

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FEEC – FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO**  
**DSIF – DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E**  
**FOTÔNICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE**  
**FILMES FINOS DE ÓXIDO, NITRETO E**  
**OXINITRETO DE SILÍCIO POR**  
**DEPOSIÇÃO ECR-CVD**

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

**Autor: Cleber Biasotto**

**Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz**

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Peter Jurgen Tatsch**

**Prof. Dr. Ioshiaki Doi**

**Prof. Dr. Luis da Silva Zambom**

**Campinas-SP**

**Abril – 2005**

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

**B47o**      **Biasotto, Cleber**  
            **Obtenção e caracterização de filmes finos de óxido, nitreto e oxinitreto de silício por deposição ECR-CVD / Cleber Biasotto. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.**

**Orientador: José Alexandre Diniz**  
**Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.**

**1. Deposição química de vapor. 2. Filmes finos. 3. Nitreto de silício. 4. Silício. 5. Dispositivos eletromecânicos. I. Diniz, José Alexandre. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.**

**Título em Inglês: Synthesis and characterization of oxide nitride and silicon oxynitride thin films by ECR-CVD deposition**

**Palavras-chave em Inglês: CVD (Chemical vapor deposition), Thin films, Silicon nitride, Silicon oxynitride, Silicon oxide, MEMS, Eletromechanical devices**

**Área de concentração: Materiais**

**Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica**

**Banca examinadora: Peter Jurgen Tatsch, Ioshiaki Doi, Luis da Silva Zambom**

**Data da defesa: 25/04/2005**

**Dedico este trabalho a minha filha Stephanie, a minha esposa Andréa e a minha mãe Maria pelo enorme apoio e incentivo em todos os momentos e a meu cunhado Anderson.**

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

- **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq**
- **Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – FEEC/UNICAMP**
- **Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica – DSIF/UNICAMP**
- **Centro de Componentes Semicondutores – CCS/UNICAMP**
- **Instituto de Física “Gleb Wataghin”- IFGW/UNICAMP**
- **Laboratório de Sistemas Integráveis – LSI/EPUSP**

## AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela oportunidade, confiança e amizade durante a realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart pela colaboração acadêmica;
- Ao Prof. Dr. Stanislav Moshkalyov e André Daltrini pelas análises de plasma;
- Ao Antonio Celso Saragossa Ramos pela colaboração técnica prestada;
- A todo o pessoal do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), em especial ao Godoy, Regina e Márcia, pela ajuda nos procedimentos do laboratório;
- Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI/EPUSP), que permitiu a utilização de alguns equipamentos para caracterização dos filmes deste trabalho;
- A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF/UNICAMP), Centro de Componentes Semicondutores (CCS/ UNICAMP), Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP), Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD/UNICAMP) e Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI/EPUSP) por possibilitar a realização deste trabalho;
- Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Enfim, gostaria de agradecer as inúmeras pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

## RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de nitreto ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ), óxido ( $\text{SiO}_x$ ) e oxinitreto ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) de silício sobre substrato de silício, obtidos através da deposição química a partir da fase vapor auxiliada por plasma remoto (RPCVD), foram caracterizados e estudados para aplicações em micromáquinas (*micromachining*) ou sistemas micro-eleto-mecânico (MEMS). Os filmes de nitreto de silício ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) foram obtidos para aplicação em estruturas suspensas (pontes e membranas) e como máscara de proteção de dispositivos MOS para remoção do substrato, utilizando os processos de corrosão úmida do substrato de silício pelas faces superior (*front-side bulk micromachining*) e inferior (*back-side bulk micromachining*), respectivamente. Os filmes de óxido de silício ( $\text{SiO}_x$ ) foram aplicados como camada sacrificial em processos de obtenção de estruturas suspensas empregando a técnica de remoção de camadas sacrificiais na superfície (*surface micromachining*). Os filmes de oxinitreto de silício ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) foram obtidos como filmes alternativos para aplicação em estruturas suspensas (pontes e membranas), utilizando os processos de corrosão úmida do substrato de silício pela face superior (*front-side bulk micromachining*). A fabricação destas estruturas é primordial para o desenvolvimento de micro-sensores e micro-atuadores. Neste trabalho foram revisadas as técnicas de processamento CVD (*Chemical Vapor Deposition*), apresentando a justificativa da escolha do reator ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), que utiliza a tecnologia CVD com Plasma Remoto (RPCVD) para as deposições.

## ABSTRACT

In this work, silicon nitride ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ), oxide ( $\text{SiO}_x$ ) and oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) thin films obtained by remote plasma chemical vapor deposition (RPCVD) on silicon substrate were studied and characterized for micromachining or micro electro-mechanical system (MEMS) applications. Silicon nitride films ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) were used in suspended structures (membranes and bridges) and as MOS device protection mask against wet substrate etching, obtained by wet substrate etching processes using the front-side and back-side bulk micromachining techniques, respectively. Silicon oxide films ( $\text{SiO}_x$ ) were employed as sacrificial layers to obtain suspended surface structures using the surface micromachining technique. Silicon oxynitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) films were used as alternative films in suspended structures (membranes and bridges), using the front-side bulk micromachining technique. The fabrication of these structures is primordial for the micro sensor and actuator development. In these work, CVD (Chemical Vapor Deposition) techniques are revised, presenting the choice justification of ECR (Electron Cyclotron Resonance) reactor, which uses RPCVD technology for the depositions.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1- MOTIVAÇÃO.....	3
1.2- OBJETIVO.....	3
1.3- OS FILMES DE NITRETO, ÓXIDO E OXINITRETO DE SILÍCIO.....	4
1.3.1- NITRETO DE SILÍCIO ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ).....	4
1.3.2- ÓXIDO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_2$ ).....	5
1.3.3- OXINITRETO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ).....	7
1.4- SISTEMAS MICROELETROMECCÂNICOS.....	7
1.4.1- INTRODUÇÃO.....	7
1.4.2- PROCESSO DE FABRICAÇÃO.....	8
<b>CAPÍTULO 2- PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO A PARTIR DA FASE VAPOR (CVD).....</b>	<b>11</b>
2.1- PROCESSO DE DEPOSIÇÃO CVD.....	11
2.1.1- ASPECTOS BÁSICOS DO PROCESSO CVD.....	11
2.1.2- TÉCNICAS DO PROCESSO CVD.....	12
2.1.3- TÉCNICAS DO PROCESSO CVD AUXILIADAS POR PLASMA.....	15
2.1.4- ECR-CVD ( <i>ELECTRON CYCLOTRON RESONANCE- CVD</i> ).....	15
<b>CAPÍTULO 3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>19</b>
3.1- INTRODUÇÃO.....	19
3.2- LIMPEZA DE LÂMINAS.....	20
3.3- OBTENÇÃO DOS FILMES.....	21
3.3.1- NITRETO DE SILÍCIO ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ).....	23
3.3.2- ÓXIDO DE Si ( $\text{SiO}_x$ ).....	24
3.3.3- OXINITRETO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ).....	25
3.4- APLICAÇÃO DE FOTORRESISTE.....	26

3.5- PROCESSO DE FOTOGRAVAÇÃO.....	27
3.6- CORROSÕES ÚMIDA E SECA.....	30
3.6.1 - CORROSÃO ÚMIDA EM SOLUÇÃO BHF.....	31
3.6.2 CORROSÃO SECA.....	32
3.6.2.1- CORROSÃO POR PLASMA RIE ( <i>REACTIVE ION ETCHING</i> )...	34
3.7- CORROSÃO EM SOLUÇÃO KOH.....	35
3.8- ELIPSOMETRIA E PERFILOMETRIA.....	41
3.9- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DO INFRA- VERMELHO.....	41
3.10 – OUTRAS ANÁLISES UTILIZADAS.....	42
<b>CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>
4.1- FILMES DE NITRETO DE SILÍCIO ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ).....	43
4.2- FILMES DE ÓXIDO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_x$ ).....	55
4.3- FILMES DE ÓXINITRETO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ).....	65
<b>CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>69</b>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	75
<b>ANEXOS.....</b>	<b>79</b>
ANEXOS A- FUNDAMENTOS DE PLASMA.....	79
A1- INTRODUÇÃO.....	79
A2- OBTENÇÃO DE PLASMA.....	79
ANEXO B- ELIPSOMETRIA.....	81
B1- INTRODUÇÃO.....	81
B2- ELIPSÔMETRO.....	81
ANEXO C- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	83

C1. INTRODUÇÃO.....	83
C2. ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO DE INFRAVERMELHO.....	84
C3. MODOS DE VIBRAÇÃO ( <i>STRETCHING, BENDING E ROCKING</i> ).....	85
C4. APLICAÇÃO DA TÉCNICA EM FILMES ISOLANTES DE ÓXIDO DE SILÍCIO.....	86
ANEXO D- PERFILOMETRIA.....	89
D1- INTRODUÇÃO.....	89
D2- PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO SISTEMA PERFILOMÉTRICO.....	89
ANEXO E- MICROSCOPIA ÓPTICA.....	91
E1- INTRODUÇÃO.....	91
E2- PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE MICROSCOPIA ÓPTICA.....	91
ANEXO F- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	93
F1- INTRODUÇÃO.....	93
F2- PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO.....	93
ANEXO G- ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO ÓPTICA (OES).....	95
G1- INTRODUÇÃO.....	95
G2- ANÁLISE DO PLASMA.....	96
ANEXO H- PROCESSOS DE LITOGRAFIA.....	99
H1- INTRODUÇÃO.....	99
H2- APLICAÇÃO DE FOTORRESISTE.....	99
H3- FOTOGRAVAÇÃO.....	101
H4- REVELAÇÃO DO FOTORRESISTE.....	102

## LISTA DE SIMBOLOS

**n**- massa atômica

**m**- massa

**MM**- massa molar

**V**- volume

**Wm**- base maior

**W0**- base menor

**Z**- altura

$\lambda$  - comprimento de onda

$\eta$  - índice de refração

$\Psi$ - ângulo elipsométrico

$\Delta$ - ângulo elipsométrico

**I**- intensidade de emissão

**A**- probabilidade de transição

**n<sub>0</sub>**- densidade do átomo ou molécula

**n<sub>e</sub>**- densidade de elétrons

**X(T<sub>e</sub>)**- coeficiente de excitação

## LISTA DE ABREVIATURAS

- APCVD-** *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor em Pressão Atmosférica)
- CMOS-** *Complementary Metal Oxide Semiconductor* (MOS Complementar)
- CVD-** *Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor)
- ECR-CVD-** *Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor por Resonância Ciclotrônica do Elétron)
- FTIR-** *Fourier Transformed Infra-Red* (Espectroscopia de Absorção do Infra-Vermelho)
- HBT-** *Heterojunction Bipolar Transisto* (Transistos Bipolar de Heterojunção)
- KOH-** Hidróxido de potássio
- LOCOS-** *Local Oxidation of Silicon* (Oxidação Local do Silício)
- LPCVD-** *Low Pressure Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor em Baixa Pressão)
- MESFET-** *Metal Semiconductor Field Effect Transistor* (Transistor de Efeito de Campo – Metal Semicondutor)
- MISFET-** *Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor* (Transistor de Efeito de Campo- Metal Isolante Semicondutor)
- MOS-** *Metal Oxide Semiconductor* (Metal Óxido Semicondutor)
- OES-** *Optical Emission Spectroscopy* (Espectroscopia por Emissão Óptica)
- PCVD-** *Photo Chemical Vapor Deposition* ( Deposição em Fase Vapor Auxiliada por Fótons)
- PECVD-** *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor Auxiliado por Plasma)
- RIE-** *Reactive Ion Etching* (Corrosão por Ion Reativo)
- RPCVD-** *Remote Plasma Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor por Plasma Remoto)

**RPECVD**- *Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor Auxiliado por Plasma Remoto)

**RTCVD**- *Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition* (Deposição em Fase Vapor Térmico Rápido)

**SEM**- Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)

**TMAH**- *Tetramethylammonium Hydroxide*

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Esta dissertação foi dividida em cinco capítulos. A seguir apresenta-se uma descrição sumária dos capítulos que compõe a dissertação.

**CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO**, descreve-se a motivação para o desenvolvimento do trabalho, os objetivos do trabalho e as características dos filmes de nitreto, óxido e oxinitreto de silício a serem obtidos;

**CAPÍTULO 2- PROCESSOS CVD (*Chemical Vapor Deposition*)**, apresenta o processo de deposição CVD, seus aspectos básicos, as técnicas deste processo dando ênfase a técnica auxiliada por plasma e ao processo de deposição por plasma ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance-CVD*);

**CAPÍTULO 3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**, apresenta as condições de preparação da amostra e os parâmetros de processo para a obtenção dos filmes de nitreto, óxido e oxinitreto de silício, os processos de litografia utilizados, as técnicas para a corrosão dos filmes e um resumo dos métodos de caracterização dos mesmos;

**CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES**, apresenta os resultados e discussões da caracterização dos filmes de nitreto, óxido e oxinitreto de silício por elipsometria, perfilometria, corrosões úmidas e secas, espectroscopia de absorção do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica por varredura (SEM), microscopia óptica e caracterização do plasma por espectroscopia por emissão óptica (OES) e suas aplicações;

**CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS**, apresenta as conclusões dos resultados de caracterização dos filmes obtidos, as perspectivas futuras e referências bibliográficas.

**ANEXOS A, B, C, D, E, F, G e H** que tratam dos seguintes temas, respectivamente: FUNDAMENTOS DE PLASMA, ELIPSOMETRIA, ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR), PERFILOMETRIA, MICROSCOPIA ÓPTICA, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM), ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO ÓPTICA (OES) e PROCESSOS DE LITOGRAFIA.

## 1.1- MOTIVAÇÃO

Os filmes de nitreto ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ), óxido ( $\text{SiO}_x$ ) e oxinitreto ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) de silício são utilizados como camada de passivação de superfícies de isolamento entre regiões ativas de transistores HBT (*Heterojunction Bipolar Transistor*), MESFET (*Metal Semiconductor Field Effect Transistor*) e MISFET (*Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor*) [1,2], como barreira para a evaporação do arsênio de substratos de GaAs durante etapas de recozimento, e como dielétrico de porta em transistores de efeito de campo MISFET. Atualmente vem sendo empregados como membranas em sistemas de micromáquinas, pois são filmes resistentes à corrosão química em soluções de KOH (hidróxido de potássio). Estruturas formadas por estes filmes ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiO}_x$  e  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) são mergulhadas nestas soluções químicas. Corroe-se seletivamente o substrato de silício (Si) e forma-se as membranas e pontes, que podem ficar suspensas conforme o padrão gravado para a obtenção de micromáquinas [3,4]. Neste contexto, através da deposição química a partir da fase vapor auxiliada por plasma remoto (RPCVD - *Remote Plasma Chemical Vapor Deposition*), empregando-se o reator do tipo ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) [5-8], pretende-se obter filmes finos de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , para aplicações em microfabricação, tais como membranas e pontes suspensas para sistemas de micromáquinas (fabricadas sobre substrato de Si). O interesse nestes filmes finos isolantes e nesta tecnologia cresce à medida que aumentam os níveis de integração e de complexidade dos atuais sensores e circuitos eletrônicos com dimensões submicrométricas e nanométricas.

## 1.2- OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção e a caracterização de filmes finos de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  sobre Si por deposição química a partir da fase vapor auxiliada por plasma remoto (RPCVD), empregando-se o reator do tipo ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance-CVD*). Estes filmes serão utilizados como membranas e pontes suspensas em sistemas de micromáquinas, máscaras em corrosões químicas, proteção de circuitos CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*), camadas sacrificiais e guias de onda. Na caracterização dos filmes serão utilizadas as técnicas de

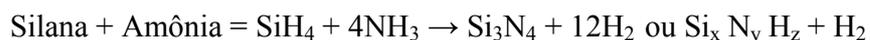
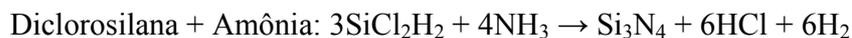
elipsometria, espectrometria de absorção do infra-vermelho (FTIR- *Fourier Transformed Infra-Red*), microscopia óptica e microscopia eletrônica por varredura (SEM- *Scanning Electron Microscopy*). Na análise do plasma será utilizado a técnica de espectroscopia por emissão óptica (OES- *Optical Emission Spectroscopy*).

### 1.3- OS FILMES DE NITRETO, ÓXIDO E OXINITRETO DE SILÍCIO

#### 1.3.1- NITRETO DE SILÍCIO ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ )

O nitreto de silício ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) é geralmente usado na fabricação de microcircuitos e de microsensores. Este material passiva circuitos eletrônicos CMOS, pois funciona como barreira de difusão de íons móveis, particularmente de  $\text{Na}^+$  (íons de sódio). Possui alta seletividade (maior que 2) em relação ao Si e ao  $\text{SiO}_x$ , funcionando como camada protetora (máscara) em processos de corrosão úmida. Nos processos de oxidação local (LOCOS), barra a oxidação do Si sobre regiões ativas durante a fabricação dos dispositivos MOS (*Metal Oxide Semiconductor*), pois é um material que não oxida. Outras aplicações do nitreto de silício são: guias de onda óptica, isolante de porta MOS, máscara em processos de implantação de íons e barreira contra a perda do arsênio de substratos de GaAs durante etapas de recozimento [4,9].

Pode-se obter filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  por técnicas de deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*), que é um processo pelo qual os gases ou vapores reagem quimicamente, levando à formação de uma camada sólida sobre o substrato. Normalmente, na formação do  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , utilizam-se as seguintes misturas gasosas com as suas respectivas reações químicas [4,10]:



Esta técnica incorpora H nos filmes depositados. Quanto maior a concentração de H, menor a densidade. Menor densidade, maior porosidade, maiores taxas de corrosão em soluções de KOH e de HF. Esta incorporação é proveniente dos gases amônia ( $\text{NH}_3$ ), silana

(SiH<sub>4</sub>) e diclorosilana (SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Para reduzir essa quantidade de hidrogênio incorporado, utiliza-se nitrogênio em substituição da amônia em processos auxiliados por plasmas de alta densidade [11]. O nitreto nestas condições é formado pela reação química abaixo [12]:



A composição do filme de nitreto pode ser controlada variando-se alguns parâmetros de deposição, tais como os fluxos de gases, pressão e temperatura. O índice de refração e a constante dielétrica dos filmes pode variar entre 1,8 e 2,5 e de 6 a 9, respectivamente, dependendo da sua composição. Obtêm-se densidades entre 2,4 e 3,2 g/cm<sup>3</sup> [4,10]. A taxa de corrosão dos filmes de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados por processo LPCVD (*Low Pressure CVD*) está entre 0,5 e 1nm/min. A taxa de corrosão para esses filmes em solução de KOH é muito baixa, menor que 0.5 nm/min [13-14].

### 1.3.2- ÓXIDO DE SILÍCIO (SiO<sub>2</sub>)

O filme de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) é o isolante mais utilizado em processos de fabricação de circuitos integrados. Este filme pode ser obtido naturalmente através da lâmina de silício em contato com o ar (onde está presente o oxigênio), resultando em um óxido nativo de aproximadamente 2 nm [10], ou por processo de oxidação térmica (processo químico de reação do silício com o oxigênio para formar o óxido de silício), ou por técnica CVD [4,10,15].

No processo de oxidação térmica, para acelerar a reação, é necessário aquecer a lâmina em temperaturas na faixa entre 800°C e 1200°C. Executa-se o aquecimento em alta temperatura, em fornos ultra-limpos, denominados fornos convencionais. O oxigênio usado na reação pode ser introduzido tanto como um gás de alta pureza (oxidação seca) quanto como vapor de água (oxidação úmida). A camada de óxido crescida por processo de oxidação térmica tem excelentes propriedades de isolamento elétrico, tais como: campos de ruptura maiores que 13 MV/cm e baixas densidades de defeitos da ordem de 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>, mas possui algumas desvantagens como:

- Alta temperatura de processo (maior que 800°C);
- Elevado tempo de processo (de pelo menos dezenas de minutos);
- Consumo do substrato (silício);
- Limitação do substrato utilizado (silício).

No processo CVD, utilizam-se composições de gases (mistura gasosa) com fontes de Si (silana (SiH<sub>4</sub>) ou diclorosilana (SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)) e de oxigênio (O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O) para a deposição de uma camada sólida de óxido de silício sobre o substrato. Esta técnica não fornece um filme de tão boa qualidade quanto aos crescidos termicamente, pois apresentam incorporação de hidrogênio devido aos gases utilizados [10] (silana (SiH<sub>4</sub>) ou diclorosilana (SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)), mas apresenta algumas vantagens como:

- Temperaturas de deposição baixas (menor que 800°C);
- Baixo tempo de processo (altas taxas de deposição maiores que 10 nm/min);
- Não há consumo do substrato;
- Pode-se utilizar qualquer material como substrato.

Os filmes de SiO<sub>2</sub>, obtidos por processo de oxidação térmica, quando submetidos à corrosão em solução tampão de HF (*buffered* HF - BHF), em temperatura ambiente, apresentam uma taxa de corrosão em torno de 100 nm/min. Quando submetidos em solução de KOH, o Si e o SiO<sub>2</sub> térmico apresentam taxa em torno de 1000 nm/min e 100 nm/min, respectivamente, com seletividade entre taxas de corrosão entre o Si e o SiO<sub>2</sub> de 10. Esta seletividade pode ser alterada pela densidade do filme de SiO<sub>2</sub>, que depende da concentração de H no filme. Quanto maior a concentração de H, menor a densidade. Esta incorporação é proveniente do ambiente de oxidação úmida ou seca. Ambiente úmido incorpora mais H no filme, tendo como fonte o vapor d'água, do que ambientes secos, que utiliza somente o gás oxigênio. Os filmes de SiO<sub>2</sub> possuem uma constante dielétrica de 3,9, sua densidade está entre 2,18 e 2,27 g/cm<sup>3</sup> e seu índice de refração em torno de 1,46 [4,10-12,15-16].

### **1.3.3- OXINITRETO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) [17-20]**

Em microeletrônica, o melhor isolante que podemos encontrar é o óxido de silício devido ao fato de ser composto natural do silício, ser um ótimo dielétrico de porta em transistores MOS, uma eficiente barreira de difusão de impurezas e apresentar ótimas características de interface o que permitiu o desenvolvimento da tecnologia planar e o rápido aumento da escala de integração.

Os filmes de oxinitreto de silício ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) são filmes que podem ser obtidos com características entre nitreto e óxido de silício, dependendo da concentração de nitrogênio e oxigênio no filme. Pode-se obter diferentes composições de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . As mesmas técnicas de obtenção do óxido e nitreto de silício são usadas para o oxinitreto. Portanto, é um material compatível com os processos de microfabricação. A variação química durante o processo de obtenção dos filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  produz mudanças em suas propriedades elétricas (constante e ruptura dielétricas), mecânicas (estresse e porosidade) e ópticas (índice de refração). Por exemplo, controlando-se a concentração de nitrogênio e oxigênio nos filmes ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ), pode-se obter um índice de refração variável, entre 1,46 ( $\text{SiO}_x$ ) e 2,0 ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ). Estas características tornam o  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  um interessante material para aplicações em membranas e pontes suspensas em sistemas de micromáquinas, fabricadas sobre substrato de Si e guias de onda [21].

## **1.4- SISTEMAS MICROELETROMECHANICIS [12,22-24]**

### **1.4.1- INTRODUÇÃO**

O crescente interesse de pesquisadores e indústrias sobre os microsistemas integrados, nesses últimos anos, tem sido justificado pelos inúmeros dispositivos e aplicações potenciais nas mais diversas áreas emergentes das telecomunicações, automobilística, médica, biomédica, entre outras. O desenvolvimento de técnicas de fabricação de microestruturas suspensas tem motivado a construção de novos sensores e atuadores miniaturizados, fabricados sobre pastilhas de circuitos integrados (CI's). O avanço nos processos de fabricação de CI's permite hoje a construção de microestruturas

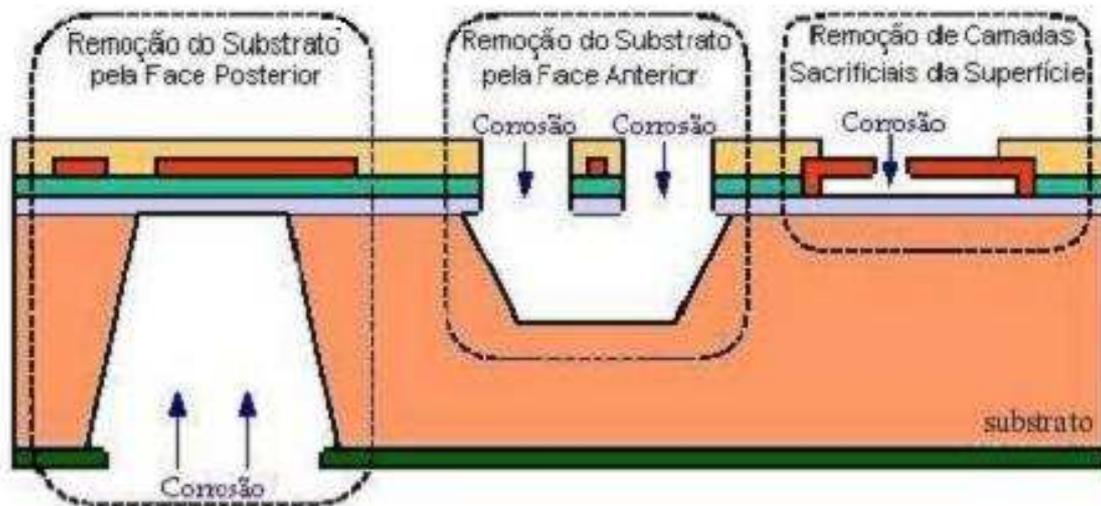
mecânicas (suspensas), móveis ou não, que podem ser exploradas como sensores e/ou atuadores em sistemas miniaturizados. Certamente inúmeras são as áreas de interesse e aplicações potenciais para estas microestruturas, então, o principal esforço mundial hoje está na miniaturização e na integração dos sensores e atuadores, uma vez que o desenvolvimento dos circuitos eletrônicos, tanto digitais quanto analógicos, apresentam-se bastante avançados.

O microsistema final pode ser implementado de forma híbrida ou monolítica. Híbrida quando este é composto por mais de um chip, geralmente quando a eletrônica é separada das estruturas microusinadas (mecânicas). Monolítica no caso da integração do sistema completo dentro de um único chip. É geralmente preferencial a implementação de forma monolítica devido à redução dos problemas de interface entre os chips (confiabilidade e desempenho) e aumento do rendimento de fabricação em grande escala de produção. Podemos definir essas microestruturas como sendo sistemas microeletromecânicos (*Micro-Electro-Mechanical Systems* – MEMS).

#### **1.4.2- PROCESSO DE FABRICAÇÃO**

Assim como ocorre nos CI's eletrônicos, o silício é o material mais usado para a construção dos microsistemas integrados principalmente pelo seu custo e pelo avanço estado de desenvolvimento das tecnologias disponíveis. O grande desafio consiste em fabricar microsensores e microatuadores sobre um substrato antes utilizado apenas para a construção de componentes eletrônicos (transistores, diodos, resistores, capacitores). Estes dispositivos têm sido construídos principalmente através do uso de microestruturas suspensas ou microusinadas. As estruturas comumente encontradas são pontes, vigas e membranas, embora outras geometrias podem também ser realizadas para as mais diversas aplicações.

Podemos dividir as técnicas de fabricação de microestruturas em dois grandes grupos: processos específicos para microsistemas e processos compatíveis com a microeletrônica. Os processos específicos para a construção de microsistemas geralmente comprometem a integração da eletrônica e, por conseqüência, apenas microssistemas híbridos podem ser realizadas.



**Figura 1.1- Formas de microusinagem para a fabricação de estruturas suspensas [24].**

As técnicas compatíveis com os processos de fabricação de circuitos integrados (microeletrônica), por sua vez, poderiam ainda ser classificadas segundo as regiões ou camadas que são removidas (corroídas) para a liberação das estruturas suspensas, conforme visto na Figura 1.1:

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

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

Microestruturas suspensas são facilmente construídas a partir da corrosão da face anterior e/ou posterior do substrato (microusinagem em volume), *front e back-side etching*,

respectivamente. As diferenças entre essas duas técnicas de microusinagem são bastante acentuadas tanto no processo de fabricação quanto no tipo de estrutura desejada. No caso da usinagem pela face anterior, a suspensão da estrutura deve-se principalmente ao processo de corrosão lateral (*underetching*). A usinagem pela face posterior do substrato, por sua vez, é bastante utilizada para a realização de membranas. O objetivo principal é a realização de uma corrosão profunda e praticamente sem corrosão lateral significativa. A usinagem de superfície refere-se exatamente aos processos de construção de microestruturas suspensas a partir da remoção ou corrosão de camadas presentes na superfície do substrato.

As soluções químicas utilizadas na corrosão do substrato podem ser tanto úmidas (líquidas) quanto secas (gases, plasma). As soluções úmidas têm sido preferidas por sua simplicidade e facilidade de aplicação. Características importantes da corrosão úmida são a sua anisotropia, quanto às direções de ataque do material são preferenciais segundo a disposição de seus planos cristalográficos, e a seletividade do ataque entre diferentes materiais.

Os três tipos de técnicas apresentadas (*back-side bulk micromachining*, *front-side bulk micromachining* e *surface micromachining*), que são compatíveis com os processos de fabricação de circuitos integrados foram utilizados neste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO A PARTIR DA FASE VAPOR (CVD)

#### 2.1- PROCESSO DE DEPOSIÇÃO CVD

A deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) é um processo pelo qual os gases ou vapores reagem quimicamente, levando à formação de um sólido sobre o substrato. Nesta técnica, o substrato, onde será depositado o filme, é colocado no interior de uma câmara ou de um tubo, onde os gases precursores são injetados.

##### 2.1.1- ASPECTOS BÁSICOS DO PROCESSO CVD [4,10,15-16]

O processo básico de deposição de filmes por CVD consiste em algumas etapas (Figura 2.1) que estão listadas a seguir [4,10,15-16]:

- 1 - introdução na câmara de gases reagentes e diluentes a uma determinada composição e fluxo;
- 2 - transporte de espécies reativas até o substrato;
- 3 - adsorção de espécies reativas na superfície do substrato;
- 4 - migração de espécies na superfície e reações químicas de formação do filme;
- 5 - dessorção de subprodutos da reação;
- 6 - transporte dos subprodutos da reação para a região de fluxo principal;
- 7 - remoção dos subprodutos gasosos da reação e gases, não consumidos no processo, da câmara de reação.

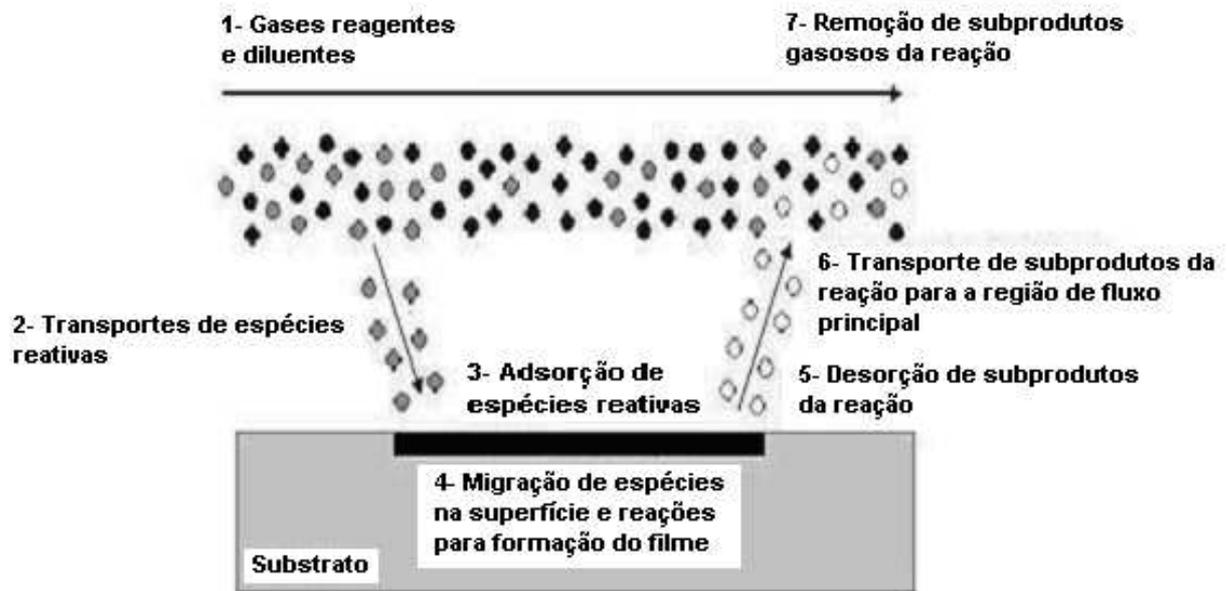


Figura 2.1- Etapas envolvidas no processo CVD [15].

Normalmente, a técnica CVD apresenta taxa de deposição maior que 10 nm/min, e relativa simplicidade na operação do equipamento e facilidade em obter um melhor controle sobre os filmes depositados. Permite também trabalhar em diversas temperaturas. Pode-se também acrescentar o uso de plasma no processo CVD, para criar espécies reativas através do plasma, podendo assim obter melhores resultados nas deposições [4,10,15-16].

### 2.1.2- TÉCNICAS DO PROCESSO CVD [16,25-27]

A utilização deste processo é bastante diversificado e diferente tipos de reatores CVD são conhecidos atualmente. Podemos citar entre eles:

- Sistema **APCVD** (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) [16]. Estes reatores foram os primeiros a serem utilizados pela indústria de microeletrônica. Sua estrutura é simples e permite deposições com altas taxas (maiores que 100 nm/min), no entanto, é susceptível a reações em fase gasosa, necessita de alto fluxo de gases e não apresenta uma boa cobertura de degrau. Usados na deposição de muitos filmes

especialmente silício epitaxial e dióxido de silício, este tipo de reator necessita de limpeza constante devido à deposição nas paredes da câmara.

- No sistema de **LPCVD** (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) [27], que é um reator do tipo forno convencional aquecido por resistência elétrica, a deposição dos filmes sólidos é executada através da energia térmica fornecida pela resistência aos reagentes gasosos em temperaturas de aproximadamente 800°C e em baixa pressão (0,25 a 2,0 Torr). Neste tipo de reator toda a câmara de processo é aquecida. Estes reatores apresentam melhores resultados que os reatores APCVD em termos de uniformidade do filme depositado, cobertura de degrau e contaminação por partículas. As maiores desvantagens desses sistemas são a baixa taxa de deposição (10-50nm/min) e a alta temperatura utilizada (800°C).
- No sistema **RTCVD** (*Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*), substratos individuais colocados em uma câmara de processo são expostos a uma fonte radiante, como lâmpadas halógenas, e rapidamente aquecidos em altas temperaturas (maiores que 800°C). A deposição é executada através da reação dos gases reagentes na superfície do substrato aquecido [28].
- No sistema **PCVD** (*Photo CVD*), a deposição é executada pela exposição do substrato a fótons provenientes de LASER ou fonte de ultra-violeta (UV), que auxiliam na reação dos gases reagentes [29].
- No sistema **PECVD** (*Plasma Enhanced CVD*) emprega-se a tecnologia CVD auxiliada por plasma (gás parcialmente ionizado (veja Anexo A)), que facilita a reação dos gases reagentes na região do substrato e é executada em temperaturas mais baixas (menores que 500°C) que as exigidas por CVD térmico e RTCVD. Por exemplo, quando se está utilizando o alumínio como nível de metal, com ponto de fusão de 660° C, usualmente, a deposição de dielétricos intermetálicos deve ser executada entre 200 e 350°C, para evitar a perda do Al. No reator PECVD, o substrato fica imerso no plasma, pois se efetua a descarga elétrica na região de deposição, ionizando-se todos os gases que participam do

processo. Portanto, o substrato fica exposto à radiação produzida pelo plasma [29-30]. Geralmente, os filmes obtidos não são estequiométricos e os subprodutos da reação, especialmente, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, podem incorporar no filme. As frequências de RF utilizadas variam entre 450 kHz e 13,56 MHz, e as pressões neste sistema são entre 50 mtorr e 5 torr [16].

- No sistema **RPECVD** (*Remote Plasma Enhanced CVD*) emprega-se a tecnologia CVD com plasma remoto, em que a deposição também é auxiliada por plasma, mas, neste caso, efetua-se a descarga elétrica em região afastada da região do substrato (plasma remoto). Ionizam-se somente parte dos reagentes, que são misturados com outros gases do processo e transportados para a região de deposição [29-30].

Os reatores, PECVD e RPECVD, empregam a tecnologia plasma-CVD. Na tecnologia plasma-CVD, o sistema RPECVD apresenta as seguintes vantagens sobre o PECVD:

- A grande vantagem do sistema RPECVD é que os substratos não ficam expostos diretamente à radiação do plasma e, portanto, não são bombardeados pelos íons de alta energia, o que ocorre nos sistemas PECVD. O bombardeamento iônico pode gerar cargas de interface nos filmes isolantes e danificar a superfície do substrato semiconductor, degradando as características dos dispositivos [29-30].

- A ionização, em região afastada do substrato, é executada em um ou mais gases do processo, sendo independente dos demais, o que tem permitido uma taxa maior de deposição e uma redução na temperatura e/ou tempo de processamento em relação aos processos executados em reatores PECVD e em fornos térmicos convencionais de oxidação e nitretação [29-30].

- A composição dos filmes isolantes de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados por RPECVD é semelhante à obtida por filmes crescidos termicamente em fornos convencionais. Os filmes obtidos por PECVD apresentam composição diferente dos filmes formados termicamente,

pois, neste processo, ocorre incorporação de subprodutos da reação como o hidrogênio, que torna o filme poroso, de baixa densidade e com baixas qualidades dielétricas [30].

Portanto, a técnica RPCVD tem demonstrado ser mais eficiente do que a técnica PECVD, suprindo as deficiências na qualidade do filme obtido por plasma direto [30]. As principais vantagens do processo LPCVD térmico são: temperaturas de processamento baixas (menores que 800°C) e excelente uniformidade dos filmes (maior que 90%) [27].

### **2.1.3- TÉCNICAS DO PROCESSO CVD AUXILIADAS POR PLASMA [12,16]**

Basicamente, existem dois tipos de sistemas CVD auxiliados por plasma: o direto e o remoto. No sistema de plasma direto, a descarga é estabelecida na região de deposição. Neste caso, todos os gases participando do processo são ionizados. No sistema de plasma remoto, essa descarga não ocorre na região de deposição, mas sim em uma região afastada. Nos processos remotos, nem todos os gases reagentes são necessariamente excitados pelo plasma [12,16]. Como nesta técnica o plasma é formado fora da região de deposição, os danos provocados no substrato pelo bombardeamento iônico são bastante reduzidos. É muito importante verificar também em sistemas de plasma remoto a distância entre a região de geração do plasma e a de processo. À medida que esta distância aumenta, radicais ativos que estão presentes na região de deposição diminuem, pois o processo de recombinação entre as espécies ativas tem maior tempo para ocorrer. Este processo de recombinação depende da pressão utilizada no sistema. Quanto maior a pressão, maior a probabilidade de colisões entre radicais aumentando a taxa de recombinação na fase gasosa [12,16].

### **2.1.4- ECR-CVD (*ELECTRON CYCLOTRON RESONANCE-CVD*) [6,12,25,31-37]**

Um importante desenvolvimento em processamentos por plasma de alta densidade e de baixa pressão é a descarga de ressonância ciclôtrônica de elétrons (ECR – *Electron Cyclotron Resonance*). Este tipo de plasma é produzido através de uma excitação por microondas (2,54 GHz) gerada por um magnetron e injetada na câmara do ECR através de um guia de onda (ver Figura 2.2), e um campo magnético aplicado através de bobinas

magnéticas (875 Gauss). Os elétrons do plasma giram em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais e com frequência que depende da velocidade do campo. Em condições de ressonância entre a frequência de giro e a frequência de microondas incidente, os elétrons absorvem energia criando um plasma de alta densidade. Fora da zona de campo magnético uniforme, a interação da microonda com o plasma é relativamente fraca. Os elétrons produzidos na zona de plasma denso se difundem ao longo das linhas de campo magnético (indo para a área inferior onde se localiza a câmara de processo) mais rápido que os íons, criando um campo elétrico que promove a extração destes. A condição de ressonância resulta em um plasma intenso, de alta densidade que pode ser mantido em baixa pressão geralmente entre  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$  Torr).

O sistema ECR com plasma remoto, reduz o bombardeamento da amostra por íons com alta energia (os íons são extraídos da região de plasma por um campo levemente divergente e difundem até a amostra), minimizando a quantidade de defeitos produzidos nas superfícies do substrato semicondutor por radiação, produz alta densidade de espécies reativas, permite taxas de deposição maiores que 10 nm/min e possibilita a deposição de filmes até em temperatura ambiente. Além disso, se o sistema ECR estiver equipado com uma fonte de RF (frequência de 13,56 MHz) acoplada ao porta-amostra, onde se localiza o substrato, pode-se controlar a energia de bombardeamento da amostra por íons provenientes da região do plasma. A potência de RF é diretamente proporcional ao bombardeamento iônico.

O equipamento ECR permite combinar processos de deposição ou corrosão, e permite também operar com pressões mais baixas do que as utilizadas em processos de plasma convencionais. Os parâmetros de processo que influenciam nas propriedades físicas e na composição química dos filmes são os gases reagentes, a temperatura do substrato, a pressão e os fluxos dos gases, as potências de microondas e de RF, o tempo de deposição e outros fatores, como a limpeza das paredes da câmara, que podem gerar impurezas que se incorporam na estrutura do filme, degradando a sua qualidade. Normalmente, antes das deposições, executam-se etapas seqüenciais de limpeza *in-situ* com plasmas de gases reativos, como o SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> e o H<sub>2</sub>, que remove as camadas depositadas nas paredes das câmaras, e de argônio que remove o resíduo.

## SISTEMA ECR

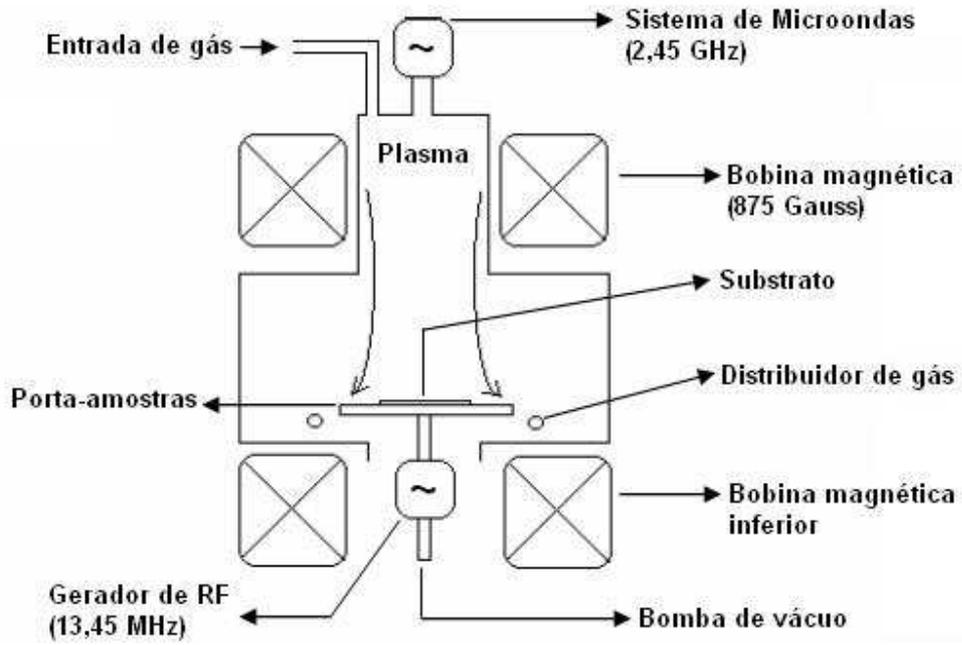


Figura 2.2- Diagrama esquemático do sistema ECR.

## CAPÍTULO 3

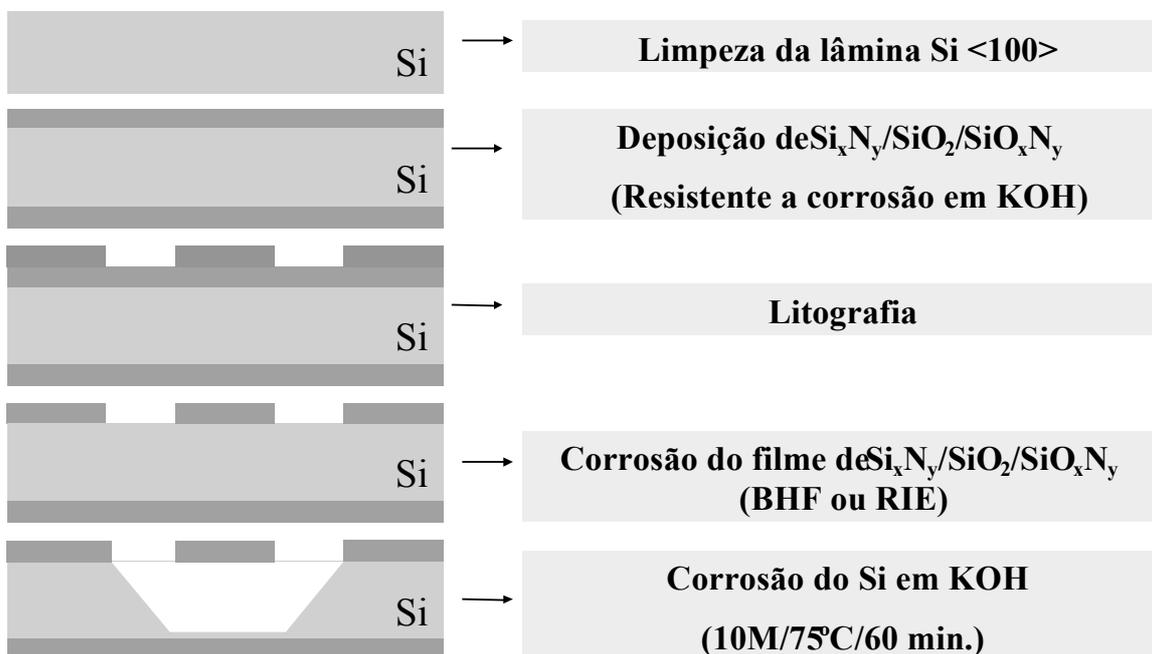
### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 – INTRODUÇÃO

Filmes finos de nitreto, oxinitreto e óxido de silício (com espessuras maiores que 30 nm) foram depositadas sobre substratos de Si pela ionização dos gases Ar+SiH<sub>4</sub> +N<sub>2</sub> e/ou O<sub>2</sub>. Utilizou-se o sistema ECR com plasma remoto e com gerador de RF acoplado ao porta-amostra, modelo SLR-770 da Plasma Therm. Este sistema ECR pertence ao Grupo de Pesquisa formado por três Departamentos da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP): •Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF) da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC); •Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW); •Centro de Componentes Semicondutores (CCS). O seu desenho esquemático está apresentado na Figura 2.2. Os gases foram ionizados por fonte ECR de microondas de 2.45 GHz com potência de 1000 W, por tempos entre 10 e 30 minutos, com ambiente de processo em pressões de 5, 10, 15, 20, 30 e 40 mTorr, e com os substratos mantidos em temperatura de 20°C pelo sistema de refrigeração do porta-amostra da câmara do ECR. A este porta-amostra foram aplicadas potências de 0, 1, 3, 5 e 10 W de RF (13.56 MHz) para controle do bombardeamento de íons sobre o substrato. Os fluxos de gases forma variados conforme o filme depositado. Todos estes parâmetros foram sistematicamente variados (vide Tabela 2.0), os filmes foram caracterizados por elipsometria (Anexo B), FTIR (Anexo C), perfilometria (Anexo D), microscopia óptica (Anexo E), e SEM (Anexo F), e os plasmas foram estudados por OES (Anexo G). Com estas amostras, será possível obter resultados dos efeitos da pressão de processo, do fluxo de gases e da potência de RF aplicada ao substrato sobre a deposição dos isolantes.

Para a formação das membranas com os filmes de nitreto, oxinitreto e óxido de silício, utilizou-se à técnica de microfabricação, denominada *front-side bulk micromachining*, que é a corrosão do substrato de Si através da face superior da lâmina. Na Figura 3.1, apresenta-se as etapas de processo para fabricação das membranas e pontes

suspensas. As etapas basicamente são: limpeza RCA [4], deposição ECR-CVD dos filmes nas faces, superior e inferior dos substratos, litografia na parte superior para definição das estruturas suspensas, corrosão do filme ou por solução tampão de HF (*buffered HF*) ou por corrosão seca por plasma RIE (*Reactive Ion Etching*), remoção do fotorresiste através da limpeza orgânica, e corrosão úmida do Si em solução de KOH, para isto, o filme usado como camada protetora da superfície do Si deve ser resistente a esta solução. Cada uma destas etapas de processo será descrita neste capítulo.



**Figura 3.1- Etapas de processo para a fabricação das estruturas suspensas.**

### 3.2- LIMPEZA DE LÂMINAS

Antes de iniciar qualquer tipo de deposição nas lâminas de silício, a limpeza é fundamental no processo de microfabricação. Para termos uma limpeza eficaz e com a menor quantidade de impurezas possível, utilizamos a limpeza como mostrado a seguir.

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (solução “piranha”) numa proporção 4:1, é utilizada para remover principalmente quantidade de gordura presentes na superfície das lâminas de silício;
- $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  numa proporção de 1:10, é utilizada para remover o óxido da lâmina;

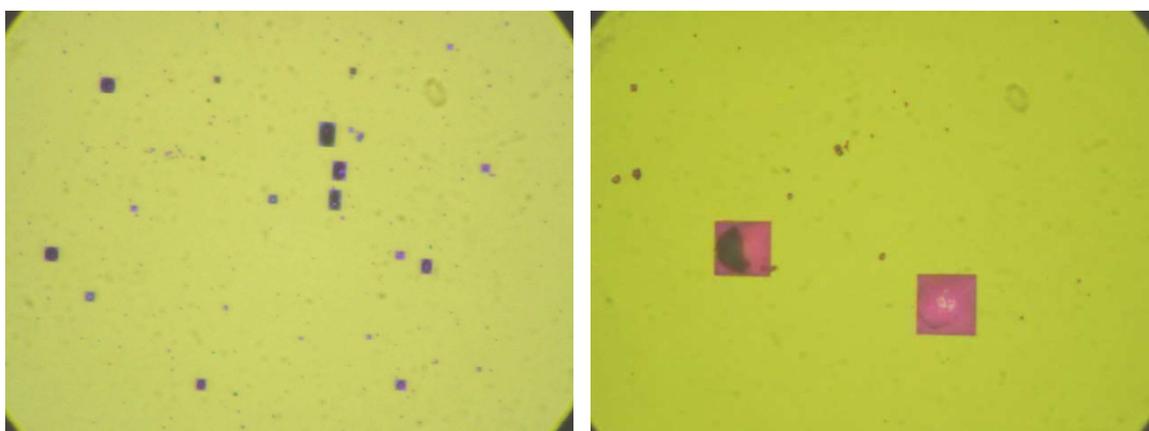
- $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  numa proporção de 1:1:5, nesta etapa removemos compostos orgânicos e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd);
- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  numa proporção de 1:1:5, nesta etapa retira íons alcalinos e hidróxilos de  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+3}$ .

Os reagentes empregados neste processo de limpeza devem ser de alto grau de pureza (grau CMOS), as soluções devem ser colocadas em béqueres limpos e aquecidos a  $80^\circ\text{C}$  em uma placa quente (barquetas e pinças que serão utilizadas também devem estar limpas). As lâminas devem ser mergulhadas por 10 minutos em cada solução exceto na segunda etapa ( $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} / 1:10 / 30$  segundos) e antes de passar de uma solução para outra, a lâmina deve ser lavada em água D.I. (deionizada) corrente por 3 minutos e depois deixar as lâminas por mais 3 minutos dentro do béquer com água. Ao fim da limpeza as lâminas devem ser secas com nitrogênio e guardadas em recipiente limpo e apropriado para o transporte.

### 3.3- OBTENÇÃO DOS FILMES

Para todas as deposições foram utilizadas lâminas de silício, com 4" de diâmetro, do tipo n, com orientação  $\langle 100 \rangle$ . Estas lâminas foram clivadas em quatro quartos. Antes das deposição foram executadas as etapas de limpeza das mesmas. É importante lembrar que antes de iniciar o processo de deposição dos filmes é executado o processo de limpeza padrão nas lâminas e logo após, as amostras são encaminhadas para a deposição, para reduzir a incorporação de contaminantes e partículas provenientes da sala (sem classificação), onde está instalado o sistema ECR-CVD, sobre as superfícies do substratos, onde serão depositados os filmes. Estas partículas superficiais podem causar defeitos nos filmes, tais como falta de aderência e pequenos buracos (*pin holes*). Quando inserimos as estruturas filme/Si na solução de KOH para corrosão, esses buracos, normalmente com formato circular, são revelados, como mostra a Figura 3.8, tornando-se quadrados. Tempos maiores de corrosão ampliam o tamanho destes quadrados. Estes tipos de estruturas defeituosas não servem para fabricar pontes e membranas suspensas, pois os buracos são vias diretas para a corrosão do Si e do filme em região não desejadas.

Danificam todas as estruturas gravadas e não suportam mais que 10 minutos em soluções de KOH. Por causa destes particulados foram perdidas as duas primeiras rodadas para obtenção de estruturas suspensas com  $\text{Si}_x\text{N}_y$  sobre Si. Tomando-se precauções como: retirada das lâminas, após limpeza na capela química (com classe 100), em caixa de transporte limpa (amostras colocadas dentro de placas de *petri*, que por sua vez, são colocadas dentro de caixa de sala limpa), seguido do carregamento quase imediato na anti-câmara do sistema ECR, onde a caixa limpa contendo as lâminas eram abertas. A redução destes defeitos foi drástica, com difícil detecção em análise de microscopia óptica. As análises SEM das estruturas suspensas, que serão mostradas posteriormente, podem confirmar esta redução de defeitos.



**Figura 3.2- Filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  contendo *pin holes*.**

Todos os filmes ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$  e  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) foram obtidos pela técnica ECR-CVD. Na deposição dos filmes por ECR-CVD, a ionização, em região afastada do substrato (câmara de plasma remoto), é executada em gases de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e/ou oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e de argônio (Ar) (dependendo do filme a ser depositado), sendo independente da silana ( $\text{SiH}_4$ ), que é adicionada à mistura próxima do substrato (câmara de processo). Os gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{SiH}_4$  são fontes de nitrogênio, oxigênio e silício, respectivamente. O gás silana ( $\text{SiH}_4$  - 2%) utilizado nos processos de deposição está diluído em gás argônio (Ar - 98%) e todos os processos foram executados em uma temperatura do porta-amostra de  $20^\circ\text{C}$ .

### 3.3.1- NITRETO DE SILÍCIO ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ )

As deposições de nitreto de silício por processo ECR-CVD foi dividida em duas etapas:

1ª etapa: Deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  variando o fluxo de  $\text{N}_2$ ;

2ª etapa: Deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  variando a potência de RF.

Para de deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  foi utilizado os seguintes parâmetros de processo mostrados na Tabela 3.1:

**Tabela 3.1- Parâmetros de deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  variando o fluxo de  $\text{N}_2$  e a potência de RF.**

Parâmetros de processo		1ª etapa	2ª etapa
Parâmetros de processo variáveis	Fluxos de $\text{N}_2$ (sccm)	2,5/5/10/20	5
	Potência de RF (W) (Freq. 13,56 MHz)	5	0/1/3/5/10
Parâmetros de processo fixos	Fluxo de $\text{SiH}_4$ (sccm) (diluído em 98% de Ar)	200	200
	Fluxo de Ar (sccm)	20	20
	Potência de microondas (W) (Freq. 2,45 GHz)	1000	1000
	Pressão (mTorr)	5	5
	Temperatura do substrato (°C)	20	20
	Tempo de deposição (min.)	30	30

### 3.3.2- ÓXIDO DE Si (SiO<sub>x</sub>)

As deposições de óxido de silício por processo ECR-CVD foi dividida em duas etapas:

1ª etapa: Deposição de SiO<sub>x</sub> variando o fluxo de O<sub>2</sub>;

2ª etapa: Deposição de SiO<sub>x</sub> variando a pressão.

Para a deposição de SiO<sub>x</sub> foi utilizado os seguintes parâmetros de processo mostrados na Tabela 3.2:

**Tabela 3.2- Parâmetros de deposição de SiO<sub>x</sub> variando o fluxo de O<sub>2</sub> e a pressão.**

Parâmetros de processo		1ª etapa	2ª etapa
Parâmetros de processo variáveis	Fluxos de O <sub>2</sub> (sccm)	10/20/30/40	40
	Pressão (mTorr)	20	5/7,5/10/15/20/30
Parâmetros de processo fixos	Fluxo de SiH <sub>4</sub> (sccm) (diluído em 98% de Ar)	200	200
	Fluxo de Ar (sccm)	20	20
	Potência de microondas (W) (Freq. 2,45 GHz)	1000	1000
	Potência de RF (W) (Freq. 13,56 MHz)	3	3
	Temperatura do substrato (°C)	20	20
	Tempo de deposição (min.)	20	20

### 3.3.3- OXINITRETO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ )

As deposições de oxinitreto de silício por processo ECR-CVD foi executada em uma única etapa, variando-se os fluxos de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , mantendo-se fixo em 40 sccm o fluxo total de  $\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2$ .

Para deposição de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  foi utilizado os seguintes parâmetros de processo mostrados na Tabela 3.3:

**Tabela 3.3- Parâmetros de deposição de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  variando os fluxos de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ .**

Parâmetros de processo		Fluxo de $\text{O}_2$ e $\text{N}_2$
Parâmetros de processo variáveis	Fluxos de $\text{O}_2$ (sccm)	0/7/10/13/17/20
	Fluxos de $\text{N}_2$ (sccm)	20/13/10/7/3/0
Parâmetros de processo fixos	Fluxo de $\text{SiH}_4$ (sccm) (diluído em 98% de Ar)	200
	Fluxo de Ar (sccm)	20
	Potência de microondas (W) (Freq. 2,45 GHz)	1000
	Potência de RF (W) (Freq. 13,56 MHz)	5
	Temperatura do substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	20
	Pressão (mTorr)	5
	Tempo de deposição (min.)	30

### 3.4- APLICAÇÃO DE FOTORRESISTE

Antes de realizar a abertura de vias em BHF, foi realizado o processo de litografia (Anexo H). Em todas as amostras foram aplicados fotorresistes. Este processo de aplicação de fotorresiste deve ser executado em ambiente controlado (entre 40% e 50% de umidade), para que o fotorresiste mantenha suas propriedades e para que tenha uma melhor aderência ao substrato de silício.

Antes da aplicação do fotorresiste as lâminas foram tratadas termicamente em estufa (100°C / 15 min.) para que seja retirada toda a umidade da superfície da lâmina. As lâminas retiradas da estufa são resfriadas a temperatura ambiente, para só depois, serem colocadas no *spinner*.

Como será visto nos resultados, a taxa de corrosão de alguns filmes de nitreto de silício em BHF é muito baixa, menor que 50 nm/min, o que dificulta a abertura de vias. Nestes casos, utilizou-se a corrosão seca por plasma RIE destes nitretos, que apresentaram alta taxa de corrosão seca maior que 100 nm/min. Em processos de corrosão por RIE o fotorresiste a ser utilizado é o AZ 5214E, por ser um polímero apropriado a esse processo de corrosão [37]. Nos outros filmes (óxido de silício e oxinitretos de silício) o fotorresiste depositado é o AZ 1350J, que é resistente à solução BHF por um tempo de até 20 minutos.

A aplicação do fotorresiste foi processada por um *spinner* e o processo de *pré bake* foi executado em todas as amostras com as seguintes características da Tabela 3.4.

**Tabela 3.4- Parâmetros para aplicação de fotorresiste AZ 1350J e AZ 5214E.**

FOTORRESISTE			
AZ 1350J		AZ 5214E	
<b>Velocidade (rpm)</b>	7000	<b>Velocidade (rpm)</b>	4000
<b>Tempo (s)</b>	40	<b>Tempo (s)</b>	40
<b>Umidade/Sala</b>	Entre 40 e 50%	<b>Umidade</b>	Entre 40 e 50%
<b>Pré bake</b>	Estufa / 92°C / 30 min.	<b>Pré bake</b>	Placa quente/118°C/ 2 min.

### 3.5- PROCESSO DE FOTOGRAVAÇÃO

No processo de fotogração, logo após a aplicação do fotorresiste, foi utilizada uma fotoalinhadora Carl Suss MBJ3 do próprio CCS, em sala limpa de classe 1000, com umidade controlada de 55% e com luz amarela. Nesta etapa do processo as vias são abertas no fotorresiste. A máscara utilizada neste trabalho foi construída, através de um processo de fabricação óptico, utilizando equipamentos disponíveis no CCS/UNICAMP [12]. O layout principal da máscara utilizada é mostrado na Figura 3.2, e possui dimensões totais de 3600 x 3600  $\mu\text{m}^2$ .

Foram projetadas estruturas de diferentes geometrias, para se analisar os efeitos da corrosão anisotrópica em solução de KOH para as várias direções cristalográficas. Neste trabalho, utilizamos dois tipos destas estruturas: i) as estruturas vistas na parte superior a esquerda da máscara (Figura 3.3), que são pontes, que ficarão totalmente suspensas, inclinadas de 45°, pois a taxa de corrosão para ângulos próximos de 45° é relativamente grande (maior que 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ ) [12]; ii) na parte inferior direita da máscara (Figura 3.3), localizam-se as membranas que ficarão totalmente suspensas, devido ao posicionamento dos braços de sustentação [4,12]. As dimensões destas duas estruturas (pontes e membranas, respectivamente), que estão contidas na máscara, são apresentadas na Figura 3.4.

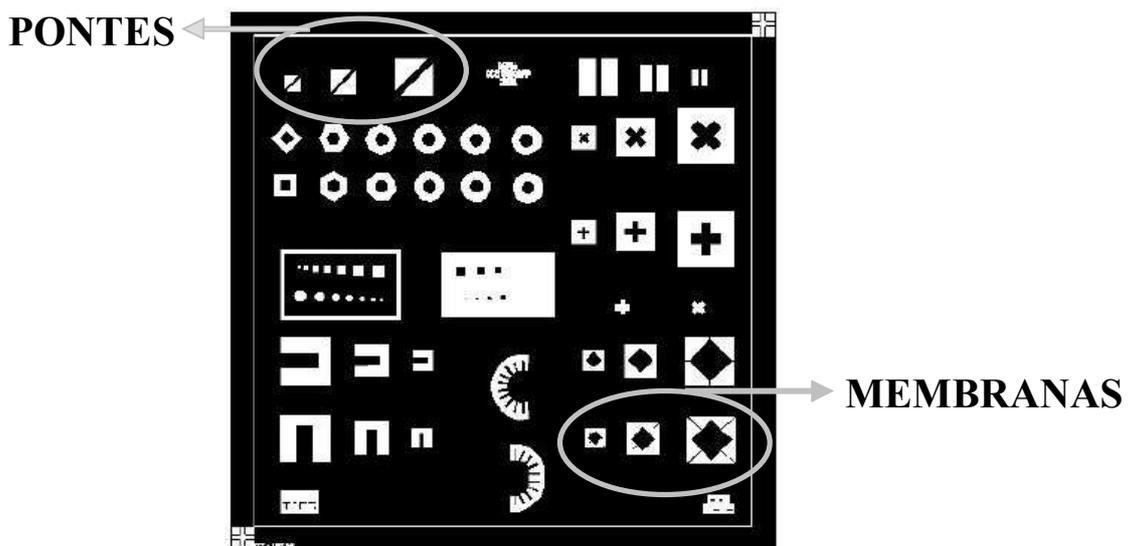


Figura 3.3- Layout da estrutura principal [12].

Podemos observar na Figura 3.3 que existe basicamente três tamanhos diferentes de estruturas para as pontes e membranas. Para as pontes, temos as dimensões de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  e  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ . Para as membranas, temos as dimensões de  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ ,  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  e  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  [12].

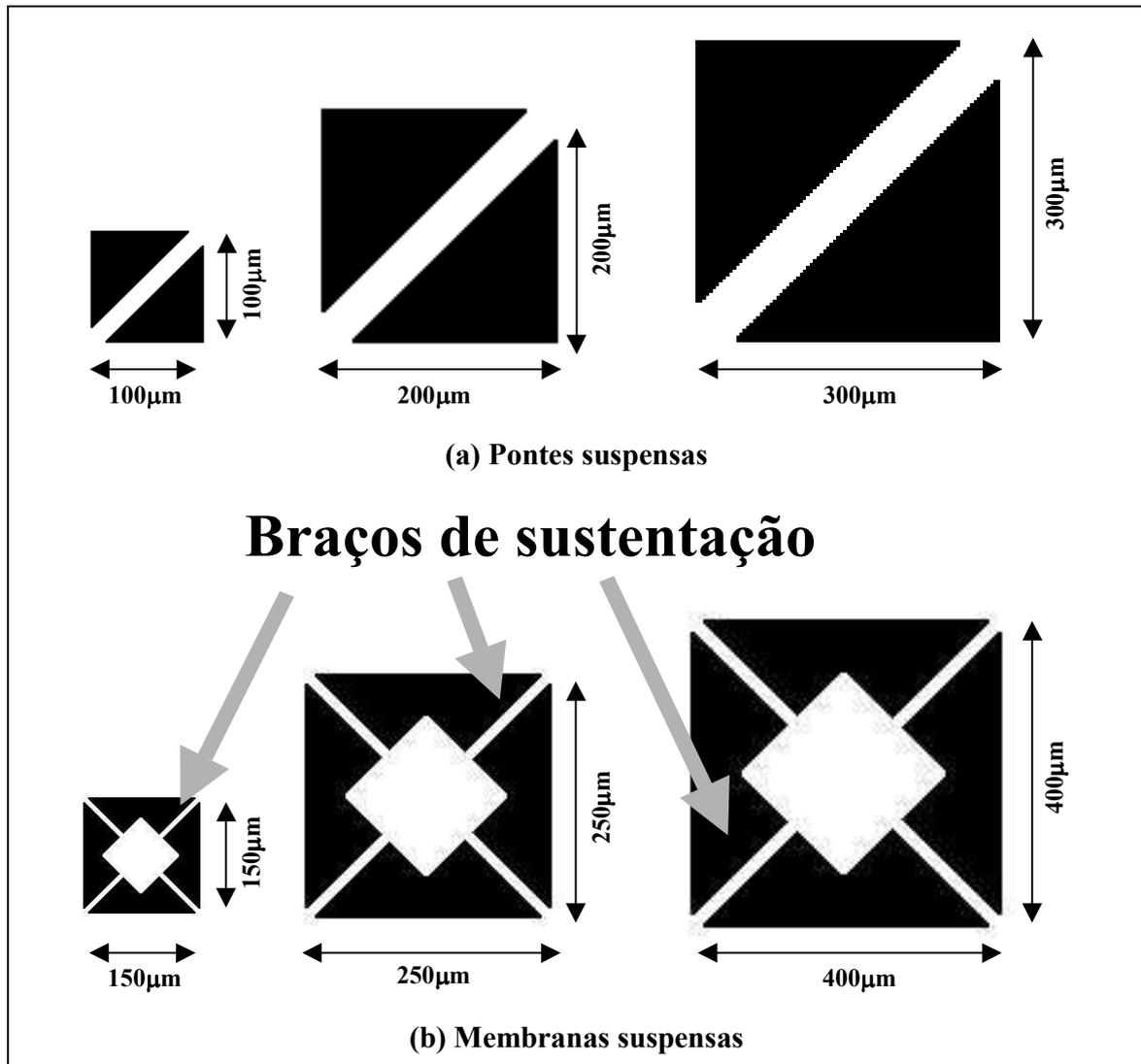


Figura 3.4- Dimensões das estruturas [12].

Nosso interesse neste trabalho não é estudar os efeitos da corrosão nas estruturas, mas sim obter estruturas (pontes e membranas) suspensas, e verificar o comportamento (resistência) dos filmes depositados sobre Si durante a corrosão em KOH.

Para os fotorresistes utilizados neste trabalho os tempos de exposição foram ajustados de acordo com a Tabela 3.5.

**Tabela 3.5- Tempos de exposição para fotogração.**

<b>FOTOALINHADORA</b>			
<b>AZ 1350J</b>		<b>AZ 5214E</b>	
<b>Tempo de exposição</b>	<b>24 segundos</b>	<b>Tempo de exposição</b>	<b>10 segundos</b>

Após a exposição à luz ultra-violeta, o próximo passo é a revelação do fotorresiste. Inicialmente a solução reveladora é preparada utilizando-se o revelador MIF-312 e água DI numa proporção de um para um. Neste processo, foram utilizados 50 ml de revelador e 50 ml de água, colocados num recipiente de plástico, onde as lâminas serão reveladas. As lâminas são colocadas na solução reveladora por um tempo de 30 segundos, são então retiradas, lavadas em água DI e secas em gás nitrogênio. Com o auxílio de um microscópio óptico, com filtro de luz verde (para não sensibilizar o fotorresiste) é verificada se a revelação foi bem sucedida, ou seja, se a fotolitografia transferiu corretamente o padrão da máscara para o fotorresiste, sem resíduos e deformações nas estruturas reveladas. Caso negativo as amostras são novamente inseridas no revelador por mais 10 segundos e uma nova análise é feita. As amostras estando totalmente reveladas são encaminhadas para o processo de *pós bake*.

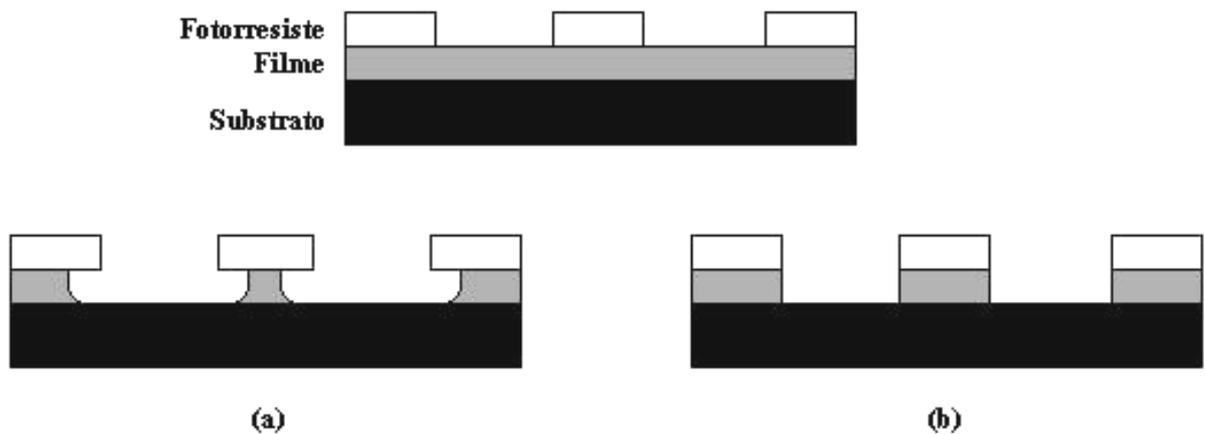
Dependendo do fotorresiste utilizado o processo de *pós bake* é executado de uma forma. Na Tabela 3.6 são mostrados os parâmetros de *pós bake* para cada tipo de fotorresiste utilizado.

**Tabela 3.6- Parâmetros de *pós bake* para fotorresiste AZ 1350J e AZ 5214E.**

<b>PROCESSO DE PÓS BAKE</b>	
<b>AZ 1350J</b>	<b>AZ 5214E</b>
Estufa / 110°C / 30 min.	Placa quente / 118°C / 1 min.

### 3.6- CORROSÕES ÚMIDA E SECA

A corrosão tem como objetivo principal a abertura de vias e definir estruturas, ou seja, após a fotogração, retirar as partes dos filmes ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) não protegidas pelo fotorresiste. O filme exposto é corroído por via úmida ou seca. Assim, o fotorresiste deve ser resistente ao processo de corrosão, que por sua vez deve apresentar alguma seletividade em relação ao substrato de silício. Dependendo da técnica de corrosão aplicada podemos obter uma corrosão do tipo isotrópica ou do tipo anisotrópica conforme mostrado na Figura 3.5.



**Figura 3.5- Tipos de corrosão (a) Corrosão Isotrópica (b) Corrosão Anisotrópica.**

Denomina-se um processo de isotrópico quando a corrosão ocorre na mesma velocidade nas direções vertical e lateral, enquanto que, em um processo anisotrópico, a corrosão vertical ocorre significativamente mais rápida que a corrosão lateral, produzindo-se um perfil vertical (Figura 3.5(b)). Os processos de corrosão úmida são tipicamente isotrópicos (Figura 3.5(a)) e de grande seletividade, que é definida como sendo a razão entre as taxas de corrosões do substrato e do filme. As exceções são as corrosões úmidas do Si em soluções de KOH ou de TMAH (*Tetramethylammonium Hydroxide*), que são anisotrópicas, respeitando as orientações cristalinas. As características da corrosão do Si em KOH serão discutidas no item 3.7.

Utiliza-se corrosão anisotrópica, quando se deseja obter estruturas pequenas (com dimensões  $\leq 3 \mu\text{m}$ ) para a fabricação de circuitos integrados. Para isso, exige-se o desenvolvimento de processos de corrosão seca por plasma para substituir os processos de corrosão úmida. O processo de corrosão seca permite produzir a transferência fiel de padrões ao filme, devido ao direcionamento (controlado pela descarga elétrica (campo elétrico), ver próximo item sobre plasma RIE) das espécies reativas em relação ao substrato. Permite obter perfis anisotrópicos e de grande seletividade de corrosão entre substrato e filme, dependendo, principalmente, da mistura gasosa, que cria ou não polímero sobre a estrutura corroída, reduzindo ou não a taxa de corrosão, respectivamente.

### 3.6.1 - CORROSÃO ÚMIDA EM SOLUÇÃO BHF

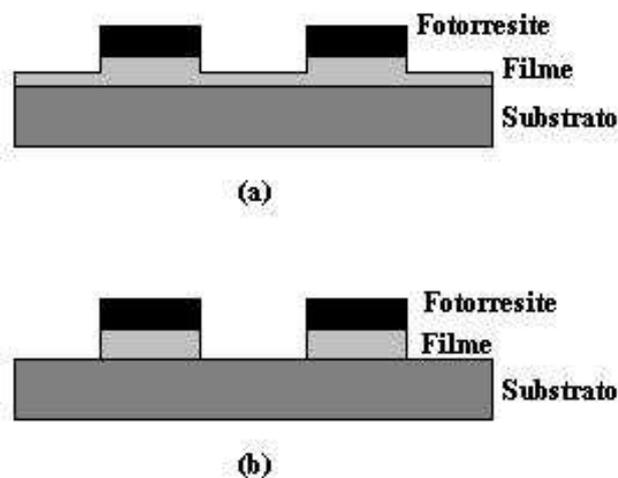
Antes de iniciar este processo as lâminas sofrem um tratamento térmico chamado de *pós bake* ou *hard bake*, que tem por finalidade retirar todo o solvente e densificar o fotorresiste, o que aumenta sua resistência à corrosão.

O BHF é colocado em um recipiente plástico e as lâminas são mergulhadas nesta solução. Este método de corrosão foi utilizado para abertura das vias, para verificar a taxa de corrosão dos filmes nesta solução e para determinar a porosidade dos filmes [8].

Para verificar a taxa de corrosão dos nossos filmes, as lâminas foram inseridas na solução BHF por um tempo pré determinado, sem que seja retirado todo o filme (Figura 3.6(a)). Após este tempo, as lâminas são retiradas e lavadas imediatamente em água DI para se retirar todo o HF restante. Depois de retirado todo o HF, o fotorresiste é retirado por limpeza orgânica, sendo as lâminas mergulhadas em etapas seqüenciais de acetona, que retira o fotorresiste, e álcool isopropílico, que retira a acetona. Cada etapa é executada durante 10 min, com a solução em 80°C. Após a etapa com o álcool, as lâminas são lavadas em água DI e secas em jato de nitrogênio. Após, são encaminhadas para a realização das medidas perfilométricas (Anexo D), em que se mede a altura da estrutura gravada no filme. Do valor da altura gravada pelo tempo pré-determinado, obtém-se a taxa de corrosão do filme em BHF. Nesta etapa de análise de taxa de corrosão, utiliza-se o fotorresiste AZ 1350J, que foi apenas gotejado sobre as amostras, formando pequenos pontos de fotorresiste sobre as amostras. Depois, as amostras são colocadas na estufa em temperatura

de 100°C por 30 minutos, para a aderência, e retirada do solvente do fotorresiste (densificação), garantindo uma maior resistência do mesmo por um longo tempo (maior que 10 minutos) imersos na solução de corrosão BHF.

Para realizar a abertura de vias, exige-se a retirada de todo o filme depositado na via (Figura 3.6(b)). Verifica-se que o filme está totalmente removido quando estas áreas nas lâminas (sem resiste de proteção), apresentarem-se totalmente secas quando retiradas da solução BHF. Como o silício sem o filme é hidrofóbico, deve parecer seco. Quando removido todo o filme, a lâmina não deve permanecer em contato com a solução, devendo ser lavada em água DI corrente e seca com nitrogênio puro. Se as lâminas não forem retiradas no tempo correto da solução de BHF, o fotorresiste poderá diluir na solução e também poderá ocorrer uma corrosão lateral do filme (entre o fotorresiste e substrato de silício), deformando (ampliando lateralmente) as estruturas gravadas nas lâminas. Posteriormente (após a abertura das vias), o fotorresiste é retirado por limpeza orgânica e as lâminas lavadas em água DI e secas em jato de nitrogênio.



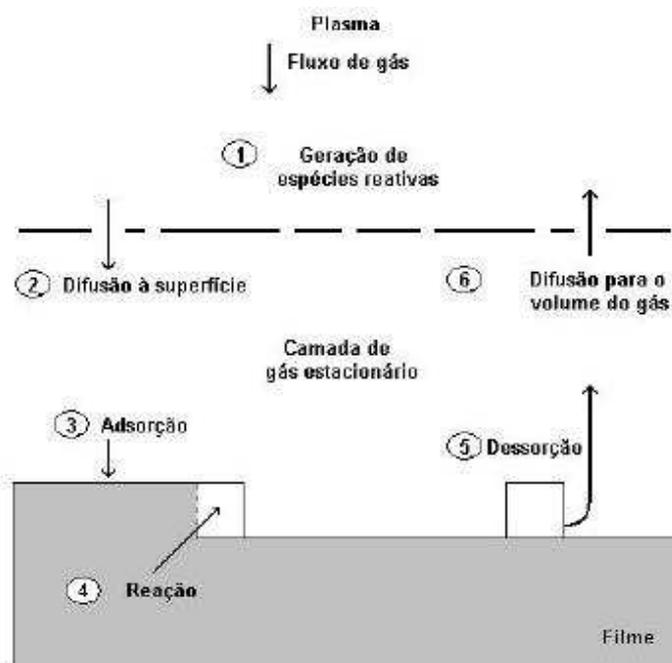
**Figura 3.6- (a) Corrosão parcial do filme (b) Corrosão total do filme.**

### **3.6.2 CORROSÃO SECA [16]**

A corrosão seca tem como vantagens: a redução da manipulação, do consumo e da remoção de resíduos da grande quantidade de ácidos e solventes utilizados na corrosão úmida. Em comparação à corrosão úmida, o processo de corrosão seca utiliza uma pequena

quantidade de produtos químicos. Basicamente, o conceito de corrosão seca é dado como sendo: uma descarga elétrica em baixa pressão que produz as espécies reativas (átomos, radicais e íons) de uma determinada mistura gasosa (contendo ou não gases inertes, usados para estabilização e aumento da dissociação dos átomos e/ou moléculas do plasma), gerando espécies que reagem quimicamente com o material a ser corroído e cujo produto da reação com o material corroído é volátil. Os processos de corrosão seca estão baseados em mecanismos químicos para a corrosão do material (Figura 3.7) e pode-se listá-los em seis etapas [10]:

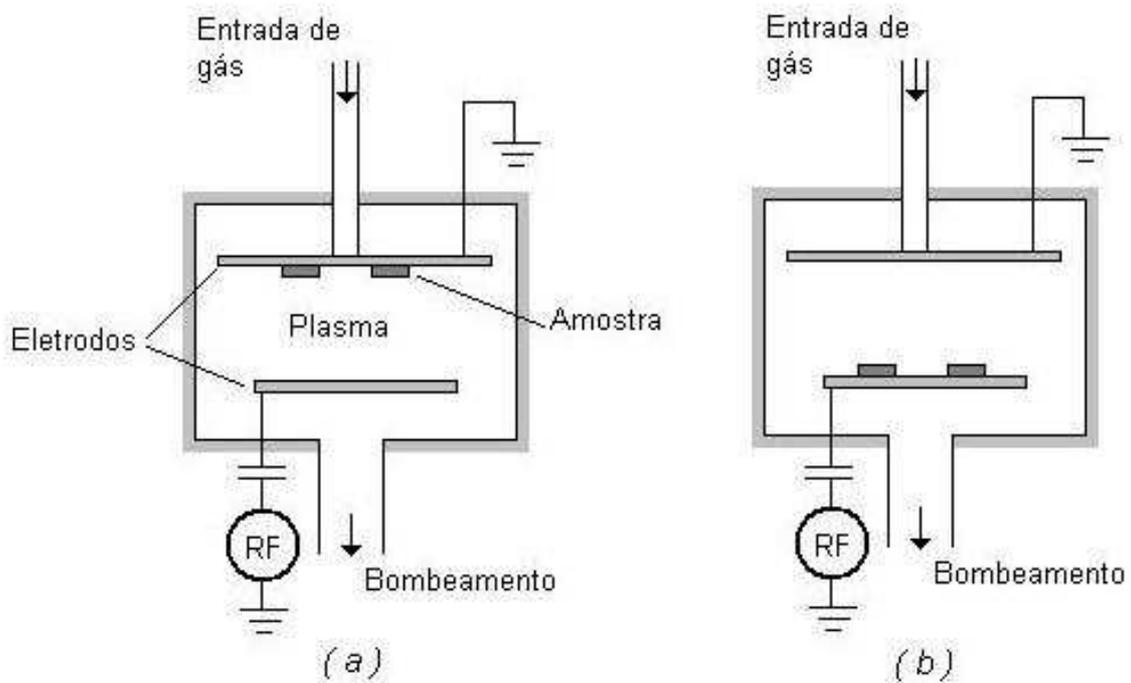
- as espécies reativas são geradas no plasma;
- estas espécies são difundidas em direção à superfície do material que está sendo corroído;
- as espécies são adsorvidas na superfície;
- acontece uma reação química, formando um produto volátil;
- o produto volátil é desorvido da superfície;
- as espécies desorvidas se difundem no volume e são retiradas pelo fluxo de gás.



**Figura 3.7- Mecanismo de corrosão seca [10].**

### 3.6.2.1- CORROSÃO POR PLASMA RIE (*REACTIVE ION ETCHING*) [10,15-16,37]

A corrosão RIE (*Reactive Ion Etching*) é uma das técnicas de corrosão seca mais utilizadas. O reator de corrosão por plasma RIE é um reator de placas paralelas (eletrodos paralelos) e podem dirigir íons energéticos em direção à superfície do material a ser corroído, fazendo com que sejam acelerados pela diferença de potencial existente entre o plasma e a superfície do eletrodo; como consequência efeitos físicos e químicos conformam a corrosão. Em um sistema de eletrodos paralelos, os eletrodos têm a forma planar-circular e podem ser do mesmo tamanho ou de tamanho diferentes. Geralmente, um dos eletrodos é conectado a uma fonte de RF (tipicamente de 13,56 MHz), e o outro eletrodo é aterrado juntamente com as paredes da câmara, formando um sistema assimétrico.



**Figura 3.8- Diagrama de um reator de placas paralelas (a) configuração corrosão por plasma (b) configuração RIE [38].**

As amostras podem ser colocadas em qualquer um dos eletrodos. Se as amostras forem colocadas no eletrodo aterrado (eletrodo maior) (ver Figura 3.8 (a)), o sistema está operando na modalidade corrosão por plasma (*plasma etching*) e se as amostras são

colocadas diretamente no eletrodo conectado à fonte de RF (eletrodo menor), o sistema está operando na modalidade corrosão iônica reativa (RIE – *Reactive Ion Etching*) (ver Figura 3.8 (b)), em que as amostras estão sujeitas a um bombardeamento de íons de alta energia, maior que no modo de corrosão por plasma, devido aos grandes potenciais negativos estabelecidos sobre o eletrodo conectado à fonte, comparado com o eletrodo aterrado (Figura 3.8). A fonte de RF utilizada faz com que os elétrons livres oscilem e colidam com as moléculas do gás, induzindo um plasma sustentável (os elétrons ganham energia suficiente durante a oscilação em um campo de RF para causar ionização).

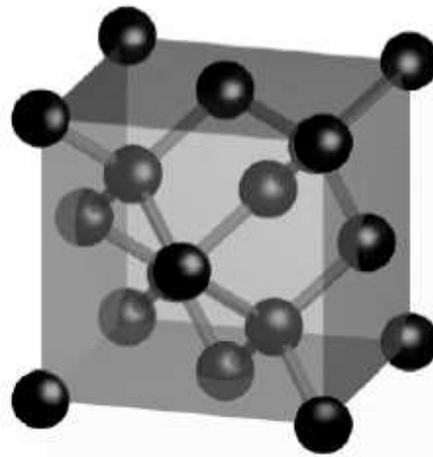
### 3.7- CORROSÃO EM SOLUÇÃO KOH

Para escolher o método de corrosão devem ser levados em consideração os seguintes requisitos [12]:

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

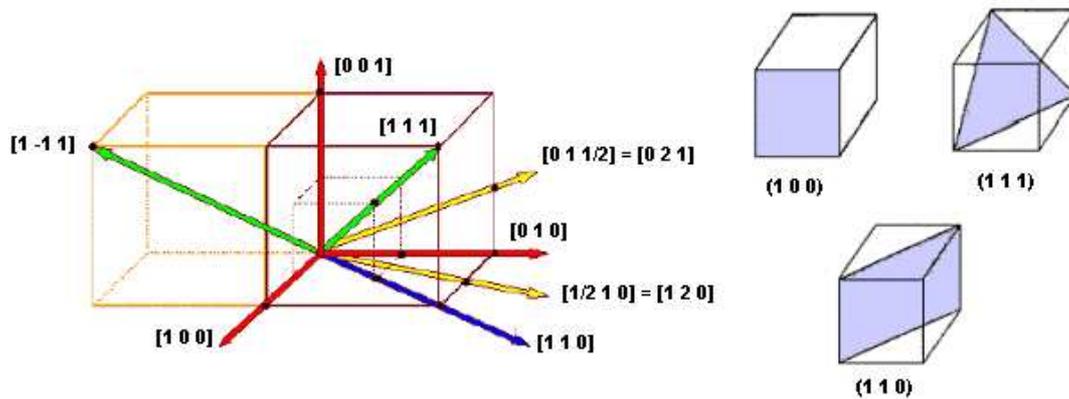
Para corrosão anisotrópica úmida do Si, a solução mais utilizada é o KOH diluído em água. Sistemas de corrosão por KOH estão sendo muito utilizados por atenderem quase todos os requisitos mencionados anteriormente. A maior desvantagem de trabalhar com a solução de KOH é a não compatibilidade com processos de fabricação de circuito integrados (CI's) com tecnologia CMOS, principalmente, devido à contaminação causada pelos íons alcalinos nos óxidos de Si usados na porta dos transistores MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*). Este problema pode ser solucionado protegendo-se a parte eletrônica com filmes de nitreto de Si, que são resistentes à solução de KOH e funcionam como uma barreira contra a difusão desses íons [12].

Para realizar a corrosão do silício em solução de KOH na fabricação de estruturas suspensas é preciso conhecer os planos e direções cristalográficas de um cristal de estrutura cúbica, como é o caso do cristal de Si (Figura 3.9).



**Figura 3.9- Estrutura cúbica de face centrada [12]**

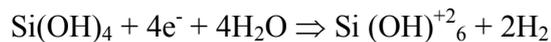
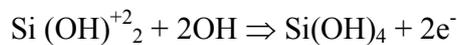
Na Figura 3.10 são ilustrados os planos e direções cristalográficas de um cristal de estrutura cúbica [12]. A esquerda da Figura 3.10 é mostrado exemplo de direções cristalográficas e a direita três imagens que mostram exemplos de planos cristalográficos.



**Figura 3.10- Direções e planos cristalográficos [12]**

Uma máscara conhecida como rosácea é utilizada para verificar a taxa de corrosão para as diversas orientações cristalográficas [12]. Os comportamentos típicos dos planos de corrosão do silício são: para os planos (111) temos as menores taxas de corrosão, para os planos (110) e (100) taxas intermediárias e para os planos (311) as maiores taxas de corrosão [12].

A corrosão do silício em KOH é dada pela reação da superfície do silício com os íons OH<sup>-</sup> (hidroxila). As etapas da corrosão do Si em KOH podem ser observadas pela seguinte reação [4,12]:



Inicialmente, deve-se preparar a solução com a concentração desejada. Utilizamos uma concentração de 10M na solução, o que permite obter uma taxa de corrosão na vertical (profundidade) da ordem de 500 nm/min e rugosidade da ordem de 180 nm na superfície do silício [12] para uma membrana de Si com espessura de 30 μm. Ou seja, este valor de rugosidade representa menos de 1 % da espessura da membrana, o que é um excelente para fabricação de sensores de pressão, usando uma membrana de Si com esta característica para ser colocado o elemento sensor. Os grãos de KOH são pesados e misturados em água DI (18MΩ) para se obter uma proporção adequada. Para isso é necessário primeiramente conhecer a quantidade de grãos a ser utilizada na sua preparação, o que é feito a partir da determinação da sua massa molar, conforme descrito abaixo [12].

a) determinação da massa molar do KOH:

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

b) determinação da quantidade de KOH:

Conhecendo-se então a massa molar do KOH (item a), podemos obter a quantidade, em gramas, de grãos de KOH que devem ser dissolvidos em um litro de água, utilizando-se as equações abaixo:

$$10 \text{ mol/l} = \frac{n_{\text{KOH}}}{1\text{l}} \Rightarrow n_{\text{KOH}} = 10 \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{MM_{\text{KOH}}} = 10 \text{ mol} = \frac{m_{\text{KOH}}}{56,1\text{g/mol}} \Rightarrow m_{\text{KOH}} = 10 \times 56,1\text{g}$$

$$m_{\text{KOH}} = 561\text{g}$$

Depois da solução preparada, as amostras foram corroídas em uma montagem experimental conforme Figura 3.11.

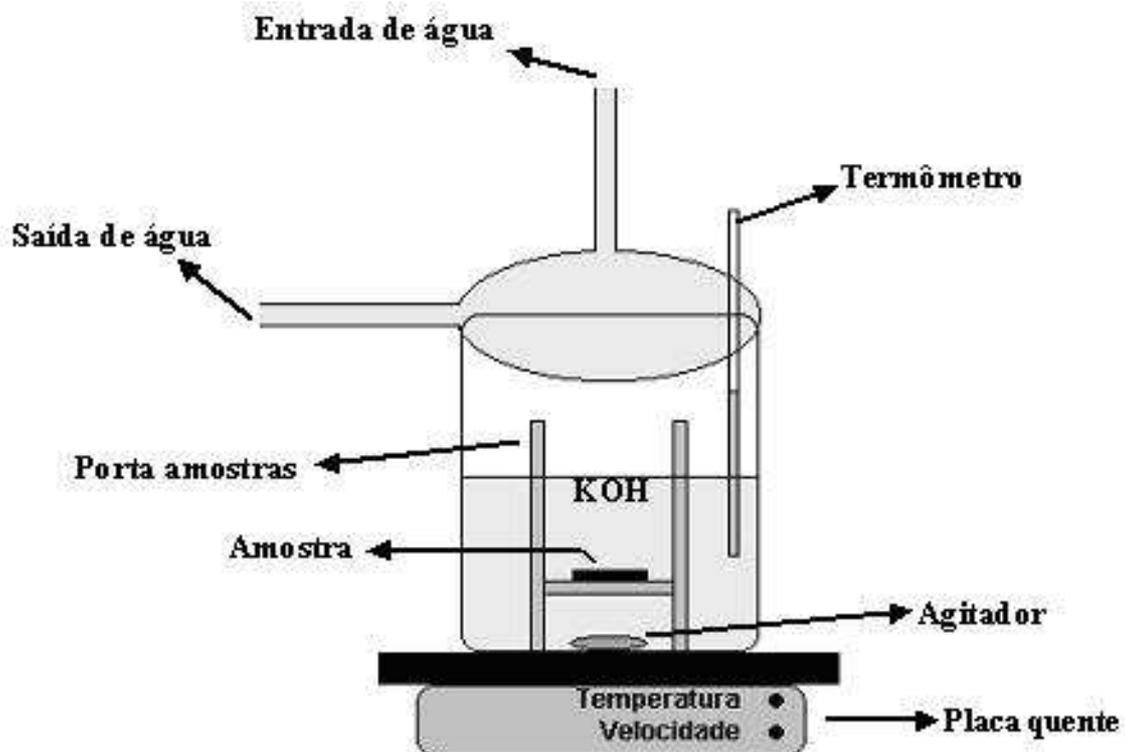


Figura 3.11- Montagem experimental para corrosão em KOH [12].

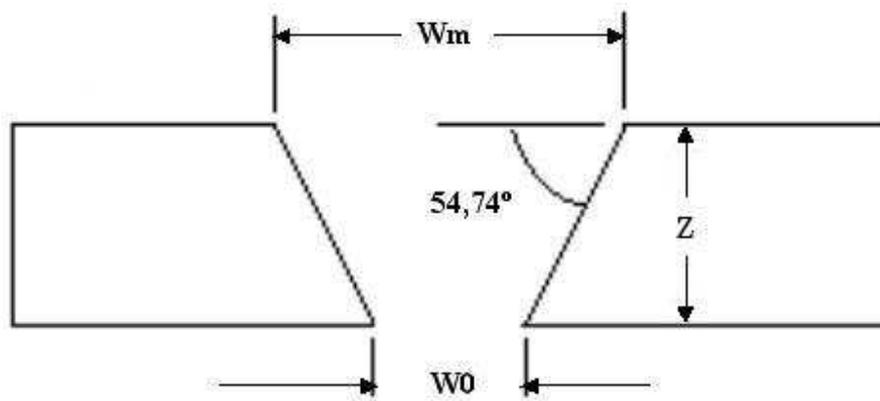
Este experimento foi realizado aquecendo a solução de KOH em uma temperatura desejada (entre 70°C e 75°C) para obtermos uma superfície, após a corrosão, uniforme e com baixa rugosidade. Se diminuirmos muito a temperatura podemos obter uma superfície muito rugosa e se aumentarmos muito a temperatura (acima de 85°C) pode causar o aumento da evaporação de solventes e dos gradientes de temperatura na solução. Esse controle da temperatura é feito por um termômetro. Podemos observar durante o processo de corrosão, a liberação de pequenas bolhas que podem ser vistas saindo da superfície da lâmina. Essas pequenas bolhas se deve a liberação de hidrogênio durante a corrosão, e impede um novo transporte da solução até a superfície do silício tornando assim sua superfície rugosa. Para suprir esse problema, um agitador é colocado dentro da solução de KOH para facilitar o transporte de massa do silício corroído da amostra, homogeneizar a solução, e para retirar as bolhas de hidrogênio que se formam na superfície da lâmina. Este agitador é acionado por um controle de velocidade existente na placa quente (*hot plate*) que o mantém em uma rotação.

Dentro do recipiente que contém a solução de KOH, é colocado um porta amostras especial, onde as lâminas são fixadas em posição horizontal com a superfície a ser corroída viradas para cima. Na parte superior do recipiente é colocado um condensador, que tem a finalidade de evitar a evaporação da solução de KOH, alterando a sua concentração inicial. Neste condensador temos um fluxo de água fria para que o vapor de KOH condense na superfície fria do condensador e retorne para a solução.

Em cada processo de corrosão foi utilizado 500ml de solução e o recipiente utilizado (béquer) com a capacidade para 1 litro de solução. Com 500ml de solução é o suficiente para cobrir as lâminas e não saturar a solução. Foram processadas poucas lâminas por vez, com a preocupação de evitar também a saturação da solução, prejudicando o processo. Determinamos um tempo de 60 minutos com as amostras imersas em solução de KOH, para fabricar as estruturas suspensas.

Ao final de cada corrosão, as lâminas foram lavadas em água DI 18MΩ, depois lavadas em álcool isopropílico para secagem da água, sem utilizar o jato de nitrogênio, que pode danificar as estruturas suspensas formadas. Para finalizar a secagem as lâminas foram colocadas sobre a placa quente por 1 min em 100°C. Todo este processo de corrosão foi executado em uma capela química com exaustão apropriada.

Verificamos também a taxa de corrosão do substrato de silício, utilizando o microscópio óptico. Após a obtenção das estruturas suspensas, as amostras foram colocadas em um microscópio óptico, onde medimos a profundidade do material que foi corroído (Si). Uma relação entre a abertura e a profundidade do poço é obtida em função das paredes formadas na corrosão. Estas paredes formam ângulos de  $54,74^\circ$  com relação ao plano da superfície. Assim pela Figura 3.12 temos que a profundidade do poço ( $Z$ ) é dada por [4]:



**Figura 3.12- Relação entre abertura e profundidade de corrosão.**

$$\operatorname{tg} 54,74^\circ = \frac{Z}{\frac{(W_m - W_0)}{2}} \Rightarrow Z = \frac{(W_m - W_0)}{2} \times \operatorname{tg} 54,74^\circ \Rightarrow Z = (W_m - W_0) \times 0,707$$

Para corrosão de Si em solução de KOH (10M e temperatura de aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ ) temos uma taxa de corrosão do Si de 600nm/min.

Para verificarmos o comportamento dos filmes ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiO}_x$  e  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) em solução de KOH, utilizamos uma pequena amostra de cada filme e deixamos por um tempo pré estabelecido na solução (10M / entre  $70^\circ\text{C}$  e  $75^\circ\text{C}$  / 500ml). Depois de retirada da solução, as amostras foram lavadas em água DI  $18\text{M}\Omega$ , depois lavadas em álcool isopropílico e secas utilizando jato de nitrogênio.

### 3.8- ELIPSOMETRIA E PERFILOMETRIA

As medidas elipsométricas foram realizadas para a determinação da espessura e índice de refração dos filmes depositados. Utilizou-se um equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2 [39], que utiliza uma fonte de laser He-Ne de comprimento de onda  $\lambda = 632,8$  nm e de ângulo de incidência  $=70^\circ$ . O elipsômetro (Anexo B) permite determinar automaticamente os ângulos  $\Psi$  e  $\Delta$ , e calcula a espessura e o índice de refração ( $\eta$ ) dos filmes formados. Antes de iniciar qualquer medida é preciso calibrar o equipamento. Para iniciar a calibração, mede-se uma lâmina padrão com estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , em que o óxido de silício tem espessura de 100 nm e  $\eta = 1,462$ . Para a inicialização [39] do processo, é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador/analizador com a amostra e a introdução de parâmetros de entrada, como espessura da ordem de 5 nm (valor que é esperado) e índice de refração do  $\text{SiO}_2$  de 1,46 o qual é fixado. Após essa calibração podemos dar início as medidas das amostras. Para a confirmação das espessuras e medidas de degrau utilizou-se um elipsômetro modelo Dektak 6M (Anexo D).

### 3.9- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DO INFRA-VERMELHO

A espectrometria de absorção de infra-vermelho é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [26,30,40].

As análises de absorção do infra-vermelho nos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  e  $\text{SiO}_x$  foram executadas em um espectrômetro do tipo FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*), modelo BIO-RAD FTS-40. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), podendo assim minimizar a detecção de ligações das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{CO}_2$  presentes no ambiente. O primeiro procedimento para as medidas de absorção foi: executa-se uma medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (orientação, resistividade e dopagem) às das lâminas com os filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiO}_x$  e  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Essa análise do corpo do substrato de silício é definida como a

medida de referência (*background*). Após, executa-se a medida da lâmina com os filmes. O equipamento subtrai automaticamente da medida realizada a medida de referência. Essa subtração permite a obtenção de um espectro puro de absorção das ligações Si-O e Si-N do filme [25].

### **3.10 – OUTRAS ANÁLISES UTILIZADAS**

Medidas de análise do plasma e da característica estrutural das membranas e pontes suspensas executadas, respectivamente, por SEM e OES basicamente não necessitam de uma preparação inicial. Maiores detalhes sobre estas técnicas podem ser verificados nos Anexos F e G, respectivamente.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1- FILMES DE NITRETO DE SILÍCIO ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ )

Na Tabela 4.1 apresentam-se as identificações das amostras de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , parâmetros de processo variáveis, picos principais das ligações Si-N obtidos por FTIR, espessuras, taxas de deposição, índices de refração e taxas de corrosão em BHF e KOH. As Figuras 4.1 e 4.2 são mostrados os gráficos dos resultados elipsométricos dos filmes com a variação da potência de RF e fluxo de  $\text{N}_2$  respectivamente.

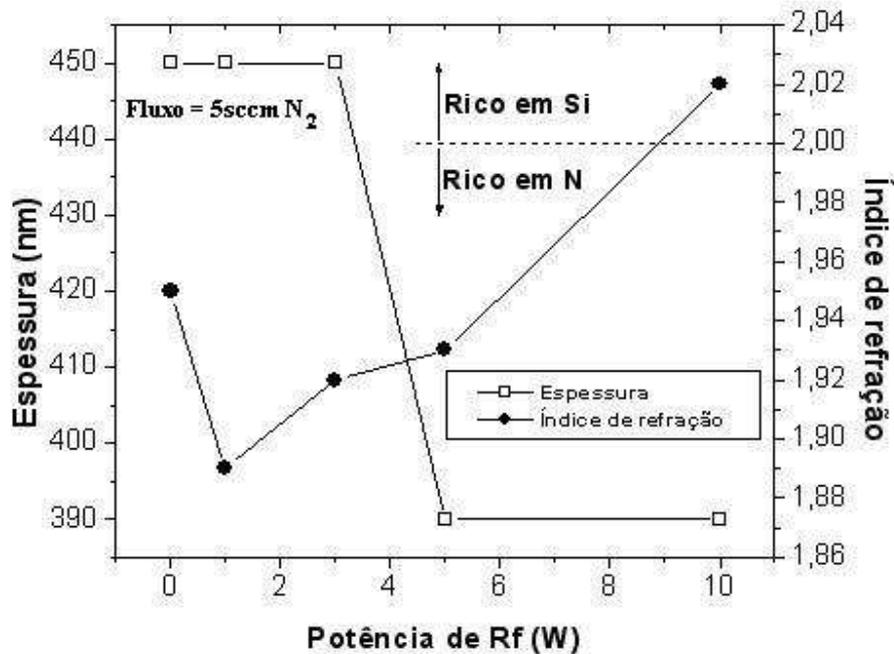
**Tabela 4.1- Resultados dos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  depositados com diferentes parâmetros de processo de fluxo de  $\text{N}_2$  e potência de RF.**

Amostra de $\text{Si}_x\text{N}_y$	Variação dos parâmetros do processo	Pico principal de Si-N ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espessura (nm)	Taxa de deposição ( $\text{Å}/\text{min.}$ )	Índice de refração ( $\eta$ )	Taxa de corrosão em BHF (nm/min.)	Taxa de corrosão em KOH (nm/min.)
<b>NRF0</b>	Potência RF = 0W	845	450	15	1.95	16	< 1
<b>NRF1</b>	1W	841	450	15	1.89	17	< 1
<b>NRF3</b>	3W	845	450	15	1.92	20	< 1
<b>NRF5</b>	5W	845	390	13	1.93	12	< 1
<b>NRF10</b>	10W	849	390	13	2.02	7	*
<b>NF2,5</b>	Fluxo $\text{N}_2$ = 2,5sccm	890	390	13	2.9	0.7	*
<b>NF5</b>	5sccm	850	390	13	1.93	11	< 1
<b>NF10</b>	10sccm	902	480	16	1.81	234	< 1
<b>NF20</b>	20sccm	910	480	16	1.77	454	< 1

\* Filme com baixa resistência a KOH.

No item 3.3 foi mencionado que devido à presença dos defeitos nas estruturas filme depositado/Silício, duas corridas de deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  foram eliminadas. Depois de identificado e resolvido o problema (veja item 3.3), as deposições de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  foram

executadas em duas etapas (1ª etapa: Deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  variando o fluxo de  $\text{N}_2$ ; e 2ª etapa: Deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  variando a potência de RF), seguindo os parâmetros de processo mostrados no item 3.3.1 e Tabela 3.1. Para a deposição de todos os filmes foi utilizado um tempo fixo de 30 minutos.



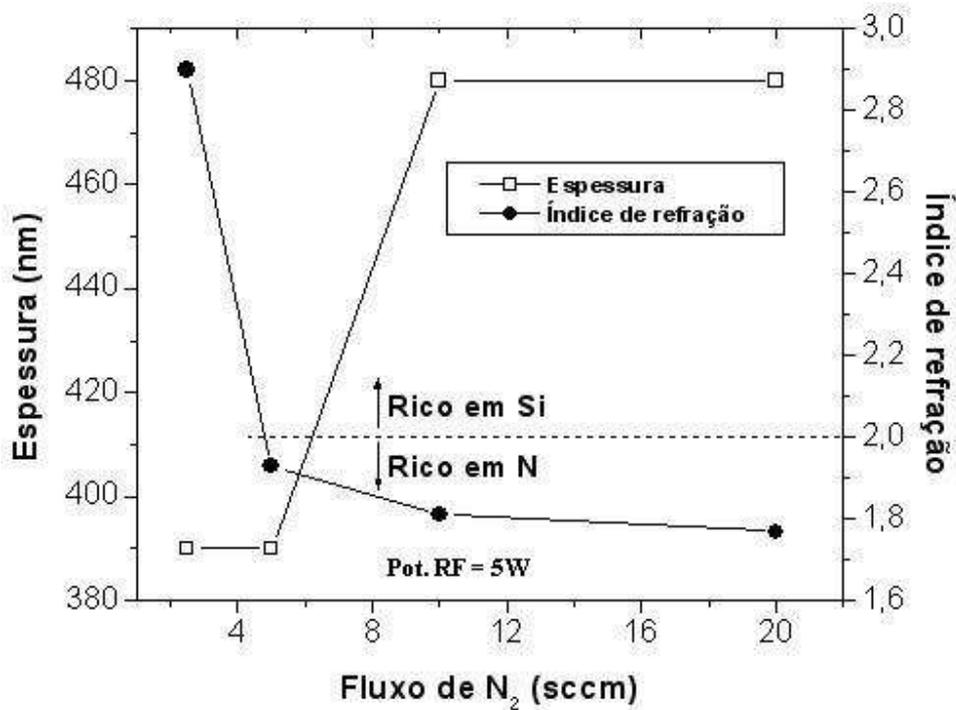
**Figura 4.1- Espessura de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  e índice de refração x potência de RF.**

Podemos verificar (Tabela 4.1 e Figura 4.1) na primeira etapa de deposição de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  que: as espessuras e os índices de refração dos  $\text{Si}_x\text{N}_y$  reduziram de 450 nm para 390 nm e aumentaram de 1,89 para 2,02 em relação à potência de RF, respectivamente. Nitretos com índices menores que 2,0 são filmes ricos em nitrogênio. Para os que apresentam índices maiores que 2,0, são filmes ricos em Si [8]. Portanto, filmes formados com potência de RF de 10W são ricos em Si, e para potências menores ou iguais a 5W, os filmes são ricos em Nitrogênio. Para essa primeira etapa de deposições, obtivemos uma uniformidade de aproximadamente 90% nas espessuras dos filmes depositados em 1/4 de lâmina de Si de 4” de diâmetro.

Na segunda etapa de deposição, podemos verificar (Tabela 4.1 e Figura 4.2) que: a espessura e o índice de refração dos nitretos aumenta (de 390 nm para 480 nm) e diminui (de 1,77 para 2,9) com o aumento do fluxo de  $\text{N}_2$ . Filmes formados com fluxos de 2,5 sccm

são ricos em Si, pois apresentam índices maiores que 2,0. Para fluxos maiores ou iguais a 5 sccm, os filmes são ricos em Nitrogênio, pois apresentam índices entre 1,77 e 1,89. Para essa segunda etapa de deposição obtivemos uma uniformidade de aproximadamente 92% nas espessuras dos filmes depositados em 1/4 de lâmina de Si de 4" de diâmetro.

Comparando-se as Figuras 4.1 e 4.2, de forma geral, há uma tendência de que os filmes mais ricos em nitrogênio apresentem maiores espessuras. A caracterização do plasma por análise OES pode nos auxiliar nesta questão.



**Figura 4.2- Espessura de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e índice de refração x fluxo de N<sub>2</sub>.**

A análise FTIR (Tabela 4.1 e Figura 4.3) foi executada (com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras do feixe de IR) para avaliar as ligações químicas e para investigar a incorporação de H nos filmes. A Figura 4.3 (a) apresenta os espectros FTIR dos filmes de nitreto depositados com potência de RF de 0, 1, 3, 5 e 10 W. A Figura 4.3 (b) apresenta os espectros FTIR dos filmes depositados com fluxos de N<sub>2</sub> de 2,5, 5, 10 e 20 sccm. Das Figuras 4.3 (a) e (b), os picos máximos de absorção (relacionados aos modos de vibração *stretching* das ligações Si-N) ocorrem entre 841cm<sup>-1</sup> e 920 cm<sup>-1</sup>. Os picos menos intensos em 470 cm<sup>-1</sup> estão relacionados aos modos de vibração *wagging* das ligações Si-N. Além

disso, as análises revelaram a presença de absorções em  $1100-1170\text{ cm}^{-1}$  e em  $3340-3350\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas às ligações N-H e N-H<sub>2</sub> (modo de vibração *bending*) e N-H (modo de vibração *stretching*), respectivamente, e os picos de absorções em  $2000-2300\text{ cm}^{-1}$  são devidos às ligações Si-H.. Devido às baixas intensidades dos picos de absorção das ligações N-H, N-H<sub>2</sub>, and Si-H pode ser estimado que a concentração de H nos nitretos são menores que  $10^{22}\text{ cm}^{-3}$ .

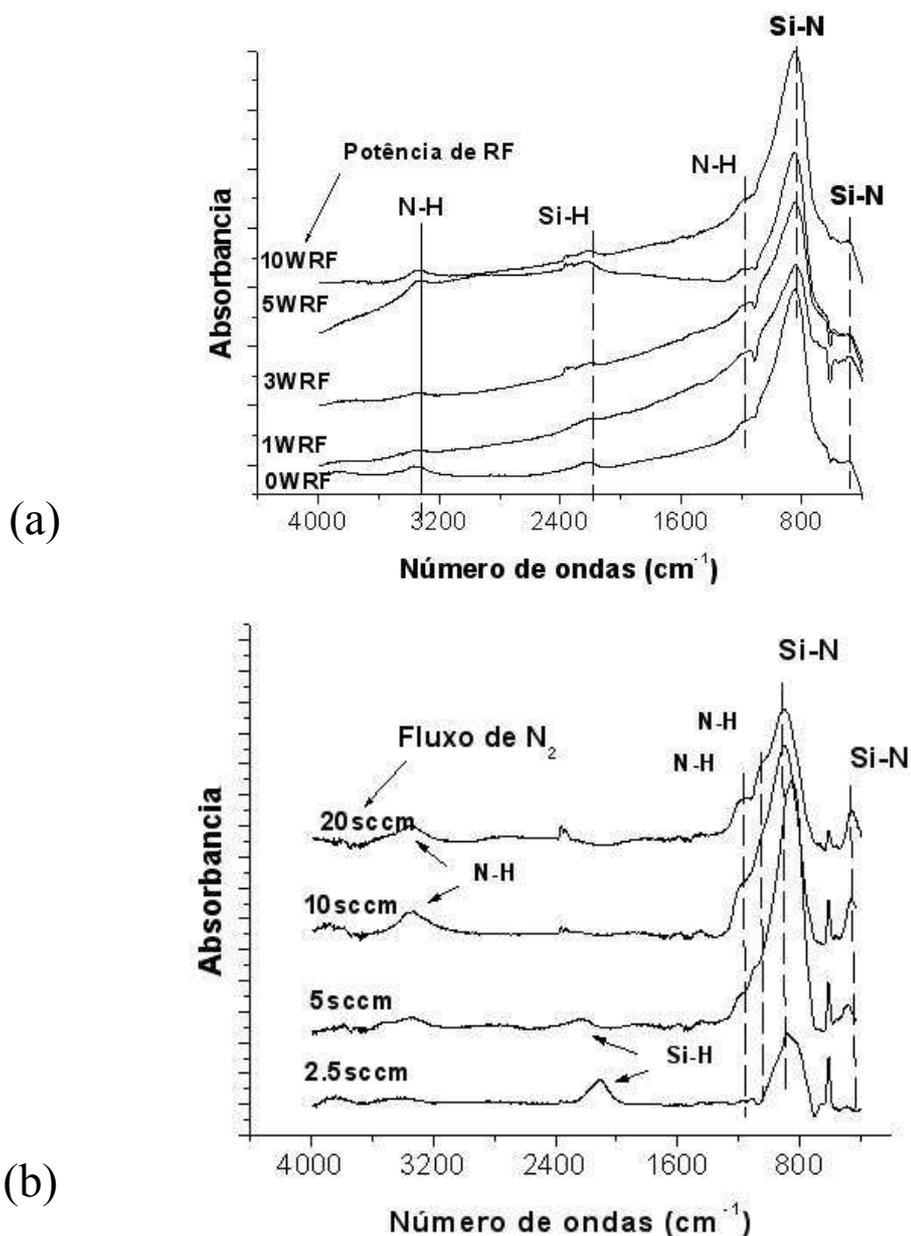
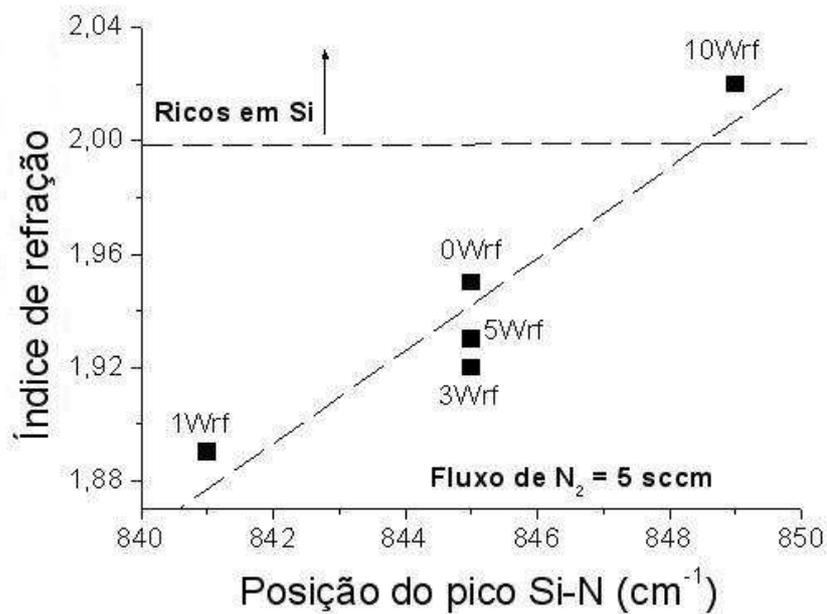
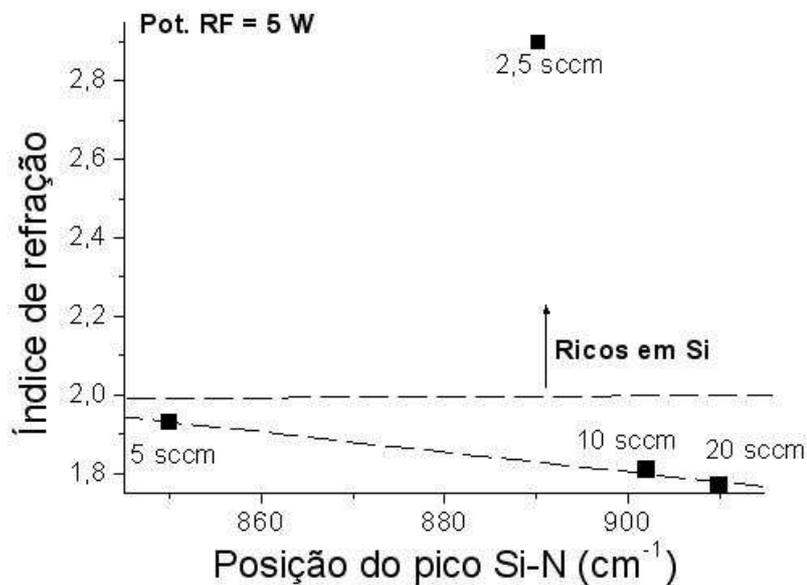


Figura 4.3- Espectros FTIR dos filmes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositados com variação de parâmetros de (a) potência de RF (0, 1, 3, 5 e 10 W) e de (b) fluxo de N<sub>2</sub> (2,5, 5, 10 e 20 sccm).



(a)



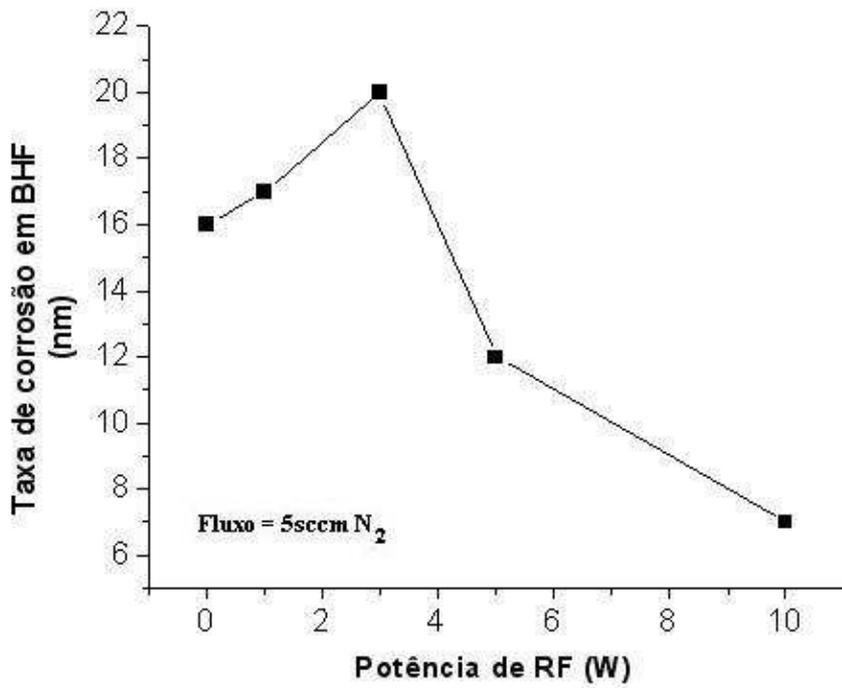
(b)

**Figura 4.4- Variação do índice de refração pela posição do pico principal referente à ligação Si-N (modo de vibração *stretching*) para os nitretos depositados com variação de potência RF (a) e de fluxo de N<sub>2</sub> (b).**

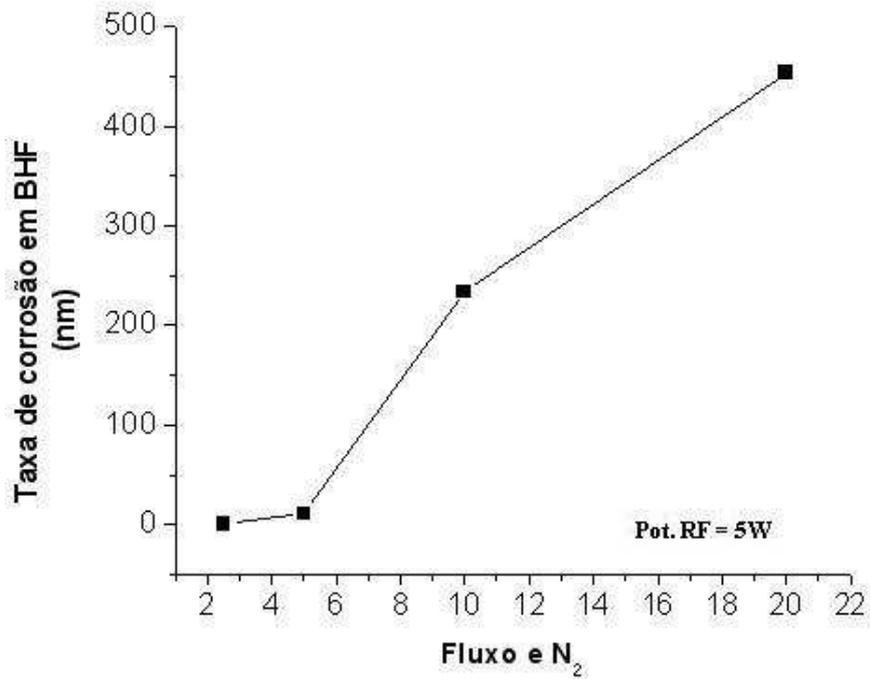
Dos valores das análises elipsométricas (índice de refração) e FTIR (posição do pico principal referente à ligação Si-N (modo de vibração *stretching*)) mostrados na Tabela 4.1,

pode-se estimar qualitativamente as composições dos nitretos. A Figura 4.4 mostra a variação do índice de refração pela posição do pico principal referente à ligação Si-N (modo de vibração *stretching*) para os nitretos depositados com variações de potência RF (a) e de fluxo de N<sub>2</sub> (b). Da Figura 4.4(a), observa-se que: a variação do pico de Si-N está entre 841 cm<sup>-1</sup> e 849 cm<sup>-1</sup>, sendo notado um deslocamento entre picos de apenas 8cm<sup>-1</sup>, o que representa duas vezes a resolução usada nas medidas FTIR, que foi de 4 cm<sup>-1</sup>. Portanto, estruturalmente os filmes são similares. Pode-se verificar que o nitreto depositado com 10Wrf (amostra NRF10) é um pouco mais rico em Si, pois apresenta índice de refração um pouco maior que 2,0, e os outros nitretos depositados com potências entre 0 e 5Wrf são um pouco mais ricos em N, pois apresentam índices de refração um pouco menor que 2,0, conforme já discutido nas medidas elipsométricas. Assim, esta figura indica que filmes depositados com maiores potências de RF são mais ricos em Si do que os depositados com baixas potências (menores que 5Wrf). Acredita-se que, com maior potência os filmes se tornem mais densos, pois as espécies H e H<sub>2</sub>, que são leves e com alta mobilidade, se incorporem menos nos filmes formados. E, praticamente entre 0 e 5 Wrf, as estruturas/composições dos nitretos não variaram e são similares, pois os índices e os picos estão entre 1,89 e 1,94, e entre 841 cm<sup>-1</sup> e 845 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Isto pode ser devido ao ajuste do gerador de RF, pois o fabricante não garante um ajuste de precisão melhor do que ± 1% da potência máxima de 120 Wrf. Pode-se verificar este problema, principalmente para os filmes depositados entre 0 e 1Wrf, com os índices de 1,94 e 1,89, e os picos de 845 cm<sup>-1</sup> e 841 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, não seguindo a tendência descrita acima.

Da Figura 4.4(b), observa-se que: a variação do pico de Si-N está entre 850 cm<sup>-1</sup> e 910 cm<sup>-1</sup>, podendo-se verificar um deslocamento entre picos de 60cm<sup>-1</sup>, o que indica filmes com estruturas diferentes. Pelo ajuste linear estimado nesta figura, verifica-se que o nitreto depositado com um fluxo de 2,5 sccm de N<sub>2</sub> (filme rico em Si) está completamente fora deste ajuste. Isto indicando que estes nitretos (amostras NF2,5) apresentam estrutura/composição completamente diferente dos outros filmes. Através da Figura 4.3 (b), como são ricos em Si, até a presença marcante do pico de Si-H no espectro FTIR pode ser verificado nestas amostras NF2,5



(a)



(b)

Figura 4.5- (a) Potencia de RF e (b) Fluxo de N<sub>2</sub> versus taxa de corrosão em buffer de HF.

Na Tabela 4.1 e Figura 4.5(a), verifica-se que os filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  depositados variando-se a potência de RF (amostras NRF0, NRF1, NRF3 e NRF5) apresentam uma taxa de corrosão em BHF entre 12nm/min e 20nm/min. Estes nitretos são filmes ricos em N, conforme indica a Figura 4.1 (medidas elipsométricas). Para a amostra NRF10, verifica-se que a taxa de corrosão em BHF é muito baixa (de 7nm/min). Estes nitretos NRF10 são filmes ricos em Si (Figuras 4.1 e 4.4(a)), confirmando o que já foi discutido anteriormente.

Na Tabela 4.1 e Figura 4.5(b), verificamos que conforme aumentamos o fluxo de  $\text{N}_2$  a taxa de corrosão em BHF também é aumentada. No filme em que se tem um fluxo de 2,5 sccm de  $\text{N}_2$  (NF2,5) obtemos uma taxa de corrosão em BHF muito baixa (de 0,7nm/min). Isto é devido a grande incorporação de Si no filme, identificado na análise FTIR e índice de refração (de 2,9) identificado por elipsometria.

Como já mencionado anteriormente no capítulo de procedimento experimental, os filmes de nitreto de silício possuem baixa taxa de corrosão em solução de BHF, o que dificulta a abertura de vias em solução de BHF, pois poderá ocorrer corrosão lateral e a diluição do fotorresiste na solução danificando toda a estrutura que pretendíamos obter. Utilizamos então corrosão seca por Plasma RIE para corroer os filmes de nitreto de silício onde podemos obter uma alta taxa de corrosão. O fotorresiste utilizado é o AZ 5214E por ser apropriado a esse processo de corrosão seca. Os parâmetros do processo RIE estão descritos na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2- Parametros para processo RIE na corrosão de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ .**

<b>PARAMETROS DO PROCESSO RIE</b>	
<b>Gases</b>	$\text{SF}_6$ / Ar
<b>Fluxos</b>	5 / 10 sccm
<b>Potência de RF</b> <b>(Frequência = 13.56 MHz)</b>	30W
<b>Pressão</b>	50 mTorr
<b>Pressão base</b>	< 5 mTorr

Na Tabela 4.3 verificamos a taxa de corrosão por processo RIE dos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  depositados.

**Tabela 4.3- Taxa de corrosão em plasma RIE dos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ .**

<b>PROCESSO DE CORROSÃO POR RIE</b>			
<b>AMOSTRA DE <math>\text{Si}_x\text{N}_y</math> VARIANDO A POTÊNCIA DE RF</b>	<b>TAXA DE CORROSÃO EM RIE (nm/min.)</b>	<b>AMOSTRA DE <math>\text{Si}_x\text{N}_y</math> VARIANDO O FLUXO DE <math>\text{N}_2</math></b>	<b>TAXA DE CORROSÃO EM RIE (nm/min.)</b>
<b>NRF0 (0W)</b>	100	<b>NF2,5 (2,5sccm)</b>	270
<b>NRF1 (1W)</b>	100	<b>NF5 (5sccm)</b>	150
<b>NRF3 (3W)</b>	120	<b>NF10 (10sccm)</b>	100
<b>NRF5 (5W)</b>	140	<b>NF20 (20sccm)</b>	110
<b>NRF10 (10W)</b>	130		

Através dos resultados de corrosão por plasma RIE dos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  podemos verificar que as taxas de corrosão dos filmes depositados com variação de RF permaneceram praticamente constantes, pois são filmes estrutura/composição similares (conforme discutido anteriormente). Para os filmes depositados com variação de fluxo de nitrogênio, a taxa de corrosão em RIE do filme NF2,5 é mais elevada em relação aos outros filmes. Isto confirma todos os resultados mostrados anteriormente, e é devido ao filme ser rico em Si ( $\eta > 2,0$ ). Então, quanto mais rico em Si, maior será sua taxa de corrosão deste filme em sistema RIE com plasma baseado em  $\text{SF}_6$ .

Nas Tabelas 4.1 e 4.4, mostramos a taxa de corrosão para os filmes de nitreto após serem submetidos à corrosão em solução de KOH (10M) em uma temperatura de aproximadamente 70°C. As amostras de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  foram inseridas em solução de hidróxido de potássio (KOH) para verificar a sua resistência à corrosão nesta solução. Como resultado da corrosão em KOH verificamos que, os filmes que são mais ricos em silício, os depositados com potência de 10Wrf e com fluxo de  $\text{N}_2$  de 2,5 sccm, os nitretos NRF10 e NF2,5, respectivamente, apresentaram uma taxa de corrosão maior que 100 nm/min, portanto, baixa resistência ao KOH. Em 30 minutos de processo não foi possível medir com

exatidão a taxa de corrosão, pois os filmes foram totalmente corroídos pela solução. Os nitretos que são mais ricos em nitrogênio apresentaram uma taxa de corrosão menor que 1nm/min.

**Tabela 4.4- Corrosão dos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  em solução de KOH.**

AMOSTRA DE $\text{Si}_x\text{N}_y$	TAXA DE CORROSÃO EM KOH (nm/min.)
NRF0 (0W RF)	<1
NRF1 (1W RF)	<1
NRF3 (3W RF)	<1
NRF5 (5W RF)	<1
NRF10 (10W RF)	*
NF2,5 (2,5sccm de $\text{N}_2$ )	*
NF5 (5sccm de $\text{N}_2$ )	<1
NF10 (10sccm de $\text{N}_2$ )	<1
NF20 (20sccm de $\text{N}_2$ )	<1

\* Filmes com baixa resistência à solução de KOH.

Nas deposições dos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  em que ocorreu a variação de fluxo de  $\text{N}_2$  verifica-se que o índice de refração (Figura 4.2) e a posição do pico de Si-N (Figura 4.4 (b)) reduzem com o aumento do fluxo de  $\text{N}_2$ , o que torna os nitretos mais ricos em N ( $\eta < 2,0$ ). Além disso, verifica-se que através dos espectros FTIR (Figura 4.3(b)), os picos de N-H em  $3340\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas às ligações N-H (modo de vibração *stretching*) aumentam com o fluxo de  $\text{N}_2$ , o que aumenta a incorporação de H nos filmes, tornando-os mais porosos. Isto é confirmado através dos valores de taxa de corrosão em BHF (Figura 4.5(b) em relação ao fluxo de  $\text{N}_2$ . Quanto maior o fluxo, maior é o valor desta taxa, indicando uma maior incorporação de H e, conseqüentemente, maior porosidade nos filmes ricos em N. Portanto, todos os resultados estão de acordo. Na Tabela 4.5, apresentam-se as emissões de Si/Ar,  $\text{H}_\beta$ /Ar, N/Ar e N-H/Ar das análises OES (Anexo G) de plasmas com fluxos de  $\text{N}_2$  de 5 sccm e 10 sccm. Nota-se que ocorreu redução das emissões de Si/Ar de 1 para 0,96 e de  $\text{H}_\beta$ /Ar de 1 para 0,84, respectivamente. Por outro lado, as emissões de  $\text{N}_2$  e

N-H de 1 para 3,8 e de 1 para 2,7, respectivamente, aumentaram com o aumento do fluxo de N<sub>2</sub>. Isto confirma os resultados das análises de elipsometria, FTIR, BHF e KOH. Pois, a diminuição do índice de refração (elipsometria) e o aumento de ligações N-H (análise FTIR) nos filmes ricos em N ocorrem devido às maiores concentrações de N<sub>2</sub> e de N-H (observadas através do aumento nas emissões de N<sub>2</sub>/Ar e N-H/Ar) no plasma para misturas gasosas ricas em N. Isto torna o nitreto mais poroso (verificado pela corrosão em BHF). Em contrapartida, o aumento da emissão de Si/Ar no plasma com a redução do fluxo de N<sub>2</sub>, comprova que a diminuição do fluxo de N<sub>2</sub> torna os filmes e os plasmas mais ricos em Si.

**Tabela 4.5– Razão de emissão de Si/Ar , H<sub>β</sub>/Ar, N/Ar e N-H/Ar para sistema plasma ECR-CVD para deposição de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> com diferentes fluxos de N<sub>2</sub>.**

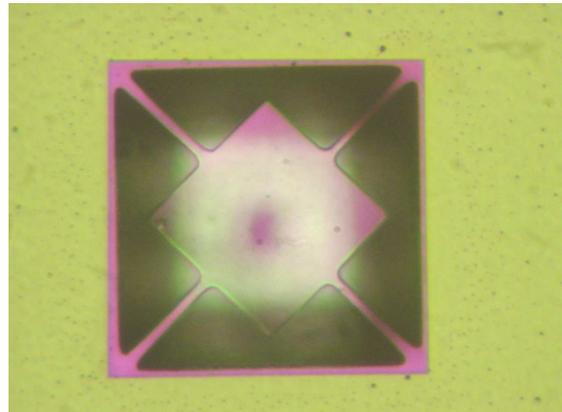
Razão	Fluxo de N <sub>2</sub> = 5 sccm	Fluxo de N <sub>2</sub> = 10 sccm
Si (288 nm)/Ar (750 nm)	1	0,96
H <sub>β</sub> (484 nm)/Ar (750 nm)	1	0,84
N <sub>2</sub> (358 nm)/Ar (750 nm)	1	3,8
N-H (336 nm)/Ar (750 nm)	1	2,7

Não foi possível obter as características de plasma para os filmes de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados com variação de potência de RF devido à variação ser muito pequena (de 0W a 10W), os efeitos que ocorrem no plasma deste processo não são perceptíveis pela sonda de análise por OES.

Os filmes de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados com 5W de RF e com fluxo de 5sccm de N<sub>2</sub> possuem baixa taxa de corrosão em solução de BHF e KOH, essa característica é muito importante, pois podemos utilizá-los como membranas e pontes suspensas em dispositivos de sistemas microeletromecânicos (MEMS) e como máscara de proteção para dispositivos sujeitos a corrosão em KOH. Verifica-se nas Figuras 4.6 e 4.7, as imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura (SEM), respectivamente, das estruturas suspensas após corrosão em KOH (10M / 70°C) obtidas com estes filme. O procedimento de fabricação destas membranas foi apresentado no capítulo 3. Além disso, verifica-se que as superfícies dos nitretos não apresentam os *pin-holes*, que danificaram duas corridas iniciais de deposição de nitreto, conforme mostrado no início do capítulo 3.

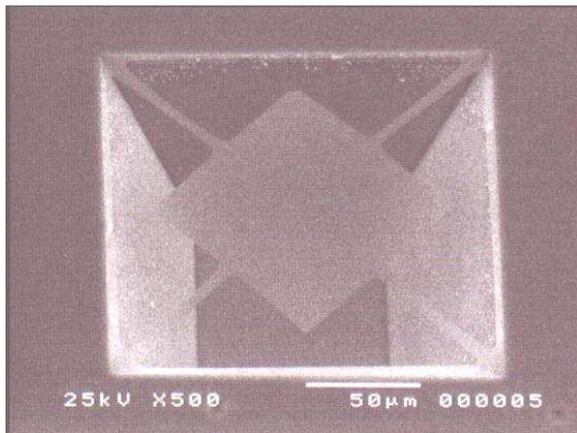
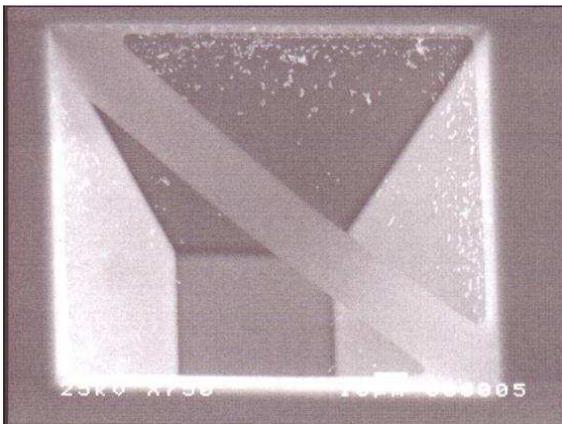


NRF5 / NF5



NRF5 / NF5

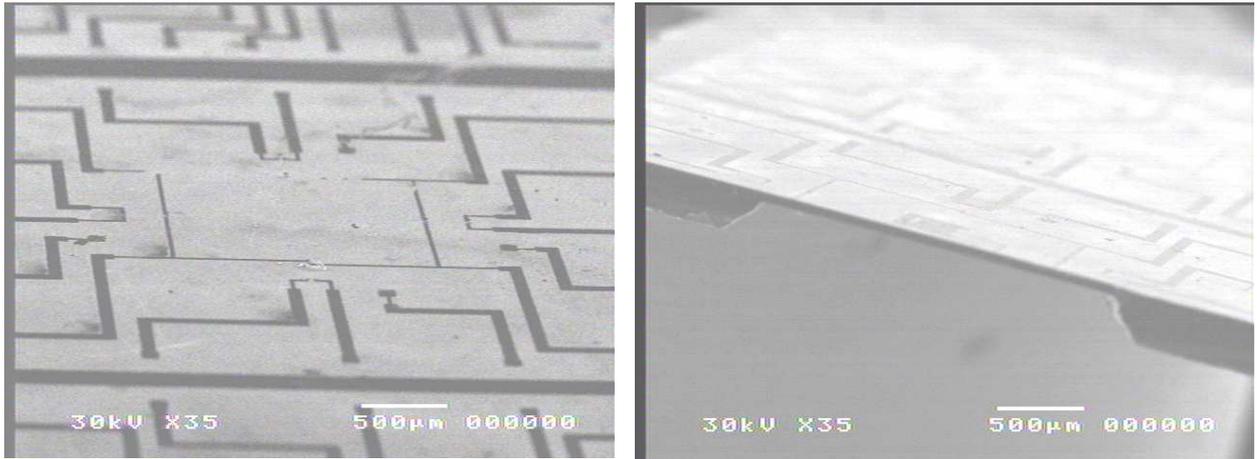
**Figura 4.6- Imagem de microscopia óptica das estruturas suspensas obtidas com filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NRF5/NF5).**



**Figura 4.7- Imagem SEM das estruturas suspensas obtidas com filmes de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (NRF5/NF5).**

Este mesmo filme também foi utilizado como camada de proteção de dispositivos e como máscara para remoção do substrato pela face posterior (*back-side bulk micromachining*) em solução de KOH para fabricação de sensores de pressão (Figura 4.8(b)). Este nitreto foi depositado nas faces superiores (onde se encontram os dispositivos, tais como: resistores, capacitores MOS, diodos e transistores MOS) e inferior (onde foi executada a corrosão do Si exposto em solução de KOH) da lâmina com os elementos (piezo-MOS e piezo-resistor) sensores de pressão. Na Figura 4.8 (a), observamos uma parte

ativa de um sensor de pressão (ponte piezo-resistiva), a qual foi protegida com o filme de nitreto de silício. Na Figura 4.8(b), observa-se na parte inferior do sensor de pressão, uma corrosão anisotrópica do substrato de Si utilizando solução de KOH. Os resultados dos sensores de pressão serão posteriormente apresentados em dois trabalhos que estão sendo realizados no Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP).



(a)

(b)

**Figura 4.8- (a) Sensor de pressão protegido com filme de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  (b) Corrosão anisotrópica do substrato de Si utilizando filme de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  como máscara.**

Os filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  depositados com fluxo de 2,5 sccm de  $\text{N}_2$  possuem baixíssima taxa de corrosão em solução de BHF. Essa característica é muito importante, para a fabricação de estruturas suspensas de superfície (*surface micromachining*), pois podemos utilizá-los como camadas de isolamento entre substrato de Si e a estrutura suspensa de Si-policristalino, como mostra a seqüência de etapas da Figura 4.14.

#### **4.2- FILMES DE ÓXIDO DE SILÍCIO ( $\text{SiO}_x$ )**

Na Tabela 4.6 apresentam-se as identificações das amostras de  $\text{SiO}_x$ , parâmetros de processo variáveis, picos principais das ligações Si-O obtidos por FTIR, espessuras, taxas de deposição, índices de refração e taxas de corrosão em BHF e KOH. As Figuras 4.9 e 4.10 são mostrados os gráficos dos resultados elipsométricos dos filmes com a variação da

pressão e fluxo de O<sub>2</sub> respectivamente. O tempo de deposição para todas as amostras foi de 20 minutos.

Filmes de SiO<sub>x</sub> estequiométricos ou próximos apresentaram índice de refração de 1,46. Filmes com índice maiores que 1,46 são ricos em Si. Filmes com índices menores que 1,46 são ricos em O. Conforme aumentamos a pressão em nosso processo (de 5mTorr para 30mTorr), verificamos um aumento na espessura de nossos filmes de 326nm para 506nm, conseqüentemente, um aumento na taxa de deposição. Observamos também que houve uma diminuição no índice de refração de 1,49 (rico em Si) para 1,45 (rico em O) com o aumento da pressão. Assim, ao aumentarmos a pressão do processo aumentamos a quantidade de oxigênio incorporada no filme. Para essa primeira etapa de deposição variando a pressão de processo, obtivemos uma uniformidade nas espessuras dos óxidos de aproximadamente 95%, em 1/4 de lâmina de 4" de diâmetro.

**Tabela 4.6- Resultados dos filmes de SiO<sub>x</sub> depositados com diferentes parâmetros de processo de fluxo de O<sub>2</sub> e pressão de processo.**

Amostra de SiO <sub>x</sub>	Variação dos parâmetros do processo	Pico principal de Si-O (cm <sup>-1</sup> )	Espessura (nm)	Taxa de deposição (Å/min.)	Índice de refração (η)	Taxa de corrosão em BHF (µm/min.)	Taxa de corrosão em KOH (nm/min.)
OP5	Pressão = 5mTorr	1076	326	163	1,49	>1	2
OP7,5	7,5mTorr	1074	346	173	1,48	>1	2
OP10	10mTorr	1076	368	184	1,47	>1	5
OP15	15mTorr	1080	410	205	1,46	>1	13
OP20	20mTorr	1080	456	228	1,46	>1	*
OP30	30mTorr	1082	506	253	1,45	>1	*
OF10	Fluxo O <sub>2</sub> = 10sccm	1024	390	195	1,64	>1	1
OF20	20sccm	1074	440	220	1,46	>1	3
OF30	30sccm	1074	450	225	1,48	>1	5
OF40	40sccm	1080	456	228	1,45	>1	*

\* Filme com baixa resistência a KOH.

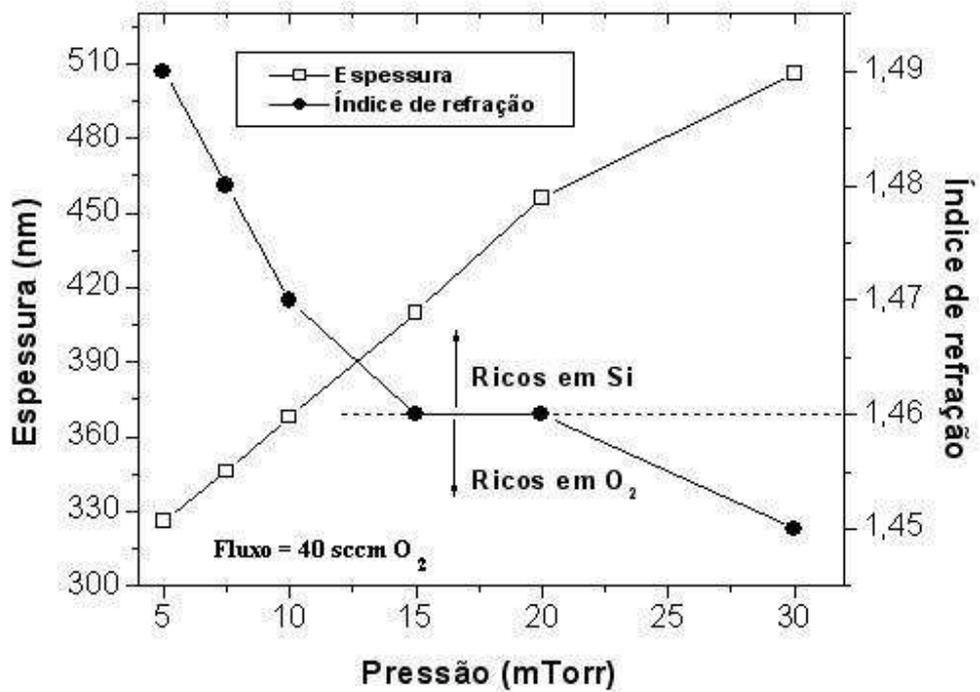


Figura 4.9- Espessura de SiO<sub>x</sub> e índice de refração x pressão.

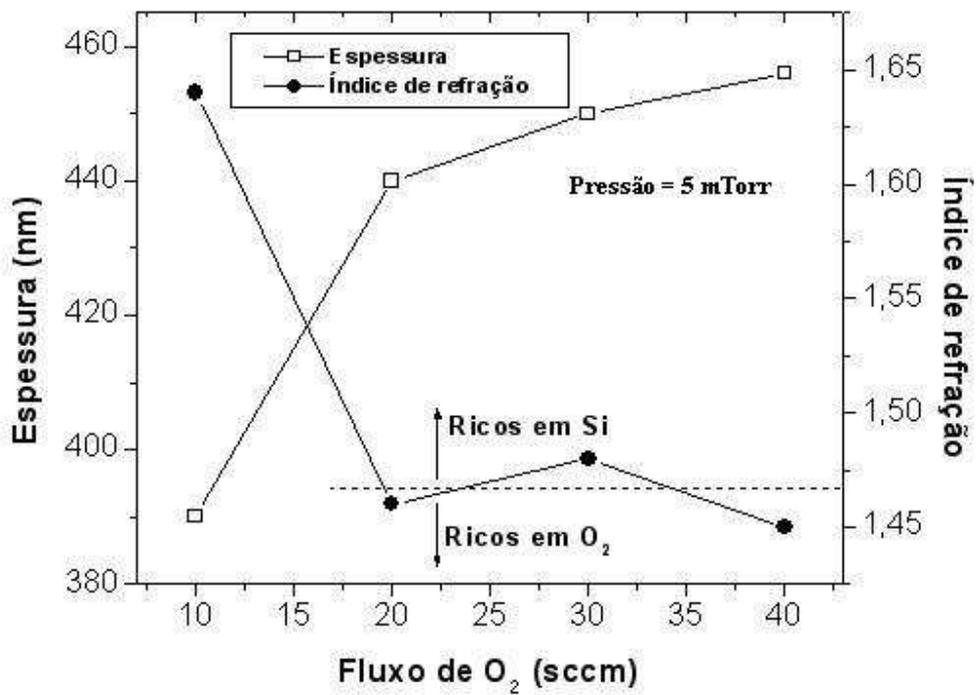


Figura 4.10- Espessura de SiO<sub>x</sub> e índice de refração x fluxo de O<sub>2</sub>.

Na Tabela 4.6 e Figura 4.10 (Espessura de  $\text{SiO}_x$  e índice de refração x fluxo de  $\text{O}_2$ ) são mostrados, em relação ao fluxo de  $\text{O}_2$  na mistura gasosa, os resultados elipsométricos dos filmes de  $\text{SiO}_x$ . Verifica-se que, os óxidos OF20, OF30 e OF40, depositados com fluxos de  $\text{O}_2$  de 20, 30 e 40 sccm, respectivamente, apresentam índice de refração próximo ao estequiométrico, que é de 1,46. O óxido OF10, depositado com fluxo de  $\text{O}_2$  de 10 sccm apresenta um índice de refração de 1,64, indicando filme rico em Si. Conforme aumentamos o fluxo de  $\text{O}_2$  em nosso processo (de 10sccm para 40sccm), verificamos um aumento na espessura de nossos filmes de 390nm para 456nm, conseqüentemente, um aumento na taxa de deposição. Observamos também que ocorreu uma diminuição no índice de refração de 1,64 (rico em Si) para 1,45 (rico em O) com o aumento do fluxo de  $\text{O}_2$ . Isso indica que, ao aumentarmos o fluxo de  $\text{O}_2$  no processo ocorre uma maior incorporação de oxigênio nos filmes. Para essa segunda etapa de deposição com a variação do fluxo de  $\text{O}_2$ , obtivemos uma uniformidade nas espessuras de aproximadamente 93 %, em 1/4 de lâmina de 4" de diâmetro.

Nas análises OES de plasmas (Anexo G) usados para as deposições dos filmes de  $\text{SiO}_x$  variando-se a pressão do processo e o fluxo de  $\text{O}_2$  (Figura 4.11 e Tabela 4.7, respectivamente), podemos confirmar os resultados obtidos por elipsometria. Além disso, auxiliará na discussão dos resultados dos espectros FTIR e da taxa de corrosão em BHF. Na Figura 4.11, que mostra a análise OES dos plasmas com variação de pressão do processo verifica-se que ocorreu um aumento nas emissões de  $\text{H}_\beta/\text{Ar}$ ,  $\text{O}/\text{Ar}$  e  $\text{O-H}/\text{Ar}$  ao aumentarmos a pressão do processo. Também se observa uma diminuição da emissão de  $\text{Si}/\text{Ar}$  no processo para pressões acima de 15mTorr. Assim, filmes formados para pressões maiores que 15 mTorr devem ser ricos em O, H e/ou O-H, provenientes do plasma. Através da Figura 4.9, verifica-se que ao aumentarmos a pressão, o índice de refração diminui para valores menores que 1,46, indicando a formação de óxidos ricos em O. Portanto, as análises OES confirmam as medidas elipsométricas. As ligações O-H nos filmes depositados podem ser identificadas por análise FTIR, e quanto maior for a concentração de H nos filmes, maior será a porosidade, e maior será a taxa de corrosão em BHF. E isto já foi verificado com os nitretos de Si. Espera-se comportamento similar nos óxidos.

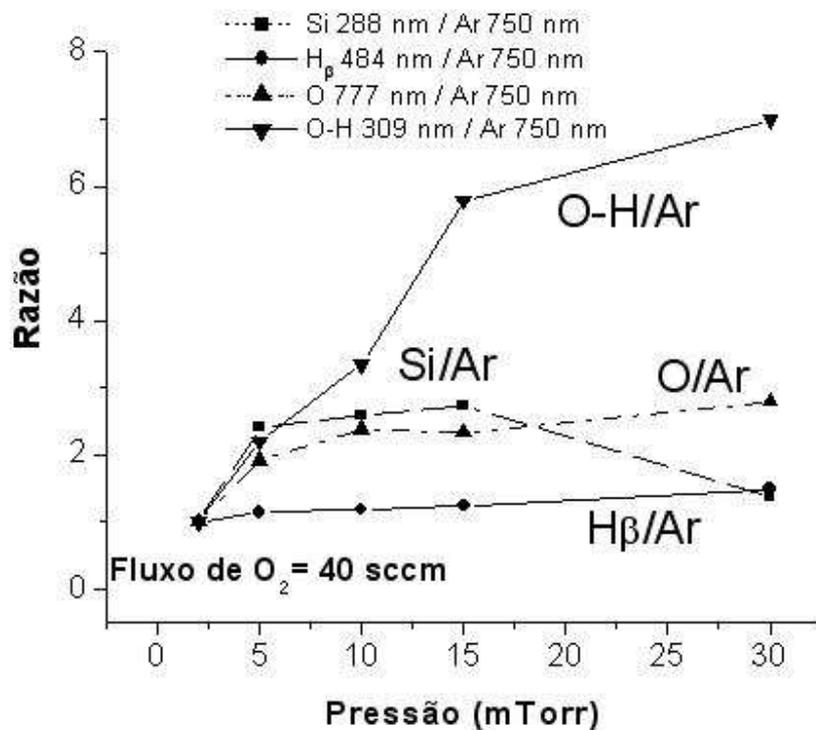


Figura 4.11- Razão de emissão de Si/Ar , H<sub>β</sub>/Ar, O/Ar e O-H/Ar para sistema plasma ECR-CVD para deposição com diferentes pressões de processo.

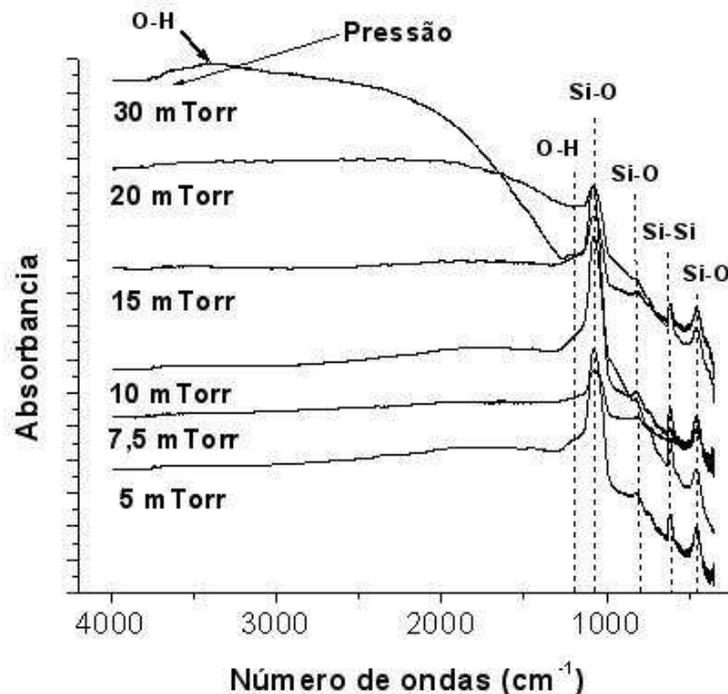
Tabela 4.7– Razão de emissão de Si/Ar, H<sub>β</sub>/Ar, O/Ar e OH/Ar para sistema plasma ECR-CVD para deposição com diferentes fluxos de O<sub>2</sub>.

Razão	Fluxo de O <sub>2</sub> = 20 sccm	Fluxo de O <sub>2</sub> = 40 sccm
Si (288 nm)/Ar (750 nm)	1	0,7
H <sub>β</sub> (484 nm)/Ar (750 nm)	1	0,7
O (777 nm)/Ar (750 nm)	1	2,7
O-H (309 nm)/Ar (750 nm)	1	1,9

Na Tabela 4.7, que mostra a análise OES em relação aos plasmas com fluxos de O<sub>2</sub> de 20sccm e 40 sccm, verifica-se uma diminuição de emissão de Si/Ar (de 1 para 0,7) e H<sub>β</sub>/Ar (de 1 para 0,7) e um aumento nas emissões de O/Ar e de OH/Ar de 1 para 2,7 e de 1 para 1,9, respectivamente. Assim, filmes formados para fluxos de O<sub>2</sub> de 40 sccm devem ser ricos em O e/ou O-H provenientes do plasma. Através da Figura 4.10, verifica-se que quando se aumenta o fluxo de O<sub>2</sub>, o índice de refração diminui para valores próximos ou menores que 1,46, indicando a formação de óxidos ricos em O. Portanto, as análises OES confirmam as medidas elipsométricas. Vale ressaltar que o efeito da incorporação de O-H nos filmes pode ser identificado por análise FTIR, e através da taxa de corrosão em BHF, que indica a porosidade nos óxidos.

Os espectros FTIR (Anexo C) foram usados para identificar as ligações químicas e a incorporação de H nos óxidos. A Figura 4.12 apresenta os espectros FTIR dos filmes de SiO<sub>x</sub> depositados com pressões de 5, 7.5, 10, 15, 20, 30 e 40 mTorr. A Figura 4.13 apresenta os espectros FTIR dos filmes depositados com fluxos de O<sub>2</sub> de 10, 20, 30 e 40 sccm. A Tabela 4.6 mostra as posições (em número de onda) dos picos principais relacionados às ligações Si-O (modo de vibração *stretching*) e os parâmetros modificados para cada deposição. Das Figuras 4.12 e 4.13, os picos de absorção ocorrem entre 1024 e 1082 cm<sup>-1</sup> (modo de vibração *stretching*), entre 841 e 849 cm<sup>-1</sup> (modo de vibração *bending*) e entre 462 e 482 cm<sup>-1</sup> (modo de vibração *rocking*), e estão relacionados com as ligações Si-O, indicando a formação dos filmes finos de óxido de Si, o que está de acordo com os resultados de índice de refração (Figuras 4.9 e 4.10). Além disso, as análises FTIR (Figuras 4.12 e 4.13) indicam a presença de absorções em 1100-1170 cm<sup>-1</sup> e em 3340-3350 cm<sup>-1</sup> devido às ligações O-H (modos de vibração *bending* e *stretching*, respectivamente). Portanto, qualitativamente, todos os óxidos apresentam alta concentração de OH. Isto pode ser confirmado através dos espectros FTIR dos óxidos, que foram depositados com pressões de 20 e 30 mTorr (Figura 4.12), denominados por OP20 e OP30, respectivamente, e com fluxo de O<sub>2</sub> de 40 sccm (Figure 4.13), denominado por OF40 (veja Tabela 4.6). Foi observado que: as bandas de absorção próximas de 3340-3350 cm<sup>-1</sup> (devido às ligações O-H) dos espectros destes óxidos apresentaram absorções mais intensas que as dos espectros dos outros óxidos. Estas considerações confirmam as análises OES, discutidas no parágrafo anterior. Pois, para pressões maiores que 15 mTorr e para fluxo de O<sub>2</sub> de 40 sccm, os

plasmas, e conseqüentemente, os óxidos apresentam alta concentração de OH. Além disso, a Tabela 4.6 mostra que os óxidos apresentam taxas de corrosão em BHF maiores que 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ , o que indica uma alta porosidade para todas as amostras, devido às altas concentrações de OH nos filmes. Os espectros FTIR de óxidos não permitem quantificar a concentração de OH nos filmes, somente indicando, qualitativamente, quem tem maior ou menor concentração. Para este propósito exige-se um programa de computador para extrair esta concentração. Para os nitretos existe este programa de computador acoplado ao espectrômetro FTIR para extração da concentração de H nos filmes, mas para os óxidos ainda não.



**Figura 4.12- FTIR de filmes SiO<sub>x</sub> depositados com pressões de 5,7,5, 10, 15, 20 e 30mTorr.**

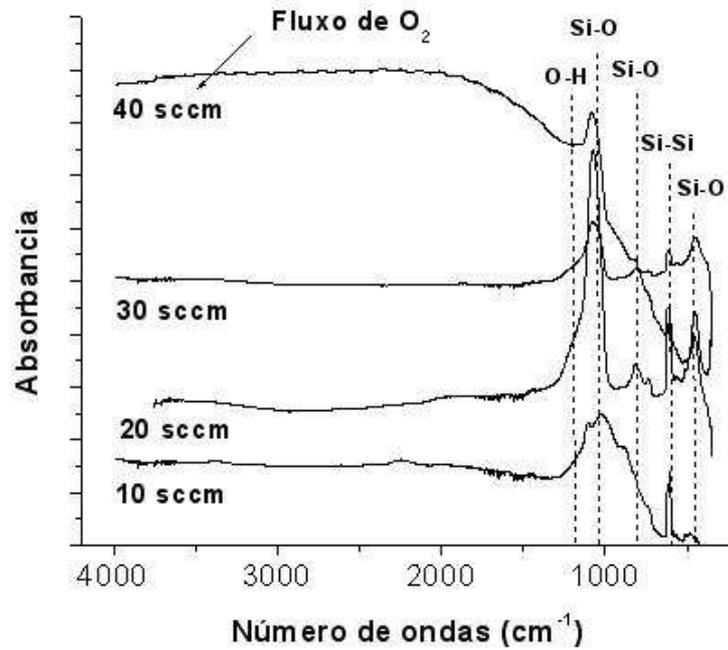


Figura 4.13- FTIR de filmes SiO<sub>x</sub> depositados com fluxos de 10, 20, 30 e 40 sccm.

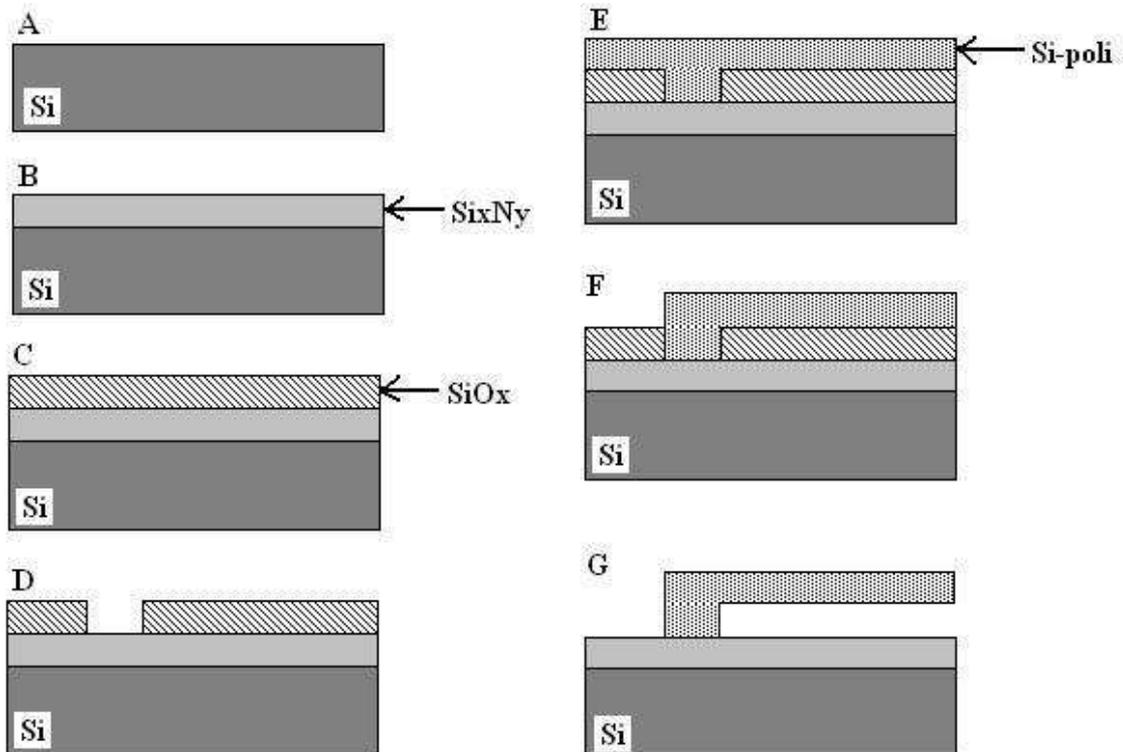
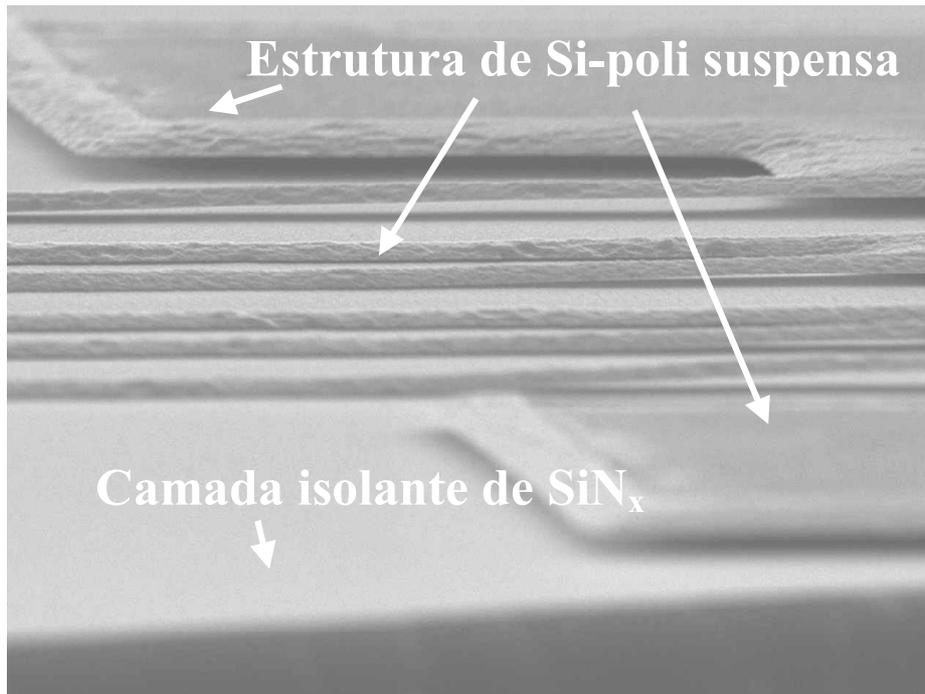


Figura 4.14- Seqüência de processo de fabricação das estruturas suspensas na superfície do substrato utilizando filme de SiO<sub>x</sub> como camada sacrificial.

Os filmes de óxido de silício obtidos apresentam uma importante característica, que é a alta taxa de corrosão em solução de BHF. Podemos então utiliza-los como camada sacrificial em sistemas de micromáquinas para estruturas suspensas de superfície (*surface micromachining*). O processo de obtenção das estruturas suspensas na superfície do substrato seguiu as etapas mostradas na Figura 4.14 e descritas a seguir:

- (A) inicialmente é executado a limpeza padrão na lâmina de silício;
- (B) o filme de nitreto de silício NF<sub>2,5</sub> com alta resistência a solução de BHF (Tabela 4.1) é depositado por processo ECR-CVD (para servir de camada isolante entre substrato de Si e o Si-policristalino, que será a estrutura suspensa);
- (C) o filme de SiO<sub>x</sub>, com alta taxa de corrosão em solução de BHF (OF40) depositado por plasma ECR-CVD;
- (D) a primeira fotogração, utilizando-se o fotorresiste AZ1350J e corrosão do filme de SiO<sub>x</sub> em BHF;
- (E) a deposição de Si policristalino (Si-poli), com 1µm de espessura, por processo LPCVD vertical. Os parâmetros de deposição usados foram: temperatura, fluxo de SiH<sub>4</sub> (pura), fluxo de H<sub>2</sub> e pressão de 800<sup>o</sup>C, 40 sccm, 4800 sccm e 5 Torr, respectivamente;
- (F) A segunda fotogração, utilizando-se o fotorresite AZ5214E e corrosão do filme de Si-poli por processo plasma RIE;
- (G) Finalmente, a remoção do filme de SiO<sub>x</sub>, que está sendo utilizado como camada sacrificial, em solução de BHF, para a obtenção das estruturas suspensas de Si-poli na superfície do substrato.

Podemos verificar na Figura 4.15, a imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das estruturas suspensas obtidas utilizando o filme de SiO<sub>x</sub> (OF40) como camada sacrificial e o filme de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (NF<sub>2,5</sub>) que possui uma alta resistência a corrosão de BHF como camada isolante.



**Figura 4.15- Imagem SEM das estruturas suspensas de Si-poli obtidas com filme de SiO<sub>x</sub> (OF40), como camada sacrificial, e filme Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (NF2,5) como camada isolante.**

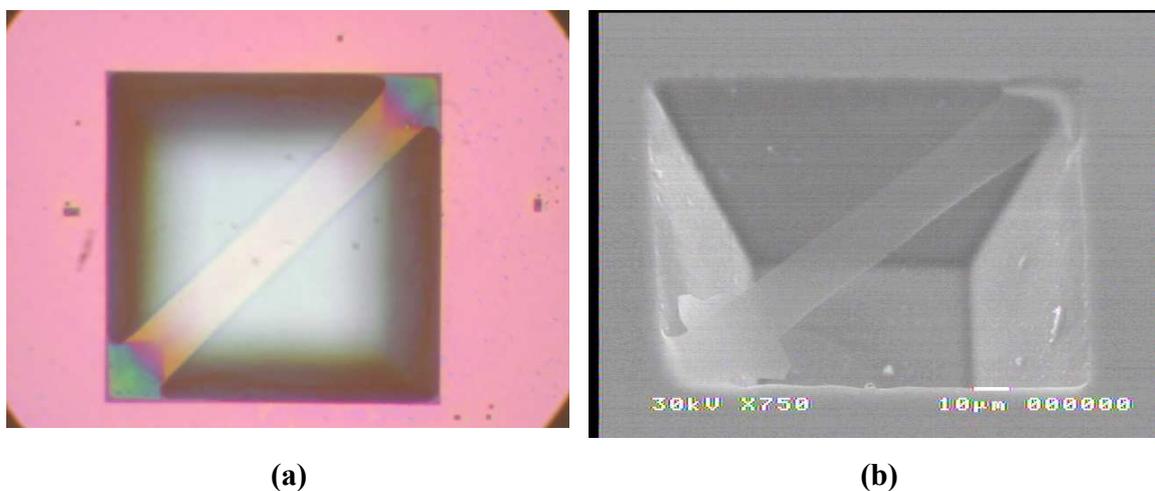
As amostras de SiO<sub>x</sub> foram também inseridas em solução de hidróxido de potássio para verificar a sua resistência à corrosão nesta solução. Na Tabela 4.8, verificamos a taxa de corrosão em solução de KOH (10M) em uma temperatura de aproximadamente 70°C.

Dos resultados da corrosão em KOH (Tabela 4.8) e das medidas de índice de refração dos óxidos, verificamos que: quanto maior a pressão do processo, obtêm-se filmes mais ricos em O, que apresentam as maiores taxas (> 10 nm/min) de corrosão em KOH.

Apesar dos filmes de óxido de silício não apresentarem uma alta resistência à corrosão em KOH, quando comparados aos filmes de nitreto de silício, também foram fabricadas estruturas suspensas de óxidos na face superior das lâminas de Si (*front-side bulk micromachining*), usando o processo descrito no capítulo 3. Pode-se verificar nas Figuras 4.16 (a) e (b), imagens de microscopia óptica e SEM, respectivamente, das estruturas suspensas de óxido após corrosão em KOH (10M / 70°C), obtidas com óxido OF10 (processo de deposição com fluxo de 10sccm de O<sub>2</sub>), o qual apresentou uma menor taxa de corrosão em KOH (Tabela 4.8).

**Tabela 4.8- Corrosão dos filmes de SiO<sub>x</sub> em solução de KOH**

<b>AMOSTRA DE SiO<sub>x</sub></b>	<b>TAXA DE CORROSÃO EM KOH (nm/min.)</b>
<b>OP5 (5mTorr)</b>	2
<b>OP7,5 (7,5mTorr)</b>	2
<b>OP10 (10mTorr)</b>	5
<b>OP15 (15mTorr)</b>	13
<b>OP20 (20mTorr)</b>	>90
<b>OP30 (30mTorr)</b>	>100
<b>OF10 (10sccm de O<sub>2</sub>)</b>	1
<b>OF20 (20sccm de O<sub>2</sub>)</b>	3
<b>OF30 (30sccm de O<sub>2</sub>)</b>	5
<b>OF40 (40sccm de O<sub>2</sub>)</b>	>70



**Figura 4.16- (a)Imagem de microscopia óptica da estrutura suspensa de SiO<sub>x</sub> (OF10)  
(b)Imagem SEM da estrutura suspensa de SiO<sub>x</sub> (OF10).**

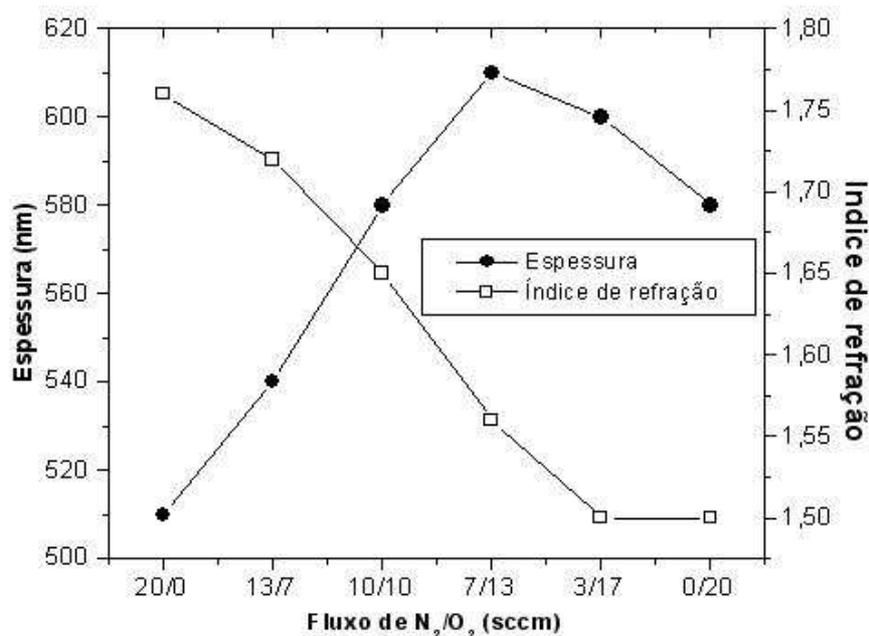
#### **4.3- FILMES DE ÓXINITRETO DE SILÍCIO (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)**

Na Tabela 4.9 apresentam-se a identificações das amostras de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, os parâmetros de processo variáveis, taxas de deposição, espessuras, índices de refração e

taxas de corrosão em BHF e KOH. A Figura 4.17 mostra o gráfico dos resultados elipsométricos dos filmes com a variação do fluxo de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (20/0, 13/7, 10/10, 7/13 e 0/20). Para a deposição de todos os filmes foi utilizado um tempo fixo de 30 minutos.

**Tabela 4.9- Resultados para filmes de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados com diferentes parâmetros de processo de fluxo de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.**

Amostra de SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Varição dos parâmetros do processo (N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> sccm)	Taxa de deposição (Å/min.)	Espessura (nm)	Índice de refração (η)	Taxa de corrosão em BHF (nm/min.)	Taxa de corrosão em KOH (nm/min.)
ON1	20/0	170	510	1,76	520	<1
ON2	13/7	180	540	1,72	546	<1
ON3	10/10	193	580	1,65	543	<1
ON4	7/13	203	610	1,56	496	2
ON5	3/17	200	600	1,50	440	4
ON6	0/20	193	580	1,50	480	3



**Figura 4.17- Espessura de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e índice de refração x fluxo de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.**

A Figura 4.17 e a Tabela 4.9 indicam que quando se reduz a razão de fluxos de  $N_2/O_2$ , a espessura aumenta de 510 para 610 nm e o índice de refração diminui de 1,76 para 1,56 até a razão de 7/13. Para menores valores da razão (3/17 e 0/20), a espessura reduz de 600 para 580nm, mantendo-se o índice de refração em 1,50. Estes resultados indicam:

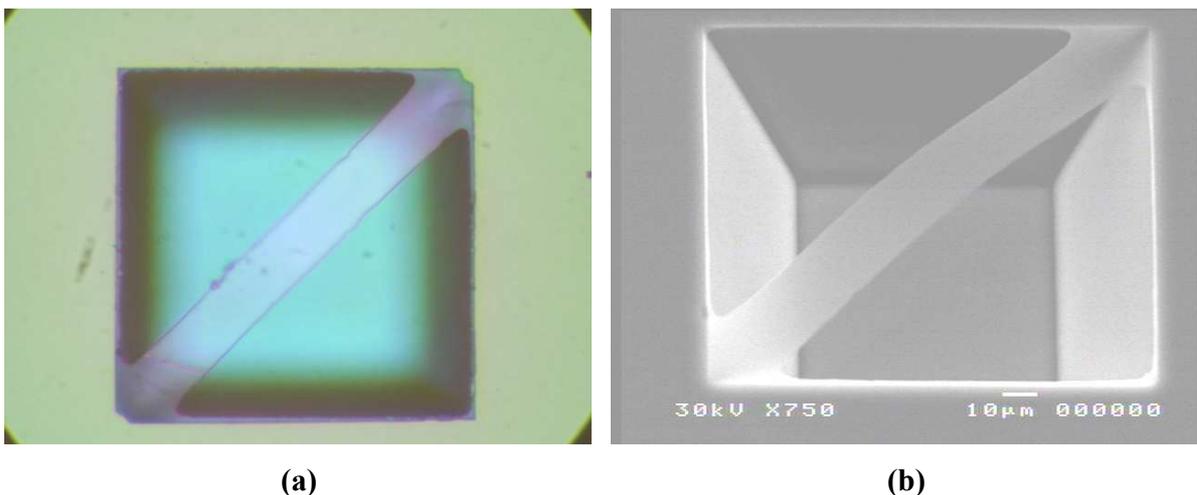
- i) a formação de filmes de oxinitreto, pois os índices de refração estão entre o intervalo de 1,46 (índice do óxido) e 2,00 (índice do nitreto);
- ii) a razão 20/0 forma nitreto com índice de 1,76, indicando a formação de nitreto rico em N (similar aos nitretos NF20 (Tabela 4.1)). Filmes com alta concentração de N (o que já era esperado, pois a deposição foi executada com alto fluxo de  $N_2$  de 20 sccm) apresentam alta incorporação de H (como mostrado nos resultados de taxa de corrosão em BHF, tanto na Tabela 4.9 (para resultados dos oxinitretos), quanto na Tabela 4.1 (para resultados dos nitretos));
- iii) a razão 0/20 forma óxido com índice de 1,50, indicando a formação de óxido rico em Si. Óxido rico em Si apresenta uma menor taxa de corrosão em BHF de 480 nm/min, quando comparados as altas taxas maiores que 1  $\mu$ m/min dos óxidos ricos em O (Tabela 4.6);
- iv) para razões menores que 7/13, observa-se uma saturação no processo de deposição. A alta concentração de oxigênio no plasma pode ter provocado esta saturação na deposição, dificultando o transporte de espécies para a formação do filme sobre o substrato. Este resultado pode ser confirmado pelas análises OES em trabalhos futuros.

Para deposição de  $SiO_xN_y$ , obtivemos uma uniformidade de aproximadamente 97% nas espessuras dos filmes depositados em 1/4 de lâmina de Si de 4" de diâmetro.

Na Tabela 4.9 verificamos que os filmes de  $SiO_xN_y$  apresentam taxas de corrosão em BHF entre 480 e 546 nm/min, que são valores maiores que os obtidos para os nitretos (Tabela 4.1) e menores que os obtidos para os óxidos (Tabela 4.6), o que confirma por esta análise, a formação de filmes de oxinitreto.

Os filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  foram também inseridas em solução de hidróxido de potássio para verificar a sua resistência à corrosão nesta solução. A Tabela 4.9 mostra os valores da taxa de corrosão para os oxinitretos em solução de KOH (10M), em uma temperatura de aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ . Como resultado da corrosão em KOH verificamos que quanto maior o fluxo de  $\text{O}_2$ , formam-se filmes cada vez mais ricos em O, e maior é a taxa de corrosão em KOH. Por outro lado, os filmes que são mais ricos em nitrogênio são os que obtiveram as menores taxa de corrosão. Este resultado já era esperado, pois os oxinitretos não são nem óxidos, com taxas em KOH maiores que 2 nm/min (Tabela 4.6), nem são nitretos, com taxas menores que 1 nm/min, confirmando por esta análise, a formação de filmes de oxinitreto.

Os filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  também foram utilizados na obtenção de membranas e pontes suspensas pela remoção do substrato pela face anterior ou frontal (*front-side bulk micromachining*). Utilizamos o filme de oxinitreto de silício obtido por plasma ECR-CVD com parâmetros de processo de 10sccm de  $\text{N}_2$  e 10sccm de  $\text{O}_2$  (ON3). Esses filmes são oxinitretos com índice de refração de 1,65. Portanto, nós estamos testando oxinitretos com concentrações similares de nitrogênio e de oxigênio. Obtivemos as estruturas suspensas conforme mostrado na Figura 4.17.



**Figura 4.17-** (a) Imagem de microscopia óptica da estrutura suspensa de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (ON3)  
(b) Imagem SEM da estrutura suspensa de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (ON3).

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram obtidos filmes finos de nitreto, óxido e oxinitreto de silício por plasma ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) de alta densidade, foram realizadas caracterizações dos filmes obtidos através das técnicas de elipsometria, espectroscopia de absorção do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia óptica. Os plasmas foram caracterizados por espectroscopia por emissão óptica (OES) (espécies que formam o plasma). Todas as caracterizações tiveram o objetivo de verificar a viabilidade da utilização dos filmes finos como membranas e pontes suspensas em sistemas de micromáquinas, máscaras em corrosões químicas, proteção de circuitos e camadas sacrificiais dependendo de suas características.

Verificou-se que os filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  depositados por ECR-CVD possuem propriedades importantes, tais como baixíssima taxa de corrosão em solução de KOH e BHF para a obtenção de pontes e membranas suspensas, para proteção de dispositivos e como máscara para corrosão do substrato em solução de KOH (filmes depositados com 5W de RF e com fluxo de 5 sccm de  $\text{N}_2$  - NRF5 e NF5), além disso, estes filmes vem sendo utilizados para a fabricação de sensores de pressão. O Nitreto com baixíssima taxa de corrosão em BHF foi aplicado como camada isolante entre o substrato e silício policristalino suspenso (filmes depositados com 5W de RF e com fluxo de 2,5 sccm de  $\text{N}_2$  - NF2,5). Na Tabela 5.1 e 5.2 verifica-se um resumo dos parâmetros e resultados dos principais filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  empregados neste trabalho.

Com os resultados dos filmes de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  apresentados, foi publicado um trabalho no *Electrochemical Society Proceedings* (Vol. 2004-3, pp. 119-124 - SBMICRO 2004 - 19th Symposium on Microelectronics and Technology) com o título: "*Suspended Membranes Made by Silicon Nitride Deposited by ECR-CVD*" e tendo como autores: C. Biasotto, B. Monte, R.R. Neli, A.C.S. Ramos, J.A. Diniz, S. A. Moshkalyov, I. Doi e J.W. Swart.

**Tabela 5.1- Parâmetros de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados com fluxos de N<sub>2</sub> de 2,5 e 5sccm e potência de RF de 5W.**

Parâmetros de processo	Amostras da 1 <sup>a</sup> etapa	Amostras da 2 <sup>a</sup> etapa
Fluxos de N <sub>2</sub> (sccm)	2,5 / 5	5
Potência de RF (W) (Freq. 13,56 MHz)	5	5
Fluxo de SiH <sub>4</sub> (sccm) (diluído em 98% de Ar)	200	200
Fluxo de Ar (sccm)	20	20
Potência de microondas (W) (Freq. 2,45 GHz)	1000	1000
Pressão (mTorr)	5	5
Temperatura do substrato (°C)	20	20
Tempo de deposição (min.)	30	30

**Tabela 5.2- Resultados de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados com fluxos de N<sub>2</sub> de 2,5 e 5sccm e potência de RF de 5W.**

Amostra de Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Varição dos parâmetros do processo	Pico principal de Si-N (cm <sup>-1</sup> )	Espessura (nm)	Taxa de deposição (Å/min.)	Índice de refração (η)	Taxa de corrosão em BHF (nm/min.)	Taxa de corrosão em KOH (nm/min.)
NRF5	Potência de RF= 5W	845	390	13	1.93	12	< 1
NF2,5	Fluxo N <sub>2</sub> = 2,5sccm	890	390	13	2.9	0.7	*
NF5	Fluxo N <sub>2</sub> = 5sccm	850	390	13	1.93	11	< 1

\* Filme com baixa resistência a KOH.

Os filmes de SiO<sub>2</sub> por sua característica de fácil corrosão em solução de BHF foi utilizado como camada sacrificial para a formação de estruturas suspensas de superfície. Na Tabela 5.3 e 5.4 verifica-se um resumo dos parâmetros e resultados do filmes de SiO<sub>x</sub> (filmes depositados com fluxo de 40 sccm de O<sub>2</sub> e pressão de 20 mTorr – OF40 e OP20) empregado neste trabalho como camada sacrificial.

**Tabela 5.3- Parâmetros de SiO<sub>x</sub> depositados com fluxos de O<sub>2</sub> de 40sccm e pressão de 20mTorr.**

Parâmetros de processo		1 <sup>a</sup> etapa	2 <sup>a</sup> etapa
Parâmetros de processo variáveis	Fluxos de O <sub>2</sub> (sccm)	40	40
	Pressão (mTorr)	20	20
Parâmetros de processo fixos	Fluxo de SiH <sub>4</sub> (sccm) (diluído em 98% de Ar)	200	200
	Fluxo de Ar (sccm)	20	20
	Potência de microondas (W) (Freq. 2,45 GHz)	1000	1000
	Potência de RF (W) (Freq. 13,56 MHz)	3	3
	Temperatura do substrato (°C)	20	20
	Tempo de deposição (min.)	20	20

**Tabela 5.4- Resultados de SiO<sub>x</sub> depositados com fluxos de O<sub>2</sub> de 40sccm e pressão de 20mTorr.**

Amostra de SiO <sub>x</sub>	Variação dos parâmetros do processo	Pico principal de Si-O (cm <sup>-1</sup> )	Espessura (nm)	Taxa de deposição (Å/min.)	Índice de refração (η)	Taxa de corrosão em BHF (µm/min.)	Taxa de corrosão em KOH (nm/min.)
OP20	20mTorr	1080	456	228	1,46	>1	*
OF40	40sccm	1080	456	228	1,45	>1	*

\* Filme com baixa resistência a KOH.

Estes resultados geraram um trabalho que foi submetido e aceito para a conferência da SBMicro 2005 com o título “*Silicon Oxide Sacrificial Layer for MEMS Applications*” tendo como autores: C. Biasotto, F.A. Boscoli, R. C. Teixeira, A. C. S. Ramos, J. A. Diniz, A. M. Daltrini, S. A. Moshkalyov e I. Dói.

Os filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  foram utilizados na fabricação de estruturas suspensas, podendo ser uma alternativa para a utilização em sistemas de micromáquinas. Na Tabela 5.5 e 5.6 verifica-se um resumo dos parâmetros e resultados do filmes de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  empregado neste trabalho.

**Tabela 5.5- Parâmetros de deposição de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  variando os fluxos de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ .**

Parâmetros de processo		Fluxo de $\text{O}_2$ e $\text{N}_2$
Parâmetros de processo variáveis	Fluxos de $\text{O}_2$ (sccm)	10
	Fluxos de $\text{N}_2$ (sccm)	10
Parâmetros de processo fixos	Fluxo de $\text{SiH}_4$ (sccm) (diluído em 98% de Ar)	200
	Fluxo de Ar (sccm)	20
	Potência de microondas (W) (Freq. 2,45 GHz)	1000
	Potência de RF (W) (Freq. 13,56 MHz)	5
	Temperatura do substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	20
	Pressão (mTorr)	5
	Tempo de deposição (min.)	30

**Tabela 5.6- Resultados de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados com fluxo de N<sub>2</sub> de 10sccm e O<sub>2</sub> de 10sccm.**

<b>Amostra de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub></b>	<b>Varição dos parâmetros do processo (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sccm)</b>	<b>Taxa de deposição (Å/min.)</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Índice de refração (η)</b>	<b>Taxa de corrosão em BHF (nm/min.)</b>	<b>Taxa de corrosão em KOH (nm/min.)</b>
<b>ON3</b>	<b>10/10</b>	193	580	1,65	543	<1

Como perspectivas futuras podemos citar:

- utilizar os filmes de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, SiO<sub>x</sub> e SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> para fabricação de sensores;
- analisar as características elétricas dos filmes;
- verificar o estresse dos filmes;
- aplicar os filmes de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e em guias de onda;
- verificar a viabilidade dos filmes como camadas antireflectivas. Os filmes de SiO<sub>x</sub> já foram utilizados para este tipo de aplicação. Um trabalho sobre este tema foi publicado no *Electrochemical Society Proceedings* (Vol. 2004-3, pp. 201-206 - SBMICRO 2004 - 19th Symposium on Microelectronics and Technology) com o título: “*High Sensitivity Obtained by Three-Color Detector APS-CMOS Using Antireflective Coating*” e tendo como autores: S. N. M. Mestanza, C. Biasotto, A.C. Costa, G. O. Dias, I. Doi, J. A. Diniz e J. W. Swart.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]-R.A. Levy. Microeletronic Materials and Processes. Kluwer Academic Publishers. 1989.
- [2]-S.M. Sze. VLSI Technology. Mcgraw-Hill, 2<sup>nd</sup> Ed. 1984.
- [3]-M. Gad-el-hak. The MEMS Handbook. CRC Press. 2002.
- [4]-Madou, Marc. Fundamentals of Microfabrication. CRC Press.1997.
- [5]-R. R. Panepucci, J. A. Diniz, E. Carli, P. J. Tatch, J. W. Swart. Proceedings SPIE Conference on Materials and Device Characterization in Micromachining. Santa Clara, California – USA. Vol. 3512. pp. 146. 1998.
- [6]- S.A.Moshkalyov, J. A. Diniz, J. W. Swart, P. J. Tatsch e M. Machida, “Deposition of silicon nitride by low-pressure electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition in N<sub>2</sub>/Ar/SiH<sub>4</sub>” *J. Vac. Sci Technol. B* (15)6, pp. 2682-2687. 1997.
- [7]- J. A. Diniz, I. Doi, J. W. Swart. Material Characterization. 50 (2-3). 135. 2003.
- [8]- C. Biasotto, B. Monte, R.R. Neli, A.C.S. Ramos, J.A. Diniz, S. A. Moshkalyov, I. Doi and J.W. Swart. Suspended membranes made by silicon nitride deposited by ECR-CVD. *Electrochemical Society Proceedings*. Vol. 3. pp. 119-124. 2004.
- [9]- Y. Manabe and T. Mitsuyu. Silicon nitride thin films prepared by the electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition method. *J. Appl. Phys.* 66 (6). 1989.
- [10]- S. Wolf, and R. N. Tauber. Silicon Processing for the VLSI Era, Vol.1: Process Technology. Lattice Press. 1986.
- [11]-J. R. Flemish and R. L. Pfeffer. Low hydrogen content silicon nitride films from electron cyclotron resonance plasmas. *J. Appl. Phys.* 74 (5). 1993.
- [12]-R. R. Neli. Desenvolvimento de micro-estruturas mecânicas sobre o silício através da corrosão do substrato pela superfície. Dissertação de Mestrado. FEEC-UNICAMP. 2002.
- [13]- K. R. Williams and R. S. Muller. Etch Rates for Micromachining Processing. *J. Microelectromech. Syst.* Vol.5.No4. pp. 256-269. 1996.
- [14]- K. R. Williams, K. Gupta and M. Wasilik. Etch Rates for Micromachining Processing Part. II. *J. Microelectromech. Syst.* Vol.12.No 6. pp.771-778. 2003.
- [15]- Stephen A. Campbell. The Science and Engineering of Microeletronic Fabrication. Oxford university Press. 1996.

- [16]- J.D.Plummer, M.D.Deal and P.B.Griffin. Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling. Prentice Hall. 2000.
- [17]-R. Machorro, E.C. Samano, G. Soto. Modification of refractive index in silicon oxynitridefilms during deposition. *Material Letters* 45. pp. 47-50. 2000.
- [18]-M. Modreanu, M. Gartner, N. Tomozeiu. Invertigation on optical and microestrutural properties of photoluminescent LPCVD SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films. *Optical Materials* 17. pp. 145-148.2001.
- [19]-M. Tabib-Azar, G. Beheim. Modern trends im microestrutres and integrated optics for communication, sensing and actuation. *Optical Engeneering*. Vol.36. No5. pp. 1307-1318. 1997.
- [20]-W. A. Claassen, H. A. J. Th. V.d. Pol, A. H. Goemans. Characterization of Silicon-Oxynitride Films Deposited by Plasma-Enhanced CVD. *J. Electrochem. Soc.:* Solid state Science and Technology 133. pp.1458-1467. 1986.
- [21]- J. A. Lima. Projeto, Modelagem e Fabricação de Guias de Onda Ôpticos Integrados Baseados em Polímeros para Aplicação em Sensores. USP-São Carlos.2002.
- [22] A. Francis, U. Czarnetzki, and H. F. Döbele / N. Sadeghi, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3796. 1997.
- [23]- S.M. Sze. Semiconductor Sensor. John Wiley & Sons, Inc. 1994.
- [24]- R.P. Ribas. Micro-sistemas Integrados. I Escola de Microeletrônica da SBC-Sul, 5-10 julho, 1999. Livro texto, cap. 15, editores R. Reis e M. Macarthy. pp.265-284.
- [25]- G. A. Manera. Dielétricos de porta de oxinitreto de silício obtidos por plasma ECR. Dissertação de Mestrado. FEEC-UNICAMP. 2004.
- [26]-Alexandre Gorni Felício, “Filmes Isolantes de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Formados por Implantação de Nitrogênio em Substrato de Silício e Posterior Oxidação Térmica” Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP. 2003.
- [27]- M.J.C. Bonfim, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [28]- A.B. Joshi and D.-L. Kwong, *IEEE Trans. Electron Device Lett.*,13, 360. 1992.
- [29]- P.K. Mclarty, W.L. Hill, X.-L. Xu, V. Misra, J.J. Wortman, and G.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.*, 63(26), 3619. 1993.

- [30]- Anna Paula Sotero, “Obtenção e Caracterização de Filmes Finos e Ultra-Finos de Óxido e Oxinitreto de Silício em Sistema ”Home-Made” de Plasma Remoto”, Tese de Doutorado, DSIF/FEEC UNICAMP. 1999.
- [31]- J.A.Diniz, A.P.Sotero, G.S. Lujan, P.J. Tatsch, J.W.Swart, *Nuclear Inst. and Meth. B* 166-167, pp. 64 – 69. 2000.
- [32]- J.A.Diniz, A.L.Couto, I.Danilov, P.J. Tatsch, J.W.Swart, 14<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Packaging, vol.1, pp. 164 – Campinas/SP- Brasil. 1999.
- [33]- Jes Asmussen, Jr., Timothy A. Grotjohn, PengUn Mak, and Mark A. Perrin, “The Design and Application of Electron Cyclotron Resonance Discharges” *IEEE Transactions on Plasma Scienc.* Vol. 25. No. 6. 1997.
- [34]- K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo, and I. Kenomato. Microwave plasma etching. *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 11, pp. 1979–1984. 1977.
- [35]- L. Bardos, G. Longar, I. Stoll, J. Musil, and F. Zacek. A method of formation of thin oxide films on silicon in a microwave magnetoactive plasma. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 8, pp. L195–L197, 1975.
- [36]- J.Musil and F.Zacek. Penetration of a strong electromagnetic wave in an inhomogeneous plasma generated by ECR using a magnetic beach. *Plasma Phys.*, vol. 13, pp. 471–476, 1971.
- [37]- C. R. Betanzo. Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e microssistemas. Tese de Doutorado. FEEC-UNICAMP. 2003.
- [38]- Alfred Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*. IEEE Press, New York, 1993.
- [39]- Manual do Elipsômetro, Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2 do Centro de Componentes Semicondutores.
- [40]- J.A. Diniz, Tese de Doutorado-FEEC/UNICAMP. 1996.
- [41]- W. C. Mariano, “Elipsometria”, Relatório da Disciplina: Medidas de Caracterização para Microeletrônica, FEEC-UNICAMP, 1994.
- [42]- W. R. Runyan, “Semiconductor Measurements and Instrumentation”, Texas Instruments Electronics Series, Mcgraw-Hill Company, p.158. 1975.
- [43]- R. E. Santos. Investigação sobre a Formação e Estabilidade Térmica dos Silicetos de Ni e Ni(Pt) em Substratos de Si (100). Dissertação de Mestrado. FEEC-UNICAMP. 2003.

- [44] Richard H. Huddleston e Stanley L. Leonard / R. W. P. McWhirter. Plasma Diagnostic Techniques. Academic Press, New York. 1965.
- [45]- W. Scot Ruska, “Etching”, em *Microelectronic Processing*. McGraw-Hill. New York. 1987.
- [46] J. B. Boffard, C. C. Lin e C. A. DeJoseph Jr, *J Phys. D: Appl. Phys.* 37. R143. 2004.
- [47]-P. Raí-Choudhuky. Handbook of Microlithography, Micromachining and microfabrication. Vol.2. SPIE Optical Engineering Press. 1997.

## **ANEXOS**

### **ANEXO A**

#### **FUNDAMENTOS DE PLASMA**

##### **A1- INTRODUÇÃO**

O plasma pode ser definido como o quarto estado da matéria [38]. Os intervalos de temperatura e de energia correspondentes a cada um dos quatro estados de matéria que ocorrem na natureza, são apresentados na Figura A1. “Descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente” são termos usados para plasma, que se entende como sendo um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos e moléculas. Um plasma na média é eletricamente neutro. Qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Assim, pode-se dizer que a densidade de íons positivos deve ser igual à densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos.

##### **A2- OBTENÇÃO DE PLASMA**

Um plasma é geralmente obtido quando uma energia suficiente, maior do que a energia de ionização é fornecida aos átomos e/ou moléculas de um gás, causando ionização e produção de íons e elétrons. Processos de recombinação entre elétrons e íons podem ocorrer formando átomos neutros ou moléculas. Um plasma é geralmente excitado e mantido através do fornecimento de energia eletromagnética para o gás de diferentes formas, como por exemplo, corrente direta, radio frequência e microondas, que é o caso do plasma ECR.

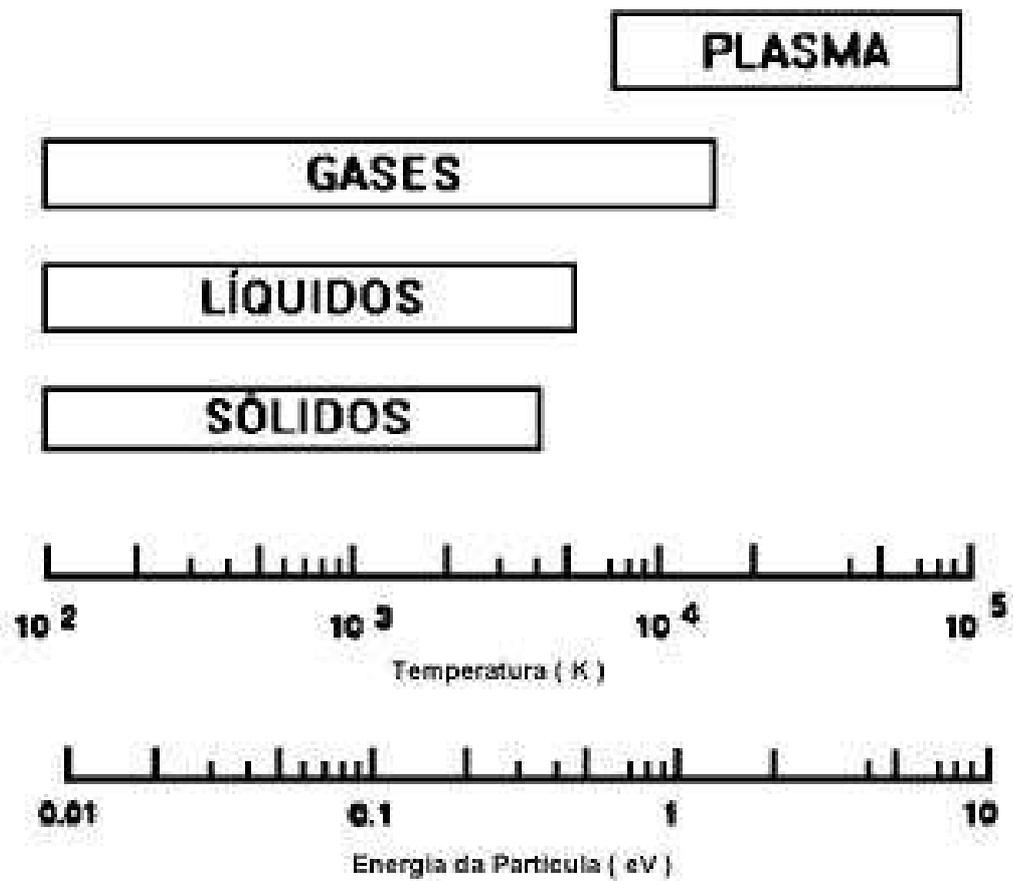


Figura A1- Correspondência da energia da partícula com a temperatura dos quatro estados da matéria [38].

## **ANEXO B**

### **ELIPSOMETRIA**

#### **B1- INTRODUÇÃO**

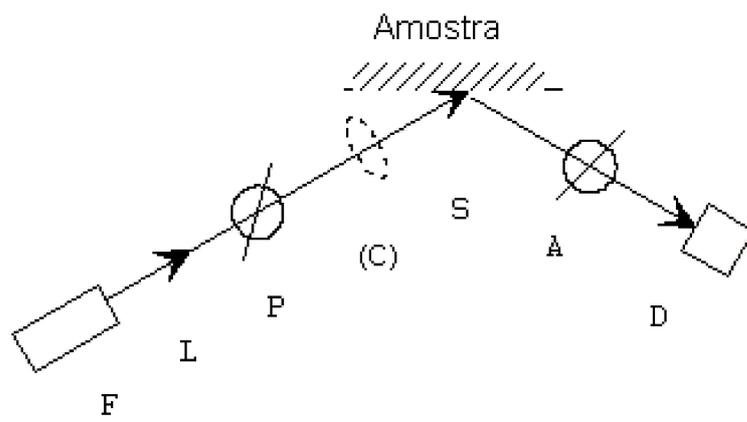
A elipsometria é uma técnica utilizada para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de um filme transparente de uma ou mais camadas e de um ou mais materiais sobre um substrato a partir da mudança das características de polarização da luz refletida por sua superfície [41].

A elipsometria é a espectrometria de polarização, pois mede a mudança na polarização da luz refletida de uma superfície.

#### **B2- ELIPSÔMETRO [26]**

O Elipsômetro é um equipamento que mede a mudança no estado de polarização de um feixe refletido, por um sistema óptico. Sua importância está ligada ao fato que a partir dessa mudança, podem ser obtidas informações do sistema óptico. Um arranjo tradicional de um elipsômetro está representado na Figura A4. Um feixe de luz monocromático (L) incide em um polarizador (P), que produz luz de polarização conhecida e controlada. O feixe interage com o sistema óptico (S) e tem o seu estado de polarização alterado. O feixe resultante é então medido por um segundo polarizador (A) e pelo fotodetector (D).

Na determinação da espessura e do índice de refração exigem-se rotinas de cálculos. Como os cálculos são trabalhosos para se executar manualmente, utiliza-se um programa de computador [12,42]. Esta técnica de análise foi muito utilizada neste trabalho para se obter o índice de refração e a espessura do filme depositado.



**Figura A4- Elipsômetro [41].**

## ANEXO C

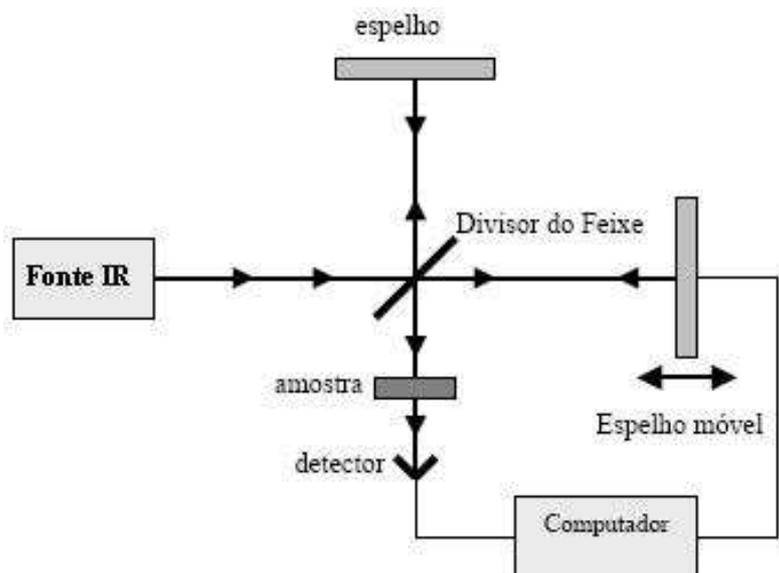
### ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

#### C1. INTRODUÇÃO

A espectrometria FTIR é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [26,40].

No espectrômetro FTIR (Fourier Transform Infra-Red), que utiliza um interferômetro de Michelson (Figura B1), um feixe de radiação monocromática infravermelha passa por um divisor de feixe, sendo uma parte da luz refletida e a outra transmitida através dele. Estes feixes incidem e refletem em dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel, e retornam para o divisor, atravessando-o, na direção da amostra. A recombinação da radiação realizada pela reflexão dos dois espelhos e pelo posicionamento do espelho móvel (transladado com uma velocidade constante) produz um padrão de interferência, com sucessivas interferências construtivas e destrutivas. Parte da radiação passa pela amostra em análise antes de chegar em um detector.

A modulação do comprimento de onda da radiação de infra-vermelho com a frequência característica senoidal correspondente às sucessivas interferências construtivas e destrutivas é analisada pelo detector, que utilizando-se de um programa do computador acoplado ao equipamento, estabelece automaticamente a transformada de Fourier do espectro. Por isso, a técnica é denominada espectrometria FTIR [26,40].



**Figura B1. Esquema do Interferômetro de Michelson [26,40].**

## **C2. ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO DE INFRAVERMELHO [12,40,43]**

Uma molécula absorverá energia sempre que a frequência de radiação se iguale a frequência de vibração natural da sua ligação química. O movimento vibracional ou rotacional desta ligação causa uma variação do momento dipolar da molécula. O momento dipolar é determinado pela posição relativa dos centros de gravidade das cargas elétricas, positiva e negativa, em cada modo de vibração. A absorção da energia radiante nas frequências de vibração, dependendo da vibração, permite estabelecer um campo elétrico oscilante. A intensidade da banda de absorção do infravermelho é proporcional ao quadrado da velocidade de variação do momento dipolar em relação à distância dos átomos.

Para cada modo vibracional nem sempre se obtém um pico de absorção no espectro. O número de picos pode ser menor do que os números de modos de vibração existentes devido:

- à energia quase idêntica das vibrações;
- à simetria da vibração, que não provoca a variação do momento dipolar;
- ao acoplamento e às combinações de vibrações.

### C3. MODOS DE VIBRAÇÃO (*STRETCHING, BENDING E ROCKING*) [12,40,43]

As vibrações de ligações similares unidas por um átomo comum, como a molécula de óxido de silício (Si-O-Si), normalmente produzem bandas de absorção, devido aos movimentos simétricos e assimétricos de vibrações de estiramento (*stretching*), que movimentam os átomos na direção da ligação. No estiramento simétrico os átomos de silício se afastam e se aproximam com distâncias iguais do átomo central de oxigênio, alterando a distância entre os átomos sem alterar o ângulo de valência. Portanto não ocorre variação do momento polar e a vibração é inativa para o infravermelho. No estiramento assimétrico um átomo de silício se aproxima e o outro se afasta do átomo de oxigênio, ocorrendo variação do momento polar (Figuras B2 (a) e (b)).

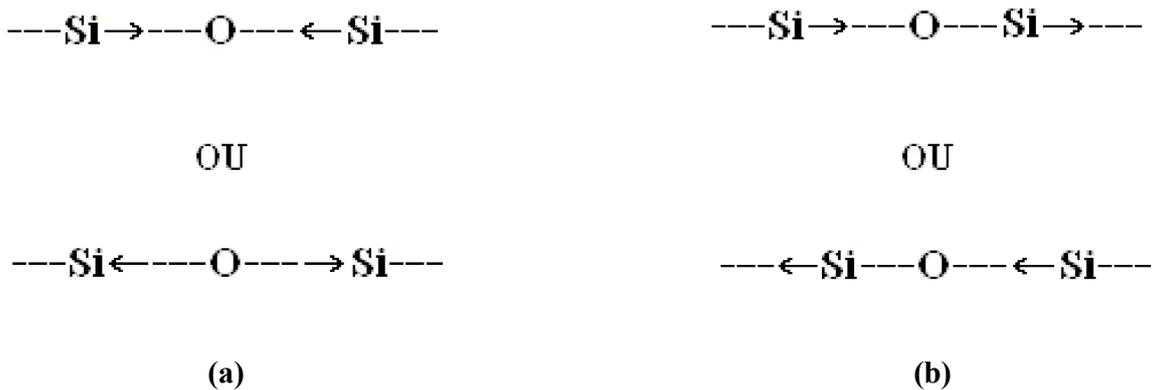


Figura B2. (a) estiramento simétrico e (b) estiramento assimétrico.

Quando os átomos ligados ao átomo central se aproximam e se afastam do centro com alteração do ângulo de valência, tem-se a deformação no eixo das ligações. Este modo é denominado de *bending* (Figura B3).

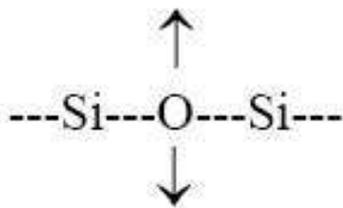
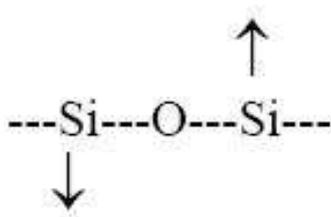


Figura B3. Vibração de deformação no eixo.

Quando a unidade estrutural da molécula oscila de um lado para outro em um plano de simetria da molécula, ocorre uma flexão no plano, denominada de modo de vibração *rocking* (Figura B4).



**Figura B4. Vibração da flexão no plano.**

#### **C4. APLICAÇÃO DA TÉCNICA EM FILMES ISOLANTES DE ÓXIDO DE SILÍCIO**

A Figura B5 mostra um exemplo de um típico espectro FTIR do óxido de silício. Este espectro foi obtido por um espectrômetro automático modelo BIO-RAD FTS-40, com fonte de laser de He-Ne. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), minimizando-se a detecção de ligações das moléculas de H<sub>2</sub>O e de CO<sub>2</sub> presentes no meio ambiente (ar) [12,40,43].

O procedimento para obtenção das medidas de absorção do filme de SiO<sub>2</sub> é o seguinte: primeiro executa-se uma medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (de orientação, de resistividade e de dopagem) dos substratos nos quais foram crescidos os filmes de óxido. Essa medida do corpo do substrato de silício é definida como a medida de referência (*background*). Após, executa-se uma medida da lâmina com estrutura isolante/semicondutor.

O equipamento subtrai automaticamente dessa medida a medida de referência. Essa subtração permite obter um espectro puro de absorção das ligações Si-O do filme sobre o substrato de silício. Os espectros FTIR (Figura B5) de óxidos térmicos de silício (SiO<sub>2</sub>) apresentam três picos principais de absorção em torno de 1075 cm<sup>-1</sup>, 810 cm<sup>-1</sup> e 450 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos modos de vibração *stretching*, *bending* e *rocking* [12,40,43].

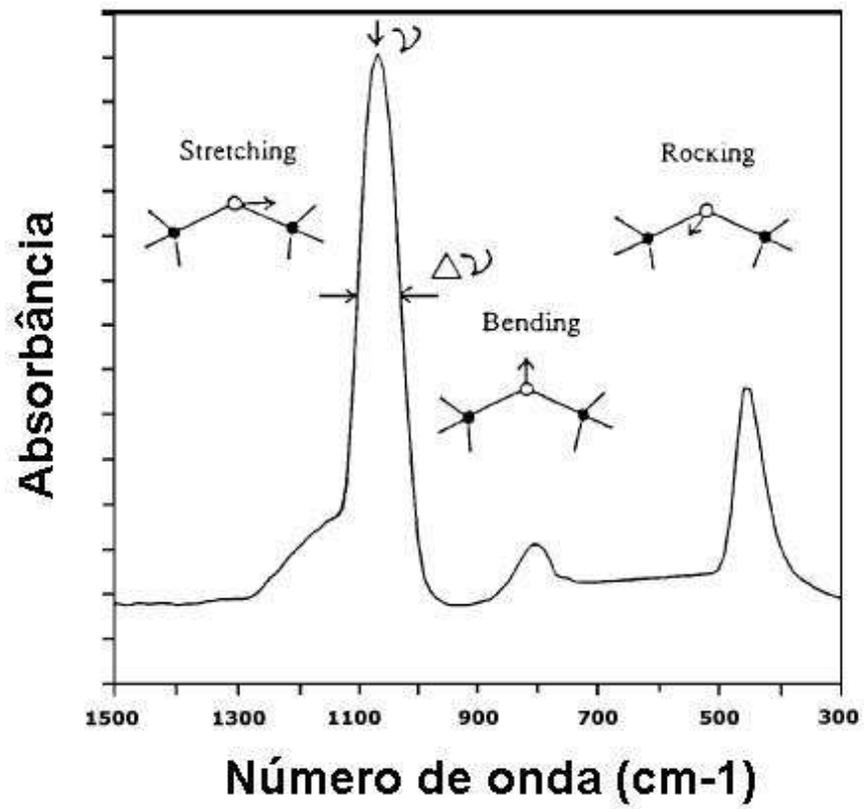


Figura B5- Espectro FTIR do SiO<sub>2</sub> [44].

## ANEXO D

### PERFILOMETRIA

#### D1- INTRODUÇÃO

O perfilômetro é um equipamento que mede o perfil da superfície da amostra. O perfil da superfície a ser verificada pode ser um degrau, onde é definido posteriormente à deposição (corroendo o filme em uma certa região) ou durante a deposição (por uma máscara mecânica).

#### D2- PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO SISTEMA PERFILOMÉTRICO

Este equipamento possui uma ponteira (agulha) que é movimentada lentamente através da superfície controlando a força da interação (que varia conforme a variação da altura da superfície). Desse modo, o perfil da superfície que está sendo analisada é registrado (Figura D1).

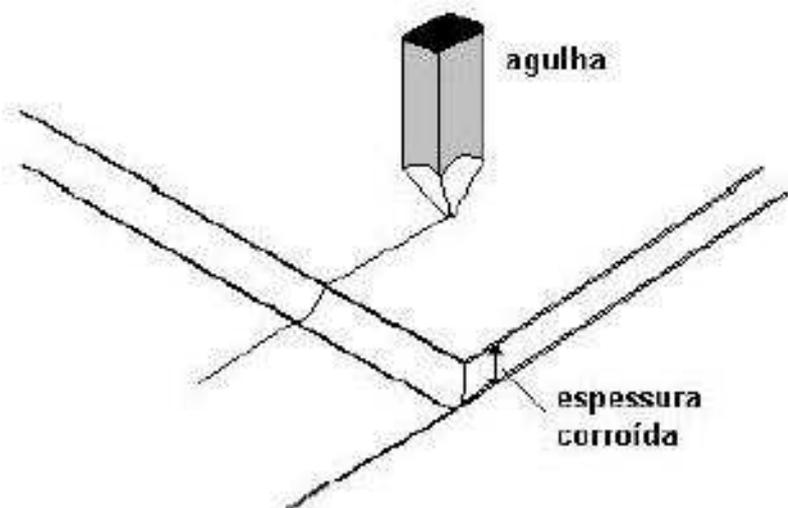


Figura D1- Técnica de perfilometria para determinar espessuras corroídas [45].

Com os resultados de espessura obtidos e o tempo de deposição ou crescimento, podemos determinar a taxa de deposição ou crescimento dos filmes. Da mesma maneira, sabendo o valor da espessura e o tempo de corrosão do filme, podemos determinar a taxa de corrosão do filme.

## **ANEXO E**

### **MICROSCOPIA ÓPTICA [12]**

#### **E1- INTRODUÇÃO**

As dimensões geométricas das estruturas que são implementadas em processos de microeletrônica estão diretamente ligadas ao desempenho de circuitos integrados. Assim, para o controle na fabricação de circuitos integrados, dispositivos microeletrônicos e dispositivos micromecânicos, é necessário verificar e medir a geometria das estruturas construídas na superfície do substrato. Devido à alta integração, esse controle torna-se impossível de ser feito a olho nu. Assim, o microscópio é necessário para verificar e medir as estruturas que são produzidas na superfície das lâminas e que constituem os dispositivos.

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

#### **E2- PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE MICROSCOPIA ÓPTICA [12]**

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

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

## ANEXO F

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

#### F1- INTRODUÇÃO

O MEV ou SEM (*Scanning Electron Microscopy*) é um equipamento versátil que proporciona a obtenção de informações topográficas da amostra, bastante úteis durante a fabricação de circuitos integrados e dispositivos submicrométricos.

De maneira geral, utilizando o MEV podemos obter o seguinte [12,43]:

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

O MEV possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico, um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra e a parte de detecção do sinal e o sistema de geração de sinais [12,43].

#### F2- PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO [12]

O princípio de funcionamento de um MEV baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Com esta medida de elétrons secundários, permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra.

Em um sistema de eletrodos, chamado de canhão de elétrons, o feixe de elétrons se origina em um cátodo geralmente de tungstênio aquecido por uma corrente elétrica e são acelerados do cátodo através de uma grade e um ânodo aterrado. Posteriormente um

sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons a aproximadamente 10nm. Esta redução é realizada usando duas ou mais lentes magnéticas em série, cada uma capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Uma corrente ajustável é aplicada a uma bobina de deflexão para mover o feixe de elétrons através da amostra. A razão desta corrente na bobina de deflexão do tubo de raios catódicos, determina a ampliação do microscópio.

Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material, faz com que ocorra a emissão de elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Um detector coleta os elétrons secundários, produzindo a imagem da topografia da superfície da amostra. Os elétrons retroespalhados e os fótons emitidos pela amostra através da ação do feixe de elétrons podem também ser usados para produzir imagens.

## ANEXO G

### ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO ÓPTICA (OES)

#### G1- INTRODUÇÃO

A espectroscopia óptica de emissão (OES- *Optical Emission Spectroscopy*) é um dos principais equipamentos utilizados para caracterização de plasma. Diferentemente das sondas eletrostáticas, este diagnóstico é não intrusivo, isto é, não perturba o plasma em estudo. Como equipamento, é necessário um espectrômetro, para dispersar a radiação em diferentes comprimentos de onda, e também um detector de luz. Nesse trabalho, utilizamos um espectrômetro da Jobin-Yvon Sofie do tipo Czerny-Turner para obter um espectro entre 200 e 900 nm. Nesse equipamento, a luz é colimada por uma fenda de entrada. Uma rede de difração de 1800 ranhuras/mm dispersa a radiação, que é então detectada por uma fotomultiplicadora.

As emissões que podemos detectar com o espectrômetro são causadas pelo decaimento radiativo de elétrons que estavam em níveis excitados de átomos, íons ou moléculas do plasma. Esse processo de decaimento geralmente não depende das características do plasma, mas sim, apenas da probabilidade (dada pela mecânica quântica), de um elétron em um estado excitado decair para um nível inferior. Por outro lado, o processo de excitação é dependente das características do plasma, como densidade e temperatura de elétrons, além da sua composição.

Quanto maior a taxa de desexcitação de um estado excitado, maior será a intensidade de uma emissão originária desse estado. Do mesmo modo, quanto maior a taxa de excitação, maior será a população desse nível excitado, e assim, maior será a intensidade da linha de emissão.

## G2- ANÁLISE DO PLASMA

Pela medida da intensidade absoluta de uma emissão alguns parâmetros do plasma podem ser calculados, ou de maneira mais simples, comparando a razão das intensidades de duas emissões distintas.

As melhores emissões que podemos utilizar como referência para essa razão são as linhas de emissão de Ar, uma vez que este é um gás nobre e, portanto, a sua densidade praticamente não muda com as condições do plasma (pois é um gás que não reage com outros). No entanto, mesmo para o Ar, diferentes processos de excitação podem influenciar a população dos estados excitados.

A excitação mais simples ocorre a partir da colisão de elétrons com um átomo ou molécula, excitando um elétron de seu estado fundamental para outro de mais alta energia. Esse processo é conhecido como excitação direta. Uma linha emitida de um estado por excitação direta terá a intensidade  $I$  dada por [44]:

$$I = n_0 n_e X(T_e) A$$

onde  $n_0$  é a densidade do átomo ou molécula,  $n_e$  a densidade de elétrons do plasma,  $X(T_e)$  o coeficiente de excitação (dependente da temperatura dos elétrons) e  $A$  a probabilidade de transição (independente do plasma, que pode ser encontrada em diferentes referências).

Se medirmos a razão de duas emissões do mesmo elemento (por exemplo, Ar), vindas de diferentes níveis excitados, o coeficiente de excitação não será igual (devido a diferente energia de excitação), mas o valor de  $n_0$  será o mesmo. Assim, a razão dessas duas linhas será dada por:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 X_1(T_e)}{A_2 X_2(T_e)}$$

Como os valores de  $X(T_e)$  podem ser encontrados em referências, essa razão permite descobrir o valor da temperatura eletrônica. Um exemplo é a medida da razão das linhas 425,9 nm e 750,4 nm do Ar para determinação da temperatura. Essas linhas são escolhidas,

pois dependem fracamente de outros processos [22,46], como a excitação a partir de estados metaestáveis, ou ainda a desexcitação por *quenching* (impacto com outros átomos ou moléculas que podem desexcitar o elétron). Além disso, no argônio não ocorre excitação por dissociação molecular, já que esse gás já se encontra na forma atômica.

Podemos ainda comparar a intensidade de emissões de diferentes átomos ou moléculas do plasma. Se os estados excitados de cada emissão tiverem aproximadamente a mesma energia, o coeficiente de excitação  $X(T_e)$  deve ser aproximadamente igual para ambas emissões. Assim, a razão dessas emissões será dada por:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1}{A_2} \frac{n_{0_1}}{n_{0_2}}$$

A partir dessa razão, podemos calcular para diferentes condições do processo de deposição, a mudança da densidade de um átomo ou molécula em relação à linha de Ar em 750,4 nm.

## ANEXO H

### PROCESSOS DE LITOGRAFIA

#### H1- INTRODUÇÃO

A fabricação de dispositivos requer estruturas micro e submicrométricas. Os padrões que definem estruturas e linhas são criados por processos litográficos.

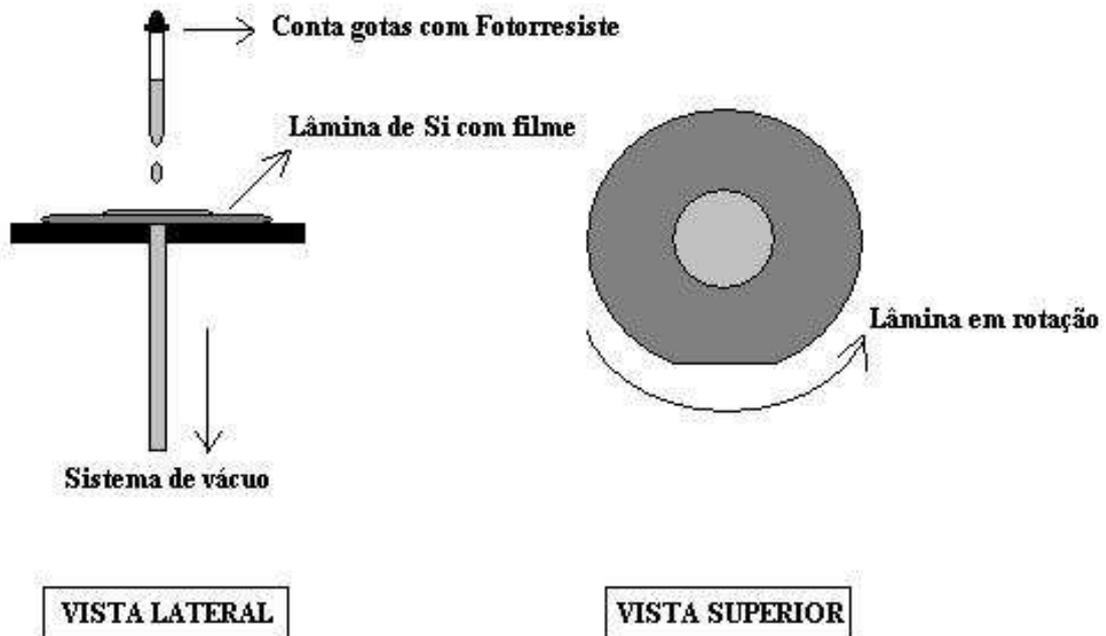
#### H2- APLICAÇÃO DE FOTORRESISTE [12,47]

Fazemos a aplicação do fotorresiste sobre lâmina de silício para posteriormente, após fotogravado e revelado, fazer a proteção e abrir vias de corrosão. As vias de corrosão são áreas da lâmina de silício que ficaram expostas.

Os fotorresistes apresentam diversas viscosidades, para cada tipo de processo a ser realizado escolhemos o fotorresiste mais adequado. O equipamento utilizado para a aplicação do fotorresiste foi o *spinner*. Este equipamento possui um porta-lâminas, onde a lâmina é fixada, e o fotorresiste é aplicado sobre ela. A seguir o *spinner* é acionado, rotacionando a lâmina para o espalhamento do fotorresiste (espalhamento bastante uniforme) conforme Figura H1.

Neste processo de aplicação de fotorresiste, que deve ser executada em ambiente controlado (umidade entre 40 e 50%), temos como parâmetros de aplicação o ajuste da velocidade e do tempo de rotação, dependendo da viscosidade do fotorresiste e da espessura desejada fornecida pelo fabricante.

Antes da aplicação do fotorresiste as lâminas devem ser tratadas termicamente para que seja retirada toda a umidade da superfície da lâmina. Esta umidade dificulta a aderência do fotorresiste sobre o substrato, razão pela qual a aplicação deve ser realizada em ambiente controlado. As lâminas retiradas da estufa são resfriadas no ambiente, para só depois, ser colocadas no *spinner*.



**Figura H1- Sistema para aplicação de fotorresiste (spinner) (a) vista lateral do sistema (b) vista superior da lâmina de silício (c) substrato após aplicação de fotorresiste [12].**

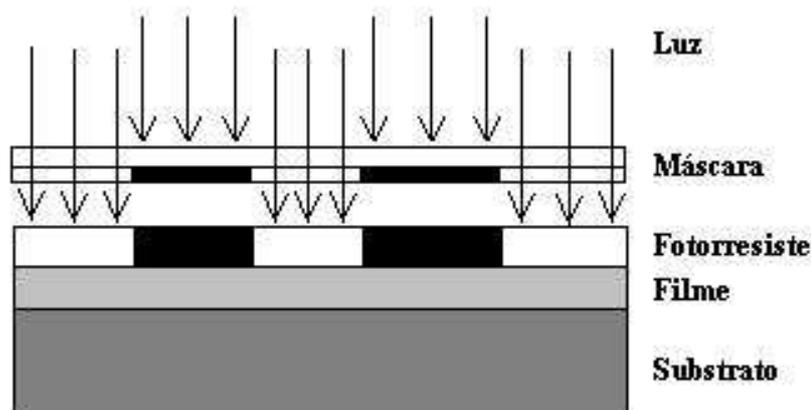
Após a aplicação do fotorresiste, as lâminas novamente são tratadas termicamente. Este procedimento é realizado para efetuar a cura do fotorresiste, ou seja, retirar toda a umidade e parte dos solventes do mesmo, fazer com que a aderência fique boa e com uma consistência adequada para os processos seguintes. Esta é uma etapa em que devemos ter muita atenção, pois se excedermos o tempo ou a temperatura deste tratamento térmico, podemos deixar o fotorresiste enrijecido de tal forma que impossibilitará a sua revelação e sua retirada com acetona (que é o solvente básico), ou mesmo outros procedimentos de corrosão. Se tivermos uma temperatura menor de tratamento podemos causar problemas de adesão ou problemas de revelação. Este procedimento é conhecido como *pré-bake* ou *soft-bake*. Toda esta etapa foi realizada em sala limpa especial, onde temos luz amarela, com umidade e temperatura controladas.

### H3- FOTOGRAVAÇÃO [12,47]

Após a aplicação e cura do fotorresiste a próxima etapa é a fotogração. A fotolitografia baseia-se na transferência de padrões gravados em uma máscara para um filme sobre um substrato. Este processo é realizado utilizando um sistema conhecido como fotoalinhadora. Este equipamento baseia-se em uma lâmpada de mercúrio, refrigerada por um sistema de nitrogênio, que emite uma radiação entre 325 a 450 nm e fornece uma energia entre 20 e 40 mJ/cm<sup>2</sup> [12].

A máscara, onde estão contidas as estruturas é fixada no equipamento. Esta máscara é colocada na fotoalinhadora e fixada por um sistema de vácuo de modo que sua parte gravada entre em contato com o fotorresiste. A seguir deve-se inserir a lâmina com o fotorresiste sobre o porta-amostras e trabalhar o sistema de alinhamento. Depois esse porta amostras é elevado por uma alavanca, até que exista uma condição de contato entre o fotorresiste e a máscara. Então a fotoalinhadora é ativada e se inicia o processo de emissão de luz. Antes de executar o processo de emissão de luz é preciso ajustar o tempo de exposição e o modo de operação da fonte (sistema de radiação).

O princípio básico do processo de fotogração pode ser compreendido pela Figura H2.



**Figura H2- Princípio básico do processo de fotogração.**

À parte do fotorresiste não protegida pela máscara, é exposta a radiação da lâmpada de mercúrio, ficando esta parte sensibilizada, possibilitando que esta seja retirada em um

processo de revelação. A parte escura da máscara faz a proteção do fotorresiste, que impede que a luz sensibilize o mesmo. Esta parte não sensibilizada não é retirada na revelação e assim são formadas as estruturas.

#### **H4- REVELAÇÃO DO FOTORRESISTE [12,47]**

Antes da corrosão do filme, são abertas as vias no fotorresiste. No processo de revelação do fotorresiste é utilizada uma solução reveladora. Esta solução é preparada utilizando uma mistura de um revelador e água deionizada, colocadas em um recipiente apropriado (um recipiente plástico), onde as lâminas serão individualmente reveladas. Devido à saturação da solução, devem ser processadas poucas lâminas, devendo então, a solução ser substituída.

As lâminas são inseridas em um recipiente contendo a solução reveladora, e num curto período de tempo as amostras são retiradas e colocadas em outro recipiente contendo apenas água deionizada, para retirar completamente a solução reveladora das amostras. Após esta etapa é retirada a umidade das lâminas com gás nitrogênio e levadas ao microscópio óptico para verificar o resultado da revelação. Caso as lâminas estiverem completamente reveladas, são encaminhadas para o próximo processo, caso contrário, são novamente colocadas na solução reveladora por mais um curto período de tempo, depois na água deionizada, retirada toda a umidade e verificada a revelação novamente no microscópio óptico. A Figura H3 ilustra o processo de revelação.

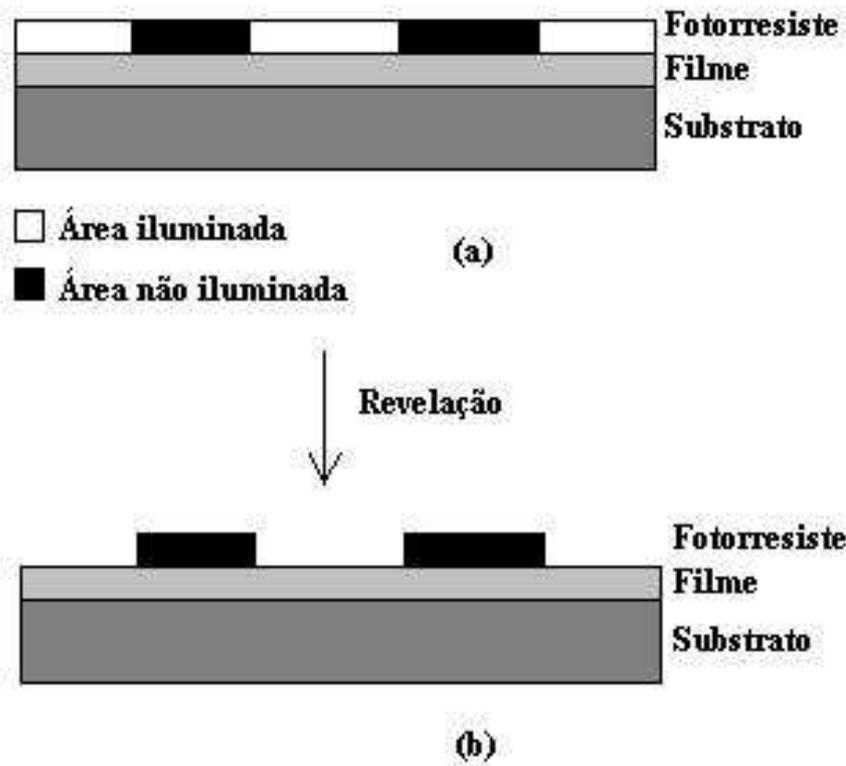


Figura H3- (a) Amostra com fotorresiste fotografado (b) Amostra com fotorresiste revelado.