pressões a distribuição das espécies ativas é melhor representada pela temperatura dos elétrons, T_e .

Apesar de $T_e = 10^4\text{K}$ (muitos eV), a baixa pressão, não implica que o plasma é quente. Tipicamente a densidade dos elétrons no plasma é 10^{10}cm^{-3} , em comparação com as partículas no gás à pressão atmosférica em torno de $\sim 2,7 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$. Assim a baixa densidade de elétrons e a capacidade térmica muito baixa, a somatória de calor transferido por elétrons para o gás e para as paredes do recipiente é muito pequena. Por isso o termo plasma frio é utilizado. A temperatura do plasma fica em torno da temperatura ambiente.

1.3.3 – Comprimento de Debye

Se um campo elétrico é criado no plasma, partículas carregadas se deslocam para reduzir os efeitos do campo. As mais leves, mais móveis, como os elétrons responderão mais rápido. Se o plasma tem um excesso de partículas positivas ou negativas locais, esse excesso cria um campo elétrico e os elétrons se moverão para cancelar a carga. A resposta das partículas carregadas para reduzir o efeito do campo elétrico local, é chamada de Debye *Shielding*. Esta blindagem dá ao plasma sua característica de quase-neutralidade.

Vamos assumir que um potencial elétrico é aplicado entre duas superfícies imersas no plasma. As superfícies vão atrair quantidades iguais de partículas carregadas de sinais opostos. As concentrações das partículas carregadas próximas às duas superfícies blindarão as superfícies carregadas do volume do plasma, que se manterá neutro. O potencial elétrico aplicado vai, portanto, ficar confinado, principalmente, na região próxima das superfícies a uma distância λ_D , chamada de comprimento de *Debye*, dado por:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad [17]$$

sendo ϵ_0 a permissividade do vácuo e e a carga do elétron

Para esclarecer o significado do comprimento de Debye, vamos assumir que uma carga elétrica positiva, q , é inserida no plasma que é inicialmente quase-neutro. A carga cria um potencial elétrico, que no espaço livre deve ser:

$$V_o = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d} \quad [18]$$

sendo d a distância da carga

No plasma o potencial é afetado pelos íons e elétrons do plasma e o seu valor pode ser obtido resolvendo a equação de Poisson:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad [19]$$

sendo ρ a densidade total de carga no plasma, dada por:

$$\rho = e(n_i - n_e) + q\delta(d) \quad [20]$$

em que $\delta(d)$ é a função de Dirac δ , indicando que q é uma carga pontual.

O potencial V muda a densidade de elétrons e assumindo que eles estão no equilíbrio termodinâmico à temperatura T , a densidade pode ser calculada por:

$$n_e = n \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad [21]$$

Assumindo $eV \ll kT$, a equação de Poisson pode ser reescrita usando [20]:

$$\nabla^2 V = -\frac{V}{\lambda_D} + q\delta(d) \quad [22]$$

Aplicando λ_D definido em [17]:

$$V(d) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) = V_o \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad [23]$$

Isto mostra que ocorre uma atenuação do potencial V_o em função da distância, devido a um efeito de blindagem, com um comprimento de decaimento igual ao comprimento de Debye.

Um gás ionizado só é considerado um plasma se a densidade das partículas carregadas for grande suficiente para que $\lambda_D \ll L$, sendo L a dimensão do sistema onde o plasma está confinado. Se esta condição é satisfeita uma concentração local de cargas elétricas, que pode ocorrer no plasma, será blindada pelo efeito de blindagem de Debye para distâncias menores que λ_D . Fora destes

volumes de concentração de carga o volume do plasma é quase-neutro. O comprimento de Debye é, portanto, a dimensão característica de regiões na qual pode ser quebrada a quase-neutralidade do plasma, pela formação local de concentrações de carga.

Outro parâmetro relacionado à λ_D é o número de partículas, N_D , em uma esfera de Debye, ou seja, uma esfera de raio λ_D . O efeito de blindagem só pode ocorrer se a esfera de Debye contiver um grande número de elétrons. Dado por:

$$N_D = \frac{4\pi}{3} n_e \lambda_D^3 = \frac{1,38 \times 10^3 T_e^{3/2} (K)}{n_e^{1/2}} = \frac{1,718 \times 10^9 T_e^{3/2} (eV)}{n_e^{1/2}} \quad [24]$$

1.3.4 – Frequência do Plasma

Mesmo sendo o corpo do plasma quase neutro, perturbações locais de neutralidade podem ocorrer em volumes menores que o da esfera de Debye. Devido à sua pequena massa, os elétrons irão responder mais rápido que os íons às forças elétricas geradas pela perturbação da neutralidade. A resposta a estas perturbações será através de oscilações. A frequência das oscilações dos elétrons é chamada frequência de Langmuir, ω_p , e é dada por:

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} = 18000 \pi n_e^{1/2} \text{ Hz} \quad [25]$$

Para uma típica densidade de plasma de 10^{10} cm^{-3} , a frequência é de $9 \times 10^8 \text{ Hz}$, uma frequência muito maior que 13,56 MHz, que é geralmente usada para sustentar as descargas de rádio frequência, utilizadas em aplicações tecnológicas.

De [17] e [25] a frequência do plasma ω_p está relacionada à λ_D por:

$$\lambda_D \omega_p = \left(\frac{kT_e}{m_e} \right)^{1/2} \approx \bar{v}_e \quad [26]$$

A equação acima mostra que os elétrons podem se mover por distâncias maiores que o comprimento de Debye durante o período de oscilações. Isto indica que se estas perturbações na frequência $\omega > \omega_p$ estão ocorrendo, os elétrons podem responder suficientemente rápido para manter a neutralidade. Sendo a frequência

de oscilação dos íons muito menor, por suas grandes massas, só os elétrons estão aptos a manter seu próprio equilíbrio térmico no plasma. Perturbações no plasma de frequências maiores que ωp não serão blindadas através da resposta dos elétrons. Portanto, além das condições já citadas para sustentar a existência de um plasma:

$$\lambda_D \ll L$$

e

$$N_D \gg 1$$

temos uma terceira condição que está relacionada à frequência de colisões.

Se as partículas carregadas colidem, também freqüentemente, com átomos neutros, seu movimento é controlado mais pelas forças hidrodinâmicas do que pelas forças eletromagnéticas. Nestas circunstâncias a condição de comportamento coletivo não é satisfeita e o gás não está se comportando como um plasma. Se τ é o tempo médio entre colisões de partículas carregadas com átomos neutros, o produto $\omega\tau$ tem que ser maior do que 1 para que o gás se comporte mais como um plasma do que como um gás neutro. Então temos a terceira condição para existência do plasma:

$$\omega\tau > 1$$

1.3.5 – Plasma Frio – Descarga Luminosa

O plasma frio, utilizado amplamente em aplicações tecnológicas, normalmente é produzido pela passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos imersos em um gás em baixas pressões, processo denominado descarga luminosa devido à emissão de luz pelo plasma.

Distinguem-se, usualmente, dois tipos de descarga: DC, produzida pela aplicação de uma tensão contínua entre eletrodos e AC, pela aplicação de uma tensão alternada.

As superfícies ficam em contato direto com o plasma. Íons e elétrons encontram as superfícies, se recombinam e são perdidos do sistema do plasma.

Elétrons têm velocidade térmica muito maior que íons e alcançam as superfícies muito mais rápido, deixando o plasma com uma carga positiva em relação à superfície. O campo elétrico formado repele os elétrons e atrai os íons fazendo com que a corrente líquida seja igual a zero. Como resultado a superfície se carrega com uma carga negativa em relação ao plasma, ou em outras palavras, a superfície está a um potencial negativo com relação ao plasma, denominado auto-polarização, *self-bias*.

O plasma é, portanto, sempre mais positivo que qualquer superfície em contato com ele. Devido ao efeito de blindagem de Debye, o potencial desenvolvido entre a superfície e o volume do plasma fica restrito a uma camada de espessura de alguns comprimentos de Debye. Esta camada espacial de carga positiva que existe ao redor de toda a superfície em contato com o plasma é chamada Bainha.

Apenas os elétrons que possuem energia térmica suficientemente grande vão atravessar a bainha e atingir a superfície que tende a repelir elétrons. O valor do potencial de Bainha se equilibra automaticamente, de modo que o fluxo destes elétrons é igual ao fluxo dos íons alcançando a superfície.

O potencial da Bainha, V_s , para uma superfície plana é dado por:

$$V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_e}{2,3m_i}\right) \quad [27]$$

Para uma superfície esférica:

$$V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{\pi m_e}{2m_i}\right) \quad [28]$$

sendo m_i a massa do íon.

Como mostra a figura 5, a bainha do plasma é uma região de carga espacial positiva. A espessura da bainha do plasma, d_s , é definida como a espessura da região onde a densidade de elétrons é desprezível e onde a queda de potencial, V_s , ocorre. A espessura da bainha do plasma também depende do caminho livre médio e é afetado pela polarização externa aplicada à superfície.

Em altíssimas pressões, quando o caminho livre médio é da mesma ordem de magnitude que a espessura da bainha, temos:

$$d_s \approx \eta^{2/3} \times \lambda_D \quad [29]$$

com
$$\eta = \frac{e(V_p - V_B)}{kT_e} \quad [30]$$

sendo d_s a espessura da bainha do plasma,

V_B o Potencial de polarização (auto polarização ou polarização externa) e

V_p o Potencial do Plasma

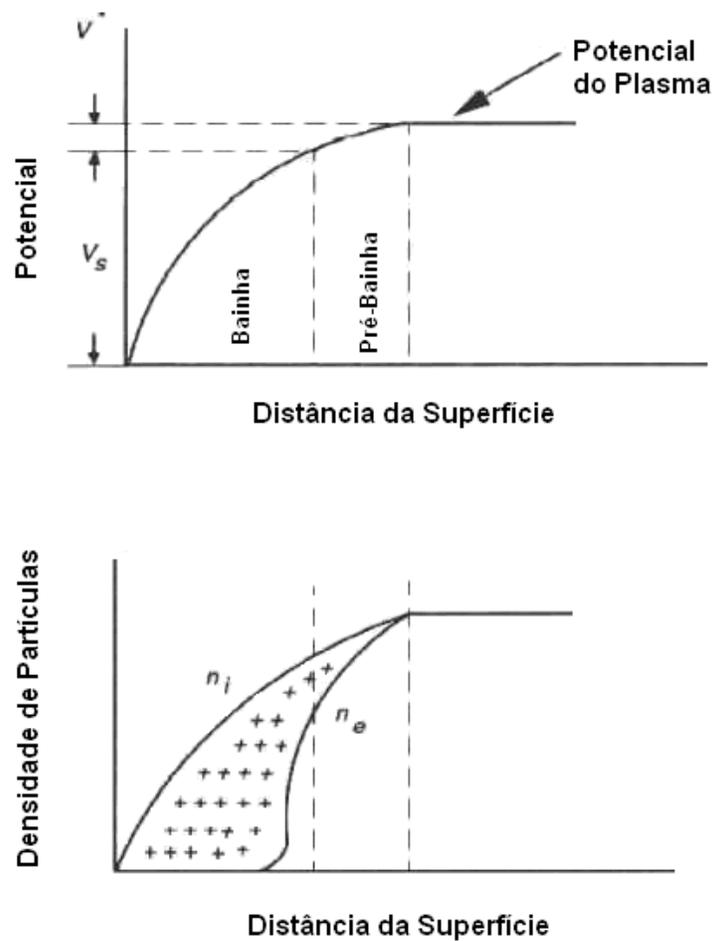


Figura 5 – Diagrama da bainha do plasma

Em baixas pressões, quando o caminho livre médio é muito maior que o comprimento da bainha, temos:

$$d_s \approx 1,1\eta^{3/4} \times \lambda_D \quad [31]$$

A relação entre a espessura da bainha e os diversos parâmetros de processo, não são claramente entendidos.

A espessura da bainha também depende da frequência do campo eletromagnético aplicado e da pressão do sistema. No mesmo sistema podemos encontrar que para algumas frequências a espessura da bainha parece ser independente da voltagem da bainha, enquanto em outras pressões a espessura da bainha dependente.

A densidade da corrente de íon através da bainha do plasma, J_i , é dada pela lei de Child Langmuir:

$$J_i = 27.3 \left(\frac{40}{m_i} \right)^{1/2} \frac{V_s^{3/2}}{d_s^2} \quad [32]$$

sendo J_i dada em mA/cm^2 ; V_s em kV e d_s em mm .

Entre a bainha e o corpo do plasma existe uma região quase neutra chamada de pré-bainha. Nesta região existe uma queda de potencial, V^* , dada por:

$$V^* = 0,5 \left(\frac{kT_e}{e} \right) \quad [33]$$

O transporte de íons e elétrons para a superfície através da bainha é feito por difusão ambipolar, isto é, interação entre as partículas carregadas do plasma e partículas sem carga elétrica. O fluxo de íons através da bainha do plasma é controlado pelo critério de bainha de Bohm. Este critério estabelece que apenas íons que entram na bainha com velocidade, v_i , maior que o valor crítico, v_c , alcançarão o substrato:

$$v_i > v_c$$

sendo:

$$v_c = \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad [34]$$

v_c é a velocidade térmica dos íons.

Consideremos um plasma AC gerado por radio frequência aplicado entre dois eletrodos paralelos, como representado na figura 6, assumindo um eletrodo com área muito maior que o outro. Os eletrodos estarão a um potencial negativo,

V_1 e V_2 , com relação ao corpo do plasma e as espessuras das bainhas que se desenvolverão próximas aos eletrodos de áreas A_1 e A_2 , serão d_{s1} e d_{s2} respectivamente. Se a fonte de RF for conectada diretamente aos eletrodos como mostrado na figura 6a, os dois estarão no mesmo potencial relativo ao plasma, como mostrado na figura 6b, porque o plasma é equipotencial:

$$V_1 = V_2 \quad [35]$$

$$d_{s1} = d_{s2} \quad [36]$$

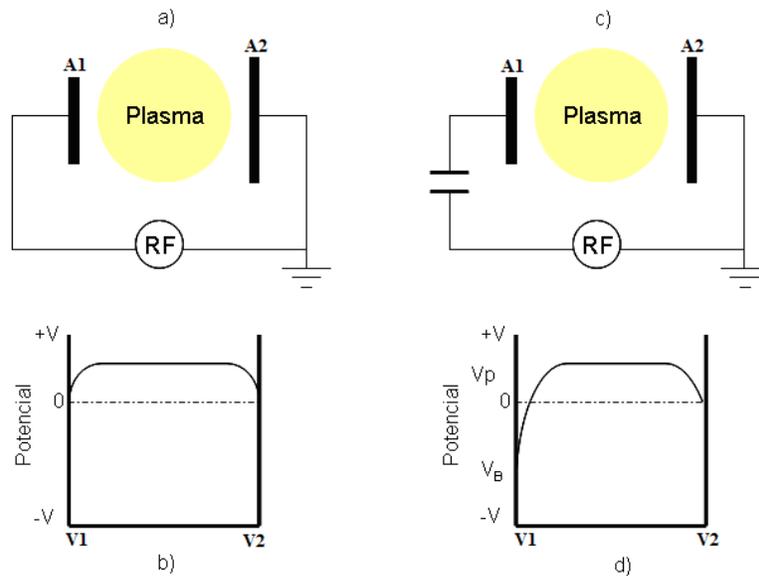


Figura 6 – Esquema de um reator com placas paralelas com diferentes áreas; a) RF ligada diretamente aos eletrodos; b) Distribuição de Potencial entre os eletrodos de (a); c) RF ligada aos eletrodos com um capacitor de bloqueio; d) Distribuição de Potencial entre os eletrodos de (c)

No entanto a situação muda se for inserido um capacitor de bloqueio entre a fonte RF e os eletrodos, como mostrado na figura 6c. Neste caso a distribuição de potencial entre os eletrodos é assimétrica, como ilustrado na figura 6d.

Se um potencial de onda quadrada e amplitude V é aplicado aos eletrodos, como mostrado na figura 7a, a distribuição de tensão desenvolvida no plasma será a mostrada na figura 7b. Inicialmente a tensão no plasma será igual à tensão aplicada, V . O capacitor se carregará rapidamente pela corrente de elétrons, que tem maior mobilidade, e cairá como mostrado na figura 7a. Quando a tensão aplicada muda de sinal, a tensão no plasma decai a $-2V$, após cada decaimento de tensão a taxa de decaimento é cada vez menor devido a carga do capacitor

que agora é devida a corrente de íons. Este processo se repete até um tempo médio onde a corrente de elétrons e íons se tornam iguais.

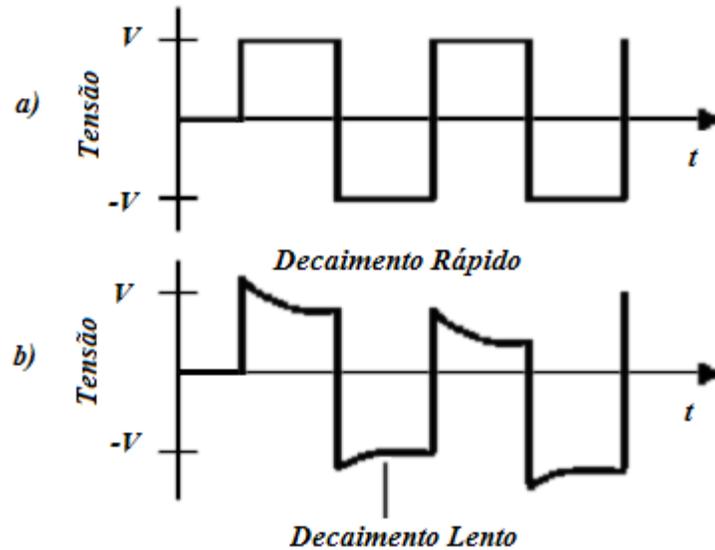


Figura 7 – a) Tensão aplicada; b) Tensão ao longo do tempo

No equilíbrio, ou estado estacionário, teremos uma tensão média negativa no eletrodo menor, como mostrado na figura 6d. O mesmo ocorre se uma tensão senoidal for aplicada, como podemos observar em 8a. Se os eletrodos forem de mesma área o sistema se mantém simétrico, como observado em 8b, porém em todos os casos o plasma tem um potencial maior do que o potencial em cada eletrodo.

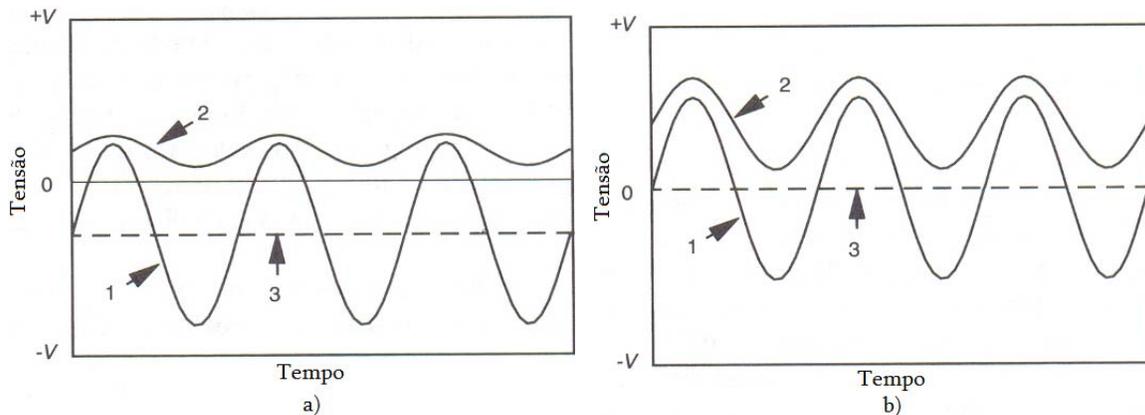


Figura 8 – Tensão senoidal aplicada aos eletrodos: 1 – potencial no eletrodo, 2- potencial do plasma, 3 – Tensão DC média no eletrodo. a) Eletrodos com diferentes tamanhos; b) Eletrodos iguais.

Quando um capacitor de bloqueio é utilizado com dois eletrodos de diferentes áreas a auto polarização negativa dos eletrodos com relação ao plasma é dependente da área relativa dos eletrodos:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad [37]$$

$$\frac{d_{s1}}{d_{s2}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{3/4} \quad [38]$$

sendo V_1, V_2 as polarizações negativas nos eletrodos e A_1, A_2 as Áreas dos Eletrodos, respectivamente.

Geralmente um dos eletrodos é aterrado junto com as paredes do reator o que torna sua área efetiva muito grande, fazendo com que o potencial do outro eletrodo fique muito mais negativo.

A equação 37 foi obtida assumindo que os íons passam através da bainha sem colisões e a densidade de corrente dos íons é igual nos dois eletrodos. A primeira condição é correta apenas a pressões de poucos mTorr e a segunda é questionável. A equação 37 leva em consideração a área total dos eletrodos, a qual inclui a área do reator ao eletrodo que está eletricamente conectado a ele. No entanto, na maioria das vezes, o plasma é confinado entre os eletrodos enquanto as paredes, praticamente, não são expostas a ele.

Evidências experimentais indicam que a razão de tensão $V1/V2$ depende também do gás usado na descarga, da tensão pico a pico aplicada, tão bem quanto da razão $(A1/A2)^n$. Para razões de área entre 0,6 e 0,1 a quarta relação de potência é aproximadamente obedecida, porém não é obedecida para relações de áreas menores. Por exemplo, para uma descarga de Ar com uma relação de área de eletrodo de 0,3 o valor de n pode variar de 1,2 a 2,5 [4].

O valor da auto-polarização também é dependente da potência de RF aplicada ao eletrodo e da pressão no reator, de acordo com:

$$V_B \propto \left(\frac{P_{RF}}{p} \right)^{1/2} \quad [39]$$

sendo V_B a auto-polarização no eletrodo onde é aplicada a RF e P_{RF} a Potência de RF e p a pressão no reator.

O aumento da frequência implica na diminuição do tempo disponível, entre ciclos, para a difusão de partículas carregadas às paredes do reator. Então uma polarização menos negativa tem que se desenvolver ao redor da bainha para manter os elétrons no plasma. Isso significa que o bombardeamento de íons na superfície do eletrodo diminui com o aumento da frequência do campo elétrico.

Se a cada eletrodo, da figura 10, for aplicada uma RF com relação ao aterramento da câmara, é possível controlar a polarização DC, independentemente, em cada eletrodo. Assim o plasma pode ser gerado pela potência aplicada a um eletrodo e o grau de bombardeamento de íons regulado pelo outro eletrodo conectado a uma segunda fonte.

Campos magnéticos paralelos aos eletrodos são algumas vezes utilizados para confinar os elétrons próximos aos eletrodos, aumentando assim a eficiência da ionização e fazendo com que diminua o potencial da bainha e a energia de bombardeamento iônico.

1.3.6 – Plasmas gerados por RF versus plasmas DC

As vantagens das descargas RF sobre as descargas DC deixam claro porque os plasmas RF são os mais utilizados.

1. Plasmas RF podem ser excitados e mantidos usando um eletrodo condutivo ou não condutivo, enquanto descargas DC requerem que os eletrodos sejam condutivos durante todo o processo.
2. Plasmas RF podem ser sustentados com eletrodos internos ou externos, enquanto que nas descargas DC os eletrodos devem estar inseridos no reator em contato direto com o plasma. O que torna sua aplicação inviável quando se trabalha com gases corrosivos ou quando se quer reduzir a contaminação do plasma com materiais provenientes dos eletrodos.
3. Plasmas RF são caracterizados pela sua alta eficiência de ionização com relação aos plasmas DC.

4. RF plasmas podem ser mantidos a pressões baixas que os plasmas DC.
5. Nos plasmas RF a energia de bombardeamento dos íons na amostra pode ser controlada por uma polarização negativa. Amostras colocadas sobre o catodo da descarga DC são expostos ao bombardeamento de íons altamente energéticos que são acelerados por tensões que devem ser acima da mínima tensão de ruptura, que pode causar danos a amostras sensíveis.

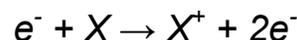
1.4 – Processos no Plasma Frio

Os plasmas tecnológicos normalmente são produzidos pela aplicação de um campo elétrico entre dois eletrodos em ambiente gasoso de baixas pressões.

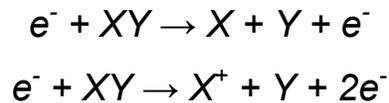
A formação do plasma começa com elétrons livres primários, normalmente produzidos por radiação natural. O campo elétrico aplicado deve ser suficiente para fornecer energia cinética aos elétrons primários para ionizar átomos ou moléculas do gás após um choque, produzindo elétrons secundários. Os elétrons e os íons produzidos são permanentemente acelerados pelo campo elétrico aplicado e colidem com as moléculas ou átomos do gás gerando diversos efeitos. Na figura 9 representa-se um reator de placas paralelas e os processos principais que ocorrem no interior do plasma.

Os processos principais envolvem choques de elétrons com partículas do gás. Quando no choque ocorre apenas a transferência de momento a interação é denominada elástica, porém quando o choque é inelástico, podem ocorrer, predominantemente, as seguintes reações:

- Ionização: um elétron colide com uma molécula ou com um átomo do gás X, gerando uma molécula ou um átomo carregado positivamente, isto é, íon positivo:

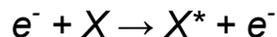


- Dissociação: uma molécula XY pode se separar em fragmentos menores, ionizados ou não:



Os fragmentos não ionizados são chamados de radicais.

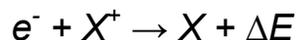
- Excitação: a molécula ou o átomo apenas absorve energia e a incorpora em um estado eletrônico excitado, X^{*} , alterando, por exemplo o estado vibracional ou rotacional:



É importante ressaltar que por causa da grande diferença de massas entre os elétrons, os átomos e as moléculas, as colisões elásticas não implicam em perdas significativas de energia dos elétrons. Devido a esse fato, elétrons podem perder energia cinética somente em colisões inelásticas. A energia dos elétrons no plasma é bem maior que a energia das partículas pesadas, 3 a 5eV, comparando com 0,1 a 0,5eV de íons e 0,03 a 0,1eV de átomos e moléculas.

Devido a energia dos elétrons serem da mesma ordem das ligações químicas, geralmente de 5 a 10eV, moléculas de um plasma podem sofrer vários estágios de dissociação, podendo se separar em todos os fragmentos possíveis. Por exemplo, um plasma de metano, CH_4 , pode conter os radicais CH_3 , CH_2 , CH , C , H e os íons correspondentes como CH_3^{+} , mais os produtos da reação entre todos eles.

Os íons, os radicais e as moléculas e ou átomos excitadas são todos altamente reativos e podem sofrer uma variedade de reações. São transformados no plasma também por recombinação:



sendo ΔE a energia liberada na reação.

Ou pela reação com as paredes da câmara:



Estas reações removem energia das partículas do plasma que deve ser continuamente reabastecida para mantê-lo. A energia dissipa-se também em forma de fótons, dando ao plasma sua característica luminosa.

Se houver substratos no plasma eles também reagirão com as espécies. Se os produtos das reações forem voláteis resultará em uma remoção do material do substrato, isto é, uma corrosão.

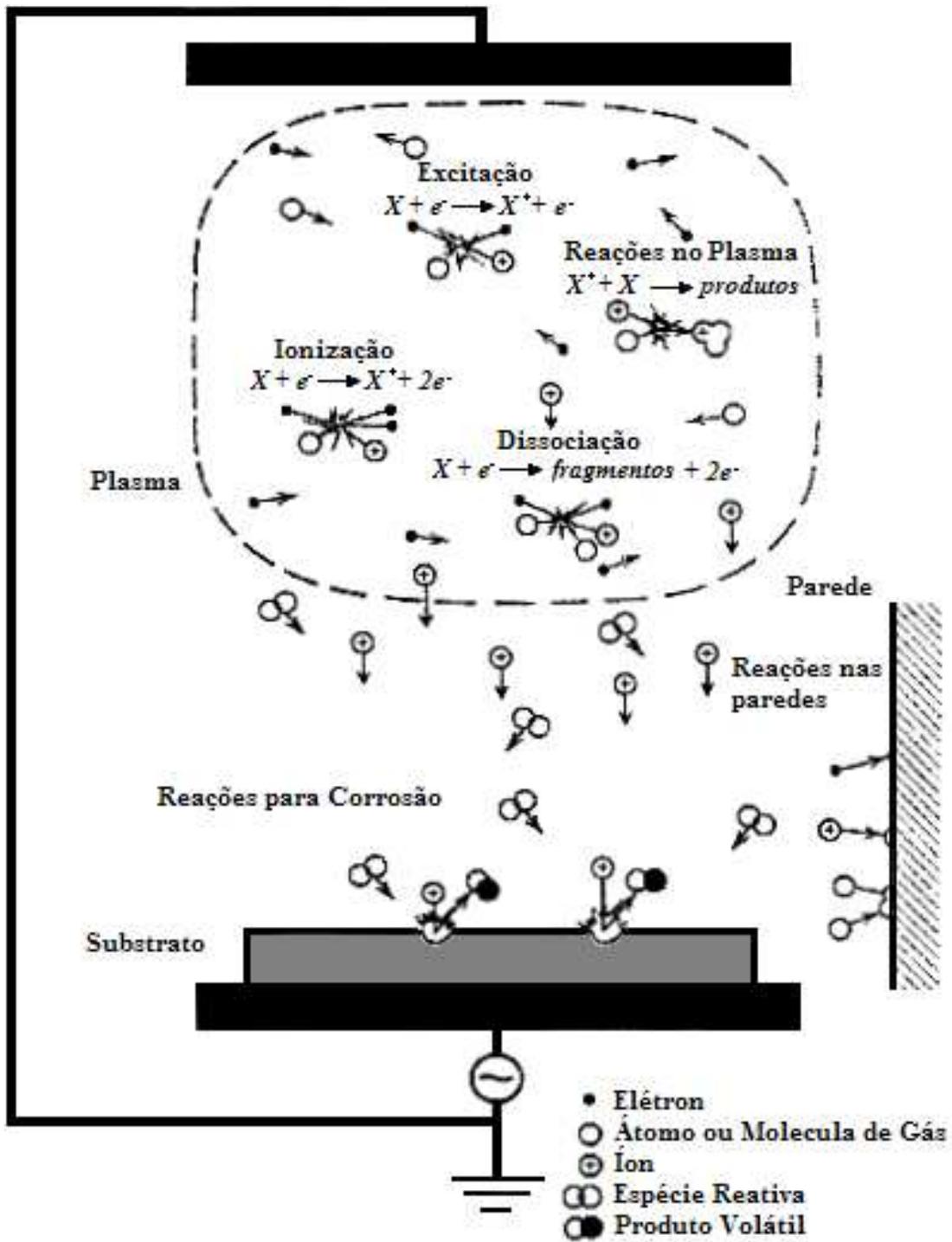


Figura 9 – Reações no plasma

Capítulo 2 – Corrosão por plasma

O objetivo de um processo de corrosão seca para a fabricação de circuitos é poder reproduzir padrões fielmente. Isso deve ser alcançado com o controle dos seguintes aspectos das estruturas corroídas:

- a) a inclinação das paredes laterais da estrutura, que deve ter um ângulo específico desejado.
- b) o grau de *undercutting*, ou seja, corrosão por debaixo da máscara.

Além destes aspectos, o processo de corrosão seca deve ter as seguintes características:

- 1 – deve ser altamente seletivo com o material usado como máscara;
- 2 – deve ser altamente seletivo com o material sob o filme que está sendo corroído;
- 3 – a taxa de corrosão deve ser razoavelmente alta
- 4 – a corrosão deve ser uniforme em toda superfície;
- 5 – o processo deve ser repetitivo;
- 6 – o processo de corrosão deve causar danos mínimos às superfícies;
- 7 – o material usado como máscara contra corrosão deve ser facilmente removível depois que a corrosão for concluída;
- 8 – o processo deve ser limpo, isto é, baixo em incidência de contaminação de partículas.

Os parâmetros que caracterizam um processo de corrosão são:

- Taxa de Corrosão (T_n)

$$T_n = \frac{h}{t} \quad [40]$$

sendo h a profundidade do material corroído e

t o tempo de processo

- Seletividade (S)

A seletividade é a relação entre as taxas de corrosão dos diferentes filmes em processo, podendo se referir a um material no mesmo nível, ao material na camada imediatamente abaixo ou ao material usado como máscara.

$$S = \frac{T_1}{T_2} \quad [41]$$

sendo T_1 a taxa de corrosão do material a ser corroído a

T_2 é a taxa de corrosão do material a ser usado como máscara, subjacente ou no mesmo nível (que não se deseja corroer).

- Uniformidade

Este parâmetro refere-se a manter a mesma taxa de corrosão durante o processo em qualquer ponto da amostra. As variações da taxa de corrosão podem ser causadas por diversos fatores como a geometria do reator e do substrato, composição do gás ou pela composição do filme a ser corroído. Normalmente é necessário ultrapassar o tempo de corrosão previsto para a determinada espessura do filme, *overetch*, para a garantia corrosão total do material evitando corroer significativamente o material da máscara e o material subjacente. O fator de não uniformidade, NU , pode ser definido como a variação relativa da taxa de corrosão ao longo da amostra.

$$NU = 1 - \left(\frac{h_1}{h_2} \right) \quad [42]$$

sendo h_1 e h_2 as menores e as maiores profundidades de corrosão medidas.

- Anisotropia (A)

Um processo é chamado de isotrópico quando a corrosão do filme acontece na mesma velocidade nas direções vertical e lateral. Em um processo anisotrópico a corrosão vertical é significativamente maior que a corrosão lateral, produzindo um perfil vertical.

Uma corrosão anisotrópica é necessária para se obter estruturas pequenas e é definida por:

$$A = 1 - \left(\frac{T_L}{T_V} \right) \quad [43]$$

sendo T_L a taxa de corrosão lateral e

T_V a taxa de corrosão vertical

- Qualidade da Superfície

Caracteriza os danos e os defeitos produzidos pela corrosão e depende de uma série de fatores como temperatura, bombardeio de íons, reagentes e orientação cristalográfica do filme corroído. Em certas ocasiões a corrosão leva a uma superfície final lisa do material corroído ou da interface com material subjacente. Em outras condições a superfície corroída pode ser rugosa, ou coberta com pontas, cones ou espigas. Contaminação por *sputtering*, ou seja, material retirado das paredes da câmara ou do eletrodo por bombardeamento físico, e resíduos da corrosão também são fatores que degradam a qualidade da superfície.

- Reprodutibilidade

Caracteriza a variação do resultado da corrosão em processos seguintes com amostras de mesma estrutura. A reprodutibilidade pode ser prejudicada pela alteração das condições iniciais do reator após cada processo pelo acúmulo dos produtos da corrosão ou pela exposição ao meio o ambiente que pode levar a adsorção de ar e umidade pelas paredes do reator. Outra fonte de variabilidade é o tamanho da carga, isto é, número de amostras no reator, denominado *loading effect*. Quanto maior o número de amostras, mais reagentes são consumidos, afetando a taxa de corrosão.

Existem dois mecanismos de corrosão por plasma, físico e químico. A figura 10 mostra que o processo pode ter uma base física, como nos processos de *sputtering* e *ion milling*, uma base química, como nos processo de corrosão química por plasma ou uma combinação das duas, como nos processos RIE, ECR

e ICP (discutidos em 2.1). A pressão controla o mecanismo da corrosão devido à sua relação direta com a energia dos íons que atingem a superfície das amostras. Nos processos em que existe um mecanismo de corrosão predominantemente físico, que ocorrem em pressões menores que 10^2 mTorr, os íons incidentes tem alta energia, devido ao maior caminho livre médio, promovendo um bombardeamento fortemente direcional, permitindo que o material do filme seja removido fisicamente por transferência de momento em uma maneira altamente anisotrópica. Nestas condições podem ser produzidos perfis verticais de corrosão. Porém, estes processos não são suficientemente seletivos, tanto em relação à máscara usada como em relação a outros materiais subjacentes ao filme que está sendo corroído. Outro problema que ocorre durante a corrosão física é a redeposição das espécies removidas. Como consequência, os processos de corrosão puramente físicos não têm uma grande aplicação na fabricação de dispositivos.

Por outro lado nos processos de corrosão que envolve reações químicas das espécies do plasma, normalmente em pressões muito maiores de 10^2 mTorr, não existe praticamente nenhuma contribuição de bombardeamento iônico. Podem apresentar seletividade muito elevadas em relação à máscara e às camadas subjacentes. Porém, a corrosão puramente química é tipicamente isotrópica. Embora algumas aplicações na fabricação de dispositivos utilizem esse tipo de processo, o problema de *undercutting* pode ser limitante.

Processos de corrosão baseados em uma combinação de mecanismos físicos e químicos, envolvendo pressões da ordem de 10^2 mTorr, oferecem uma corrosão anisotrópica controlada pela energia dos íons incidentes e pela passivação das paredes, junto com uma seletividade adequada.

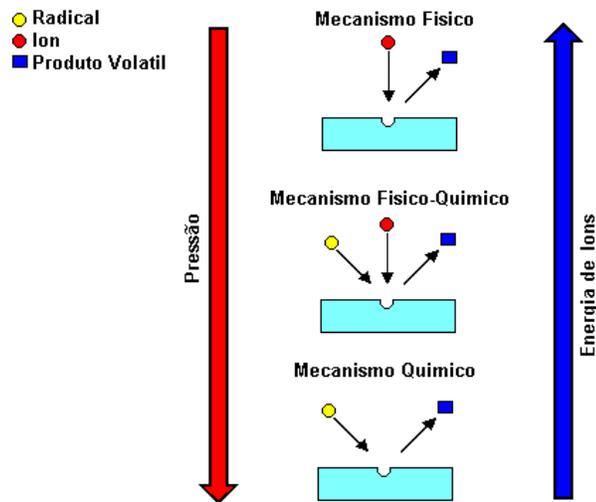


Figura 10 – Tipos de corrosão

O gás é selecionado para gerar espécies que reagem quimicamente com material a ser corroído. O produto de reação deve ser volátil. Qualquer processo de corrosão seca ideal está baseado essencialmente em mecanismos químicos para a corrosão do material, combinados com mecanismos físicos responsáveis pela produção das espécies reativas, átomos, radicais e íons no plasma. Essa corrosão pode ser regida por seis etapas, como o mostrado na figura 11.

- 1 – As espécies reativas são geradas no plasma
- 2 – Estas espécies se difundem em direção à superfície do material a ser corroído.
- 3 – As espécies são adsorvidas na superfície do material.
- 4 – Acontece uma reação química, formando um produto volátil.
- 5 – O produto volátil é dessorvido da superfície
- 6 – As espécies dessorvidas se difundem no volume do plasma e são retirados pelo fluxo de gás.

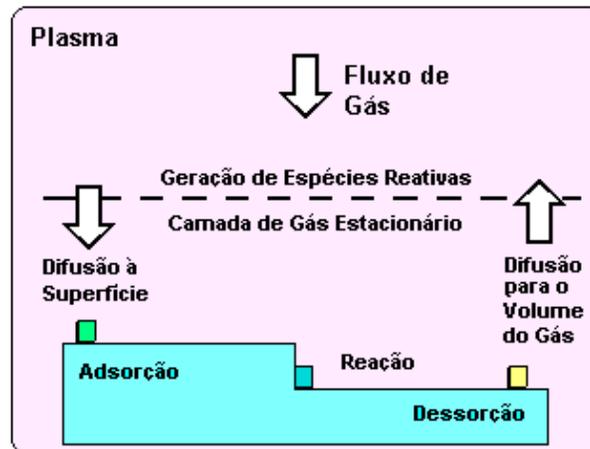


Figura 11 – Mecanismos de corrosão seca

Se alguma destas etapas não acontece, o ciclo total da corrosão é detido. A dessorção do produto é uma etapa fundamental. Muitas espécies reativas podem reagir rapidamente com a superfície, mas se o produto volátil da corrosão não tiver uma pressão de vapor razoável, isto é, evaporar rapidamente da superfície, nenhuma corrosão acontecerá. As etapas 1, 2 e 6 envolvem os eventos que acontecem na fase gasosa e no plasma, enquanto as etapas 3, 4 e 5 ocorrem na superfície do material.

Quando combinamos os processos físicos e químicos obtemos o que chamamos de sinergia, ou seja, a taxa de corrosão é algumas vezes maior do que a soma das taxas de corrosão física e química. Podemos observar esta sinergia, na figura 12, em um processo de corrosão de silício quando combinamos o gás XeF_2 , que pode ser utilizado em uma corrosão puramente química, com o Ar, que pode ser utilizado em uma corrosão puramente física.

No primeiro intervalo, até aproximadamente 200s, tínhamos um processo puramente químico que atingia uma taxa de corrosão de aproximadamente $5\text{Å}/\text{min}$, depois um processo físico, de bombardeamento iônico, foi combinado ao processo químico, elevando a taxa de corrosão em torno de $60\text{Å}/\text{min}$ até aproximadamente 680s quando o gás químico foi removido, fazendo a taxa de corrosão cair para aproximadamente $3\text{Å}/\text{min}$.

O que ocorre é que o gás XeF_2 reage significativamente com o silício à temperatura ambiente, mas se a reação ocorrer simultaneamente sob bombardeamento de íons, a probabilidade dos átomos de flúor reagirem e formarem o produto volátil SiF_4 e conseqüentemente corroer o silício é enormemente maior.

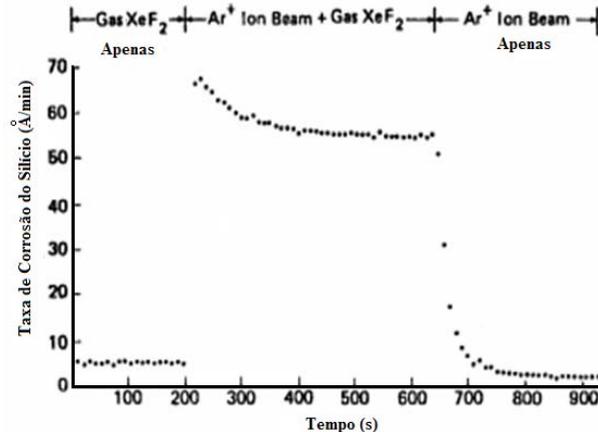


Figura 12 – Taxa de corrosão de um processo puramente químico, seguido por um processo químico + físico e depois físico.

Os processos atuais de litografia devem ter a capacidade de gerar dispositivos com dimensões micrométricas e sub-micrométricas. Grandes esforços têm sido gastos para desenvolver processos de corrosão seca a base de plasma como substitutos dos processos de corrosão úmida.

A corrosão úmida foi desenvolvida em alguns casos com seletividade praticamente infinita. No entanto, processos de corrosão seca altamente seletivos não são projetados tão facilmente. Seletividade e anisotropia competem freqüentemente no desenvolvimento de um processo de corrosão seca. Considerando que a seletividade filme / substrato é uma questão crítica, pode-se imaginar simplesmente em parar o processo de corrosão quando o filme for corroído completamente. Isto requer um sistema perfeito de detecção do ponto final da corrosão. No entanto, as variações na espessura do filme e na taxa de corrosão em toda a área do substrato implicam que a corrosão não pode ser detida no momento certo em toda parte, exigindo muitas vezes um *overetch*. Para melhorar o perfil da corrosão usando um processo de corrosão seca, podem-se

usar duas alternativas: bombardeios de íons na direção vertical, ou usando uma combinação de bombardeio com uma passivação das paredes.

2.1 – Tipos de Reatores

- Reator Barril

O primeiro é o mais simples reator desenvolvido para processo de corrosão por plasma foi o reator barril, mostrado na figura 13. Consiste de uma câmara cilíndrica, feita geralmente de quartzo. Uma tensão de RF é fornecida a eletrodos de metal colocados por cima e por baixo do cilindro. Um túnel cilíndrico de metal perfurado colocado dentro da câmara serve para confinar a descarga à região entre o túnel e a parede da câmara. As amostras são colocadas em um suporte no centro do túnel. As espécies reativas criadas pela descarga se difundem até a região dentro do túnel, mas os íons energéticos e os elétrons do plasma não penetram dentro desta região. As espécies reativas atingem a superfície a ser corroída e, já que não há nenhum bombardeio de íons, a corrosão é puramente química. Conseqüentemente a corrosão tende a ser isotrópica e é possível se obter uma boa seletividade, com poucos ou sem danos causados por radiação. A maioria dos reatores barril são operados em alta pressão, de 0,5 a 2mTorr. A natureza isotrópica da corrosão, no entanto, limita os reatores barril em aplicações como remoção de fotorresiste e etapas onde a isotropia não é limitante.

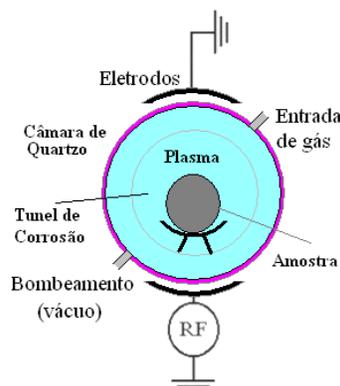


Figura 13 – Reator Barril

- Reator *Downstream*

Nos reatores *downstream* as espécies reativas são criadas em uma região de plasma e transportadas pelo fluxo de gás até a câmara de corrosão, como mostra a figura 14. Fontes de microondas ou de RF com acoplamento indutivo tem sido usadas para criar as espécies químicas. O fato das espécies reativas serem criadas fora da região de corrosão ameniza danos na amostra causados por temperatura e radiação. Estes sistemas operam, na maioria das vezes, em altas pressões, de 0,5 a 2mTorr. Para se obter uma corrosão direcional pode-se aplicar uma polarização à amostra.

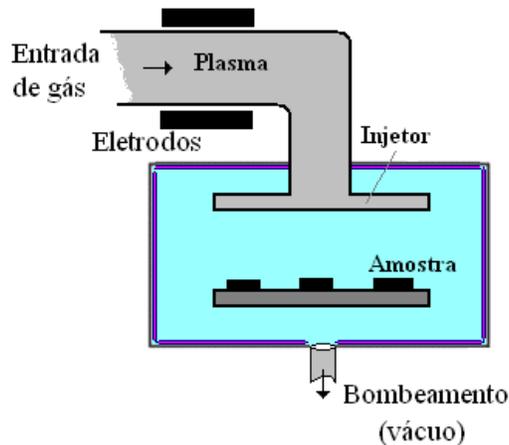


Figura 14 – Reator Downstream

- Reator Planar ou de placas paralelas

Neste tipo de reator os eletrodos podem ter uma forma planar e circular de mesmo tamanho ou desiguais. Geralmente, um dos eletrodos da configuração é conectado a uma fonte de RF, tipicamente de 13,56 MHz, e outro eletrodo é aterrado com as paredes da câmara, formando um sistema assimétrico. As amostras podem ser colocadas em qualquer um dos eletrodos.

A diferença de potencial entre os eletrodos é usada para direcionar íons energéticos em direção à superfície do material a ser corroído, que estará sobre um dos eletrodos. Os íons são acelerados através da diferença de potencial que existe entre o plasma e a superfície dos eletrodos

Quando as amostras são colocadas sobre o eletrodo aterrado, normalmente o eletrodo maior, o sistema está operando na modalidade de corrosão por plasma ou plasma *etching*. Quando as amostras são colocadas diretamente no eletrodo conectado à fonte RF, normalmente o eletrodo menor, o sistema está configurado na modalidade de corrosão iônica reativa – RIE.

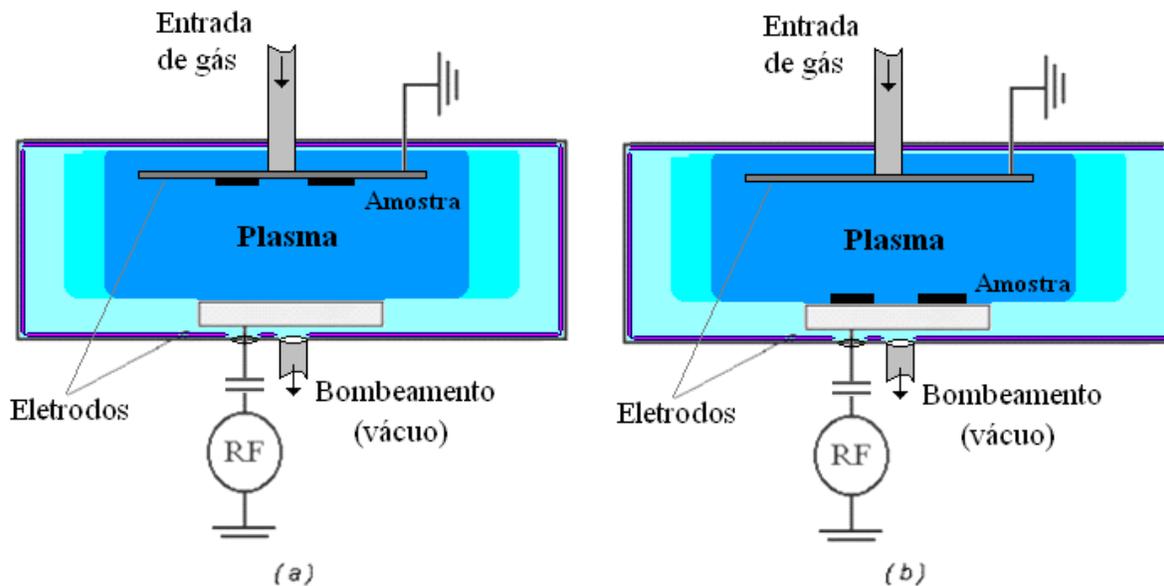


Figura 15 – a) Plasma Etching b) RIE

- Reator ECR

No reator ECR - *Electron Cyclotron Resonance*, o plasma é gerado por uma descarga nas condições de ressonância ciclôtrônica dos elétrons. O plasma é produzido pela excitação por microondas, geralmente na frequência de 2,45 GHz, geradas por um magnetron, e injetadas na câmara através de uma guia de onda e um campo magnético aplicado através de bobinas, como mostra a figura 16.

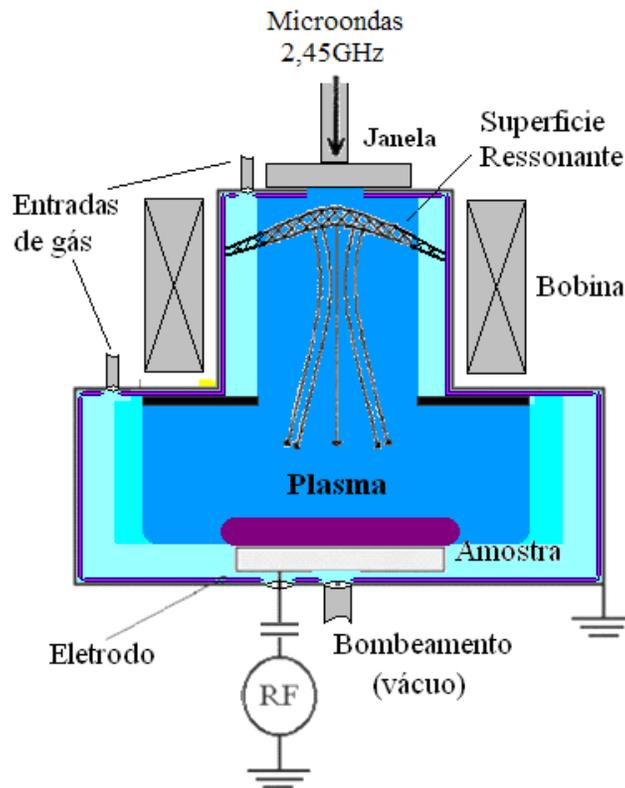


Figura 16 – ECR

Os elétrons do plasma giram em volta das linhas do campo magnético em trajetórias helicoidais com frequência ω_H que depende da intensidade do campo:

$$\omega_H = \left(\frac{eB}{m_e} \right) \quad [44]$$

sendo e a carga do elétron

B é o campo magnético

m_e é a massa do elétron

Nas condições de ressonância entre a frequência de giro e a frequência da microonda incidente, que ocorre para um campo magnético de 875G, os elétrons absorvem energia criando um plasma de alta densidade. Fora da zona do campo magnético uniforme a interação da microonda com o plasma é relativamente fraca. Devido à sua maior mobilidade, os elétrons produzidos na zona de plasma denso se difundem ao longo das linhas do campo magnético para a área inferior onde está localizada a câmara de processo, numa velocidade maior que a dos íons, criando um campo elétrico que promove a extração dos íons.

A condição de ressonância resulta em um plasma intenso, de alta densidade, que pode ser mantido à baixa pressão, entre 10^{-5} e 10^{-2} mTorr.

O processamento acontece fora da câmara de criação do plasma, limitando a exposição da amostra à radiação. Uma fonte de RF adicional pode ser usada para polarizar o eletrodo que serve como suporte para a amostra, para controlar a energia do bombardeamento dos íons.

Como o processo acontece em baixa pressão, quase sem colisões na bainha, o plasma pode ser variado de um estado fraco de ionização a um estado altamente ionizado por mudanças na pressão da descarga, na razão do fluxo de gás e na potência de entrada de microondas. A natureza da descarga, sem uso de eletrodos e sem colisões, utilizando as bem conhecidas e pouco custosas fontes de potência de microondas, faz as descargas ECR muito atrativas para muitas aplicações.

Reatores de plasma por microondas, em especial o reator por microondas ECR, encontram uma forte aplicação tanto na microeletrônica como em outros usos industriais, por oferecerem várias vantagens em comparação com as descargas de RF. As vantagens incluem um maior e uniforme volume de plasma, facilidade de operar em baixa pressão, desejável para se obter uma corrosão vertical, e elevada densidade do plasma, desejável para as deposições e corrosões rápidas de filmes.

O plasma gerado por microondas geralmente tem uma temperatura de elétron mais elevada que a encontrada nos plasmas RF, variando tipicamente de 3 a 6 eV. Por causa da alta temperatura dos elétrons e baixas pressões as descargas de microonda são capazes de produzir uma elevada ionização e dissociação, uma vantagem importante em muitas aplicações químicas. Os plasmas ECR são isolados das paredes pelo campo magnético, reduzindo a contaminação por *sputtering* das paredes do reator.

- Reator ICP

Outro tipo de configuração que produz plasmas de alta densidade é o reator de plasma acoplado indutivamente, ICP – *Inductively Coupled Plasma*. O reator apresentado na figura 17 é um dos mais comumente utilizados e muito similar na sua geometria aos reatores convencionais de placas paralelas acoplados capacitivamente. Porém, neste tipo de reator, a potencia de RF é aplicada a uma bobina plana em espiral localizada na maioria das vezes na parte superior, porém também pode envolver radialmente a câmara. A bobina é separada do plasma por uma placa de quartzo ou por alguma outra placa isolante. As correntes de RF na bobina induzem correntes na camada superior do plasma através de uma fina camada de interação. Em uma outra configuração utilizam-se, em conjunto com a bobina, imãs permanentes em torno da circunferência exterior do plasma que ajudam melhorar a sua uniformidade e o seu confinamento, aumentando a sua densidade. Uma fonte adicional de alimentação DC ou RF para a polarização das amostras pode ser usada para controlar a energia dos íons que chegam à sua superfície.

Ao contrário dos reatores de placas paralelas acopladas capacitivamente, que operam geralmente com potências de algumas dezenas ou centenas de watts, o reator ICP pode operar com potencia de até 2KW. Esta potência elevada e um acoplamento mais eficiente permitem, além de uma melhor uniformidade, densidades eletrônica de até 10^{12} cm^{-3} , muito maiores do que as produzidas por outros reatores; de 10^9 a 10^{10} cm^{-3} em reatores com acoplamento capacitivo e 10^{11} a 10^{12} cm^{-3} em reatores ECR.

O reator ICP pode ser operado em uma ampla faixa de frequências, de 1 a 40MHz, mas a frequência convencional de operação é de 13,56MHz. O limite inferior da pressão de operação pode chegar a 1mTorr, muito menor que as dezenas de mTorr usados nos reatores capacitivos. Estas baixas pressões são desejáveis em aplicações de deposição e corrosão, já que os livres caminhos médios são maiores, produzindo pouca dispersão dos íons ou das espécies reativas antes de chegar à superfície da lâmina. Por causa das elevadas densidades do plasma, o fluxo de íons e das espécies reativas é também mais

elevado. Isto faz com que sejam obtidas altas taxas de corrosão, sendo até cinco vezes maiores que as produzidas em um reator comercial ECR. A energia dos íons depende da tensão de polarização DC e pode variar de 30 a 400 eV.

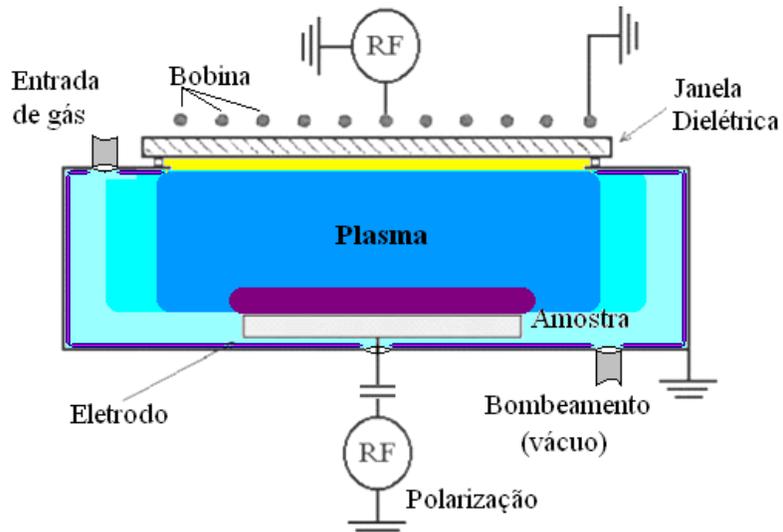


Figura 17 – Reator ICP

Capítulo 3 – Trabalho Experimental

Considerando às características apresentadas pelo reator ICP optou-se pela adaptação de um reator comercial de processamento de lâminas, *LAM Research Machine*, originalmente capacitivo, para operar em modo indutivo. Foi feito um trabalho de preparação do local onde equipamento seria instalado, envolvendo toda infra-estrutura necessária. Em paralelo, para estudos preliminares, um protótipo foi construído e caracterizado para produção de plasma tipo ICP.

3.1 – Construção do Protótipo ICP

Uma câmara, esquematicamente mostrada na Figura 18, foi construída para estudar a descarga em modo ICP.

O protótipo é composto pelo reator, uma bobina, uma bomba de vácuo, um medidor de pressão, sistemas para injeção de gás e uma janela ótica para observação visual das medidas de espectroscopia.

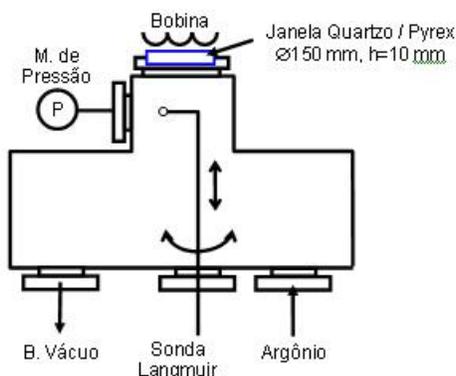


Figura 18 – Câmara para testes iniciais de ignição do plasma em modo ICP e testes de uniformidade do plasma utilizando a sonda de Langmuir.

Uma bobina planar foi posicionada na parte externa da câmara próxima à janela de pyrex com dimensões semelhantes àquela que será utilizada no reator final.

Na Figura 19, vemos uma foto do protótipo montado.

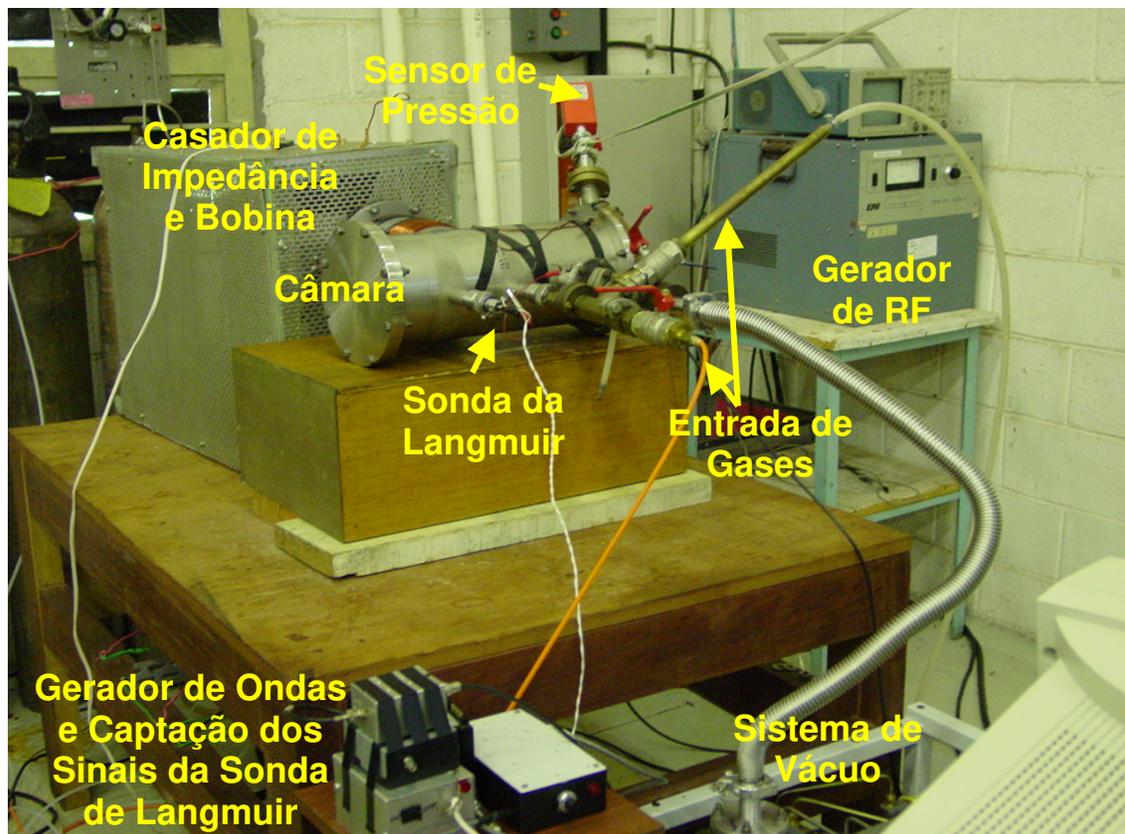


Figura 19 – Vista geral do Protótipo.

3.1.1 – Bobina

Geometria do Indutor

Como discutido em 2.1, existem duas maneiras de configurar um reator ICP; através de uma bobina cilíndrica (helicoidal) que envolve a câmara, como se pode observar na figura 20, ou através de uma bobina plana no topo do reator, como mostrado na figura 21.

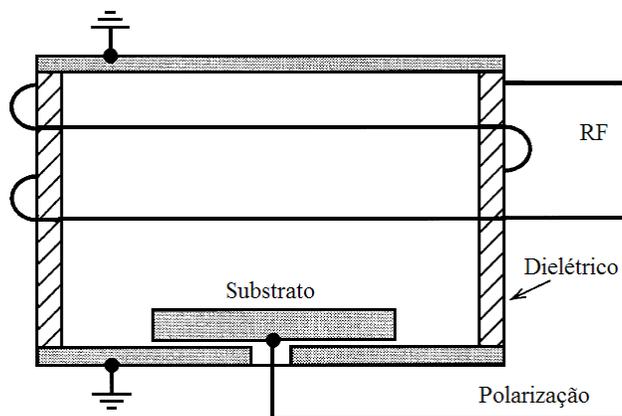


Figura 20 – Reator ICP com bobina helicoidal

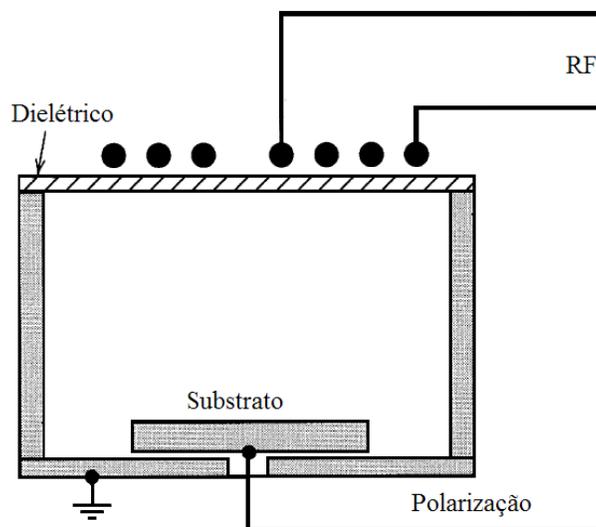


Figura 21 – Reator ICP com bobina Plana

Como pode ser visto na Figura 22a bobina plana proporciona valores mais uniformes de densidade ao longo de toda região de interação em comparação com a proporcionada pela bobina helicoidal, mostrada na figura 22b. Por este

motivo ficou definido que seria utilizada uma espira plana como indutor no reator ICP.

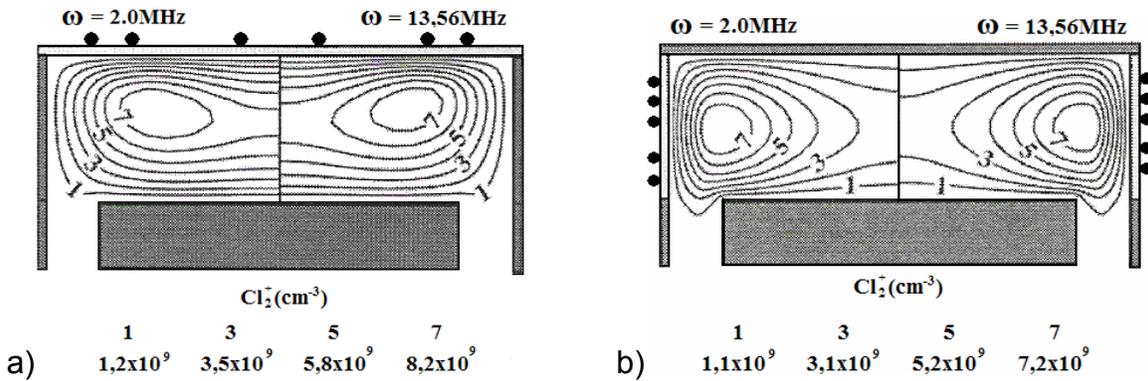


Figura 22 - Densidades iônicas proporcionadas pelas bobinas a) plana e pela b) helicoidal^[9].

Na Figura 22 nota-se que as densidades iônicas em função da posição radial variam mais para a bobina helicoidal do que para a plana.

A definição da uniformidade é dada pela diferença entre os valores máximo e mínimo da corrente iônica dividido pela média, sendo a corrente iônica proporcional à densidade de íons. Como mostrado na figura 23a o fluxo de íons é mais intenso numa região mais próxima ao centro do eletrodo para uma bobina plana colocada na parte superior do reator do que para a bobina colocada na lateral, mostrado na figura 23b. Nesta configuração o fluxo de íons é mais intenso próximo às paredes laterais, o que não é muito interessante para o processamento de lâminas que serão colocadas sobre o eletrodo inferior do reator, o mais próximo possível da região central.

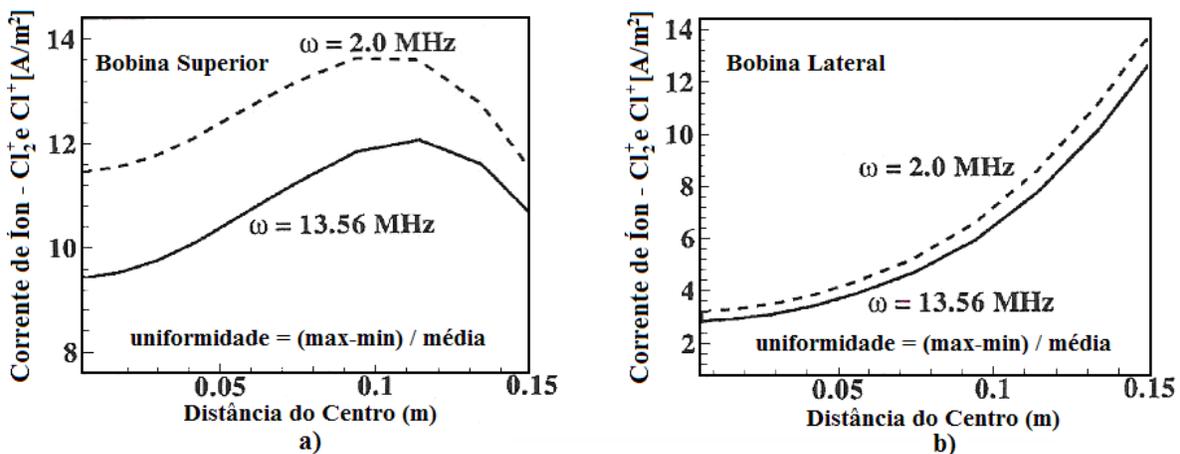


Figura 23 - Perfis radiais de fluxo de íons para bobina plana e pela helicoidal^[9].

No tipo de configuração escolhida, o sinal RF é aplicado à bobina que gerará o plasma de forma indutiva na região logo abaixo da placa de quartzo, conhecida como região de interação, devido ao campo magnético produzido pela corrente elétrica que circula pela bobina. Podemos observar as linhas de campo magnético na figura 24.

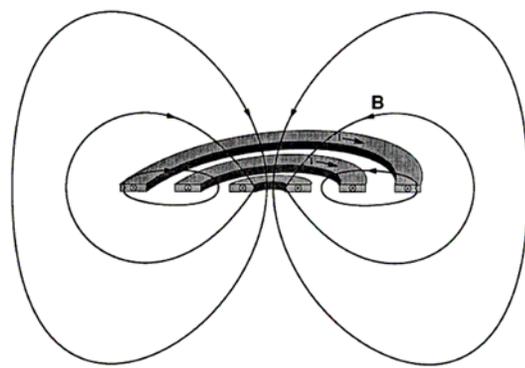


Figura 24 – Representação das linhas de campo magnético geradas pela bobina Plana

Na Figura 25, pode ser visto com mais detalhes a região de interação da bobina com o plasma e também as linhas de campo magnético.

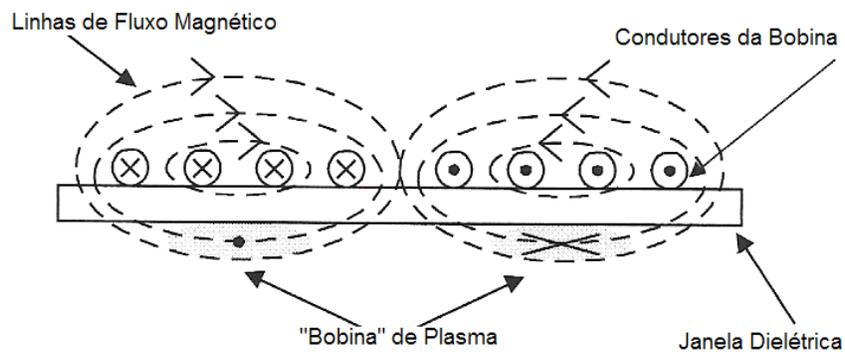


Figura 25 - Vista detalhada da camada de interação do plasma.

O modelo teórico de excitação do plasma gerado baseia-se no modelo do transformador com núcleo de ar ^[8]. Por isto podemos observar na figura 25 o plasma representado, também, como uma bobina de uma única espira.

Diâmetro externo da bobina plana e número de voltas

É sempre desejável que o diâmetro externo da bobina plana seja maior que o tamanho da amostra a ser processada, se possível uma vez e meia maior, e que o número de voltas da bobina seja 3 ou mais para que se tenha uma melhor uniformidade do plasma gerado^[9,10].

Neste caso, pretende-se processar lâminas de até 4 polegadas. Portanto foi escolhido o maior diâmetro possível (12 cm), compatível com o tamanho da janela.

Dois tipos de bobinas planas foram estudadas, a completa e a truncada, mostradas na figura 26a e 26b, respectivamente.

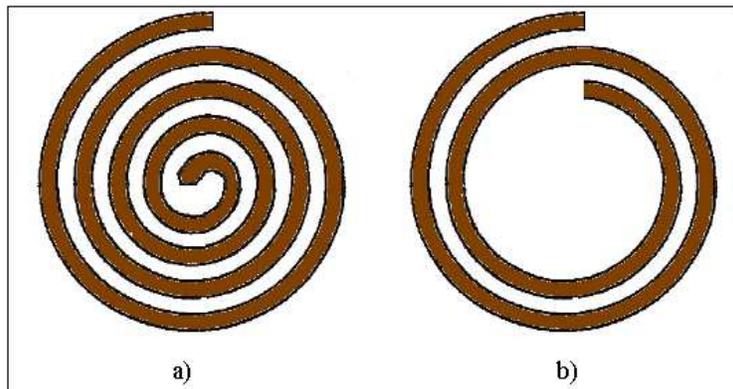


Figura 26 - Tipos de configuração para a bobina plana. a) Completa e b) truncada.

Em ambas as configurações é de se esperar que os perfis radiais de densidade eletrônica dos plasmas gerados sejam mais fracos no centro e mais fortes na borda. Trabalhos mostram que a espiral truncada apresenta picos maiores de densidade nas bordas^[11].

Devido a esta característica da espiral truncada é que testamos esta configuração com o objetivo de obtermos perfis radiais de densidade de portadores com formação em M, conhecida como *M-shape*, mais acentuado, como mostrado na figura 27.

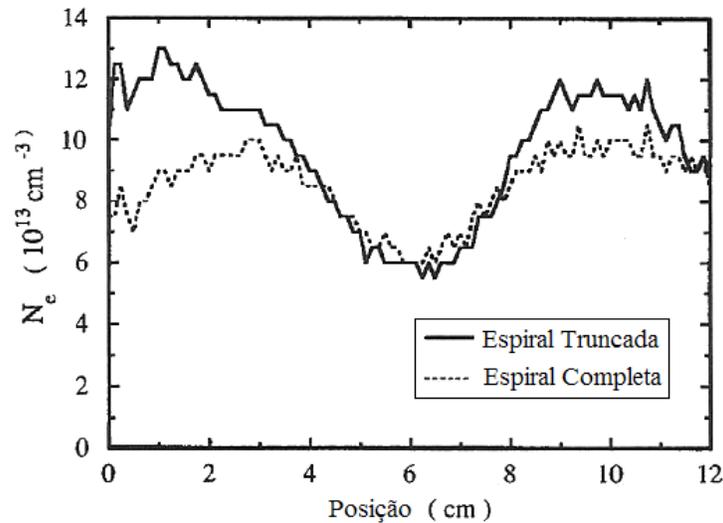


Figura 27 – Perfis de densidade eletrônica de plasmas de Ar formados pelas bobinas completa e truncada a 1,5 kW, 20 mTorr Ar^[11].

Pode se observar uma queda de densidade significativa no centro de ambos os perfis, sendo que para a espiral truncada o pico da densidade é 20 % maior do que para a espiral completa^[11].

Para se determinar a melhor configuração de bobina foram realizadas medidas preliminares das distribuições espaciais de n_e e T_e para N_2 em bobinas com espirais completas de 3 e 4 voltas, e também com uma espiral truncada de duas voltas, utilizando a sonda de Langmuir^[Apêndice B].

Nas figuras 28 e 29, são mostrados perfis radiais medidos de densidade e temperatura para os dois tipos diferentes de bobinas utilizados, completa com 3 voltas e truncada com 2 voltas, respectivamente. Nota-se no segundo caso, que apesar de um pequeno decréscimo no valor máximo de densidade obteve-se resultados mais uniformes de densidades e temperatura dos elétrons e por isto a bobina truncada foi escolhida para a montagem. As condições analisadas foram: pressão de trabalho de 40mTorr de Nitrogênio, posição da sonda a 20mm em relação à janela de pyrex, e aplicado 430 W de potência na bobina.

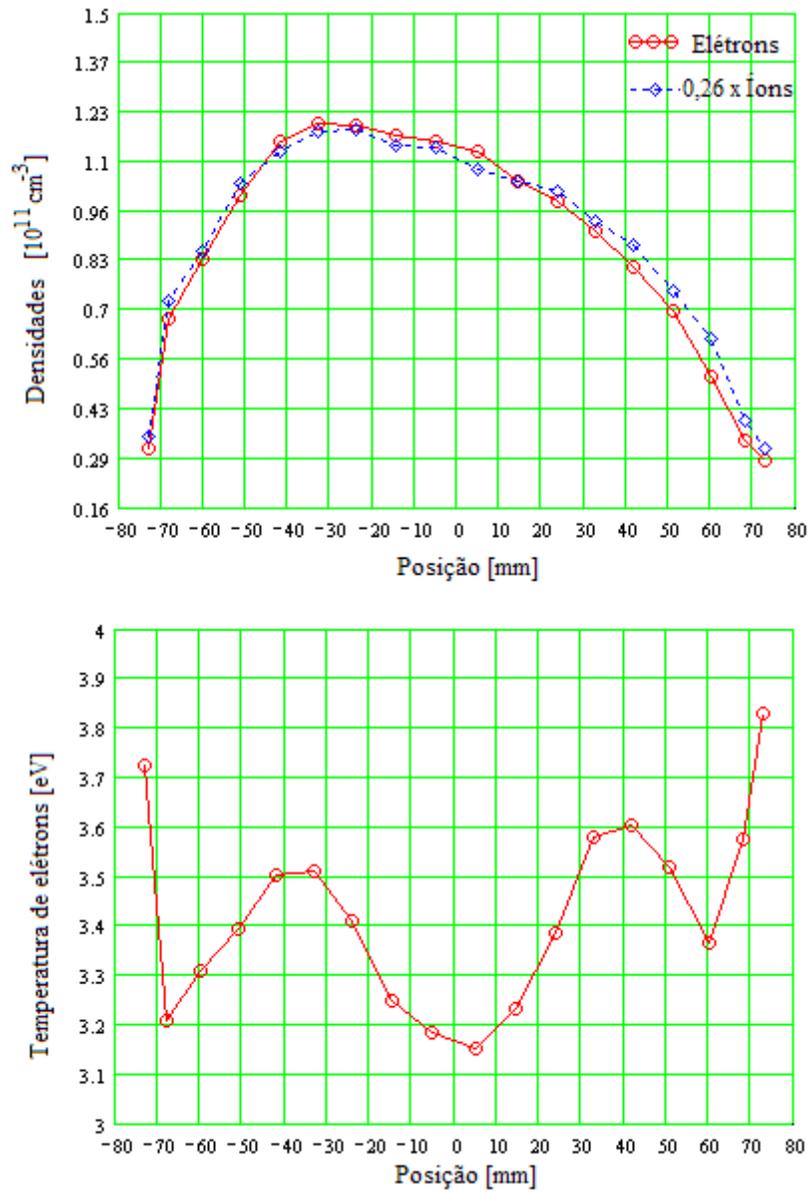


Figura 28 - Perfis de densidades eletrônica e iônica e Temperatura eletrônica para bobina completa com 3 voltas em relação à posição (O ponto 0 representa o centro da câmara).

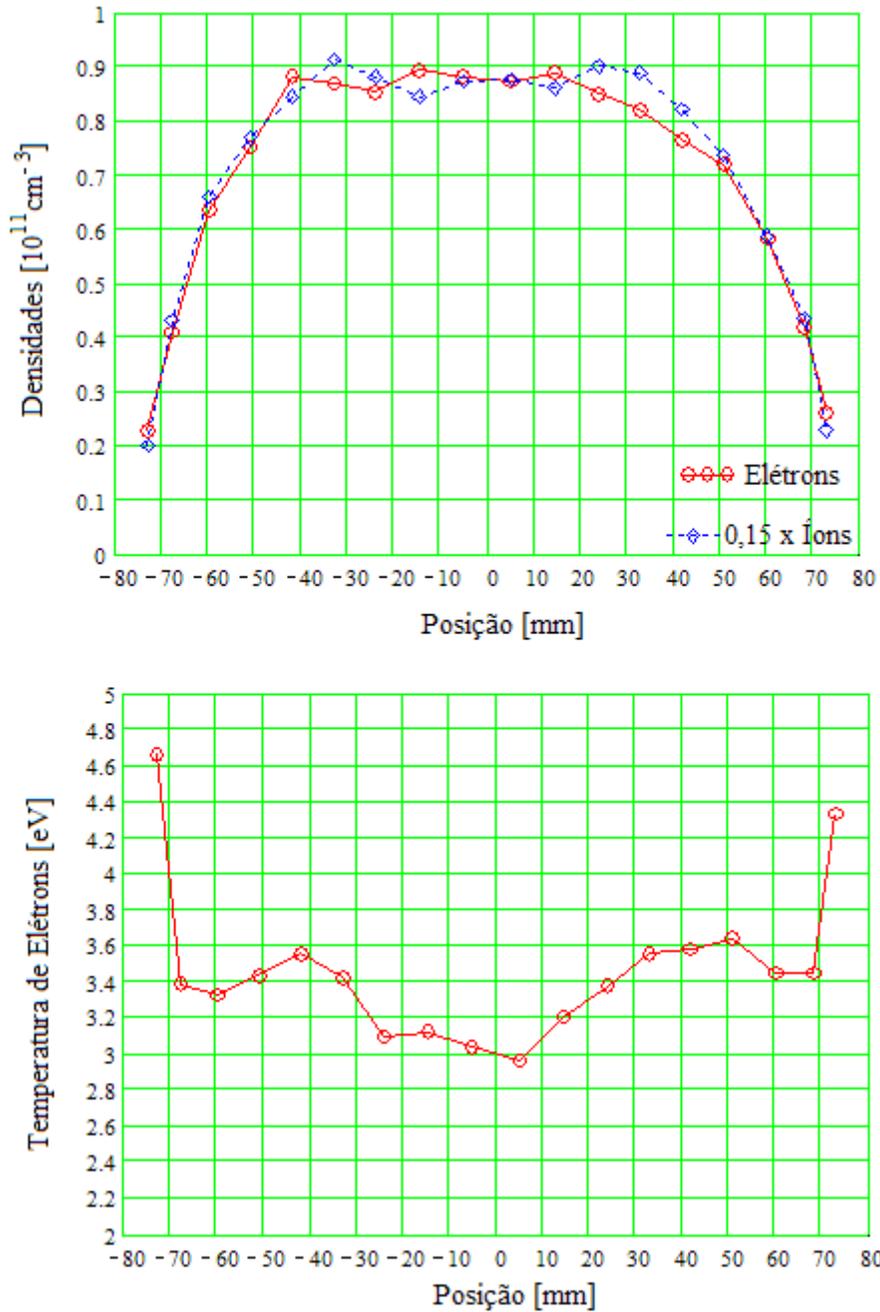


Figura 29 - Perfis de Densidades Eletrônica e Iônica e Temperatura eletrônica para bobina truncada com 2 voltas em relação à posição (O ponto 0 representa o centro da câmara).

A bobina, então ficou com as seguintes características:

- Bobina truncada de 2 voltas
- Diâmetro do tubo de cobre: 6 mm
- Diâmetro da espira interior: 92 mm
- Diâmetro da espira exterior: 114 mm

3.1.2 – Parâmetros que influenciam na uniformidade do plasma

Variação da uniformidade com a Potência^[13]

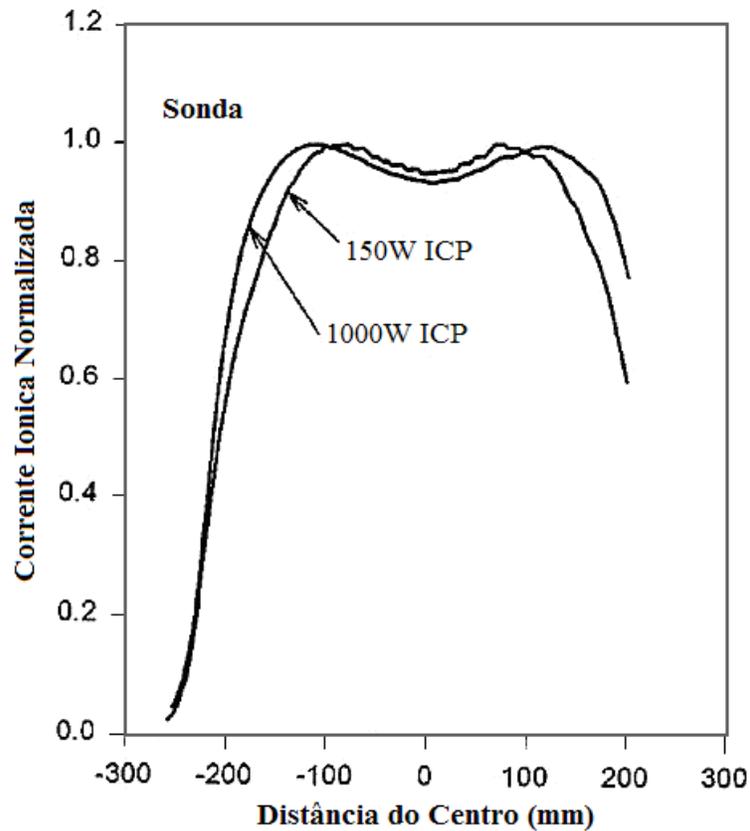


Figura 30 - Variação da uniformidade do plasma com a potência.

Da Figura 30, pode-se observar que quando a potência aumenta, o plasma se estende mais em direção às paredes da câmara, fazendo com que a queda da corrente de íons na borda diminua o que resultará numa melhor uniformidade média do plasma próximo da superfície da lâmina a ser processada, que será colocada no centro do sistema.

Varição da Uniformidade com a Pressão^[13]

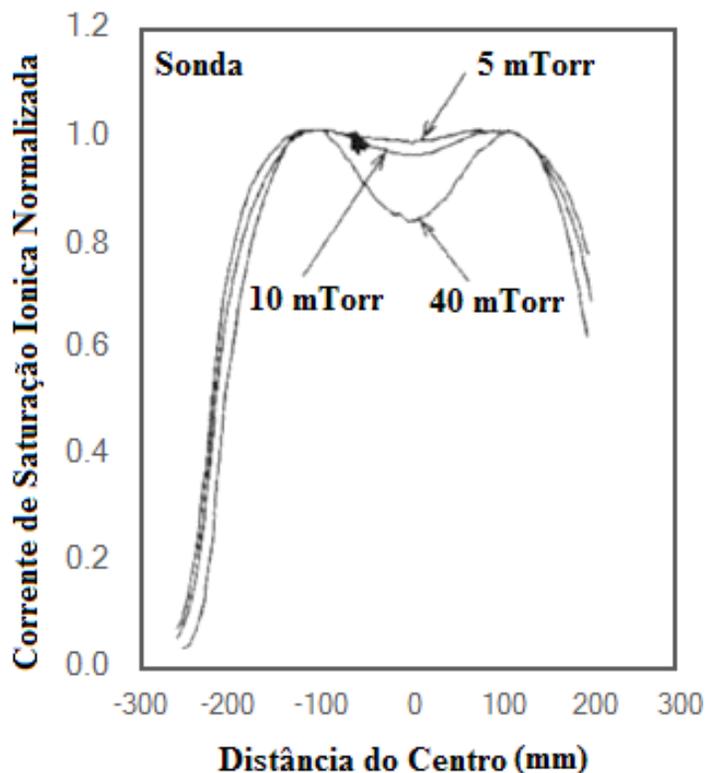


Figura 31 - Variação da uniformidade do plasma com a pressão na câmara.

Da Figura 31, pode-se observar que para valores baixos de pressão na câmara a uniformidade é boa no centro da lâmina, mas nas extremidades acontece um decaimento um pouco antes do que para mais altas pressões. Ao contrário, para valores altos de pressão a uniformidade é melhor nas extremidades do que no centro. Então, o ideal é que se tente buscar sempre um valor de pressão intermediário que resultará numa uniformidade média total melhor.

Apesar de geralmente se buscar valores menores de pressão com o objetivo de aumento da anisotropia da corrosão, as pressões menores implicaram em taxas de corrosão muito diferentes ao longo da superfície da lâmina processada.

Variação da Uniformidade com a razão de aspecto da câmara^[13]

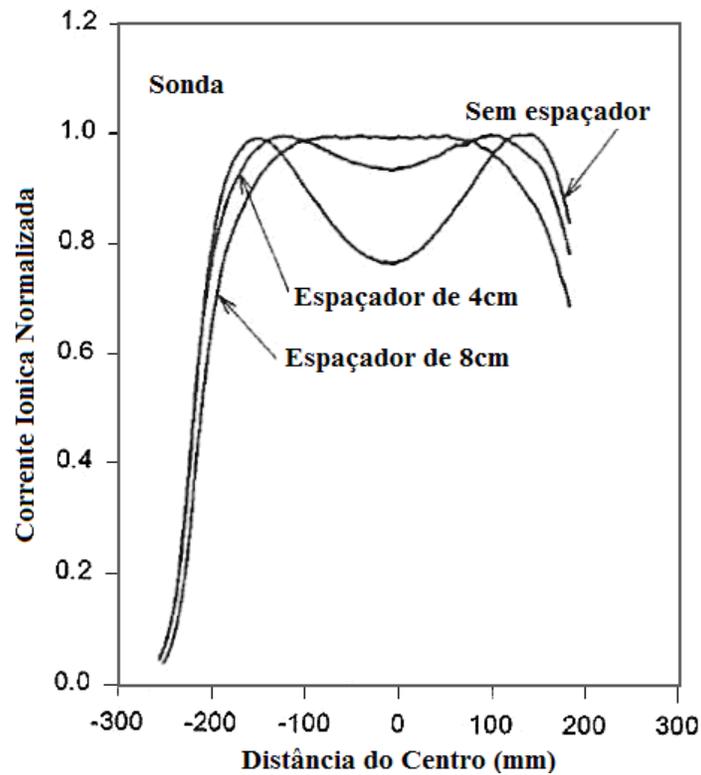


Figura 32 - Variação da uniformidade do plasma com a razão de aspecto da câmara.

A Figura 32 mostra o resultado da mudança da razão de aspecto da câmara através da inserção de espaçadores entre a janela de quartzo e a lâmina, como mostrado na figura 33. Como pode ser visto, quando a distância entre eles é pequena, a intensidade da corrente é maior nas bordas, caindo muito no centro. Já o contrário ocorre quando a distância entre eles é grande. O ideal é procurar pela melhor distância.

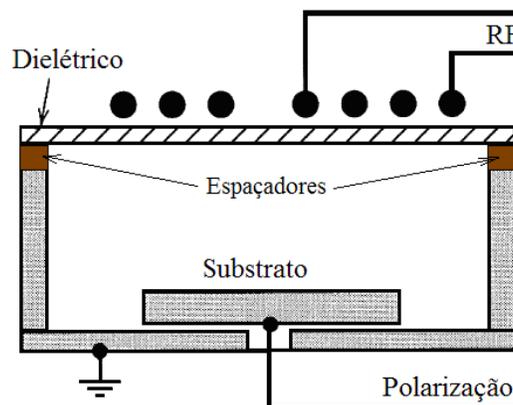


Figura 33 – Ilustração da inserção dos espaçadores

Portanto é importante que se tenha no reator um mecanismo de movimentação da parte superior da câmara que permita um ajuste adequado para se obter a melhor uniformidade possível durante o processo.

3.1.3 – Instalação da blindagem de Faraday (*Faraday shield*).

Em um reator ICP sempre existe um acoplamento capacitivo da rádio-freqüência injetada no plasma, que é resultado de altos valores de potencial RF, da ordem de kilovolts, presentes na bobina e que criam uma bainha RF na interface entre o plasma e a janela de pyrex ^[18].

Se tiras aterradas são radialmente colocadas entre a bobina e a janela de pyrex formando uma blindagem, conhecida como *Faraday shield*, então os campos elétricos capacitivos terminarão nesta blindagem e o acoplamento capacitivo com o plasma pode ser muito reduzido ^[18].

Na Figura 34a, vemos um exemplo de configuração para a blindagem de Faraday ^[19].



Figura 34 – a)Exemplo de uma configuração de blindagem de Faraday. b) Vista frontal da câmara onde aparece o plasma gerado e as tiras de cobre utilizadas para a formação da blindagem de Faraday utilizada.

Este acoplamento capacitivo formado entre a bobina plana e a câmara aterrada é que geralmente inicia o plasma em modo ICP para baixos valores de potência injetada ^[20].

Quando a corrente na bobina é alta o suficiente para induzir um campo elétrico RF azimutal capaz de manter o processo de ionização das partículas,

então um aumento visível da intensidade da luz da descarga aparece, e o mecanismo principal de geração da descarga muda do modo capacitivo para o indutivo ^[21].

Como a descarga puramente indutiva de baixas potências geralmente não é suficiente para iniciar o plasma, quando a blindagem de Faraday é empregada, pode ser utilizado um eletrodo na parte interna da câmara, perto da janela, para a formação do plasma de forma capacitiva aplicando-se um sinal RF de baixa potência, que depois é desligado ^[20].

Isto é devido ao fato de que neste tipo de reator o campo magnético radial é somente da ordem de alguns Gauss, de 1 a 5 Gauss, e o correspondente campo elétrico indutivo somente da ordem de alguns V/cm, de 4 a 8V/cm ^[12], não sendo suficiente para a ignição do plasma.

No caso do protótipo, utilizamos um dispositivo conhecido como *Spark* para gerar os elétrons livres necessários para o início do processo de ionização. Este dispositivo gera uma alta tensão em sua saída e, ao aproximarmos a sua saída da superfície da câmara do reator, centelhas são formadas, o que é suficiente para a ionização do gás e liberação dos elétrons iniciais na câmara.

Outro problema quando é utilizada a blindagem de Faraday é que a corrente aplicada à bobina plana deve ser aumentada para que o plasma possa ser mantido em condições semelhantes àquela sem a blindagem. Isto porque uma parte do fluxo magnético gerado pela bobina é desviado entre a blindagem de Faraday e a bobina, ao invés de intersectar a região do plasma, o que reduz a indutância mutua entre a bobina e o plasma, aumentando a corrente necessária para manter a descarga. Em outras palavras a eficiência de acoplamento quando a blindagem de Faraday é utilizada cai de 83% para 69% ^[18].

Na Figura 34b é mostrada uma vista frontal da câmara do protótipo ICP onde aparecem o plasma e as tiras de cobre utilizadas para a formação da blindagem de Faraday. A blindagem foi construída utilizando uma placa de fenolite coberta por uma camada de cobre, do tipo utilizado para confeccionar placas de circuitos impressos.

3.1.4 – Janela dielétrica

Como descrito anteriormente é necessário que o efeito do acoplamento capacitivo entre a espira e o plasma seja minimizado, para isso foi necessário que a espessura da janela de quartzo não fosse muito pequena^[12]. E também deveria suportar a pressão.

Para uma janela plana a razão mínima entre a espessura, h e o diâmetro D é proporcional a $(\sigma/P)^{1/2}$, sendo σ a força de torção do quartzo e P a pressão^[40].

Para uma janela presa às bordas podemos ter uma razão mínima 0,06, ou seja, uma espessura mínima é de 9mm, já que a janela utilizada tem um diâmetro de 150mm.

Portanto foi instalada uma janela de pyrex, que é um material mais barato e com propriedades mecânicas e dielétricas aproximadas ao quartzo de espessura de 10mm.

3.1.5 – Circuito casador de impedância

O casador de impedância deve ser desenvolvido de forma a transferir ao plasma toda ou a maior parcela possível da potência aplicada à bobina. Para que isso ocorra a impedância do gerador, do casador, e do sistema conectado devem ser as mesmas.

A impedância do plasma varia dependendo do tipo de gás e das condições as quais este gás estiver submetido.

Como visto anteriormente a Bobina do ICP forma com o plasma um transformador com núcleo de ar. Ao plasma pode-se atribuir uma impedância predominantemente indutiva e uma resistência, fazendo com que se possa associar um circuito equivalente, como mostrado na figura 35.

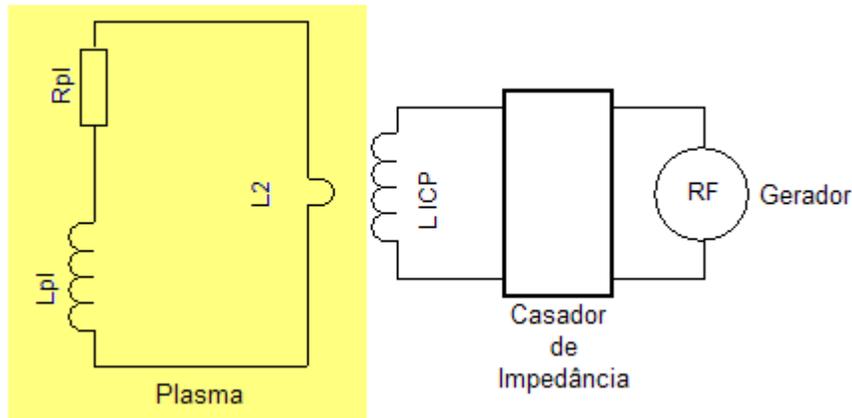


Figura 35 - Esquema mostrando o gerador de RF, o casador de impedância, a bobina para a geração do plasma (L_{ICP}), a espira secundária (L_2) de acoplamento do plasma no transformador com núcleo de ar, a resistência do plasma (R_{pl}) e a indutância do plasma (L_{pl}).

A resistência do plasma pode ser calculada como: ^[39]

$$R_{pl} = \frac{\pi m_e v_{eff}}{e^2 n_e \delta_2} \quad [45]$$

e a indutância é dada por:

$$L_{pl} = \frac{\pi m_e}{e^2 n_e \delta_2}. \quad [46]$$

Sendo δ conhecido pelo termo em inglês *skin depth*, que é camada onde a corrente RF flui e o plasma é gerado. Em outras palavras, uma vez que o plasma é um condutor, o campo magnético oscilatório da bobina é eliminado dentro do volume do plasma e pode somente existir dentro de uma fina camada próxima da borda do plasma, chamada *skin depth*.

Sem levar em conta as colisões eletrônicas o *skin depth* pode ser calculado como:

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{m_e}{e^2 \mu_0 n_e}} \quad [47]$$

sendo m_e a massa eletrônica, e a carga eletrônica, μ_0 a permissividade magnética do vácuo e n_e a densidade eletrônica do plasma.

Com as colisões do plasma, a expressão para o *skin depth* fica:

$$\delta_2 = \sqrt{\frac{m_e}{e^2 \mu_0 n_e}} \operatorname{Re} \left(\sqrt{2j + 2 \frac{v_{eff}}{\omega}} \right), \quad [48]$$

sendo $j = (-1)^{1/2}$, ω a frequência oscilatória do campo RF (13,56 MHz), v_{eff} a frequência efetiva de colisões eletrônicas incluindo as colisões elétron-átomo, elétron-íon e a probabilidade de que o elétron deixe a camada *skin depth*.

Na Figura 36, são desenhados δ_1 (linha pontilhada) e δ_2 (linha sólida) como função da densidade do plasma, calculados para 5 mTorr em uma gás de Ar e T_e de 2eV.

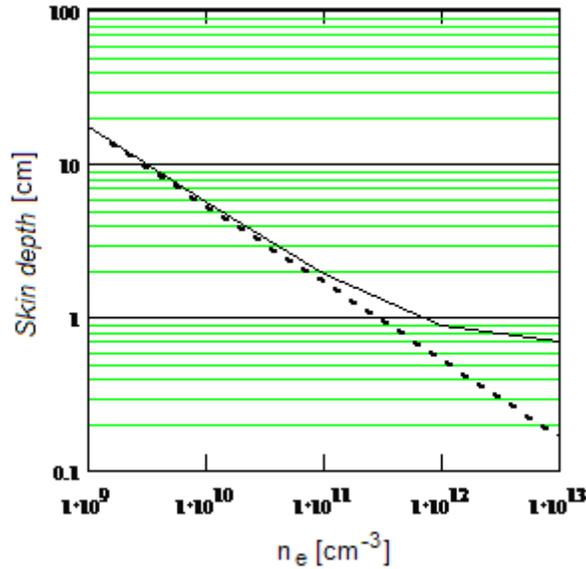


Figura 36 - *Skin depth* para plasma de Ar, $T_e = 2\text{eV}$, $p = 5 \text{ mTorr}$.

Pode-se observar na figura 36 que se a expressão simplificada for utilizada para valores de densidade maiores que 10^{11} cm^{-3} , adiciona-se um erro à expressão.

A impedância total da bobina de cobre acoplada com a bobina secundária de uma volta, tendo como carga o plasma, pode ser calculada da teoria do transformador com núcleo de ar^[39]:

$$Z_{tot} = R_{wire} + \frac{K^2 \omega^2 L_{ICP} L_2 R_{pl}}{(\omega L_2 + \omega L_{pl})^2 + R_{pl}^2} + j\omega L_{coil} - j \frac{K^2 \omega^2 L_{ICP} L_2 (\omega L_2 + \omega L_{pl})}{(\omega L_2 + \omega L_{pl})^2 + R_{pl}^2} \quad [49]$$

sendo R_{wire} a resistência ativa do cobre levando-se em consideração a espessura do *skin depth* igual a 1,8cm para 13,56 MHz, K o fator de indutância mútua entre a bobina e o plasma, estimada em 0,25, L_{ICP} a indutância da bobina de cobre do ICP e L_2 a indutância da bobina secundária de uma volta, que representa o plasma.

L_{ICP} depende fortemente do número de voltas que geralmente é 2 a 4, resultando em indutâncias que variam de 0,3 μ H a 1 μ H.

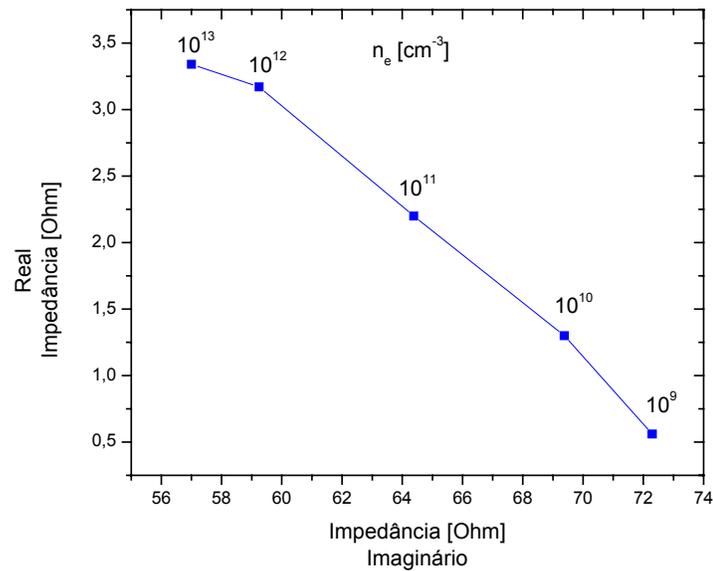


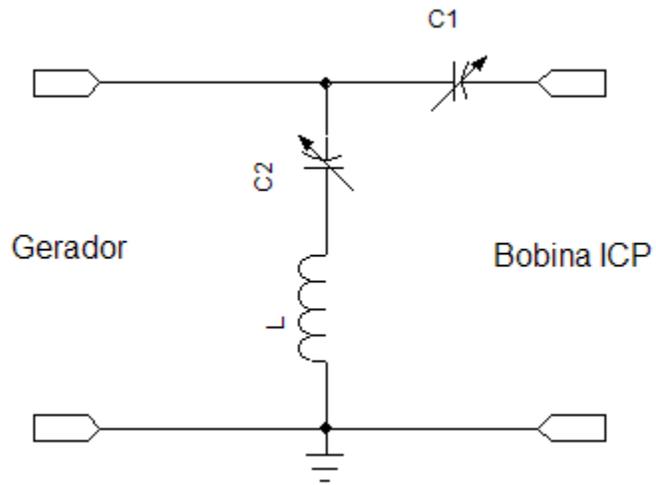
Figura 37 - Partes Real e Imaginária da impedância total do plasma calculados para valores de densidade eletrônica desde $n_e=10^9 \text{ cm}^{-3}$ até $n_e=10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Plotando a equação para alguns valores de n_e tem-se o gráfico da Figura 37, no qual pode-se observar que a parte Imaginária diminui com o aumento da densidade eletrônica enquanto a parte Real aumenta.

Um casador de impedância que era utilizado em outro equipamento, da figura 38a, foi modificado para que fosse possível utilizá-lo no reator ICP. Este era composto de dois capacitores variáveis e dois indutores. Para adequá-lo ao reator ICP, um dos indutores foi retirado e o outro teve a sua indutância dobrada, ficando o circuito configurado em L como mostrado esquematicamente na Figura 38b.



a)



b)

Figura 38 – a) Foto do casador de impedância. b) Diagrama do circuito do casador de impedância depois da modificação.

Parâmetros do casador:

- Capacitor variável C1 varia de 7pF a 1000pF
- Capacitor variável C2 varia de 12pF a 500pF
- Indutor L = 0,2 μ H

O gerador de RF possui uma impedância de saída de 50Ω em sua frequência de operação que é de 13,56MHz. Para que haja maior transferência de potência as malhas C2-L e C1-L_{ICP}+Plasma devem ter impedâncias iguais à do gerador.

Através do gráfico da figura 37 escolhe-se a impedância de L_{ICP}+Plasma para a densidade de 10^{11}cm^{-3} que é em torno de $j = 65\Omega$ e encontra-se o valor da reatância capacitiva $-jX_{C1}$ através da soma vetorial e em seguida o valor de C1 através da equação 50:

$$C = \frac{1}{2\pi f X_C} \quad [50]$$

Como L tem um valor fixo, o valor de jX_L também será fixo, calculado pela equação 51, logo $-jXC2$ pode ser determinado através da soma vetorial com jX_L e em seguida calculado C2 através da equação 50.

$$L = 2\pi f X_L \quad [51]$$

Os valores calculados foram:

$$C1 = 750\text{pF}$$

$$C2 = 175\text{pF}$$

Na prática, através de observação visual do plasma, ou seja, capacitores ajustados para um plasma mais brilhante, medindo com um capacitímetro, obteve-se os seguintes valores:

$$C1 = 750\text{pF}$$

$$C2 = 200\text{pF}$$

3.1.6 – Caracterização do Protótipo

O protótipo, esquematizado na figura 39a, foi montado com a bobina truncada, que apresentou melhor resultado nas medidas preliminares. O plasma foi caracterizado quanto à densidade, temperatura eletrônica e uniformidade. Para tal foi utilizado a Sonda de Langmuir, cujo funcionamento está descrito no apêndice B. A Figura 39a mostra o esquema da sonda inserida no protótipo e o esquema interno da montagem utilizada para maioria das medidas. Em 39b é possível observar em detalhe a construção da sonda.

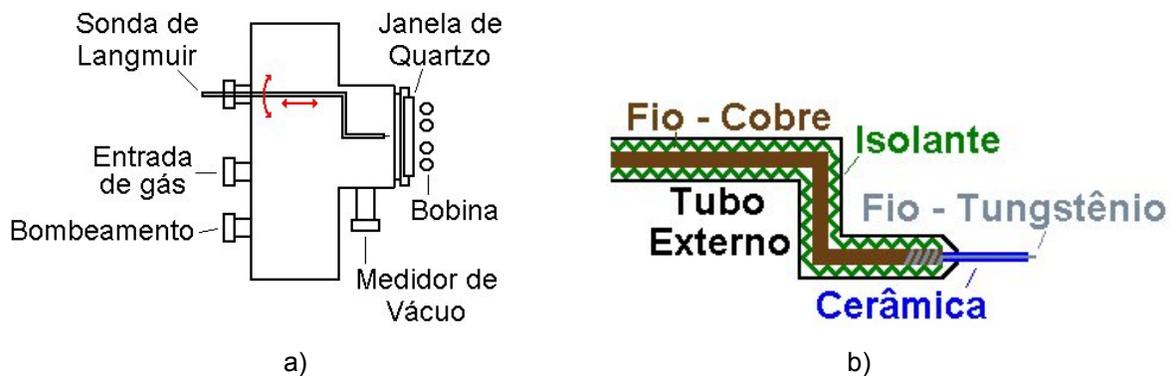


Figura 39 – a) Montagem da sonda de Langmuir utilizada no protótipo e b) seu detalhe interno.

Nota-se que o suporte da sonda foi feito em um formato de “S”, e que não foi introduzido no centro da câmara onde o plasma é formado. Assim, ao rodarmos o suporte, a ponta da sonda, onde está o eletrodo que mede a corrente no plasma, atinge diferentes posições em relação ao centro da câmara. Considerando a simetria ao redor do eixo central, pode-se assim obter a distribuição radial de densidade e temperatura eletrônica. Foram escolhidas 18 posições radiais para efetuar as medidas, como pode ser observado na figura 40a. A sonda pode ainda ser movida em direção à janela de quartzo, permitindo medidas em diferentes distâncias desta, como mostrado em 40b.

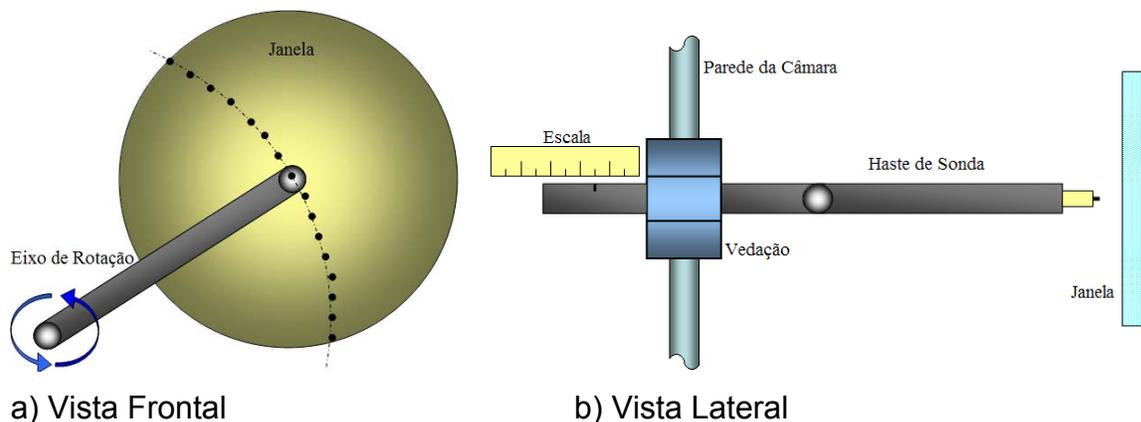


Figura 40 – Sistema de movimentação da Sonda a) Radialmente e b) Horizontalmente

Embora seja o diagnóstico mais utilizado hoje em dia para a medida da temperatura eletrônica em reatores ICP, a sonda de Langmuir apresenta algumas limitações^[17].

Alguns dos problemas observados durante os experimentos com a sonda de Langmuir serão descritos resumidamente a seguir:

Aquecimento da sonda

Quando a corrente na sonda se torna muito grande, principalmente para altos valores de potência RF, geralmente acima de 500 W, começa a ocorrer um superaquecimento. Isto faz com que a sonda comece a derreter ou a ser coberta com um filme escuro, provavelmente devido à oxidação. Em ambos os casos o

sinal da sonda, que no início é alto vai diminuindo continuamente, impedindo que as medidas sejam realizadas.

Ruído devido à rádio-freqüência

Devido à fonte RF, a diferença de potencial na bainha formada ao redor da sonda é modulada tanto na freqüência fundamental como também em seus harmônicos, com intensidades típicas da ordem de 10 V. Assim, medidas diretas dos parâmetros do plasma, principalmente da temperatura eletrônica, podem levar a valores incorretos ^[15].

Uma das formas mais utilizadas para a solução deste problema consiste na utilização de filtros ressonantes bloqueadores, que ao serem ajustados para ressonar na freqüência fundamental e nos harmônicos fazem com que as impedâncias correspondentes para estas freqüências sejam muito altas, bloqueando a corrente RF na sonda ^[16].

Estes filtros bloqueadores devem ser colocados o mais próximo possível da ponta da sonda para evitar capacitâncias parasitas em relação à terra que poderiam desviar parte da corrente RF, reduzindo sua eficiência. Também é de grande ajuda a adição de uma blindagem de referência, sujeita ao mesmo equipotencial RF à que a sonda está submetida, e ligada à sua ponta via um pequeno capacitor, antes dos filtros bloqueadores, que funciona como um curto para as correntes RF na bainha ^[15].

Em uma das versões utilizadas da sonda, foi empregado um circuito similar ao mostrado na Figura 41. As simulações mostraram altos valores de impedâncias características dos filtros ressonantes, da ordem centenas de $K\Omega$, para a freqüência fundamental, 13,56 MHz e para o primeiro harmônico, 27 MHz.

Estes filtros funcionaram de forma eficaz no corte da componente RF da corrente, porém devido às constantes modificações que foram feitas à sonda e a dificuldade para instalar o filtro ao suporte cada vez que uma mudança era feita, optou-se por utilizar a sonda sem filtro e tratar o sinal quando as medidas eram coletadas, considerando a influência dos 13,56MHz.

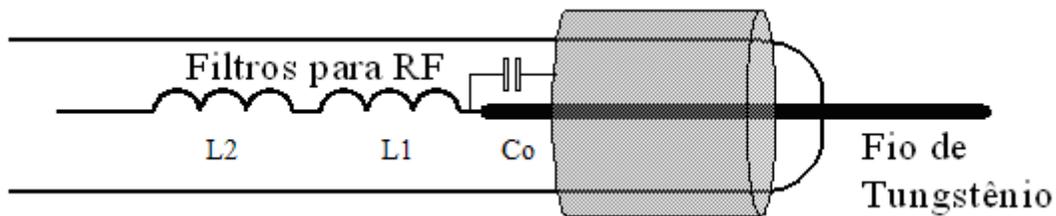


Figura 41 - Diagrama esquemático do circuito bloqueador ativo para medidas com a sonda em descargas RF conectado à sonda, com elementos passivos construídos próximo à ponta da sonda ($C_o = 1 \text{ pF}$, $L_1 \approx L_2 \approx 100 \text{ }\mu\text{H}$, auto-ressonância em 13,56 MHz). ^[15].

Distorção da curva de Langmuir para valores altos de corrente na sonda

Foi observado que para certas condições, quando o valor da corrente eletrônica na sonda é muito elevado, a curva característica de Langmuir sofre modificações significativas. As principais são: mudança da posição do potencial flutuante e comportamento linear ao invés de exponencial para a região entre as correntes de saturação eletrônica e iônica.

Comportamento similar é observado quando é feita a medida em câmaras com paredes isolantes^[17]. Em reatores com paredes aterradas expostas ao plasma, desvios ou flutuações do potencial do plasma ou correntes resultam em um fluxo adicional de carga para as paredes, mas estas cargas são conduzidas prontamente para a terra, e não afetam a medida.

Mas para câmaras com paredes isolantes, estas cargas se acumulam nas paredes internas, mudando o seu potencial e, conseqüentemente, o potencial do plasma. Na Figura 42a, podemos observar o comportamento da curva de Langmuir quando não é utilizado um eletrodo de referência aterrado^[17].

Também pode ser observado na Figura 42b, que a medida da temperatura eletrônica é alterada nos casos onde o eletrodo aterrado não é utilizado.

Em nosso caso, apesar da câmara ter sido aterrada, para os altos valores da corrente de saturação eletrônica, a corrente iônica correspondente para as paredes, necessária para manter a quase-neutralidade do plasma, provavelmente faz com que o potencial da parede mude, mudando o potencial do plasma, o potencial flutuante e, conseqüentemente, a curva de Langmuir.

Para resolver o problema em situações específicas geralmente diminuimos o tamanho da sonda, resultando em uma menor área de coleta de elétrons que reduz a corrente eletrônica.

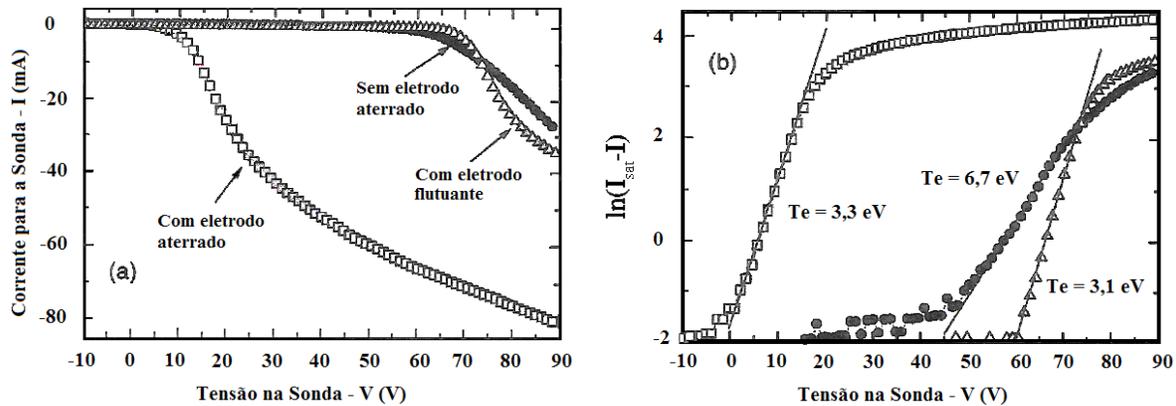


Figura 42 – a) Partes das curvas $I \times V$ para a sonda de Langmuir obtidas para o centro do reator (0mTorr Cl_2 , 6,5cm distante da janela, 700 W). b) Gráficos de $\ln(I_{sat} - I) \times V$ para os mesmos dados, utilizado para a medida da T_e através do inverso do coeficiente angular da curva. (Círculos) Sem o eletrodo inserido na câmara, (Quadrado) com o pequeno eletrodo aterrado, e (triângulo) com o potencial do pequeno eletrodo flutuante^[17].

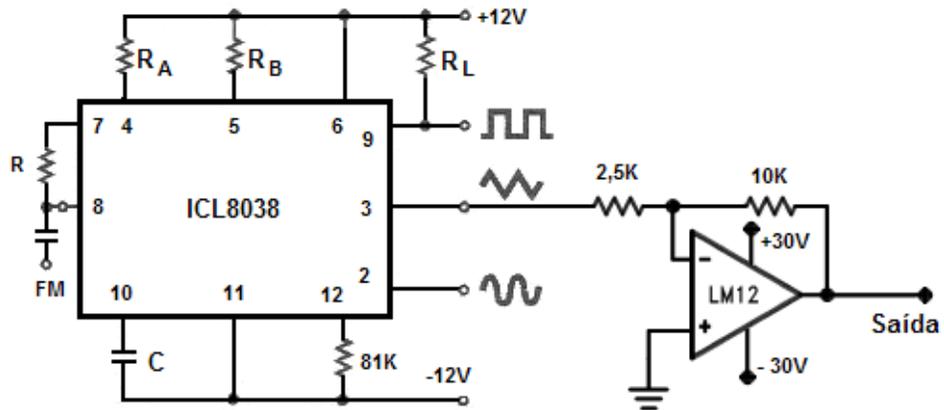
Na maioria das medidas foi utilizada uma sonda sem filtro, como discutido anteriormente. Assim, de um modo geral utilizou-se uma configuração como mostra o detalhe interno da Figura 39b. Introduziu-se um fio de cobre com capa plástica dentro do suporte de aço inoxidável. Porém, apesar da capa externa deste fio ser isolante, os primeiros testes mostraram contato entre o fio e o suporte, provavelmente devido ao fio raspar contra a extremidade do suporte ao ser introduzido. Assim, foi colocado um isolante adicional nas extremidades do suporte para garantir a isolação elétrica.

Na maioria das medidas a ponta da sonda era feita de Tungstênio, conectada eletricamente ao fio de cobre e isolada do suporte de aço inoxidável.

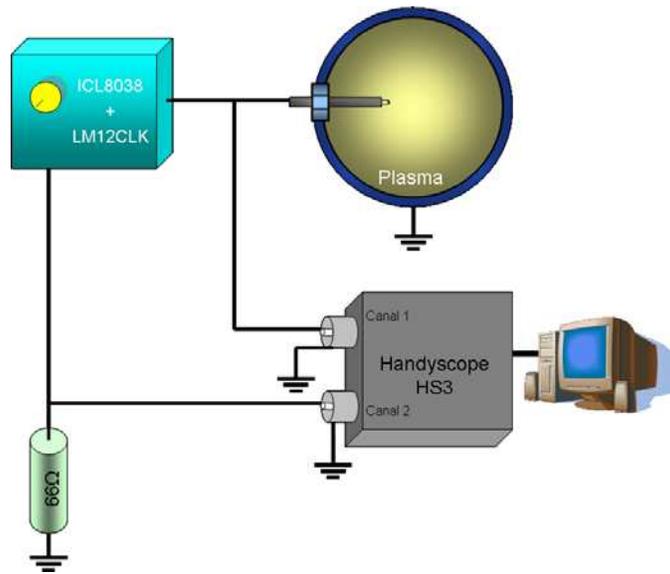
Deixou-se uma ponta de aproximadamente 3 cm de fio de tungstênio para fora do contato. Um pequeno tubo cerâmico foi utilizado para garantir a isolação elétrica e controlar o tamanho da sonda exposto ao contato. Para substituir a ponta da sonda, era necessário refazer todo o contato elétrico. De um modo geral, a ponta da sonda utilizada nas medidas possuía de 0,7mm até 3mm comprimento,

com 0,1mm até 0,4mm de diâmetro. Na outra extremidade do suporte foi feita a vedação de vácuo, que não tinha contato com o plasma.

Para a alimentação e medida da corrente da sonda utilizou-se uma montagem simples, consistindo apenas de um gerador de sinal ICL8038 e um amplificador de potência LM12CLK, além de uma fonte de tensão, capacitores e resistores. Um esquema simplificado está ilustrado na Figura 43.



a)



b)

Figura 43 – Esquema do circuito para medidas com a sonda.

Para as medidas utilizou-se somente a saída dente de serra do gerador e ajustou-se a frequência em aproximadamente 0,8 Hz. Como a saída do gerador é de apenas $\pm 12V$, insuficiente para traçar a curva $I \times V$, ela foi acoplada ao

amplificador operacional LM12CLK configurado para um ganho de 2,5 para que o sinal na sonda atingisse $\pm 30V$.

Utilizou-se geralmente um resistor 66Ω para a medida da corrente, e os sinais obtidos, de tensão na sonda e tensão no resistor, foram então levados a um Handyscope-HS3 trabalhando no modo osciloscópio. Este aparelho conectado a um computador, permitiu a aquisição de dados, feita no modo X-Y. A montagem pode ser observada na figura 43b. O equipamento Handyscope-HS3 trabalhando no modo osciloscópio registra os valores das tensões V_1 (canal 1 do HS3) e V_2 (canal 2 do HS3), tomando como a tensão na sonda, $V_p = V_1$ e a corrente de sonda, $I_p = V_2 / R$, com $R \approx 66 \Omega$. Assim, a curva característica de Langmuir pode ser obtida.

Como na maioria das medidas buscou-se obter o perfil radial da densidade e temperatura eletrônicas, foi necessário um cálculo ágil destes parâmetros. Um programa foi escrito para o software Mathcad, consistindo em leitura dos dados, limpeza do ruído no sinal, presente em maior ou menor intensidade, mesmo em medidas com o filtro, determinação da corrente de saturação eletrônica, e posterior cálculo de T_e e n_e nos 18 pontos radiais.

Na Figura 44, é mostrado um gráfico de medida dos parâmetros do plasma executado pelo programa, obtido através do procedimento descrito a seguir ^[14]:

- 1 – Obtém-se um gráfico, similar ao da Figura B2 do apêndice B, de $I_p \times V_p$
- 2 – É feito o gráfico logaritmo da corrente eletrônica obtida em função da tensão na sonda $[\ln(I_p) \times V_p]$.
- 3 – São feitos ajustes lineares para a região de corrente de saturação eletrônica e de crescimento exponencial da corrente são obtidos, como mostrado na Figura 44.
- 4 – Da interseção das linhas dos ajustes obtidos obtém-se o potencial do plasma e o valor da corrente de saturação eletrônica.
- 5 – A temperatura eletrônica, T_e , é calculada pelo inverso do coeficiente angular obtido no ajuste para a região de crescimento exponencial da corrente.

$$\frac{d \ln |I_p|}{dV} = \frac{e}{kT_e} \quad [52]$$

6 – Com os valores obtidos da temperatura eletrônica e da corrente de saturação eletrônica, o valor da densidade eletrônica pode ser calculado [Apêndice B] utilizando-se a seguinte equação:

$$n_e = \frac{I_{se}}{A_p \cdot e \left(\frac{k \cdot T_e}{2\pi \cdot m_e} \right)^{1/2}} \quad [53]$$

sendo I_{se} a corrente I_P de saturação, A_p a área da sonda, e a carga do elétron, k a constante de Boltzmann e m_e a massa eletrônica.

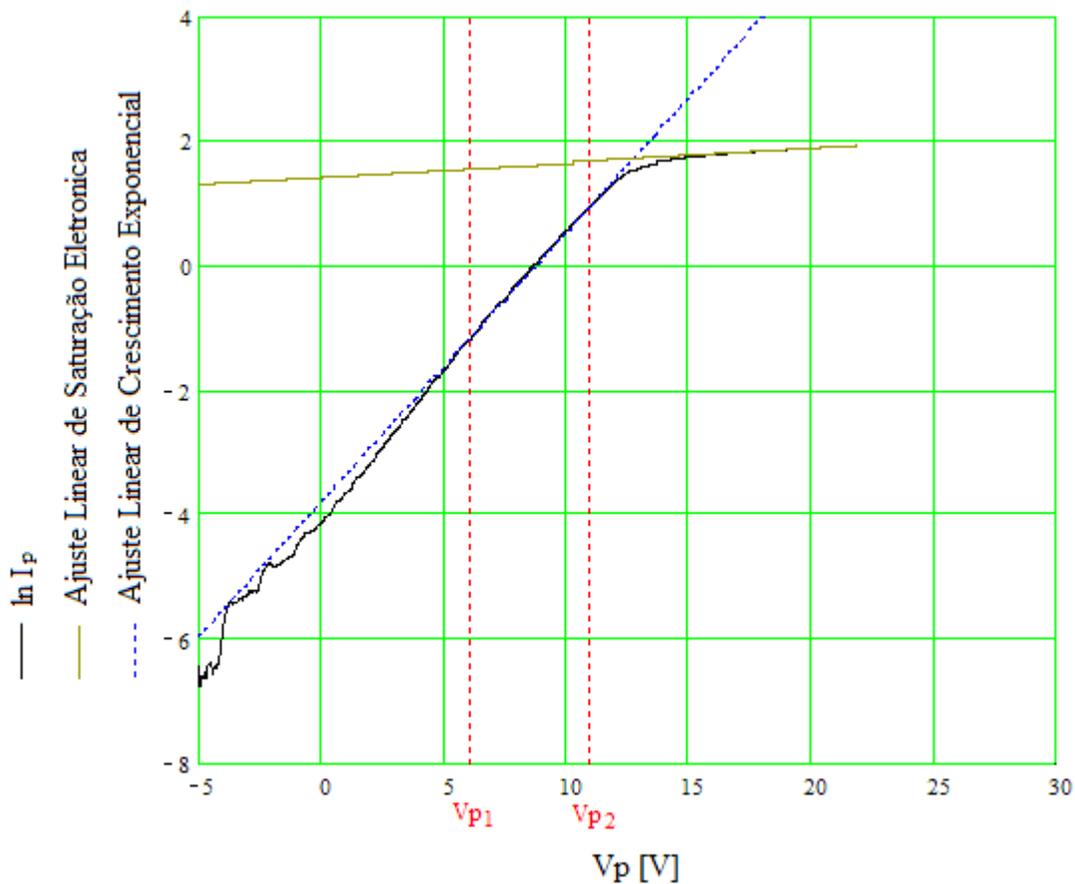


Figura 44 - Gráfico de saída do programa (Mathcad) para medida dos parâmetros do plasma. Curva azul, tracejada, ajuste linear para obtenção de T_e ; curva cinza, contínua, ajuste linear para obtenção da corrente de saturação eletrônica. O potencial do plasma é obtido da intersecção das duas curvas.

Inicialmente o valor da corrente de saturação iônica é medida aproximadamente através do sinal da sonda em tensões negativas. Em seguida,

ele é subtraído do restante do sinal da sonda, de modo que só teremos a corrente devido aos elétrons. Apesar do valor da corrente de saturação iônica poder conter imprecisões devido ao formato cilíndrico da sonda, o efeito deste erro é pequeno na subtração da corrente eletrônica, uma vez que a corrente iônica é muito menor. Ainda assim, tal subtração permite a obtenção de parâmetros mais precisos pela parte eletrônica. Na Figura 45 pode ser observado um exemplo da corrente de saturação iônica com grande ruído, juntamente com o ajuste do sinal feito pelo programa para diminuir tais ruídos.

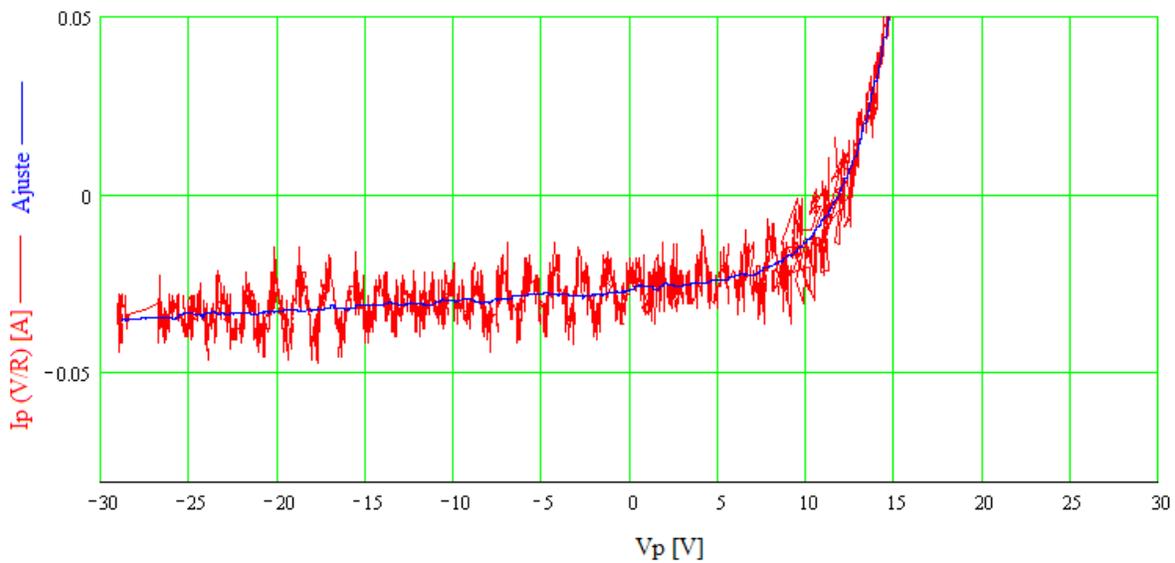
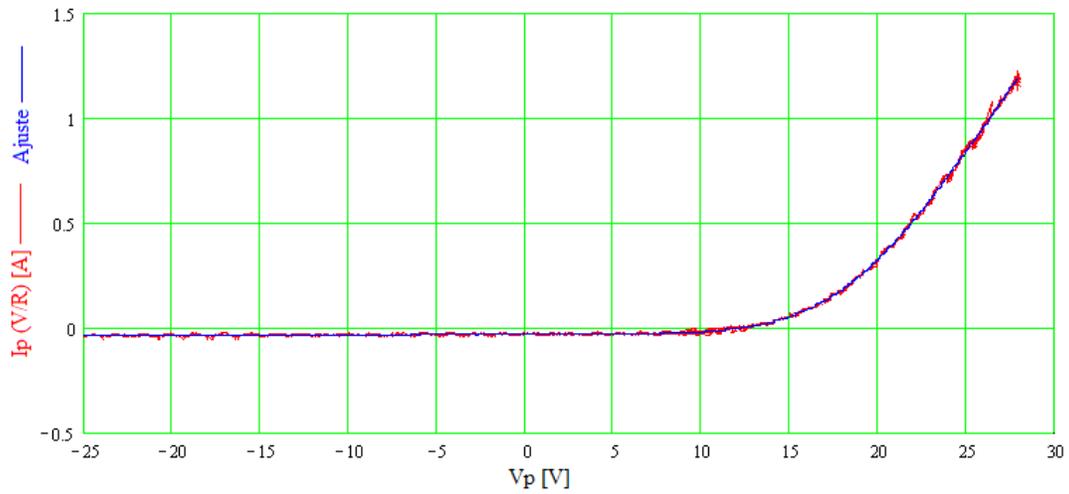


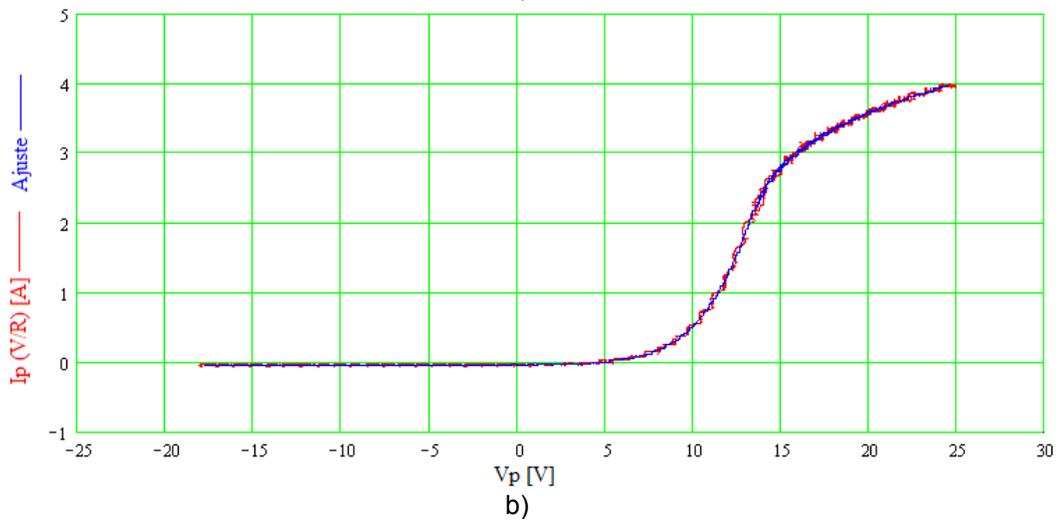
Figura 45 – Região de saturação iônica analisada pelo programa

Na Figura 46 mostra-se exemplos da curva $I_p \times V_p$ completa, para diferentes pressões de Ar: 5,5mTorr, 40mTorr e 80mTorr, respectivamente com a sonda a 20mm da janela. Claramente nota-se que quanto maior a pressão, melhor a saturação eletrônica.

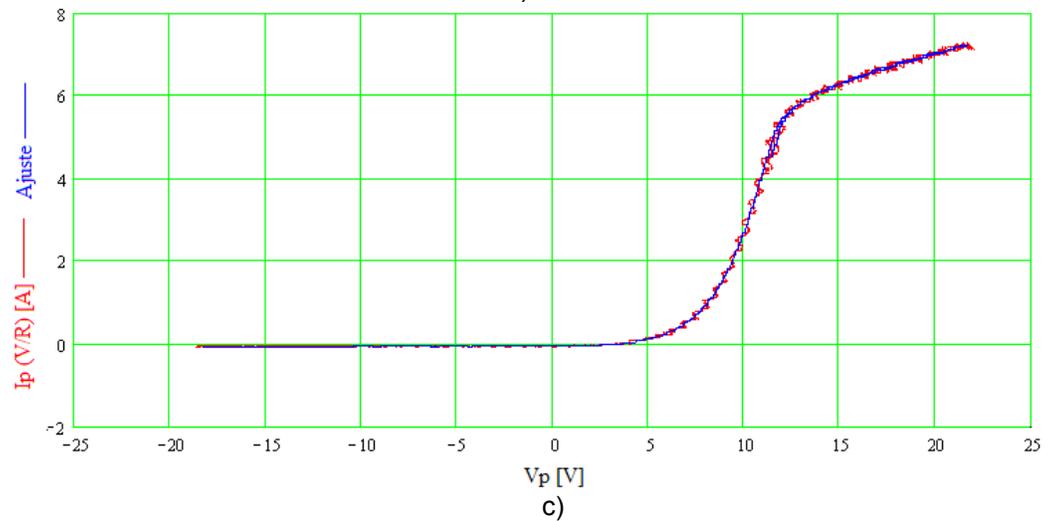
Desta análise, vê-se que a precisão da medida para pressões muito baixas, não é só afetada por possíveis impurezas no sistema, mas também por uma maior dificuldade em determinar a corrente de saturação eletrônica. Contudo, para pressões maiores, a maior densidade diminui bastante este erro.



a)



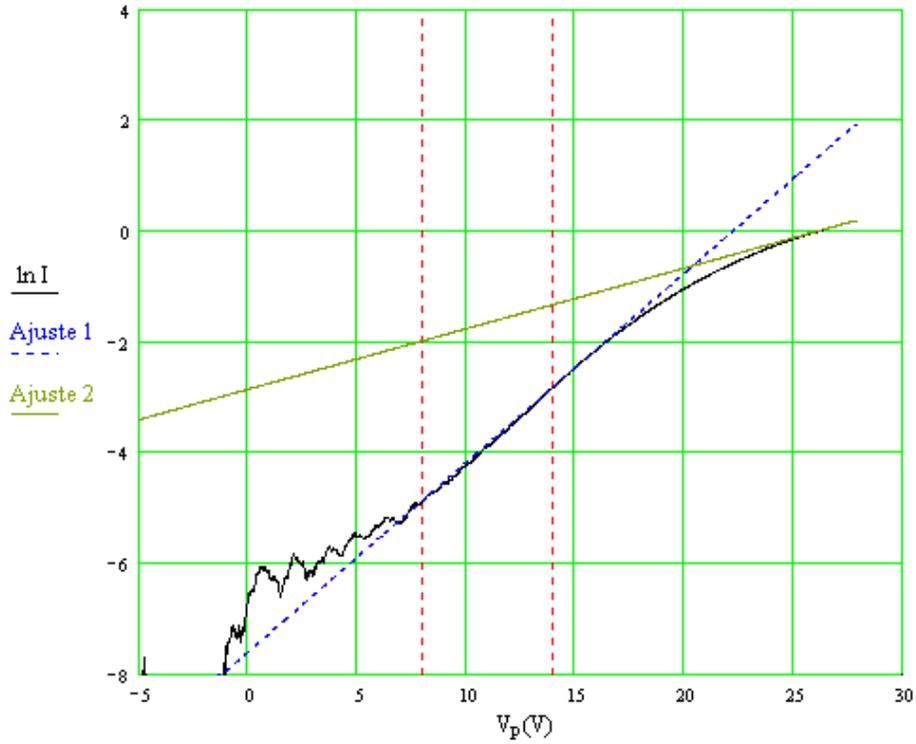
b)



c)

Figura 46 – Curvas $I_p \times V_p$ para as pressões de a) 5,5 mTorr a 200W , b) 40 mTorr a 430W e c) 80 mTorr 430W. Plasma de Ar com a sonda a 20mm da janela., o comprimento da sonda foi de 1,5mm para 5,5mTorr e de 0,7mm para 40 e 80 mTorr.

Tomando-se o logaritmo da curva $I_P \times V_P$, a corrente de saturação eletrônica pode ser determinada com maior precisão. Por exemplo, pode-se ver na Figura 47 o logaritmo da curva da Figura 46a para 5,5mTorr a 220W, e da figura 46b para 40mTorr a 430W. Observa-se que para um plasma de alta densidade, devido à alta pressão e alta potência, a saturação é muito bem definida.



a)

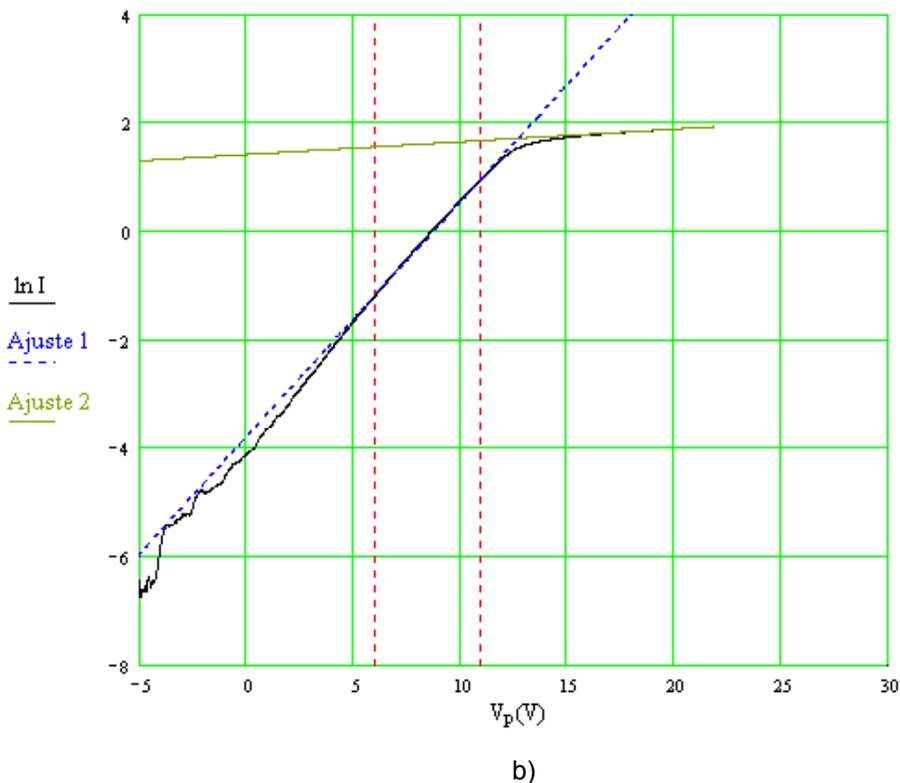


Figura 47 – Curva $\ln(I_p) \times V_p$ para um processo com Ar com a sonda a 20mm da janela de quartzo, a) 5,5mTorr, 200W; b) 40mTorr, 430W.

É possível observar os ajustes lineares para as regiões de transição e saturação eletrônica.

As linhas verticais tracejadas indicam a faixa na qual o ajuste linear da região de transição é satisfatório, na qual foi calculada a temperatura eletrônica. Ela pode ser facilmente ajustada para plasmas em diferentes condições, buscando sempre um melhor ajuste. Além disto, consegue-se determinar a corrente de saturação eletrônica pelo cruzamento dos dois ajustes lineares. Para as medidas em maiores pressões e potências, a precisão torna-se bem melhor.

Apesar de todos estes cuidados, ainda não se conseguiu eliminar totalmente o ruído, o que impediu de obtermos a função de distribuição eletrônica. Isso porque ela é calculada a partir da derivada segunda da curva, e o ruído impediu até agora um cálculo aprimorado.

Ainda assim, a figura anterior também pode oferecer informações sobre a presença de desvios da função maxwelliana. Para tensões ao redor de 0V, mais

precisamente para tensões que diferem bastante do potencial de plasma, quase todos os elétrons são repelidos pela sonda, e apenas aqueles com muito alta energia são coletados o que chamamos de *fast electrons*, que podem ser detectados por essa parte do gráfico.

O processo completo, incluindo medidas nas 18 posições espaciais, gravação do sinal em cada posição, determinação parâmetros e cálculo de n_e e T_e , não leva em geral mais de 15 minutos.

Medidas da densidade eletrônica, n_e , e da temperatura eletrônica, T_e , em função da potência.

Como pode ser observado na Figura 48, tem-se um crescimento aproximadamente linear da densidade eletrônica do plasma em função da potência, e um comportamento constante para a temperatura eletrônica, como é esperado para um reator ICP.

No protótipo ICP, devido a certas limitações de refrigeração da câmara, não foram feitas medidas para altos valores de potência.

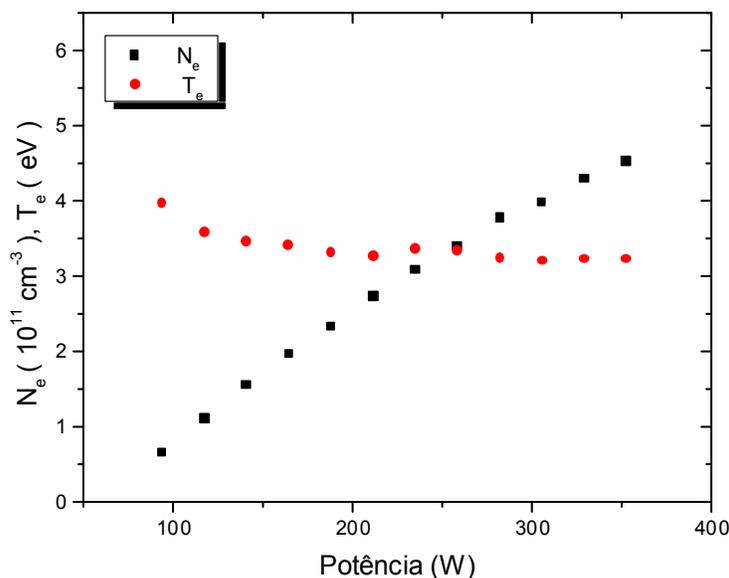


Figura 48 - Variação da densidade e temperatura eletrônica em função da potência para plasma de Argônio, 10 mTorr. A posição da sonda: 20mm da janela.

Medidas das distribuições espaciais de n_e e T_e para Ar e N_2 .

Foram feitas variações de vários parâmetros, tais como pressão, potência, tipo de gás, distância da janela de quartzo para obtenção de uma melhor uniformidade radial do plasma.

Nas medidas mostradas nesta seção foi utilizada uma sonda eletrodo de tungstênio de \varnothing 0,3mm e comprimento de 1,5mm e a faixa de valores de pressão foi variada de 5,5 a 80 mTorr. Foram utilizados os gases Nitrogênio e Argônio, separadamente, e também a mistura Argônio / Nitrogênio.

Observou-se nas diversas combinações de parâmetros que os resultados para o Argônio mostraram um maior valor de densidade eletrônica e para o Nitrogênio, uma melhor uniformidade.

Assim, foram feitas medidas com a mistura Nitrogênio / Argônio, procurando obter a melhor uniformidade juntamente com uma maior intensidade possível. Como mostrado na Figura 49, obteve-se de perfis de uniformidade do plasma por cerca de oito centímetros, densidades eletrônica da ordem de aproximadamente $3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ e valores de temperatura da ordem de 2,5eV.

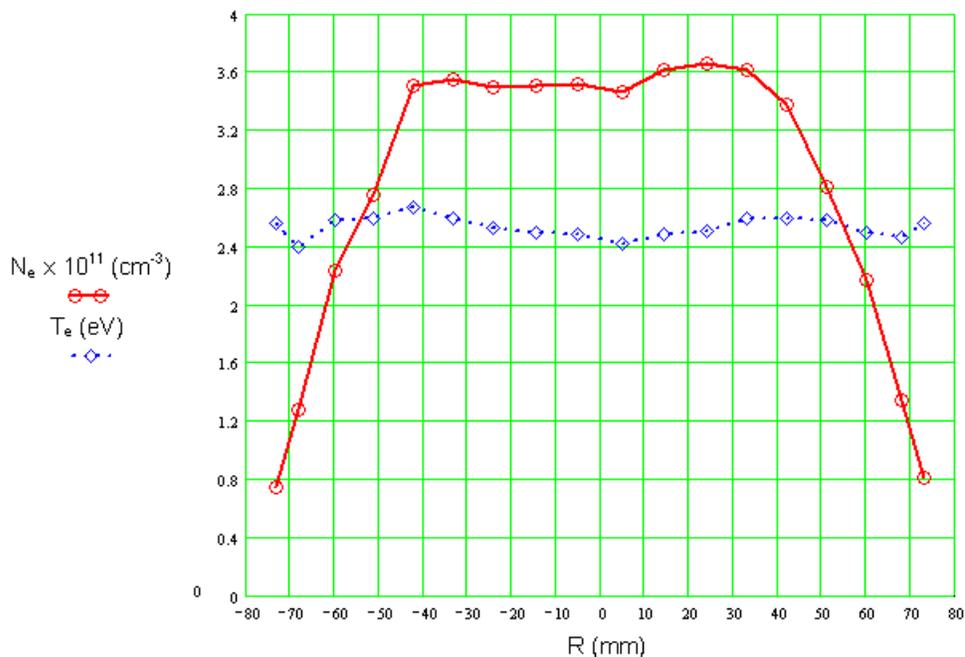


Figura 49 – Gráfico mostrando boa uniformidade de plasma obtida no protótipo ICP. Bobina plana: 2 voltas: \varnothing 92mm interno, \varnothing 114 mm externo; Sonda de Tungstênio de diâmetro 0,3mm, comprimento 1,5mm; Condições: 32 mTorr de N_2 e 8 mTorr de Ar, potência: 430W, a 20mm da janela.

3.2 – Reconstrução do sistema LAM RESEARCH para operação em modo ICP.

De forma a aproveitar ao máximo a estrutura fornecida pelo antigo equipamento, algumas partes foram aproveitadas na íntegra e outras foram sendo modificadas de forma a atender as necessidades. A figura 50 mostra um esquema em blocos do equipamento em sua estrutura final. A seguir cada parte será descrita em detalhe.

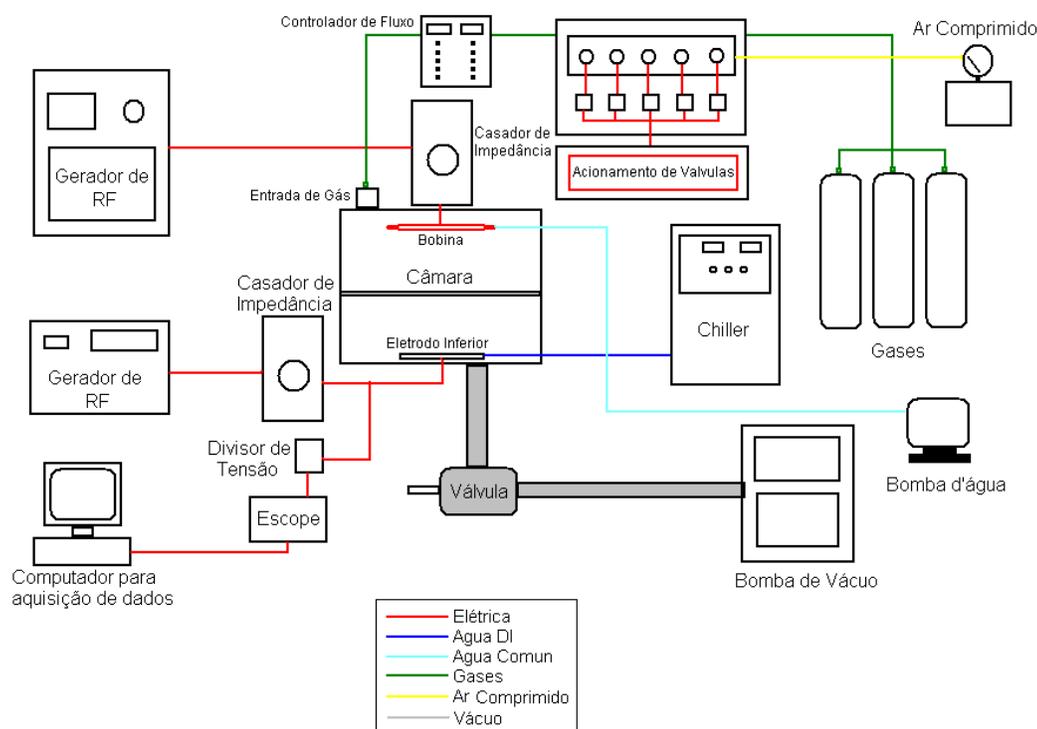


Figura 50 – Esquema em blocos do equipamento.

A reconstrução do sistema LAM RESEARCH para a operação em modo ICP consistiu de várias etapas:

1. Planejamento da área na sala limpa;
2. Desenvolvimento da parte mecânica superior do novo reator ICP;

3. Desenvolvimento e montagem do sistema de refrigeração dos componentes do reator;
4. Mudança do sistema de vácuo;
5. Planejamento e instalação da infra-estrutura necessária para o funcionamento do equipamento: eletricidade, ar comprimido, água e água DI;
6. Planejamento e instalação dos geradores de RF e;
7. Desenvolvimento e montagem do sistema de fornecimento de gases.

3.2.1 – Planejamento da área na sala limpa

O espaço fornecido pelo CCS para instalação da máquina, como se pode observar na figura 51, não tinha a infra-estrutura necessária para o funcionamento do equipamento. Preparou-se o local paralelamente ao trabalho que estava sendo realizado com o protótipo e ainda algumas peças foram enviadas para fabricação.



Figura 51 - Área limpa do CCS com o reator LAM research ainda não instalado.

3.2.2 – Desenvolvimento da parte mecânica superior do novo reator ICP

De posse da antiga câmara foi possível estudar as modificações necessárias para transformá-la em ICP. A configuração do projeto final pode ser observada na figura 52.

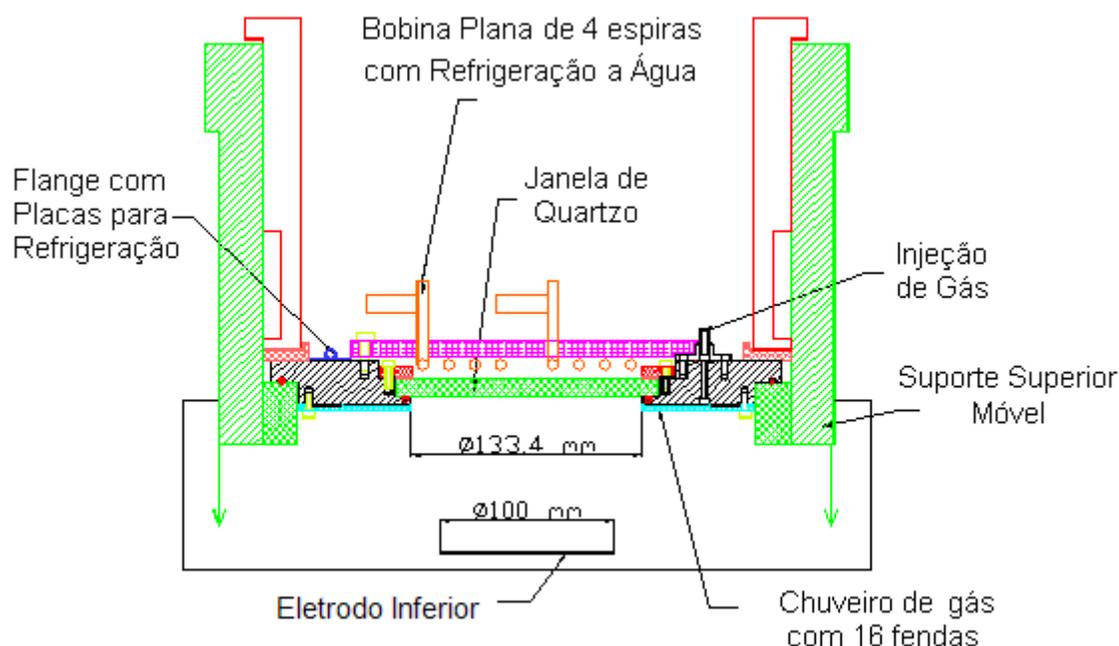


Figura 52 – Detalhes da mudança da parte superior da câmara RIE para se adaptar ao modo ICP.

Depois de definido como seria a bobina, o sistema de refrigeração, a janela, a entrada de gás e as fixações; as peças foram sendo confeccionadas e montadas na parte mecânica superior do equipamento que anteriormente continha apenas um eletrodo.

Antes de ajustar o suporte superior foram feitas algumas medidas de densidade e temperatura do plasma a várias distâncias da janela.

Pode-se observar na figura 53 que para o gás Ar, em várias pressões, tem-se uma maior densidade para uma distância de 40mm da janela.

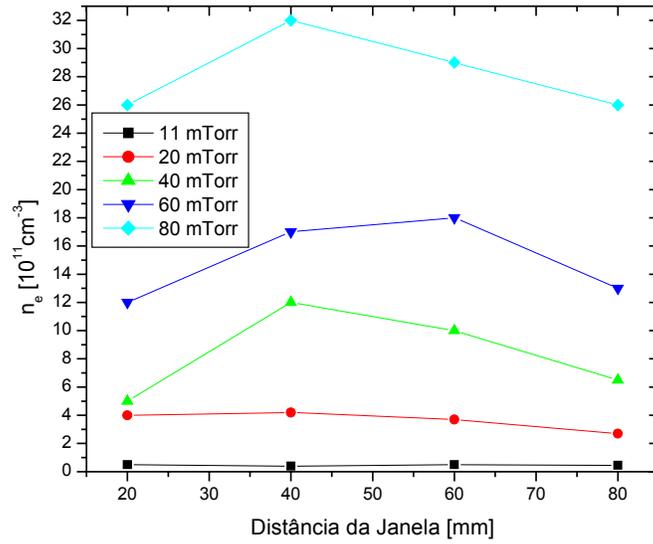


Figura 53 – Densidade eletrônica em função da distância da janela

Na figura 54 pode-se observar que a temperatura eletrônica não sofre variações significativas em função da distância da janela

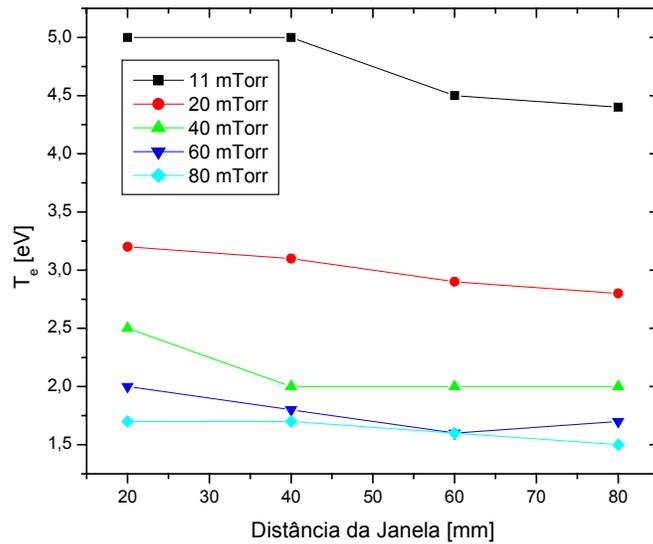


Figura 54 – Temperatura eletrônica em função da distância da janela

Pode-se observar na figura 55 que para o gás N_2 , o plasma tem o mesmo comportamento do Ar, com relação à densidade, para a distância de 40mm.

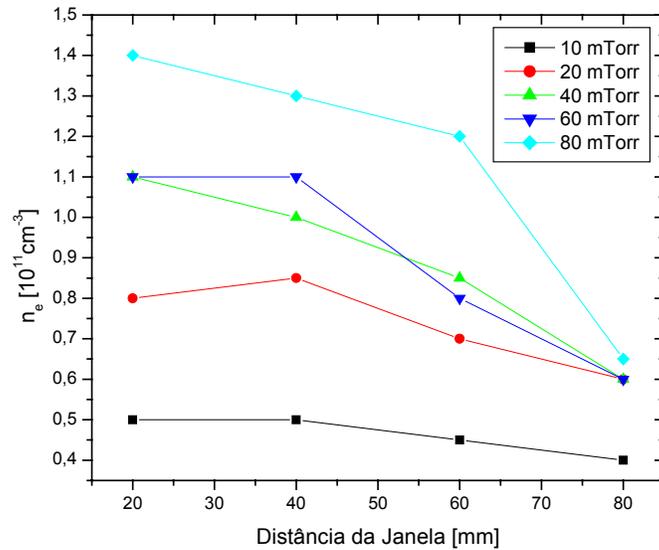


Figura 55 – Densidade eletrônica em função da distância da janela

Para o N_2 percebe-se um pequeno decréscimo da temperatura eletrônica a medida que a sonda é afastada da janela.

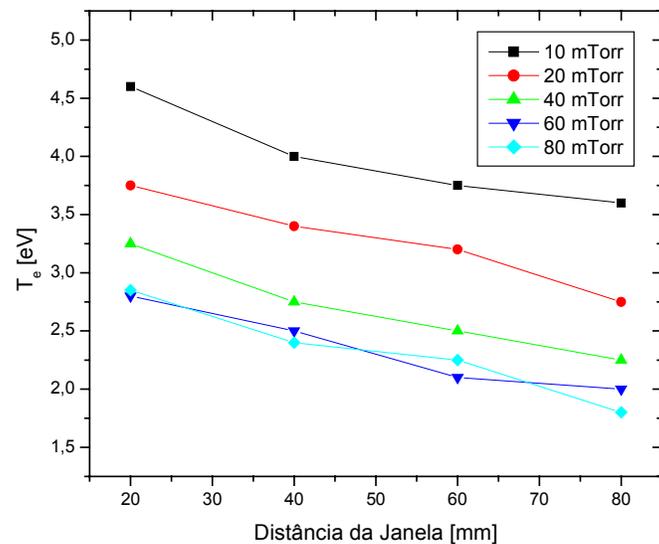


Figura 56 – Temperatura eletrônica em função da distância da janela

Devido aos resultados apresentados, e também por apresentar uma melhor uniformidade na densidade, o suporte superior móvel foi ajustado para uma distância de 40mm entre a janela e o eletrodo onde será colocada a amostra a ser processada.

O resultado final da parte superior pode ser observado na figura 57. Ao centro temos a bobina confeccionada com um tubo de cobre para circulação de água no seu interior, para promover seu resfriamento. A bobina também está conectada através de mangueiras às partes metálicas que serão expostas ao aquecimento, as quais também possuem alguns dutos, pelos quais também há circulação de água.

Duas chapas de cobre promovem o contato elétrico da bobina ao gerador de RF. Uma entrada de gás também foi disponibilizada.

Logo abaixo da bobina temos, fixado à estrutura metálica a janela de pyrex, que futuramente deve ser substituída por uma de quartzo.

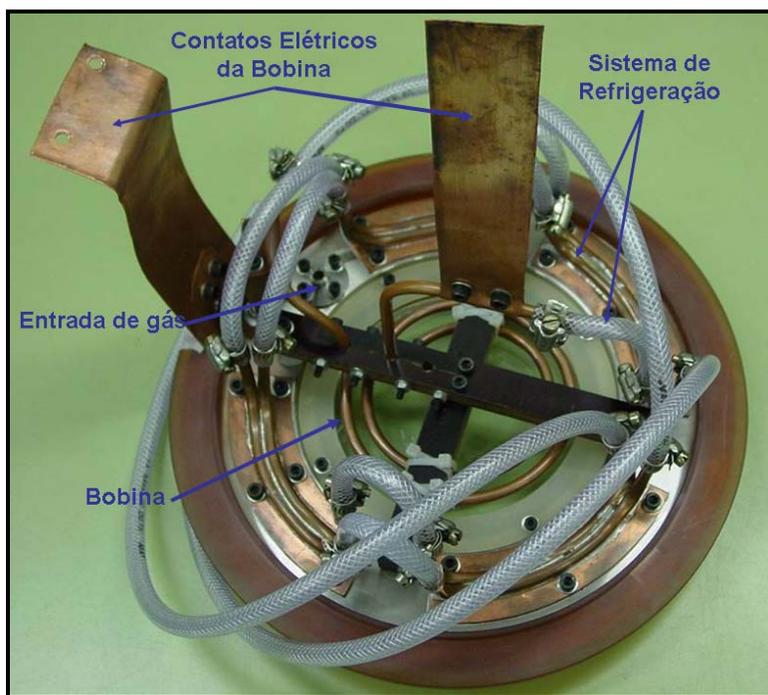


Figura 57 – Flange superior fabricada, mostrando a bobina, seus respectivos contatos elétricos e detalhes do sistema de refrigeração utilizado.

3.2.3 – Desenvolvimento e montagem do sistema de refrigeração

Diversos componentes necessitavam de uma refrigeração forçada. Visando obter um controle individual de refrigeração de cada componente, para facilitar no caso de uma eventual manutenção ou modificação, foi feito um quadro de distribuição de água.

Como se pode observar na figura 58, existem registros de alimentação e retorno para cinco itens: Bobina ICP, Bomba de Vácuo, Chiller e mais dois para Geradores de RF.

A água que alimenta este sistema é uma água reutilizável que fica armazenada em um reservatório. A circulação é feita através de uma bomba elétrica, que pode ser ligada no próprio equipamento.

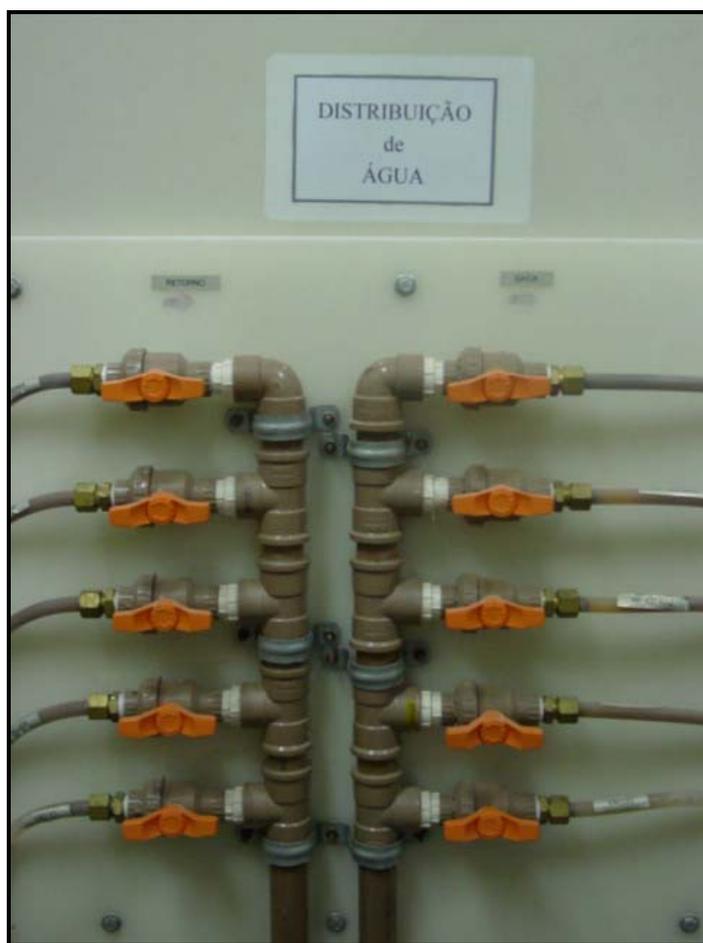


Figura 58 – Quadro de distribuição de água para refrigeração

3.2.4 – Mudança do sistema de vácuo

Com a modificação do reator do modo RIE para o modo ICP para geração de plasma, é possível a realização de processos de corrosão que utilizam pressões bem menores, da ordem de pelo menos 10mTorr. Por isso, certos cuidados no dimensionamento do sistema de vácuo foram levados em consideração, principalmente, no que diz respeito à escolha da tubulação, mostrada esquematicamente na Figura 59.

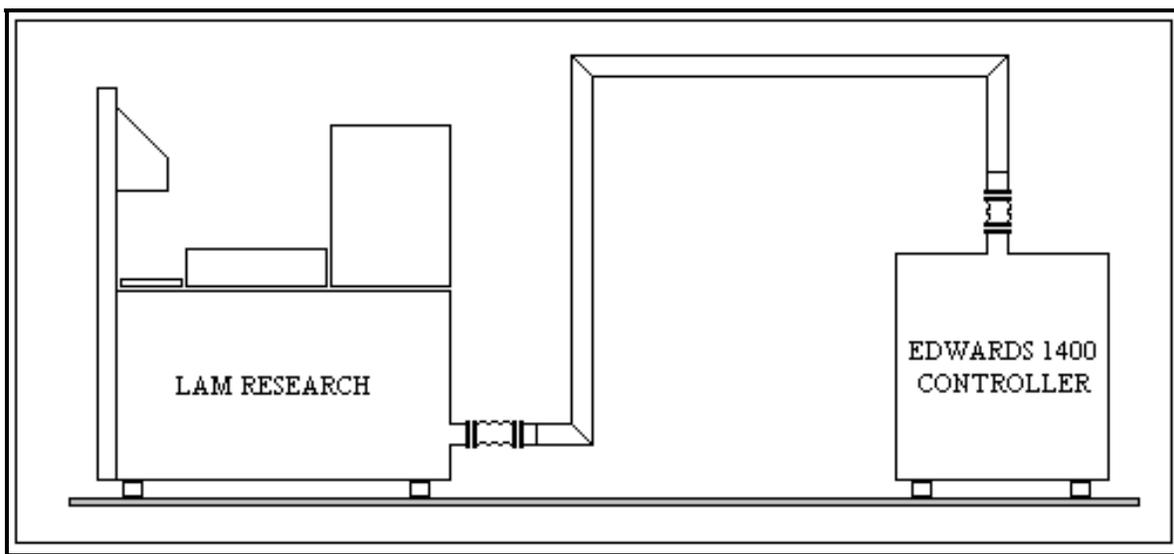


Figura 59 – Esquema mostrando o módulo principal LAM RESEARCH e o módulo controlador do sistema de vácuo Edwards 1400 Controller.

Para uma velocidade efetiva de bombeamento do conjunto de bombas *Roots*, seguida por uma mecânica da Edwards, modelos EH500 e DP80, respectivamente, de aproximadamente 400m³/h, controladas pelo Sistema de controle Edwards 1440, e para uma pressão de trabalho desejada em torno de 10mTorr, o diâmetro da tubulação precisou ser em torno de 100mm para um comprimento total em torno de 4m, resultando numa condutividade em torno de 30,75 l/s.

Deste modo, torna-se possível injetar pelo menos 20sccm de fluxo contínuo de gás na câmara de processos.

Pode-se observar em detalhes na figura 60, o dimensionamento da tubulação. Ela atravessa uma parede para conectar a bomba de vácuo, que está em uma sala externa, com a máquina que se encontra na sala limpa.

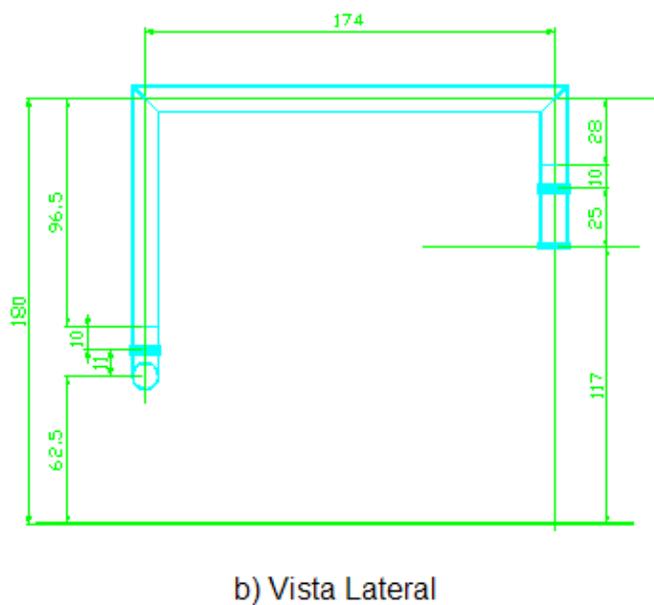
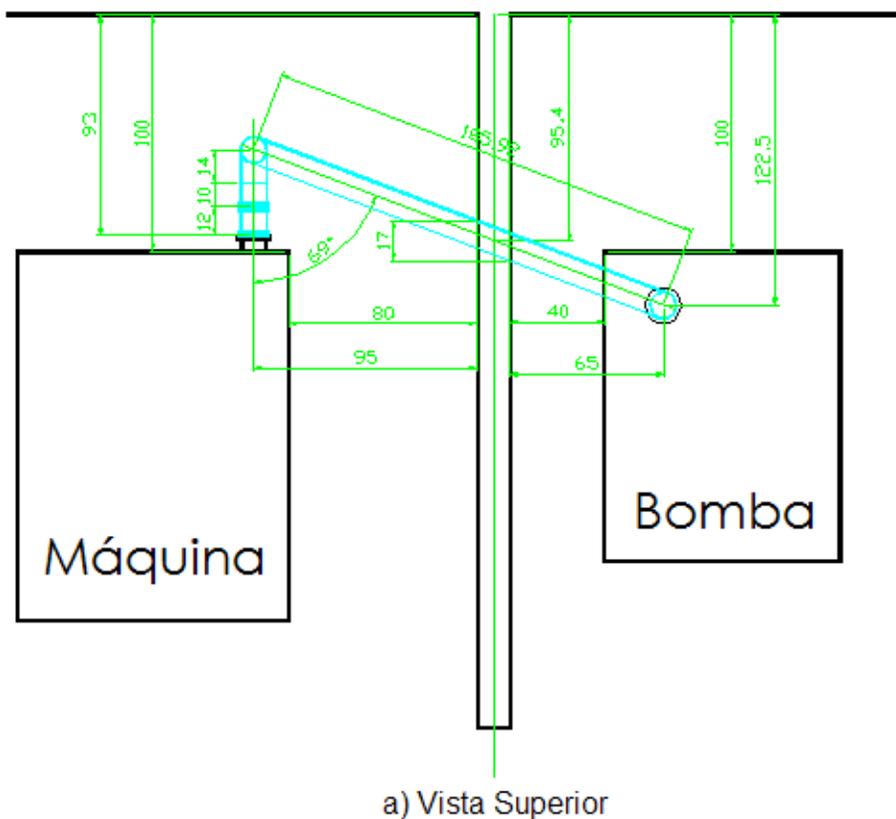


Figura 60 – Detalhes do dimensionamento da tubulação que liga o módulo principal LAM RESEARCH e o módulo controlador do sistema de vácuo Edwards 1400 Controller.

3.2.5 – Planejamento e instalação da infra-estrutura necessária para o funcionamento do equipamento: eletricidade, ar comprimido, água e água DI.

De acordo com as especificações técnicas de cada equipamento elétrico do sistema, foi necessário alimentar o Quadro de Distribuição de Eletricidade e posteriormente fazer a ligação de cada item, de acordo com os circuitos de proteção, disjuntores, e acionamento, contadores, destinados a cada item.

Os itens alimentados pelo quadro de distribuição de eletricidade são:

- Máquina (LAM RESEARCH)
- Geradores de RF
- Bomba de Água
- Bomba de vácuo
- Chiller

As figuras 61 e 62 ilustram o trabalho em fase de execução.

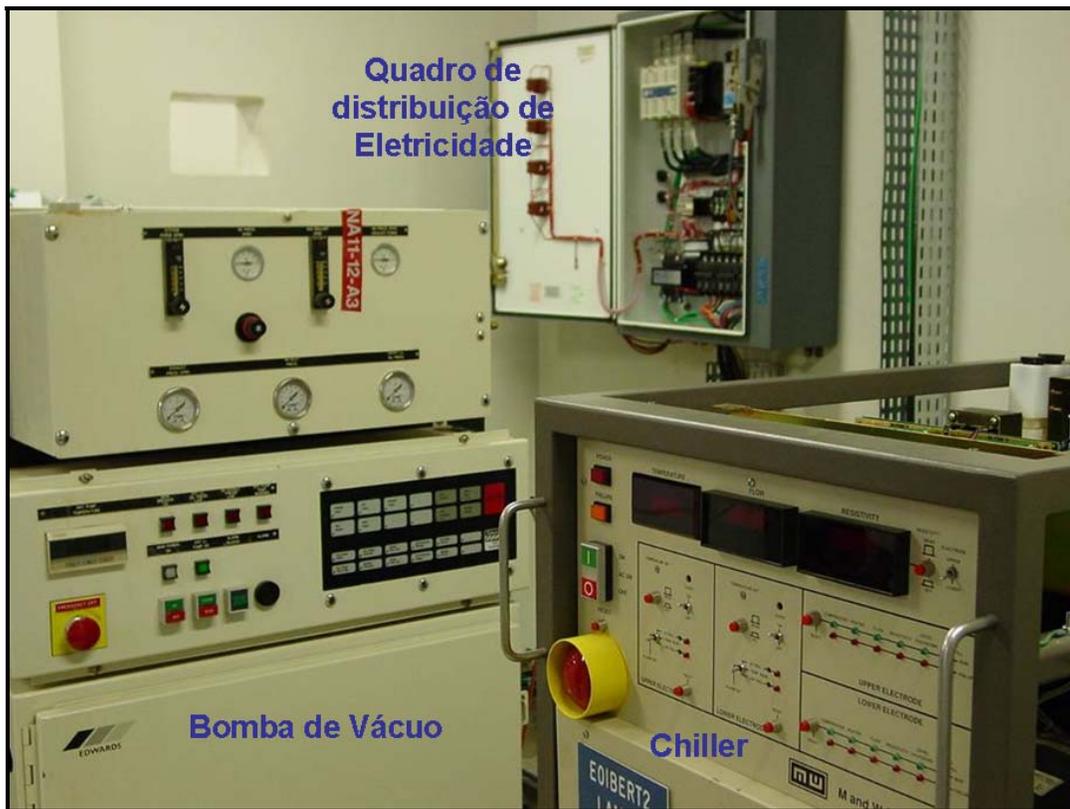


Figura 61 – Quadro de distribuição de eletricidade, bomba de vácuo e Chiller para refrigeração com água DI do eletrodo inferior do equipamento.

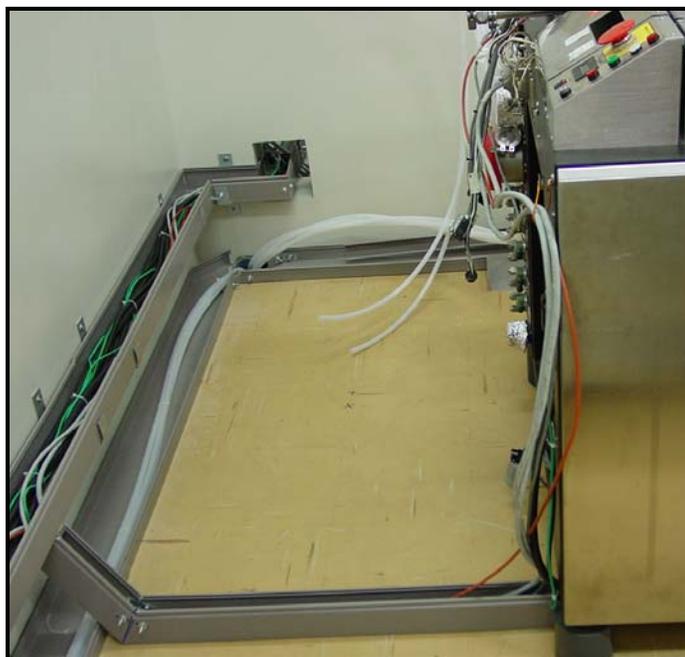


Figura 62 – Conexões elétricas, linha de ar comprimido, sistema de refrigeração e sistema de distribuição de gases.

A máquina originalmente possuía um eletrodo inferior, que foi utilizado como eletrodo para polarização da amostra. Este eletrodo também necessita de refrigeração, porém a água deve ser deionizada para não ter influência nas suas características elétricas. Então foi necessária a instalação de um Chiller para garantir esta refrigeração. O Chiller, também mostrado na figura 61, é capaz de manter uma temperatura controlada no eletrodo inferior e monitorar a condutividade da água, que deve ser trocada periodicamente.

O equipamento também possui muitas válvulas pneumáticas. Logo se fez necessária uma linha de ar comprimido, que foi instalada tomando os devidos cuidados: foi colocado um regulador de pressão na entrada do circuito com um filtro de ar para evitar danos ou travamento de alguma válvula ao longo do tempo.

3.2.6 – Planejamento e instalação do sistema dos Geradores de RF

Assim como utilizado no protótipo, a bobina foi alimentada por um gerador de RF de 13,56MHz / 1KW, através de um casador de impedância; o mesmo utilizado no protótipo.

Já para o casador de Impedância do Eletrodo inferior foi necessário um novo projeto, já levando em consideração que seria necessária a utilização de um capacitor de bloqueio da parte DC.

Foram utilizados como referência os parâmetros conhecidos de um RIE ^[3] e as condições do equipamento.

- Pressão: $p = 30$ mTorr
- Potência: $P = 120$ W
- Tensão no Capacitor: $V = 750$ V
- Área do Eletrodo: $A = 123$ cm² (Diâmetro: D = 5')
- Frequência do Gerador: $f = 13,56$ MHz

Considerando uma taxa de densidade de corrente iônica para o gás Ar, mostrada no gráfico da figura 63:

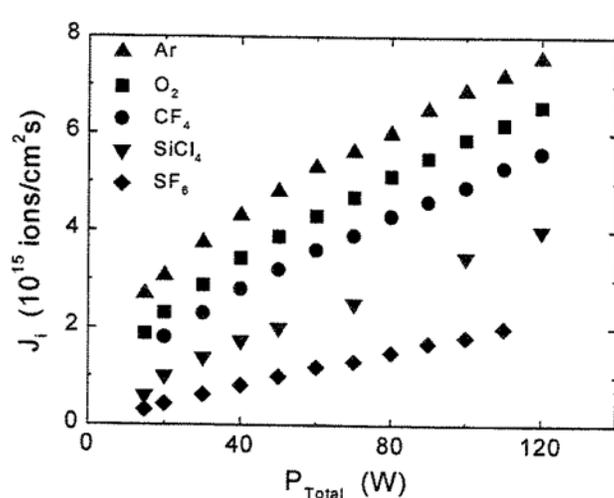


Figura 63 – Densidade de fluxo de íons vs. P_{Total} para plasmas RIE de Ar, O₂, SiCl₄ e SF₆ a 30mTorr

E assumindo o final da escala de densidade de fluxo de íons para se aproximar ao máximo de um reator ICP, temos:

$$\frac{\partial J_i}{\partial t}_{RIE} = 8.10^{15} \text{ íons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Sabendo que o valor de um capacitor é determinado por:

$$C = \frac{Q}{V} \quad [54]$$

sendo V a tensão aplicada ao capacitor e Q a carga armazenada, dada por:

$$Q = n_i e \quad [55]$$

Considerando e a carga do elétron, igual a $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$ e n_i o número de íons, dado por:

$$n_i = \frac{\partial J_i}{\partial t} A \Delta t \quad [56]$$

para $\Delta t = \frac{1}{2f}$ e $A = 123 \text{cm}^2$, a área do eletrodo.

Pode-se assumir que a densidade do fluxo de íons em um reator ICP é de aproximadamente duas ordens maior que em um reator RIE, ou seja:

$$\frac{\partial J_i}{\partial t} \approx \frac{\partial J_i}{\partial t}_{RIE} \cdot 10^2$$

Aplicando 56 em 55 e em seguida 55 em 54 obtém-se o valor do capacitor:

$$C \approx 0,77 \text{ nF}$$

Porém, como não se dispunha de um capacitor deste valor, utilizou-se um de:

$$CB = 22 \text{nF} / 5 \text{KV}$$

O casador de impedância utilizado no eletrodo inferior é igual ao utilizado na parte superior, onde se encontra a bobina ICP. Porém como se está utilizando um capacitor de Bloqueio CB, foi necessário inserir uma bobina para anular o efeito capacitivo no casamento de impedância de forma que a equação 56 seja satisfeita:

$$jX_{LCB} - jX_{CB} = 0 \quad [57]$$

Assim com $C_B = 22\text{nF}$ acrescentamos um indutor $L_{CB} = 0,063\mu\text{H}$, ficando a configuração do casador como mostrado na figura 64.

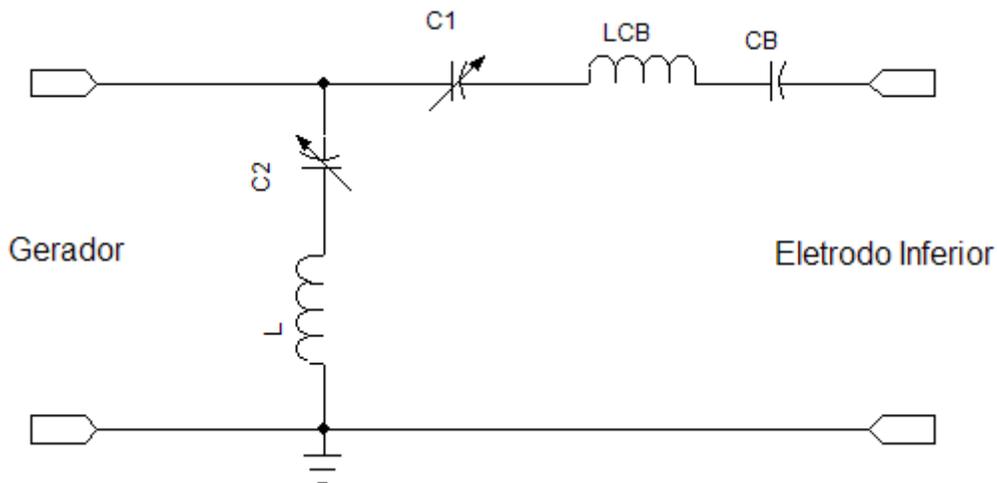


Figura 64 – Casador de impedâncias do eletrodo inferior

3.2.7 – Desenvolvimento do sistema de distribuição de gases

O equipamento pode receber até oito tipos de gases, ou seja, possui oito entradas. Instalou-se cinco tipos, com base na Tabela 1 do anexo A, visando atender alguns processos específicos.

A figura 65 ilustra, parcialmente, os cilindros de gases e seus respectivos painéis de distribuição.



Figura 65 – Sistema de fornecimento de gases.

Controlador de Fluxo

Para ajustar o fluxo dos gases, cada um deles passa por um controlador de fluxo, *mass flow*, que é feito eletronicamente. O *mass flow* possui um pino de controle, no qual se pode variar a tensão de 0 a 5V, fazendo com que o fluxo de gás varie de 0 até a sua capacidade máxima. Isto pode variar de acordo com o tipo de *mass flow*, sendo o fluxo proporcional à tensão aplicada a ele. Também é possível fazer a leitura da tensão correspondente ao fluxo de gás através de um pino de medição existente no Mass Flow.

Com base nestas informações, foi projetado um circuito que executasse tais funções, mostrado na figura 66.

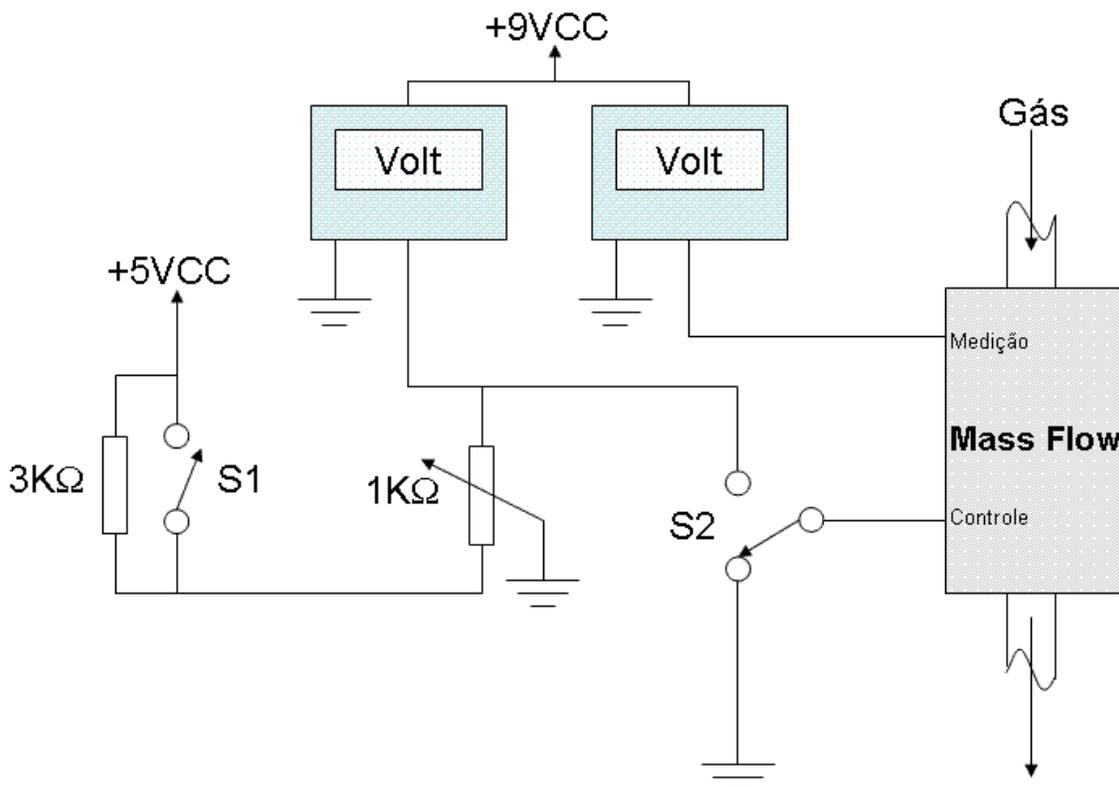


Figura 66 – Esquema elétrico do Controlador de Fluxo de Gás

Existem dois voltímetros para leituras da tensão aplicada ao *mass flow* e medição do fluxo de gás que está passando por ele. Quando a Chave S2 está

aterrada o fluxo do *mass flow* é interrompido, zero Volts. Na posição oposta ele está disponível a receber as tensões controladas pelo aparelho. A tensão aplicada ao Mass Flow é exatamente a tensão sobre o potenciômetro de $1K\Omega$, colocado em paralelo a ele. Uma vez que a impedância de entrada do Mass Flow é altíssima ele não interfere na tensão ajustada no potenciômetro.

A Chave S1 aberta insere no circuito um resistor de $3K\Omega$, fazendo com que a tensão do Mass Flow chegue ao máximo em $1,25V$, porém, o ajuste conseguido é muito mais preciso.

Como tem-se nove entradas de gás no equipamento e para possível expansão no futuro, caso necessário, foram feitos dez canais, ou seja, dez circuitos como o da figura 66, com dois seletores nos voltímetros, um seletor para ajuste do controle e um para a leitura das medições, como pode ser observado na figura 67.

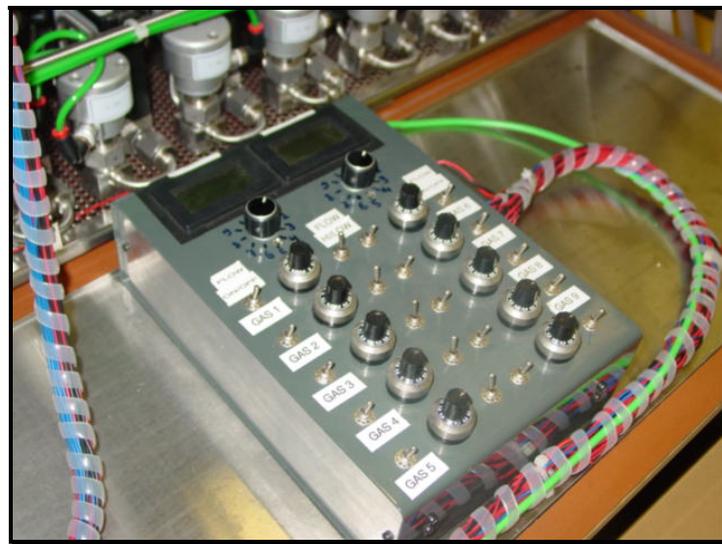


Figura 67 – Controlador de Fluxo de gás

Acionamento de Válvulas Pneumáticas - Controlador Manual

O equipamento originalmente funciona em modo de produção, seguindo uma receita. Porém a automação algumas vezes não é interessante para pesquisa, pois os trabalhos a serem executados geralmente não são repetitivos. Por esse motivo foi desenvolvido um painel com diversas chaves manuais para o controle das válvulas pneumáticas, como pode ser visto na figura 68.



Figura 68 – Controlador manual de válvulas pneumáticas

Para que fosse possível a montagem deste painel, foi necessário fazer o levantamento do esquema pneumático do equipamento, uma vez que não havia disponível nenhum esquema ou qualquer tipo de documentação da máquina original. A figura 69 mostra o esquema de alimentação de gás da entrada 1, que se repete até a entrada 8 e também da entrada 9.

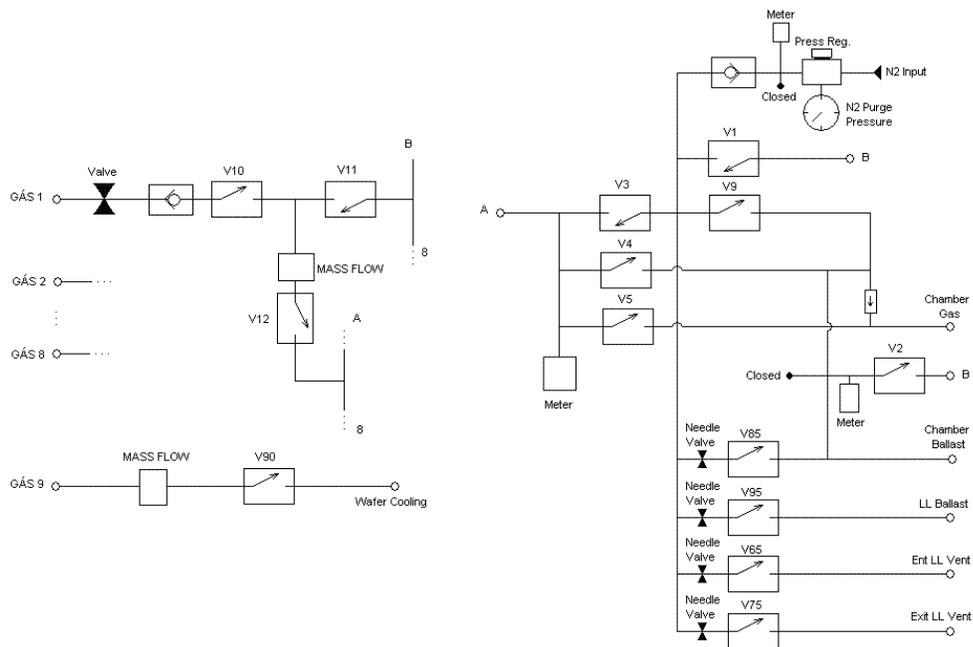


Figura 69 – Esquema Pneumático do sistema de alimentação de gases

A tabela 2 mostra quais *mass flows* estão disponíveis

Tabela 2 – Configuração de Mass Flow por entrada de gás

Configuração Atual								
Entrada	1	2	3	4	5	6	7	8
Mass Flow	N ₂	X	CHF ₃	N ₂	N ₂	N ₂	X	x
Fluxo (sccm)	100	X	50	100	200	20	X	x
Gás	Ar	X	CHF ₃	N ₂	SF ₆	O ₂	X	x

x – indisponível

Como se pode observar, alguns *mass flows* específicos para um gás, estão sendo utilizados para outro gás. Isso pode ser feito pelo uso de conversões adequadas, mostradas na tabela 3.

Tabela 3 – Conversão de Gases.

Fator de Conversão		
N ₂	1,000	N ₂
	1,390	Ar
	0,993	O ₂
	0,260	SF ₆
	0,500	CHF ₃

3.3 – Processos de Caracterização

Após montado o equipamento em modo ICP foram testados alguns processos de corrosão de lâminas de silício com diferentes máscaras e diferentes condições. Alguns resultados são mostrados a seguir

- Variação da taxa de corrosão em função do tempo de corrosão com máscara de SiO_2 de quadrados de $20\mu\text{m}$, mostradas nas figuras 70 e 71, com diferentes proporções da mistura Ar / SF_6 .

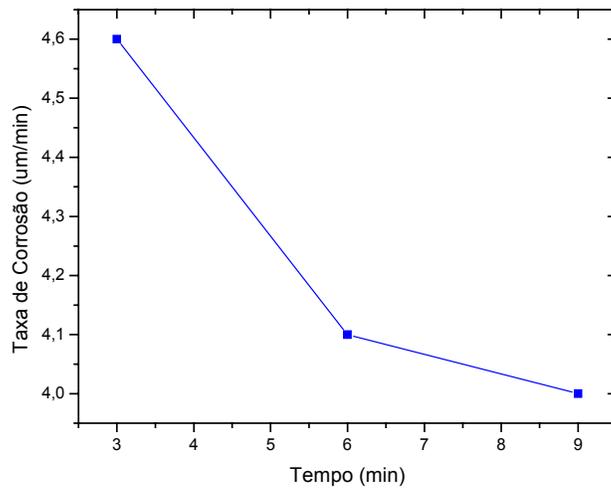


Figura 70 – Taxa de corrosão em função do tempo sob as condições: 28sccm de Ar / 10sccm de SF_6 / $P_{\text{ICP}} = 450\text{W}$, $p = 7,5 \text{ mTorr}$, área da lâmina exposta ao plasma 10cm^2

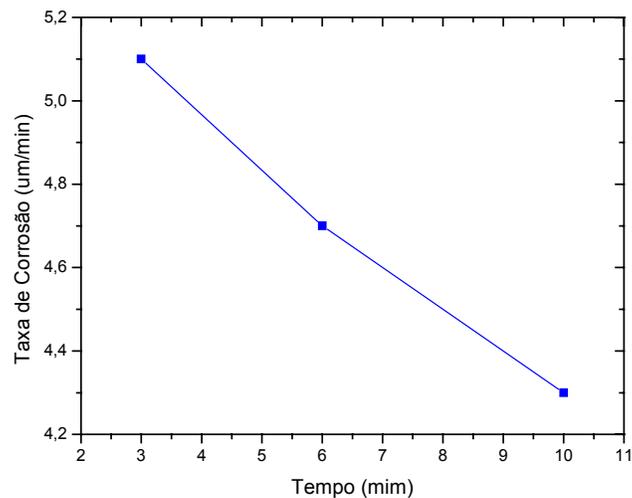


Figura 71 – Taxa de corrosão em função do tempo sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF_6 / $P_{\text{ICP}} = 450\text{W}$, $p = 30\text{mTorr}$, área da lâmina exposta ao plasma 10cm^2

Comparando os gráficos das figuras 70 e 71 pode-se observar que aumentando o fluxo do agente corrosivo SF₆ a taxa de corrosão aumenta. Porém é necessário aumentar também o fluxo de Ar para se conseguir um acoplamento indutivo, ou seja, fazer com que o plasma entre em modo ICP. A transição do modo de acoplamento pode ser visualmente observada, a luminosidade se torna mais intensa e concentrada abaixo da bobina.

- Variação da taxa de corrosão em função do tempo de corrosão com máscara de SiO₂ + fotorresiste AZ1350 de linhas de 50μm, mostrada na figura 72.

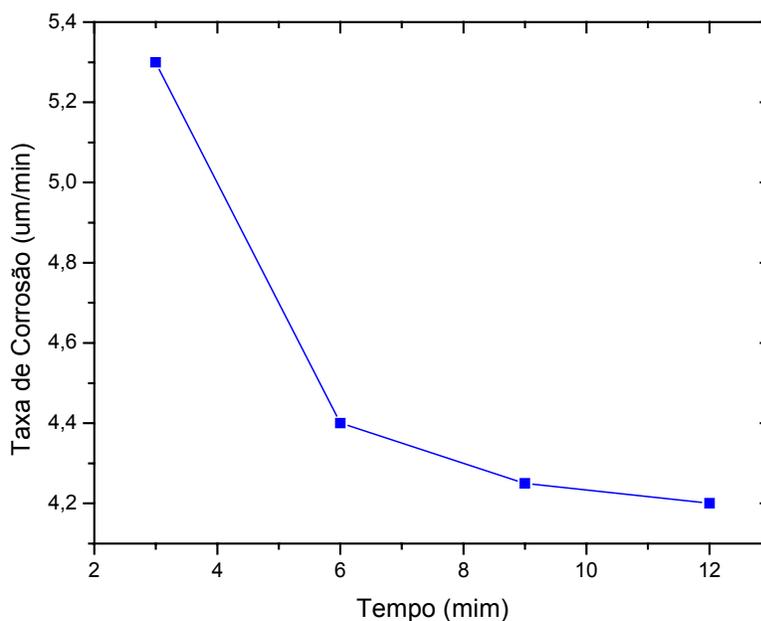
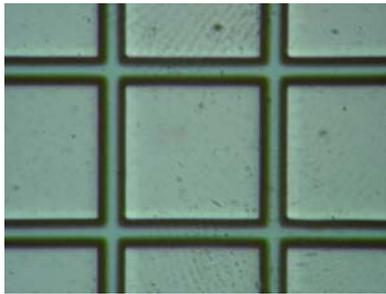


Figura 72 – Taxa de corrosão em função do tempo sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF₆ / P_{ICP} = 450W, p = 30mTorr, área da lâmina exposta ao plasma 10cm².

Pode-se notar que repetindo o mesmo processo mostrado na figura 71, trocando apenas o tipo de máscara utilizada, conseguiu-se uma taxa de corrosão um pouco maior, o que mostra que para aberturas menores a corrosão da amostra é comprometida, pois a interação com o plasma se torna mais difícil. Para melhor

entendimento, fotos das máscaras de quadrado e linhas são mostradas nas figuras 73a e 73b, respectivamente.



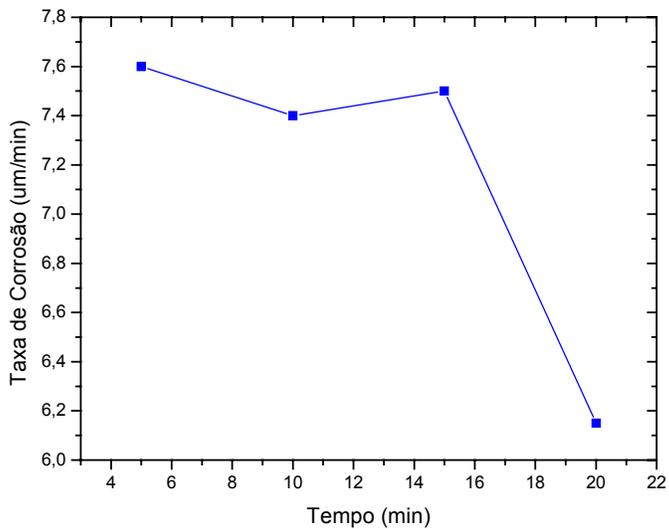
a)



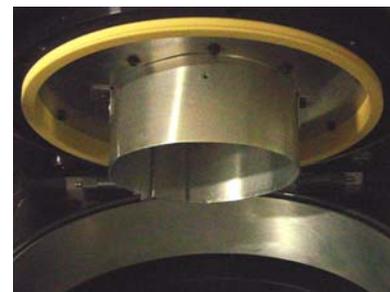
b)

Figura 73 – a) máscara de quadrados de 20µm e b) máscara de linhas espaçadas de 50µm

- Variação da taxa de corrosão em função do tempo de corrosão com máscara de SiO₂ e fotorresiste AZ1350 de linhas de 50µm, mostrada na figura 74a, utilizando câmara de alumínio para confinar o plasma, mostrada na figura 74b



a)



b)

Figura 74 – Taxa de corrosão em função do tempo sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF₆ / P_{ICP} = 450W, p = 30mTorr, área da lâmina exposta ao plasma 10cm². b) câmara pequena

Nas mesmas condições do processo da figura 72, porém com o plasma confinado sobre a amostra por uma câmara menor, instalada dentro da câmara principal, conseguiu-se uma taxa de corrosão de aproximadamente 1,5 vezes mais alta e constante por um tempo maior. Apesar de não se conseguir medir a densidade do plasma nestas condições, imagina-se que o aumento da taxa de corrosão se deve ao aumento da densidade, pois a luminosidade do plasma é visualmente mais intensa nestas condições.

- Variação da taxa de corrosão em função da área da lâmina exposta ao plasma com máscara de SiO_2 e fotorresiste AZ1350 de linhas de $50\mu\text{m}$. Utilizamos uma chapa de aço inoxidável para cobrir as regiões onde não se desejava processo, como mostrado na figura 75. Variando a posição das chapas obteve-se o resultado mostrado na figura 76.

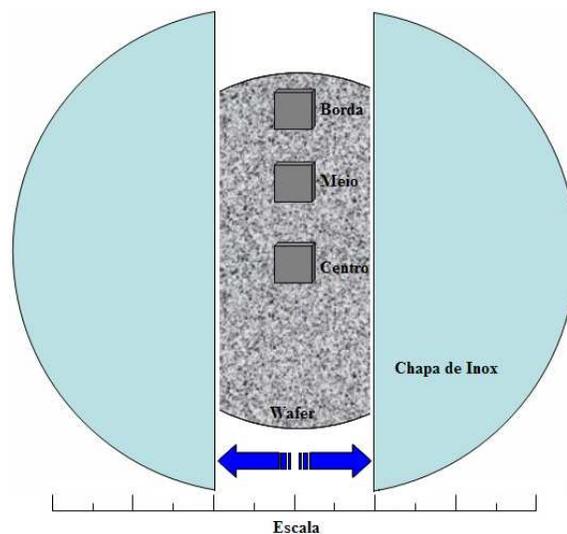


Figura 75 – Chapa de Aço inox cobrindo diferentes áreas da lâmina.

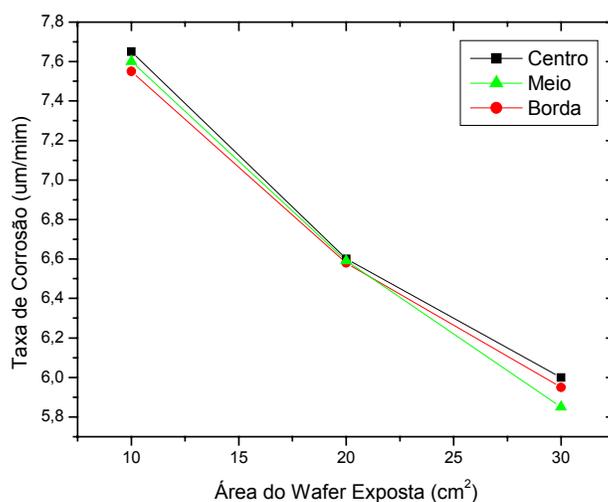


Figura 76 – Taxa de corrosão em função da área da lâmina exposta sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF₆ / P_{ICP} = 450W, p = 30mTorr, tempo de corrosão de 5min.

Como pode ser observado na figura 76, quanto maior a área da lâmina exposta, ou seja, quanto mais silício para reagir com as moléculas de Flúor do plasma, menor será a taxa de corrosão. Esse efeito é conhecido como efeito de carga, *loading effect*. Também se pode observar a uniformidade da corrosão com amostras colocadas em diferentes posições no eletrodo, como ilustrado na figura 75; obteve-se taxas de corrosão muito próximas em todas as regiões. Para constatar se o fluxo do gás SF₆ interferia nas taxas de corrosão foi feito mais um teste:

- Variação da taxa de corrosão em função do fluxo de SF₆, mostrado na figura 77.

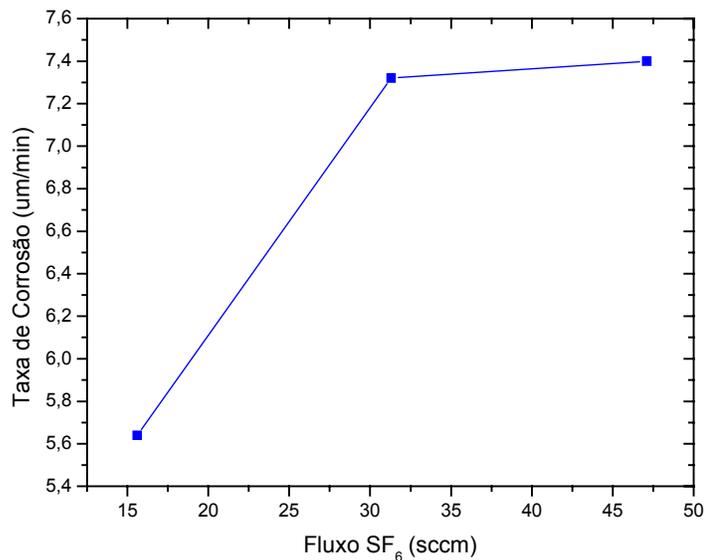


Figura 77 – Taxa de corrosão em função do fluxo de SF₆ sob as condições: 87sccm de Ar / P_{ICP} = 450W, p = 22mTorr, área da lâmina exposta ao plasma 10cm², tempo de processo 3 min e máscara de quadrados de 20 μm de SiO₂.

O gráfico mostra que o fluxo de SF₆ é fundamental para que haja corrosão em toda superfície da lâmina. Nas condições que os processos foram realizados, um fluxo em torno de 30sccm era o suficiente para reação em toda a amostra, e possivelmente até em fluxos um pouco menores fossem obtidas taxas de corrosões parecidas, mas estas não foram testadas. Um aumento acima deste fluxo não representou um aumento significativo na taxa de corrosão.

- Variação da taxa de corrosão, mostrada na figura 78, e do nível DC médio, mostrada na figura 79, durante o processo em função da potência RF aplicada ao eletrodo.

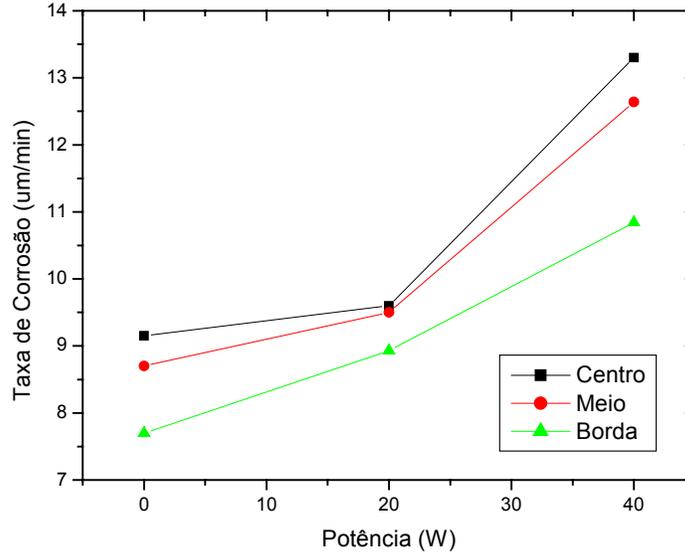


Figura 78 – Taxa de corrosão em função da potência de polarização sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF₆ / P_{ICP} = 450W, p = 30mTorr, área da lâmina exposta ao plasma 10cm² e máscara de quadrados de 20μm de SiO₂.

Como se pode observar na figura 78, quando se aumenta a potência no eletrodo inferior, a taxa de corrosão aumenta devido à maior interação iônica. Este efeito fica esclarecido quando se mede o potencial DC médio no eletrodo, mostrado na figura 79. O potencial se torna cada vez mais negativo com o aumento da potência, tornando mais intenso o fluxo de íons para o eletrodo. Também é possível notar que a uniformidade do plasma é afetada mais significativamente no centro e nas bordas do eletrodo.

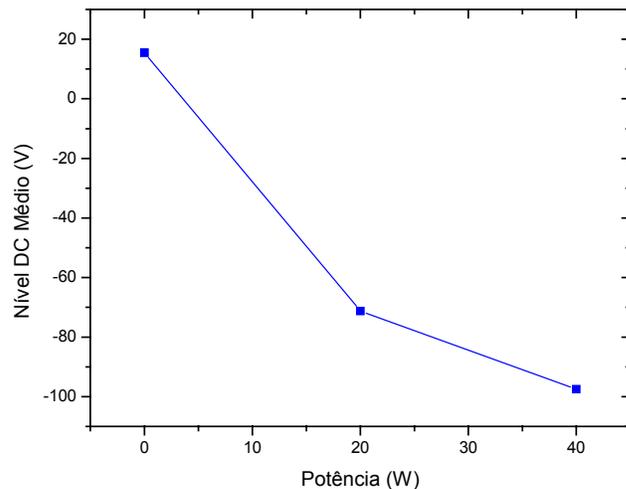


Figura 79 – Nível DC médio em função da potência de polarização sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF₆ / P_{ICP} = 450W, p = 30mTorr, área da lâmina exposta ao plasma 10cm² e máscara de quadrados de 20 μm de SiO₂.

- Variação da taxa de corrosão, figura 80, e do nível DC médio, figura 81, durante o processo em função da pressão.

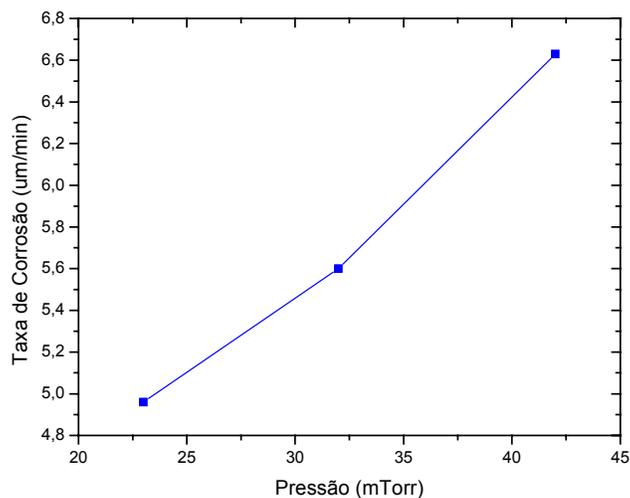


Figura 80 – Taxa de corrosão em função da pressão sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF₆ / P_{ICP} = 450W, área da lâmina exposta ao plasma de 10cm², tempo de processo 9min e

máscara de quadrados de 20 μm de SiO_2 .

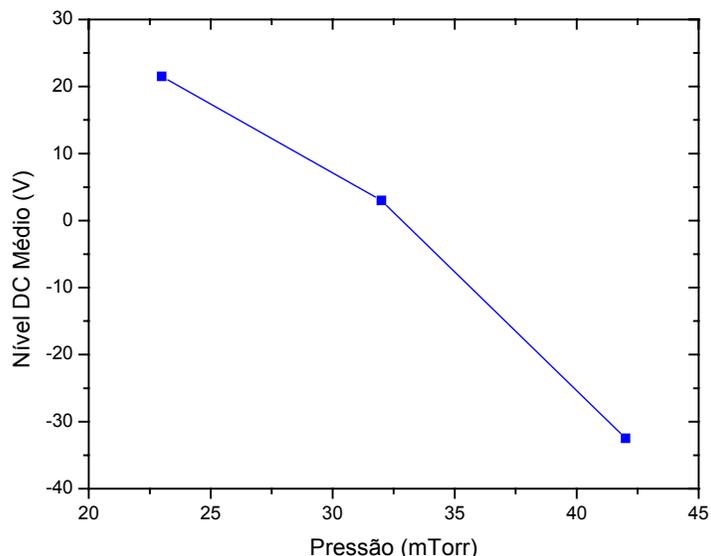


Figura 81 – Nível DC médio em função da pressão sob as condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF_6 / $P_{\text{ICP}} = 450\text{W}$, área da lâmina exposta ao plasma 10cm^2 , tempo de processo 9 min e máscara de quadrados de 20 μm de SiO_2 .

Pode-se notar que com o aumento da pressão existe também um aumento na taxa de corrosão e um decréscimo no nível DC médio. Isso ocorre devido ao aumento na densidade com o aumento da pressão, que faz com que o fluxo de íons na amostra aumente, uma vez que o potencial de auto-polarização também aumenta negativamente, como observado na figura 81. Isto se deve ao fato de que a mobilidade de elétrons é maior que a de íons, fazendo com que eles cheguem primeiro o eletrodo, dando esta característica negativa ao potencial do eletrodo, como explicado na sessão 1.3.5.

Até então, as amostras foram analisadas em perfilômetros, apresentado no Apêndice C, e não se tinha idéia de como estavam ficando os perfis e as condições das máscaras após o processo. Algumas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura – SEM, *Scanning Eletronic Microscopy*, apresentada no Apêndice D.

Foi constatado que no início dos processos, em condições de altas taxas de corrosão, as máscaras estavam ficando totalmente danificadas nas bordas, como observado na figura 82. Diversas variações dos parâmetros de processos foram sendo realizadas para manter a integridade da máscara, mas o que mais teve influência foi a potência ICP aplicada.

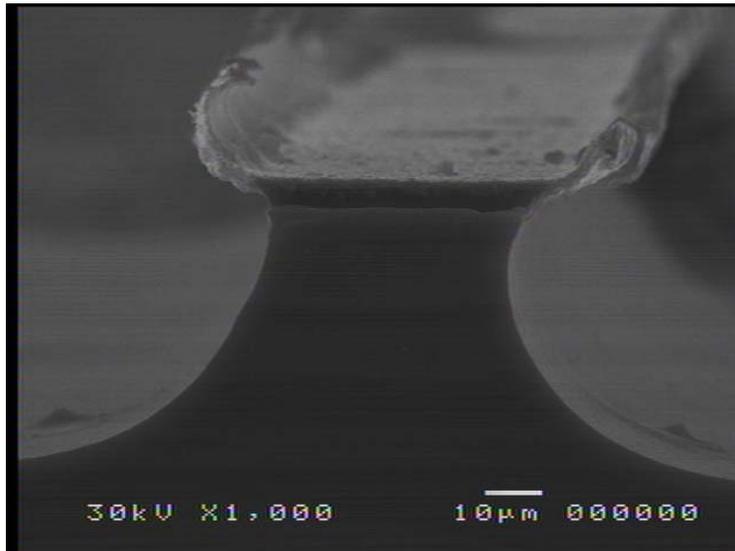


Figura 82 – Condições: 87sccm de Ar / 48sccm de SF₆ / P_{ICP} = 450W, p = 30mTorr, tempo de corrosão de 6 min.

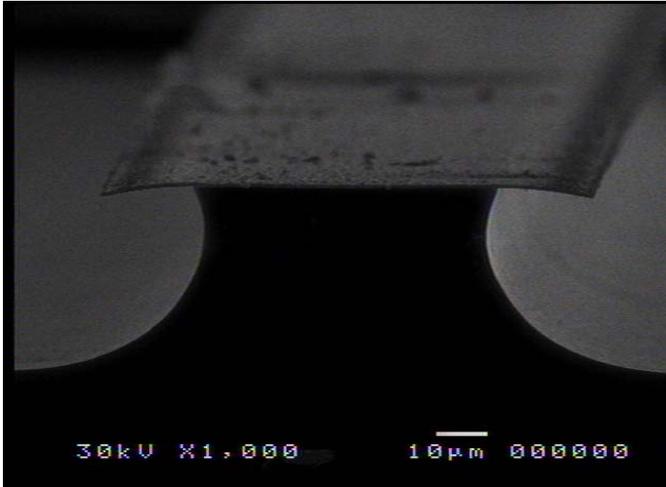
A taxa de corrosão vertical obtida nas condições de processo mostradas na figura 82 foi de 7,8µm/min, porém pode-se observar uma taxa de corrosão lateral, não muito bem definida devido à destruição das bordas da máscara, de aproximadamente 3,5µm/min.

Após um processo de otimização de parâmetros foi obtido o perfil da figura 83a. Observa-se ainda uma corrosão lateral, porém a máscara se manteve íntegra, como pode ser visto no detalhe ampliado na figura 83b.

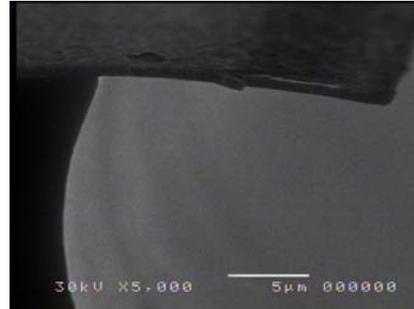
A taxa de corrosão vertical caiu para 5,8µm/min, mas ainda é um valor ainda muito bom se comparado à outros processos de corrosão conhecidos.

O problema da corrosão lateral ainda é um caso a ser discutido, pois em determinadas aplicações não é desejável que ela ocorra.

Duas possíveis soluções estão sendo estudas para minimizar este efeito: Utilização da polarização do eletrodo inferior (amostra) e também a realização de processos Bosch.



a)



b)

Figura 83 – Condições: 110sccm de Ar / 21sccm de SF₆ / P_{ICP} = 340W, p = 30mTorr, tempo de corrosão de 6 min.

Capítulo 4 – Conclusão

O reator ICP foi montado, o plasma foi caracterizado e alguns processos foram realizados para diferentes valores de pressão, potência, polarização da amostra, fluxo de gases, tempo de processo, área da lâmina exposta ao plasma e também o comportamento de diferentes tipos de máscaras.

Os resultados com o reator ICP se mostraram muito satisfatórios, pois obtiveram-se elevadas taxas de corrosão se comparadas com outros tipos de reatores, como por exemplo, o reator RIE, que em raras condições chega a $1\mu\text{m}/\text{min}$. Medidas de densidade e temperatura eletrônicas realizadas com a sonda de Langmuir, indicaram valores próximos aos sugeridos para este tipo de configuração de reator.

Comparado ao protótipo, para as mesmas condições de processo, 40mTorr de Ar, $P_{\text{ICP}} = 200\text{W}$, obtiveram-se os resultados de n_e , n_i mostrados nas figuras 84 e 85 para o protótipo e para o reator consecutivamente (a equação B16, do apêndice B, foi utilizada para determinar n_i). As temperaturas eletrônicas, T_e , são mostradas nas figuras 86 e 87 para o protótipo e para o reator consecutivamente.

As análises foram feitas com sonda de comprimento 0,7mm e diâmetro 0,3mm a 2,5cm da bobina plana e 1,5cm acima do eletrodo.

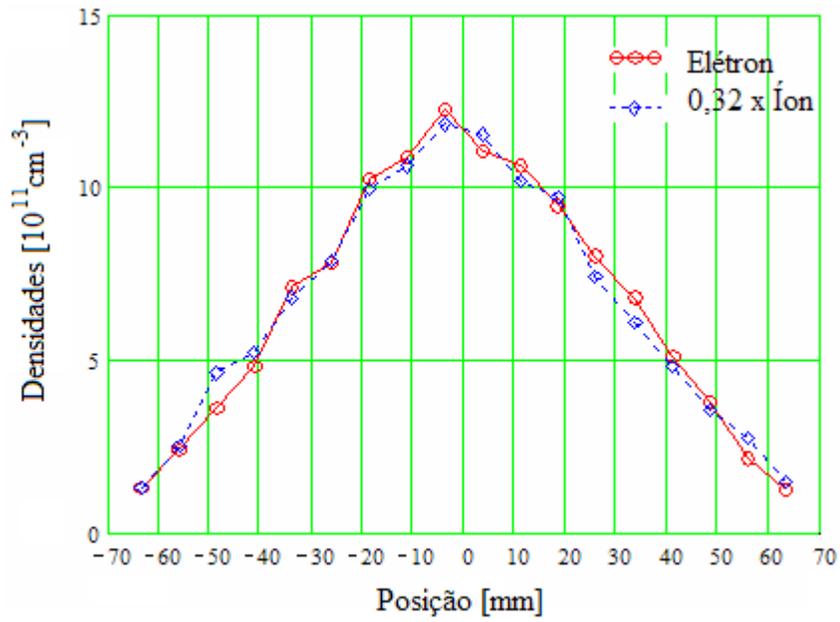


Figura 84 – Medidas de densidades eletrônicas, n_e , e iônicas, n_i , obtidas no protótipo

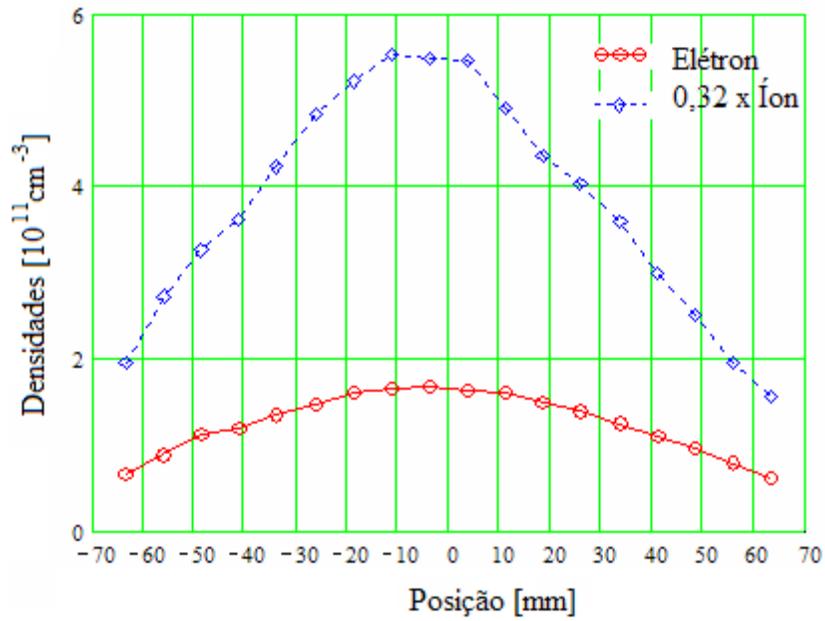


Figura 85 - Medidas de densidades eletrônicas, n_e , e iônicas, n_i , obtidas no reator.

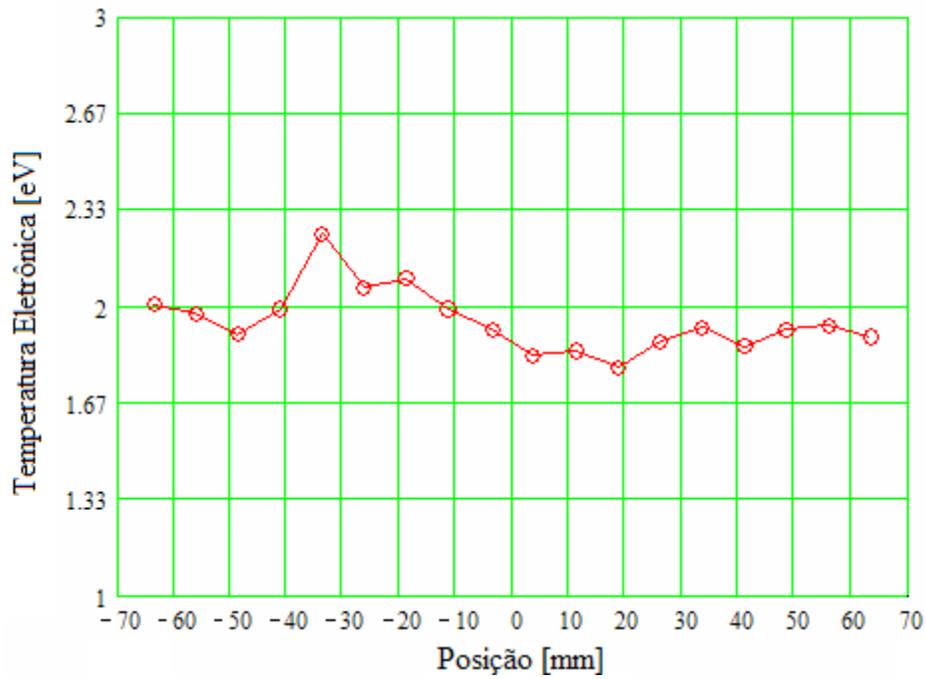


Figura 86 - Medidas de Temperatura eletrônica, T_e , obtidas no protótipo

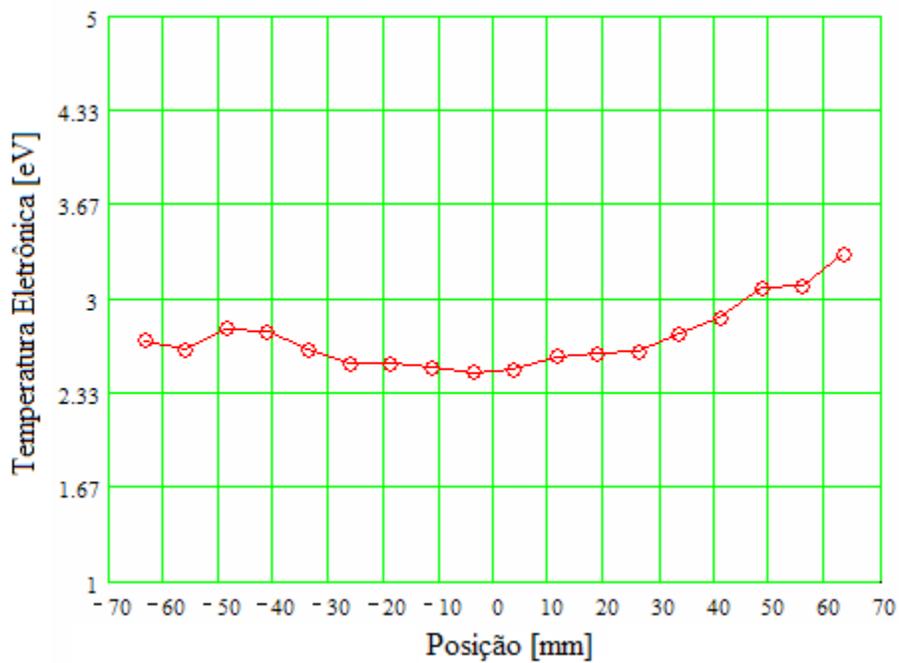


Figura 87 - Medidas de Temperatura eletrônica, T_e , obtidas no reator

Dos resultados acima apresentados, vemos que em condições aparentemente iguais, os valores de densidade obtidos no reator protótipo são maiores, principalmente para os valores obtidos para corrente de saturação

eletrônica. Acredita-se que isto se deve somente ao fato de o sinal na sonda estar saturando no caso das medidas realizadas no reator, devido à alta resistência da bainha à corrente de retorno injetada pela sonda, uma vez que a distância entre a parte central do plasma, de alta densidade, e a borda, de baixa densidade, é da ordem de 10cm, ao passo que no reator protótipo era da ordem de 1cm.

Medindo-se a densidade do plasma com a sonda de Langmuir utilizando a câmara pequena, mostrada na figura 74b, espera-se medidas precisas e corretas para valores maiores de potência injetada no plasma, sem que haja saturação da corrente na sonda, o que causa uma distorção na curva de Langmuir para valores altos de corrente ^[17] o que provavelmente fará com que os valores de densidades eletrônicas obtidos para altos valores de potência sejam próximos dos esperados para este reator, da ordem de 10^{12} cm^{-3} para potência na bobina em torno de 500W, como foi obtido para o protótipo ICP.

4.1 – Trabalhos Futuros

Alguns testes para se obter perfis anisotrópicos utilizando o processo Bosch, descrito no Apêndice E, foram iniciados.

Utilizando o gás CHF_3 , foi testada a deposição de filme passivador sobre o silício e conseguiu-se uma camada de alguns nanômetros, como se pode observar na figura 88.

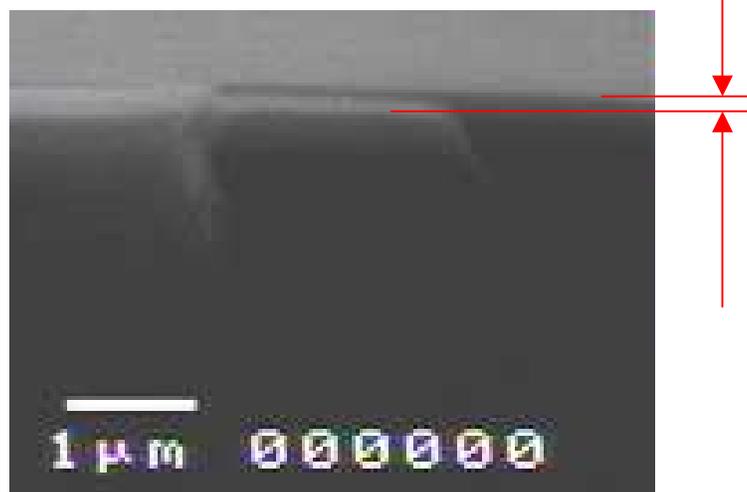


Figura 88 – Deposição do filme de CHF_3

Visto que se tinha a deposição de filme, um processo foi realizado alternando os gases SF_6 e CHF_3 com ciclos de 15s e 45s, respectivamente, com tempo total de 10'15", ambos os gases acompanhados pelo Ar para garantir o acoplamento indutivo. Obteve-se uma corrosão de aproximadamente $5\mu\text{m}$ de profundidade por $2\mu\text{m}$ de corrosão lateral, como podemos observar na figura 89. Ainda é possível verificar a presença de um pequeno filme sobre o perfil corroído na figura 89b.

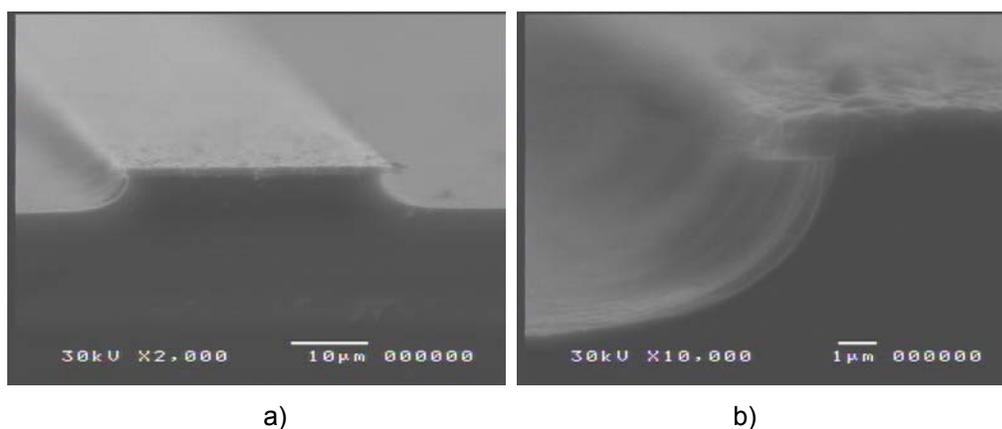


Figura 89 – a) Processo Bosch SF_6 / CHF_3 b) detalhe da corrosão lateral e do filme de CHF_3 depositado sobre o perfil corroído.

Para certificação de que o filme de CHF_3 estava passivando ou inibindo a corrosão, foi feito um processo apenas de corrosão com SF_6 no mesmo tempo total em que a amostra era submetida à corrosão no processo anterior, ou seja, somando apenas os tempos de corrosão, que totalizou 2'45". O resultado confirmou o esperado, obteve-se uma corrosão de aproximadamente $10\mu\text{m}$ de profundidade e uma corrosão lateral de $4\mu\text{m}$, como observado nas figuras 90a e 90b.

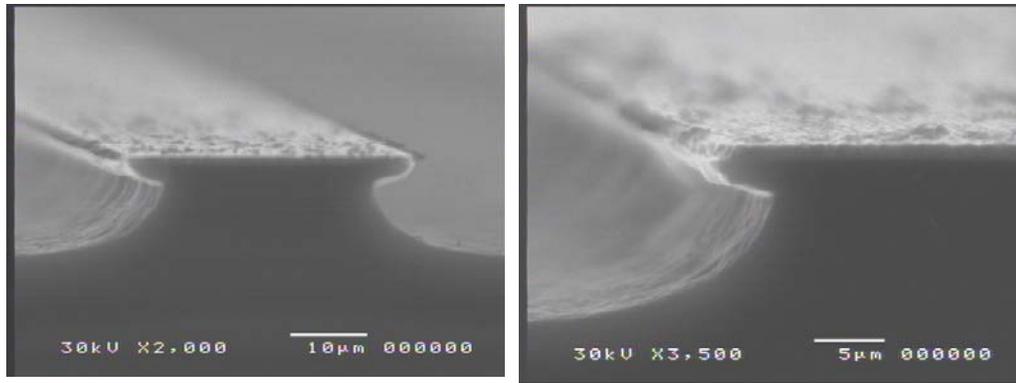


Figura 90 – Corrosão com SF₆

O gás mais indicado para deposição de filmes em processos Bosch é o C₄F₈, que está sendo instalado ao equipamento. O chaveamento dos gases deve ser de feito por um dispositivo eletrônico para que se tenha melhor controle e precisão do processo, como proposto na figura 91, ao invés de manualmente, como foi feito no processo descrito anteriormente.

Esta é a sugestão para que futuros trabalhos sejam realizados com o reator ICP construído.

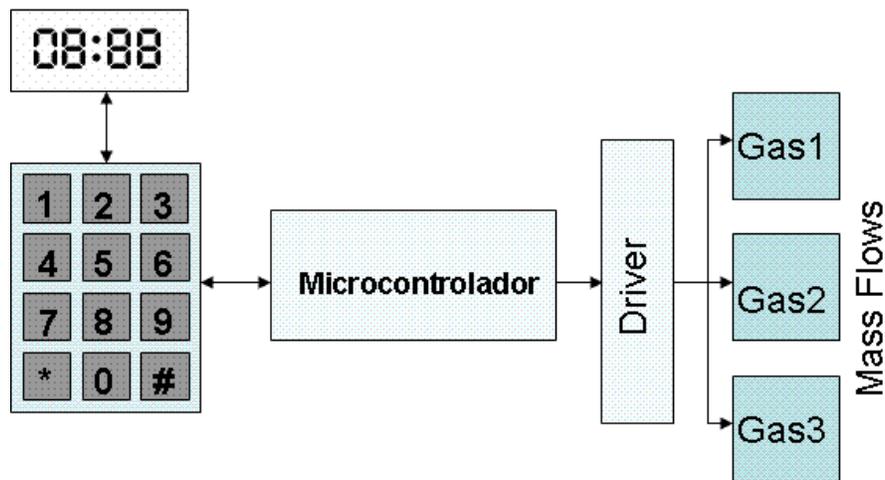


Figura 91 – Proposta para um chaveador de gases para realização de processos Bosch

APÊNDICE

A – Gases utilizados para corrosão por plasma

Tabela A1 – Gases utilizados para corrosão por plasma

Material a ser corroído	Gás Principal	Gás aditivo
Si-mono Si-Poli	SF ₆ NF ₃ F ₂ CF ₄ CHF ₃ C ₂ F ₆ SiCl ₄ CCl ₄ BCl ₃ CCl ₃ F CCl ₂ F ₂ HBr	CH ₄ Cl ₂ O ₂ H ₂ N ₂ Ar He
SiO ₂	SF ₆ CF ₄ CHF ₃ C ₂ F ₆ C ₃ F ₈	CH ₄ O ₂ H ₂ N ₂ Ar
SiN _x	SF ₆ CF ₄ CHF ₃ C ₂ F ₆ C ₃ F ₈	
Resiste	O ₂	-
W	SF ₆ CF ₄	Ar O ₂
Al	SiCl ₄ CCl ₄ BCl ₃ Cl ₂	Ar
Ligas III – V	SiCl ₄ CCl ₄ Cl ₂	Ar
SiGe	SF ₆ CF ₄ CHF ₃ CCl ₂ F ₂ HBr SiCl ₄ BCl ₃	Ar Cl ₂ O ₂ N ₂ H ₂

B – Sonda de Langmuir [20-34]

A sonda de Langmuir representa um meio relativamente simples de se caracterizar eletricamente descargas luminescentes. As informações obtidas por esta técnica são de suma importância para a caracterização dos processos ocorrendo no plasma.

Essencialmente, plasmas são constituídos por portadores de carga positivos e negativos, cujas concentrações são, a priori, iguais. Esta é a condição de neutralidade da descarga. Elétrons são espécies muito móveis se comparados aos íons e, sob a ação de campos elétricos, são prontamente acelerados. Colisões inelásticas entre elétrons e moléculas ou átomos dos gases presentes são os principais responsáveis pela geração e manutenção da descarga. Assim, a variação na densidade e/ou energia média destas espécies na descarga influencia processos como a deposição de filmes, limpeza de superfícies ou tratamentos com plasma. Portanto, o conhecimento de como condições externas do processo afetam os parâmetros intrínsecos do plasma permite um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no processo e, conseqüentemente, permitem determinar as melhores condições experimentais.

O baixo custo e a simplicidade do aparato experimental são dois dos fatores que tornam esta técnica bastante atrativa. Essencialmente uma sonda de Langmuir é um pequeno eletrodo, geralmente um fio de tungstênio ou platina, inserido no plasma e conectado a uma fonte capaz de polarizá-lo com tensões positivas e negativas em relação ao plasma. A partir da medida da corrente coletada pela ponta em função do potencial aplicado pode-se obter informações como densidade e energia médias dos portadores de carga e potenciais de plasma, e flutuante, na vizinhança da sonda.

A Figura B1 ilustra uma montagem típica de um experimento com uma sonda de Langmuir. Nesta figura, V_B representa a diferença de potencial elétrico entre a superfície da sonda e um eletrodo de referência em contato com o plasma; é a tensão de polarização gerada pela fonte.

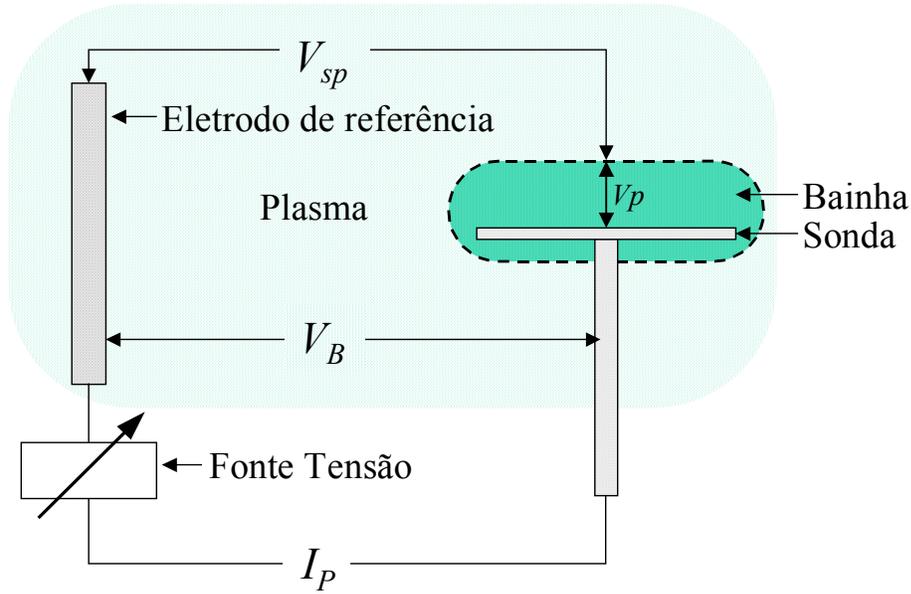


Figura B1 – Montagem típica para uma medida com sonda de Langmuir.

Esta diferença de potencial é composta por duas partes: a queda de potencial V_{SP} , também chamada de potencial de plasma ou espacial, entre o eletrodo de referência e a bainha formada ao redor da sonda e o potencial da superfície da sonda com relação à borda da bainha, V_P . Ou seja,

$$V_B = V_{SP} + V_P \quad (\text{B1})$$

Um gráfico característico da corrente em função da tensão de polarização de uma sonda simples é mostrado na Figura B2. O comportamento qualitativo desta curva pode ser mais claramente entendido se ela for dividida nas três regiões indicadas por *A*, *B* e *C*.

Segundo a equação (B1), quando o potencial aplicado à sonda é igual à V_{SP} , ela se encontra no mesmo potencial do plasma. Em tal situação não existem campos elétricos acelerando as partículas carregadas, íons e elétrons, e elas atingem a sonda apenas por agitação térmica. Como os elétrons se movem muito mais rapidamente que os íons, que têm massas muito maiores, a corrente coletada é predominantemente eletrônica. Quando o potencial é feito positivo com relação ao plasma, os elétrons são acelerados em direção à ponta. Além disto, os íons são repelidos e a pequena corrente iônica presente em V_{SP} se anula. Próximo à superfície da sonda ocorre um excesso de cargas negativas, que continua

crescendo até que a carga negativa total seja igual à carga positiva na sonda. Esta camada de carga, a bainha, é geralmente muito fina e age como uma blindagem fazendo com que fora dela praticamente não existam campos elétricos e o plasma não seja perturbado. A corrente eletrônica é então aquela devida a elétrons que entram na bainha por movimentos térmicos aleatórios. Como a área da bainha é relativamente constante à medida que a tensão na sonda é aumentada, tem-se a região aproximadamente constante chamada de região de saturação da corrente eletrônica indicada na figura pela letra *A*.

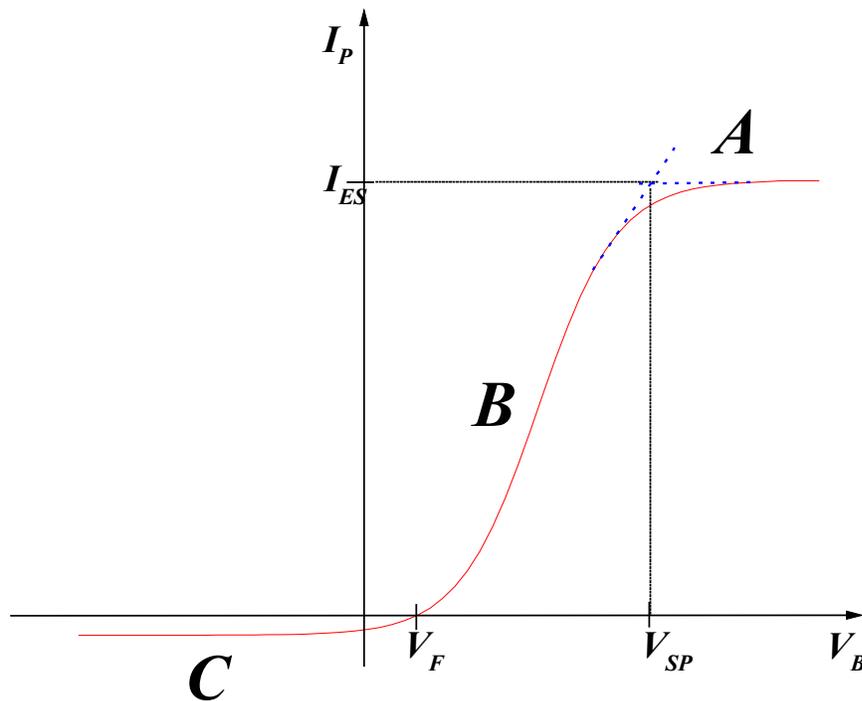


Figura B2 – Curva característica de uma sonda de Langmuir.

Por outro lado, se o potencial na sonda é feito negativo com relação à V_{SP} , elétrons começam a ser repelidos enquanto os íons passam a ser acelerados. Assim, na região **B**, a região de transição, a corrente eletrônica diminui com o decréscimo de V_B . A forma da curva nesta região, para distribuições Maxwellianas de energia dos elétrons e subtraída da contribuição da corrente iônica, é uma exponencial. Finalmente, em V_F , o chamado potencial flutuante, a sonda se encontra em um potencial suficientemente negativo para repelir todos os elétrons exceto a um fluxo igual ao de íons. A corrente total nesta situação é, portanto nula.

É interessante comentar que um eletrodo isolado inserido em um plasma assume este potencial.

Para valores muito negativos de V_B , como na região *C*, praticamente todos os elétrons são repelidos e tem-se uma bainha e uma corrente de saturação iônica. Esta região é semelhante à região *A* exceto pela diferença na amplitude das correntes. Isto se deve principalmente ao fato que as temperaturas iônica e eletrônica não são iguais e a formação da bainha é diferente quando espécies mais frias ou mais quentes são coletadas pela sonda.

Além desta diferença na formação das bainhas, a presença de campos magnéticos faz com que o movimento dos elétrons seja muito mais afetado que o movimento dos íons, que são mais pesados. Estes dois aspectos que foram desconsiderados na teoria original de Langmuir são responsáveis por tornar impossível a aplicação direta e imediata das sondas como originalmente propostos por ele.

Quando os plasmas são gerados por radiofreqüência, *RF*, uma situação bastante comum, surge uma dificuldade adicional ao uso da sonda. O problema se deve ao fato que a *RF* induz uma variação temporal em V_{SP} , geralmente de forma desconhecida, causando o aparecimento de uma diferença de potencial oscilante através da bainha. Esta diferença de potencial modifica a corrente medida pela sonda levando a um deslocamento em V_F e causando mudanças na forma da curva característica.

A fim de solucionar este problema várias técnicas têm sido propostas para forçar o potencial da sonda a seguir as variações do potencial do plasma. No modelo que empregado, ilustrado na Figura B8, um eletrodo de compensação é posicionado próximo à ponta da sonda a uma distância suficientemente grande para não perturbar o plasma. Este eletrodo funciona como um capacitor cilíndrico que se carrega e descarrega à medida que o potencial do plasma oscila devido à *RF*. O carregamento deste capacitor gera uma carga de sinal oposto na sonda que compensa as oscilações induzidas pela radiofreqüência e minimiza a interferência no sinal coletado. A sonda conta ainda com um circuito LC sintonizado para bloquear a freqüência fundamental de 13,56 MHz e o primeiro harmônico da *RF*.

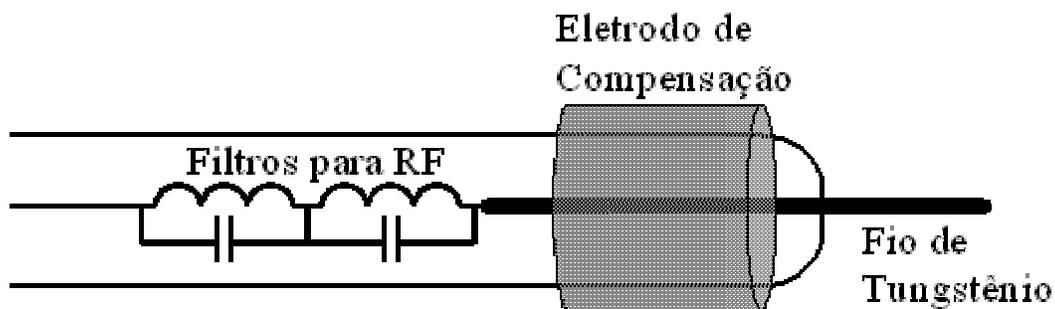


Figura B3 – Representação esquemática de uma sonda de Langmuir.

A eficiência do filtro na blindagem da radiofrequência pode ser verificada através das curvas mostradas na Figura B4. Nela são apresentadas as amplitudes medidas com (curva em vermelho) e sem (curva em azul) o circuito LC. Como pode ser observado, o filtro reduz em cerca de 50 vezes o sinal induzido na sonda pelo campo elétrico usado na excitação do plasma.

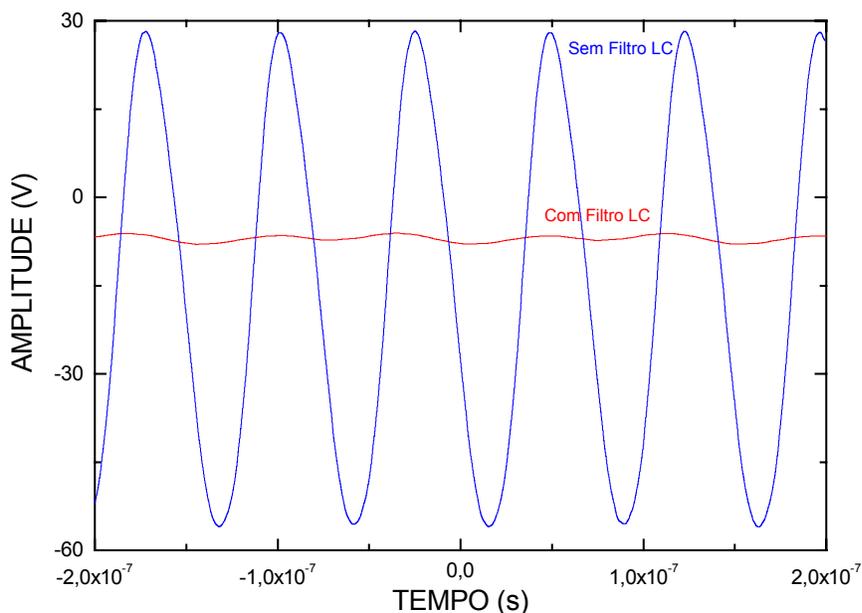


Figura B4 – Amplitude da tensão induzida na sonda pela RF usada na geração do plasma medida com (curva em vermelho) e sem (em azul) um circuito LC sintonizado para bloquear a frequência fundamental e o primeiro harmônico da RF. Curvas medidas em plasmas de N_2 (150 mTorr, 70 W).

Com uma determinada polarização na sonda, a corrente coletada é a soma das correntes geradas pelas diferentes espécies no plasma, ou seja:

$$I = A \sum_{\alpha} n_{\alpha} q_{\alpha} \bar{v}_{\alpha} \quad (\text{B2})$$

sendo A é área total de coleta da sonda e n , q e \bar{v} são, respectivamente, densidade, carga e velocidade média da espécie α .

A velocidade média das partículas de uma determinada espécie pode ser escrita como

$$\bar{v}_{\alpha} = \frac{I}{n_{\alpha}} \int v f_{\alpha}(\vec{v}) d\vec{v} \quad (\text{B3})$$

sendo v é a velocidade da espécie α na direção normal à superfície da sonda e $f_{\alpha}(\vec{v})$ é a função distribuição de velocidades de α .

Segundo a mecânica estatística, colisões entre partículas resultam, no equilíbrio, em uma distribuição Maxwelliana das velocidades. Ou seja,

$$f_{\alpha}(\vec{v}) = n_{\alpha} \left(\frac{m_{\alpha}}{2\pi k T_{\alpha}} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_{\alpha} v^2}{2k T_{\alpha}} \right) \quad (4)$$

sendo m a massa da partícula α , T sua temperatura e k a constante de Boltzmann.

Para determinar o fluxo de elétrons e conseqüentemente a corrente na sonda, considera-se um disco no plano yz . Com isto, contribuem para a corrente somente partículas com velocidade na direção x que se movem sob a ação de um potencial $V \equiv V_B - V_{SP}$. Desta forma,

$$I = n_{\alpha} q_{\alpha} A \int_{v_{min}}^{\infty} \sqrt{\frac{m_{\alpha}}{2\pi k T_{\alpha}}} \exp\left(\frac{-m_{\alpha} v_x^2}{2k T_{\alpha}} \right) v_x dv_x \quad (\text{B5})$$

O limite inferior de integração é $v_{min} = (2q_{\alpha} V / m_{\alpha})^{1/2}$, pois partículas com v_x menor que v_{min} não alcançam a sonda devido à repulsão eletrostática da bainha.

Na região de saturação eletrônica, onde $q \equiv e$, o potencial na sonda é maior que o potencial do plasma e todos os elétrons com velocidade na direção da sonda, $v_x > 0$, serão coletados. Assim, a corrente de saturação eletrônica I_{ES} é:

$$I_{ES} = -n_e e A \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m_e}{2\pi k T_e}} \exp\left(\frac{-m_e v_x^2}{2k T_e}\right) dv_x v_x \quad (\text{B6})$$

que após a integração fornece:

$$I_{ES} = -n_e e A \sqrt{\frac{k T_e}{2\pi m_e}} \quad (\text{B7})$$

Da mesma forma, na região *C* pode-se determinar a corrente de saturação iônica I_{IS} . Para que apenas íons sejam coletados, o potencial V_B deve ser negativo com relação ao plasma e da ordem de kT_e/e . Com isto, tem-se uma barreira repulsiva para os elétrons e uma bainha em torno da sonda onde a densidade iônica é ligeiramente maior que a densidade eletrônica.

O critério de Bohm para a formação de bainhas determina que íons com massa M_i chegando à pré-bainha se moverão em direção à sonda com a velocidade acústica iônica v_B dada por

$$v_B = \sqrt{\frac{k T_e}{M_i}} \quad (\text{B8})$$

Desta forma, I_{IS} pode ser expressa como:

$$I_{IS} = n_i e A \sqrt{\frac{2k T_e}{M_i}} \quad (\text{B9})$$

Quando o potencial de polarização é menor que potencial de plasma, como nas regiões *B* e *C*, e nem todos os elétrons são coletados, a corrente total na sonda será dada por

$$I(V) = I_{IS} - n_e e A \int_{v_{min}}^{\infty} dv_x v_x \sqrt{\frac{m_e}{2\pi k T_e}} \exp\left(\frac{-m_e v_x^2}{2k T_e}\right) \quad (\text{B10})$$

Assim,

$$I(V) = I_{IS} - n_e e A \sqrt{\frac{k T_e}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV}{k T_e}\right) \quad (\text{B11})$$

Mesmo na região B , onde o potencial de polarização é negativo em relação ao potencial do plasma, pode-se supor que a corrente iônica é pequena se comparada à corrente total, ou seja, $I_{IS} \ll I(V)$. Com isto e usando (B7), tem-se:

$$I(V) \cong I_{ES} \exp\left(\frac{eV}{kT_e}\right) \quad (\text{B12})$$

Ou seja, considerando-se uma distribuição Maxwelliana de velocidades, a corrente coletada pela sonda cresce exponencialmente com V_B para potenciais próximos ao potencial de plasma.

A equação (B12) pode ser rescrita como

$$\frac{I(V)}{I_{ES}} = \exp\left(\frac{eV}{kT_e}\right) \quad (\text{B13})$$

ou ainda,

$$\ln \frac{I(V)}{I_{ES}} = \frac{eV}{kT_e} \quad (\text{B14})$$

Finalmente, derivando-se com relação a V ambos os membros de (B14), obtém-se:

$$\frac{d \ln |I|}{dV} = \frac{e}{kT_e} \quad (\text{B15})$$

Com isto o gráfico do logaritmo neperiano da corrente em função de V_B , para valores ligeiramente menores que o potencial do plasma, resulta em uma reta. O inverso do coeficiente angular desta reta fornece a temperatura eletrônica.

Uma vez conhecida T_e é possível determinar a densidade do plasma. Isto pode ser feito medindo-se a corrente de saturação eletrônica e usando-se (B7).

Embora a curva mostrada na Figura B2 seja adequada para fins didáticos, nem sempre ela é obtida experimentalmente. Na prática, o que se encontra freqüentemente tem o aspecto mostrado na Figura B5.

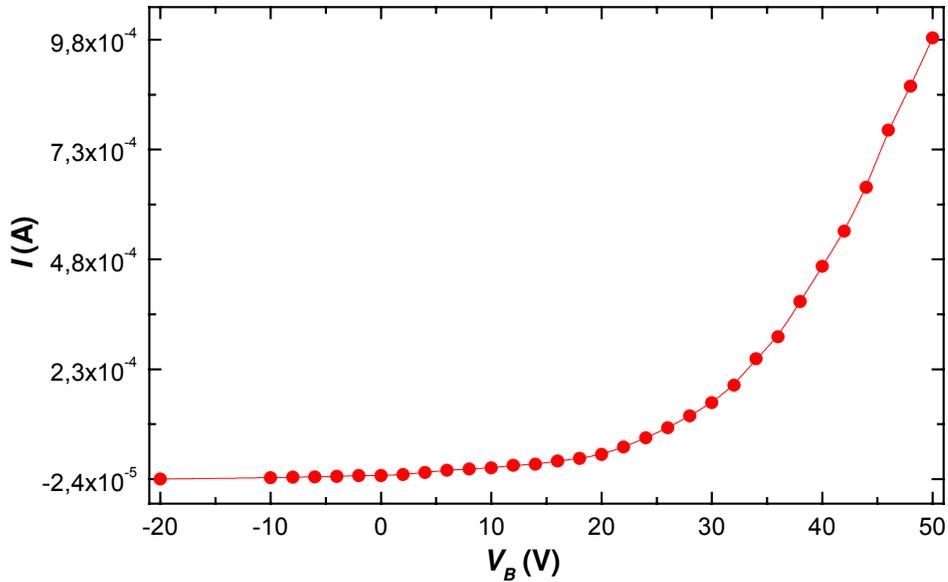


Figura B5 – Curva característica medida com uma sonda de Langmuir em um plasma RF de hidrogênio (100 W, 10 mTorr).

A principal diferença observada na curva experimental acima é que ela não apresenta uma região de saturação bem definida da corrente eletrônica. A principal razão para isto é que em plasmas de baixa densidade, como os empregados em muitas situações neste estudo, a bainha aumenta com o aumento do potencial aplicado. Com isto, a área de coleção da sonda cresce com o aumento de V_B .

Uma dificuldade desta indefinição da corrente de saturação surge ao se tentar aplicar a equação (B7) para determinar a densidade eletrônica do plasma. A maneira normalmente empregada para se resolver este problema consiste em se usar o gráfico do logaritmo neperiano da corrente em função de V_B , como na Figura B6. O potencial de plasma é assumido como o valor de V_B na interseção de retas ajustadas abaixo e acima do ponto de inflexão da curva. Além disto, I_{ES} é o valor medido da corrente quando $V_B = V_{SP}$.

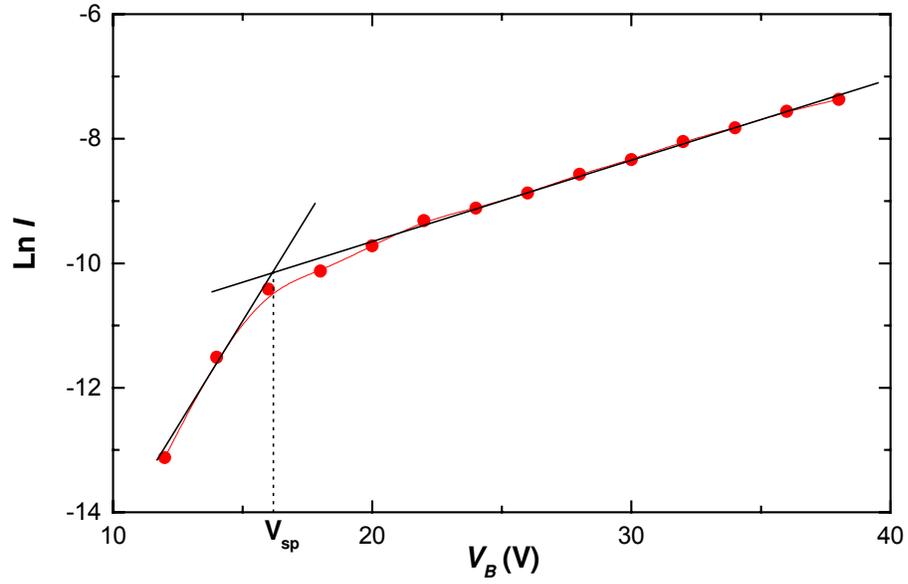


Figura B6 – Logaritmo neperiano da corrente em função do potencial na sonda.

Finalmente, a densidade iônica do plasma pode ser obtida a partir da corrente iônica I_I . Isto é feito determinando-se o coeficiente angular da porção reta do gráfico de I^2 versus V_B usando:

$$I_I = en_i A \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi M_i}} \sqrt{\frac{e(V_{SP} - V_B)}{kT_e}} \quad (\text{B16})$$

C – Perfilômetria

A técnica mais apropriada para se medir espessuras corroídas ou degraus é a técnica mecânica de perfilômetria. Neste equipamento uma agulha é movimentada lentamente através da superfície medindo-se a força da interação, que varia conforme a variação de altura da superfície, em certo nível (5mg a 20mg) usando um sistema com realimentação. Deste modo, o perfil da superfície é registrado. Se a superfície contém uma serie de regiões corroídas, o perfilômetro determinará a profundidade de corrosão pela mudança de altura nos degraus como apresentado na figura C1. Para determinar a taxa de corrosão é necessário dividir a espessura corroída pelo tempo de corrosão. A taxa de corrosão pode ser expressa em $\text{\AA}/\text{min}$, nm/min ou $\mu\text{m}/\text{min}$.

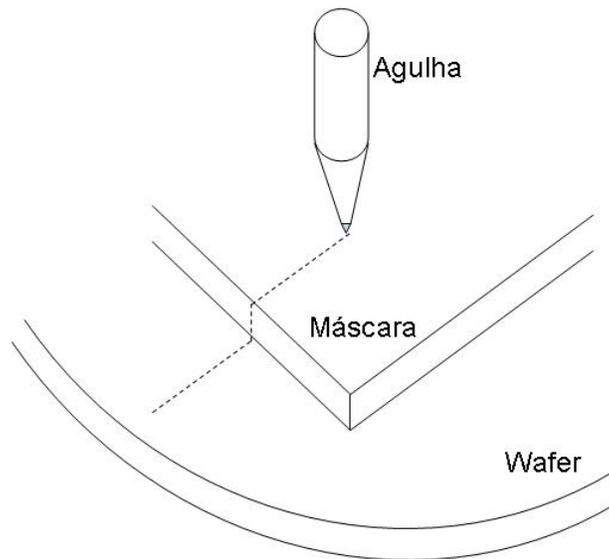


Figura C1 – Técnica de perfilômetria para determinar espessuras corroídas.

D – Microscopia eletrônica de varredura – SEM (*Scanning Electronic Microscopy*)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta poderosa para caracterização dos processos de fabricação. A alta magnificação conseguida combinada com uma grande profundidade de foco faz do SEM um excelente instrumento de análise para microfabricação. Um feixe de elétrons é focalizado na superfície da amostra fazendo uma varredura da superfície, como ilustra a figura D1. Varias interações com a amostra resultam na emissão de elétrons ou fótons. Estas partículas emitidas podem ser coletadas com um detector apropriado para produzir imagens de alta resolução do perfil corroído.

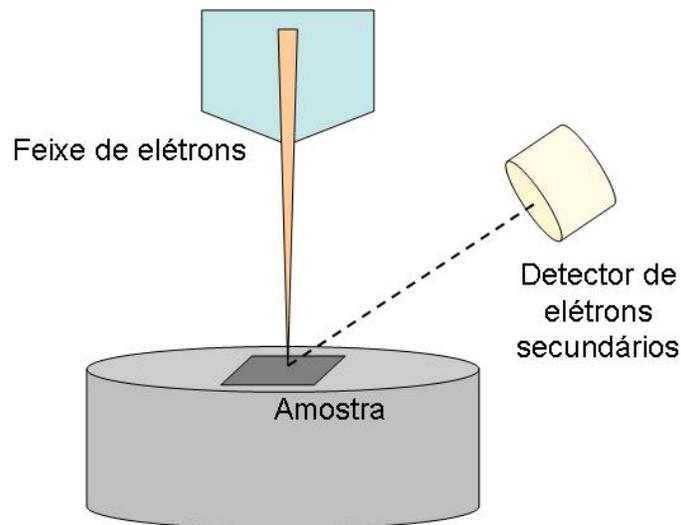


Figura D1 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura para inspecionar perfis corroídos.

E – Processo Bosch

O processo Bosch pode ser resumidamente descrito como consistindo de passos seqüenciais de corrosão e passivação, como mostrado em E1, usando gases químicos apropriados em cada passo. Geralmente o gás utilizado para a corrosão do silício é o SF_6 e o C_4F_8 é utilizado como passivador.

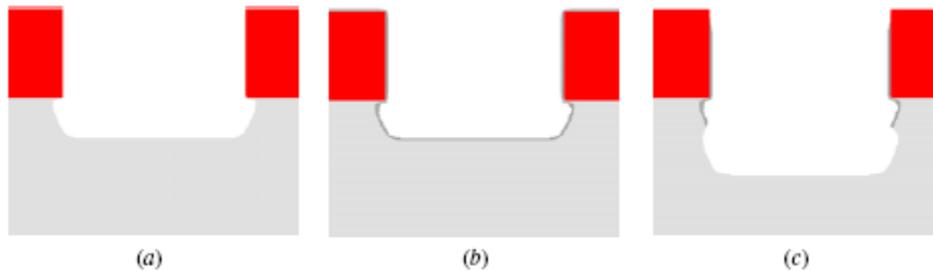


Figura E1 – a) Corrosão, b) Passivação e c) Corrosão.

Analisando, como seria o chaveamento dos gases em função do tempo, tem-se um momento de sobreposição de um gás com o outro, como mostrado na figura E2. Geralmente os gases são acompanhados de um gás inerte para que o processo seja estável, por exemplo o Ar.

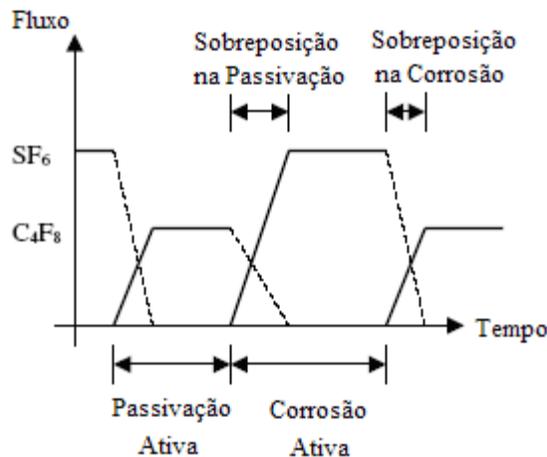


Figura E2 – Seqüência de chaveamento de gases.

O processo Bosch é muito utilizado na fabricação de dispositivos MEMs, *Microelectromechanical systems*, devido sua característica de obter profundas trincheiras, ou seja, corrosões com razão de aspecto D / W , profundidade por largura, altíssima, como o exemplo mostrado na figura E3

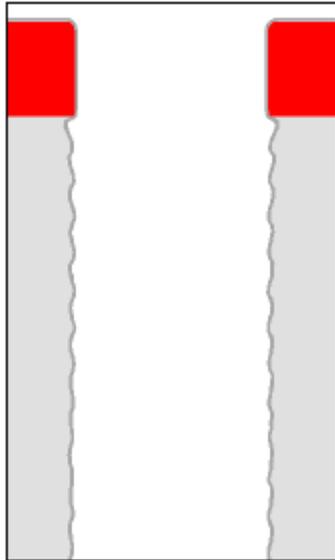


Figura E3 – Razão de aspecto obtido por processo Bosch.

A figura E4a mostra como seria uma trincheira ideal e E4b uma trincheira obtida através de um processo Bosch.

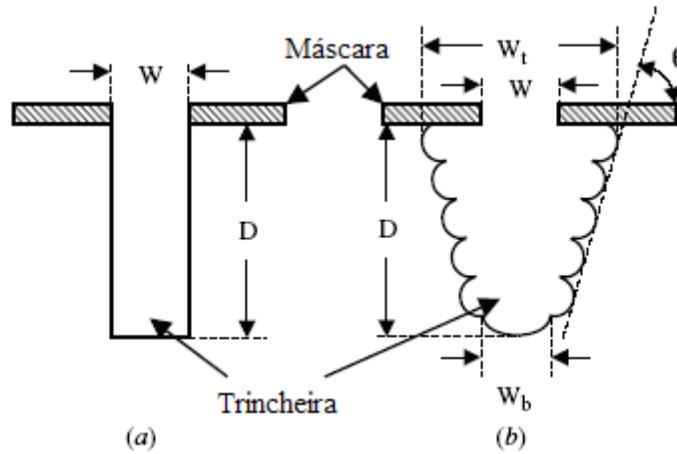
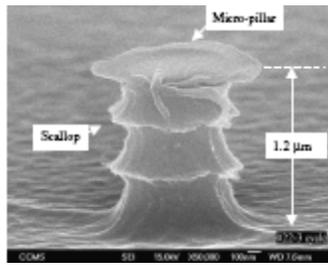
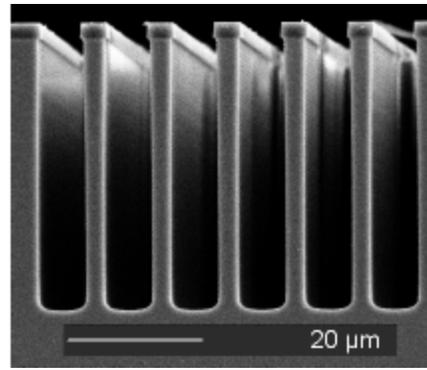


Figura E4 – a) trincheira ideal; b) trincheira por processo Bosch.

E na figura E5a e E5b é possível observar uma análise SEM de exemplos de perfis de corrosão por processo Bosch.



a)



b)

Figura E5 – Perfis obtidos por processo Bosch.

Referências Bibliográficas

- [1] – Alfred Grill, “Cold Plasma in Materials Fabrication – from fundamentals to applications”, p. (1994).
- [2] – Michael A. Lieberman; Allan J. Lichtenberg, “Principles of plasma discharges and materials processing”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [3] – Claudia R. Betanzo, “Tese de doutorado – Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e Microsistemas”, FEEC/Unicamp (2003).
- [5] – G.S. Mathad, D.W. Hess e M. Meyyappan, “Plasma processing for Silicon-Based Integrated circuits”, The electrochemical society interface, p. 34, Summer 1999.
- [6] – Dennis M. Manos and Daniel L. Flamm, Plasma etching: Na Introduction, Academic Press, California, 1989.
- [7] – S. Wolf e R.N. Tauber, “Dry etching for VLSI Fabrication”, em Silicon Processing for VLSI Era, Volume 1: Process Technology, Lattice Press, California, p 539, 1990.
- [8] – G. J. Collins and D. M. Shaw, “RF Inductively Coupled Plasma from the Circuit Model Viewpoint”, 1999.
- [9] – D. Bose *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2742 (2001).
- [10] – T. Okumura and I. Nakayama, Rev. Sci. Instrum. **66** (11), 5262 (1995).
- [11] – T. Munsat *et al.*, Appl. Phys. Lett. **66** (17), 2180 (1995)
- [12] – J. Hopwood, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 109 (1992).
- [13] – W. Collision *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 100 (1998).
- [14] – R. L. Stenzel, Plasma Physics Laboratory, 97; <http://www.physics.ucla.edu/plasma-exp/180E-7/LprobeAnalysis.html>
- [15] – U. Flender *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 61 (1996)].
- [16] – [I. D. Sudit and F. F. Chen, Plasma Sources Sci. Technol. **3**, 162 (1994)].
- [17] – [M. V. Malyshev *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A, **17** (2) 480 (1999)].
- [18] – [J. Hopwood, Plasma Sources Sci. Technol. **3**, 460 (1994)].
- [19] – V. A. Godyak *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, No. 2, 703 (1999)].
- [20] N. Hershkowitz *in Plasma Diagnostics*, ed. by O. Auciello and D. L. Flamm

- (Academic Press, New York, 1989) vol. 1, chap. 3.
- [21] D. Fang, R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta B*, **45** (1990) 1053.
- [22] W. J. Goedheer, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 507.
- [23] F. F. Chen *in Plasma Diagnostic Techniques*, ed. By R. H. Huddlestone and S. L. Leonard (Academic Press, New York, 1965) chap. 4.
- [24] J. D. Swift, M. J. R. Schwar *in Electrical Probes for Plasma Diagnostics* (Elsevier, New York, 1971)
- [25] Y. Ye, R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta B*, **50** (1995) 997.
- [26] R. R. J. Gagné, A. Cantin, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2639.
- [27] A. Cantin, R. R. J. Gagné, *Nouvo Cim.* **66B** (1970) 193.
- [28] A. P. Paranjpe, J. P. McVittie, S. A. Self, *J. Appl. Phys.* **67**(11) (1990) 6718.
- [29] A. Cantin, R. R. J. Gagné, *IEEE Trans. Antennas and Propagation* **AP-16** (1968) 279.
- [30] P. A. Chatterton, J. A. Rees, W. L. Wu, K. Al-Assadi, *Vacuum*, **42**(7) (1991) 489.
- [31] B. Chapman *in Glow Discharge Process* (Willey, New York, 1980).
- [32] M. B. Hopkins, W. G. Graham, *Rev. Sci. Instrum.* **57**(9) (1986) 2210.
- [33] – P. F. Ambrico *et al.*, Optical diagnostics of N₂-He planar inductively coupled pulsed *RF* discharge, <http://ftpd-5.ba.cnr.it/Paper/Libro/168.pdf>.
- [34] – R. B. Piejak *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 179 (1992).
- [35] – Denes, F. S.; Manolache, S. Macromolecular plasma chemistry: an emerging field of polymer science. *Prog. Polym. Sci.* v.29, p. 815-885, 2004.
- [36] – Nicholson, D. R. *Introduction to Plasma theory*. USA: Ed. John Wiley & Sons, 1983.
- [37] – Bogaerts, A., *et al.* Gas discharge plasma and their applications. *Spectrochimica Acta: Part B.* v.57, p609-658, 2002.
- [38] – William F. Brinkman, Douglas E. Haggan, and William W. Troutman “A history of the invention of the transistor and where it will lead us”. *IEEE J. Solid-St. Circ.* Vol. 32, pp. 1858-1865 (1997).
- [39] - Keller J H, *Plasma Sources .Sci. Technol.* **5** (1996) 166-172

- [40] - Mark's Standard Handbook for Mechanical Engineers, 8th Ed. 1978, Sect. 5, p.53.
- [41] - DALTRINI, A. M. ; MOSHKALEV, S. A. ; MONTEIRO, M. J. R. ; BESSELER, E. ; KOSTRYUKOV, A. ; MACHIDA, M. . Mode Transitions and Hysteresis in Inductively Coupled Plasmas. Journal of Applied Physics, v. 101, p. 073309, 2007.
- [42] - DALTRINI, A. M. ; MOSHKALYOV, S. A. ; MONTEIRO, M. J. R. ; MACHIDA, M. ; KOSTRYUKOV, A. ; BESSELER, E. ; BIASOTTO, C. ; DINIZ, J. A. . Plasma Diagnostics in High Density Reactors. In: XI Latin American Workshop on Plasma Physics, 2006, Cidade do México. AIP Conference Proceedings - PLASMA AND FUSION SCIENCE: 16th IAEA Technical Meeting on Research using Small Fusion Devices; XI Latin American Workshop on Plasma Physics, 2006. v. 875. p. 176-179.
- [43] - DALTRINI, A. M. ; MOSHKALYOV, S. A. ; MONTEIRO, M. J. R. ; MACHIDA, M. ; BESSELER, E. . Study of Mode Transitions in Inductively Coupled Plasmas. In: 21th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2006, Ouro Preto. ECS Transactions - Microelectronics Technology and Devices - SBMICRO2006. Pennington - USA : The Electrochemical Society, 2006. v. 4. p. 553-562.
- [44] - MONTEIRO, M. J. R. ; KOSTRYUKOV, A. ; DALTRINI, A. M. ; MOSHKALYOV, S. A. ; MACHIDA, M. ; BESSELER, E. . Inductively Coupled Plasma Test Reactor Development and Plasma Measurements. In: SBMicro 2005 - 20th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2005, Florianópolis - SC. Microelectronics Technology and Devices - SBMICRO 2005. Pennington - USA : The Electrochemical Society, INC., 2005. v. 2005-8. p. 226-234.
- [45] - DALTRINI, A. M. ; MONTEIRO, M. J. R. ; KOSTRYUKOV, A. ; MOSHKALYOV, S. A. ; MACHIDA, M. ; BESSELER, E. . Langmuir Probe and Optical Emission Spectroscopy Study of an Inductively Coupled Plasma Source. In: SBMicro 2005 - 20th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2005, Florianópolis - SC. SBMicro 2005 - 20th Symposium on Microelectronics Technology and Devices. Pennington - USA : The Electrochemical Society, INC., 2005. v. 2005-8. p. 245-253.

[46] - MOSHKALYOV, S. A. ; DALTRINI, A. M. ; MONTEIRO, M. J. R. ; BESSELER, E. ; SWART, J. W. . Plasma Analysis and Etching Results in ICP Reactors. In: II Seminatec - Workshop on Semiconductors and Micro & Nano-Technology, 2006, Campinas. II Seminatec - Workshop on Semiconductors and Micro & Nano-Technology, 2006. p. 25-25.

[47] - DALTRINI, A. M. ; MOSHKALYOV, S. A. ; MONTEIRO, M. J. R. ; KOSTRYUKOV, A. ; BESSELER, E. ; BIASOTTO, C. ; DINIZ, J. A. ; MACHIDA, M. . Plasma Reactors for Material Processing at CCS-UNICAMP. In: 8th Brazilian Meeting on Plasma Physics, 2005, Niteroi. 8th Brazilian Meeting on Plasma Physics - Program and Abstracts, 2005. p. 22-23.

[48] - KOSTRYUKOV, A. ; MONTEIRO, M. J. R. ; MOSHKALYOV, S. A. ; DALTRINI, A. M. ; MACHIDA, M. ; BESSELER, E. . ICP Reactor Development and Plasma Characterization. In: SEMINATEC 2005, 2005, Campinas. Seminatec 2005 - Workshop on Semiconductors and Micro & Nano-Technology - Abstracts and Program, 2005. p. 36-36