

CÍCERO FERREIRA FERNANDES COSTA FILHO
ENGº ELÉTRICO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 1982

*Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Cícero Ferreira
Fernandes Costa Filho e aprovada pela
comissão julgadora em 10 de julho de 1985.*
Braga

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS PROCESSOS DE
CORROSÃO DE FOTORRESISTE POR PLASMA
IÔNICO E POR ION REATIVO

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia de Campinas da UNICAMP
como requisito parcial para a obten
ção do título de "Mestre em Engenha
ria Elétrica".

Orientador: Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Campinas
Departamento de Engenharia Elétrica
Laboratório de Eletrônica e Dispositivos

1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Na primavera, os frutos amadurecem e geram novas vidas. Este trabalho, que também é vida, dedico àqueles que me ensinaram, desde pequeno, o valor de estudar e recriar: meus pais, Cícero e Niva.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. EDMUNDO DA SILVA BRAGA, pela va
liosa orientação, apoio e estímulo no de
senvolvimento deste trabalho.

À Prof^a Alaide Pellegrini Mammanna, pelo
apoio que recebi ao chegar em Campinas.

A meus irmãos Tarcísio, Hólio, Alexan-
dre, Cristina, Gustavo e Ricardo, pela
incentivo e carinho.

À Toinha, Collier e Caverndish, pela
oportunidade da amizade.

A Benedito, Nidinalva e Alcir pela cola
boração técnica prestada.

À Dodô, pelos desenhos.

À Sílvia, pelo trabalho em datilografar
este texto.

À Rita, pelas fotos no microscópio ele
trônico.

Aos companheiros de sala, pela convivên
cia alegre e amiga.

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

- Telecomunicações Brasileiras - TELEBRÁS
- Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP
- Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq

RESUMO

Para fabricação de circuitos e dispositivos VLSI - Very Large Scale of Integration (Muita Larga Escala de Integração), a tecnologia de corrosão de material por plasma desempenhou um papel fundamental.

A despeito desse processo de corrosão já ser atualmente utilizado em linhas de produção na indústria de semicondutores, a pesquisa sobre os mecanismos físicos e químicos nele envolvidos encontra-se em plena efervescência.

Neste trabalho, apresentamos o projeto de uma câmara de reações por plasma iônico e por íon reativo, caracterizamos o processo de corrosão de fotorresiste por ambos esses processos, estudamos o efeito de polarizações aplicadas aos eletrodos sobre a taxa de corrosão do fotorresiste e investigamos a validade do emprego da microbalança como método de detecção do ponto final. Em adição, com o intuito de melhor interpretarmos os resultados obtidos, efetuamos medidas da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra e da tensão induzida no eletrodo conectado à fonte de RF em função da potência de RF, da pressão e de polarizações aplicadas aos eletrodos da câmara de reações. No trabalho de caracterização, o ponto final das corrosões foi detectado por meio de espectroscopia ótica.

LISTA DE SÍMBOLOS

- V_p - Potencial da região de plasma (V)
- V_t - Potencial do eletrodo conectado à fonte de RF (V)
- V_b - Tensão de polarização (V)
- P_{rf} - Potência de RF (W)
- p - Pressão (Pa)
- Tr - Taxa de reação química ($\text{\AA}/\text{min}$)
- $N_x(\lambda)$ - Número de fótons absorvidos por grama de polímero e por unidade de comprimento ($\text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- $f_x(\lambda)$ - Número de ligações formados por grama de polímero e por unidade de comprimento ($\text{gr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- A - Grau de anisotropia (adimensional)
- $U\%$ - Grau de uniformidade (adimensional)
- ϵ - Energia (eV)

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Objetivos do Trabalho.....	05
1.2. Referências Bibliográficas.....	06
CAPÍTULO II - AMBIENTES DE PLASMA.....	08
2.1. Descarga Elétrica de RF em um Gás.....	10
2.1.1. Influência da geometria dos eletrodos	13
2.1.2. Influência de polarizações.....	14
2.1.3. Influência da potência e da pressão..	16
2.2. Referências Bibliográficas.....	16
CAPÍTULO III - MECANISMOS DE REAÇÕES QUÍMICAS.....	18
3.1. Reações Químicas Heterogêneas Gás-Sólido....	18
3.2. Reações Químicas na Fase Gasosa em Presença de uma Descarga Elétrica.....	26
3.3. Referências Bibliográficas.....	27
CAPÍTULO IV - PROCESSOS FOTOLITOGRAFICOS E FOTORRE- SISTE.....	29
4.1. Polimerização e Número de Ligações Insatura- das Rompidas.....	33
4.2. Fotorresiste e Processos de Oxidação.....	34
4.3. Referências Bibliográficas.....	36

	Página
CAPÍTULO V - PARÂMETROS DE UM PROCESSO DE CORROSÃO..	38
5.1. Taxa de Corrosão.....	38
5.1.1. Influência do bombardeamento de íons sobre a taxa de corrosão.....	39
5.1.2. Influência da potência e da pressão sobre a taxa de corrosão.....	41
5.1.3. Influência da área de material expos- ta a ser corroída e da temperatura so- bre a taxa de corrosão.....	42
5.2. Anisotropia, Uniformidade e Seletividade....	43
5.3. Referências Bibliográficas.....	45
CAPÍTULO VI - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	48
6.1. Sistema de Corrosão.....	48
6.1.1. Sistema de RF.....	48
6.1.2. Câmara de reações.....	51
6.1.3. Sistema de bombeamento e de controle de entrada de gases.....	55
6.2. Sistema de Monitoração do Ponto Final por Espectroscopia Ótica.....	57
6.3. Condições de Aplicação do Fotorresiste e Mãs- caras Utilizadas para Verificação da Aniso- tropia e da Uniformidade.....	58
6.4. Medidas de Tensão e Corrente.....	62
6.5. Métodos de Detecção do Ponto Final.....	63
6.5.1. Método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica.....	65

	Página
6.5.2. Método de detecção do ponto final pela microbalança.....	66
6.6. Referências Bibliográficas.....	67
CAPÍTULO VII - RESULTADOS.....	70
7.1. Resultados Obtidos com os Métodos de Detecção do Ponto Final.....	71
7.2. Resultados Obtidos na Caracterização do Processo de Corrosão do Fotorresiste.....	75
7.2.1. Taxa de corrosão do fotorresiste em função da potência e da pressão.....	75
7.2.2. Tempo de corrosão do fotorresiste em função das condições de fotogração.....	77
7.2.3. Anisotropia e Uniformidade.....	80
7.3. Taxa de Corrosão do Fotorresiste em Função da Área de Material Exposta a ser Corroída e do Volume de Plasma.....	83
7.4. Taxa de Corrosão do Fotorresiste em Função das Polarizações de Eletrodo e de Substrato.....	85
7.5. Medidas de Corrente, Tensão e Potência de Ruptura em uma Descarga Elétrica de O ₂	87
7.6. Referências Bibliográficas.....	92
CAPÍTULO VIII - ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	93
8.1. Análise dos Resultados das Medidas de Potência de Ruptura, de Tensão e de Corrente.....	93
8.1.1. Medidas de potência de ruptura.....	93

	Página
8.1.2. Medidas de tensão.....	96
8.1.3. Medidas de corrente.....	99
8.2. Análise dos Resultados da Caracterização do Processo de Corrosão do Fotorresiste.....	101
8.3. Análise dos Resultados da Dependência da Ta- xa de Corrosão com Outras Variáveis.....	107
8.3.1. Área de material exposta a ser corroí da e volume do plasma.....	107
8.3.2. Polarizações de eletrodo e de substra to.....	109
8.4. Análise dos Resultados do Método de Detecção do Ponto Final pela Microbalança.....	110
8.5. Referências Bibliográficas.....	111
CAPÍTULO IX - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	112
9.1. Conclusões.....	112
9.2. Sugestões.....	116
APÊNDICE A.....	118

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Logo após a fabricação do primeiro dispositivo se micondutor, a indústria de microeletrônica caminhou para a integração em um mesmo substrato de um número cada vez maior de dispositivos. Atualmente, são produzidos circuitos LSI - Large Scale of Integration (Larga Escala de Integração) com integração de alguns milhares de portas lógicas. A próxima etapa será a produção de circuitos VLSI - Very Large Scale of Integration (Muito Larga Escala de Integração) com integração da ordem de dezenas de milhares de portas lógicas. Esse desenvolvimento marcante da microeletrônica nas duas últimas décadas exigiu um aprimoramento contínuo das técnicas de fabricação.

As dimensões mínimas de um transistor MOS em LSI gravado por meio de corrosão química (via úmida) são de 5 μm . Abaixo desse limite, devido a isotropia da corrosão química, é difícil evitar o curto circuito das regiões de dopagem de canal e dreno, ou de canal e fonte. Dessa forma, para se fabricar circuitos VLSI, cujas dimensões são menores que 5 μm , é necessário utilizar-se novos processos de corrosão. Dentre esses processos, os mais utilizados atualmente são:

- corrosão mecânica (erosão catódica)
- corrosão mecânica e química (íon reativo)
- corrosão química em fase gasosa (plasma iônico)

Esses processos, denominados de processos de corrosão por via seca, apresentam as seguintes vantagens em re-

lação aos processos de corrosão por via úmida: são mais anisotrópicos, o que permite a fabricação de dispositivos com dimensões menores que 1 μm ; permitem a detecção do ponto final das corrosões através de técnicas como espectroscopia ótica e espectrometria de massa, o que minimiza a remoção de material do substrato e o efeito de "overetch" e possibilitam a automação do processo de corrosão, o que implica em um processo mais limpo, com menor probabilidade de contaminação.

No processo de corrosão por plasma iônico, a corrosão é devida a reações químicas que ocorrem entre radicais formados na descarga elétrica e átomos da superfície do filme a ser corroído. No processo de corrosão por erosão catódica, a corrosão é devida ao impacto de íons altamente energéticos ($E_c \approx 400 \text{ eV}$) sobre a superfície do filme corroído. Após o impacto desses íons, ocorre emissão de átomos da superfície do filme corroído. No processo de corrosão por íon reativo ocorrem os dois mecanismos anteriormente citados. Doravante, os processos de corrosão por plasma iônico e por íon reativo serão chamados de processos de corrosão por plasma.

Os primeiros indícios da utilização dos processos de corrosão por via seca são encontrados no trabalho de S. M. Irving (1). Ao rever a história de aplicação desses processos na microeletrônica, D.L. Tolliver (2) cita os seguintes períodos:

1. 1968 - 1972 - o início
2. 1973 - 1976 - o período de transição
3. 1977 - 1980 - o período de aceitação

4. 1980 - - o futuro

O período inicial, 1968 - 1972, foi marcado pelos esforços para caracterizar o processo de corrosão do fotorresiste. O período entre 1973 e 1976 presenciou a caracterização dos processos de corrosão de nitreto de silício e de poli-silício, materiais utilizados na confecção de dispositivos MOS. No período seguinte, o principal acontecimento foi a caracterização do processo de corrosão do alumínio e do óxido de silício. No caso do alumínio, essa demora foi devida a dificuldades encontradas com a corrosão da camada de óxido de alumínio, enquanto em relação ao óxido de silício, deveu-se a problemas encontrados com a seletividade em relação a outros materiais como, poli-silício, nitreto de silício, etc.

No Brasil, os primeiros trabalhos na área de corrosão de material por plasma foram desenvolvidos por Jaime Paladini (3), tendo o mesmo dado mais ênfase à construção do sistema de corrosão: câmara de reações, fonte de RF e sistema de bombeamento de vácuo.

Juntamente com o desenvolvimento das técnicas de corrosão de material, verificou-se também, grande esforço tecnológico visando a fabricação de equipamentos que permitissem a utilização dessas técnicas em linhas de produção de circuitos integrados VLSI.

Na área de microeletrônica, os processos de corrosão por via seca apresentam um problema de otimização multi-paramétrico. Procura-se otimizar os parâmetros: taxa de corrosão, uniformidade de corrosão, seletividade da corrosão e anisotropia da corrosão controlando-se variáveis, tais

como: potência e frequência da fonte de tensão utilizada, pressão do gás reagente, distância entre os eletrodos, área dos eletrodos, mistura gasosa, etc.

O considerável progresso verificado nos últimos anos fez com que os processos de corrosão por via seca se tornassem um dos melhores processos tecnológicos atualmente existentes. Além disso, a interação universidade-indústria, pode incrementar o progresso industrial e tecnológico e, dentre desse contexto, os processos de corrosão por plasma são ainda um exemplo de atividade onde a ciência e a tecnologia servem de molas propulsoras uma para a outra.

Antes de enumerarmos os objetivos desse trabalho, definiremos os seguintes termos: corrosão por plasma iônico, corrosão por íon reativo, polarização de eletrodo e polarização de substrato.

Na fig. 1.1. mostramos os tipos de conexão da fonte de RF aos eletrodos de uma câmara de reações e os tipos de polarização mais aplicados nesses eletrodos.

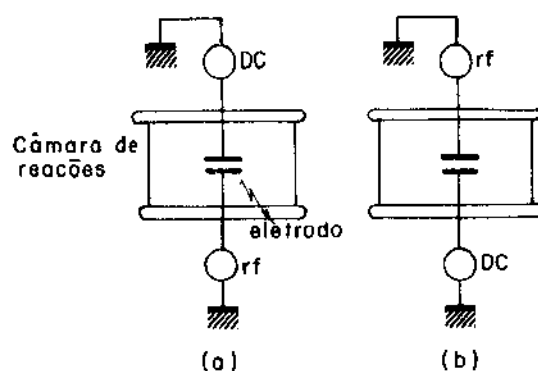


FIG. 1.1. Tipos de conexão do sistema de RF e de uma fonte DC aos eletrodos de uma câmara de reações.

Quando a fonte de RF for conectada ao eletrodo superior temos reações por plasma iônico, enquanto que quando a mesma for conectada ao eletrodo inferior temos reações por íon reativo. Diremos que existe uma polarização de eletrodo quando for aplicado ao eletrodo superior uma tensão DC (fig. 1.1.(a)) enquanto que com a aplicação de uma tensão DC ao eletrodo inferior temos uma polarização de substrato (fig. 1.1.(b)).

1.1. Objetivos deste Trabalho

- a) Projetar, construir e caracterizar uma câmara de corrosão por plasma.
- b) Caracterizar o processo de corrosão de fotorresiste por plasma iônico e por íon reativo.
- c) Estudar a relação entre a taxa de corrosão de fotorresiste por plasma iônico e por íon reativo e variáveis não convencionais: volume do plasma, área de material exposta a ser corroída e polarizações dos eletrodos.
- d) Investigar a dependência da tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF com a potência e a polarização de eletrodo.
- e) Analisar a dependência da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF com a potência, a pressão e a polarização de substrato.
- f) Verificar a validade do emprego da microbalança co-

mo instrumento de detecção do ponto final de corrosões de fotorresiste por plasma.

A expressão "caracterizar o processo de fotorresiste" utilizada acima significa, neste trabalho, dizer como a taxa de corrosão de um processo de corrosão de fotorresiste se comporta em relação à potência de RF, a pressão e as condições de fotogravação, e analisar as características de anisotropia e de uniformidade do mesmo.

Durante todo o trabalho de caracterização dos processos de corrosão de fotorresiste, assim como no estudo sobre a dependência da taxa de corrosão do mesmo com as variáveis não convencionais, o ponto final das corrosões foi detectado por meio de espectroscopia ótica.

Nos Capítulos de II a V abordaremos alguns tópicos, como: ambientes de plasma, mecanismo de reações químicas, etc., que nos serão úteis na análise dos resultados. No Capítulo VI descreveremos as técnicas experimentais utilizadas, enquanto que no Capítulo VII apresentaremos os resultados obtidos. A análise dos resultados será feita no Capítulo VIII, enquanto que as conclusões e sugestões para futuros trabalhos serão delineadas no Capítulo IX.

1.2. Referências Bibliográficas

- (1) S. M. Irving. Kodak Photoresist Seminar Proceedings, Vol. II, pg. 26 (1968).
- (2) D. L. Tolliver. "Plasma Processing in Microelectronics

- Past, Present and Future". Solid State Technol. ,
Nov., pg. 99 (1980).

- (3) J. Paladini. "Desenvolvimento e Aplicações de um Sistema de Reações por Plasma". Tese de Mestrado defendida na UNICAMP em 1979.

CAPÍTULO II - AMBIENTES DE PLASMA

Uma região de plasma é caracterizada por nela existir um gás ionizado onde há neutralidade de cargas elétricas, ou seja, onde:

$$\sum_{\substack{\text{gás} \\ \text{ionizado}}} n^+ = \sum_{\substack{\text{gás} \\ \text{ionizado}}} n^- \quad (2.1)$$

Os ambientes de plasma conhecidos diferem pela forma que são produzidos, pela temperatura dos seus constituintes (íons, elétrons e partículas neutras), e pelo grau de ionização dos mesmos.

De uma forma geral, esses ambientes podem ser produzidos por efeito da radiação cósmica, pelo efeito da temperatura ou pelo efeito de uma descarga elétrica sobre as partículas de um gás.

Os ambientes de plasma produzidos pela interferência do homem, são ditos ambientes de plasma artificiais, enquanto os que se encontram na natureza são ditos ambientes de plasma naturais.

Como exemplo de ambientes de plasma naturais citamos o espaço intergalático, a estratosfera e o interior do sol. Nos dois primeiros, existe um fraco grau de ionização, o mesmo não acontecendo no interior do sol.

Quando, em um plasma, a temperatura dos elétrons, a temperatura dos íons e a temperatura das partículas neutras são diferentes, diz-se que não existe equilíbrio termodinâmico. Essa condição é expressa a seguir:

$$T_e \neq T_i \neq T_g \quad (2.2)$$

onde: T_e → temperatura dos elétrons

T_i → temperatura dos íons

T_g → temperatura das partículas neutras

Normalmente, quando não existe equilíbrio termodinâmico, $T_e \gg T_i$ e $T_e \gg T_g$.

Os plasmas em que seus constituintes encontram-se em equilíbrio termodinâmico são ditos plasmas quentes, enquanto aqueles outros em que seus constituintes não se encontram em equilíbrio termodinâmico, são ditos plasmas frios.

As principais características dos ambientes de plasma utilizados nas áreas de deposição e corrosão de filmes finos são:

- (a) Serem produzidos por uma descarga elétrica de alta frequência, rádio frequência - RF (1) ou microondas (2), ou por uma descarga elétrica - DC (3).
- (b) Terem uma densidade de elétrons na faixa de 10^9 a 10^{12} cm^{-3} , o que significa a existência de um fraco grau de ionização (n° de íons/ n° de átomos neutros) nesses ambientes (entre 10^{-7} e 10^{-4} a 133Pa).

Normalmente, para aplicações em microeletrônica, as descargas elétricas de alta frequência são mais utilizadas que as descargas elétricas DC, pois as mesmas podem ser mantidas em pressões bem mais baixas, reduzindo o gasto com produtos gasosos.

2.1. Descarga Elétrica de RF em um Gás

O efeito visual produzido por uma descarga elétrica de RF em um gás é mostrado na Fig. 2.1. A partir dessa figura, podem ser distinguidas três regiões:

- (a) Região de plasma
- (b) Região de catodo
- (c) Região de Anodo

A região de plasma caracteriza-se por satisfazer a relação expressa em 2.1. Na região de catodo, a concentração de íons positivos é superior à concentração de cargas negativas, enquanto na região de anodo, a concentração de elétrons é bem maior que a concentração de íons positivos (10).

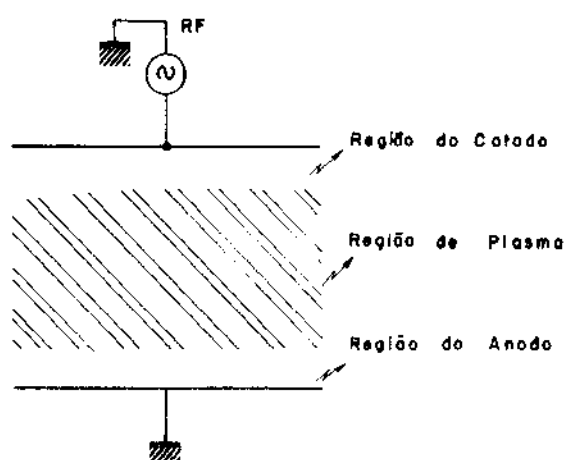


FIG. 2.1. Regiões de uma descarga elétrica de RF.

(Ref. 10)

A Figura 2.2. mostra a distribuição de cargas elétricas normalmente encontrada nessas três regiões. (10).

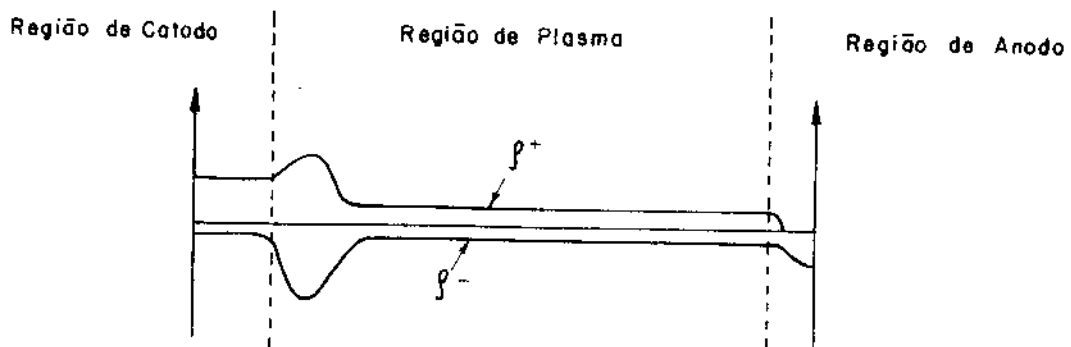


Fig. 2.2. Densidade de cargas elétricas nas regiões de catodo, de plasma e de anodo em uma descarga elétrica de RF. (Ref. 10).

Quanto as propriedades elétricas das três regiões apresentadas anteriormente, pode-se afirmar que a condutividade da região de plasma é bem maior que a condutividade das duas outras regiões. Devido a isso, a queda de potencial em uma descarga elétrica de RF ocorre praticamente nas regiões de anodo e de catodo. Um modelo elétrico dessa descarga é mostrado na Fig. 2.3. (5). Nesse modelo, as regiões de baixa condutividade são representadas por dois capacitores. O potencial " V_p " mostrado na Fig. 2.3. é o potencial característico da região de plasma (o potencial " V_p " pode ser definido graças à pequena queda de potencial que ocorre na região de plasma), enquanto o potencial " V_t " representa o po

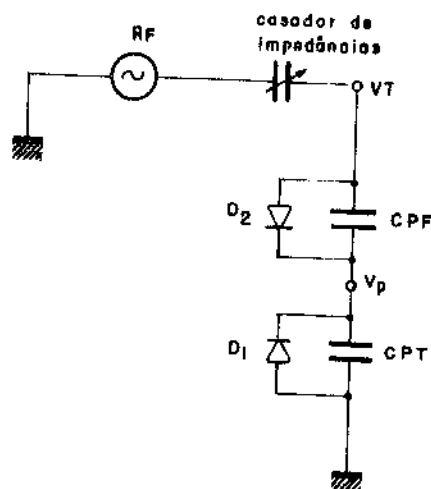


Fig. 2.3. Diagrama de circuito de uma descarga de RF. {Ref. 5}

tencial aplicado ao eletrodo conectado à fonte de RF. Os diodos D1 e D2, mostrados na Fig. 2.3., representam, respectivamente, o fato do potencial "Vp" não ultrapassar muito o valor do potencial terra e não assumir um valor muito menor do que o potencial do eletrodo conectado à fonte de RF. As formas de onda normalmente encontradas, numa descarga de RF, dos potenciais "Vp" e "Vt" são mostrados na Fig. 2.4.

A forma de onda do potencial "Vp" e o valor DC de "Vp" e "Vt" sofrem influência de muitas variáveis. Entre elas as mais importantes são: a geometria dos eletrodos da câmara na qual é gerada a descarga (6,7), a potência de RF, a pressão no interior da câmara (7,8,9) e a polarização aplicada a um eletrodo em contato com a descarga (5).

Como o valor DC dos potenciais "Vp" e "Vt" têm grande influência sobre a taxa de corrosão de materiais por plasma, sintetizaremos a seguir a influência dessas variáveis

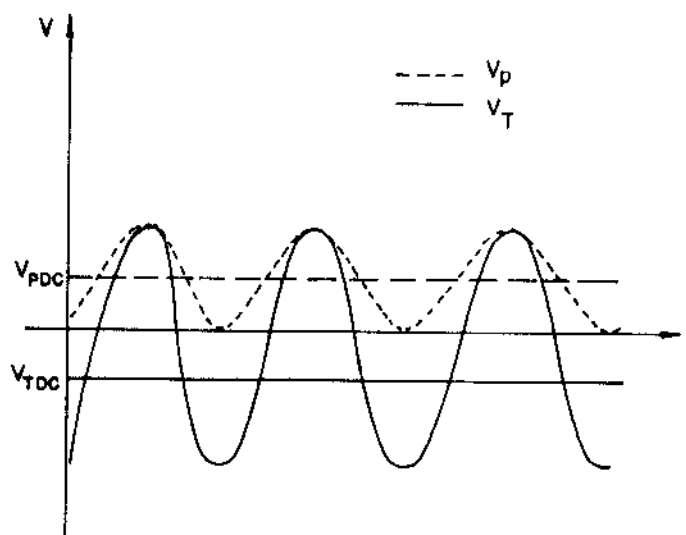


Fig. 2.4. Forma de onda dos potenciais " V_p " e " V_t ".
(Ref. 5)

sobre os potenciais " V_p " e " V_t ".

2.1.1. Influência da Geometria dos Eletrodos

A variável mais importante na relação entre os potenciais " V_p " e " V_t " e a geometria dos eletrodos é a razão (R) entre a área do eletrodo conectado à fonte de RF e a área interna da câmara, ligada ao potencial terra. Na Fig. 2.5. mostramos a dependência dos potenciais " V_p " e " V_t " com essa variável R . (6)

Como observamos na Fig. 2.5., o valor DC de " V_t " é sempre menor ou igual a zero, enquanto o valor DC de " V_p " é sempre maior ou igual a zero. O fato do valor DC de " V_t " ser sempre menor ou igual a zero deve-se à diferença de mobilidade que existe entre um elétron e um íon positivo. Devido a essa diferença de mobilidade, num semi-ciclo de RF, os elétrons atingem o eletrodo conectado à fonte de RF (ânodo), o mesmo não ocorrendo com os íons positivos no outro

semi-ciclo. Da mesma forma, pode ser visto que, para qualquer valor de " R ", o potencial V_p da região de plasma é sempre maior que o potencial V_t do eletrodo conectado à fonte de RF e que, para valores maiores de " R ", o valor DC do potencial V_p aumenta.

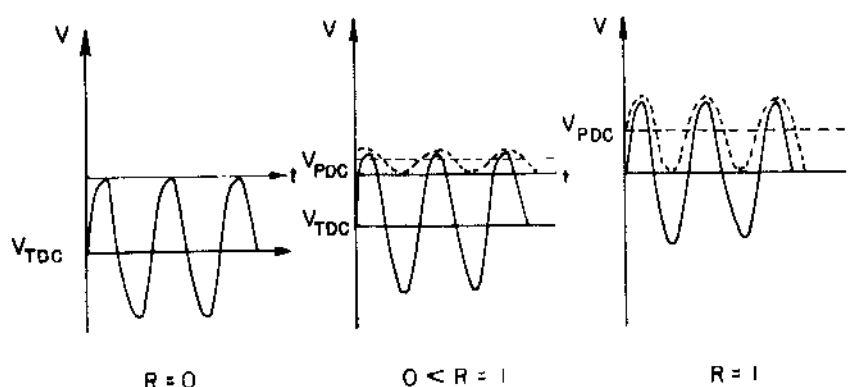


Fig. 2.5. Dependência dos potenciais " V_p " e " V_t " com a variável " R " (ver definição no texto) (Ref. 6)

2.1.2. Influência de Polarização

Designaremos a polarização aplicada a um eletrodo em contato com a descarga elétrica, " V_b ".

Estudos feitos revelaram que para valores negativos de V_b , o valor DC do potencial da região de plasma não sofria alteração, enquanto que para valores positivos de V_b , o valor DC do potencial da região de plasma aumentava (7). Na Fig. 2.6. reproduzimos o comportamento observado de V_p em função de V_b .

Uma relação importante que pode ser obtida a par

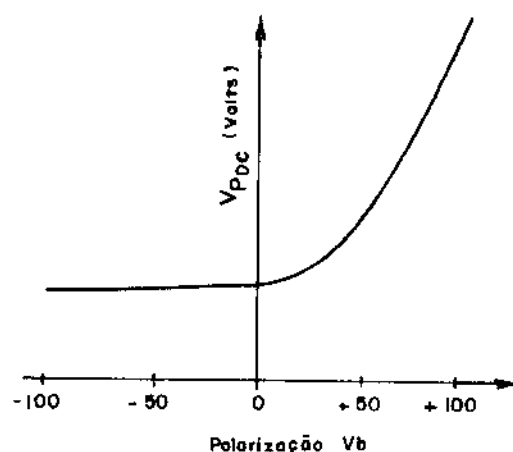


Fig. 2.6. V_{pDC} em função de V_b (para definições ver texto). (Ref. 7)

tir da curva mostrada na Fig. 2.6. é a relação entre $V_b - V_{pDC}$ e o valor da polarização V_b . Essa relação é mostrada através do gráfico da Fig. 2.7. Se observarmos com cuidado esse gráfico, verificaremos que o módulo de $V_b - V_{pDC}$ é proporcional ao valor negativo de V_b . Para valores positivos de V_b , no entanto, o módulo de $V_b - V_{pDC}$ atinge um valor limite, à medida que V_b cresce. Dessa forma, não se pode afirmar, pois, que $|V_b - V_{pDC}|$ é proporcional a V_b , para $V_b > 0$.

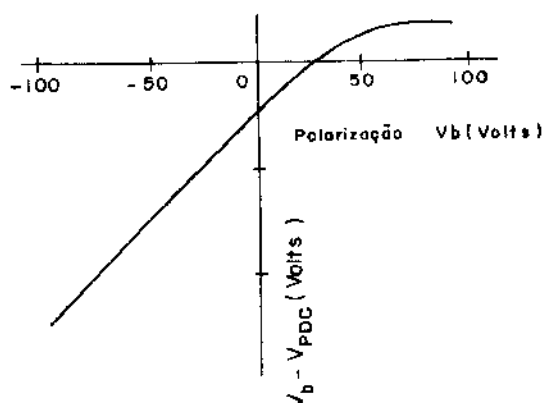


Fig. 2.7. $V_b - V_{pDC}$ em função da polarização V_b .

2.1.3. Influência da Potência e da Pressão

Em alguns trabalhos (8,9) foi verificado que o môdulo do potencial DC induzido no eletrodo conectado à fonte de RF é inversamente proporcional ao valor da pressão. Dessa forma, para valores menores de pressão, obtemos valores maiores de $|V_{t_{DC}}|$ numa descarga elétrica de RF.

D. Bollinger (7) sintetizou a influência da potência e da pressão sobre $V_{t_{DC}}$ através da seguinte expressão:

$$V_{t_{DC}} = - C e^{a P_{rf}/p} \quad (2.3)$$

onde: "C" e "a" são constantes.

P_{rf} → potência de RF

p → pressão no interior da câmara de reações

Essa expressão nos garante que o módulo de $V_{t_{DC}}$ é proporcional à potência de RF e inversamente proporcional à pressão.

A grande importância que os potenciais $V_{p_{DC}}$ e $V_{t_{DC}}$ assumem no estudo de uma corrosão por plasma deve-se ao fato dos íons produzidos na descarga de RF acompanharem apenas os potenciais DC, pois têm baixa mobilidade.

2.2. Referências Bibliográficas

- (1) A. Jacob. "The Versatile Technique of RF Plasma Etching". Solid State Technol., Apr., pg. 95 (1978).
- (2) K. Suzuki; S. Okudaira; N. Sakudo e I. Kanomata. "Microwave Plasma Etching". Jap. J. of Appl. Phys.,

Vol. 16, n° 11, pg. 1979 (1977).

- (3) R.S. Berg e G.J. Kominiak. "Surface Texturing by Sputter Etching". J. Vac. Sci. Technol., Vol. 13, n° 1, pg. 403 (1976).
- (4) S.M. Sze. "VLSI Technology". Mc Graw Hill, 1983.
- (5) J.W. Coburn e E. Kay. "Positive Ion Bombardment of Substrates in RF Glow Discharge Sputtering". J. Appl. Phys., Vol. 43, n° 12, pg. 4965 (1972).
- (6) S. Broydo. "Important Considerations in Selecting Anisotropic Plasma Etching Equipment". Solid State Technol., Apr., pg. 159 (1983).
- (7) D. Bollinger; S. Lida e O. Matsumoto. "Reactive Ion Etching: It's Bases and Future - Part II". Solid State Technol., Jun., pg. 167 (1983).
- (8) C.S. Korman; T.P. Chow e D.H. Bower. "Etching Characteristics of Polysilicon, SiO_2 and MoSi_2 in NF_3 and SF_6 Plasmas". Solid State Technol., Jan., pg. 115 (1983).
- (9) A.A. Chamber. "The Application of Reactive Ion Etching to the Definition of Patterns in Al - Si - Cu Alloy Conductor Layers and Silicon Oxide Films". Solid State Technol., Jan., pg. 83 (1983).
- (10) A.V. Engel. "Ionized Gases". Oxford, 1965.

CAPÍTULO III - MECANISMOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

As reações químicas que trataremos neste capítulo serão aquelas que têm uma importância fundamental nos processos de corrosão por plasma.

Essas reações químicas podem ser divididas em dois grupos principais: reações químicas homogêneas que ocorrem na fase gasosa, em presença de uma descarga elétrica, e reações químicas heterogêneas que ocorrem na interface entre um gás e um sólido.

Nos processos de corrosão por plasma, pelas reações químicas homogêneas que ocorrem na fase gasosa, são geradas as espécies ativas (radicais neutros) e os íons que, através das reações com a superfície do filme corroído, efetuam o processo de corrosão.

O conhecimento dos mecanismos dessas reações é de grande importância a fim de que se possa exercer um controle adequado sobre os parâmetros de um processo de corrosão (taxa de corrosão, anisotropia, etc).

3.1. Reações Químicas Heterogêneas Gás-Sólido

De acordo com o mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood (1), as etapas principais que caracterizam as reações heterogêneas que ocorrem na interface entre um gás e um sólido são:

(1) Difusão das espécies gasosas reagentes para a superfície do sólido;

(2) Adsorção dessas espécies gasosas reagentes na superfície do sólido;

(3) Reação na superfície;

(4) Dessorção dos produtos da reação;

(5) Difusão desses produtos no gás reagente.

De uma maneira geral, quanto a velocidade dessas etapas, pode-se afirmar que as etapas (1) e (5) são bem mais rápidas que as etapas (2), (3) e (4).

Dessa forma, os processos de adsorção, reação na superfície e dessorção é que determinam a constante de reações químicas heterogêneas gás-sólido.

Os processos de adsorção, reação na superfície e dessorção são processos ativados, ou seja, é necessário que se forneça uma energia adicional ao sistema gás-sólido a fim de que eles possam ocorrer.

Em relação a adsorção de uma espécie gasosa na superfície de um sólido, acredita-se que a mesma se dê em duas etapas consecutivas. Numa primeira etapa, a molécula adere fracamente à superfície para, em seguida, passar a ser mais fortemente ligada, mediante o fornecimento ao sistema espécie gasosa adsorvida-superfície do sólido, de uma energia de ativação.

No gráfico da Fig. 2.1., mostramos a dependência do potencial de interação com a distância "r" da espécie reagente à superfície do sólido (2).

Observando essa figura, vemos que a energia mínima para que a partícula escape do potencial de interação é E_d . Essa energia é chamada de "energia de dessorção". H_c é

chamado de calor de adsorção, enquanto E_a , de energia de ativação da adsorção. A energia E_d pode ser transferida à molécula por meios térmicos (aquecendo-se a superfície) ou mecanicamente (por exemplo: bombardeamento da camada adsorvida por íons energéticos ou por espécies neutras quaisquer).

Dependendo do valor de E_d , a adsorção pode ser classificada em duas categorias distintas:

$E_d < 20$ kcal/mol: adsorção física

$E_d > 20$ kcal/mol: adsorção química.

Na adsorção física, forças do tipo de Vander Walls (interação entre dipolos) estão envolvidas. Essas forças são fracas, resultando em energias de adsorção e dessorção relativamente pequenas. O processo de adsorção física não contribui significativamente para ocorrência de reações químicas heterogêneas na interface gás-sólido (4). Já na adsorção química, as forças de interação são mais fortes, havendo ligações químicas covalentes entre as espécies gasosas adsorvidas e os átomos da superfície do sólido.

Em algumas reações químicas heterogêneas, não ocorre reação entre um gás e um sólido, quando não se fornece ao sistema espécie gasosa adsorvida-superfície do sólido, uma energia maior ou igual a energia de ativação da adsorção, E_a . Dois exemplos são as reações entre o CCl_4 e o óxido de silício e entre o CF_4 e o silício (3).

Em outras reações químicas heterogêneas, ocorre que o processo de adsorção é efetuado completamente, mas não ocorre a etapa de reação na superfície. Um exemplo é a reação entre o XeF_2 e o óxido de silício (3).

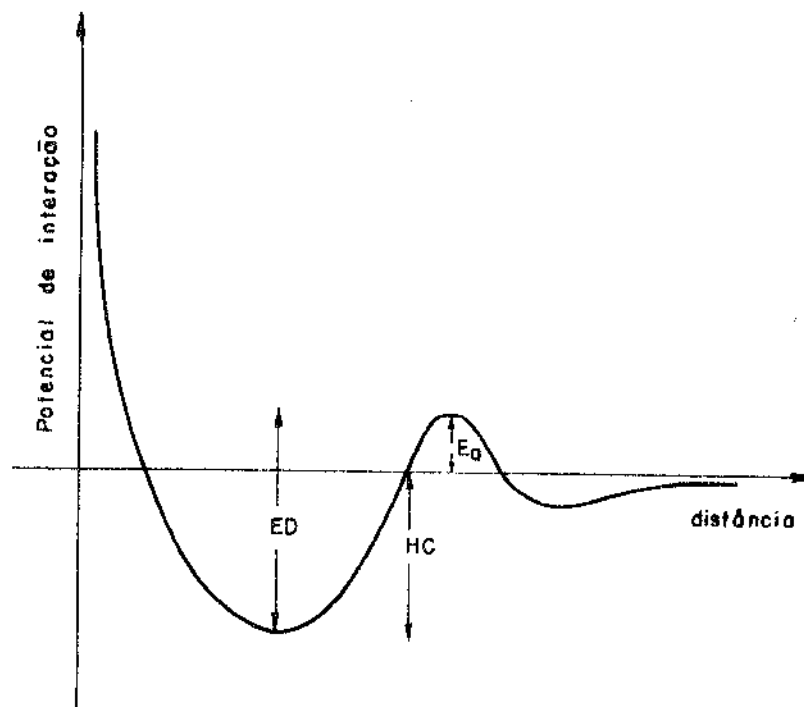


Fig. 2.1. Potencial de interação em função da distância interatômica [Ref. 2]

A expressão geral para a taxa de reações heterogêneas que ocorrem entre um gás e um sólido é obtida através da mecânica estatística, sendo dada por (5):

$$Tr = C_g C_s \frac{KT}{h} \cdot \frac{f^{\dagger}}{F_g - f_s} e^{-E_0/KT} \quad (3.1)$$

onde: C_g - concentração das espécies químicas reagentes na fase gasosa.

C_s - concentração de centros de adsorção na superfície do sólido.

K - cte. de Boltzmann.

$T(^{\circ}K)$ - temperatura absoluta.

h - cte. de Planck

$f^{\dagger}$ - função de partição das espécies químicas reagentes adsorvidas na superfície do sólido.

F_g - função de partição das espécies químicas reagentes na fase gasosa.

f_s - função de partição dos centros de adsorção.

E_o - energia de ativação da reação.

O termo E_o representa a soma das energias de ativação dos processos de adsorção, reação na superfície e des-sorção, ou seja:

$$E_o = E_a + E_e + E_d \quad (3.2)$$

onde: E_a - energia de ativação da etapa de adsorção

E_e - energia de ativação da etapa de reação na superfície

E_d - energia de ativação da etapa de des-sorção.

A concentração de espécies reagentes, C_g é proporcional a pressão do gás reagente.

A expressão para a função de partição de uma espécie química é dada por:

$$F = f_e \cdot f_t \cdot f_r \cdot f_v \quad (3.3)$$

onde, f_e , f_t , f_r e f_v são as funções de partição referentes as energias eletrônica, translacional, rotacional e vibracional da espécie química envolvida.

Os centros de adsorção citados na expressão (3.1) são átomos da superfície do sólido e, como tais, possuem apenas energia vibracional, o que permite tornar a função desses centros igual a 1. Da mesma forma, a função de partição das espécies reagentes adsorvidas na superfície do sólido é igual a 1.

Para as espécies reagentes, é suficiente considerar apenas os fatores da expressão 3.3 referentes a energia translacional e rotacional. A partir da mecânica estatística

ca pode-se provar também que, para um átomo ou molécula li
vre, temos:

$$f_l = \frac{(2\pi m \times KT)^{3/2}}{h^3} \quad (3.4)$$

e

$$f_r = \frac{8\pi^2 \times IKT}{h^2} \quad (3.5)$$

onde, m : massa do átomo ou molécula livre

I : momento de inércia

h : cte. de Planck.

A partir de 3.4 e 3.5 obtemos para a função de par
tição das espécies reagentes na fase gasosa:

$$F_g = \frac{(2\pi m KT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \times IKT}{h^2} \quad (3.6)$$

Substituindo a expressão 3.6 deduzida anteriormente
em 3.1 e aproximando as funções de partição das espécies
químicas reagentes adsorvidas na superfície do sólido e dos
centros de adsorção por 1, obtemos:

$$Tr = C_g \cdot C_s \frac{KT}{h} \cdot \frac{1}{\left(\frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{(8\pi^2 IKT)}{h^2} - 1 \right)} e^{-E_0/KT} \quad (3.7)$$

Se a energia de ativação E_0 de uma reação heterogê-
nea entre um gás e um sólido é conhecida pode-se, a partir
da expressão 3.7, determinar-se sua taxa de reação.

O valor da taxa de reações heterogêneas entre um gás A e um sólido B, quando o gás é submetido a uma descarga elétrica, é diferente da taxa de reação entre esse mesmo gás e esse sólido, na ausência da descarga elétrica.

Dois fatores principais contribuem para que isso ocorra: A geração de radicais neutros e a geração de íons na descarga elétrica.

O primeiro desses fatores, a geração de radicais neutros, influencia a concentração de espécies reagentes " C_1 ", que sofre um aumento, devido as reações de dissociação que ocorrem no gás em presença da descarga elétrica, e a energia de ativação E_0 da reação heterogênea entre o gás e o sólido, que diminui, devido a maior reatividade dos radicais formados em relação às moléculas do gás reagente. Em algumas reações químicas heterogêneas, a diminuição que ocorre na energia de ativação da reação devido a geração de radicais é substancial, a ponto de que reações que não ocorriam naturalmente passam a ocorrer em presença dos mesmos. Como exemplo, citamos a reação entre o oxigênio e polímeros de carbono. A reação entre eles não ocorre naturalmente. No entanto, quando um material polimérico contendo carbono é colocado em presença de um fluxo de oxigênio monoatômico, produzido ao se passar oxigênio molecular por uma descarga elétrica de RF, observa-se taxas de reação consideráveis entre os polímeros e os radicais de oxigênio (5).

Quanto aos íons, o bombardeamento da superfície do sólido pelos mesmos acelera as reações heterogêneas. Alguns mecanismos foram propostos para explicar esse efeito de catálise devido ao bombardeamento de íons (7):

- (a) o choque de íons com a superfície do sólido transfere energia para os processos ativados de adsorção, reação na superfície e desadsorção.
- (b) Os íons incidentes sobre a superfície do sólido criam defeitos nessa superfície, diminuindo a energia de ativação dos processos de adsorção e reação na superfície.
- (c) O bombardeamento de íons pode arrancar polímeros depositados sobre a superfície do sólido, que impedem a formação de novos produtos.

Um exemplo da reação heterogênea gás-sólido catalizada pelo bombardeamento da superfície do sólido por íons é a reação entre F_2 e Si. Essa reação é muito lenta sem o fornecimento de uma energia adicional ($Tr < 0,1 \text{ \AA}^{\circ}/\text{min}$). Porém, ao se bombardear a superfície do silício com um feixe de íons de argônio, estando a mesma em presença de F_2 , a taxa de reação entre o F_2 e o Si aumenta consideravelmente (3).

Quando não existem moléculas ou átomos adsorvidos na superfície do sólido, no entanto, o bombardeamento de íons não altera a taxa da reação heterogênea - entre um gás e um sólido. Um exemplo é a reação entre o CF_4 e o Si. Como foi dito anteriormente, não ocorre naturalmente a adsorção de moléculas de CF_4 na superfície do Si. Ao se expor a superfície do Si a um bombardeamento de íons de argônio, estando a mesma em presença de CF_4 , não se observa modificação na taxa de reação entre o CF_4 e o Si (3).

Um fator importante que influencia a taxa de reações heterogêneas entre um gás e um sólido catalizadas pelo

bombardeamento de íons, é a energia dos íons incidentes. Na seção 5.1.1. analisaremos, com detalhes, a dependência da taxa de reações heterogêneas entre um gás e um sólido com a energia dos íons incidentes sobre a superfície do sólido.

3.2. Reações Químicas na Fase Gasosa em Presença de uma Descarga Elétrica

Faremos apenas um estudo sucinto dessas reações químicas. Dentre elas, as que assumem maior importância para um processo de corrosão por plasma são mostrados abaixo (8):

- (1) Dissociação: $e + A_2 \rightarrow 2A + e$
- (2) União Dissociativa: $e + A_2 \rightarrow A^- + A$
- (3) Ionização Dissociativa: $e + A_2 \rightarrow A^+ + A + 2e$
- (4) Ionização: $e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$
- (5) Recombinação: $2A + A_2 \rightarrow 2A_2$
- (6) Recombinação: $3A \rightarrow A_2 + A$
- (7) Recombinação: $A^- + A^+ \rightarrow A_2$

Os radicais e os íons que atuam em um processo de corrosão por plasma são gerados, respectivamente, através das reações (1), (2) e (3) e das reações (2), (3) e (4).

As reações (5) e (6) contribuem para a diminuição da concentração dos radicais no ambiente onde é gerada a descarga, enquanto a reação (7) favorece a diminuição da concentração de íons nesse ambiente.

A taxa de reações de (1) a (4) (reações que ocorrem pelo impacto de elétrons energéticos com as moléculas do gás

reagente) é dada por (9):

$$tr = K n_e N \quad (3.8)$$

onde, " n_e " é a densidade de elétrons $(cm^3)^{-1}$, " N " é a concentração de moléculas do gás reagente e " K " é uma constante, dada por:

$$K = \int_0^\infty \left(\frac{\epsilon}{2m}\right)^{1/2} \sigma(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (3.9)$$

onde, " ϵ " é a energia do elétron, " $\sigma(\epsilon)$ " é a seção de choque de uma reação e " $f(\epsilon)$ " é a função de distribuição de energia dos elétrons.

Para determinar-se " $f(\epsilon)$ " e " n_e " é preciso conhecer o parâmetro " E_e/p " (V/m Pa), que representa a razão entre a densidade do campo elétrico aplicado a descarga elétrica (campo elétrico/distância entre o anodo e o catodo) e a pressão no interior da câmara de reações. Tanto " $f(\epsilon)$ " como " n_e " são proporcionais a " E_e/p ". O mesmo, no entanto, não ocorre com " $\sigma(\epsilon)$ ".

3.3. Referências Bibliográficas

- (1) K.J. Laidler. "Chemical Kinetics". Mc Graw Hill, New York, 1950.
- (2) M.A.B. de Moraes. "Ciência e Tecnologia de Vácuo". Instituto de Física Gleb Wataghin" UNICAMP.
- (3) J.W. Coburn e H.F. Winters. "Plasma Etching - A Discussion of Mechanisms". J. Vac. Sci. Technol., 16 (2), pg. 391 (1972).

- (4) J. Langmuir. J. Am. Chem. Soc., 38, pg. 221 (1916).
- (5) R.H. Fowler. "Statistical Mechanics". Cambridge University Press, New York, 1936.
- (6) R.H. Hansen; J.V. Pascale; T.D. Benedictis e P.M. Rentzepis. "Effects of Atomic Oxygen on Polymers". J. of Polymer Sci., Part A; Vol. 3, pg. 2205 (1965).
- (7) D.L. Flamm; V.M. Donnelly e D.E. Ibbotsou. "Basic Chemistry Mechanisms of Plasma Etching". Semiconductor International, Apr., pg. 136 (1983).
- (8) J.R. Hollahan e A.T. Bell. "Techniques and Applications of Plasma Chemistry". John Willey, New York, 1974.
- (9) A.T. Bell. "An Introduction to Plasma Processing". Solid State Technol., Apr., pg. 89 (1978).

CAPÍTULO IV - PROCESSOS FOTOLITOGRAFICOS E FOTORRESISTE

A reprodução das estruturas dos componentes de um circuito integrado geradas, normalmente, por meio de programas computacionais, sobre filmes depositados (ou crescidos) em um substrato semiconductor, é uma etapa essencial na fabricação de dispositivos e circuitos integrados. Essa reprodução é feita através de processos fotolitográficos.

Entre os principais processos fotolitográficos atualmente existentes citamos:

- (a) Fotolitografia Ótica (1)
- (b) Fotolitografia por feixe de elétrons (2)
- (c) Fotolitografia por raios X (3)

Pode-se afirmar que o processo de gravação ótico é, dos três processos acima citados, o mais rápido, porém, o que apresenta menor resolução de imagem, devido a problemas com a difração da luz ultra-violeta - UV no processo de gravação.

Já o processo de gravação por feixe de elétrons é o que apresenta melhor resolução, sendo obtido através do mesmo linhas gravadas com 0,5 μm de largura e espaçadas de igual distância (2). No entanto, esse processo é bastante lento.

O processo de gravação por raios X associa rapidez e resolução, sendo dos processos atualmente existentes o mais apropriado para a fabricação de circuitos VLSI. No entanto, ainda não foi feita a sua implantação em linhas de fabricação desses circuitos, sendo o processo de gravação

de imagens, ainda mais empregado atualmente na fabricação de dispositivos e circuitos integrados, o processo fotolitográfico ótico.

A Fig. 4.1 mostra detalhadamente as etapas do processo de gravação de imagens em um filme fino por fotolitografia ótica.

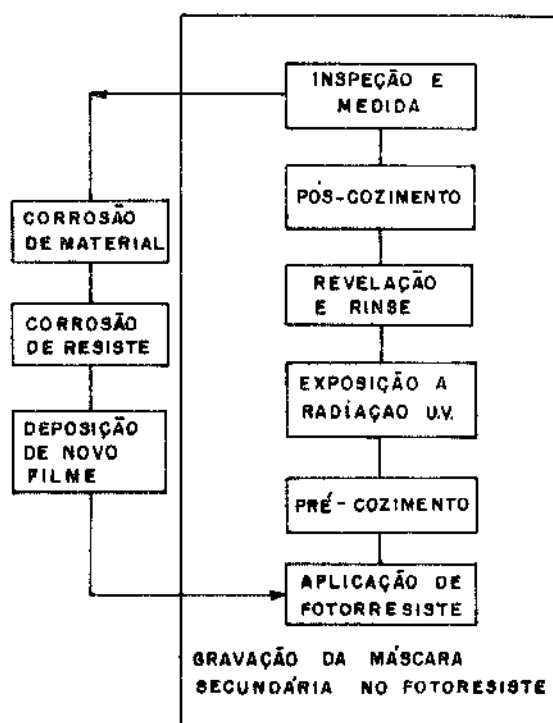


Fig. 4.1. Etapas do processo de gravação de imagens por fotolitografia ótica.

O fotorresiste, material utilizado nesse processo de gravação de imagens, apresenta propriedades fotossensíveis e pode ser de dois tipos, positivo ou negativo. Os princi

cipais componentes do mesmo são:

- (a) Resina
- (b) Solvente
- (c) Substâncias fotossensíveis
- (d) Aditivos

No fotorresiste negativo, a proporção de resina para solvente é de 50-70 para 1, enquanto que no fotorresiste positivo, essa proporção é de apenas 2-4 para 1 (4).

A principal característica dessas resinas é serem formadas por polímeros de carbono. No caso do fotorresiste negativo, esses polímeros contêm um grande número de ligações insaturadas entre átomos de carbono, o mesmo não ocorrendo nas resinas utilizadas na fabricação do fotorresiste positivo.

No processo de gravação de imagens por fotolitografia ótica, ao se expor o fotorresiste negativo à radiação UV, as substâncias fotossensíveis do mesmo absorvem energia e desencadeiam um processo de quebra das ligações insaturadas entre os átomos de carbono dos polímeros que formam a resina, com uma posterior formação de ligações covalentes entre esses átomos. Esse processo de polimerização torna as regiões expostas a radiação UV insolúveis em presença do revelador. Por outro lado, quando da exposição do fotorresiste positivo à radiação UV, as substâncias fotossensíveis absorvem energia e tornam-se solúveis em presença do revelador.

A razão de se expor ambos os tipos de fotorresiste à radiação UV é que as substâncias fotossensíveis utilizadas na fabricação dos mesmos, normalmente absorvem radiação

na faixa entre 2500 Å e 5000 Å.

Atualmente, no entanto, já existem substâncias fotossensíveis que absorvem radiação com comprimentos de onda menores do que 2500 Å. A utilização de radiação com comprimento de onda menor que 2500 Å, no processo fotolitográfico ótico, minimiza o efeito de difração anteriormente citado, o que melhora a resolução desse processo de gravação de imagens.

Em relação a etapa de pré-cozimento que antecede o processo de revelação, suas principais finalidades são:

- a) Evaporar solvente retido no fotorresiste, a fim de assegurar repetibilidade no tempo de exposição.
- b) Aumentar a rigidez do fotorresiste, a fim de evitar danos ao mesmo durante o manuseio da lâmina.
- c) Aumentar a aderência do fotorresiste ao filme sobre o qual o mesmo é aplicado, a fim de assegurar uma boa qualidade do processo de revelação.

Quanto à etapa de pós-cozimento que sucede a revelação, a mesma é efetuada com o intuito de aumentar a rigidez do fotorresiste na etapa de pós-cozimento. Esse aumento da rigidez do fotorresiste, à semelhança do que ocorre ao mesmo no processo de exposição à radiação UV, é devido ao fenômeno de polimerização que ocorre com o aumento da temperatura.

4.1. Polimerização e Número de Ligações Insaturadas Rompidas (Fotorresiste negativo)

Como citado na seção anterior, o processo de polimerização das resinas que constituem o fotorresiste negativo, pode-se dar através de duas maneiras distintas:

- (a) Devido a exposição à radiação UV.
- (b) Devido a exposição a alta temperatura (90°C a 180°C).

Ao se expor o fotorresiste negativo à radiação UV, devemos nos preocupar com duas variáveis: tempo de exposição e intensidade da radiação. O número de ligações insaturadas rompidas e de ligações simples, formadas entre os átomos de carbono, no processo de polimerização que ocorre ao se expor o fotorresiste negativo à radiação UV, é proporcional a ambas as variáveis anteriormente citadas. O número de fótons absorvidos numa dada posição "x" por grama de polímero e por unidade de comprimento de onda, $N_x(\lambda)$, é dado por (5):

$$N_x(\lambda) = t \bar{v} K I(\lambda) e^{-K'(\lambda)x} \quad (4.1)$$

onde, t = tempo de exposição à radiação UV

$\bar{v}$ = volume específico do polímero (cm^3/g)

$I(\lambda)$ = intensidade da radiação UV (fótons/ cm^2)

$N(\lambda)$ = coeficiente de absorção (cm)

enquanto que o número de ligações simples formadas numa dada posição x por grama de polímero e por unidade de comprimento de onda, $\delta x(\lambda)$, é relacionado com $N_x(\lambda)$ pela seguinte expressão:

$$\delta x(\lambda) = \frac{\bar{M}_{wo} \cdot \phi(\lambda)}{N_o} \ln(\lambda) \quad (4.2)$$

onde: $\phi(\lambda)$ = número de ligações simples formadas por fóton absorvido.

$\bar{M}_{wo}$ = peso molecular médio do polímero.

N_o = número de Avogadro.

Ao submeter-se o fotorresiste ao ciclo térmico, no processo de pós-cozimento, devemos nos preocupar com o tempo e com a temperatura desse ciclo térmico. É razoável supor que o número de ligações insaturadas rompidas e de ligações simples formadas no processo de polimerização é proporcional a ambas as variáveis anteriormente citadas.

4.2. Fotorresiste e Processos de Oxidação

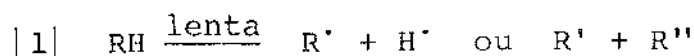
Já que o fotorresiste é constituído em grande parte por polímeros de carbono, ao invés de descrevermos os processos de oxidação do fotorresiste, descreveremos os processos de oxidação dos polímeros de carbono.

Existem dois processos distintos para oxidação de polímeros:

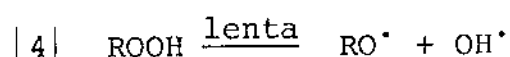
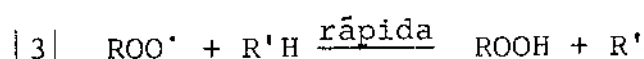
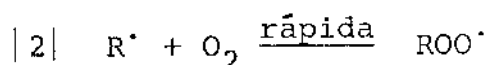
- (a) Processos de oxidação por via térmica
- (b) Processos de oxidação por plasma.

Os processos de oxidação por via térmica iniciam com a quebra dos polímeros, devido a agitação térmica e com a posterior formação de radicais hidrocarbono ($CxHy$). Essa reação, mostrada na expressão [1], caracteriza-se por ser

relativamente lenta (6).

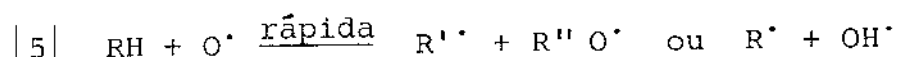


Em seguida, ocorre formação de radicais $\text{CxOy}^\cdot$, que reagem com os polímeros formando compostos CxOyHz . A decomposição desses compostos CxOyHz formando radicais hidroxila encerra o processo de oxidação térmica. Essas reações anteriormente citadas são mostradas abaixo:



As reações |2| e |3| são rápidas, enquanto que a reação |4| é relativamente lenta.

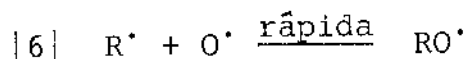
A diferença básica dos processos de oxidação de polímeros de carbono por plasma em relação aos processos de oxidação dos mesmos por via térmica, reside, principalmente, na reação inicial de decomposição dos polímeros. No processo de oxidação por plasma, essa reação de decomposição se efetua através da reação entre o oxigênio monoatômico, formado na descarga elétrica, e os átomos dos polímeros de carbono. Essa reação é mostrada abaixo:



Ao contrário da reação inicial de decomposição dos polímeros por via térmica, a decomposição dos mesmos, por plasma, é rápida.

Posteriormente, no processo de oxidação por plasma, podem ocorrer as reações |2| e |3| e |4| ou a reação descri

ta em |6|:



No entanto, existem evidências de que as reações |2|, |3| e |4| não têm grande influência sobre o processo de oxidação por plasma, sendo mais importante nesse processo de oxidação a reação final descrita em |6|. (5)

Os processos de oxidação de polímeros descritos anteriormente são processos ativados. Em particular, com relação a oxidação do carbono, alguns autores obtiveram para esse processo uma energia de ativação igual a $9,36 \times 10^{22}$ ev/gmol (8).

No que tange à corrosão de fotorresiste por plasma, resultados obtidos revelaram que a proporção de grupos de radicais CH_2 removidos por cada átomo de oxigênio absorvido é de 550/1 (9).

4.3. Referências Bibliográficas

- (1) M.C. King. "Principles of Optical Lithography". VLSI Microstructure Science, Vol. 1, Academic, New York, 1981.
- (2) J.S. Greenneich. "Electron-Beam Processes". Electron Beam Technology in Microelectronic Fabrication, Academic, New York, 1980.
- (3) D. Mayden. "X-Ray Lithography for Micro-fabrication". J. Vac. Sci. Technol., 17, pg. 1164 (1980).

- (4) D. Forest. "Photoresist - Material and Processes". McGraw Hill, 1975.
- (5) J.R. Hollahan e A.T. Bell. "Techniques and Applications of Plasma Chemistry". John Wiley, New York, 1974.
- (6) T. Matsuzawa; T. Iweyanagi e H. Obayashi. "Shorter-Wavelength Lithography Utilizing MRS - Type Negative Resists". Microelectronic Engineering, 1, pg. 185 (1983).
- (7) R.H. Hansen; J.V. Pascale; T.D. Benedictis e P.M. Rentzepis. "Effect of Atomic Oxygen on Polymers". J. of Polymer Sci., Part A, Vol. 3, pg. 2205 (1965).
- (8) L. Hollahan. "Some Characteristics and Uses of Low Pressure Plasmas in Materials Science". J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14, nº 1, pg. 5 (1977).
- (9) J.F. Battey. "The Effects of Geometry on Diffusion - Controlled Chemical Reaction Rates in a Plasma". J. Electroch. Soc., March, pg. 437 (1977).

CAPÍTULO V - PARÂMETROS DE UM PROCESSO DE CORROSÃO

Em um processo de corrosão, podemos observar os seguintes parâmetros: taxa de corrosão, anisotropia, uniformidade e seletividade.

À medida que as dimensões das estruturas que formam um circuito integrado diminuem, a exigência sobre esses parâmetros aumenta. Por exemplo, para fabricação de circuitos VLSI exige-se que o processo de corrosão seja anisotrópico, que a uniformidade seja melhor do que 5% e que os valores de seletividade sejam de pelo menos 5 para 1. (1)

Neste capítulo definiremos cada um dos parâmetros acima citados e faremos uma análise sobre a dependência da taxa de corrosão por plasma com algumas variáveis, tais como: pressão do gás reagente no interior da câmara de reações, potência de RF aplicada, etc.

5.1. Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão é definida simplesmente como:

$$T_c = \frac{\text{espessura do material corroído}}{\text{tempo de corrosão}} \quad (5.1)$$

Vários fatores influenciam a taxa de corrosão por plasma. Dentre eles, os mais importantes são:

- (a) A intensidade do bombardeamento de íons sobre a superfície do filme corroído e a energia desses íons (2,3,4).

(b) A área de material exposta a ser corroída (5,6)

(c) A potência e a pressão (7,8)

(d) A temperatura do substrato (9,10).

No caso do processo de corrosão de fotorresiste por plasma, aos fatores acima mencionados acrescentamos as condições de fotogravação, ou seja, o tempo de pré-cozimento, o tempo de pós-cozimento e o tempo de exposição à radiação UV.

5.1.1. Influência do Bombardeamento de Íons sobre a Taxa de Corrosão por Plasma

Infelizmente, ainda não existe uma expressão que relacione a taxa de corrosão de um material por plasma com o fluxo e com a energia dos íons incidentes sobre a superfície do filme corroído.

A expressão 3.7 deduzida na seção 3.1, para o cálculo da taxa de reações heterogêneas na interface gás-sólido, não se aplica para processos de corrosão por plasma, pois a mesma não leva em consideração a influência do bombardeamento de íons sobre a taxa de reações que ocorrem em presença de ambientes de plasma.

Baseados em alguns resultados obtidos (3,4,11), podemos afirmar que a taxa de corrosão de um material por plasma é proporcional ao fluxo de íons incidentes sobre a superfície do filme corroído e à energia desses íons.

Os mecanismos através dos quais o bombardeamento de íons sobre a superfície do filme corroído influencia sua taxa

xa de corrosão, foram mencionados na seção 3.1.

Nos processos de corrosão por íon reativo, a superfície do filme corroído fica sujeita a um fluxo bem mais intenso de íons energéticos do que no processo de corrosão por plasma iônico.

Dois fatores contribuem para que isto ocorra: o primeiro é o fato da concentração de íons ser bem maior na região de catodo do que na região de anodo e o segundo, o fato da diferença de potencial DC ser maior entre o catodo e a região de plasma do que entre o anodo e essa mesma região (seção 2.1.1).

Nos processos de corrosão por íon reativo, a energia dos íons incidentes sobre a superfície do filme corroído situa-se dentro da seguinte faixa (12):

$$E_0 - \Delta E < E < E_0 + \Delta E \quad (5.2)$$

onde: $E \rightarrow$ energia dos íons incidentes sobre a superfície do filme corroído.

$$E_0 = e(V_{p_{DC}} - V_{t_{DC}}) \quad (5.2') \quad (\text{ver seção 2.1.1 para a definição de } V_{p_{DC}} \text{ e } V_{t_{DC}}).$$

$$\Delta E = (8eV_l/3wd) \cdot (2eV_0/M)^{1/2} \quad (5.3)$$

onde: $V_l \rightarrow$ amplitude do sinal de RF

$e \rightarrow$ carga do elétron

$w \rightarrow 2\pi \times$ frequência de RF

$d \rightarrow$ distância entre o anodo e o catodo

$$V_0 \rightarrow V_{p_{DC}} - V_{t_{DC}}$$

$M \rightarrow$ massa do íon

O bombardeamento de íons sobre a superfície do filme corroído, nos processos de corrosão por plasma iônico, pode vir a se tornar significativo também, se se aplica uma polarização negativa ao eletrodo sobre o qual é posto o substrato com o filme a ser corroído.

O mesmo não é válido em relação a uma polarização positiva pois, conforme mostrado na seção 2.1.2, o potencial DC da região de plasma, para uma polarização positiva, acompanha o valor dessa polarização.

5.1.2. Influência da Potência e da Pressão sobre a Taxa de Corrosão por Plasma

No processo de corrosão de um material por plasma, o aumento da potência sempre favorece o aumento da taxa de corrosão. O principal fator que contribui para que isso ocorra é o fato da taxa de geração das espécies ativas ser proporcional à potência aplicada. No caso dos processos de corrosão por íon reativo, em adição, o aumento do módulo da tensão DC negativa induzida no eletrodo conectada à fonte de RF com o aumento da potência de RF (seção 2.1.3), também contribui para o aumento da taxa de corrosão com o aumento da mesma.

O efeito da pressão sobre a taxa de corrosão de um material por plasma não pode ser generalizado. Em alguns processos de corrosão, é observado uma diminuição da taxa de corrosão com o aumento da pressão (5) e em outros, observa-

-se o contrário (7).

Todavia, para o processo de corrosão por íon reativo, verifica-se que, com o aumento da pressão, diminui o módulo da tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF (5), o que diminui também a energia dos íons incidentes sobre a superfície do filme corroído. Se apenas esse fator contribuisse para o efeito da pressão sobre a taxa de corrosão do processo de corrosão por íon reativo, sempre seria observado, nesse processo de corrosão, uma diminuição da taxa de corrosão com o aumento da pressão. Como isso não acontece, concluímos que com o aumento da pressão outros fatores influenciam a taxa de corrosão.

5.1.3. Influência da Área de Material Exposta a ser Corroída e da Temperatura do Substrato sobre a Taxa de Corrosão por Plasma

A influência da área de material exposta a ser corroída sobre a taxa de corrosão é conhecida pelo nome de "efeito de carga".

Essa influência, conforme verificado por C.J. Mogab (6), consiste no fato da taxa de corrosão diminuir, com o aumento da área de material exposta a ser corroída. A principal conclusão desse autor nos estudos por ele realizados é que existe uma relação linear entre o inverso da taxa de corrosão por plasma e a área de material exposta a ser corroída.

Essa relação é expressa na equação 5.4.

$$T_c^{-1} = (\beta r G)^{-1} + \left(\frac{d \Lambda w}{GV} \right) \cdot N \quad (5.4)$$

onde: B = cte. de proporcionalidade

r = tempo de vida médio das espécies ativas

d = cte. (ver def. abaixo)

A = área de uma lâmina

N = número de lâminas com material exposto a ser corroído

V = volume do plasma

G = taxa de geração das espécies ativas

A constante " d " é dada por:

$$d = \frac{b \rho N_0}{M'} \quad (5.5)$$

onde: b = coeficiente da reação entre as espécies ativas e os átomos do filme a ser corroído.

ρ = densidade de átomos no substrato.

N_0 = número de Avogadro.

M' = peso molecular do filme a ser corroído.

Quanto à temperatura, nenhum comportamento geral foi observado sobre a dependência da taxa de corrosão com a mesma.

5.2. Anisotropia, Uniformidade e Seletividade

Diz-se que um processo de corrosão é anisotrópico, quando não ocorre corrosão de material nas regiões protegidas por máscara.

A Fig. 5.1. mostra dois tipos de corrosão isotrópicas.

A fim de se avaliar o grau de anisotropia dos processos de corrosão mostrados na Fig. 5.1, pode-se fazer uso

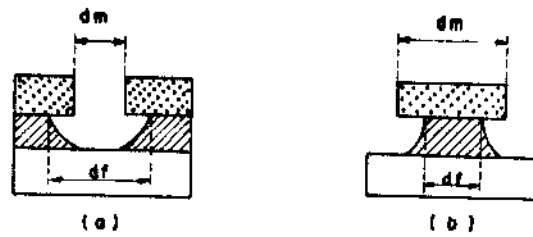


Fig. 5.1. Corrosões isotrópicas.

do parâmetro "A", definido como:

$$A = 1 - \frac{|B|}{2 h_f} \quad (5.6)$$

onde: $B = df - dm$

h_f = espessura do filme corroído

dm = dimensão de máscara

df = dimensão obtida após a corrosão.

Quanto maior o valor do parâmetro A, melhor o grau de anisotropia de um processo de corrosão.

Entre os fatores que influenciam o grau de anisotropia de um processo de corrosão por plasma, o mais importante é a intensidade do bombardeamento de íons energéticos sobre a superfície do filme corroído. De uma maneira geral, quanto mais intenso for esse bombardeamento, mais anisotrópico é um processo de corrosão por plasma (13). Então, de acordo com o que foi exposto na seção 5.1.1., espera-se que os processos de corrosão por íon reativo sejam mais anisotrópicos do que os processos de corrosão por plasma iônico. D. Bollinger et al cita os principais mecanismos através dos quais acredita-se que o bombardeamento de íons sobre a superfície do filme corroído contribui para a obtenção de processos de corrosão anisotrópicos (14).

A uniformidade de uma corrosão relaciona a velocidade com que a corrosão se processa nas diferentes partes da superfície de um filme corroído. A seguir, definimos uniformidade, de acordo com a Fig. 5.2.

$$U\% = \frac{(e_1 - M) + (e_2 - M) + \dots + (e_n - M) \times 100}{N - M} \quad (5.7)$$

onde: $M = \frac{e_1 + e_2 + \dots + e_n}{N} \quad (5.8)$

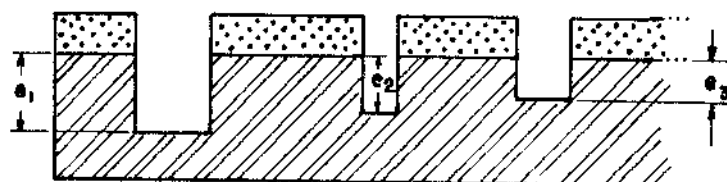


Fig. 5.2. Exemplo de um corrosão não uniforme.

Finalmente, a seletividade de um material em relação a outro em um processo de corrosão, é definida como a razão entre as taxas de corrosão desses materiais, para um determinado gás reagente.

5.3. Referências Bibliográficas

- (1) D.L. Tolliver. "Plasma Processing in Microelectronics - Past, Present and Future". Solid State Technol., Nov., pg. 99 (1980).
- (2) J.W. Coburn e H.F. Winters. "Plasma Etching A Discus-

- sion of Mechanisms". J. Vac. Sci. Technol., 16(2) ,
pg. 391 (1979).
- (3) R.H. Bruce. "Anisotropy Control in Dry Etching". Solid State Technol., Oct., pg. 64 (1981).
 - (4) S.C. Mc Nevin e G.E. Becker. "CF₄/Silicon Surface Reaction: Evidence for Parallel Etching Mechanisms from Modulated Ion Beam Studies". J. Vac. Sci. Technol., 82(1), pg. 27 (1984).
 - (5) C.S. Korman; T.P. Chow e D.H. Bower. "Etching Characteristics of Polysilicon, SiO₂ and MoSi₂ in NF₃ and SF₆ Plasmas". Solid State Technol., Jan., pg. 115 (1983).
 - (6) C.J. Mogab. "The Loading Effect in Plasma Etching". J. Electrochem. Soc., Vol. 124, nº 8, pg. 1262 (1977).
 - (7) H. Abe. "The Application of Gas Plasma to the Fabrication of MOS LSI". Proceedings of the 6th Conference on Solid State Devices". Tokyo, 1974.
 - (8) A. Jacob. "The Versatile Technique of RF Plasma Etching". Solid State Technol., Apr., pg. 95 (1978).
 - (9) D.W. Hess. "Plasma Etching of Aluminum". Solid State Technol., Apr., pg. 189 (1981).
 - (10) E.S. Egerton; A. Nef; W. Millikin; W. Cook e D. Baril. "Positive Water Temperature Control to Increase Dry Etch Throughout and Yield". Solid State Technol., Aug., pg. 84 (1982).

- (11) D.N.K. Wang e D. Maydan. "Dry Etching Technology for Fine Line Devices". Solid State Technol., May, pg. 121 (1981).
- (12) P.B. Cattin e L.C. Barnard. "Anomalies of the Energy of Positive Ions Extracted from High-Frequency Ion Sources. A Theoretical Study". J. of Appl. Phys., Vol. 39, nº 12, pg. 5723 (1968).
- (13) D. Bollinger; S. Iida e O. Matsumoto. "Reactive Ion Etching: It's Basis and Future. Part I". Solid State Technol., May, pg. 111 (1984).
- (14) D. Bollinger; S. Iida e O. Matsumoto. "Reactive Ion Etching: It's Basis and Future. Part II". Solid State Technol., Jul., pg. 167 (1984).

CAPÍTULO VI - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão descritos: o sistema de corrosão que empregamos, o sistema de monitoração e o método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica; o método de detecção do ponto final pela microbalança; as condições de aplicação do fotorresiste sobre lâminas de silício; as máscaras utilizadas para verificação da anisotropia e da uniformidade dos processos de corrosão do fotorresiste por plasma iônico e por íon reativo; o método utilizado para a medida da tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF, e o método utilizado para medida da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra. Essas medidas foram feitas, respectivamente, para as conexões do sistema de RF tipo íon reativo e tipo plasma iônico.

6.1. Sistema de Corrosão

O sistema de corrosão que empregamos, mostrado na Fig. 6.1, é constituído basicamente por um sistema de RF, por uma câmara de reações e por um sistema de bombeamento para vácuo.

6.1.1. Sistema de RF

Os principais componentes do sistema de RF são: o gerador de RF, o amplificador e o casador de impedâncias. O

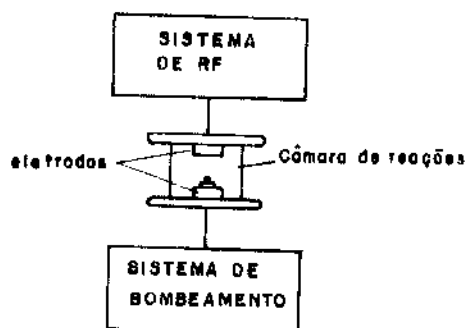


Fig. 6.1. Sistema de corrosão.

gerador de RF que utilizamos tem uma frequência de oscilação de 13,56 MHz, enquanto o amplificador fornece uma potência máxima de 400 W. O projeto dessas duas partes do sistema foi descrito anteriormente em (1). Em anexo, acrescentamos os esquemas de seus circuitos.

A utilização do casador de impedâncias visou transferir potência máxima entre o amplificador e a descarga elétrica produzida na câmara de reações. A fim de que se possa transferir potência máxima de uma fonte com impedância de saída Z_L para uma carga com impedância Z_1 , conforme mostrado na Fig. 6.2, é necessário que (2):

$$(1) \quad X_L = -X_1 \quad (6.1)$$

$$(2) \quad R_L = R_1 \quad (6.2)$$

onde: $Z_L = R_L + jX_L$ e $Z_1 = R_1 + jX_1$

Em um sistema de corrosão por plasma, a fonte "E" é constituída do amplificador do sistema de RF, enquanto a

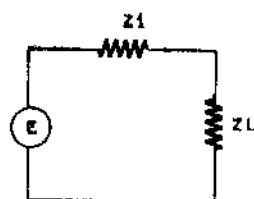


Fig. 6.2. Alimentação de uma carga Z_L por uma fonte E com impedância de saída Z_1 .

carga Z_L é constituída pela impedância da descarga elétrica.

A fim de que $X_L = -X_1$, utilizamos a montagem mostrada na Fig. 6.3, que denominamos "casador de impedâncias". Os capacitores C_1 e C_2 desse casador de impedâncias são capacitores comerciais variáveis, enquanto a indutância L foi confeccionada com cobre no próprio laboratório.

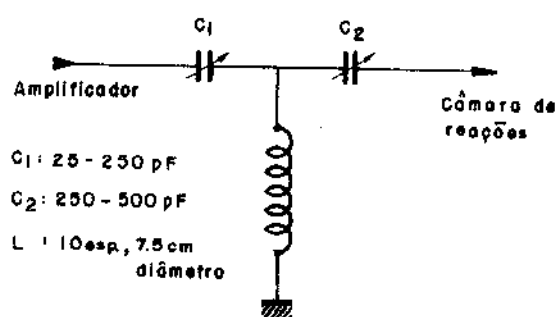


Fig. 6.3. Casador de impedâncias.

A ligação entre os componentes do sistema de RF foi feita conforme é mostrado na Fig. 6.4. Nessa figura, acrescentamos também o medidor de potência, o modelo 43 da Bird Corporation. Esse medidor de potência fornece tanto indicação de potência ativa (potência fornecida a descarga elétrica), como de potência reativa (potência refletida pela descarga elétrica). Durante o trabalho de caracterização do processo de corrosão de fotorresisto, obtivemos, tanto para corrosões por plasma iônico como por íon reativo, valores de potência refletidos menores do que 20 W. Para uma potência ativa de 400 W, isso implica numa eficiência de transmissão de 95%.

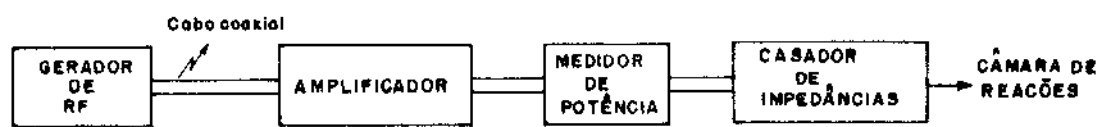


Fig. 6.4. *Ligação entre os componentes do sistema de RF.*

6.1.2. Câmara de Reações

A câmara que projetamos e construímos é do tipo planar e destinada ao processamento de lâmina única, tanto por íon reativo como por plasma iônico. Recentemente, com esse tipo de câmara, foram executados processos de corrosão onde obtiveram melhor anisotropia e uniformidade (3).

As Figs. 6.5 e 6.6 mostram duas vistas dessa câmara de reações. Na Fig. 6.5 distinguimos as seguintes partes principais:

- a) Eletrodos {19 e 23}
- b) Admissão e saída de gases {25 e 10}
- c) Sistema de refrigeração {1}
- d) Janelas {6}
- e) Corpo de câmara {5}
- f) Anel de guarda {21}
- g) Anel de distribuição de gás {24}
- h) Copo metálico {20}
- i) Isolamento elétrico de teflon {3 e 8}

O isolamento elétrico de ambos os eletrodos do corpo da câmara por uma peça de teflon {3 e 8} permitiu que efetuássemos, numa mesma câmara de reações, corrosões por plasma iônico e corrosões por íon reativo.

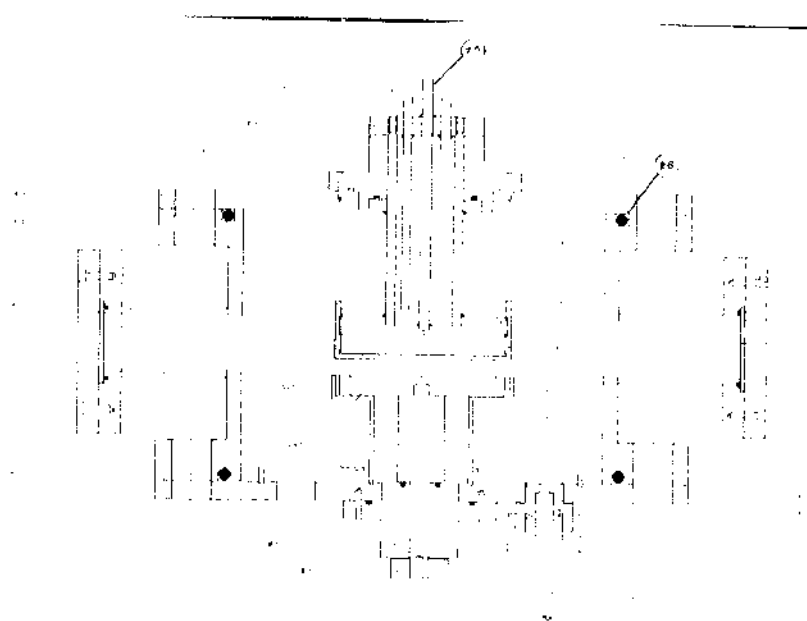


Fig. 6.5. Câmara de reações. Vista frontal.

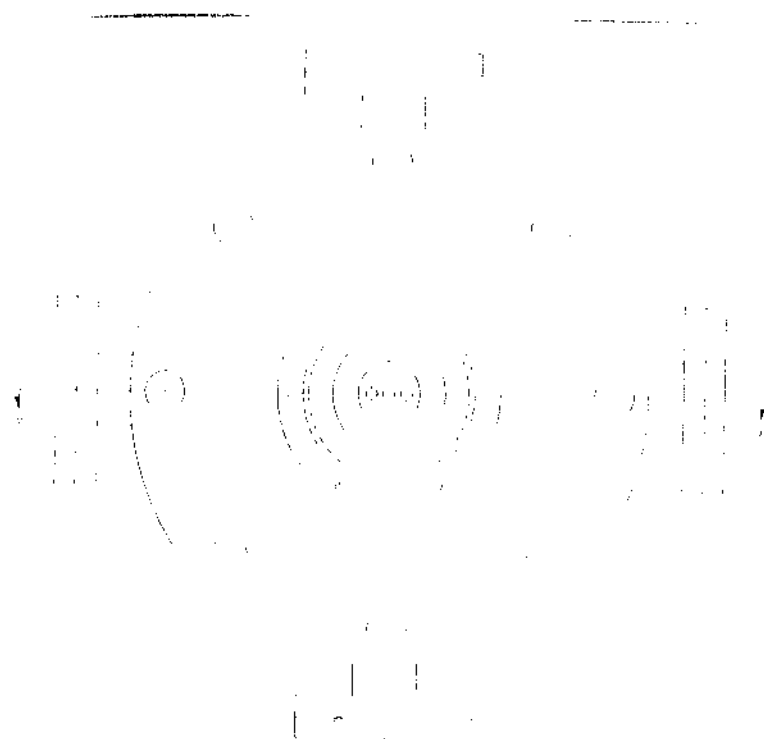


Fig. 6.6. Câmara de reações. Vista superior.

A taxa de reação de um processo de corrosão por plasma, conforme mostra a expressão 5.4 da seção 5.1.3, é função do volume de plasma. Com o intuito de efetuarmos um trabalho de caracterização da taxa de corrosão em função do volume de plasma, acoplamos o copo metálico {20} ao eletrodo superior da câmara de reações. A distância entre os eletrodos mostrados na Fig. 6.5 pode ser variada entre 1 mm e 25 mm. O diâmetro desses eletrodos é de 75 mm. Com a utilização do sistema de RF descrito anteriormente, é possível obter, na região intereletrodica, uma densidade de potência de $9 \times 10^{-4} \text{ W/mm}^2$ (prf = 400 W).

O corpo da câmara é constituído de um cilindro de aço inox, com 190 mm de diâmetro interno, 197 mm de diâmetro externo e 135 mm de altura. A razão entre a área de um

dos eletrodos e a área interna da câmara é menor que 0,05 (R, seção 2.1.1). Essa razão foi calculada de tal modo a fim de que, nos processos de corrosão por íon reativo, pudéssemos obter potenciais DC elevados no eletrodo conectado à fonte de RF (seção 2.1.1).

Prevendo que em futuro próximo seja feito o projeto de abertura automática da câmara de reações, projetamo-la de tal forma a permitir a abertura através de ambas as tampas, inferior e superior {4 e 14}. Dessa forma, essas tampas encontram-se apenas encostadas no corpo da câmara. Atualmente, o processo de abertura da câmara é feito manualmente através da tampa superior.

A admissão de gases na câmara é feita através de um orifício de 1,5 mm de diâmetro, localizado no centro do eletrodo superior, enquanto a saída de gases é efetuada através de dois orifícios 2,5 mm de diâmetro, localizados na tampa inferior da câmara de reações.

O anel metálico {24} foi introduzido no projeto da câmara a fim de tornar a distribuição de gases mais uniforme na região intereletródica.

Embora a Fig. 6.5 mostre que apenas o eletrodo superior é refrigerado, já se encontra pronto o eletrodo inferior com refrigeração. O fluxo de água para ambos os eletrodos é controlado por duas válvulas modelo 1502-B da DECA.

As janelas da câmara, como mostra a Fig. 6.6, são em número de quatro e encontram-se distribuídas simetricamente pelo corpo da mesma. Essa distribuição simétrica contribuiu para existência de um ambiente de plasma mais uniforme no interior da câmara de reações. Em uma dessas jane

las instalamos o sensor do medidor de pressão e em outra colocamos uma janela de vidro, a fim de ser possível a análise por meio de espectroscopia ótica.

6.1.3. Sistema de Bombeamento e Sistema de Controle de Entrada de Gases

O sistema de bombeamento que projetamos é um sistema dinâmico, projetado para trabalhar na zona de pressão de vácuo primário. A bomba mecânica utilizada foi o modelo nº 1376 da Sargent Welch de palhetas rotativas, cuja velocidade de bombeamento é de 300 l/min e pressão na entrada de 10^{-1} Pa. O acoplamento dessa bomba às saídas de gases da câmara de reações, foi feito através de duas mangueiras metálicas flexíveis com 790 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro.

A introdução do anel de distribuição de gás {24} sobre as saídas de gás da câmara de reações, não alterou significativamente a velocidade de bombeamento calculada nas saídas da câmara. Com o anel, a velocidade de bombeamento calculada foi de 106 l/min, enquanto que, sem o anel, essa velocidade foi de 108 l/min. Concluimos, então, que a introdução do anel permite obter uma melhor uniformidade na distribuição de gases na região intereletródica, sem alterar a velocidade de bombeamento. A pressão mínima que pode ser atingida no interior da câmara de reações pode ser calculada através da seguinte expressão (4):

$$P_{\min} = \frac{S_b P_b}{S_s} \quad (6.3)$$

onde: S_b = velocidade de bombeamento na entrada da bomba.

S_s = velocidade de bombeamento nas saídas de gases da câmara.

P_b = pressão na entrada da bomba.

Substituindo os valores de S_b , S_s e P_b na expressão 6.3, obtemos $P_{\min} \approx 0,4$ Pa. A fim de monitorar a pressão no interior da câmara de reações, utilizamos um medidor modelo 801-TC Gauge da Varian, cujo menor valor de pressão indicado é 0,13 Pa (1 μ), tipo termopar.

A entrada de gases na câmara é controlada através do sistema mostrado na Fig. 6.7. Utilizamos nitrogênio para abrir a câmara, a fim de que a mesma permanecesse limpa, isto é, a fim de impedir ao máximo que o ar atmosférico fosse absorvido pelas paredes internas da câmara de reações, dificultando, com o decorrer do tempo, a diminuição da pressão no interior da mesma.

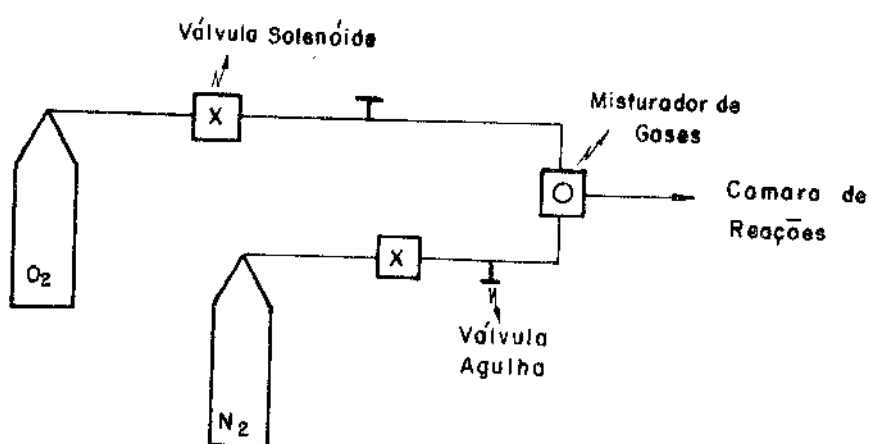


Fig. 6.7. Sistema de controle de entrada de gases.

O material utilizado para a confecção da câmara foi o aço inox 316-A ISI. A vantagem de utilizar-se esse material é que ele apresenta uma grande resistência à corrosão pelos gases que normalmente são empregados em processos de corrosão por plasma em microeletrônica, bem como à corrosão pelos radicais que se formam na descarga elétrica.

O viton foi escolhido para os anéis de vedação pelo fato de resistir a temperaturas de até 300°C durante 12h e por apresentar grande resistência ao ataque por reagentes químicos (5).

6.2. Sistema de Monitoração do Ponto Final por Espectroscopia Ótica

Os componentes do sistema de monitoração do ponto final por espectroscopia ótica são mostrados na Fig. 6.8. O espectrômetro ótico utilizado foi o modelo 1451 N de 0,5 m da SPEX. O registrador X-Y e o Lock-in amplifier empregados foram o modelo 680 - M da Hawlett-Packard e o modelo 129 A da Princeton Applied Research, respectivamente. A fotomultiplicadora utilizada foi o modelo RCA31034 da RCA. A entrada de radiação luminosa no espectrômetro e na fotomultiplicadora foi controlada através de fendas com aberturas ajustáveis.

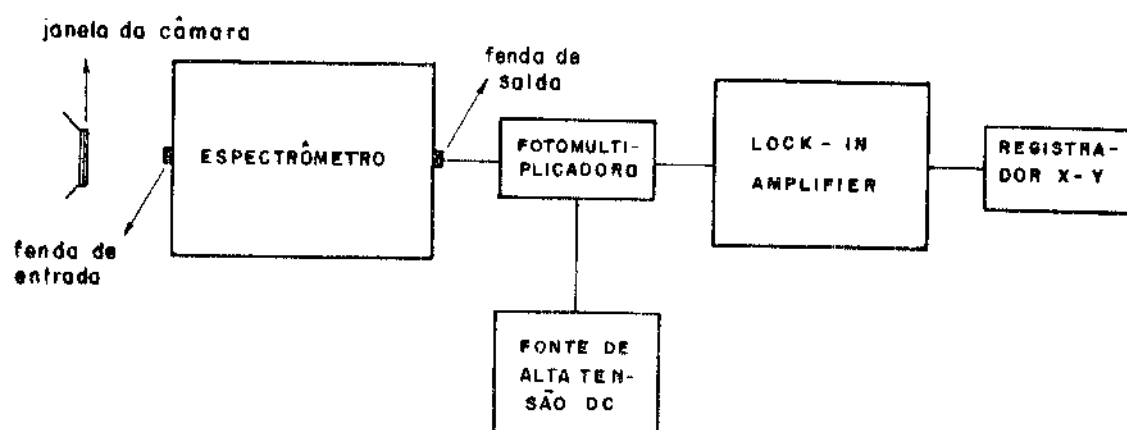


Fig. 6.8. Sistema de monitoração do ponto final por espectroscopia ótica.

6.3. Condições de Aplicação do Fotorresiste e Máscaras Utilizadas para Verificação da Anisotropia e da Uniformidade

O processo de gravação de imagens que utilizamos foi o processo convencional por fotolitografia ótica. Esse processo foi descrito no capítulo 4.

O fotorresiste foi aplicado sobre lâminas de silício de 2,5 cm e 5,0 cm de diâmetro. As etapas do processo de aplicação foram: gotejamento, espalhamento através do spinner, pré-cozimento, exposição à radiação UV, revelação e pós-cozimento (6). Na maior parte do trabalho, as condições de aplicação foram:

- spinner: 7000 rpm durante 20 seg.
- pré-cozimento: 90°C durante 20 min.

- exposição a UV: 5 seg.
- pós-cozimento: 125°C durante 40 min.

A espessura da camada de fotorresiste resultante com essas condições de aplicação foi de 8000 Å. A fim de medirmos essa espessura, aplicamos fotorresiste em uma das metades de uma lâmina de silício, depositamos alumínio sobre toda a lâmina e efetuamos a medida da altura do degrau formado, através de um microscópio interferométrico Leitz. A medida de espessura com esse microscópio oferece uma precisão de ± 350 Å para filmes espessos (>3000 Å) (7).

A fim de avaliarmos a anisotropia e a uniformidade das corrosões de fotorresiste, gravamos sobre uma camada de fotorresiste, aplicada de acordo com as etapas acima mencionadas, uma máscara de alumínio, pelo processo convencional por via úmida. A solução utilizada para abertura de janelas no alumínio foi ácido fosfórico e ácido nítrico, numa proporção de 19:1. As etapas de gravação dessa máscara de alumínio são mostradas na Fig. 6.9. As Figs. 6.10(a) e 6.10(b) mostram detalhes da máscara utilizada para verificação da anisotropia.

Essa máscara é formada por dois conjuntos de linhas: um deles com linhas de 22 µm, 18 µm, 14 µm e 12 µm de largura e o outro com linhas de 11 µm, 9 µm, 7 µm, 5 µm, 3 µm e 1 µm de largura. Com a utilização dessa máscara determinamos, também, a resolução do processo mostrado na Fig. 6.9.

Para verificação da uniformidade, utilizamos uma máscara com linhas de 50 µm de largura e espaçadas de igual distância. A fim de medirmos a uniformidade do processo de corrosão do fotorresiste, interrompemos uma corrosão antes da

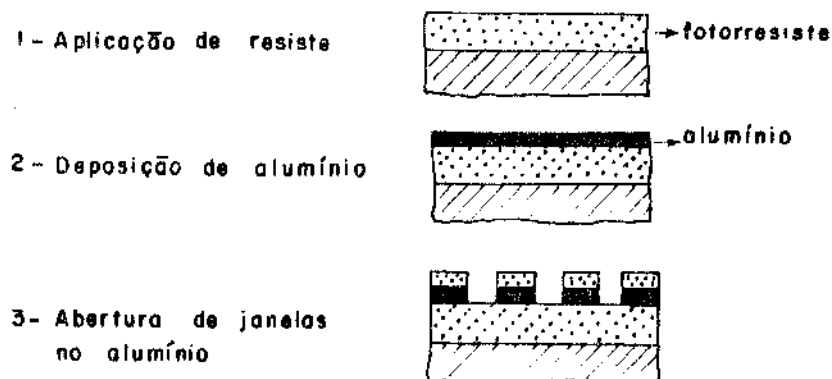
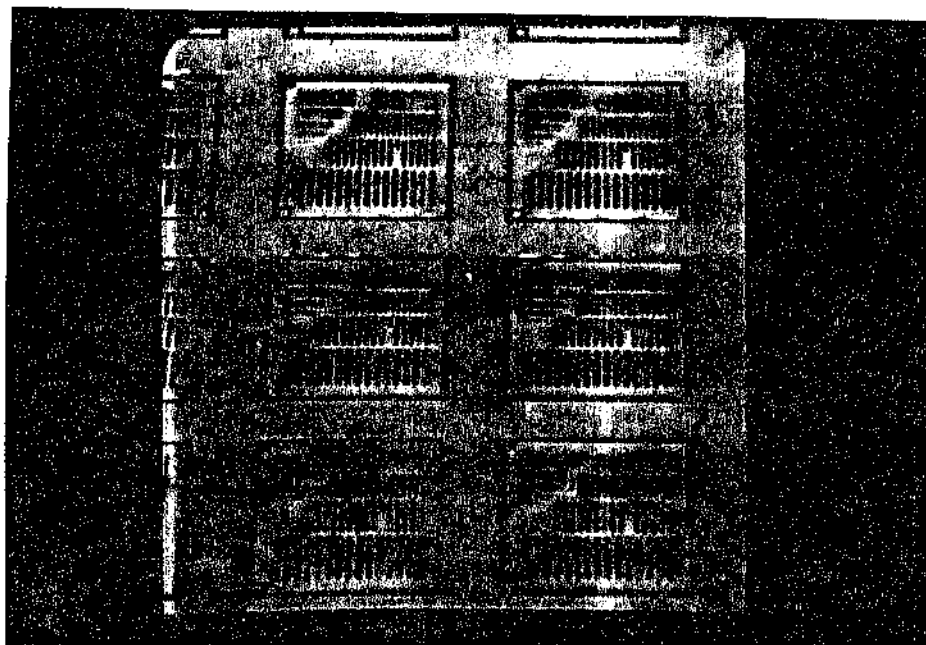
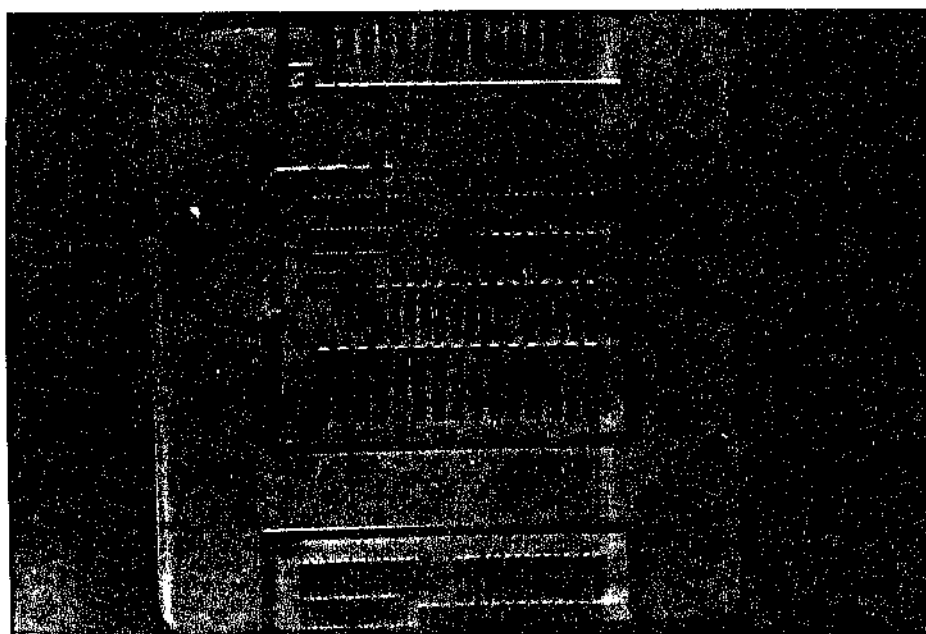


Fig. 6.9. Gravação da máscara de alumínio sobre o fotorresiste.

mesma ter sido concluída. Em seguida, depositamos uma camada de alumínio sobre a camada de fotorresiste não removido e medimos a uniformidade através do microscópio interferométrico citado anteriormente. Como a camada de fotorresiste aplicada para verificação da uniformidade foi menor do que $3000 \text{ \AA}$, a precisão na sua medida foi de $\pm 100 \text{ \AA}$ (7). As medidas de uniformidade foram feitas ao longo das linhas de $50 \text{ }\mu\text{m}$ de largura.



6.10(a)



6.10(b)

Fig. 6.10. Detalhes da máscara utilizada para verificação da anisotropia.

6.4. Medidas de Tensão e Corrente

A tensão DC induzida no eletrodo conectada à fonte de RF foi medida utilizando-se a configuração mostrada na Fig. 6.12.

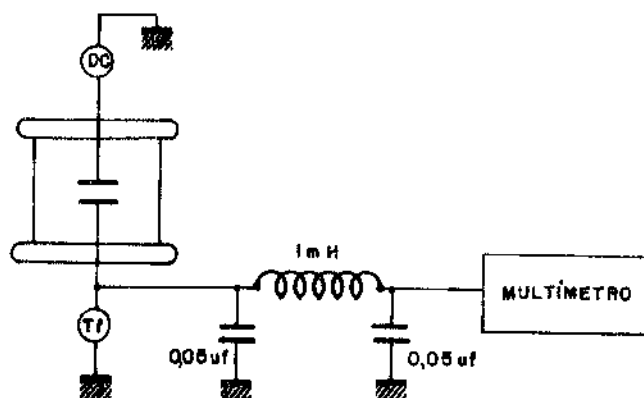


Fig. 6.12. Configuração utilizada para medida da tensão DC induzida no eletrodo conectada à fonte de RF.

O filtro de alta frequência mostrado nessa figura apresenta uma frequência de corte de 80 KHz. Esse filtro foi conectado entre o casador de impedâncias e o eletrodo da câmara ao qual foi conectado o sistema de RF. Na ausência do mesmo, o multímetro não apresentava um valor estável de tensão.

Já a medida de corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra foi efetuada utilizando-se a configuração mostrada na Fig. 6.13.

O multímetro utilizado para a medida das grandezas anteriormente citadas foi o modelo 8000 A da John Fluke MFG Co. Inc., enquanto a fonte DC utilizada para a aplicação de polarizações aos eletrodos da câmara de reações foi o mode-

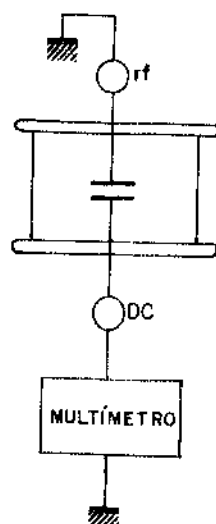


Fig. 6.13. Configuração utilizada para medida da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra.

lo 712 C da Hewlett Packard.

Quanto a precisão das medidas de tensão e corrente, podemos afirmar que foi de ± 10 V e $\pm 0,2$ mA, respectivamente.

6.5. Métodos de Detecção do Ponto Final

Um método de detecção do ponto final, fornece uma indicação precisa do instante em que o filme foi completamente removido das regiões não protegidas por máscara. A utilização de um método de detecção do ponto final permite, outrossim, minimizar a perda das dimensões laterais das estruturas e minimizar a corrosão de material do substrato.

Antes de descrevermos os métodos de detecção do ponto final que utilizamos, revisaremos rapidamente, os ou-

tros métodos existentes.

Na Tabela 6.1 mostramos os principais métodos de detecção do ponto final referidos na literatura. Os métodos que constam na Tabela 6.1, a exceção do método da rede de difração lamelar, são todos métodos não destrutivos. Na Tabela 6.1 o termo "possibilidade de análise", refere-se ao fato do método contribuir ou não para um melhor entendimento das reações que ocorreram no processo de corrosão.

Os métodos de detecção do ponto final por espectroscopia ótica e por espectrometria de massa são utilizados, também como ferramentas auxiliares para a análise dos processos de corrosão.

TABELA 6.1. MÉTODOS DE DETECÇÃO DO PONTO FINAL

CARACTERÍSTICAS/MÉTODO	POSSIBILIDADE DE ANÁLISE
Rede de difração lamelar [8]	Não
Espectroscopia ótica [9, 10]	Sim
Espectrometria de massa [11, 12]	Sim
Pressão [13]	Não
Microbalança	Não
Ponte de Langmuir [11]	Não
Variação de impedância [15]	Não

Os métodos de detecção do ponto final que utilizamos neste trabalho foram os métodos por espectroscopia ótica e pela microbalança. Nas próximas seções descreveremos esses dois métodos de detecção do ponto final.

6.5.1. Método de Detecção do Ponto Final por Espectroscopia Ótica

As espécies químicas excitadas existentes no ambiente de plasma emitem radiação em comprimentos de onda específicos. A frequência da radiação emitida por essas espécies, relaciona-se com a diferença de energia dos níveis quânticos envolvidos na transição efetuada, através da equação fundamental de Planck:

$$E = h\mu \quad (6.4)$$

onde: E = diferença de energia entre os níveis quânticos envolvidos na transição

μ = frequência da radiação emitida

h = cte. de Planck.

A aplicação do método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica baseia-se precisamente no fato de cada espécie química emitir radiação em comprimentos de onda específicos. Já que a intensidade da radiação emitida por uma espécie química excitada é proporcional a concentração da mesma, a variação da concentração das espécies químicas reagentes, bem como do produto da corrosão, durante um processo de corrosão, pode ser medida através da intensidade

de radiação emitida por essas espécies.

Em ambos os casos, a fim de que se possa efetuar a detecção do ponto final, é necessário que uma quantidade mínima de material a ser corroído esteja presente no interior da câmara de reações (16). É mister frisar, no entanto, que a medida da intensidade de radiação emitida por um produto da reação de corrosão é mais fácil de ser efetuada, pois a variação relativa da concentração de um produto da reação de corrosão é bem maior que a variação relativa da concentração das espécies reagentes.

Para a aplicação do método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica é preciso inicialmente obter dois espectros: um deles com a presença do material a ser corroído no interior da câmara de reações e outro sem a presença desse material. Uma comparação desses dois espectros revela que linhas de emissão podem ser utilizadas para a detecção do ponto final. No capítulo seguinte, apresentaremos dois espectros obtidos de uma descarga elétrica de oxigênio com e sem a presença de fotorresiste no interior da câmara de reações. Através da comparação desses espectros obtivemos a linha de emissão que foi utilizada, durante a caracterização do processo de corrosão de fotorresiste, para a detecção do ponto final.

6.5.2. Método de Detecção do Ponto Final pela Microbalança

A aplicação do método de detecção do ponto final utilizando a microbalança pode ser resumido nos seguintes passos:

1. Inicialmente, pesa-se a lâmina antes da aplicação do filme a ser corroído na superfície do mesmo. Seja o valor desse peso medido, P_1 .
2. Durante o processo de corrosão do filme, pesa-se a lâmina periodicamente. Quando o peso da lâmina igualar-se ao peso inicial P_1 , interrompe-se o processo de corrosão.

No capítulo seguinte faremos uma comparação entre esse método anteriormente descrito e o método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica.

6.6. Referências Bibliográficas

- (1) Projeto realizado pelo Eng^o J.A.S. Senna. Comunicação Interna do LED - FEC - UNICAMP.
- (2) Huyn Hildreth Skilling. "Electrical Engineering Circuits". John Wiley & Sons, Inc. (1967)
- (3) P.F. Reichesderfer. "Single Wafer Plasma Etching". Solid State Technol., Apr., pg. 160 (1983).
- (4) A. Rofle. "Vacuum Technology". North-Holland 1982.
- (5) A.M.C. Moutinho; M.E.F. Silva e M.A. Cunha. "Tecnologia de Vácuo". Universidade de Lisboa (1980).
- (6) E.S. Braga. Comunicação Interna do LED.
- (7) P.F. Kane e G.B. Lerrabee. "Characterization of Semiconductor Materials". Mc Graw Hill (1970).

- (8) E.S. Braga; A.P. Mammana; G.F.Mendes; L. Cascato e J. Freylide. "Plasma-Etched Depth Measurements of Films Using the Diffraction of a Lamelar Grating". Thin Solid Films, 117, pg. 107 (1984).
- (9) B.J. Curtis e H.J. Brunner. "End Point Determination of Aluminum Plasma Etching by Optical Emission Spectroscopy". Solid State Technol., Jan., pg. 234, (1984).
- (10) K. Hirobe e T. Tsuchimoto. "End Point Detection in Plasma Etching by Optical Emission Spectroscopy". Solid State Sci. and Technol., Jan., pg. 234 (1980).
- (11) H.L. Brown; G.B. Bunyard e K.C. Lin. "Applications of Mass Spectrometers to Plasma Process Monitoring & Control". Solid State Technol., Jul., pg. 35 (1978).
- (12) H.W. Lehmann; E. Heeb e K. Frick. "Plasma Diagnosis of Time Resolved Mass Spectrometry". Solid State Technol., Oct., pg. 70 (1981).
- (13) T.Y. Fok. ECS vol. 80; Nº 1, 301, Electrochemical Soc. Meeting Extended Abstracts. St. Louis, MO., May, (1980).
- (14) E. Esar; R.E. Ogilvie e K.A. Taylor. "Plasma Characterization in Sputtering Processes Using the Langmuir Probe Technique". Thin Solid Films, 68, pg. 381, (1980).
- (15) K. Ukoi e K. Hamazawa. "End Point Determination of

Aluminum Ion Etching by Discharge Impedance Monitoring". J. Vac. Sci. Technol., 16(2), pg. 385 (1979).

- (16) C.J. Mogab. "The Loading Effect in Plasma Etching". J. Electroch. Soc., Vol. 124, N^o 8, pg. 1262 (1977).

CAPÍTULO VII - RESULTADOS

No capítulo anterior apresentamos a câmara de reações por nós projetada e construída. Vale salientar que, ao definimo-la como "câmara de processamento de lâmina única", consideramos lâminas com diâmetro maior que 5 cm. De fato, durante o trabalho de caracterização do processo de corrosão do fotorresiste, o mesmo foi corroído ao mesmo tempo de mais de uma lâmina com diâmetro de 2,5 cm.

Graças a boa performance do conjunto câmara de reações-sistema de bombeamento, sendo as pressões de trabalho (entre 1,33 Pa e 133 Pa) facilmente atingidas e mantidas por períodos de tempo relativamente longos, pudemos executar os objetivos propostos ao iniciar esse trabalho, que são citados no capítulo de introdução.

Outro fator decisivo para a consecução desses objetivos foi o fato de dispormos de um sistema de detecção do ponto final por espectroscopia ótica (seção 6.2). Excetuando-se as medidas de tensão, de corrente e de potência de ruptura da descarga elétrica, esse sistema de monitoração do ponto final foi utilizado em todo o trabalho por nós efetuado. Graças a ele, obtivemos uma indicação precisa do tempo de uma corrosão, sendo possível afirmar que a precisão na medida desse tempo foi de ± 5 seg.

Inicialmente, apresentaremos os resultados obtidos através do método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica e mostraremos a comparação efetuada entre esse método e o método de detecção do ponto final pela micro

balança. Em seguida, veremos os resultados obtidos na caracterização do processo de corrosão do fotorresiste. Posteriormente, abordaremos os resultados obtidos no estudo da dependência da taxa de corrosão do fotorresiste com algumas variáveis não convencionais: polarização de eletrodo e de substrato, área de material exposta a ser corroída e volume do plasma. Finalmente, apresentaremos as medidas de tensão, de corrente e potência de ruptura efetuadas em uma descarga elétrica de O_2 . Essas medidas auxiliar-nos-ão sobremaneira no capítulo de análise dos resultados.

No trabalho de caracterização do processo de corrosão do fotorresiste, efetuamos tanto corrosões por plasma iônico, como por íon reativo. Realizar uma comparação entre esses dois tipos de corrosão efetuadas em uma mesma câmara de reações foi, de fato, um dos propósitos desse trabalho.

7.1. Resultados Obtidos com os Métodos de Detecção do Ponto Final

Na Fig. 7.1 mostramos os espectros obtidos de uma descarga de oxigênio com e sem a presença de fotorresiste no interior da câmara de reações. Pode-se observar que no espectro obtido com a presença de fotorresiste no interior da câmara de reações, ocorre um aumento na intensidade das linhas de emissão de 519,0 nm, 504,4 nm, 483,5 nm e 476,8 nm. Na literatura (1), encontramos referências das linhas de emissão de 519,0 nm e 483,5 nm como sendo linhas emitidas por moléculas de CO excitadas, as quais são um produto da corrosão de fotorresiste com oxigênio em presença do plasma.

A linha de 519,0 nm foi utilizada nesse trabalho para monitorar o ponto final das corrosões de fotorresiste.

Na Fig. 7.2, mostramos a variação da intensidade da linha de 519,0 nm, durante um processo de corrosão de fotorresiste. Ao interrompermos o processo de corrosão em $t = 15$ min constatamos, através de uma análise da superfície da

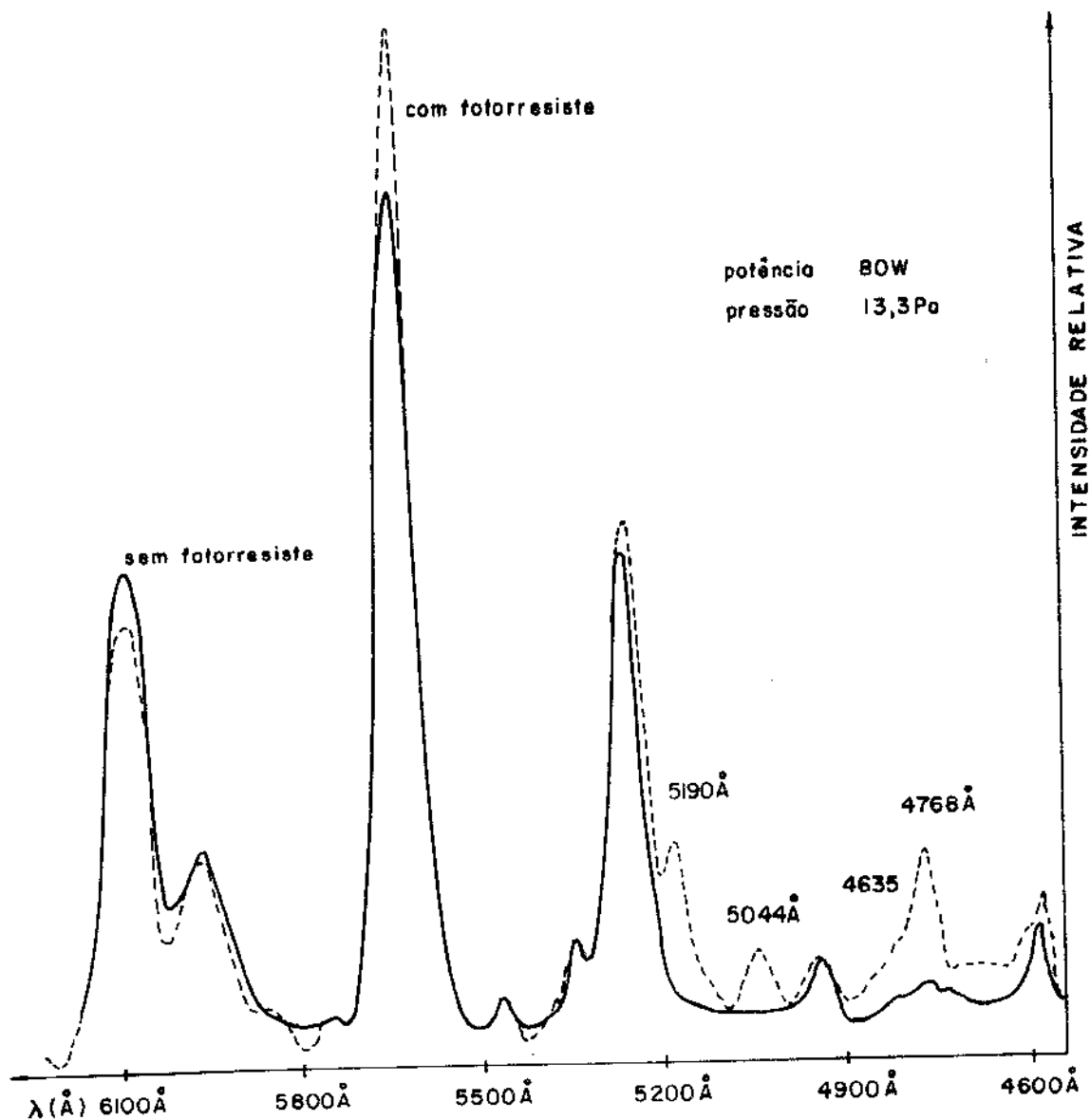


Fig. 7.1. Espectros de emissão de uma descarga de O_2 obtidos com e sem a presença de fotorresiste no inferior da câmara de reações.

lâmina com microscopia eletrônica, que o fotorresiste havia sido completamente removido (inspecção). Dessa forma, no trabalho de caracterização do processo de corrosão de fotorresiste, as corrosões foram consideradas concluídas, quando a intensidade relativa da linha de 519,0 nm permanecia constante.

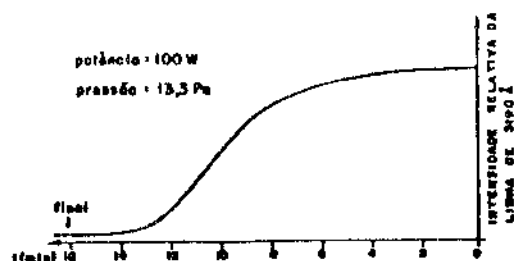


Fig. 7.2 Variação da intensidade da linha de 519,0 nm durante um processo de corrosão de fotorresiste.

A fim de estudarmos o método de detecção do ponto final pela microbalança, medimos, durante um mesmo processo de corrosão de fotorresiste por plasma iônico, a variação de massa da lâmina + filme aplicado e a variação da intensidade relativa da linha de 519,0 nm.

Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 7.3. A grandeza "Mo" refere-se a massa inicial da lâmina contendo fotorresiste, antes do início da corrosão, enquanto que

" I_0 " refere-se a intensidade relativa da linha de 519,0 nm, no início do processo de corrosão. Como pode ser visto no gráfico da Fig. 7.3, existe uma boa concordância entre os métodos de detecção do ponto final por espectroscopia ótica e pela microbalança, sendo o método da microbalança mais sensível que o método da espectroscopia ótica utilizando a linha de 519,0 nm

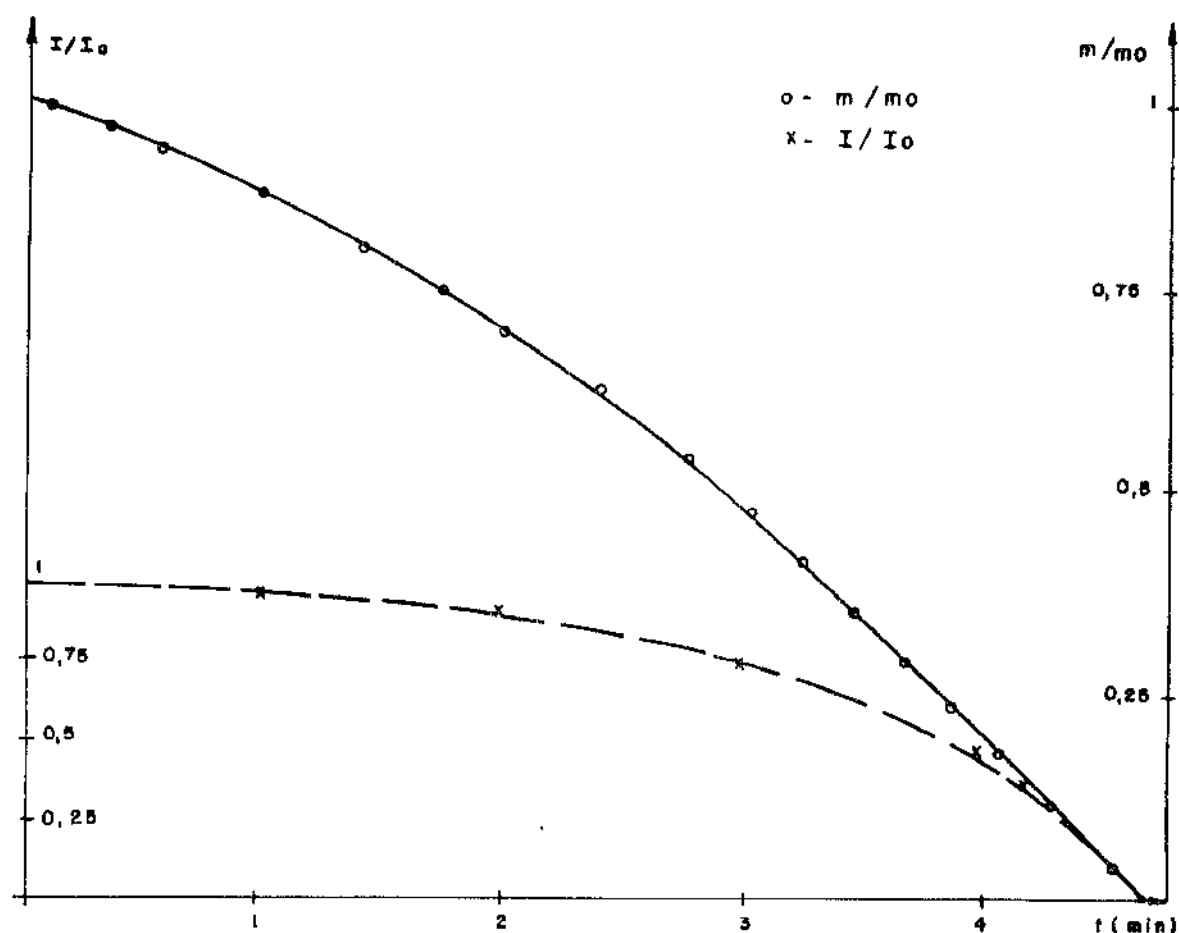


Fig. 7.3. Gráficos da variação da massa e da intensidade da linha de 519,0 nm durante um processo de corrosão de fotoresist por plasma.

7.2. Resultados Obtidos na Caracterização do Processo de Corrosão do Fotorresiste

7.2.1. Taxa de Corrosão do Fotorresiste em função da potência de RF e da Pressão*

Nas Figs. 7.4 e 7.5 mostramos os resultados obtidos para a taxa de corrosão do fotorresiste em função da potência de RF aplicada e da pressão, para corrosões por plasma iônico e por íon reativo, respectivamente. Em ambos os tipos de corrosão, observa-se um aumento da taxa de corrosão tanto com um aumento da potência de RF, como com um aumento da pressão.

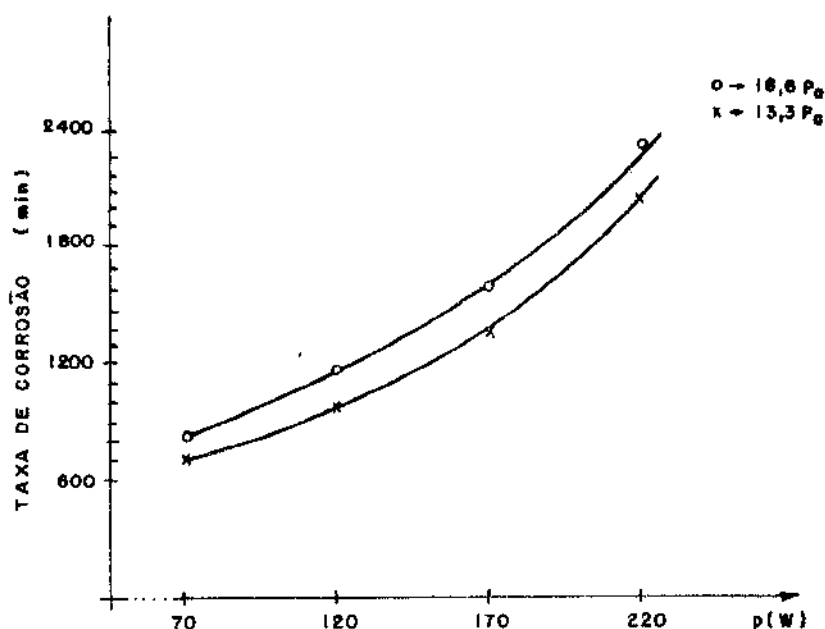


Fig. 7.4. Taxa de corrosão do fotorresiste em função da potência de RF e da pressão: Plasma iônico.

* A taxa de corrosão do fotorresiste foi calculada de acordo com a expressão 5.1 da seção 5.1.

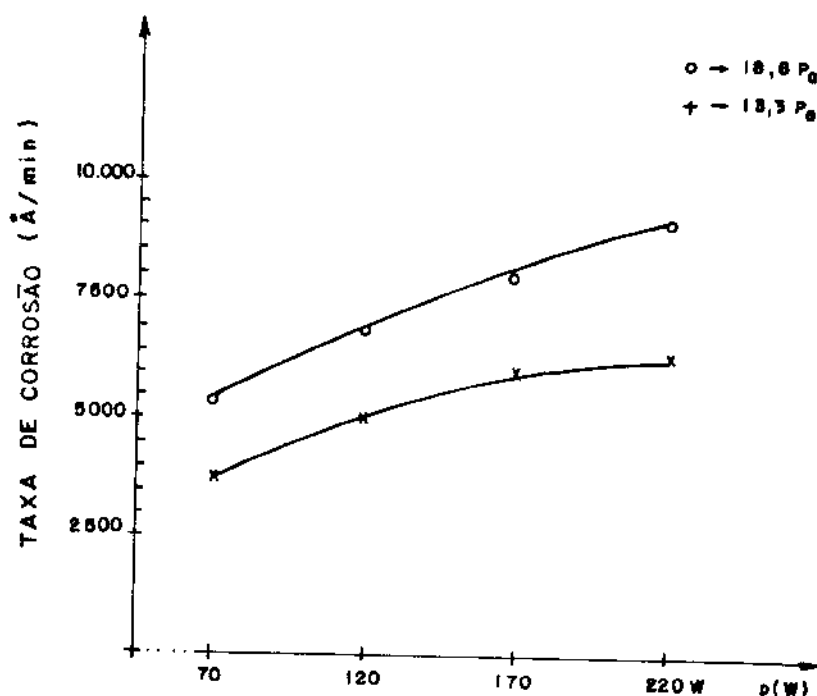


Fig. 7.5. Taxa de corrosão do fotorresiste em função da potência e da pressão: íon reativo.

Ao realizarmos uma comparação entre os gráficos das Figs. 7.4 e 7.5, observamos que, para um mesmo valor de potência e pressão, a taxa de corrosão por íon reativo é bem superior à taxa de corrosão por plasma iônico.

A fim de termos uma idéia da quantidade de moléculas de CO formadas nos dois processo de corrosão citados anteriormente, medimos, para vários valores de potência de RF, a intensidade relativa da linha de 5190 Å no início de ambos. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 7.6. Como pode ser observado, para um mesmo valor de potência e de pressão, a concentração de CO no início de um processo de corrosão por íon reativo é bem maior que a respectiva concentração de CO no início de um processo de corrosão por

plasma iônico. Para ambos os processos de corrosão, pode ser visto também que a concentração de CO aumenta com o aumento da potência.

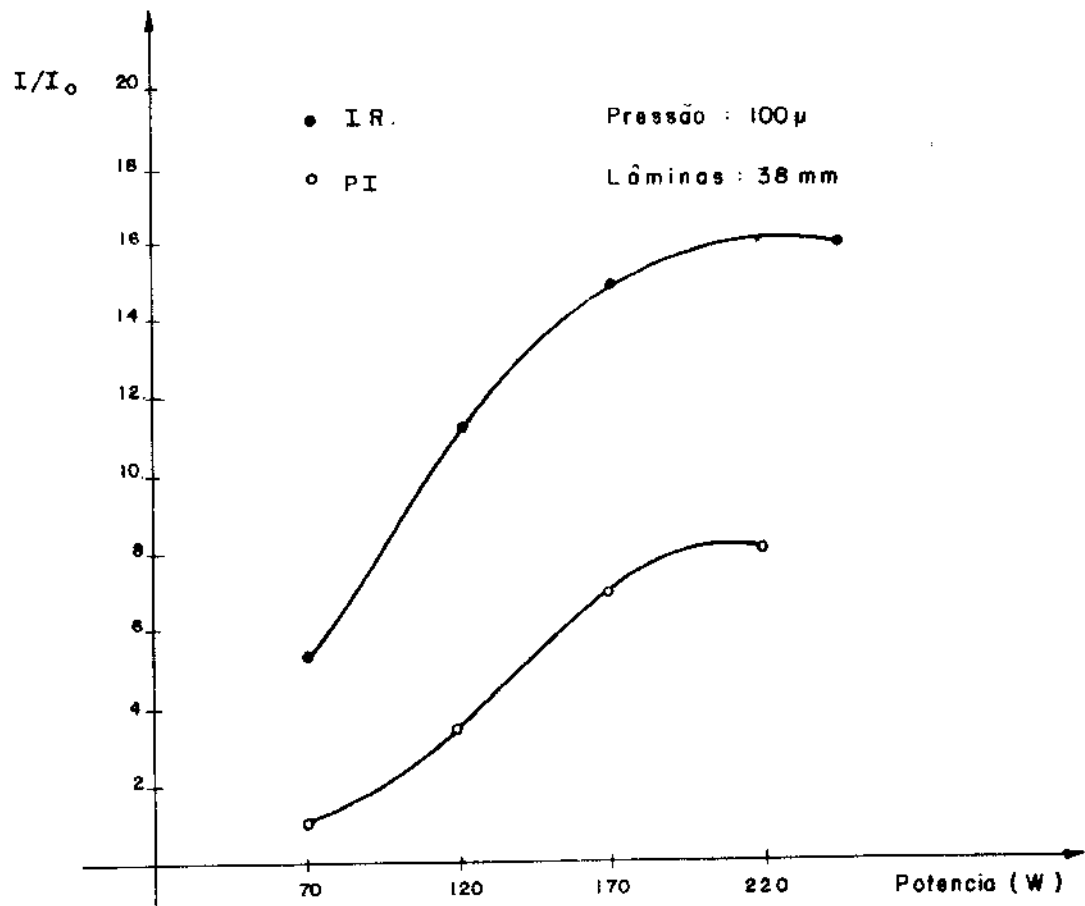


Fig. 7.6. Concentração de CO no início de um processo de corrosão em função da potência de RF.

7.2.2. Tempo de Corrosão do Fotorresiste em Função das Condições de Fotogravação (Corrosões por Plasma Iônico)

Para o estudo do tempo de corrosão com as condições de fotogravação, variamos o tempo de pré-cozimento, o tempo de pós-cozimento e o tempo de exposição à radiação UV.

Variamos o tempo de pré-cozimento entre 10 min e 30 min, em intervalos de 3 min. A variação do tempo de corrosão com o tempo de pré-cozimento situou-se dentro da faixa de erro que especificamos para o método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica (5 seg) e, dessa forma, não foi levada em consideração.

Quanto ao tempo de pós-cozimento, variamo-lo entre 30 min e 45 min, em intervalos de 2 min. Os resultados obtidos para o tempo de corrosão de fotorresiste em função do tempo de pós-cozimento são mostrados na Fig. 7.7. A partir dessa figura, pode ser observado que, com o aumento do tempo de pós-cozimento, ocorre um aumento do tempo de corrosão do fotorresiste.

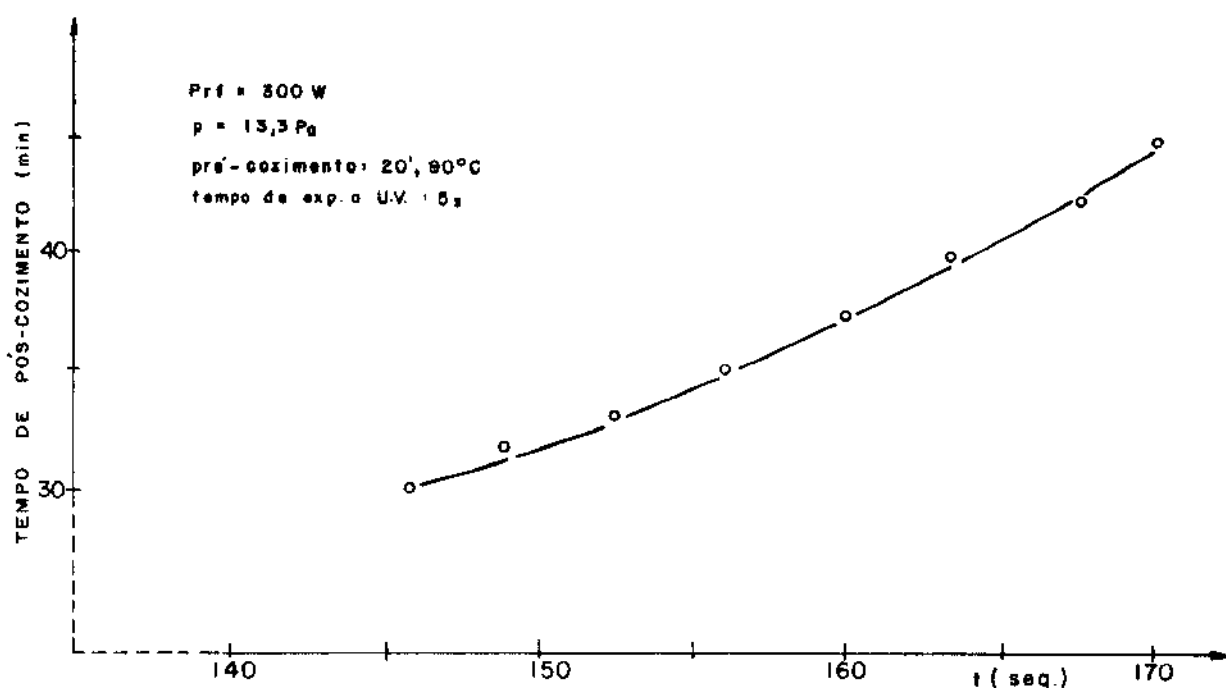


Fig. 7.7. Tempo de corrosão do fotorresiste em função do tempo de pós-cozimento.

Quanto ao tempo de exposição à radiação UV, variamo-lo entre 3 seg e 6 seg, em intervalos de 0,3 seg. Os resultados obtidos para o tempo de corrosão do fotorresiste em função do tempo de exposição à radiação UV são mostrados na Fig. 7.8. Como pode ser observado nessa figura, o tempo de corrosão do fotorresiste aumenta com o aumento do tempo de exposição à radiação UV.

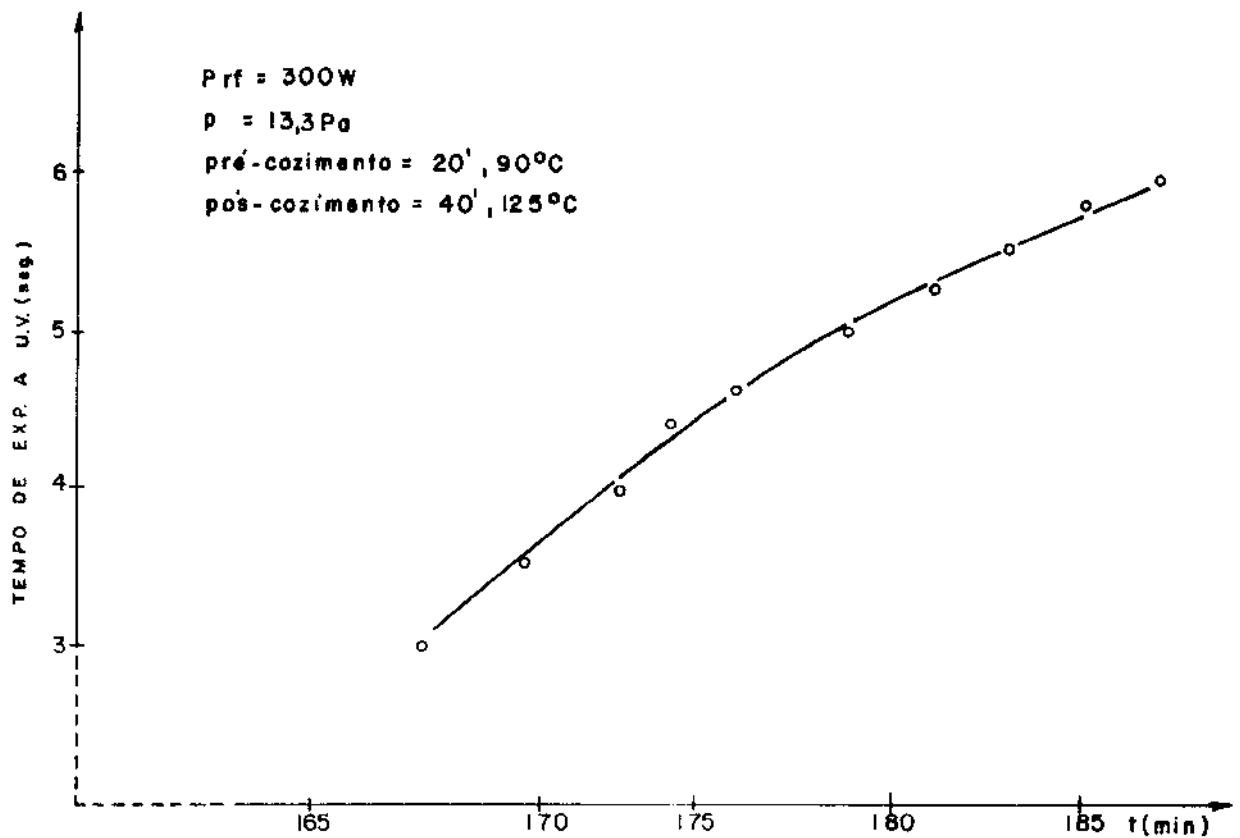


Fig. 7.8. Tempo de corrosão do fotorresiste em função do tempo de exposição à radiação UV.

7.2.3. Anisotropia e Uniformidade

Analizamos a anisotropia dos processos de corrosão por plasma iônico e por íon reativo através de fotos obtidas em um microscópio eletrônico. As Figs. 7.9 e 7.10 mostram duas fotos de uma linha de 5 μm de espessura delimitadas, respectivamente, em um processo de corrosão por plasma iônico e em um processo de corrosão por íon reativo. As irregularidades observadas nas bordas dessas linhas deve-se ao fato da máscara de alumínio ter sido gravada por via úmida.

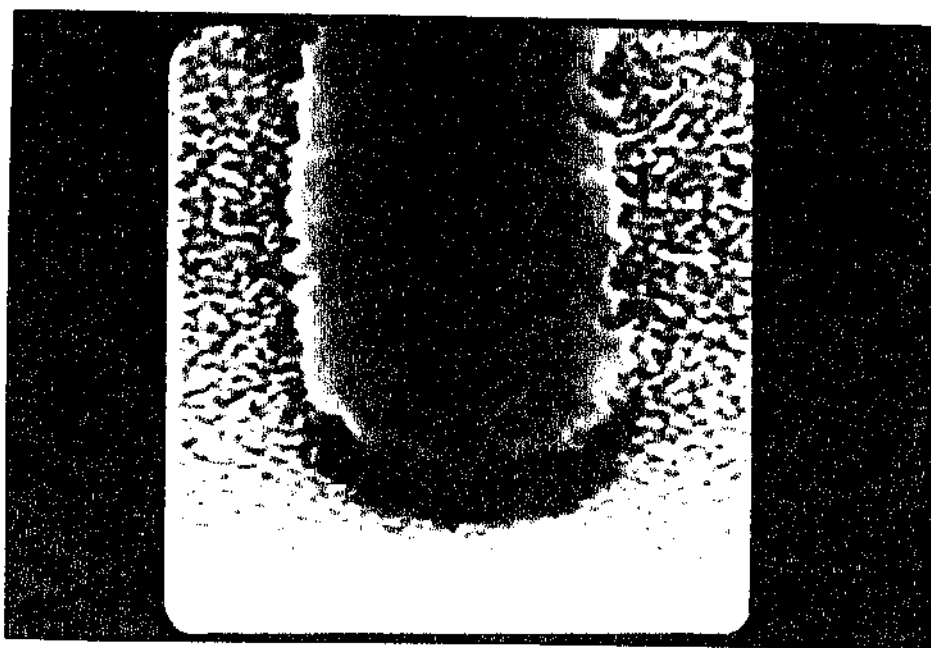


Fig. 7.9. Foto de uma linha de 5 μm de largura obtida num processo de corrosão por plasma iônico. Aumento: 5.000 X. Material corroído: fotorresist; gás utilizado: O_2 ; potência: 100W; pressão: 13,3 Pa.



Fig. 7.10. Foto de uma linha de 5 μm obtida em um processo de corrosão por íon reativo. Aumento: 7.000 X. Material corroído: fotorresiste; gás utilizado: O_2 ; potência 100 W; pressão: 13,3 Pa.

A resolução obtida através de ambos os processos foi praticamente a mesma. A Fig. 7.11 mostra um conjunto de linhas gravado utilizando-se a máscara usada para a verificação da anisotropia. Como pode ser visto, as menores linhas definidas foram as linhas de 3 μm de largura e espaçadas de 1 μm .

A uniformidade dos processos de corrosão por íon reativo e por plasma iônico foi calculada de acordo com a expressão 5.7 da seção 5.2.

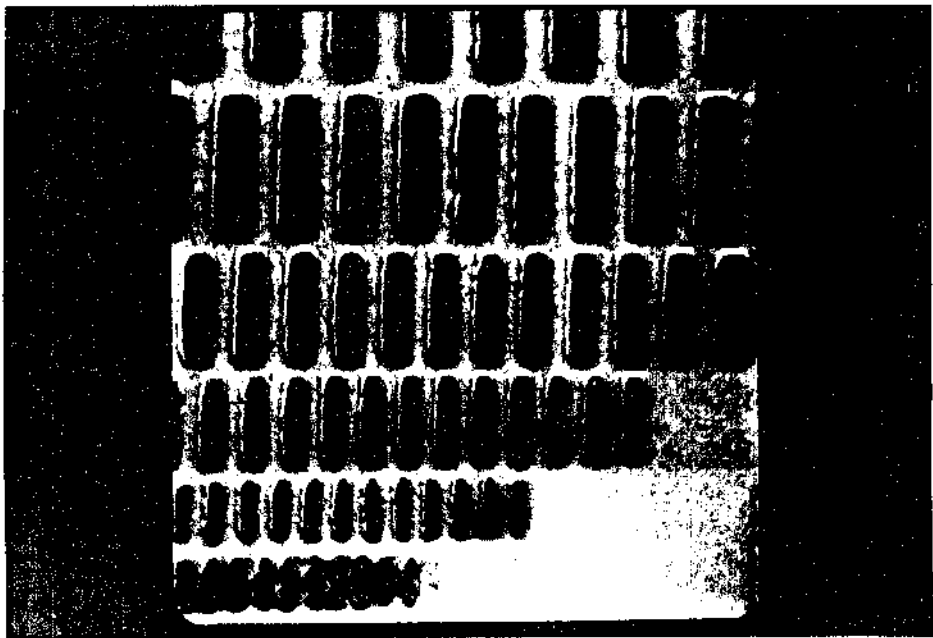


Fig. 7.11. Foto de um conjunto de linhas gravadas pelo processo de corrosão por plasma iônico. Laguras: 1 μ m, 3 μ m, 5 μ m, 7 μ m, 9 μ m e 11 μ m. Aumento: 1.000 X.

Os valores obtidos, com auxílio do microscópio in-
terferométrico, são mostrados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1. Uniformidade dos processos de corrosão por
plasma iônico e por íon reativo.

Processo	Uniformidade
Íon reativo	7,6%
Plasma iônico	7,2%

7.3. Taxa de Corrosão do Fotorresiste em Função da Área de Material Exposta a ser Corroída, e do Volume do Plasma

A Fig. 7.12 mostra o comportamento observado do inverso da taxa de corrosão do fotorresiste em função da área de material exposta a ser corroída, para corrosões por plasma iônico e por íon reativo. Variamos a área de material exposta introduzindo de 1 a 4 lâminas de silício contendo fotorresiste, no interior da câmara de reações. Como pode ser observado na Fig. 7.12, com o aumento da área de material exposta a ser corroída, ocorre uma diminuição da taxa de corrosão.

A taxa de corrosão por plasma iônico, no entanto, sofre mais influência da área de material exposta a ser corroída do que a taxa de corrosão por íon reativo.

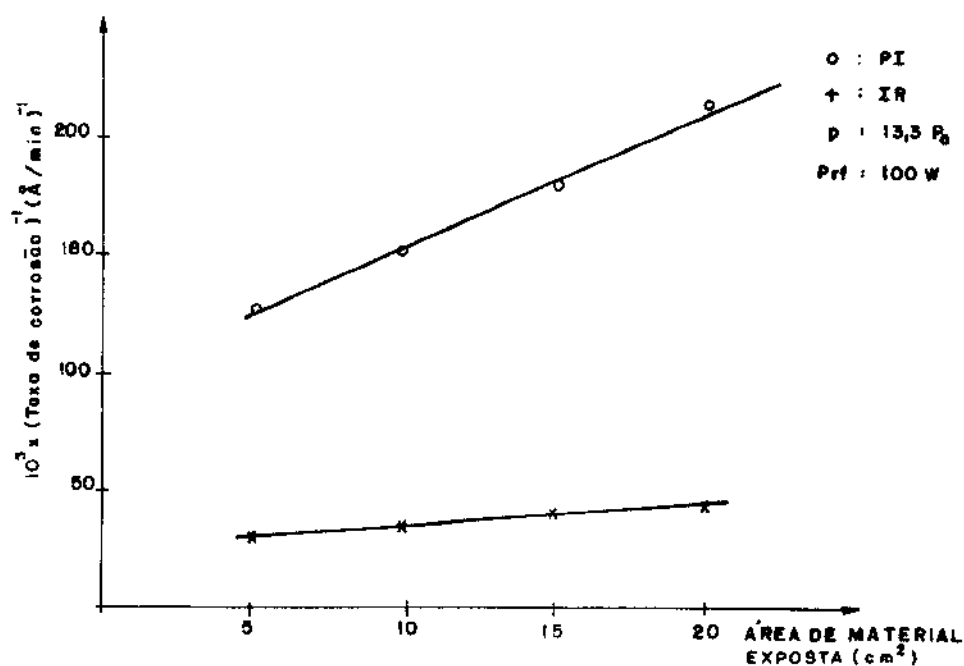


Fig. 7.12 Gráfico do inverso da taxa de corrosão do fotorresiste em função da área de material exposta a ser corroída. Descarga de O_2 .

Quanto a influência do volume de plasma sobre a taxa de corrosão por plasma iônico, a Fig. 7.13 mostra os resultados obtidos. Variamos o volume de plasma através do ajuste da distância intereletródica. O volume máximo (abscissa do ponto B), foi determinado pela maior distância possível entre os eletrodos mostrados na Fig. 6.5 (2,5 cm), enquanto o volume mínimo (abscissa do ponto A), foi imposto pelo processo de corrosão. Para uma distância intereletródica menor do que 5 mm, constatamos que a camada de fotorresiste aplicada sobre a região central da lâmina (região que ficou situada embaixo da entrada de gases na câmara de reações), não sofria corrosão.

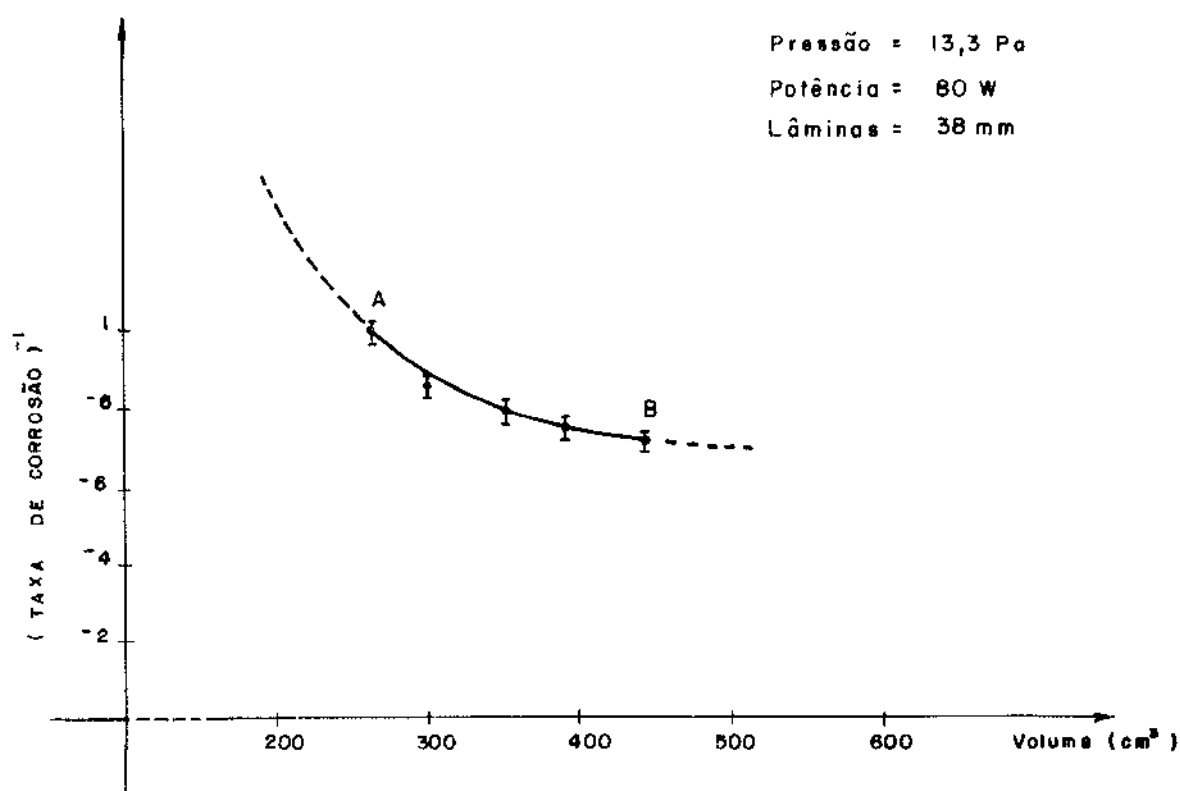


Fig. 7.13. Inverso da taxa de corrosão do fotorresiste em função do volume de plasma. Corrosão por plasma iônico. Descarga de O_2 .

Por outro lado, quanto ao processo de corrosão por íon reativo, sua taxa de corrosão não sofreu influência significativa do volume de plasma.

7.4. Taxa de Corrosão do Fotorresiste em Função das Polarizações de Eletrodo e de Substrato

A fim de estudarmos a influência da polarização de substrato sobre a taxa de corrosão de fotorresiste, variamo-la entre -100 V e +100 V, em intervalos de 50 V. Isso foi feito para dois valores de potência de RF: 170 W e 220 W. O comportamento observado para essa taxa de corrosão em função da polarização de substrato é mostrado na Fig. 7.14. A partir dessa figura, pode ser visto que, quanto maior o valor algébrico da polarização de substrato, menor a taxa de corrosão do fotorresiste.

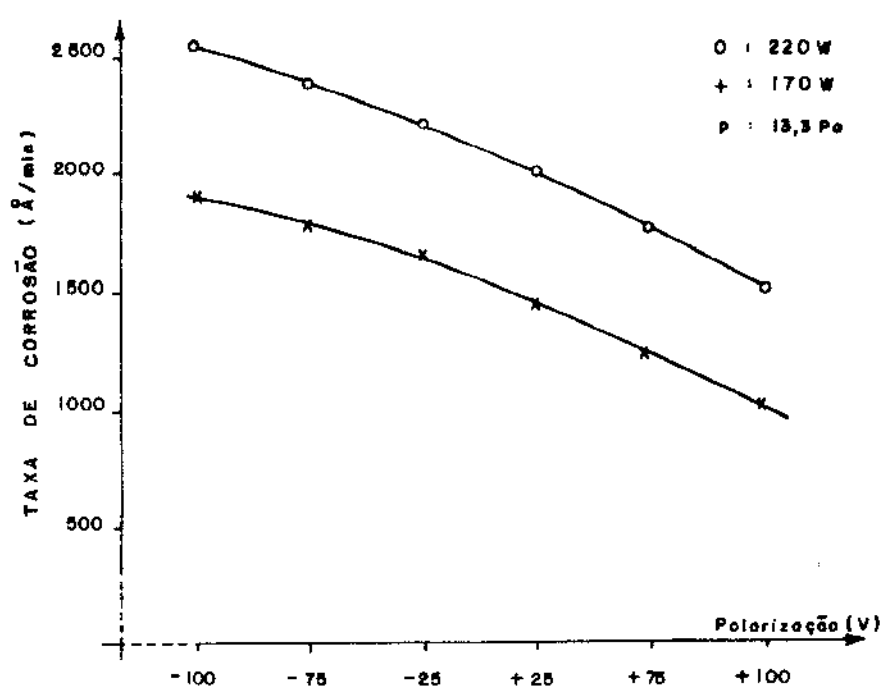


Fig. 7.14. Taxa de corrosão do fotorresiste em função da polarização de substrato. Descarga de O_2 .

Outrossim, a fim de estudarmos a influência da polarização de eletrodo sobre a taxa de corrosão do fotorresistite, variamo-la entre -75 V e +75 V, em intervalos de 25 V. O comportamento observado da taxa de corrosão do fotorresistite em função dessa polarização é mostrado na Fig. 7.15. A partir dessa figura, pode ser visto que, para valores positivos de polarização de eletrodo, a taxa de corrosão aumenta com o valor algébrico da mesma. Para valores negativos de polarização de eletrodo, não constatamos variação da taxa de corrosão do fotorresistite em relação ao valor de polarização nula (foram feitas medidas para tensões de até -75 V). Isso é representado no gráfico por um segmento paralelo ao eixo horizontal.

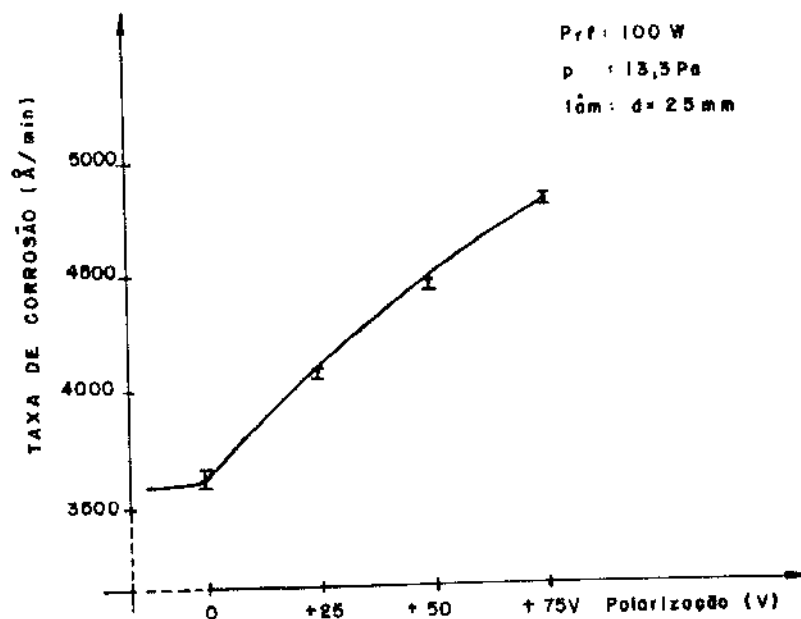


Fig. 7.15. Taxa de corrosão do fotorresistite em função da polarização de eletrodo. Descarga de O_2 .

7.5. Medidas de Corrente e Potência de Ruptura em uma Descarga Elétrica de O_2

Em relação às medidas de corrente, preocupamo-nos em medir a corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra em função da potência, polarização de substrato e pressão no interior da câmara de reações.

A Fig. 7.16 mostra o comportamento observado dessa corrente em função da potência de RF e da polarização de

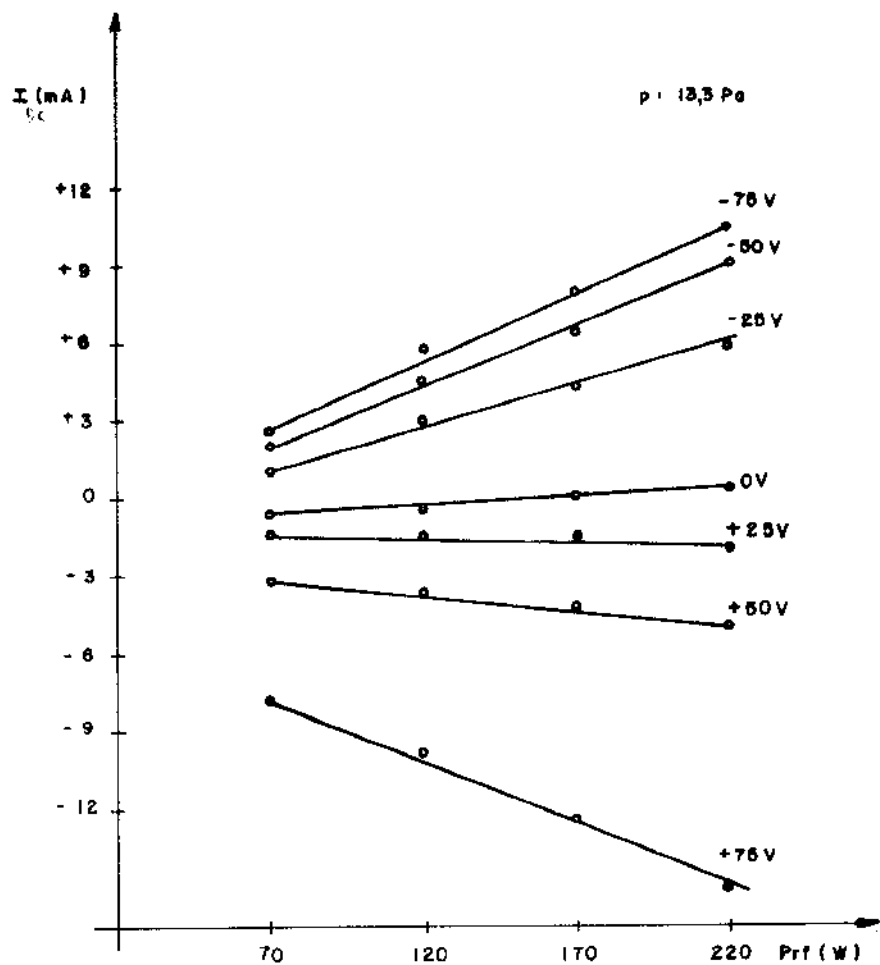


Fig. 7.16. Corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF em função da potência de RF em uma descarga elétrica de O_2 . Parâmetro: polarização de substrato.

substrato. Nesse estudo, variamos a potência de RF entre 70 W e 220 W, em intervalos de 50 W e variamos a polarização de substrato entre -75 V e +75 V, em intervalos de 25 V. A partir da Fig. 7.16, é fácil ver que, para uma polarização de substrato diferente de zero, o módulo da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra, aumenta com o aumento da potência de RF. Outra observação que pode ser feita a partir da Fig. 7.16, é que, quanto maior o valor da potência de RF aplicada, maior a excursão do valor

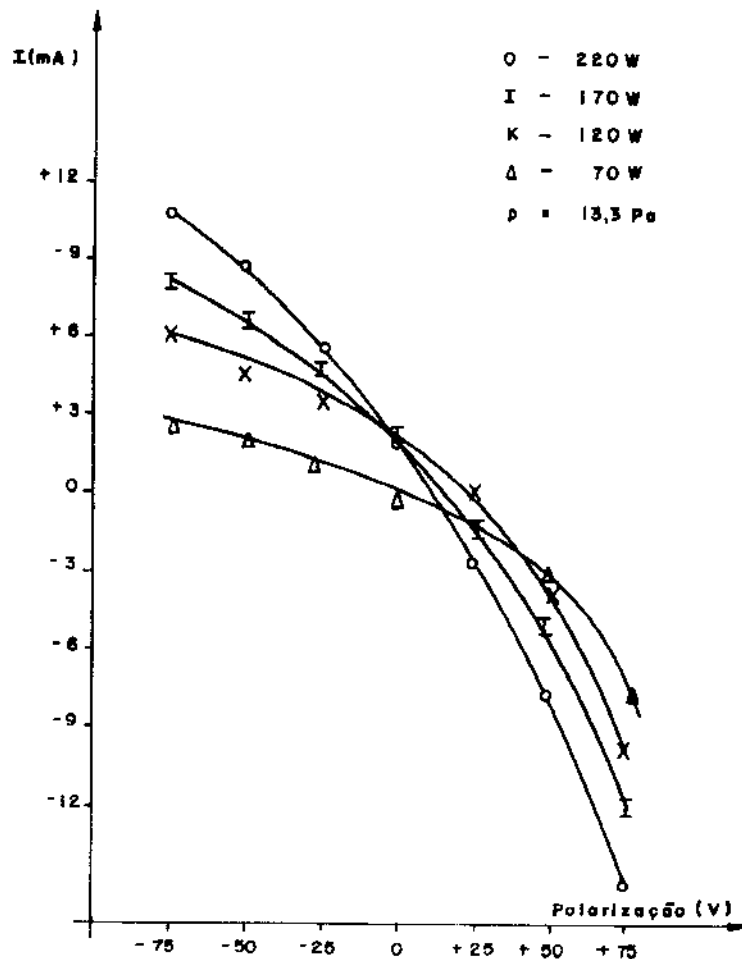


Fig. 7.17. Corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra em função da polarização de substrato em uma descarga elétrica de O_2 . Parâmetro: potência de RF.

da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra, ao variar-se a polarização de substrato de -75 V a +75 V. Isso, no entanto, pode ser melhor avaliado no gráfico da Fig. 7.17, onde consideramos a potência de RF como parâmetro.

Ao obtermos os dados das Figs. 7.16 e 7.17, observamos que o valor da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra, sofria influência da pressão no interior da câmara de reações. Uma investigação mais detalhada revelou-nos que essa corrente era proporcional à pressão no interior da câmara de reações. Os dados obtidos

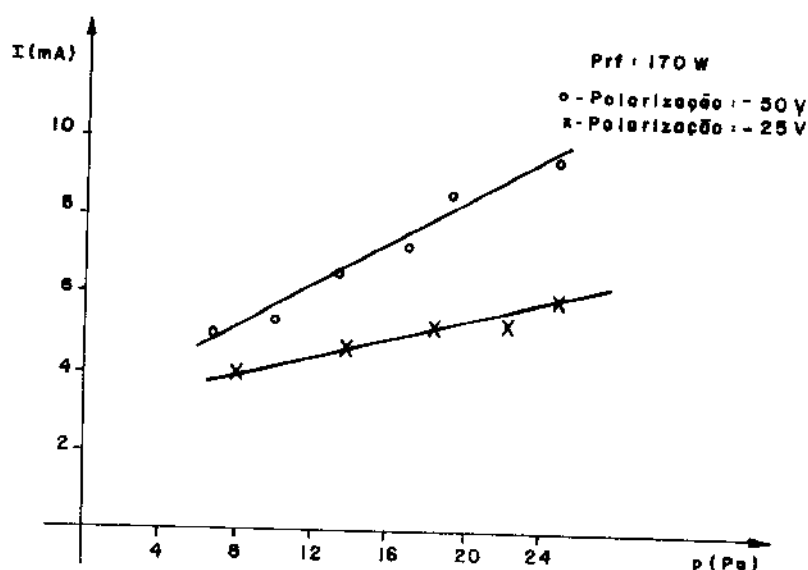


Fig. 7.18. Corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra em função da pressão em uma descarga elétrica de O_2 .

nessa investigação para dois valores de polarização de subtrato, são mostrados na Fig. 7.18. Em relação às medidas de tensão, preocupamo-nos em medir a tensão induzida no eletrodo conectado à fonte de RF em função da potência de RF e da polarização de eletrodo.

Os resultados obtidos são mostrados nas Figs. 7.19 e 7.20. Na Fig. 7.19, verifica-se que o módulo da tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF em uma descarga elétrica de O_2 , é proporcional à potência de RF, enquanto que na Fig. 7.20, verifica-se que o módulo dessa tensão diminui com o aumento da polarização positiva de eletrodo.

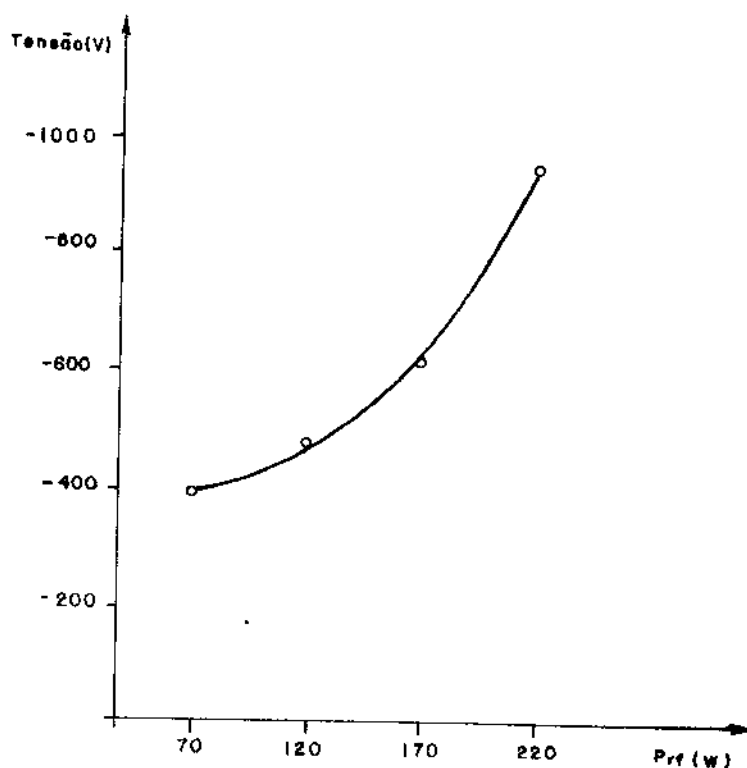


Fig. 7.19. Tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF em uma descarga elétrica de O_2 , em função da potência de RF aplicada.

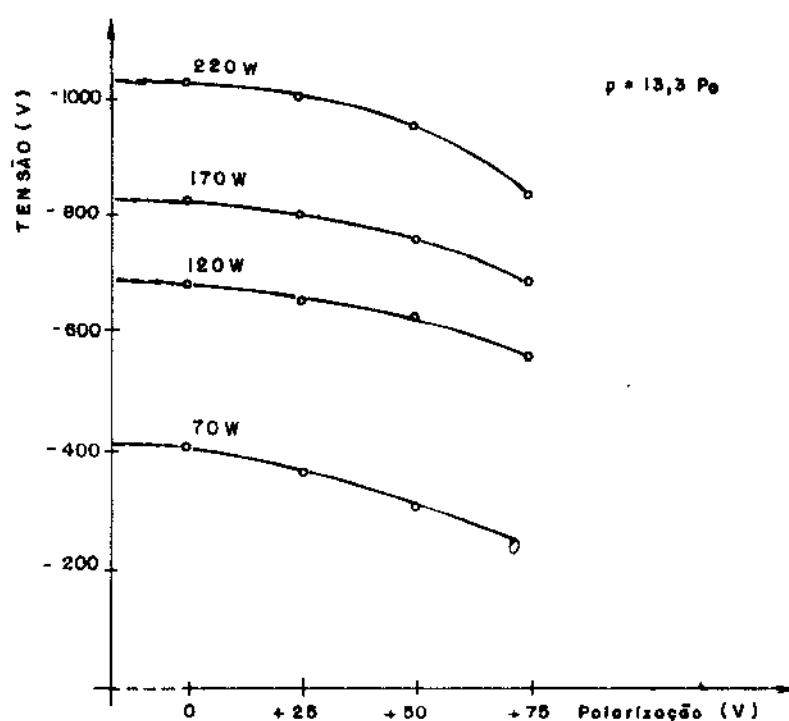


Fig. 7.20. Tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF em uma descarga elétrica de O_2 , em função da polarização de eletrodo.

Para valores negativos de polarização de eletrodo, no entanto, não observamos variação da tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF.

Finalmente, a medida de potência de ruptura da descarga elétrica de O_2 foi efetuada com uma distância entre os eletrodos de 0,9 cm. Os resultados obtidos para a potência de ruptura em função da pressão no interior da câmara de reações são mostrados na Fig. 7.21.

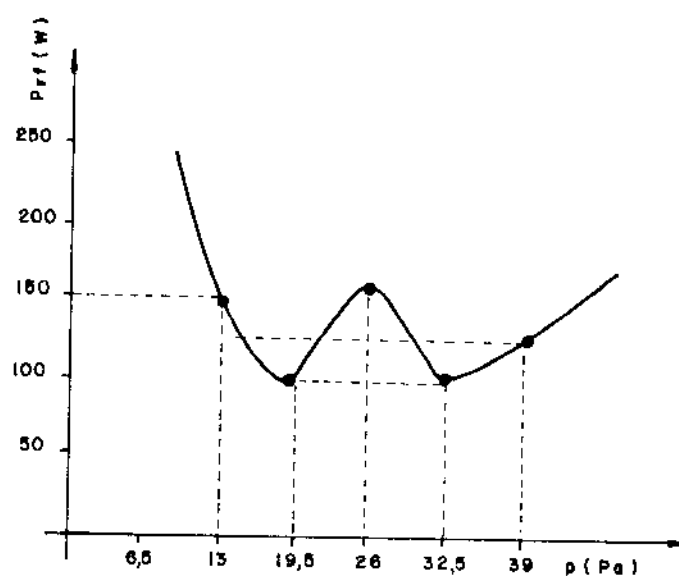


Fig. 7.21. Potência de ruptura de uma descarga elétrica de O_2 em função da pressão no interior da câmara de reações.

7.6. Referências Bibliográficas

- (1) J.E. Griffiths e E.O. Degenkolb. "Spectroscopy Study of Radiofrequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists. II. Visible Spectrum". Appl. Spectrosc., Vol. 31, pg. 134 (1977).

CAPÍTULO VIII - ANÁLISE DOS RESULTADOS

Como a análise dos resultados obtidos através das medidas de potência de ruptura da descarga elétrica*, de tensão e de corrente, auxiliar-nos-ão na interpretação dos outros resultados, a mesma será feita em primeiro lugar.

Em seguida analisaremos os resultados obtidos na caracterização do processo de corrosão do fotorresiste e nos estudos realizados sobre a dependência da taxa de corrosão com as variáveis não convencionais: área de material exposta a ser corroída, volume de plasma e polarizações de eletrodo e de substrato.

Finalmente, abordaremos rapidamente os resultados obtidos através da comparação entre o método de detecção do ponto final pela microbalança e por espectroscopia ótica.

8.1. Análise dos resultados obtidos nas medidas de potência de ruptura, de tensão e de corrente

8.1.1. Medidas da Potência de Ruptura

A análise da Fig. 7.23, que relaciona a potência mínima para geração da descarga elétrica de O_2 com a pressão no interior da câmara de reações, revela-nos a presença de dois mínimos, um para o valor de pressão de 13,3 Pa e outro

* O usual é medir-se tensão de ruptura. No entanto, como não tivemos condições de fazê-lo, medimos a potência de ruptura.

para o valor de pressão de 33,3 Pa.

Todavia, sabemos que uma curva relacionada a tensão mínima para geração da descarga elétrica com a pressão, que apresenta dois mínimos, é característica de uma descarga elétrica onde $\lambda < d$ e $\hat{x} > d$, onde, λ é o caminho médio livre das moléculas de gás, d é a distância entre os eletrodos da câmara de reações e $\hat{x}$ é a amplitude de oscilação do elétron no campo elétrico alternado que gera a descarga elétrica(1). Como o valor da tensão aplicada entre os eletrodos da câmara de reações é proporcional a energia transferida para as partículas do gás, por unidade de tempo, analisaremos se as condições em que foi obtida a curva mostrada na Fig. 7.23 satisfazem as restrições citadas anteriormente.

O caminho livre médio de uma molécula de um gás é dado por:

$$\lambda_m = \frac{1}{n' \rho} \quad (8.1)$$

onde: n' = concentração de moléculas (cm^{-3})

ρ = seção eficaz de colisão

O valor de n' pode ser obtido a partir da lei dos gases perfeitos:

$$PV = 10^3 \cdot nRT \quad (8.2)$$

onde: P = pressão (Pa)

V = volume (cm^3)

n = número de moles

r = cte.

T = temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$)

Como

$$n' = \frac{n}{V} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \quad (8.3)$$

temos que:

$$n' = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{P}{r\rho} \quad (8.4)$$

Substituindo a expressão 8.4 em 8.1, obtemos para λ_m :

$$\lambda_m = \frac{r\sigma}{6,02 \cdot 10^{20} P \rho} \quad (8.5)$$

Considerando σ como a superfície de uma molécula esférica, obtemos para o oxigênio (2):

$$\rho_{O_2} = 3,84 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad (8.6)$$

Substituindo esse valor de ρ_{O_2} em 8.5, para $T=300^\circ\text{K}$ e $R = 62,4$ obtemos:

$$\lambda_{mO_2} = \frac{8,1 \cdot 10^{-3}}{P} \quad (8.7)$$

Já que a menor pressão utilizada para obtenção dos pontos da curva 7.18 foi 1,65 Pa, o maior caminho médio livre das moléculas de O_2 foi $\lambda_{mO_2} = 0,16 \text{ cm}$, o qual é bem menor que a distância empregada entre os eletrodos da câmara de reações nesse estudo, 0.9 cm.

A amplitude de oscilação dos elétrons em um campo alternado de RF é dada por:

$$\hat{x} = \frac{e E_0}{m \omega} \quad (8.8)$$

onde: e = carga do elétron

m = massa do elétron

E_0 = amplitude do campo elétrico

$w = 2\pi \times$ frequência de RF.

A frequência de RF que utilizamos foi 13,56 MHz. Dis
so vem:

$$\hat{x} = 2,45 \cdot 10^{-5} E_0 (\text{cm}) \quad (8.9)$$

Uma vez que não conhecemos a amplitude do campo elétrico entre os eletrodos da câmara de reações, para um determinado valor de potência transferida, podemos afirmar apenas que, a fim de que os resultados obtidos estejam de acordo com a restrição $\hat{x} > d$, o valor mínimo da amplitude do campo elétrico, E_0 , deve ser:

$$E_0 = 3,67 \cdot 10^4 \text{ V/cm} \quad (8.10)$$

Dessa forma, demonstramos que, para a descarga elétrica de O_2 estudada, $\lambda_{O_2} < d$. A comprovação de que $\hat{x} > d$ necessita de mais dados experimentais, os quais não foram obtidos no decorrer desse trabalho.

8.1.2. Medidas de tensão

A forma exponencial da curva mostrada na Fig. 7.21, que relaciona a tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF com a potência de RF, satisfaz a expressão 2.3:

$$V = C e^{a P_{rf}/P} \quad (2.3)$$

Utilizando o método de aproximação dos mínimos quadrados, determinamos os valores de "C" e "a", onde: $C = 270$ e $a = 7,25 \cdot 10^{-2}$.

Na Fig. 8.1 traçamos a curva experimental obtida e a curva teórica para os valores de "C" e "a" citados acima. Como vemos, as duas curvas se aproximam bastante para $P_{rf} < 170$ W, o que comprova a validade da expressão 2.3 para os nossos resultados.

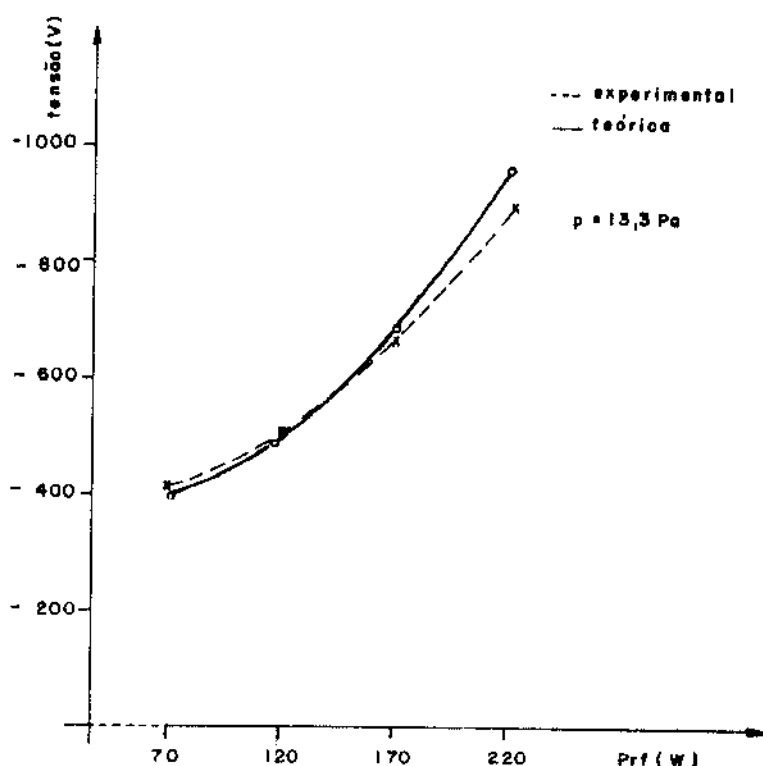


Fig. 8.1. Tensão induzida no eletrodo conectado à fonte de RF em função da potência de RF.

Quanto aos resultados obtidos para a tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF em função da polarização de eletrodo (Fig. 7.22) fazemos a seguinte análise: Ao se aplicar uma polarização negativa de eletrodo observamos que o valor dessa tensão não se alterava. A partir da Fig. 2.7, verifica-se que, com uma polarização negativa de eletrodo, o valor de $V_{p_{DC}}$ não se modifica. Considerando então, o modelo da descarga elétrica mostrado na Fig. 2.3, concluímos que, ao aplicar-se uma polarização negativa de eletrodo, a carga acumulada no capacitor C_{p_T} aumenta, enquanto a carga acumulada no capacitor C_{p_F} permanece constante, já que:

$$Q_{CPT} = C_{p_T} (V_b - V_{p_{DC}}) \quad (8.11)$$

e

$$Q_{CPF} = C_{p_F} (V_{p_{DC}} - V_{t_{DC}}) \quad (8.12)$$

Por outro lado, ao aplicar-se uma polarização positiva de eletrodo, observamos que o módulo da tensão DC negativa induzida no eletrodo conectado à fonte de RF diminui. A partir da Fig. 2.7, verifica-se que, para uma polarização positiva de eletrodo, $V_{p_{DC}}$ cresce. Quanto ao balanço de cargas, isso significa, a partir de 8.11 e 8.12, que qC_{p_T} e qC_{p_F} tendem a permanecer constantes. O fato do módulo de $V_{t_{DC}}$ diminuir com o aumento da polarização positiva de eletrodo deve-se provavelmente, a maior repulsão que os íons positivos da região de catodo ficam sujeitos com o aumento de $V_{p_{DC}}$.

8.1.3. Medidas de Corrente

Como em uma descarga elétrica de RF em um gás são gerados íons e elétrons em grande densidade (através das reações de ionização), espera-se que, ao aplicar-se uma polarização a um eletrodo em contato com essa descarga, o fluxo de elétrons e íons negativos ou de íons positivos, de acordo com o sinal da polarização, aumente, com o incremento da polarização aplicada. De fato, a análise da Fig. 7.18 demonstra-nos isso. Por exemplo, para uma potência de RF de 120 W e para uma polarização de -50 V ou de +50 V, a corrente que flui do eletrodo ao qual aplicamos essas polarizações para o terra, é bem maior do que o valor dessa mesma corrente para uma polarização nula.

Devido ao fato da taxa das reações de ionização em um gás submetido a uma descarga elétrica ser proporcional à potência de RF (3), espera-se, igualmente, que o fluxo de partículas eletricamente carregadas para um eletrodo polarizado em contato com a descarga, aumente, com o aumento da potência de RF aplicada. Esse comportamento realmente pode ser verificado nos gráficos mostrados nas Figs. 7.18 e 7.19. A análise da Fig. 7.18 permite-nos concluir que, para um valor de polarização diferente de zero, a relação entre a corrente que flui do eletrodo ao qual se aplica a polarização com a potência de RF, é dada por

$$I = K P_{rf} + A \quad (8.12)$$

onde, K e A são constantes que dependem do valor da polarização aplicada e da pressão no interior da câmara de reações.

Se considerarmos que os íons positivos que se chocam com o eletrodo inferior, quando o mesmo é polarizado negativamente são íons monovalentes, ao valor máximo de corrente mostrado nas Figs. 7.18 e 7.19, -12 mA (220 W, -75V), corresponde a uma densidade de fluxo de íons de $4,35 \cdot 10^{15}$ incidindo por unidade de área nesse eletrodo (cm^2) e por unidade de tempo.

Embora não tenhamos efetuado medidas visando determinar a densidade de íons positivos incidindo, por unidade de área e por unidade de tempo, no eletrodo conectada à fonte de RF, acreditamos que a mesma assume um valor considerável já que, nesse eletrodo, ao aplicar-se, por exemplo, uma potência de RF de 70W temos uma tensão negativa induzida de -400V. Considerando que, para a geometria dos eletrodos da câmara construída, o potencial da região de plasma, V_p (seção 2.1), não se diferencia muito do potencial terra, a tensão mostrada nos eixos verticais das Figs. 7.21 e 7.22 correspondem, em módulo, à energia que os íons positivos adquirem ao serem acelerados da região de plasma para o eletrodo conectado à fonte de RF, sendo essa energia dada em eV.

Dessa forma, considerando que o módulo da tensão DC negativa induzida no eletrodo conectado à fonte de RF é proporcional a potência de RF aplicada (seção anterior), a análise efetuada anteriormente permite-nos concluir que, em ambos os processos de corrosão, a energia transferida para a superfície do filme corroído, por unidade de área e por unidade de tempo, é proporcional a potência de RF aplicada.

Finalmente, a análise dos resultados mostrados na Fig. 7.20, onde relacionamos corrente que flui do eletrodo

não conectado à fonte de RF para o terra e a pressão no interior da câmara de reações, permite-nos concluir que, para um valor de potência de RF e de polarização negativa aplicada a esse eletrodo, temos:

$$I_{DC} = Kp + A \quad (8.13)$$

onde K e A são constantes que dependem do valor da polarização aplicada e da potência de RF.

Das expressões 8.12 e 8.13 concluímos que a corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra é proporcional a pressão e a potência de RF. Isso implica que essas duas expressões podem ser resumidas em:

$$I_{DC} = K(pP_{RF}) + A \quad (8.14)$$

onde K e A dependem do valor da polarização aplicada ao eletrodo não conectado à fonte de RF.

A partir de 8.12 ou de 8.14, então, fica claro que a energia que é transferida para a superfície do filme corroído no processo de corrosão por plasma iônico é também proporcional à pressão.

8.2. Análise dos Resultados da Caracterização dos Processos de Corrosão do Fotorresiste

A partir da análise dos resultados mostrados nas Figs. 7.6 e 7.7 concluímos que, para um mesmo valor de potência e pressão, a taxa de corrosão por íon reativo é bem superior à taxa de corrosão por plasma iônico e que, tanto no processo de corrosão por íon reativo como no processo de

corrosão por plasma iônico, a taxa de corrosão do fotorresiste é proporcional à potência e à pressão.

Para explicar a dependência da taxa de corrosão com a potência, observada em ambos os processos, existem vários argumentos. Um deles é que, para ambos os tipos de corrosão, a concentração de espécies ativas no ambiente de plasma aumenta com o aumento da potência, ou em outras palavras, que a taxa de geração das espécies ativas aumenta com o aumento da potência, o que, de acordo com a expressão 5.4 para o inverso da taxa de corrosão de um material por plasma em função da taxa de geração de espécies ativas, faz com que a taxa de corrosão aumente.

Outro é que para ambos os tipos de corrosão, ocorre um aumento da energia que é transferida para a superfície do filme corroído com o aumento da potência de RF aplicada a descarga. No caso da corrosão por íon reativo, isso deve-se, principalmente, ao aumento do módulo de tensão DC negativa induzida no eletrodo conectado à fonte de RF com o aumento da potência de RF aplicada (seção 8.1.2), o que faz com que tanto o fluxo de partículas carregadas para esse eletrodo como a energia com que as mesmas se chocam, aumente, de acordo com a expressão (5.2). No caso da corrosão por plasma iônico, isso deve-se ao aumento da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de rf que ocorre com o aumento da potência (seção 8.1.3).

A taxa de corrosão do fotorresiste aumenta com a transferência de energia para a superfície do mesmo, devido ao fato do processo de corrosão de polímeros por plasma ser um processo ativado, conforme dito no capítulo 3.

Quanto ao aumento da taxa de corrosão por plasma iônico com o aumento da pressão, os resultados obtidos sobre a dependência da corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF com a pressão (seção 8.13), permitem-nos concluir que o mesmo seja devido, também, ao aumento da transferência de energia para a superfície do fotorresiste, que ocorre com o aumento da pressão.

Para explicar o aumento da taxa de corrosão de fotorresiste por íon reativo com o aumento da pressão, não encontramos argumentação plausível. Afirmar que ocorre aumento da concentração de espécies ativas com o aumento da pressão é duvidoso, pois não conhecemos detalhadamente a dependência da taxa de dissociação do oxigênio molecular com a pressão. Teríamos a dizer, entretanto, que a diminuição do módulo da tensão DC negativa induzida no eletrodo conectado à fonte de RF que ocorre com o aumento da pressão (seção 5.1.2.) é uma forte indicação para afirmar que a taxa de corrosão do fotorresiste por íon reativo é inversamente proporcional à pressão.

O fato da taxa de corrosão por íon reativo ser bem superior a taxa de corrosão por plasma iônico, para um mesmo valor de potência e pressão, analisamos da seguinte forma:

Na corrosão de um material por plasma, a corrosão pode ser devida a reações químicas, a reações químicas assistidas por íons e, em menor proporção, a "sputtering" dos átomos do filme corroído. Desprezando a taxa de erosão catódica, o que dissemos acima pode ser expresso através da equação:

$$T_c = T_{cq} + T_{ca} \quad (8.15)$$

onde: T_{cq} = taxa de corrosão devida a reações químicas

T_{ca} = taxa de corrosão devida a reações químicas assistidas por íons.

Como, para um mesmo valor de potência e pressão, para os dois tipos de corrosão, existe uma mesma taxa de geração de espécies ativas no ambiente de plasma, a taxa de corrosão devida apenas a reações químicas deve ser a mesma para ambos os processos de corrosão, de acordo com a expressão 5.4. No entanto, como no processo de corrosão por íon reativo o bombardeamento da superfície do filme corroído por íons é bem mais intenso do que no processo de corrosão por plasma iônico, a taxa de reações químicas assistidas por íons no primeiro desses processos deve ser bem maior que no processo de corrosão por plasma iônico, o que faz com que a taxa de corrosão total (expressa em 8.15) do processo de corrosão por íon reativo seja maior e que a taxa de corrosão total do processo de corrosão por plasma iônico.

Na Fig. 8.2 mostramos uma curva relacionando a diferença de taxa de corrosão entre os processos de corrosão por plasma iônico e por íon reativo, para uma pressão de 13.3 Pa, com a energia média que os íons incidem sobre o eletrodo conectado à fonte de RF (expressão 5.3, seção 5.1.1). Para o cálculo dessa energia média consideramos $V_{p_{DC}} \approx 0$.

Como pode ser visto a partir desse gráfico, a diferença de taxa de corrosão entre os dois processos, que corresponde a taxa de corrosão química assistida por íons, aumenta até um valor de potência de 170 W e depois tende a

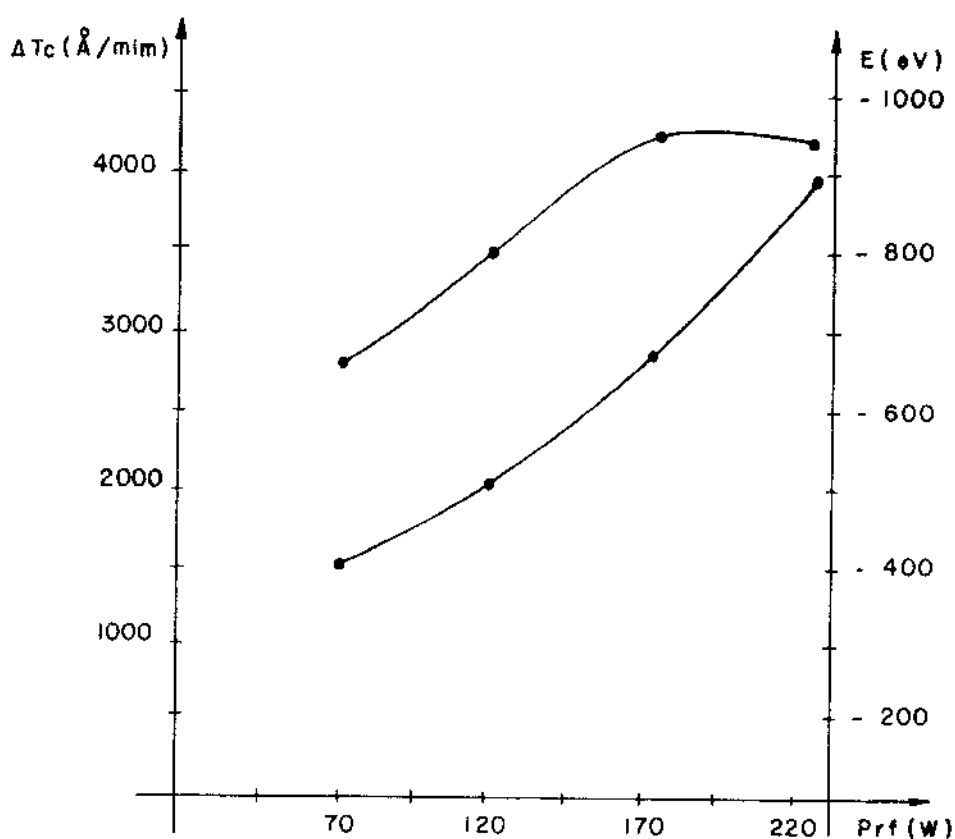


Fig. 8.2. Diferença de taxa de corrosão e energia média dos íons positivos incidindo sobre o substrato nos processos de corrosão por íon reativo, em função da potência de RF.

permanecer praticamente constante até 220 W. Dessa forma, para uma energia dos íons positivos incidindo sobre o substrato maior que 680 eV não ocorre um aumento da taxa de corrosão devida a reações químicas assistidas por íons. No gráfico mostrado na Fig. 7.8. para a intensidade relativa da linha de $5190 \text{ \AA}$, observamos também que para uma potência maior que 170 W, a diferença de intensidade dessa linha, pa

ra os dois processos de corrosão, permanece praticamente constante, o que significa que a diferença entre a quantidade de CO formada nos dois processos permanece constante, ou seja, que a partir de 170 W, a taxa de corrosão T_{ca} não sofre aumento no processo de corrosão por íon reativo.

Quanto à análise dos resultados obtidos no estudo da dependência do tempo de corrosão com as condições de fotogração, a principal conclusão que tiramos é que o mesmo é proporcional ao tempo de pós-cozimento e ao tempo de exposição à radiação UV. Esses resultados podem ser explicados levando-se em consideração que o número de ligações insaturadas rompidas e o número de ligações simples covalentes formadas entre os átomos de carbono que constituem os polímeros do fotorresiste (polimerização), é proporcional ao tempo do ciclo térmico e ao tempo de exposição à radiação UV, e que as ligações insaturadas são quimicamente mais reativas que as ligações simples covalentes (2). Dessa forma, com o aumento do tempo do ciclo térmico do processo de pós-cozimento e com o aumento do tempo de exposição à radiação UV, ocorre formação de um número maior de ligações covalentes entre os átomos de carbono que formam os polímeros do fotorresiste, ligações essas que dificultam o processo de corrosão por plasma.

Em relação ao processo de pré-cozimento, em face dos resultados obtidos, supomos que na temperatura em que o mesmo é realizado, não ocorre um significativo processo de polimerização.

A análise dos resultados obtidos em relação à uniformidade dos processos de corrosão por plasma iônico e por

íon reativo, permite-nos concluir que os mesmos estão bem próximos do valor exigido para fabricação de circuitos VLSI, 5% (4).

Quanto à anisotropia dos processos de corrosão por plasma iônico e por íon reativo, a análise das fotos mostradas nas Figs. 7.11 e 7.12, revela-nos que, para definição de linhas de 5 μm de largura, os dois processos de corrosão não diferem significativamente. Todavia, em relação a anisotropia, há necessidade de um estudo mais profundo, tanto para o processo de corrosão por plasma iônico como para o processo de corrosão por íon reativo.

8.3. Análise dos Resultados da Dependência da Taxa de Corrosão com outras Variáveis

8.3.1. Área de material exposta a ser corroída e volume do plasma

Os resultados obtidos no estudo da influência da área de material exposta a ser corroída sobre a taxa de corrosão por plasma iônico e por íon reativo foram mostrados na Fig. 7.14. A análise desses resultados leva-nos a concluir que a área de material exposta a ser corroída influencia a taxa de corrosão de ambos os processos estudados, porém, essa influência é mais marcante sobre a taxa de corrosão por plasma iônico. A relação linear observada entre o inverso da taxa de corrosão do fotorresiste e a área de material exposta a ser corroída, em ambos os processos, satisfaz a relação estabelecida fenomenologicamente por C.J. Mo-

gab (seção 5.1.3), a qual é reescrita abaixo:

$$T_C^{-1} = (\beta r G)^{-1} + \left(-\frac{\Lambda W}{GV}\right) \cdot N \quad (5.4)$$

A partir dos resultados obtidos no estudo da dependência da taxa de corrosão com o volume de plasma, concluimos que apenas a taxa de corrosão do processo por plasma iônico sofria influência da variação desse volume.

O fato da espessura da região de catodo em uma descarga elétrica de RF não sofrer influência do volume de plasma (5), provavelmente contribui para que a taxa de corrosão por íon reativo seja insensível à variação do volume de plasma.

Para $V < 250 \text{ cm}^3$, tanto no processo de corrosão por íon reativo como no processo de corrosão por plasma iônico, verificamos que a camada de fotorresiste situada embaixo da entrada de gases da câmara de reações não foi removida. Isso é uma evidência concreta do papel desempenhado pela descarga elétrica em um processo de corrosão por plasma: gerar espécies ativas que reagem em taxas relativamente altas com os átomos da superfície do filme a ser corroído. De fato, para pequenas distâncias intereletródicas ($< 0,5 \text{ cm}$), a região da lâmina de silício contendo fotorresiste, situada embaixo da entrada de gases, fica sujeita a um intenso fluxo de oxigênio molecular, o qual sofre dissociação apenas ao se difundir pelo ambiente de plasma.

A influência do volume de plasma sobre a taxa de corrosão por plasma iônico é mostrada na Fig. 7.15. É mis-ter frisar que esses resultados satisfazem a expressão 5.4 transcrita anteriormente, ou seja, que o gráfico do inverso

da taxa de corrosão em função do volume de plasma tem uma forma hiperbólica. Nesse gráfico, para $V \rightarrow \infty$ observamos que $tr^{-1} \rightarrow 0,7$. Na expressão 5.4, para $V \rightarrow \infty$ temos:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} Tc^{-1} = (\beta r G)^{-1} \quad (8.16)$$

Considerando o valor utilizado para normalização no gráfico da Fig. 7.15, $2,5 \cdot 10^{-3}$, obtemos:

$$\beta r G = 571.4 \quad (8.17)$$

Conhecendo-se o peso molecular do fotorresiste que utilizamos, seria possível, a partir de 8.15, determinar a taxa de geração, G , do oxigênio monoatômico gerado na descarga elétrica de O_2 .

No entanto, a composição química dos diversos tipos de fotorresiste empregados na indústria de microeletrônica, ainda não é conhecida, o que impossibilita efetuar o cálculo da taxa de geração anteriormente citada.

8.3.2. Polarizações de eletrodo e de substrato

A partir da análise dos resultados mostrados na Fig. 7.16, podemos concluir que a taxa de corrosão do fotorresiste por plasma iônico é inversamente proporcional ao valor algébrico da polarização de substrato aplicada. (Por exemplo: para $P_{rf} = 170$ W e $V_b = -25$ V $\rightarrow Tc = 1700 \text{Å}/\text{min}$ e para $V_b = -100$ V $\rightarrow Tc = 1900 \text{Å}/\text{min}$). Dessa forma, quanto maior o módulo da polarização negativa de substrato, maior a taxa de corrosão por plasma iônico, o que está de acordo com re

sultados obtidos por outros autores em relação a corrosão de silício e de óxido de silício, por plasma iônico com CF_4 (6).

A partir da análise desses resultados e levando em consideração: a curva de $|V_{p_{DC}} - V_b|$ em função de V_b (seção 2.1.2) e o fato da concentração de íons negativos ser pequena em uma descarga elétrica (5), concluímos que apenas o choque de íons positivos com a superfície do filme de fotorresiste influencia a taxa de corrosão do mesmo, senão vejamos: como poderia se explicar o fato da taxa de corrosão por plasma iônico diminuir com o aumento da polarização positiva, se a diferença de potencial $|V_{p_{DC}} - V_b|$ permanece constante a partir de um pequeno valor de V_b ? Acreditamos que o fato de V_b seguir o potencial V_b , para valores positivos de V_b , diminui a probabilidade dos íons positivos atingirem o eletrodo sobre o qual é posto o substrato, diminuindo, então, a taxa de corrosão do fotorresiste. Por outro lado, como V_p não segue a polarização de eletrodo V_b , para valores negativos de V_b , fica justificado o fato da taxa de corrosão de fotorresiste por íon reativo não variar com uma polarização negativa de eletrodo, conforme mostra a Fig. 7.17.

8.4. Análise dos Resultados do Método de Detecção do Ponto Final pela Microbalança

Da comparação efetuada no capítulo anterior entre o método de detecção do ponto final pela microbalança e o método de detecção do ponto final por espectroscopia ótica,

concluimos que havia uma boa concordância entre ambos. Embora isso comprove a validade do emprego do método de detecção do ponto final pela microbalança para processos de corrosão por plasma, o fato do processo de corrosão ter de ser interrompido sucessivas vezes, a fim de que sejam efetuadas pesagens das amostras, torna o uso da microbalança não muito atraente.

8.5. Referências Bibliográficas

- (1) M. Venugopalan, "Reactions Under Plasma Conditions". John Wiley & Sons, Inc., 1971.
- (2) J.R. Hollahan e A.T. Bell. "Techniques and Applications of Plasma Chemistry". John Wiley, 1974.
- (3) A.T. Bell. "An Introduction to Plasma Processing". Solid State Technol., Apr., pg. 89 (1978).
- (4) D.L. Tolliver. "Plasma Processing in Microelectronics - Past, Present and Future". Solid State Technol., Nov., pg. 99 (1980).
- (5) P.N. Franklin. "Plasma Phenomena in Gas Discharges". Claredon Press - Oxford, 1976.
- (6) J.W. Coburn e H.F. Winters. "Plasma Etching - A Discussion of Mechanisms". J. Vac. Sci. Technol., 16 (2), pg. 391 (1979).

CAPÍTULO IX - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

9.1. Conclusões

As análises feitas anteriormente dos resultados obtidos em relação à construção da câmara e a sua utilização em processos de corrosão por plasma iônico e por íon reativo, bem como em relação à comparação entre esses métodos de corrosão, permitem-nos concluir que:

a) Performance da câmara:

- O projeto da câmara permitiu que fossem atingidas e mantidas, por um longo intervalo de tempo, as pressões de trabalho desejadas (entre 1.33 Pa e 133 Pa) no interior da câmara de reações (>24 h).

- Com o sistema de refrigeração dos eletrodos a temperatura dos mesmos foi mantida igual ao valor da temperatura ambiente em todos os processos de corrosão.

- A introdução do anel de distribuição de gases sobre as saídas de gás da câmara permitiu obter uma boa uniformidade no ambiente de plasma na região intereletródica.

- O isolamento elétrico de ambos os eletrodos permitiu que a câmara fosse utilizada para corrosões por plasma iônico e por íon reativo.

- A instalação do anel metálico circundando o eletrodo inferior evitou, na conexão tipo íon reativo do sistema de RF, descargas entre o mesmo e as paredes laterais da câmara.

b) Características elétricas

- O casador de impedâncias utilizado permitiu obter uma eficiência de transmissão de potência entre o amplificador e a descarga elétrica de 95%.

c) Tensão DC induzida no eletrodo energizado

- A relação entre a tensão DC induzida no eletrodo conectado à fonte de RF e a potência de RF aplicada, em uma descarga elétrica de O_2 , assume uma forma exponencial, de acordo com a expressão:

$$V = C_e^{aP_{rf}/p} \quad (2.3)$$

d) Corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra, em função da potência de RF, da polarização de substrato e da pressão

- Para um dado valor de polarização de substrato, a relação entre a corrente que flui do eletrodo não conectado à fonte de RF para o terra com a potência de RF e a pressão é expressa por:

$$I_{DC} = KP_{rf}P + A \quad (8.11)$$

onde K e A são constantes que dependem do valor da polarização aplicada.

e) Taxa de corrosão do fotorresiste em função da potência

- Para os processos de corrosão por plasma iônico e por íon reativo, a taxa de corrosão do fotorresiste é proporcional à potência de RF aplicada a descarga elétrica.

f) Taxa de corrosão do fotorresiste em função da pressão

- Para ambos os processos estudados, a taxa de corrosão do fotorresiste é proporcional à pressão no interior da câmara de reações.

g) Taxa de corrosão do fotorresiste em função do volume de plasma

- A taxa de corrosão do fotorresiste por íon reativo não é influenciada pelo volume de plasma, enquanto que a relação entre o volume de plasma e o inverso da taxa de corrosão por plasma iônico assume uma forma hiperbólica.

h) Taxa de corrosão do fotorresiste em função das polarizações de eletrodo e de substrato

- A taxa de corrosão do fotorresiste por plasma iô-

nico é inversamente proporcional ao valor algébrico da polarização de substrato, enquanto que a taxa de corrosão do fotorresiste por íon reativo é diretamente proporcional ao valor positivo da polarização de eletrodo.

i) Efeito de carga

- Tanto para o processo de corrosão por plasma iônico como para o processo de corrosão por íon reativo, a relação entre o inverso da taxa de corrosão do fotorresiste e a área de material exposta a ser corroída tem uma forma linear.

j) Condições de fotogravação

- Para o processo de corrosão por plasma iônico, o tempo de corrosão do fotorresiste é proporcional aos tempos de pós-cozimento e de exposição à radiação UV.

k) Análise espectroscópica

- A detecção do ponto final do processo de corrosão de fotorresiste pode ser feita através da monitoração da intensidade relativa da linha de emissão de $5190 \text{ \AA}$. Todavia, esse método de detecção do ponto final informa apenas a respeito da taxa média de corrosão.

1) Método de detecção do ponto final através da microbalança

- O uso da microbalança mostrou-se eficaz para a detecção do ponto final dos processos de corrosão do fotorresiste. No entanto, como o emprego da microbalança exige que o processo de corrosão seja interrompido sucessivas vezes, a mesma não se mostra viável para aplicações em processos industriais de corrosão por plasma.

m) Uniformidade e Anisotropia

- Na corrosão de fotorresiste, ambos os processos de corrosão apresentaram uniformidades em torno de 7%. Em relação a anisotropia, na definição de linhas de 5 μm de largura, os dois processos mostraram-se equivalentes.

Pela primeira vez foi demonstrada a possibilidade de realização de diferentes processos de corrosão em uma mesma câmara de reações.

9.2. Sugestões

As principais sugestões que vislumbramos para continuação do trabalho ora efetuada são:

- a) Automação do sistema de corrosão por plasma.
- b) Caracterização dos processos de corrosão de alumínio, poli-silício e óxido de silício, por plasma iônico e por íon reativo.

- c) Estudo dos defeitos produzidos pela corrosão por plasma em dispositivos MOS.
- d) Estudo da dependência da taxa de corrosão do fotoresiste com a temperatura dos eletrodos.
- e) Estudo da dependência da taxa de corrosão do fotoresiste com as temperaturas dos processos de pré-cozimento e de pós-cozimento.
- f) Estudo da corrosão do fotoresiste após implantação iônica.

APENDICE A

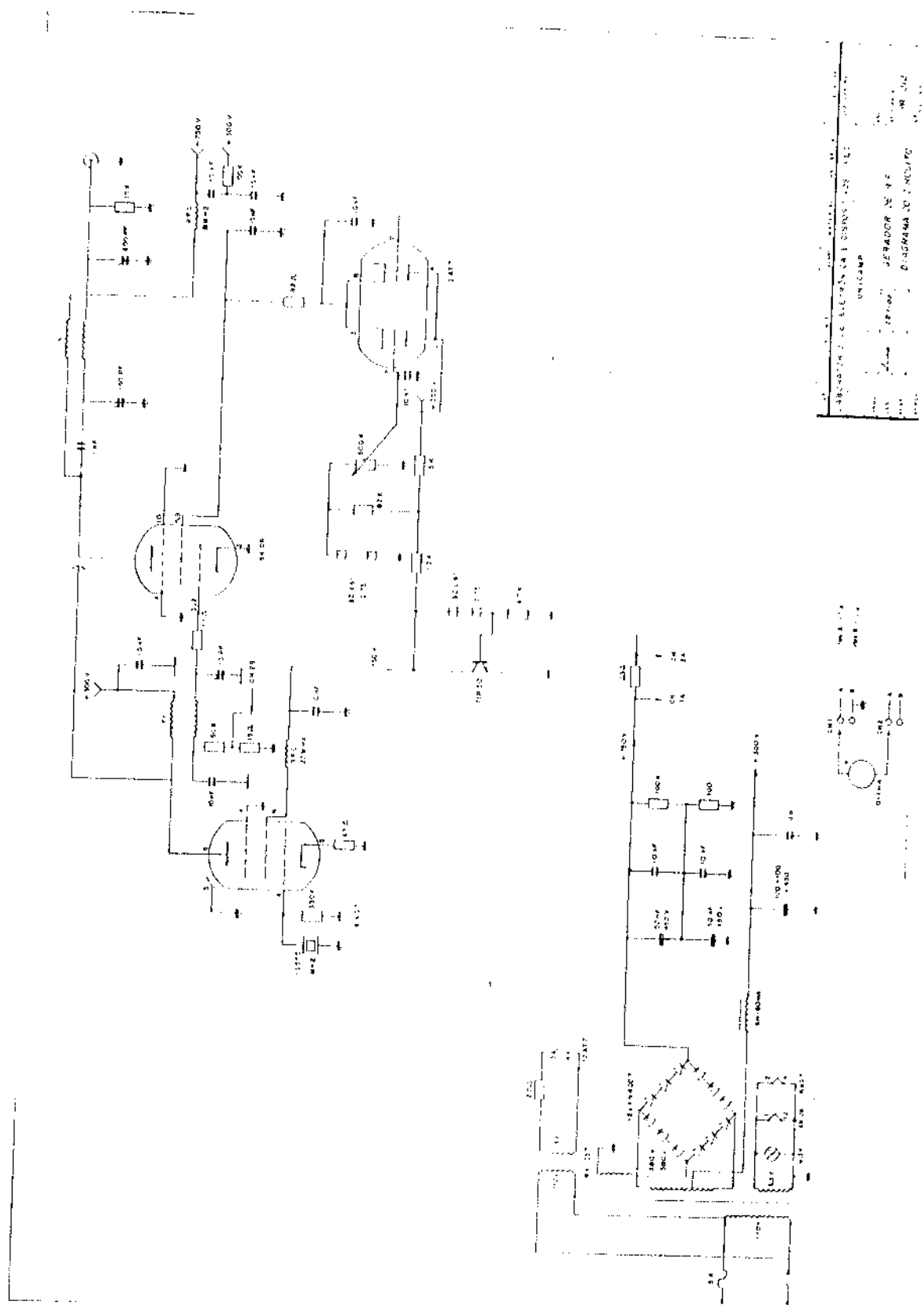
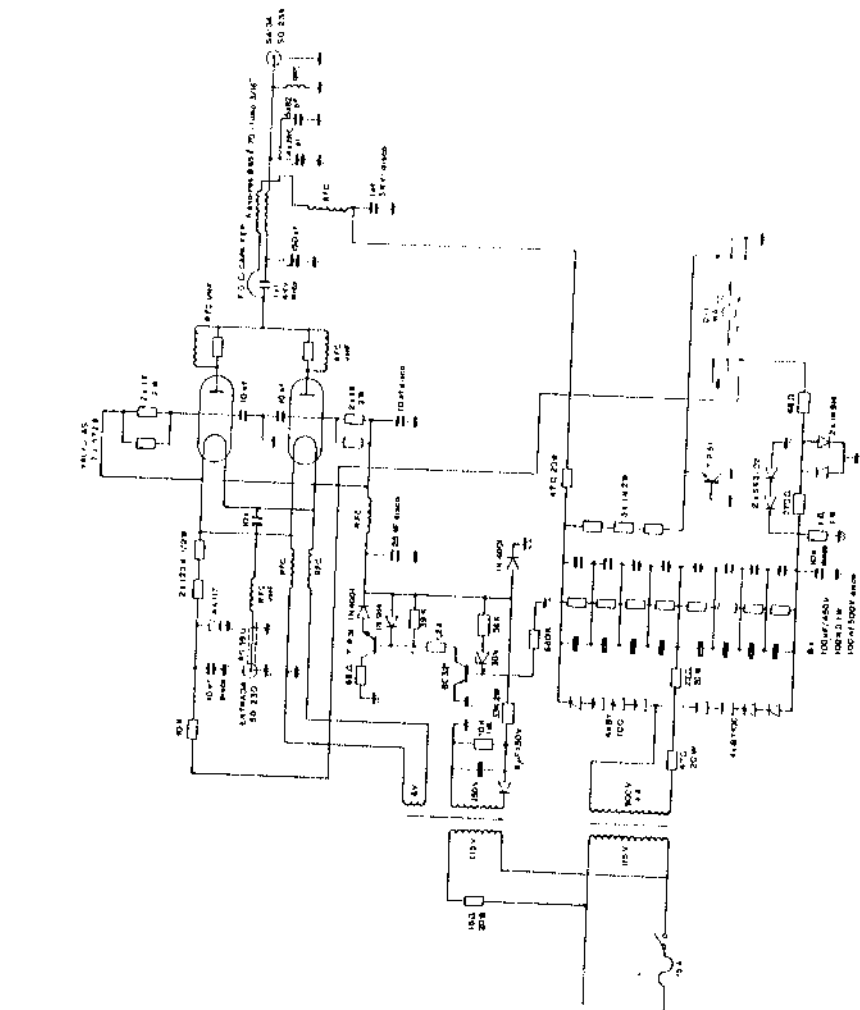


DIAGRAMA DE CIRCUITO DO GERADOR DE RF



RFC = Circuito de RF
RCC = Circuito de RF
VHF = Circuito de RF

LABORATÓRIO DE ELETRÔNICA E DISPOSITIVOS - REC		DATA	PROF.
UNICAMP			
TÍTULO		PROF.	PROF.
AMPLIFICADOR LINEAR			
Nº		PROF.	PROF.
12-023			

DIAGRAMA DE CIRCUITO DO AMPLIFICADOR LINEAR