

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

CORROSÃO DE FILMES DE SILÍCIO POLICRISTALINO POR PLASMA PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS MEMS E MOS UTILIZANDO MISTURAS DE GASES COM CLORO

Autor: Francisco Diego Martins Nobre

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Co-Orientador: Prof. Dr. Stanislav A. Moshkalyov

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Elétrica e
Computação como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia. Área de concentração:
Microeletrônica.

Banca examinadora

Peter Jürgen Tatsch, Dr.DSIF/FEEC/UNICAMP
Leonardo Breseghello Zoccal, Dr.....IESTI/UNIFEI
José Alexandre Diniz, Dr.DSIF/FEEC/UNICAMP

**Campinas, SP
Outubro / 2009**

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

N665c Nobre, Francisco Diego Martins
Corrosão de filmes de silício policristalino por plasma
para aplicações em dispositivos MEMS e MOS
utilizando misturas de gases com cloro / Francisco Diego
Martins Nobre . --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Peter Jürgen Tatsch, Stanislav A.
Moshkalyov.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Silício - Propriedades elétricas. 2. Corrosão. 3.
Anisotropia. 4. Semicondutores de óxido metálico. I.
Tatsch, Peter Jürgen. II. Moshkalyov, Stanislav A.. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Chlorine plasma etching of polysilicon films for MEMS and MOS devices

Palavras-chave em Inglês: Silicion - Electric properties, Corrosion, Anisotropy, Metal oxide
semiconductors

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Leonardo Breseghello Zoccal, José Alexandre Diniz

Data da defesa: 30/10/2009

Programa de Pós Graduação: Faculdade de Engenharia Elétrica

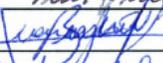
COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

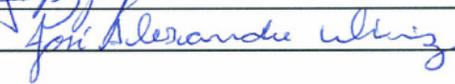
Candidato: Francisco Diego Martins Nobre

Data da Defesa: 30 de outubro de 2009

Título da Tese: "Corrosão de Filmes de Silício Policristalino por Plasma para Aplicações em Dispositivos MEMS e MOS Utilizando Misturas de Gases com Cloro"

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch (Presidente): 

Prof. Dr. Leonardo Breseghello Zoccal: 

Prof. Dr. José Alexandre Diniz: 

Dedicatória:

A Deus e à espiritualidade, aos meus pais Francisco de Assis Vilhena Nobre e Maria Marlene Moraes Nobre, às minhas irmãs Fádía Dione Martins Nobre e Neiva Elaine do Espírito Santo, e a todos que rezaram por mim e fizeram esse sonho acontecer.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

Universidade Federal do Amazonas – UFAM
Centro de Componentes Semicondutores – CCS/UNICAMP
Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da Faculdade de
Engenharia Elétrica e Computação – DSIF/FEEC/UNICAMP
Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do Instituto de Física “Gleb
Wataghin” – LPD/DFA/IFGW/UNICAMP
Laboratório de Óptica do Instituto de Física “Gleb Wataghin” –
LO/DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

A Deus e à espiritualidade, pela dádiva da vida.

Aos meus pais, e a todos os meus familiares, pelo amor e afeto.

Ao professor Dr. Peter Jürgen Tatsch, pelo diletantismo primoroso na orientação dos estudos, experimentos e organização deste trabalho.

Ao professor Dr. Stanislav A. Moshkalyov, incansável na missão de orientar, estimular e nortear minhas perspectivas profissionais na direção de resultados promissores, compartilhando com generosidade seus conhecimentos.

Aos professores Drs. Jacobus W. Swart e Lucila Cescato pela colaboração acadêmica, e em especial ao amigo e professor Dr. Homero Maciel do ITA, pelo carinho, paciência e conhecimentos em estudos sobre plasma.

Aos professores Drs. José Alexandre Diniz, Jorge Martins, Fabiano Fruett, Ronaldo Oliveira, Antonio Marcos e Talismã Teixeira pelas contribuições valiosas para a composição deste trabalho.

Aos amigos Renato Feio, Luis Miranda, André paraense, Maurício weber, Paulo Lagoia, Paulo Atanazio, Gigi, Aline, Carmel, Moras, Felipe, André, Juliana, Alexandre Kisner, Rogério, Marcos Eleotério pela ajuda na deposição dos filmes de silício policristalino.

Aos meus companheiros de republica Pacato, Derrel, Diegones, Pedrito, Evandro e meus amigos de do futebol de campo e futsal pelo companheirismo e amizade durante esses anos.

A todos os funcionários e colegas do CCS pela amizade e ajuda nos trabalhos, em especial ao Valter, Godoy, Regina, Fred e Eduardo, pela ajuda nos procedimentos do laboratório.

A todos os funcionários e colegas do Laboratório de Óptica pela amizade, confiança e ajuda no manuseio do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS), Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF/FEEC/UNICAMP), Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD/DFA/IFGW/UNICAMP), Laboratório de Óptica (LO/DFMC/IFGW/UNICAMP) e Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), pelos equipamentos utilizados e pela caracterização de amostras.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento deste estudo.

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de processos de corrosão de filmes de silício policristalino por plasmas contendo flúor e cloro, para aplicações em dispositivos MEMS (*Micro-Electro-Mechanical-Systems*) e MOS (Metal Óxido Semicondutor). A corrosão foi feita em um reator RIE (*Reactive Ion Etching*) marca Applied Materials, modelo PE8300A.

Para aplicação em MEMS foram feitas corrosões de silício policristalino, com perfis anisotrópicos e seletividade maior que 20 para óxido de silício. As misturas gasosas utilizadas na corrosão foram: Ar/SF₆ e Ar/SF₆/Cl₂. Para avaliar melhor a evolução do perfil de corrosão, foram utilizadas amostras com filmes espessos de silício policristalino (>2 µm).

Para aplicação em eletrodo de transistores MOS foi feito o afinamento de linhas de 2,5 µm para 500 nm de largura, com perfil vertical (A~0,95).

Foi feita uma análise da rugosidade da superfície antes e depois dos processos de corrosão com plasma de Ar/SF₆ e Ar/SF₆/Cl₂. Como máscara utilizaram-se linhas sub-micrométricas de platina, 300 nm de largura, depositas em equipamento FIB, sistema de feixe de íons focalizados.

Foram ainda realizados processos de corrosão de dióxido de silício com plasma de misturas de Ar/SF₆, objetivando altas taxas de corrosão, e de remoção de máscaras de fotorresiste com plasma de oxigênio.

Os processos foram caracterizados com vários equipamentos. Um Perfilômetro foi utilizado para medir as profundidades das corrosões, para a determinação das taxas de corrosão. Um elipsômetro e um interferômetro foram utilizados nas medidas das espessuras e dos índices de refração dos filmes utilizados. Imagens SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dos filmes corroídos foram feitas para analisar o perfil e determinar o mecanismo de corrosão para cada mistura, e imagens *Focused Ion Beam* (FIB) para analisar as estruturas sub-micrométricas.

Abstract

This work presents the results and the discussion about mechanisms of plasma etching of polysilicon and silicon films for applications in MEMS and MOS devices. The etching was performed in a conventional reactor of plasma etching, Applied Materials PE8300A model, in a RIE mode (Reactive Ion Etching).

For application in MEMS, polysilicon etching with anisotropic profile and high selectivity (>20) for silicon oxide was obtained. The mixtures used in etching were $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{Cl}_2$ and $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{Cl}_2$. The evolution of the etching profile is better evaluated using polysilicon thick films ($>2 \mu\text{m}$).

For application in MOS transistors electrode, $2,5 \mu\text{m}$ to 500 nm thinning was obtained with anisotropic profile ($A_r \sim 0,95$).

For surface rough analysis, before and after the etching processes in Ar/SF_6 and $\text{Ar}/\text{SF}_6/\text{Cl}_2$ plasmas, sub-micrometric polysilicon lines, with platinum mask deposited by FIB, were etched. Next, silicon dioxide etching processes were executed using Ar/SF_6 mixtures in order to obtain high etching rates. Finally, photoresist masks were removed without compromising the adjacent material by the use of oxygen.

The films were characterized with the use of a variety of equipment. The Profiler was used to measure the etching depth, and therefore the etching rate was evaluated. The Elipsometer and Interferometer were used to measure the refractive index and films width. SEM (Scanning Electron Microscopy) images of the etched films were captured to analyze the profile and the etching mechanism for each mixture, as well as FIB (Focused Ion Beam) images for sub micrometric films.

Glossário

Å – Angstrom

A_A – Área do eletrodo aterrado

A_E – Área do eletrodo energizado

A – Anisotropia

Al – Alumínio

A_t – Fator de Anisotropia de Afinamento

Ar – Argônio

B – Boro

c – Constante independente do gás

C – Coulomb

CI – Circuito Integrado

Cl_2 – Cloro

CL_S – Corrosão Lateral Superior

CL_I – Corrosão Lateral Inferior

CMOS – Complementar-Metal-Óxido-Semicondutor

CVD – (Chemical Vapor Deposition) Deposição Química a partir da Fase Vapor

e – Elétron

E-beam – feixe de elétrons

eV – Eletron Volt

FR – Fotorresiste

H – Altura

K – Kelvin

k – Constante de Boltzmann

LSI – (*Large Scale Integration*) Integração em Alta Escala

M – Massa da partícula

MEMS – *Micro-Electro-Mechanical-Systems*

MSI – (*Medium Scale Integration*) Integração em Média Escala

NEMS – Nano- Eletro-Mechanical Systems

n – densidade
Ni – Níquel
Si₃N₄ – Nitreto de silício
O₂ – Oxigênio
P – Fósforo
 P - Pressão
 r^2 – raio da esfera rígida
RIE – Reactive Ion Etching
S – Seletividade
SEM – (*Scanning Electronic Microscopy*) Microscópio Eletrônico de Varredura
SF₆ – Hexafluoreto de Enxofre
Si – Silício
SiO₂ – Dióxido de Silício
Si-Poli – Silíciopolicristalino
SSI – (*Small Scale Integration*) Baixa Escala de Integração
 t – Constante independente do gás
T – Tempo
TC – Taxa de Corrosão
TC_L – Taxa de Corrosão Lateral
TC_v – Taxa de Corrosão Vertical
TCL_S – Taxa de Corrosão Vertical Superior
TCL_I – Taxa de Corrosão Vertical Inferior
T_{dc} – Tensão de Autopolarização
ULSI – (*Ultra Large Scale Integration*) Integração em Ultra-Alta Escala
UV – Luz Ultravioleta
VLSI – (*Very Large Scale Integration*) Integração em Muito Alta Escala
V_T – (*Tensão Threshold*) Tensão de Limiar
V_b – Tensão de bainha do eletrodo inferior energizado
V_{b1} – Tensão de bainha do eletrodo superior aterrado
Letras gregas
 σ – Seção transversal de colisão

v – Velocidade média das partículas

τ – Tempo médio entre colisões

ν – Freqüência de colisões

λ – Caminho livre médio

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Objetivo do Trabalho	8
2 PROCESSO DE CORROSÃO	9
2.1 Corrosão Úmida	11
2.1.1 BHF	12
2.1.2 $\text{NH}_4\text{F} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	13
2.1.3 Acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	13
2.2 Corrosão Seca	14
2.2.1 Plasma	20
2.2.2 Plasma em Aplicações Tecnológicas	23
2.2.3 Processos no Plasma	30
2.3 Parâmetros de Corrosão	34
2.3.1 Taxa de Corrosão	35
2.3.2 Seletividade	36
2.3.3 Anisotropia	37
2.3.4 Rugosidade	38
2.3.5 Repetibilidade e Uniformidade	39
3 PROCEDIMENTOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	41
3.1 Filmes utilizados	41
3.1.1 Substrato de Silício	41
3.1.2 Dióxido de Silício	42
3.1.3 Silício policristalino	43
3.1.4 Fotorresiste	44
3.2 Descrição Geral dos Processos Realizados	45
3.3 Detalhamento das Etapas	49
3.3.1 Etapa 1 – Caracterização do Substrato	49
3.3.2 Etapa 2 – Limpeza RCA Completa	49

3.3.3 Etapa 3 – Crescimento de Óxido	52
3.3.4 Etapa 4 – Deposição de Si-poli	54
3.3.5 Etapa 5 – Fotogravação dos Filmes	57
3.3.6 Etapa 6 – DIP HF	59
3.3.7 Etapa 7 – Corrosão por Plasma	59
3.3.8 Etapa 8 – Limpeza Orgânica	62
3.3.9 Etapa 9 – Caracterização dos Filmes	62
3.3.9.1 Óxido de Silício	63
3.3.9.2 Silício Policristalino	63
3.3.9.3 Fotorresiste	64
3.4 Caracterização do Reator	66
3.4.1 Válvula de Controle do Fluxo de Gases	67
3.4.2 Treinamento de Câmara	68
3.4.3 Posicionamento de Amostras	70
3.4.4 Variação de Fluxo, Pressão e Potência	72
3.4.4.1 Plasma de Ar/SF ₆	73
3.4.4.2 Plasma de Ar/SF ₆ /Cl ₂	75
3.5 Resultados, Medidas e Comparação de Perfis Utilizando Misturas de Ar/SF₆ e Ar/SF₆/Cl₂	77
3.5.1 Perfis Obtidos com Misturas de Ar/SF ₆	77
3.5.2 Perfis Obtidos com Misturas de Ar/SF ₆ /Cl ₂	79
3.5.3 Efeito do cloro no afinamentos de estruturas de Silício Policristalino	81
3.5.4 Comparação de Rugosidade de Superfície Utilizando Misturas de Ar/SF ₆ e Ar/SF ₆ /Cl ₂	85
3.5.5 Corrosões em Escalas Sub-micrométricas	88
3.5.6 Corrosões em Dióxido de Silício e Remoção de Máscaras de Fotorresiste	92
4 CONCLUSÃO	95
5 TRABALHOS FUTUROS	97
6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	99
7 APÊNDICES	103

Apêndice A – Transferência de Padrões	103
Apêndice B – Equipamentos para Caracterização de Filmes e processos de Deposição CVD	106
B1 – Microscópio Óptico	106
B2 – FIB (<i>Focused Ion Beam</i>)	107
B3 – Elipsômetro	109
B4 – Perfilômetro	110
B5 – Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)	111
B6 – Chemical Vapor Deposition (CVD)	111

1 Introdução

1.1 Considerações Gerais

Desde o descobrimento do transistor nos Laboratórios Bell, em 1947, e da fabricação dos primeiros circuitos integrados, CI's, pelo desenvolvimento do processo planar, ocorreu uma constante diminuição dos dispositivos e um aumento de sua densidade nos circuitos, fabricados predominantemente em substratos de silício. Os circuitos evoluíram da baixa escala de integração (SSI - *Small Scale Integration*), passando pela média escala de integração (MSI - *Medium Scale Integration*), alta escala de integração (LSI - *Large Scale Integration*), muito alta escala de integração (VLSI - *Very Large Scale Integration*), chegando à ultra-alta escala de integração (ULSI — *Ultra Large Scale Integration*)[1,2,3].

Nos circuitos atuais predominam os dispositivos MOS (*Metal – Oxide - Semiconductor*), e os dispositivos MOS em configuração complementar, CMOS (*Complementary - Metal - Oxide –Semiconductor*), sobretudo em aplicações digitais [3,34,38]. As dimensões dos dispositivos passaram de micrômetros para nanômetros, o que exigiu um grande desenvolvimento das etapas de processos de fabricação. Em adição surgiram os sistemas micro-eleto-mecânicos, MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*), e nano-eleto-mecânicos NEMS (*Nano Electro Mechanical Systems*), que também são desenvolvidos em substrato de silício. A microfabricação vem se otimizando gradativamente, com redução de custos, maior velocidade de processamento dos circuitos, redução do consumo de potência e minimização dos dispositivos, com maior confiabilidade [4,5].

Normalmente a fabricação acontece seguindo um determinado ciclo repetitivo de processos, apresentados na Fig. 1.1: crescimento ou deposição de filmes sobre um substrato, fotolitografia e corrosão ou remoção seletiva de camadas [6,7,8].

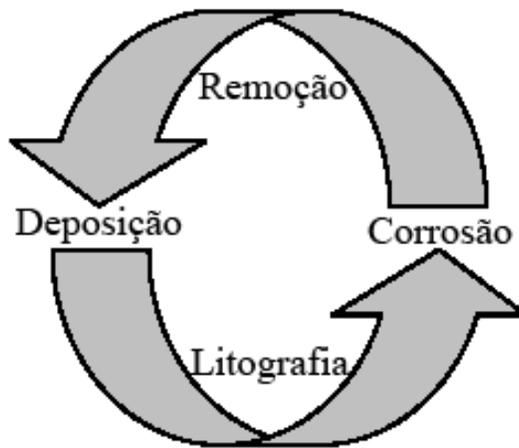


Figura 1.1 – Etapas de Fabricação.

Uma etapa muito importante e crítica, a fotolitografia, é a técnica usada para a transferência de estruturas gravadas em uma máscara para um filme. A Fig. 1.2 ilustra as diversas etapas do processo litográfico [9, 10]. O filme encontra-se crescido ou depositado sobre um substrato, uma lâmina de silício no caso deste trabalho.

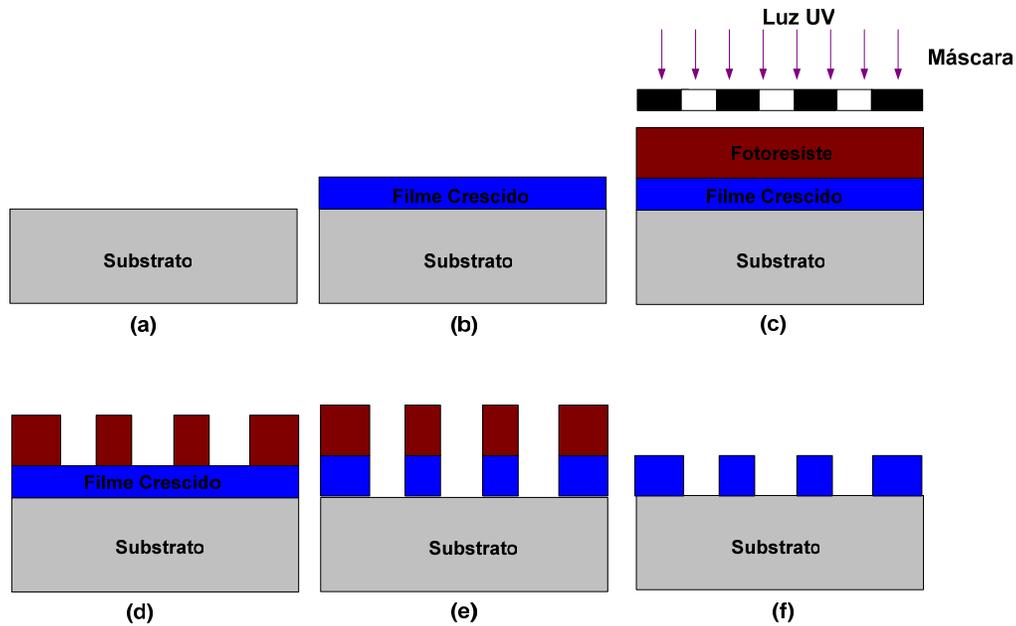


Figura 1.2 – Esquema das etapas do processo de fotolitografia.

O processo de obtenção do filme é precedido por uma limpeza da lâmina de silício monocristalina, mostrada na Fig. 1.3.

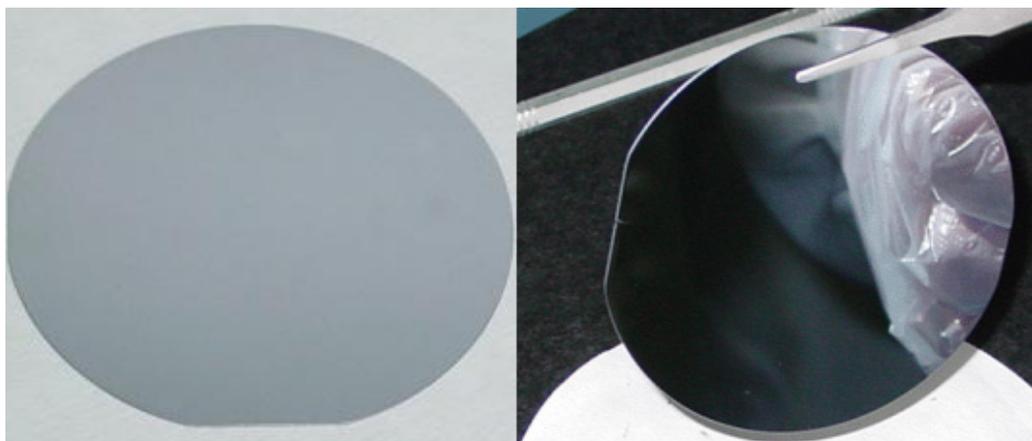


Figura 1.3 – Foto da lâmina de silício monocristalino de costas e frente polida.

Em seguida, o filme, que fará parte da estrutura dos dispositivos, é crescido ou depositado em toda lâmina. Por exemplo, um filme de dióxido de silício, SiO_2 , que pode ser crescido termicamente em um forno de altas temperaturas, entre 600°C e 1200°C , ou um filme de silício policristalino, Si-Poli, ou de nitreto de silício, Si_3N_4 , que

podem ser depositados pelo processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou por *Sputtering*, ou ainda um filme de alumínio, Al, depositado por evaporação.

Na Fig. 1.4 mostra-se um forno para crescimento de SiO₂.



Figura 1.4 – Crescimento térmico de SiO₂ sobre lâmina de Si no forno convencional do CCS.

As figuras 1.2(a) e 1.2(b) representam o substrato e o substrato com um filme, crescido ou depositado, respectivamente.

Na seqüência, como início do processo fotolitográfico, ocorre a transferência das estruturas gravadas na máscara para um filme fotosensível, denominado fotorresiste, FR. A deposição do fotorresiste é feita pelo processo de centrifugação em um centrifugador ou *spinner*. Em seguida o filme é exposto à luz ultravioleta, UV, através da máscara, usualmente constituída de um filme de cromo sobre um substrato de quartzo, transparente ao UV. Portanto parte do FR fica exposto à radiação UV e parte fica protegida pela máscara. A exposição é feita em uma fotoalinhadora. *Spinner*, fotoalinhadora e máscara são mostrados na Fig. 1.5 [31].

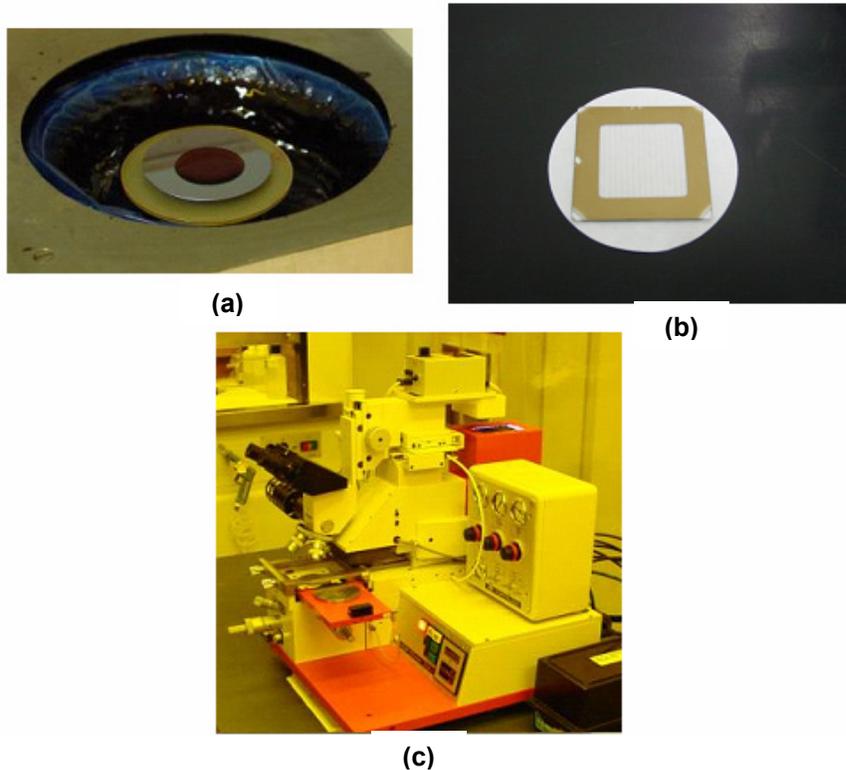


Figura 1.5 - Etapas de transferência de estruturas da máscara para o filme no CCS
(a) *Spinner* com deposição de fotorresiste sobre a lâmina
(b) Formato da máscara de cromo a ser alinhada na fotoalinhadora
(c) Fotoalinhadora.

O UV altera as propriedades de dissolução do FR em solventes específicos. Dependendo do tipo de fotorresiste, positivo ou negativo, o solvente remove a parte exposta à radiação UV ou a parte não exposta, respectivamente, processo denominado de revelação.

A figura 1.2(d) representa a estrutura após a revelação do fotorresiste mediante a imersão da lâmina toda no solvente, uma solução aquosa denominada MIF (*Metal Ion Free*) ou outros reveladores como, por exemplo, o AZ 400K, que reage com a parte do resiste sensibilizado pelo UV, removendo-o. O MIF é usado quando se deseja uma baixa contaminação com potássio. A Fig. 1.6 mostra a revelação do fotorresiste.



Figura 1.6 - Foto da etapa de remoção do fotoresiste para proteção do filme crescido.

A Fig. 1.7 mostra linhas de fotorresiste protegendo o óxido de silício situado abaixo.

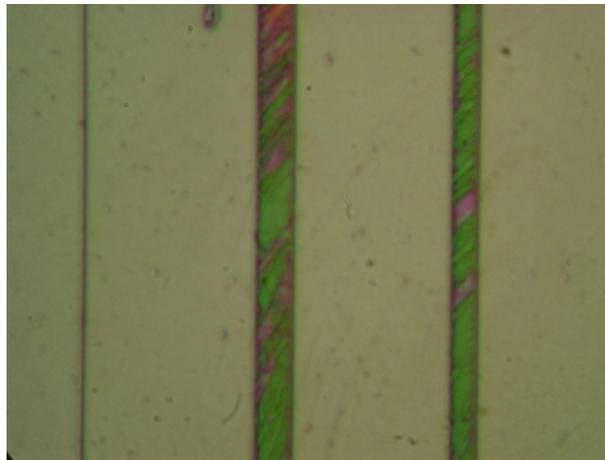


Figura 1.7 - Linhas com proteção de fotorresiste para corrosão do filme crescido.

Na etapa de corrosão do filme, mostrada na figura 1.2(e), a máscara de resiste protege o filme da corrosão e somente o filme exposto ao agente corrosivo é removido. A corrosão pode ser úmida, na qual se usa soluções líquidas, ou seca, na qual se utiliza um plasma de um gás adequado. Após o processo de corrosão o fotorresiste é removido por um processo úmido ou seco, como mostrado na figura 1.2(f).

A Fig. 1.8 mostra um exemplo de um resultado final de um processo fotolitográfico. Linhas de um filme óxido de silício após a corrosão, sem fotoresiste, replicando a estrutura presente na máscara [9, 12].

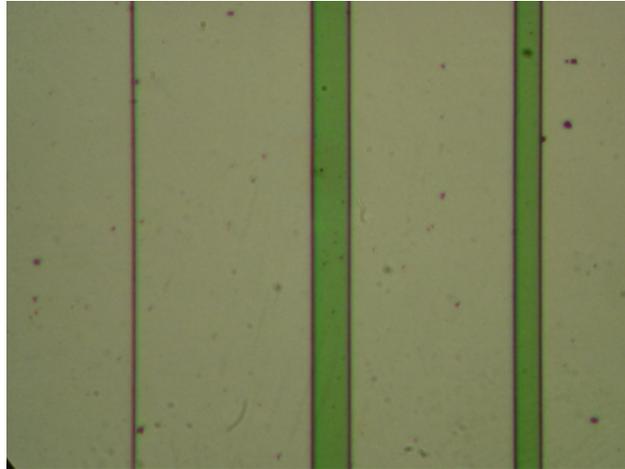


Figura 1.8 - Amostra corroída sem proteção de fotorresiste nas linhas.

Quando as estruturas são nanométricas, utilizam-se outras técnicas. Uma delas é a escrita direta por feixe de elétrons (e-beam). Neste processo as estruturas são diretamente desenhadas pelo feixe incidindo sobre um resiste específico, sensível à elétrons. Este processo, pela menor difração do feixe de elétrons, permite uma maior resolução que a obtida pelo sistema óptico de exposição por UV. É normalmente utilizado na confecção das máscaras de cromo.

1.2 Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho é a caracterização e otimizar um reator RIE (*Reactive Ion Etching*) industrial, com plasma de baixa densidade de compostos de flúor e cloro da marca *Applied Materials* e modelo PE8300A. O desenvolvimento de processos de corrosão utilizando as misturas gasosas de Ar/SF₆ para a obtenção de taxas elevadas de corrosão, misturas de Ar/SF₆/Cl₂ para a obtenção de perfis de paredes verticais e afinamento de estruturas e a análise da rugosidade da superfície após a corrosão de estruturas sub-micrométricas com as misturas de Ar/SF₆ e Ar/SF₆/Cl₂. Estudar a corrosão de filmes de silício, dióxido de silício e silício policristalino usados nas etapas de microfabricação de dispositivos MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) e MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*) e estabelecer um processo de corrosão seletiva, anisotrópica, taxa de corrosão e repetibilidade.

2 Processo de Corrosão

O processo de corrosão ou remoção de filmes que não são protegidos pela máscara é fundamental na fabricação dos dispositivos microeletrônicos. Esses filmes podem ser diversos como, por exemplo, fotorresiste, óxido de silício, silício poli, nitreto de alumínio, níquel e alumínio.

As etapas de corrosão podem representar até 28% das etapas totais de um processo de fabricação de dispositivos e circuitos, podendo ser tanto do tipo seco como úmido. Na Fig. 2.1 apresenta-se um gráfico das porcentagens das diversas etapas de um processo típico de fabricação. [13,14].

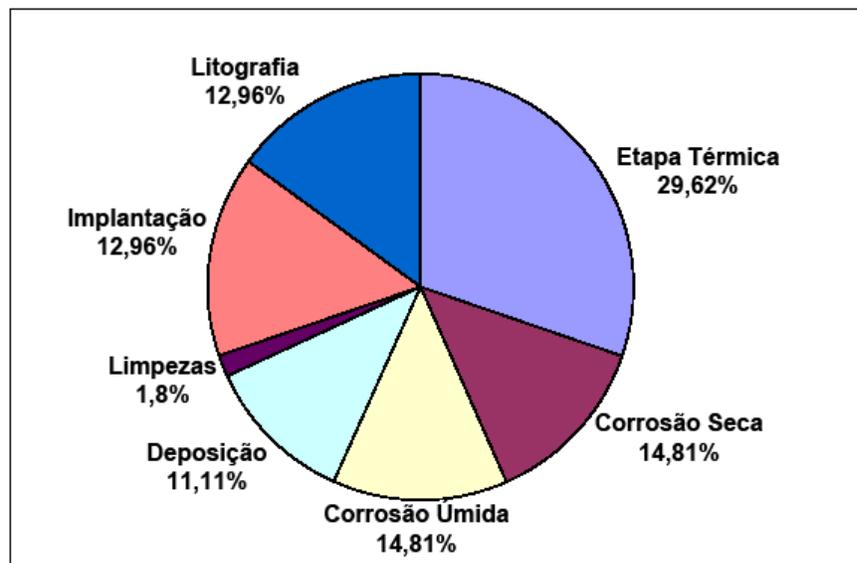


Figura 2.1 – Gráfico de percentual das etapas de um processo típico de fabricação [8,13].

Um processo de corrosão, dependendo do perfil resultante, é definido como: isotrópico, parcialmente anisotrópico e anisotrópico, como mostra a Fig. 2.2.

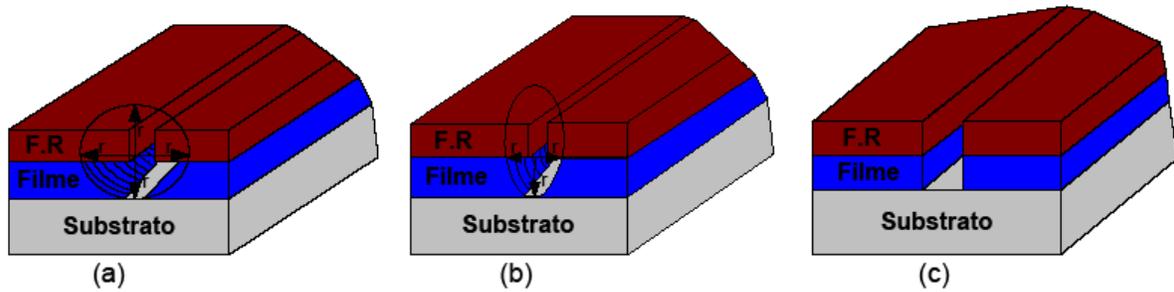


Figura 2.2 – Perfis de processos de corrosão.
 (a) Isotrópico
 (b) Parcialmente anisotrópico
 (c) Anisotrópico

Ilustrado na Fig. 2.2(a), o perfil isotrópico é caracterizado por uma corrosão tanto na direção vertical como na lateral, ou horizontal, com uma mesma taxa. Pode ser descrito por um círculo de raio r , indicando corrosão igual em todas as direções. Portanto ocorre uma corrosão debaixo da máscara, denominada *undercutting* [10,13]. Este tipo de corrosão decorre de processos químicos, como acontece em uma corrosão úmida. A Fig 2.3(a) mostra a corrosão vertical e lateral de um filme tendo uma máscara de fotorresiste como proteção. Quando as dimensões laterais dos dispositivos são da mesma ordem de grandeza das dimensões verticais, uma corrosão isotrópica pode provocar um colapso da estrutura como ilustrado na Fig 2.3(b) [10].

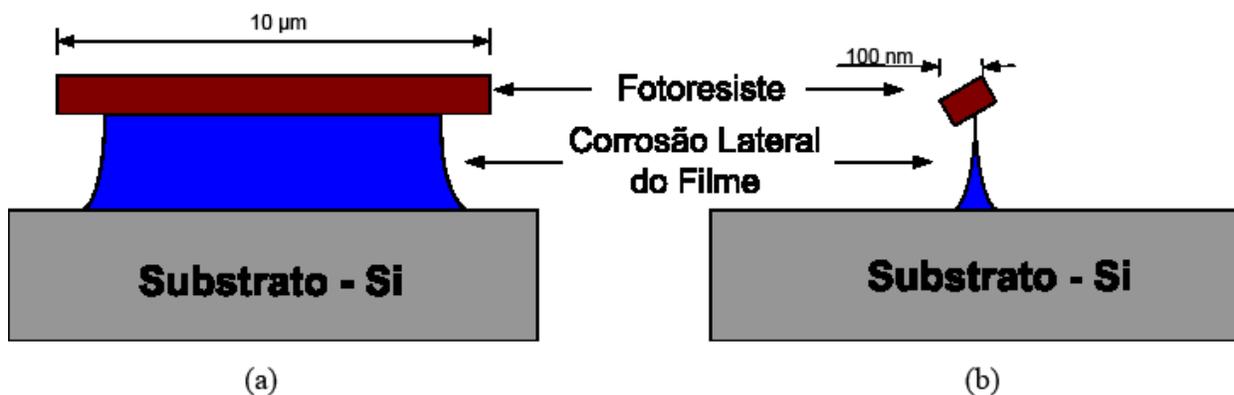


Figura 2.3 – Corrosão isotrópica mostrando *undercutting* [16].

Já um perfil parcialmente anisotrópico, mostrado na Fig. 2.2(b) é caracterizado por uma taxa de corrosão vertical maior que a lateral, que pode ser descrito por uma elipse. Este tipo de corrosão é característico de uma corrosão seca ou por plasma, envolvendo tanto reações químicas entre as espécies envolvidas como processos físicos de remoção de material por bombardeio de íons.

Normalmente, o perfil desejável em uma corrosão é o de paredes verticais, mostrado na Fig. 2.2(c), característico de uma corrosão anisotrópica, na qual a taxa de corrosão vertical é maior e na lateral não existe. Este tipo de corrosão é o ideal, envolve processos físicos e ocorre em processos secos, com plasmas, onde íons com alta energia bombardeiam a superfície do material, removendo-o verticalmente.

Além do perfil resultante, um processo de corrosão deve ser caracterizado quanto aos parâmetros como: repetibilidade, uniformidade e taxa de corrosão, que serão abordados em detalhes no capítulo 3. Em processos secos, estes parâmetros dependem das condições experimentais como pressão e fluxos de gases, e potência fornecida ao plasma.[15,16]

2.1 Corrosão Úmida

A corrosão úmida, que é realizada com agentes reativos na forma líquida, foi o primeiro processo de corrosão utilizado na fabricação de dispositivos e circuitos, permanecendo único até a década 70. Até então os dispositivos não possuíam dimensões sub-micrométricas, não existindo, portanto, razões para se preocupar com uma corrosão isotrópica, característica da corrosão úmida [10].

A corrosão úmida possui algumas vantagens como: pode ser bastante seletiva e pode apresentar altas taxas de corrosão. Entretanto, normalmente utiliza produtos tóxicos e perigosos, de difícil descarte e manipulação humana. Sua pior desvantagem é de ser isotrópica, podendo comprometer o desempenho ou até mesmo danificar o dispositivo ou circuito a ser manufaturado [15,16]. Um perfil típico, resultante de uma corrosão úmida, é mostrado na Fig. 2.4.

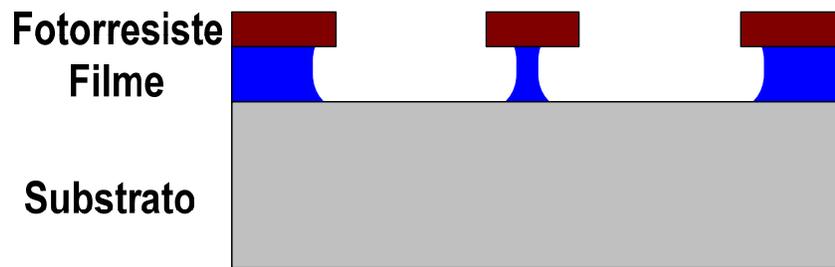


Figura 2.4 – Características de uma corrosão úmida

No processo de corrosão, o substrato com o filme é imerso na solução reagente, para que o filme não protegido pela máscara seja removido.

Os reagentes empregados na corrosão úmida dos materiais utilizados neste trabalho, SiO_2 , Si-poli e fotorresiste, são mostrados na Tabela 2.4 e descritos na seqüência.

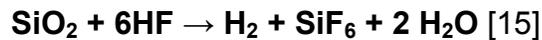
Tabela 2.4 – Reagentes utilizados para corrosão úmida.

Matérias	Soluções Corrosivas
SiO_2	BHF (<i>Buffered Hydrofluoric Acid</i>)
Si-Poly	NH_4F H_2O HNO_3
Fotorresiste	(Acetona)

2.1.1 BHF

A solução BHF, *Buffered Hydrofluoric Acid*, é usada para corroer dióxido de silício e nitreto de silício. Em geral é mais comum para a corrosão de SiO_2 em temperatura ambiente, apresentando uma alta seletividade para o silício e o fotorresiste; as taxas de corrosão do silício e do fotorresiste são muito menores que a taxa de corrosão do SiO_2 . O processo também é chamado de BOE, *Buffered Oxide Etch*.

O reagente da solução é o HF, ácido fluorídrico. A corrosão do SiO₂ obedece à seguinte reação química:



Portanto, com o tempo, ocorre um consumo de HF pela reação, diminuindo a taxa de corrosão. Para manter a taxa de corrosão constante, agentes renovadores como, por exemplo, fluoreto de amônia, NH₄F, são adicionados à solução. O NH₄F, chamado de agente tampão, renova o HF da solução, mantendo a taxa de corrosão constante, e também melhora a seletividade para o fotorresiste [15]. Por isto o nome *Buffered* ou solução tamponada.

O BOE corrói o óxido de silício com uma taxa de aproximadamente 100nm/min [3].

2.1.2 NH₄F + HNO₃ + H₂O

O Silício policristalino é corroído com uma solução de fluoreto de amônia, NH₄F, água e amônia HNO₃. A amônia oxida a superfície do silício e o óxido é removido na seqüência. O NH₄F atua como tampão.

2.1.3 Acetona (CH₃)₂CO

O objetivo nesta etapa é remover a máscara de fotorresiste que foi utilizada durante o processo de corrosão. A remoção do filme é feita utilizando um solvente apropriado como acetona (CH₃)₂CO. A dificuldade na remoção da máscara de fotorresiste está diretamente ligada ao processo à que ela foi submetida e às etapas anteriores de fotolitografia [32].

2.2 Corrosão Seca

Com o avanço da tecnologia dos CI's, com dimensões dos dispositivos cada vez menores, tornaram-se críticas as etapas de fotolitografia e corrosão, deixando o processo úmido inadequado. Para a corrosão de estruturas menores que $1\mu\text{m}$ desenvolveu-se a corrosão seca.

Na corrosão seca são usados um ou mais gases, na forma de plasma, para a remoção do filme exposto. A corrosão por plasma se destaca por permitir tanto um ataque isotrópico como anisotrópico, ou parcialmente anisotrópico, apresentar razoável seletividade em relação ao processo úmido, além de ter a vantagem de evitar o manuseio de produtos químicos muitas vezes prejudiciais à saúde. O processo é controlado pelo ajuste de parâmetros como a composição, pressão e fluxo dos gases, temperatura da amostra, potência de operação, densidade do plasma, número de amostras e tempo de corrosão. Na Fig. 2.5 mostra-se uma corrosão totalmente anisotrópica já que as paredes são verticais.

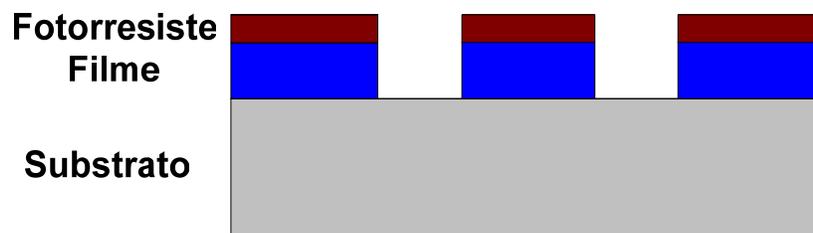


Figura 2.5 – Perfil anisotrópico de uma corrosão seca.

Um processo de corrosão seca está baseado tanto em mecanismos físicos como químicos para a remoção de material. O mecanismo de corrosão químico pode ser descrito por seis etapas, como mostra a Fig. 2.6 [10].

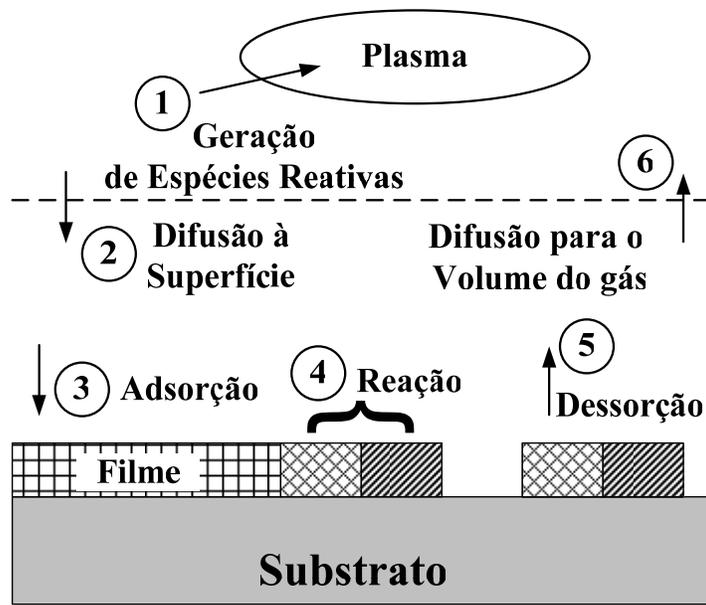


Figura 2.6 – Mecanismo do processo de corrosão seca.

- (1) As espécies reativas são geradas no plasma.
- (2) As espécies geradas difundem na direção da superfície do material que está sendo corroído.
- (3) As espécies são adsorvidas na superfície.
- (4) Acontece uma reação química, formando um produto volátil.
- (5) O produto volátil é desorvido da superfície.
- (6) As espécies desorvidas se difundem no volume e são retiradas pelo fluxo de gás.

As etapas (1), (2) e (6), ocorrem na fase gasosa enquanto as etapas (3), (4) e (5) ocorrem na superfície do material que está sendo corroído. As espécies formadas na etapa (1) difundem até a superfície onde reagem com o filme, formando um produto volátil. O produto volátil é desorvido da superfície, difunde na fase gasosa e finalmente é removido do sistema [10].

No mecanismo físico de corrosão, a remoção do material ocorre pelo bombardeamento da superfície por íons acelerados e direcionados por campo elétrico, que retiram partículas por transferência de momento.

Dependendo do mecanismo predominante, são considerados três tipos de processos de corrosão seca. Como mostra a Fig. 2.7, o mecanismo de corrosão em cada tipo de processo pode ter uma base física, que ocorre por exemplo nos processos de *sputtering* ou *ion milling*, uma base química, que ocorre no processo de

corrosão química por plasma, ou uma combinação das duas, que ocorre nos processos de corrosão iônica reativa ou RIE (*Reactive Ion Etching*) [17,18].

A pressão é um parâmetro importante no controle do mecanismo da corrosão devido à sua relação direta com a energia dos íons que atingem a superfície.

Nos processos em que existe um mecanismo de corrosão predominantemente físico, tipicamente em pressões menores que 100 mTorr, as espécies iônicas incidentes são direcionadas e atingem uma alta energia ao serem acelerados pelos campos elétricos presentes, devido ao grande livre caminho médio ou distância percorrida pela partícula entre choques, promovendo uma corrosão fortemente direcional. Devido à direcionalidade causada pelo campo elétrico, os íons atingem a superfície da amostra quase que perpendicularmente, permitindo que o material do filme seja removido de maneira altamente anisotrópica. São produzidos perfis mais verticais de corrosão. Porém, um mecanismo puramente físico de corrosão é também pouco seletivo, corroendo tanto o filme como a máscara usada para protegê-lo seletivamente, e os materiais subjacentes ao filme. Outro problema que ocorre durante a corrosão física é a redeposição das espécies removidas. Como consequência, os processos de corrosão que usam basicamente mecanismos físicos não têm uma grande aplicação na fabricação de dispositivos [18].

Por outro lado, nos processos que utilizam basicamente mecanismos químicos de corrosão, com pressões típicas muito maiores que 100 mTorr, não existe praticamente nenhuma contribuição de bombardeamento iônico. Podem apresentar seletividades muito elevadas em relação à máscara e às camadas sob o filme que está sendo corroído. Porém, os processos puramente químicos são tipicamente isotrópicos. Embora algumas aplicações na fabricação de dispositivos utilizem este tipo de processo, ocorre o problema de *undercutting* associado à corrosão isotrópica.

Processos de corrosão baseados em uma combinação de mecanismos físicos e químicos, com pressões típicas da ordem de 100 mTorr, oferecem uma corrosão anisotrópica ou parcialmente anisotrópica, controlada pela energia dos íons incidentes. A corrosão ocorre pela reação química das espécies neutras reativas, ou

radicais, assistida pelas espécies iônicas incidentes, aceleradas por um campo elétrico, ou pela passivação e corrosão concomitante das superfícies. Entende-se como passivação a formação de um filme protetor sobre as superfícies, por reação química de espécies neutras, que inibe sua corrosão; a corrosão do filme formado se dá pelo bombardeamento das espécies iônicas incidentes. Como a incidência iônica é predominantemente vertical, o filme inibidor evita a corrosão lateral, resultando em uma corrosão anisotrópica. Em ambos os casos, dependendo das espécies envolvidas, a corrosão pode ser seletiva.

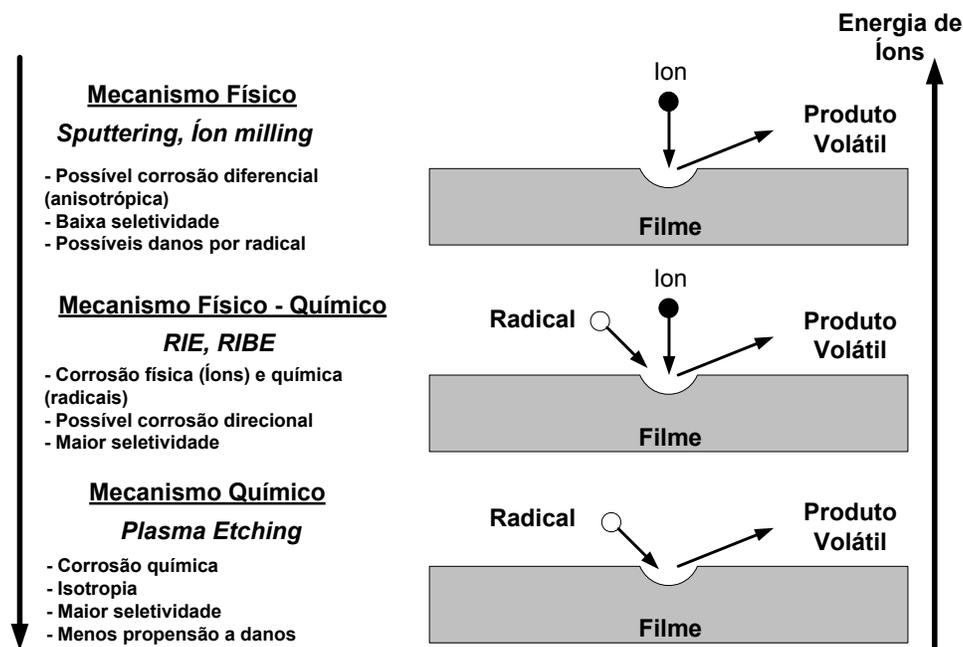


Figura 2.7 – Mecanismos de corrosão seca.

Ao se colocar uma amostra em contato com um plasma, as espécies energéticas interagem com a superfície. Se os produtos da interação forem voláteis, ocorrerá remoção do material da superfície, ou seja, uma corrosão seca.

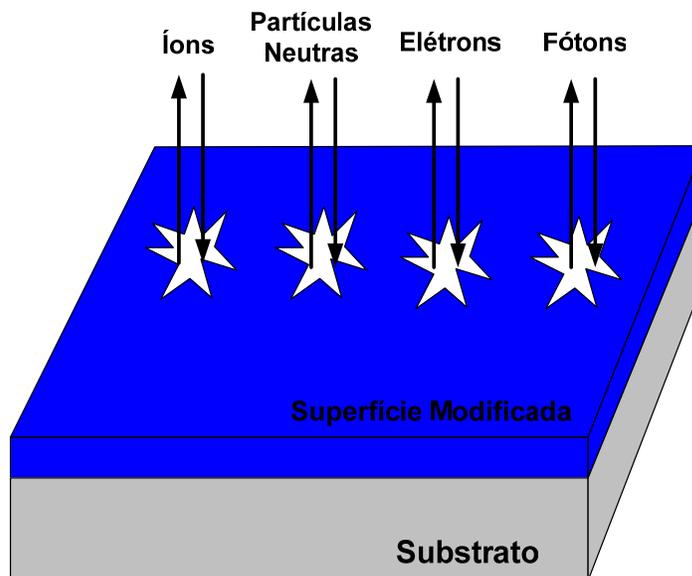


Figura 2.8 – Fluxo de partículas incidentes e de saída em uma superfície em contato com um plasma em baixa pressão.

Íons, elétrons, moléculas, radicais e fótons interagem com a superfície conforme ilustrado na Fig. 2.8 [19, 20]. No processo a amostra fica com um potencial negativo em relação ao plasma, criando um campo que acelera os íons positivos do plasma em sua direção. Os íons transferem energia à superfície da amostra, podendo reagir quimicamente com dessorção de produtos voláteis ou não, ou ainda remover fisicamente o filme, processo denominado de erosão catódica ou *sputtering*. O efeito da corrosão por bombardeio físico é governado pelo campo elétrico formado e pelos íons que participam do processo, variáveis que são controláveis pela pressão, potência e fluxo dos gases.

A corrosão química depende da natureza das espécies ou radicais do plasma que alcançam a superfície do filme. O comportamento dos reagentes é governado não somente pela energia e pela densidade, mas também pelo tempo de residência na superfície e do número de colisões que induzem uma reação.

Uma corrosão requer a formação de produtos voláteis que devem se afastar da superfície e serem expulsos da câmara. A volatilidade dos produtos dependerá dos reagentes, pressão e temperatura do ambiente de processo. Em muitos plasmas também são formados resíduos que, ao se depositarem na superfície da amostra,

podem causar a interrupção do processo de corrosão. Por outro lado, a formação de resíduos sobre a superfície das paredes verticais pode melhorar a anisotropia do processo, como ocorre na passivação, mostrada na Fig. 2.9 [20].

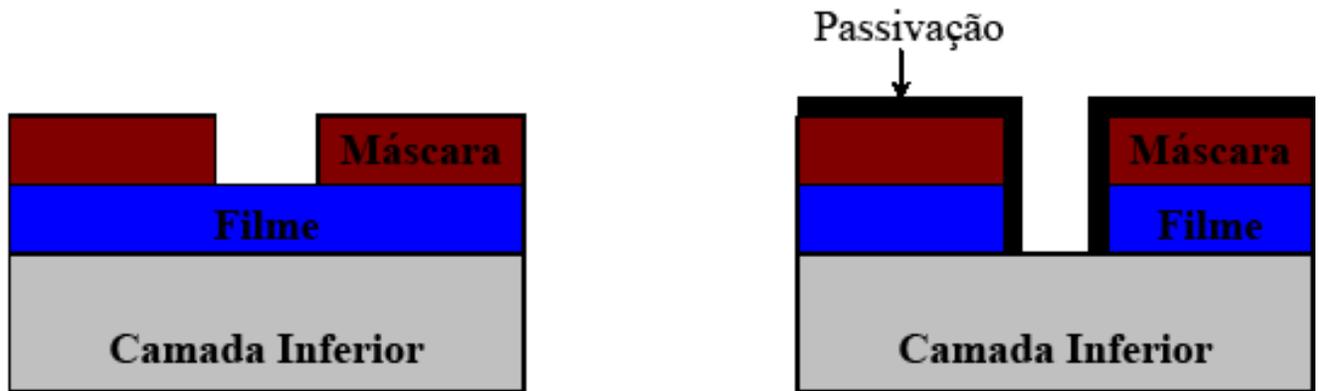


Figura 2.9 – Processo de corrosão por plasma, com formação de camadas de passivação sobre as superfícies horizontal e vertical.

A passivação se dá pela formação de um filme protetor sobre a parede lateral da estrutura corroída, o qual inibe a corrosão lateral. Por exemplo, adicionando-se oxigênio a um plasma de cloro, um filme protetor pode crescer sobre a parede lateral da estrutura, que não está exposta ao bombardeio iônico, enquanto que o seu crescimento é impedido na base da estrutura pelo bombardeio iônico. A corrosão continua, então, somente na base da estrutura, resultando na formação de paredes verticais [21].

O bloqueio da parede lateral pode ser alcançado na ausência de oxigênio, utilizando gases contendo carbono, que polimeriza formando um filme protetor. A taxa de corrosão de espécies contendo carbono é fortemente enriquecida pelo bombardeamento energético dos íons. O bombardeio iônico sobre a base da superfície inibe a formação do filme de polímero, e a corrosão vertical ocorre, enquanto que a corrosão lateral é interrompida [21, 23]. Para estes processos, é necessário um controle afinado entre os processos de deposição e corrosão [22].

Na corrosão do silício, a passivação das paredes é principalmente utilizada em plasmas que tem o flúor como fonte para corrosão que, devido à sua alta reatividade com o silício, tem característica altamente isotrópica. Por isto, gases contendo carbono são misturados ao flúor para a passivação das paredes.

Em plasmas que contém o SF_6 como fonte de flúor pode-se utilizar carbono como fonte de passivação, e CHF_3 como fonte de carbono, o hidrogênio produzido pela dissociação de CHF_3 reduz a superfície de silício exposta para plasma de flúor e inicia a polimerização de radicais de CF_3 [24].

Embora com a passivação se consiga controlar satisfatoriamente o perfil da corrosão, é necessário um passo adicional, no final do processo, para remover o filme depositado na parede lateral, antes de processamentos futuros [23].

Não é possível prever com precisão o que acontece realmente em um processo de corrosão por plasma. Em geral os processos de plasma necessitam ser caracterizados não somente para cada processo, mas para cada tipo de reator.

2.2.1 Plasma

Existem três estados na natureza: sólido, líquido e gasoso. Em adição, devido às suas propriedades singulares, o plasma é considerado como um quarto estado da matéria. É um meio condutor, eletricamente quase neutro como um todo.

É constituído de fótons, elétrons, átomos e moléculas, ou ambos, ionizados parcialmente ou totalmente com cargas negativas e positivas, e radicais. Plasmas podem ocorrer em sólidos e líquidos mas estão predominantemente relacionados aos gases. É característica a sua auto-interação, a interação com campos elétricos e magnéticos, e com o ambiente [15].

O comportamento das partículas de um gás é descrito pela teoria cinética dos gases, a qual afirma que nenhuma força atua entre as partículas neutras e que, desprezando-se a força gravitacional, as partículas viajam em linha reta, com certas velocidades. O movimento das partículas é controlado pelas suas colisões entre si e com as paredes do local que as contém. Assumindo que as partículas são esferas rígidas de raio r e de densidade n , pode-se definir a seção transversal de colisão σ e a distância média percorrida pelas partículas entre choques, ou caminho livre médio λ , como:

$$\sigma = \pi r^2 \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (2)$$

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

$$\nu = \frac{v}{\lambda} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{1}{\nu n} = \frac{\lambda}{v} \quad (4)$$

sendo a velocidade média das partículas para uma determinada temperatura T dada por:

$$v = \left(\frac{KT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

com M , massa da partícula, e k a constante de Boltzmann.

Se a temperatura do gás é constante, o caminho livre médio é inversamente proporcional à pressão do sistema:

$$\lambda = \frac{ct}{p} \quad (6)$$

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

No plasma, o movimento das partículas neutras e carregadas pode causar uma concentração local de cargas elétricas positivas e negativas. Estas concentrações de cargas criam um campo coulombiano, ocorrendo uma repulsão entre as partículas carregadas de mesmo sinal. Isto leva à propriedade fundamental de um plasma que é a sua quase-neutralidade; em um volume comensurável, as concentrações de cargas positivas e negativas são aproximadamente iguais. Qualquer diferença ou desequilíbrio nas concentrações das partículas carregadas no volume do plasma, não provocada por um campo externo, tem por efeito a geração de uma força eletrostática restauradora do equilíbrio [25]. No entanto, a quase-neutralidade ocorre tão somente em dimensões macroscópicas. Em escala microscópica, à cada partícula carregada está associado um gradiente de campo elétrico radial a partir de seu centro. A condição de quase-neutralidade é satisfeita se o campo de cada partícula carregada for insignificante externamente aos limites do volume plasma. Para tanto, o potencial criado por cada partícula deve estar blindado, a partir de uma certa distância, pelo potencial do conjunto das partículas circundantes. Portanto, o campo de uma carga é compensado pelas cargas próximas, de sinal oposto, a partir de uma determinada distância, denominada comprimento de Debye. O que difere um plasma de um simples acúmulo de cargas positivas e negativas é uma densidade de partículas tal que, qualquer comprimento que caracteriza o plasma é muito maior que o comprimento de Debye. Sem uma densidade mínima, e portanto sem uma blindagem adequada, o plasma perderia os

elétrons mais rapidamente que os íons, já que aqueles possuem uma mobilidade bem maior que estes e, portanto, também perderia a sua neutralidade. Assim, os componentes do plasma interagem, mostrando sua característica de comportamento coletivo [15,25,26].

2.2.2 Plasma em Aplicações Tecnológicas

Uma característica fundamental de um plasma é a temperatura ou energia de suas partículas constituintes. Na Figura 2.10, mostram-se as faixas de energia ou temperatura dos elétrons em cada estado da matéria, como ocorrem na natureza [9,26,25]. Nos plasmas utilizados em aplicações tecnológicas, ou de processos, a energia dos elétrons situa-se entre 1eV e 5eV. A temperatura, ou energia dos elétrons, de menor massa, é muito maior que a temperatura ou energia das partículas do gás. Portanto o gás não está em equilíbrio termodinâmico com os elétrons e o plasma é denominado frio. Outros parâmetros típicos dos plasmas de processo são:

concentração de elétrons $n_e = 10^8 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

concentração do gás $n_{gás} = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para pressão $p_{gás} = 10 \text{ mTorr}$

pressão do gás $p_{gás} = 1 - 100 \text{ mTorr}$

energia dos íons $T_i = 0,05 - 0,5 \text{ eV}$

energia das partículas neutras $T_{gás} = 0,03 - 0,05 \text{ eV}$

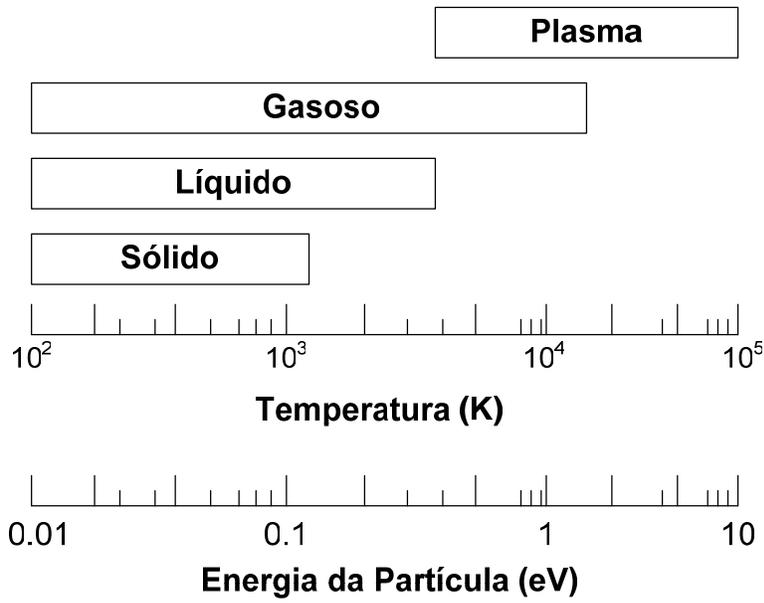


Figura 2.10 – Estados da matéria, temperatura e energia da partícula [14].

Geralmente um plasma é obtido quando uma quantidade de energia muito maior que a energia de ionização é aplicada aos átomos ou moléculas de um gás. Com a ionização de parte das partículas formam-se íons e elétrons, além de radicais, quando o gás for composto, pela quebra das moléculas. Concomitante à ionização ocorre o processo de recombinação dos elétrons com os íons, formando átomos ou moléculas neutras, com emissão de fótons.

Embora os plasmas tecnológicos sejam normalmente produzidos por descargas denominadas descargas elétricas luminosas em gases, também podem ser obtidos quando uma energia suficiente é fornecida a um líquido ou a um sólido, causando sua vaporização e ionização. Ainda podem ocorrer em processos como chamas, combustões e reações químicas explosivas. Este estudo focará os plasmas produzidos por descargas elétricas luminosas em gases.

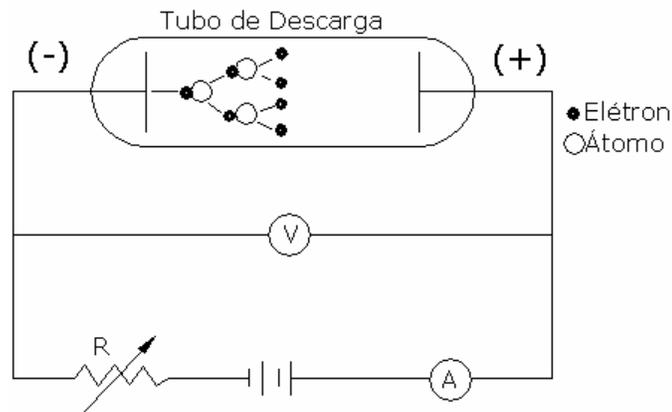


Figura 2.11 – Configuração de uma descarga DC.

Denomina-se descarga elétrica em gases o processo de passagem de uma corrente elétrica por um meio gasoso. Na Figura 2.11 apresenta-se um sistema para descarga elétrica DC, composto de uma câmara com gás em baixa pressão e dois eletrodos paralelos, submetidos à uma fonte de tensão constante, com um resistor série limitador de corrente. O tipo de descarga elétrica que ocorre neste sistema depende do gás, da pressão, do espaço intereletródico e da tensão aplicada. A descarga luminosa ocorre quando a tensão aplicada gera um campo elétrico suficiente para acelerar as poucas partículas carregadas presentes no gás, produzidas por incidência de radiação externa, o bastante para provocar a multiplicação de cargas, por ionização, nos choques seqüenciais, ou por fotoionização, num processo de avalanche. Este processo é denominado ruptura dielétrica. A descarga atinge uma condição autônoma-luminosa quando ocorre o equilíbrio entre o processo de geração, e perda de elétrons por recombinação no gás, para a câmara e para os eletrodos. No equilíbrio a tensão aplicada entre os eletrodos fica independente da corrente e ocorre emissão de radiação visível.

Distinguem-se dois tipos de descarga: DC, produzida pela aplicação de tensão contínua entre os eletrodos, e AC, pela aplicação de uma tensão alternada. A descarga luminosa DC é caracterizada pela existência de regiões sucessivas de luminosidade e sombra entre os eletrodos, nas quais se desenvolvem processos distintos de interação entre os componentes do plasma. Quando se aplica um potencial alternado aos eletrodos, os eventos dependem do gás ou mistura gasosa,

da pressão e da frequência. Em frequências menores que 100 Hz a polaridade dos eletrodos varia lentamente. Se a intensidade do campo durante o pico de tensão for suficiente para desencadear o processo de ruptura dielétrica do gás, a mobilidade das partículas permite que se complete a descarga antes da reversão do campo. A descarga semelhante à de campo constante, exceto que os eletrodos se alternam na função de catodo e anodo em cada semiciclo [27].

Em frequências entre 1 MHz e 100 MHz os elétrons livres, com massa relativamente pequena e portanto com alta mobilidade, são capazes de acompanhar as variações do campo elétrico aplicado, e podem ganhar energia considerável, da ordem de dezenas de elétron volts, eV. Os íons, por outro lado, de massa muito maior que a dos elétrons, adquirem bem menos energia do campo elétrico, ou seja, sua energia vem principalmente da energia térmica do ambiente e é da ordem de 0,01 eV. O tempo gasto para os íons se moverem entre os eletrodos torna-se maior que a metade do período do campo elétrico. Em tais frequências, a carga espacial positiva é parcialmente retida entre as duas metades dos ciclos do campo elétrico alternado e facilita o reinício da descarga [15, 27].

A Fig. 2.12 representa um reator com eletrodos de placas paralelas assimétricas, ou seja, de tamanhos diferentes. Uma tensão alternada, de RF, é aplicada ao eletrodo de área menor, inferior, através de um capacitor em série, denominado capacitor de bloqueio. É dito que o plasma é gerado por uma descarga RF de acoplamento capacitivo. Quando em um processo as amostras são colocadas no eletrodo inferior, ligado à fonte de RF, a corrosão é dita de modo RIE. Quando a configuração é invertida, ficando o eletrodo inferior, das amostras, aterrado, fala-se em corrosão por plasma ou *plasma etch*.

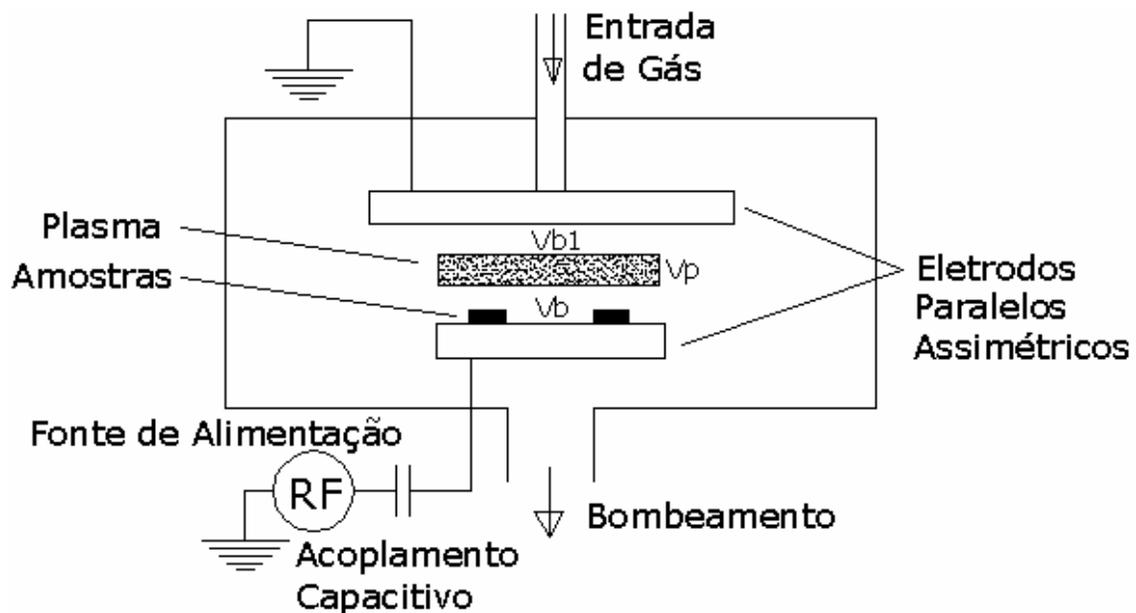


Figura 2.12 – Reator assimétrico RIE.

No modo RIE, após a estabilização da descarga, estabelecem-se entre os eletrodos o potencial de plasma V_p , e as tensões V_b e V_{b_1} entre o plasma e os eletrodos inferior e superior, respectivamente, como mostra a figura 2.12. As regiões entre o plasma e as superfícies, escuras e com baixa densidade de elétrons, são denominadas bainha, e as respectivas tensões V_b e V_{b_1} são chamadas de potencial de bainha.

As bainhas basicamente se formam em torno dos eletrodos ou de qualquer objeto imerso no plasma, e é uma região onde a condição de quase-neutralidade não é satisfeita, ou seja, a quantidade de elétrons e de íons é diferente.

Se um objeto, pode ser o substrato, é colocado no meio do plasma, sem estar conectado a nenhum circuito, será atingido pelas partículas carregadas, elétrons e íons. Devido à maior mobilidade dos elétrons, eles chegarão em maior número inicialmente, carregando o objeto negativamente, que, portanto, passará a atrair íons e repelir elétrons até que o fluxo das duas partículas seja igual; difusão ambipolar. Quando isto acontecer, o objeto terá certo potencial diferente do potencial do plasma.

Conectando-se o objeto a um circuito elétrico, seja aterrando-o ou deixando-o negativo ou positivo, mudarão os fluxos das partículas e, conseqüentemente, o tamanho da bainha. Portanto, a bainha é uma região que se forma ao redor de objetos imersos em plasmas, devido ao seu carregamento, que os deixará com um potencial diferente do potencial do plasma; logo, haverá uma queda de potencial na bainha. O efeito de corrosão no RIE se dá na região da bainha. Como exemplo, podem ser citados os íons de um plasma de hexafluoreto de enxofre, SF_6 , que colidem com o catodo, eletrodo inferior do reator, e com a amostra de interesse como o silício. Na interação os íons arrancam átomos de silício, que se recombinaem com o flúor, formando o gás SiF e derivados que, voláteis, serão drenados pela bomba do reator [15].

A relação entre as tensões e as áreas dos eletrodos, conhecida como teorema de área, é dada por:

$$\frac{Vb}{Vb1} = \left(\frac{A_A}{A_E} \right)^4 \quad (7)$$

Onde:

Vb é a tensão de bainha do eletrodo inferior energizado;

Vb1 é a tensão de bainha do eletrodo superior aterrado;

A_A é a área do eletrodo aterrado; e

A_E é a área do eletrodo energizado.

Pode-se verificar que quanto menor a área do eletrodo energizado, inferior, maior será o seu potencial de bainha [20].

Os potenciais que se desenvolvem nos vários pontos da descarga são formados por uma componente alternada, somada à uma componente contínua no tempo.

A componente contínua é decorrente da grande diferença entre as mobilidades dos elétrons e dos íons. Quando um eletrodo encontra-se no semiciclo positivo da tensão alternada aplicada, uma corrente de elétrons relativamente

elevada flui em sua direção, causando uma depleção de cargas negativas na região do plasma. Por outro lado, quando a polaridade inverte, uma corrente de íons de mobilidade bem menor, flui ao eletrodo. A corrente líquida transitória carrega o capacitor com uma carga negativa; o eletrodo a ele acoplado assume a componente contínua V_b , negativa em relação ao potencial do plasma V_p , como mostra a Fig. 2.13. [10,13].

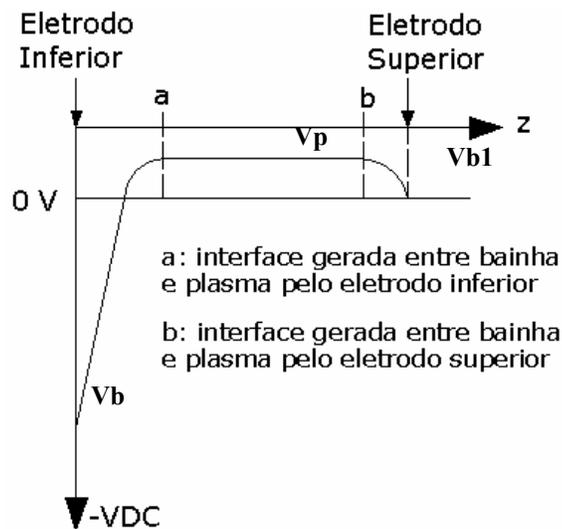


Figura 2.13 – Tensão DC num reator de plasma em modo RIE.

À medida que o capacitor se carrega, a corrente de elétrons diminui e a dos íons aumenta pela ação da força eletrostática exercida pelas cargas acumuladas no capacitor. O carregamento do capacitor cessa quando a corrente líquida de um ciclo completo de tensão se anula.

A componente contínua e positiva V_p do potencial de plasma é gerada pela região de carga espacial, formada pelos íons positivos, lentos, distribuídos no plasma com menor densidade de elétrons.

Como os íons não respondem ao campo de alta frequência, são apenas as tensões contínuas desenvolvidas nas regiões das bainhas que estabelecem o seu comportamento. As tensões determinam tanto a extração dos íons positivos do plasma como a sua energia cinética ao atingir a superfície dos eletrodos. Os

parâmetros que influenciam na magnitude destas tensões são a composição e a pressão do gás, o valor de pico a pico da tensão alternada aplicada e a estrutura da câmara de descarga [10, 13, 16].

2.2.3 Processos no Plasma

O plasma é caracterizado essencialmente pela presença de cargas elétricas que são responsáveis pelas suas propriedades: logo, o conhecimento sobre a produção e perda destas cargas é fundamental. As partículas componentes do plasma são geradas por interações entre os átomos e/ou moléculas do gás.

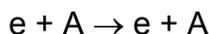
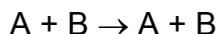
Em uma análise clássica, as probabilidades das colisões entre partículas dependem do seu tamanho. A probabilidade de colisão aumenta quanto maior as partículas, ou mais especificamente, quanto maior a área de sua seção transversal. Para se ter uma idéia das ordens de grandeza envolvidas, o núcleo atômico possui um diâmetro da ordem de 10^{-15} m, enquanto o átomo possui um diâmetro da ordem de 10^{-10} m. Estes números mostram que os elétrons se encontram bastante afastados do núcleo [25,26].

Se o tamanho das partículas determina a probabilidade da colisão, a energia das partículas determina o resultado da colisão [25].

As interações ou colisões são classificadas em elásticas e inelásticas, dependendo de suas características [26].

Nas colisões elásticas há transferência apenas de energia cinética, ou seja, há mudanças apenas nas velocidades das partículas, que, neste caso, podem ser tratadas classicamente como bolas de bilhar. Quando só há troca de energia cinética, não há alteração da energia potencial das partículas.

As interações inelásticas entre átomos ou moléculas A e B, e elétrons e, podem ser representadas pelas expressões [25, 26]:



Sendo

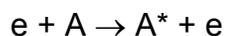
A, B: átomos ou moléculas do gás

e: elétron

Nas colisões inelásticas, além da troca de energia cinética, há também alteração da energia interna do sistema. No caso das descargas elétricas ocorre alteração da energia potencial do átomo ou molécula, o que equivale à uma alteração da configuração eletrônica. Como os níveis de energia de um átomo são quantizados, é necessário um valor mínimo de energia a ser transferido para que um elétron mude de nível ou mesmo seja arrancado do átomo, valor este que depende do elemento químico envolvido e da órbita que ocupa o elétron. Caso a energia transferida seja maior que este mínimo, além da alteração na configuração eletrônica, parte da energia pode ser cedida na forma de energia cinética.

Consideram-se colisões inelásticas de primeira ordem e de segunda ordem. Na de primeira ordem, uma parte ou toda energia cinética de uma partícula é absorvida pela outra na forma de energia potencial, ao passo que nas colisões de segunda ordem, a energia potencial de uma se converte em energia cinética da outra [1, 2]. As principais interações inelásticas são: excitação, ionização, dissociação, recombinação e reação química.

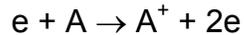
Na excitação, uma molécula ou um átomo A absorve energia e a incorpora em um estado eletrônico excitado, A*:



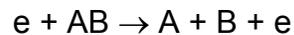
sendo:

A*: um átomo excitado

Na ionização, um elétron colide com uma molécula ou um átomo do gás A, dando forma à uma molécula ou a um átomo positivamente carregado, isto é, um íon positivo:



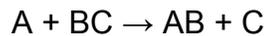
Na dissociação, uma molécula AB pode se separar em fragmentos menores, não ionizados, chamados radicais, ou ionizados:



Os íons podem também se recombinar com os elétrons:



Na reação química, partículas reagem formando novos componentes:



A energia dos elétrons no plasma é bem maior que a energia das partículas pesadas e pode chegar entre 3eV e 5 eV, sendo a energia dos íons entre 0,1 eV e 0,5 eV, e a dos átomos e moléculas entre 0,03 eV e 0,1 eV.

Por causa da grande diferença de massas entre os elétrons e as partículas pesadas, como átomos e moléculas, as colisões elásticas não implicam perdas significativas de energia dos elétrons. Por este fato, elétrons podem perder energia cinética significativa somente em colisões inelásticas.

Devido à energia dos elétrons de um plasma ser da mesma ordem da energia de ligação química das partículas, geralmente entre 5 eV e 10 eV, numa interação as moléculas podem chegar a vários estágios de dissociação, podendo se separar em todos os fragmentos possíveis. Por exemplo, um plasma do metano, CH₄, pode gerar

os fragmentos CH_3 , CH_2 , CH , H e C , denominados radicais, os íons equivalentes, e mais os produtos da reação entre todos eles. Os íons, fragmentos moleculares e as moléculas excitadas, são todos altamente reativos e podem sofrer uma variedade de reações.

Estas reações removem energia, elétrons, íons e radicais do plasma, que devem ser continuamente reabastecidos. A energia se dissipa também em forma de luz, dando aos plasmas a sua característica luminosidade.

Se houver substratos no plasma, estes reagirão com as espécies energéticas. Se os produtos da reação forem voláteis, resultará em uma remoção do material do substrato, isto é, a corrosão seca.

O resultado de um processo de corrosão seca depende do balanço entre a reação química das espécies do plasma com o substrato e o processo físico do bombardeio de íons]. A Fig. 2.14 ilustra alguns dos processos envolvidos neste balanço[23. No centro da figura é mostrado o evento central da corrosão: reação na superfície do material. À esquerda, está a fase da reação, em que os radicais são levados à superfície do filme. À direita esta a fase de remoção, em que os produtos da reação voláteis se afastam da superfície do filme ou dão forma a resíduos. Em torno da figura são mostradas as variáveis controláveis da corrosão seca: reagentes, pressão do gás, potência de RF, fluxo do gás e da geometria da câmara.

Note-se que a maioria das variáveis aparece múltiplas vezes na figura, refletindo seus múltiplos efeitos em várias fases do processo de corrosão.

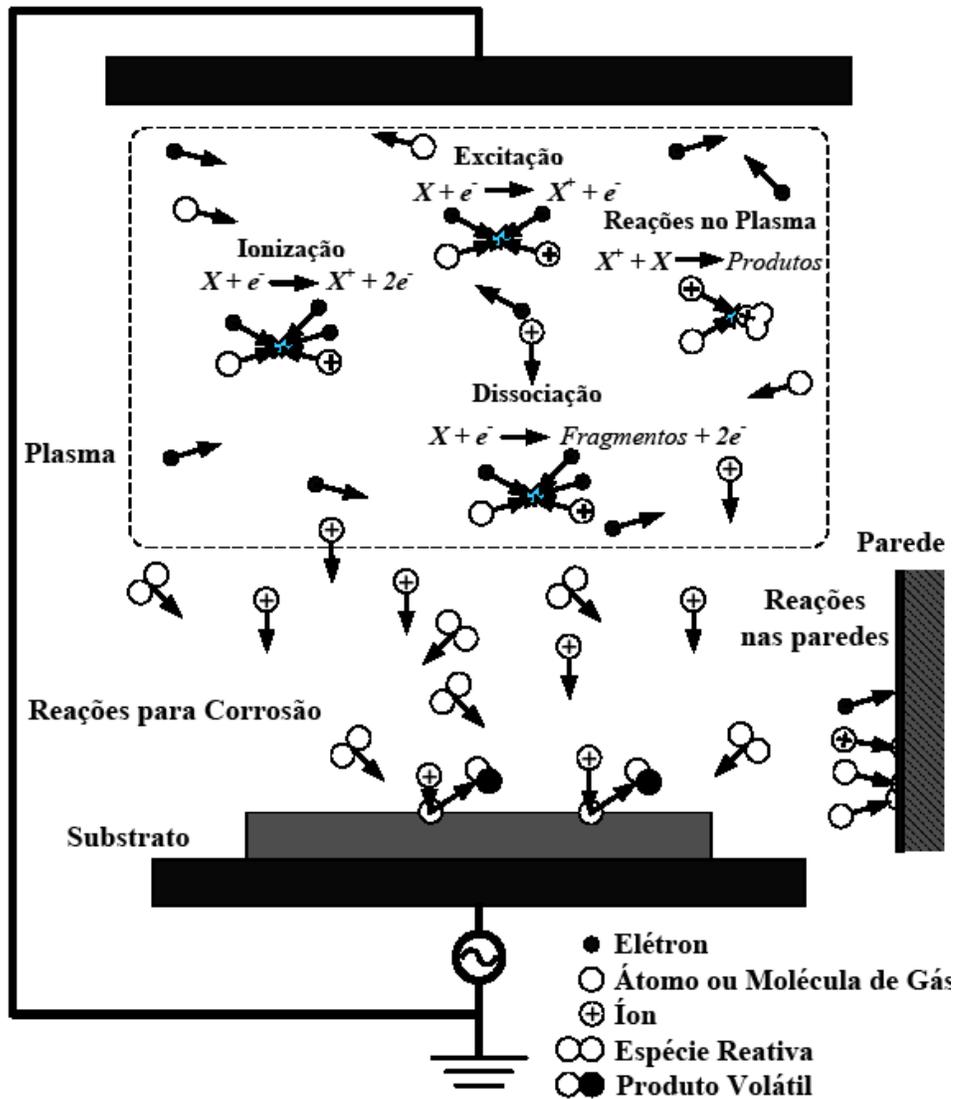


Figura 2.14 – Reações no plasma.

2.3 Parâmetros da Corrosão

Em um processo de corrosão, seja úmida ou seca, os parâmetros de corrosão permitem analisar o comportamento da remoção do filme. Os parâmetros necessários para o estudo de um processo de corrosão são: taxa de corrosão, seletividade, anisotropia, rugosidade, uniformidade e repetibilidade de processo.

2.3.1 Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão T_c mostra a razão entre a profundidade da corrosão h , mostrada na Fig. 2.15, e o tempo t de corrosão:

$$TC = \frac{h}{t} \quad (8)$$

sendo **TC** = Taxa de corrosão em filmes

A profundidade da corrosão pode ser medida, por exemplo, por perfilometria, detalhada no apêndice B4, ou microscopia eletrônica.

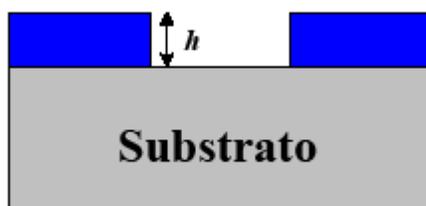


Figura 2.15 – Degrau após a corrosão.

São desejadas taxas de corrosão altas, porém, em alguns casos, é um ideal crítico devido à corrosão lateral; uma corrosão muito profunda pode impossibilitar a obtenção de paredes verticais [14,15].

2.3.2 Seletividade

A seletividade S determina se a corrosão é maior em um determinado filme do que em outro, ou seja, compara a taxa de corrosão de diferentes materiais. O processo de corrosão poderá danificar um filme que não se deseja corroer. Obtem-se uma boa seletividade quando se corroi somente o filme desejado, sem corroer o material usado como máscara ou as camadas abaixo do filme a ser corroído, como, por exemplo, mostra a Fig. 2.16. No caso, o processo de corrosão removeu apenas o material da máscara, mantendo o filme abaixo intacto. Tem-se $TC_1 \gg TC_2$, sendo TC_1 e TC_2 , respectivamente, a taxa de corrosão da máscara e a taxa de corrosão do filme.

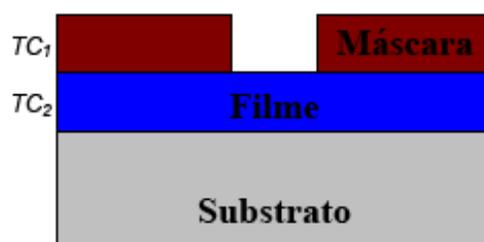


Figura 2.16 – Característica de Seletividade entre máscara e filme.

O processo de corrosão necessita ser contínuo até que o filme seja completamente removido em todas as áreas desejadas. Onde o filme é menos espesso, a camada inferior é atingida antes, ficando exposta ao plasma. O tempo de corrosão adicional, que garante a remoção do filme de todas as regiões é chamado de *overetch* [15]. Neste caso, se a seletividade não for boa, a camada de baixo também será corroída.

A seletividade é expressa por:

$$S = \frac{TC_1}{TC_2} \quad (9)$$

Sendo: S = seletividade entre filmes

- TC_1 taxa de corrosão do material 1
- TC_2 taxa de corrosão do material 2.

Quanto maior a corrosão do material 1 e menor a corrosão do material 2, em um determinado tempo, maior a seletividade. Deve-se encontrar as condições nas quais a taxa de corrosão aumente para o material 1 e diminua para o material 2.

2.3.3 Anisotropia

A anisotropia A tem como função verificar se após um processo de corrosão as paredes possuem um formato vertical bem definido. A anisotropia é expressa por:

$$A=1-\left(\frac{TC_L}{TC_V}\right) \quad (10)$$

- Sendo: A fator de anisotropia,
- TC_L taxa de corrosão lateral do filme (por baixo da máscara)
 - TC_V taxa de corrosão vertical do filme.

Um processo é perfeitamente anisotrópico, isto é, com parede lateral vertical, quando $A=1$ e portanto com $TC_L=0$. Isto ocorre quando se tem somente o mecanismo físico de corrosão. Quando a relação TC_L/TC_V é diferente de zero, o material do filme é corroído lateralmente, por baixo do material usado como máscara, e este efeito é denominado de *undercut* [14]. A fig 2.18 mostra perfil com e sem *undercut*.

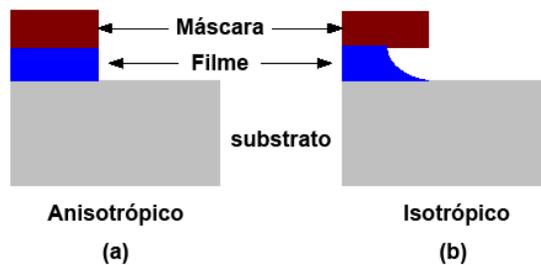


Figura 2.18 – Perfil de corrosão sem *undercut* (a) anisotrópico, e com *undercut* (b), isotrópico

A fim de se conseguir perfis anisotrópicos, em geral são adicionados gases para impedir a corrosão lateral. A direcionalidade da corrosão é alcançada com potências elevadas e pressões baixas, devido ao aumento da tensão de autopolarização, ou potencial de bacia, Tdc. Isto faz com que se eleve a energia dos íons que bombardeiam a superfície da amostra [14, 15].

2.3.4 Rugosidade

Rugosidade relaciona-se com uma não planicidade, ou quão lisa não é a superfície de uma amostra após uma corrosão. Pode ser causada pelo forte bombardeio iônico da superfície, com remoção não uniforme do material, ou possíveis redeposições de produtos não voláteis, ou até mesmo deposição de metais do material da câmara e dos eletrodos. A deposição transitória de resíduos sobre a superfície da lâmina funciona como mascaramento local da corrosão, ou micromascaramento, causando a rugosidade, como mostra a Fig. 2.19

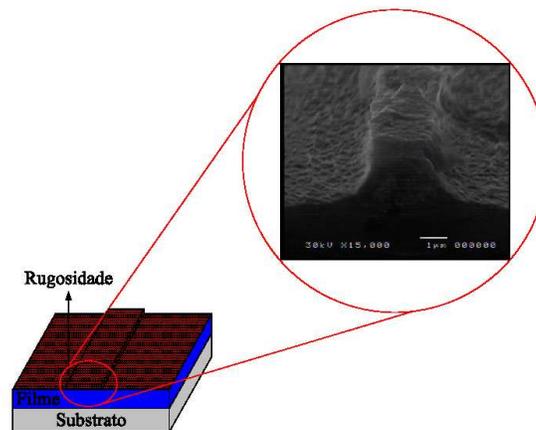


Figura 2.19 – Características de filmes com rugosidade.

A rugosidade é indesejável para a maioria das aplicações.

Gases contendo hidrogênio, que são excelentes promotores de polimerização, capazes de produzir perfis altamente anisotrópicos, podem provocar uma rugosidade muito alta. Uma superfície menos rugosa é obtida com potência baixa e pressão alta, ou seja, processo de corrosão predominantemente químico [19, 15].

2.3.5 Repetibilidade e Uniformidade

Repetibilidade e uniformidade são requisitos básicos para tornar um processo confiável, ou seja, sem alteração, mantendo sempre as mesmas condições do plasma e dos resultados da corrosão. A Fig. 2.20 mostra um processo uniforme de corrosão.

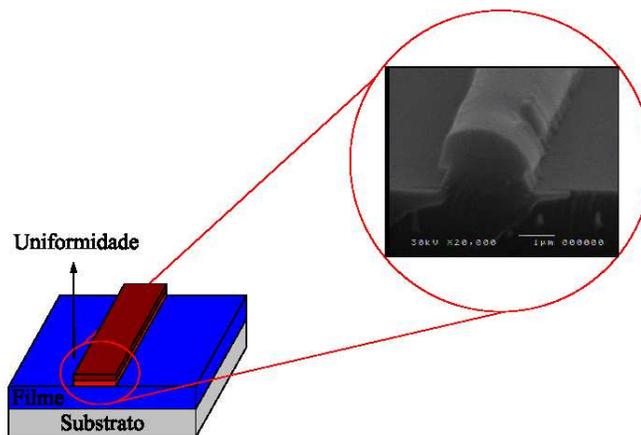


Figura 2.20 – Características de filmes com uniformidade.

Um processo uniforme significa um processo homogêneo ou com resultados iguais em toda a superfície da amostra. Um processo repetitivo significa mesmos resultados em processos seqüenciais.

Os fatores que podem influenciar a uniformidade e a repetibilidade de um processo de corrosão seca são:

- ✓ Exposição da câmara de corrosão ao ambiente da sala. Se a câmara de corrosão é periodicamente exposta ao ambiente da sala onde se encontra, a

repetibilidade pode ser ruim, se a superfície da câmara absorver umidade capaz de afetar o ciclo de corrosão do próximo processo.

- ✓ Distribuição e taxa de fluxo dos gases. O fornecimento de espécies reativas e a remoção dos produtos das reações deve ser constante e uniforme para que a taxa de corrosão seja igual sobre toda a amostra.
- ✓ Efeito de carregamento, *loading effect*. A taxa de reação de corrosão é diretamente proporcional à área da superfície de corrosão exposta; a taxa de corrosão diminui quando se aumenta o número de amostras ou a área à ser corroída. Isto ocorre devido à depleção de espécies reativas durante a corrosão.
- ✓ Detecção do ponto final. Após um ciclo de corrosão ser completado, é necessário terminar a ação da corrosão. Uma detecção incorreta pode resultar em corrosão insuficiente ou demasiada.

Efeitos referentes ao eletrodo. Dependendo da configuração e material dos eletrodos, efeitos de não uniformidade na taxa de corrosão podem ocorrer [14].

3 Procedimentos e Resultados Experimentais

3.1 Filmes Utilizados

Neste trabalho foram utilizados os filmes de dióxido de silício, silício policristalino, fotorresiste, aplicados em substratos de Silício, obtidos pelos processos especificados na Tabela 3.1. Esses filmes são usados na fabricação de dispositivos e microsistemas. Foi estudada sua corrosão e, conforme o tipo de aplicação, é preciso escolher os gases adequados e as condições de processo que proporcionem o melhor compromisso entre taxa de corrosão, seletividade, anisotropia e rugosidade.

Tabela 3.1 – Apresentação dos filmes utilizados.

Filmes Utilizados	Processos/Etapas
Silício	Substrato
SiO ₂	Crescimento térmico
Si-policristalino	Deposição
Fotorresiste	Litografia

3.1.1 Substrato de Silício

O silício é o segundo elemento mais abundante na natureza, servindo de matéria prima para a fabricação de CI's e outros micro dispositivos.

Todos os filmes utilizados neste trabalho foram depositados ou crescidos em lâminas de silício.

As orientações mais usuais das lâminas de silício são: (100), (110) ou (111). Podem ser do tipo n e tipo p, dopadas com fósforo (P) ou com boro (B), respectivamente [28]. As lâminas principais são mostradas na Fig. 3.1.

Neste trabalho foram utilizadas lâminas (100), tipo n.

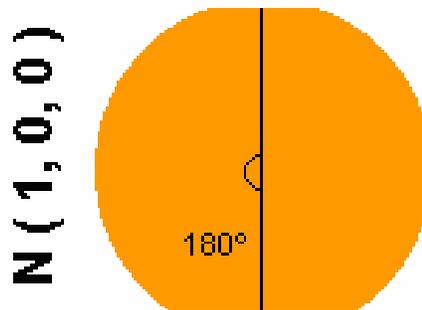
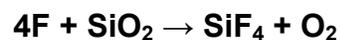


Figura 3.1 – Tipos e orientações das lâminas de Silício.

3.1.2 Dióxido de Silício

O dióxido de silício, SiO₂ tem as seguintes características principais: é amorfo, é um excelente isolante, e, por fim, apresenta uma interface Si/SiO₂ com ótimas características físicas e elétricas.

A química baseada em flúor é frequentemente usada na corrosão de silício e seus derivados, como o óxido de silício, por causa da alta volatilidade do produto de reação, SiF₄. A corrosão de SiO₂ por radicais livres de flúor obedece à seguinte reação:



Ao se corroer o óxido, também o silício é corroído. Gases contendo carbono, como o CHF_3 , podem ser utilizados para provocar uma polimerização sobre o Si, e, por conseguinte, aumentar a seletividade da corrosão do óxido para o Si [29]. No entanto, deve-se tomar cuidado com a concentração dos gases promotores de polimerização, pois a corrosão pode cessar devido à formação de uma camada espessa de polímero. Sendo assim, normalmente é imprescindível a adição de oxigênio na mistura gasosa, que, ao reagir com o carbono reduz a formação de polímero[13,15].

3.1.3 Silício Policristalino

O silício policristalino, Si-poli, é um material importante na microfabricação, especialmente porque pode substituir os metais, geralmente alumínio, das portas dos transistores. Pode sofrer processos posteriores de alta temperatura, apresenta uma interface estável com o SiO_2 e com o Si, permite processo de auto-alinhamento de fonte e dreno, apresenta alta uniformidade de corrosão com alto grau de anisotropia e excelente controle de largura de linha. Permite ainda etapas posteriores de implantação iônica de fonte e dreno e do próprio Si-poli, e fabricação de estruturas multicamadas. Sua resistividade depende da sua concentração de dopantes [30,31].

O Si-poli normalmente é corroído utilizando plasmas de compostos de flúor e cloro. Plasmas baseados em flúor apresentam um controle difícil da anisotropia devido à sua alta reatividade com o Si. Processos baseados em cloro, utilizando Cl_2 , HCl ou SiCl_4 [31], são preferidos para obter perfis anisotrópicos, porém a taxa de

corrosão é muito baixa. Também, a volatilidade dos subprodutos é menor para o Cl em relação ao F.

Para se conseguir um perfil anisotrópico, gases promotores de polimerização como H_2 ou CHF_3 são frequentemente empregados em processos baseados em flúor que utilizam gases como SF_6 , CF_4 , ou CF_4/O_2 . Mas este procedimento diminui a taxa de corrosão do SiO_2 em relação ao Si, devido à formação de polímero sobre este, o que não é aconselhável quando alta seletividade é requerida em relação ao SiO_2 . Os processos híbridos, que se utilizam de dois ou mais processos de corrosão, são uma alternativa com boa possibilidade de conseguir um perfil altamente anisotrópico, com boa seletividade para o óxido; outra solução é trabalhar com gases a base flúor, como SF_6 , acrescentando uma pequena porcentagem de gases contendo cloro como Cl_2 [10,15].

3.1.4 Fotorresiste

Os fotorresistes foram desenvolvidos primeiramente para a fabricação de dispositivos semicondutores discretos, sendo posteriormente utilizados na fabricação de circuitos integrados, de pequenas peças metálicas e de microssistemas.

Os fotorresistes são classificados em positivos e negativos. O fotorresiste positivo é inicialmente um polímero insolúvel na solução utilizada como revelador. Quando exposto à luz U.V se degrada, ficando solúvel na solução reveladora. Por outro lado, o negativo é de início solúvel na solução utilizada como revelador, e durante a exposição se polimeriza, tornando-se insolúvel. Os mecanismos de fotopolimerização e de degradação do polímero dependem do tipo de fotorresiste utilizado [32].

O fotorresiste positivo é dominante nas aplicações em VLSI, pela maior resistência à corrosão seca, melhor estabilidade térmica e maiores resoluções.

Apresenta uma resolução melhor devido à não permeabilidade da solução reveladora em regiões não expostas à luz. No negativo, a solução é permeável às duas regiões, expostas e não expostas à luz UV, causando aumento e distorção das estruturas.

Após a transferência da estrutura geométrica da máscara para o fotorresiste, pela radiação U.V e posterior revelação, é feita a corrosão por plasma do filme exposto.

Foram utilizados, para as corrosões com plasma, os fotorresistes AZ5214 e AZ3312. O fotorresiste AZ1518 foi utilizado em corrosões úmidas. No capítulo 4 se encontram maiores detalhes sobre as resinas mencionadas.

3.2 Descrição Geral dos Processos Realizados

Neste item são descritas as etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho. Na figura 3.2 apresenta-se um diagrama geral de blocos, mostrando a seqüência de etapas seguidas na preparação e caracterização das amostras. As etapas são descritas detalhadamente no próximo item.

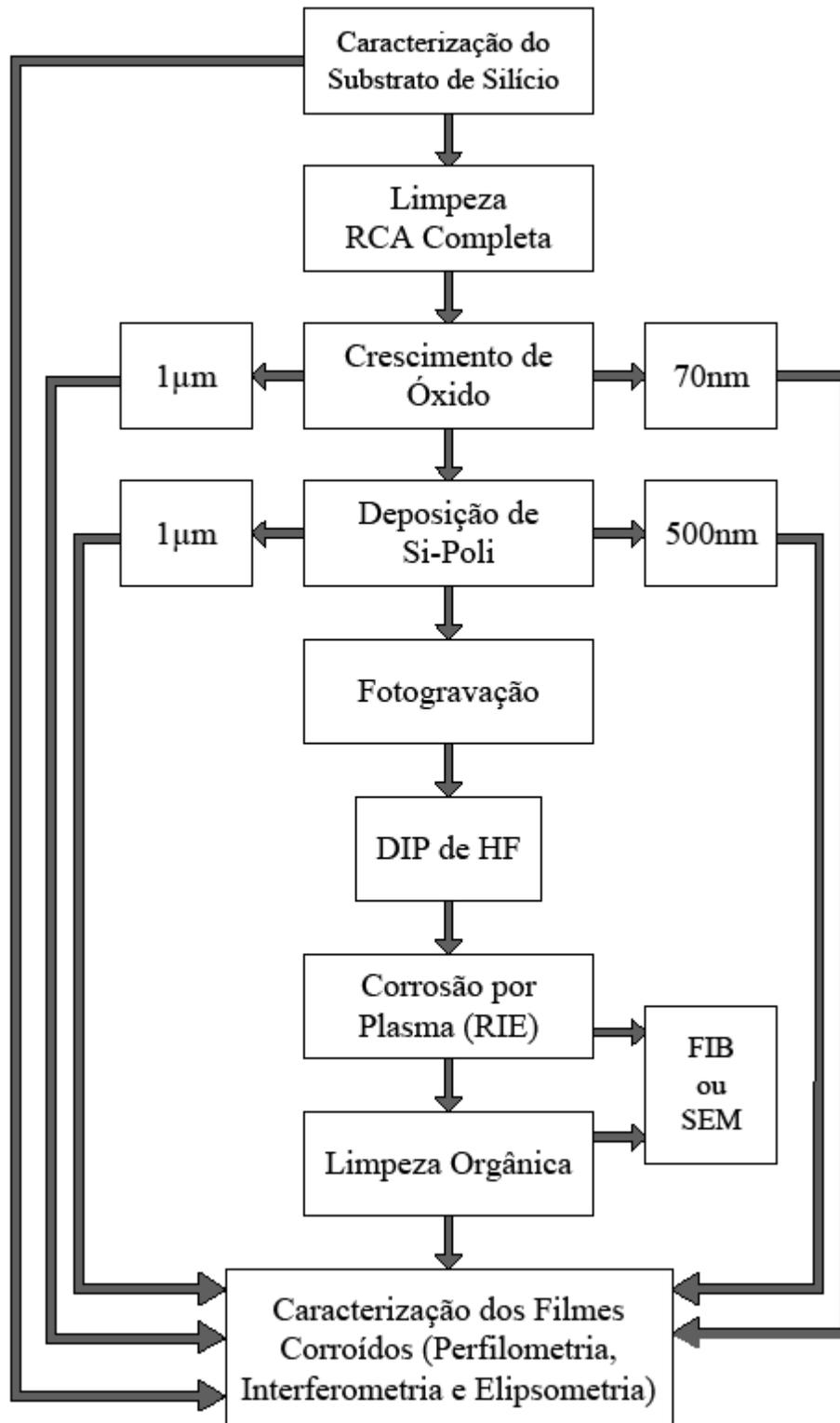


Figura 3.2 - Fluxograma das etapas experimentais.

As etapas experimentais obedeceram, em geral, à sequência:

- 1 – Caracterização do substrato de silício
- 2 – Limpeza RCA;
- 3 – Crescimento do Óxido;
- 4 – Deposição de Si-Poli;
- 5 – Fotogravação do filme;
- 6 – *Dip* de HF;
- 7 – Corrosão por plasma;
- 8 – Limpeza orgânica;
- 9 – Caracterização dos filmes corroídos.

Após a caracterização dos substratos, as lâminas foram submetidas à uma limpeza denominada RCA. Sobre as lâminas limpas foram crescidos filmes espessos ou finos, por oxidação térmica, seguidos de uma deposição de silício policristalino de espessuras distintas. Após o crescimento do óxido e a deposição do filme foram feitas a fotogravação das amostras com os diferentes fotorresistes AZ5214, AZ1518 e AZ3312, usando uma mesma máscara de linhas com larguras diferentes em todos os casos. Prosseguindo, após uma imersão em HF, *Dip* de HF, para eliminar o óxido nativo que normalmente se forma sobre o silício policristalino, é efetuada a corrosão por plasma.

As amostras foram analisadas, após uma limpeza orgânica, pelas técnicas; perfilometria, para se medir as espessuras dos filmes; interferometria e elipsometria para medida do índice de refração e confirmação das espessuras dos filmes; microscopia SEM e FIB para análise dos perfis das paredes e medida da taxa de corrosão.

A corrosão efetuada nas amostras de Si-poli teve como objetivo duas aplicações: uma para tecnologia MEMS, com o requerimento de anisotropia, e outra de afinamento de eletrodo de transistor MOS, com requerimento de corrosão lateral com perfil vertical, e alta seletividade para o óxido. Foram utilizados os gases SF₆, Ar, e Cl₂, em diferentes condições de processos.

A Figura. 3.2 mostra um resumo das etapas aplicadas à fabricação da amostra, desde o substrato, Figura 3.2(a). Na figura 3.2(b) tem-se o crescimento de óxido de silício e a deposição de silício policristalino. Na figura 3.2(c) tem-se a etapa de deposição e exposição do resiste e a figura 3.2(d) mostra a etapa de revelação para formação das linhas. A figura 3.2(e) mostra a corrosão do Si-poli e por fim a Figura 3.2(f) apresenta a amostra já corroída com o fotorresiste removido.

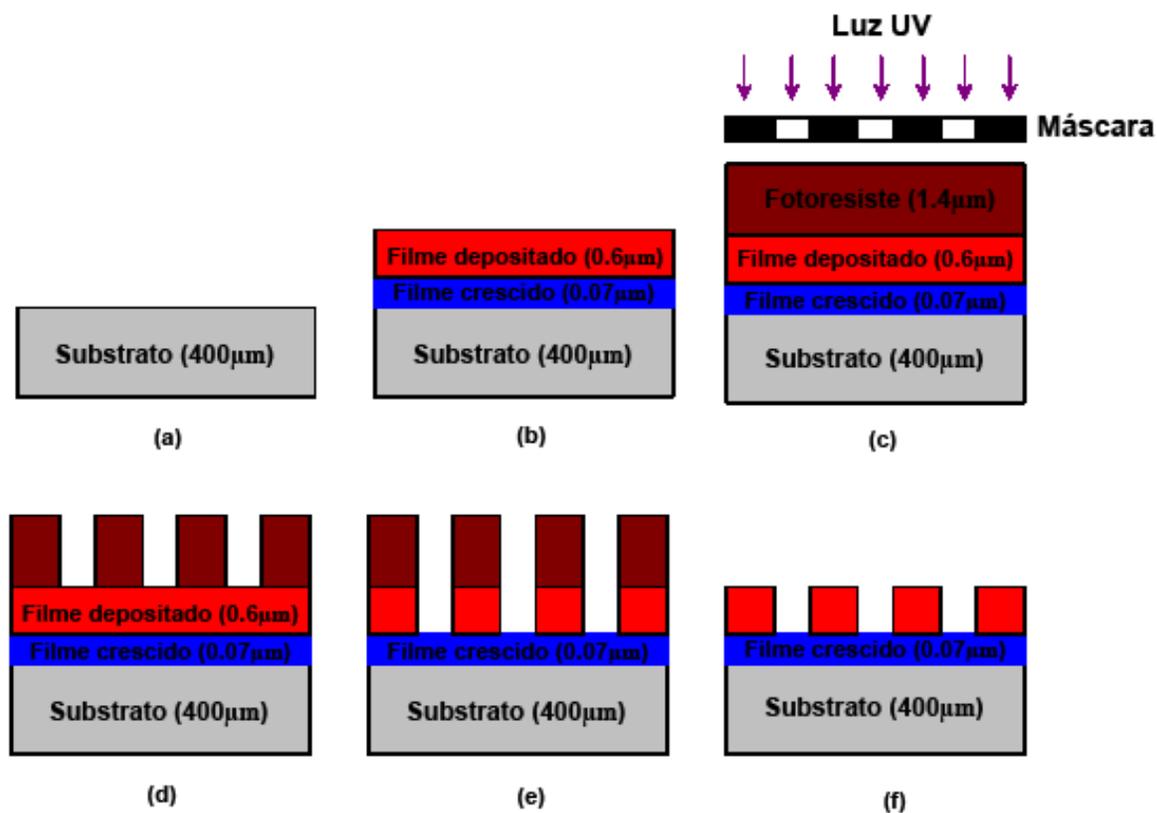


Figura 3.2 – Etapas da fabricação das amostras.

3.3 Detalhamento das Etapas

3.3.1 Etapa 1 - Caracterização do Substrato

Foram utilizadas lâminas de silício, como a mostrada na Figura 3.3, de três polegadas de diâmetro, do tipo n, com orientação (100) e espessura de aproximadamente 400 μm , todas com resistividade de 10 $\Omega\cdot\text{cm}^3$. Estes dados são fornecidos pelo fabricante.

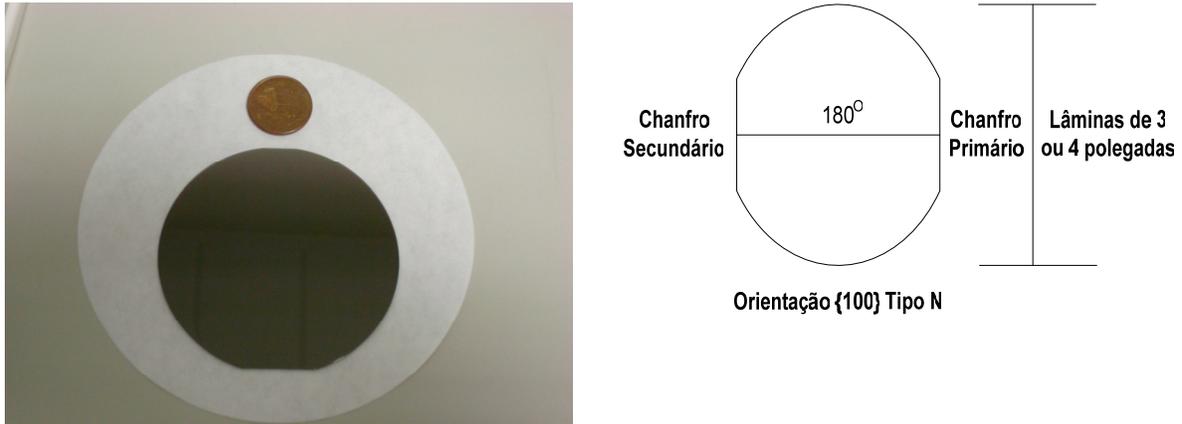


Figura 3.3 –Lâmina de silício.

3.3.2 Etapa 2 - Limpeza RCA

O processo de limpeza da lâmina de Si é parte fundamental na micro-fabricação. Tal processo consiste em retirar a maior quantidade possível de impurezas contidas na superfície das lâminas. Isso é necessário para que, quando for realizado o processo de oxidação para a formação do filme de óxido, obtenha-se uma interface Si/SiO₂ com o menor número possível de defeitos.

Efetua-se o processo de limpeza denominada de limpeza padrão RCA, que leva um tempo aproximado de 40 minutos para ser executado, seguindo a seqüência mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Limpeza RCA.

Etapas	Soluções	Temperatura	Tempo
1	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ (4:1) solução "piranha"	80 °C	10 minutos
2	HF/H ₂ O (1:10)	Ambiente	10 minutos
3	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1:1:5)	80 °C	10 minutos
4	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1:1:5)	80 °C	10 minutos

O processo compreende as seguintes etapas:

I – Imersão em H₂SO₄/H₂O₂ (4:1) em 80 °C por 10 minutos (solução "piranha")

A solução, denominada "piranha", é preparada com ácido sulfúrico, H₂SO₄, concentrado, e água oxigenada, H₂O₂, 30%, na proporção de 4:1, respectivamente. Ela remove impurezas de natureza orgânica. A lâmina de silício é mergulhada nesta solução por dez minutos e depois lavada em água deionizada, DI, corrente, durante aproximadamente três minutos, antes de ser deixada em repouso em água DI por mais três minutos, para que se remova todo o resíduo restante de ácido. Durante este tratamento o H₂O₂ tem a função de oxidar a superfície da lâmina. As impurezas da superfície são incorporadas ao óxido formado. O H₂SO₄, por sua vez, tem a função de dissolver este óxido.

II – Imersão em HF/H₂O (1:10) em temperatura ambiente por trinta segundos

Nesta etapa utiliza-se uma solução de ácido fluorídrico, HF, e água DI, na proporção de 1:10, respectivamente. Esta solução tem como função retirar qualquer tipo de óxido presente na lâmina. Para tanto, a lâmina é colocada nesta solução por trinta segundos, depois lavada em água DI corrente por três minutos e, em seguida, deixada em repouso em água DI por mais três minutos.

III – Imersão em $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) em 80 °C por dez minutos

Esta etapa utiliza uma solução de hidróxido de amônia, NH_4OH , concentrada, água oxigenada 30%, e água DI, na proporção de 1:1:5, respectivamente. O hidróxido de amônia aumenta a rugosidade da lâmina. Os processos recentes de limpeza RCA vem utilizando uma proporção de 0,25 desta substância. A água oxigenada causa a oxidação do silício, promovendo assim a eliminação de possíveis compostos orgânicos e também de alguns metais adsorvidos. A utilização específica de NH_4OH neste processo se deve à sua capacidade de reagir com metais e também formar sais solúveis quando em reação com substâncias orgânicas, na maioria ácidos graxos. A lâmina é mergulhada nesta solução por aproximadamente dez minutos, para em seguida ser lavada em água DI corrente durante três minutos, e depois deixada em repouso, também em água DI, por mais 3 minutos. Neste processo de limpeza também ocorre a formação de uma camada fina de óxido.

IV – Imersão em $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) em 80 °C por dez minutos

Nesta etapa, a solução utilizada consiste de ácido clorídrico, HCl , concentrado, água oxigenada 30%, e água DI, na proporção 1:1:5, respectivamente. Esta solução tem como função remover qualquer tipo de metal ainda remanescente na lâmina, e também de neutralizar possíveis cargas negativas como íons hidroxila, OH^- , provenientes de adsorção em etapas anteriores. A presença da água oxigenada nesta solução, da mesma forma que nas etapas anteriores, causa a formação de uma pequena camada de óxido que é parcialmente removido pelo HCl .

3.2.3 Etapa 3 - Crescimento de Óxido

Foram crescidos dois tipos de óxidos; úmido e seco.

A oxidação úmida foi utilizada no crescimento de um óxido espesso, de 1 μm de espessura. Este óxido serviu para estudar a seletividade entre o Si-poli e o SiO_2 no processo de corrosão. A oxidação seca foi utilizada no crescimento de um óxido fino, de 70 nm de espessura.

Ambas as oxidações são térmicas, realizadas em forno térmico convencional, a 1000°C.

A Tabela 3.3 mostra as etapas utilizadas nas oxidação úmida.

Tabela 3.3 – Etapas do crescimento de óxido espesso (1 μm).

Étapas	Fluxo	Gás	Temperatura	Tempo
1	1	N_2	1000 °C	5 minutos
2	1	O_2	1000 °C	5 minutos
3	1	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1000 °C	300 minutos
4	1	O_2	1000 °C	5 minutos
5	1	N_2	1000 °C	20 minutos

As etapas do processo de oxidação úmida foram:

1. Sob um fluxo de 1 l/min de nitrogênio deve-se empurrar vagarosamente a barqueta de quartzo com as lâminas, posicionadas verticalmente, para o centro do forno, evitando um choque térmico; o processo demora 5 min.
2. Em seguida mantém-se um fluxo de 1 l/min de Oxigênio, durante 5 min.
3. Depois a oxidação continua no mesmo ambiente de O_2 , com a adição de vapor d'água obtido através de gotejamento em um ebulidor, na razão de 60 gotas por minuto, durante 300 min.
4. Desliga-se o vapor e mantém-se um fluxo de 1 l/min de oxigênio, por 5 min.

- Por fim é feito um recozimento em N_2 , com fluxo de 1 l/min, por 30 min, para densificação do filme crescido, quando o oxigênio insaturado é consumido. Após, faz-se uma retirada lenta da barqueta de quartzo.

A Tabela 3.4 mostra as etapas utilizadas nas oxidação seca.

Tabela 3.4 – Etapas do crescimento de óxido fino (70 nm).

Etapas	Fluxo	Gás	Temperatura	Tempo
1	1	N_2	1000 °C	5 minutos
2	1	O_2	1000 °C	5 minutos
3	1	$O_2+1\%$ TCE	1000 °C	30 minutos
4	1	O_2	1000 °C	5 minutos
5	1	N_2	1000 °C	20 minutos

O crescimento do óxido fino foi realizado em um ambiente de tricloroetileno, C_2HCl_3 , e oxigênio.

As etapas do processo de oxidação seca foram:

- Sob um fluxo de 1 l/min de nitrogênio deve-se empurrar vagarosamente a barqueta de quartzo, com as lâminas posicionadas verticalmente, para o centro do forno, evitando um choque térmico; o processo demora 5min.
- Em seguida mantém-se um fluxo de 1 l/min de Oxigênio, durante 5 min.
- Depois a oxidação se processa em um ambiente de O_2 com 1% de tricloroetileno, TCE. A função do tricloroetileno é introduzir cloro no óxido para imobilizar cargas móveis presentes tais como sódio e potássio.
- Mantém-se um fluxo de 1 l/min de oxigênio, durante 5 min, sem TCE.
- Por fim é feito o recozimento em N_2 , com fluxo de 1 l/min, por 30 min, e a retirada lenta da barqueta de quartzo.

Nestas condições, foi obtido um filme de aproximadamente 70 nm de espessura, com índice de refração 1,46, medidos em um elipsômetro.

Nas Figuras. 3.4(a) e 3.4(b) mostram-se lâminas oxidadas, com 1 μm e 70 nm, respectivamente, cada qual com sua coloração específica.

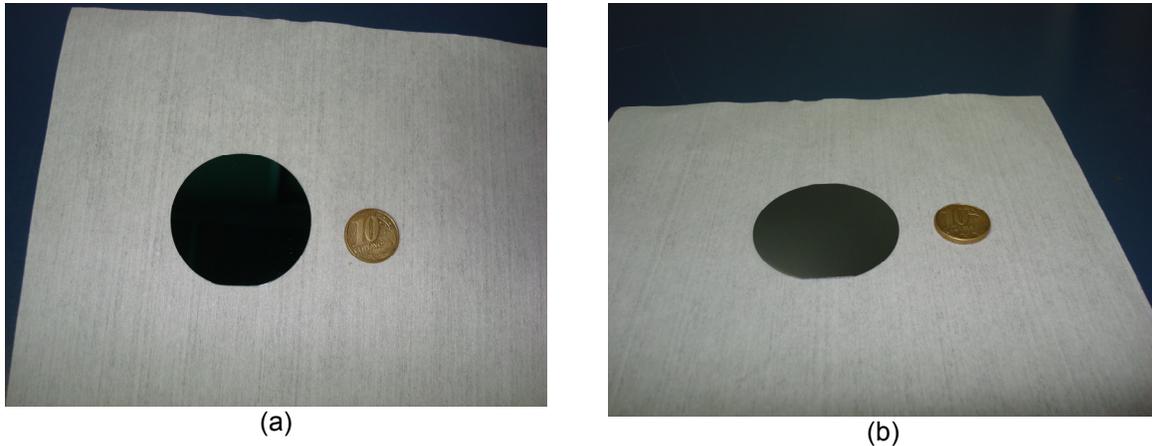


Figura 3.4 – Amostras de dióxido de silício com espessuras de a) de 1 μm e b) de 70 nm.

3.3.4 Etapa 4 – Deposição de Si-poli

A deposição do silício policristalino foi feita sobre os óxidos espesso e fino. Nas amostras com SiO_2 de 1 μm de espessura foi depositado Si-poli de 1 μm e nas amostras com filme de 70 nm foi depositado Si-poli de 500 nm.

A deposição foi feita em dois reatores. Um é vertical, tipo *pancake*, da marca PMC200 *Phoenix Materials Corporation*, projetado para epitaxia e adaptado para LPCVD [13]. Neste reator foram feitas as deposições de 1 μm . O segundo é um reator LPVCD horizontal, marca *CVD Equipament Corporation*, modelo J3910. Neste reator foram feitas as deposições de 70 nm.

Os parâmetros que influenciam no processo de deposição e que determinam as características dos filmes obtidos são: pressão, temperatura, gás de arraste e pressão parcial ou fluxo do gás de processo. A superfície do substrato e a introdução de impurezas no filme também alteram as suas características. Na Tabela 3.5 são apresentados os valores dos parâmetros utilizados nas deposições em ambos os reatores.

Tabela 3.5 – Parâmetros de deposição de Si-poli nos reatores vertical e horizontal.

Vertical		Horizontal	
Mistura	SiH ₄ /H ₂	Mistura	SiH ₄
Fluxo	40/4800 sccm	Fluxo	390 sccm
Pressão	5 Torr	Pressão	1Torr
Temperatura	800 °C	Temperatura	650 °C
Tempo	15 min	Tempo	60 min
Espessura Medida	1 µm	Espessura Medida	600 nm

Os fatores determinantes do processo são a temperatura e os fluxos dos gases. O gás utilizado como fonte de Si foi a silana, SiH₄, e o gás que a conduziu foi o hidrogênio, H₂, denominado de gás de arraste.

A reação geral da deposição de silício a partir de SiH₄ é:



A silana é adsorvida e se decompõe, devido a alta temperatura, e o silício se deposita sobre a superfície.

A temperatura afeta todo o processo de deposição e o seu valor depende do tipo de reator e a pressão utilizada. Há um comportamento típico, independente de outras variáveis: temperaturas menores levam à formação de filmes amorfos ao passo que valores mais elevados formam um filme policristalino.

A temperatura influencia desde a decomposição dos gases até a sua adsorção na superfície do substrato. Quanto maior a temperatura, maior será a quantidade de silício adsorvido na superfície e portanto do gradiente de concentração do gás fonte entre o ambiente gasoso e a superfície do substrato. Isso determina o regime de crescimento. Devido ao alto consumo, o crescimento fica controlado ou limitado pelo transporte do gás fonte à superfície: o que é chamado de regime de crescimento limitado por transporte de massa.

Em temperaturas mais baixas, o crescimento passa a ser controlado pela taxa de reação na superfície: tem-se o regime de crescimento limitado pela taxa de reação. Nesta condição a taxa de crescimento apresenta uma dependência exponencial com a temperatura.

O regime de crescimento determina as características físicas do filme: resistividade, índice de refração, rugosidade, orientação cristalina e tamanho dos grãos formados. Quanto maior a temperatura, maior tende a ser o grão e a qualidade cristalina. A espessura do filme é determinada pelo tempo de deposição.

Os filmes Si-poli depositados visaram duas aplicações principais: dispositivos MEMS e micromáquinas de superfície, e eletrodos de transistores MOS.

Os filmes com espessura de $1\mu\text{m}$ foram utilizados na caracterização do processo de corrosão: estudo da taxa e do perfil de corrosão. Os filmes de 600nm , para aplicação em MEMS e porta de transistores MOS, foram utilizados para fazer um ajuste mais fino do processo de corrosão. A figura 3.5 mostra a diferença de cor das amostras devido a espessuras distintas.

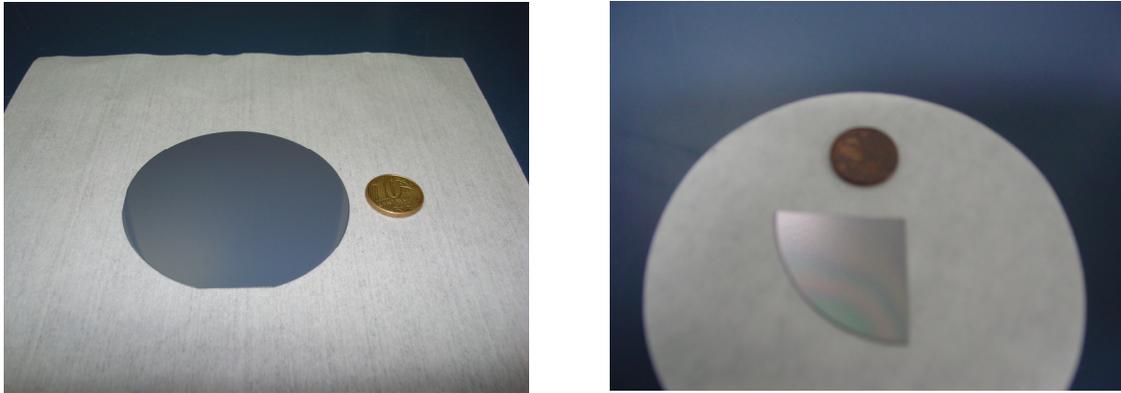


Figura 3.5 Espessuras distintas de Si-poli.

3.3.5 Etapa 5 – Fotogravação

A fotogravação foi igual para todos os filmes estudados. Foi utilizada uma máscara de linhas com larguras variando de $50\ \mu\text{m}$ à $2,5\ \mu\text{m}$, esquematizada na Figura 3.6.

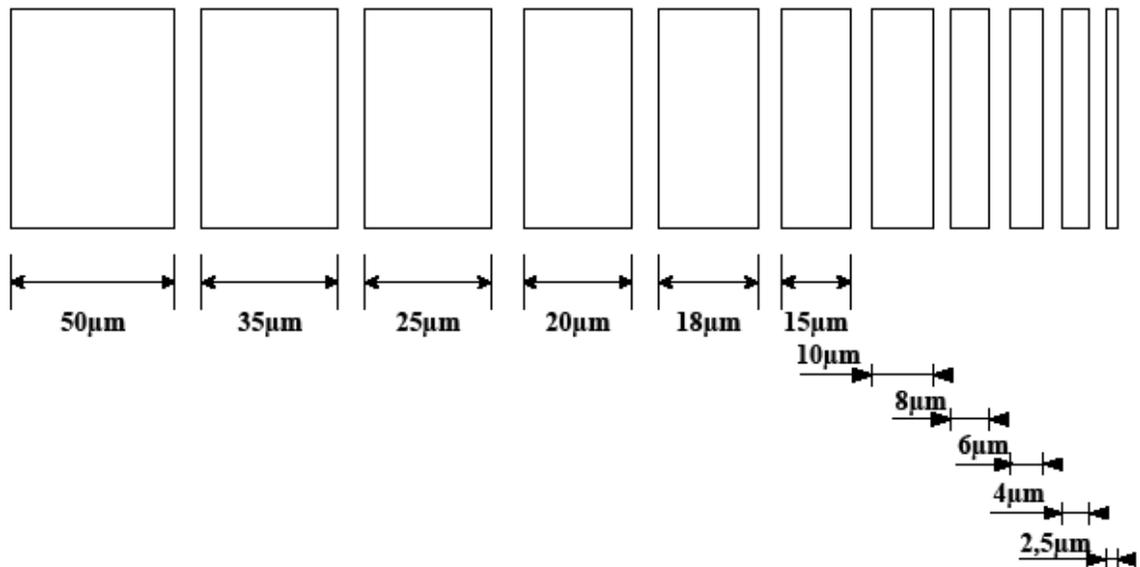


Figura 3.6 – Máscara de linhas com medidas em micrômetros e espaço entre linhas de $50\ \mu\text{m}$.

A exposição do fotoresiste foi feita em uma fotoalinhadora Karl Suss MBJ3, que utiliza a técnica de litografia óptica por contato. O detalhamento da técnica de litografia por contato se encontra descrita no Apêndice A. Foram quatro as condições utilizadas na fotogração, para três tipos de fotorresistes, denominados AZ5214, AZ3312 e AZ1518. Os dois primeiros resistes foram utilizados na corrosão por plasma e o AZ1518 serviu como máscara para as corrosões úmidas e medida das espessuras dos filmes de SiO₂ e Si-poli. Na Tabela 3.6 são apresentados os valores dos parâmetros utilizados no processo fotolitográfico.

Tabela 3.6 – Parâmetros dos processos e fotorresiste para fotogração.

Parâmetros dos Fotorresistes	AZ 5214	AZ 3312	AZ 1518
Temperatura Ambiente	23 °C	23 °C	23 °C
Umidade do ar	. 50%	. 50%	. 50%
Rotação do Spinner	4000 rpm, 30 segundos	4000 rpm, 30segundos	6000 rpm, 30 segundos
Pré-cura (<i>softbake</i>)	90 °C, 4 minutos (hot plate)	90 °C, 4 minutos (hot plate)	90 °C, 1 minutos (hot plate)
Tempo de Exposição U.V	40 segundos	12 segundos	20 segundos
Tempo de Revelação	30 segundos	15 segundos	18 segundos
Pós-cura (<i>hardbake</i>)	120 °C, 15 minutos (hot plate)	120 °C, 15 minutos (hot plate)	120 °C, 15 minutos (hot plate)

O AZ5214 foi processado nas seguintes condições: umidade relativa entre 45% a 50% e temperatura ambiente de 23 °C, tempo de espalhamento por centrifugação ou *spinner* de 30 segundos, com uma rotação de 4000 rpm, pré-cura ou recozimento, *softbake*, de 4 min em temperatura de 90°C, tempo de exposição de 40s, revelação em solução reveladora de MIF AZ 300 e uma pós-cura, *hardbacke*, de 15min a 120 °C. Já para o AZ3312 a exposição foi alterada para 12 segundos e o tempo de revelação para 15s, mantendo-se os valores dos outros parâmetros. Para o

AZ1518, utilizou-se uma rotação de 6000 rpm por 30s, exposição de 20s e revelação de 18s.

3.3.6 Etapa 6 – *DIP* de HF

Esta etapa consiste da imersão rápida, *dip*, da amostra em uma solução de ácido fluorídrico, HF, e água DI na proporção de 1:10, respectivamente. Esta solução tem como função retirar qualquer tipo de óxido que esteja presente na lâmina, que pode ser causado pela própria exposição ao ambiente. A lâmina é colocada na solução por 30 segundos e em seguida é lavada em água DI corrente por 3 minutos, sendo depois deixada em repouso em água DI por mais 3 minutos. Para finalizar o processo é necessária a secagem da lâmina, utilizando-se jato de Nitrogênio. Após, ela é armazenada em uma caixa totalmente vedada para transporte, evitando expô-la ao ambiente do laboratório.

3.3.7 Etapa 7 – Corrosão por Plasma

O reator utilizado neste trabalho é do tipo RIE, marca *Applied materials*, modelo PE8300A da *Advanced Operations Booklet*. O reator, de acoplamento capacitivo, consiste de uma câmara de processos e de um conjunto de subsistemas como cabine de gases, sistema de ar comprimido, sistema elétrico e mecânico. Tem eletrodos paralelos, sendo que o eletrodo inferior é menor que o superior, aumentando o potencial de aceleração dos íons. Por conseguinte ocorre um aumento da componente física da corrosão, com maior bombardeamento da superfície da amostra pelos íons: os íons positivos que se encontram na periferia do plasma são extraídos e acelerados em direção à superfície da amostra. A tensão DC

entre o plasma e os eletrodos fica na faixa de 100 V à 700 V, [4, 5, 32]. Na Figura 3.7 apresenta-se um esquema da câmara do reator, o plasma e a bainha formada.

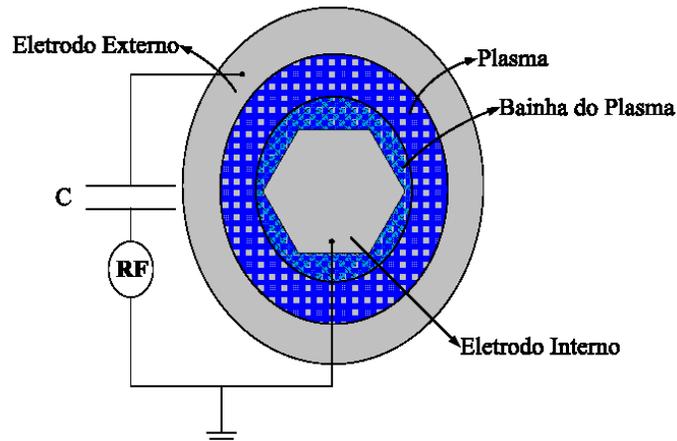


Figura 3.7 – Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE.

Para uma corrosão anisotrópica utilizam-se pressões típicas entre 5 mTorr e 30 mTorr, e densidade de potência entre $0,1 \text{ W/cm}^2$ e 1 W/cm^2 . A densidade do plasma é relativamente baixa, na faixa de $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, e a energia do elétron é da ordem de 3 eV. O potencial da bainha é maior que 100V. O grau de dissociação das moléculas e espécies reativas pode variar, dependendo da composição do gás e das condições do plasma.

Na corrosão isotrópica utilizam-se pressões maiores, portanto ocorre menor bombardeio iônico, bem como a frequência pode ser menor que a comumente usada de 13,56 MHz [21].

O reator utilizado proporciona, através de condições adequadas de processo, forte bombardeamento iônico, tornando-o vantajoso para aplicações que requerem perfil anisotrópico. As características do reator são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Características do RIE.

Modo de operação	Corrosão Iônica Reativa (RIE)
Fonte de potência de RF	200 até 1000W
Frequência	13,56 MHz
Modo de operação Eletrodo conectado à fonte (eletrodo inferior)	Material: Alumínio Diâmetro: 32 cm
Distância entre eletrodos	6 cm
Pressão base	1 Torr
Pressões de Operação	10 – 70 mTorr

As amostras para corrosão, clivadas em pedaços de aproximadamente 1cm x 1cm, foram colocadas no hexodo, eletrodo inferior, próximo ao tubo de saída de Cl₂, como mostra a figura 3.8 A fim de se verificar as diferenças nas taxas de corrosão de cada material, foram usadas, em todos processos, amostras de acompanhamento de óxido e/ou silício, fotogravadas.

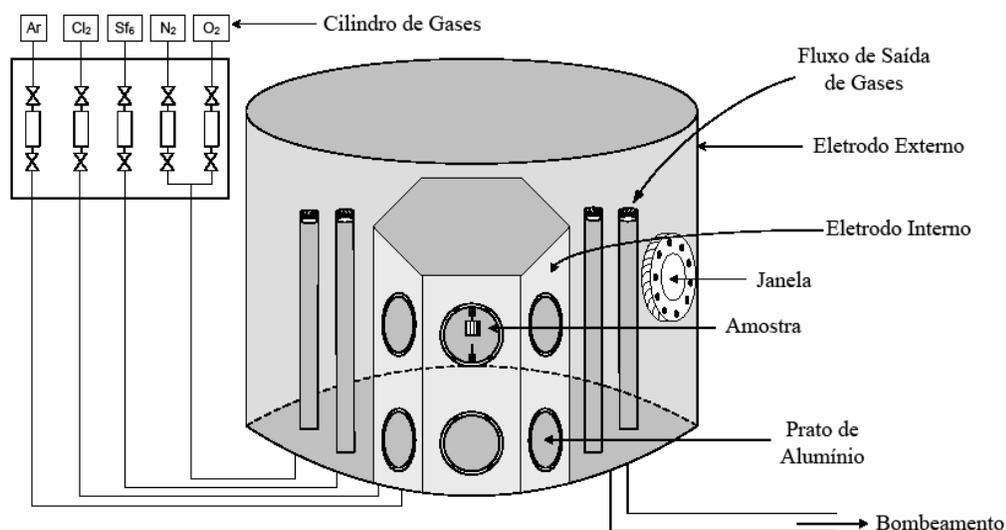


Figura 3.8 – Reator RIE.

3.3.7 Etapa 7 – Limpeza Orgânica

Após o processo de corrosão as amostras são encaminhadas para análise por microscopia de varredura, SEM. Portanto é necessária a remoção do fotorresiste que serviu como máscara. A remoção é feita mergulhando-se a amostra em acetona por 10 minutos e em seguida em isopropanol por mais 10 minutos, como mostra a tabela 3.8. Para finalizar o processo é necessário a lavagem e água DI e secagem com jato de nitrogênio. Em seguida a amostra é colocada em uma caixa totalmente vedada para transporte.

Tabela 3.8 – Limpeza Orgânica.

Etapas	Soluções	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
1	Acetona	80	10
2	Isopropanol	80	10
3	Água D.I	Ambiente	3

3.3.8 Etapa 8 – Caracterização dos Filmes

Foi utilizado um elipsômetro da marca Rudolph Auto EL Technologies Inc, para medir índice de refração do silício e o índice de refração e a espessura dos filmes de SiO₂ e Si-poli.

Também foi usado um interferômetro Marca Rudolph, modelo FTM, para confirmar as medidas do índice de refração e das espessuras.

Para análises do perfil e profundidade da corrosão, e da rugosidade dos filmes utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM5410. As estruturas menores, sub-micrométricas, foram analisadas em um microscópio FIB, Marca FEI Company, modelo xTnova nanolab.

Em um perfilômetro Dektak ST Profiler foi medida a profundidade da corrosão após cada processo. A partir da medida da profundidade e do tempo de corrosão, obtém-se a taxa de corrosão dos filmes.

Um microscópio óptico foi utilizado também para verificar a coloração e o aspecto das amostras após os processos de fotogração e corrosão.

3.3.9.1 Óxido de Silício

Neste trabalho foram utilizadas duas espessuras diferentes de óxido. A Tabela 3.9 mostra as espessuras, medidas com o perfilômetro, e o índice de refração, medido por elipsometria e interferometria.

Tabela 3.9 – Medidas de elipsometria e interferometria dos filmes de óxido.

Filmes	Tempo de crescimento (minutos)	Espessura (μm)	Índice de Refração
Óxido de Silício	300	1	1,42
	15	0,7	1,42

3.3.9.2 Silício Policristalino

A Tabela 3.10 mostra as espessuras e o índice de refração dos filmes de Si-poli realizados por elipsometria. Foram medidas três espessuras distintas, duas espessas, obtidas no reator vertical, e uma fina obtida no reator horizontal.

Tabela 3.10 – Medidas de elipsometria dos filmes de Si-poli.

Filmes	Reator	Tempo de Deposição (minutos)	Espessura (μm)	Índice de Refração
Si-poli	Vertical	10	2,4	4,06
	Vertical	4	1	4,07
	Horizontal	150	0,6	4,05

3.3.9.3 Fotorresiste

Nas corrosões foi observado que o resiste AZ5214 teve pior desempenho como máscara, comparado ao AZ3312, como mostrado na figura 3.9. A máscara de AZ3312 não se deteriorava, com isso facilitando a análise e medida do perfil e da taxa de corrosão.

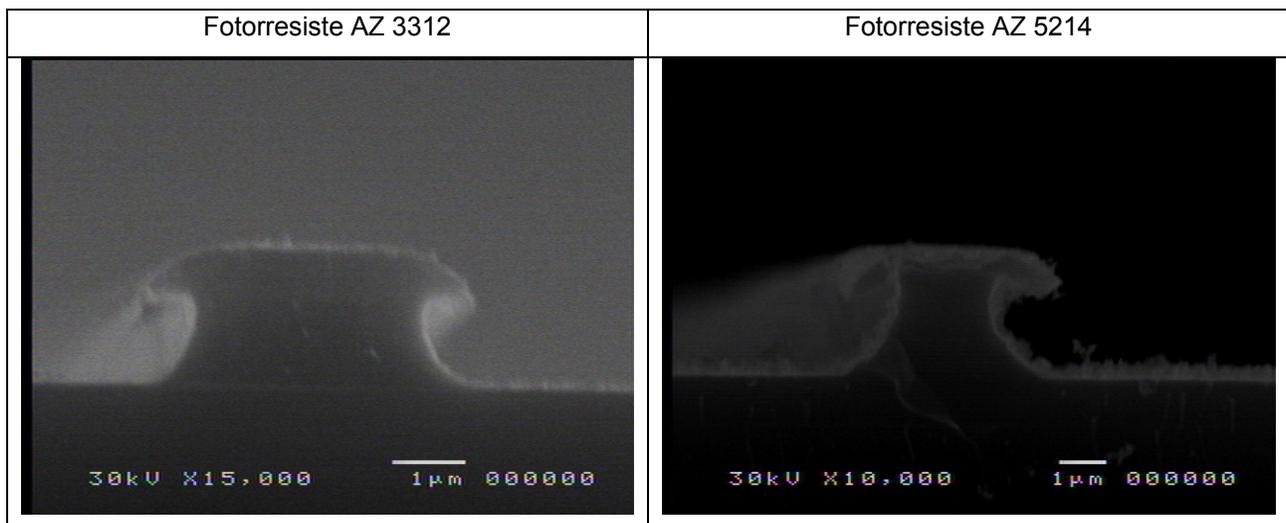


Figura 3.9 - Comparação entre os fotorresiste AZ3312 e AZ5214.

Nas Fig. 3.10(a) e 3.10(b) pode-se ver uma amostra após a corrosão, a olho nu e imagem obtida no FIB, respectivamente. Em seguida a Fig. 3.11 mostra um fluxograma das etapas de fabricação e caracterização das amostras.

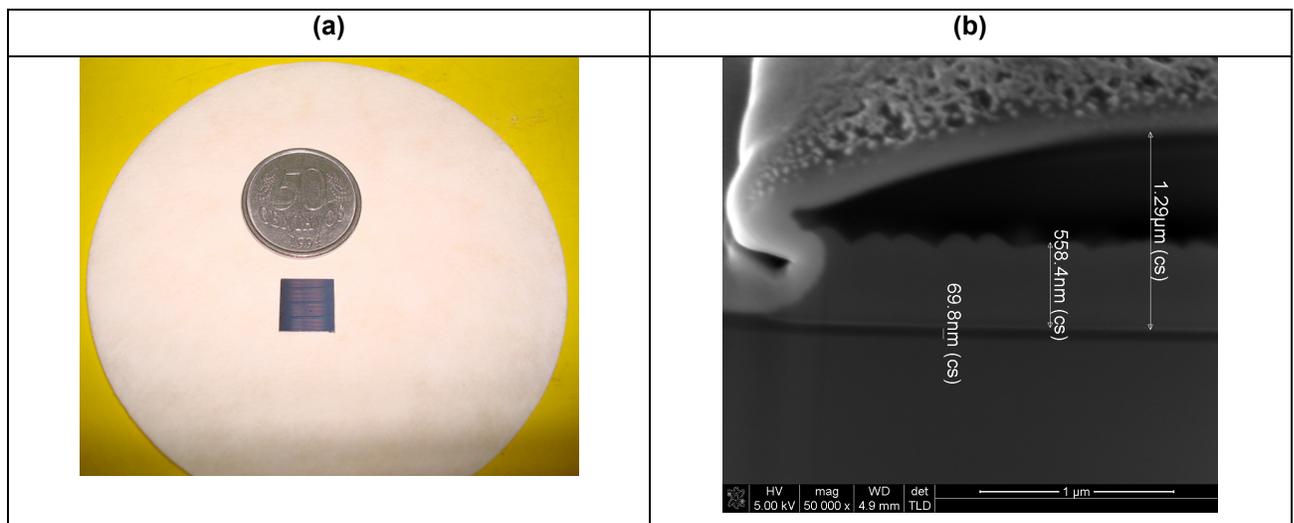


Figura 3.10 -. Fotos da amostra a) amostras a olho nu e b) medidas no FIB com as espessuras desejadas de SiO₂ de 69 nm, poli de 558 nm e 732 nm.

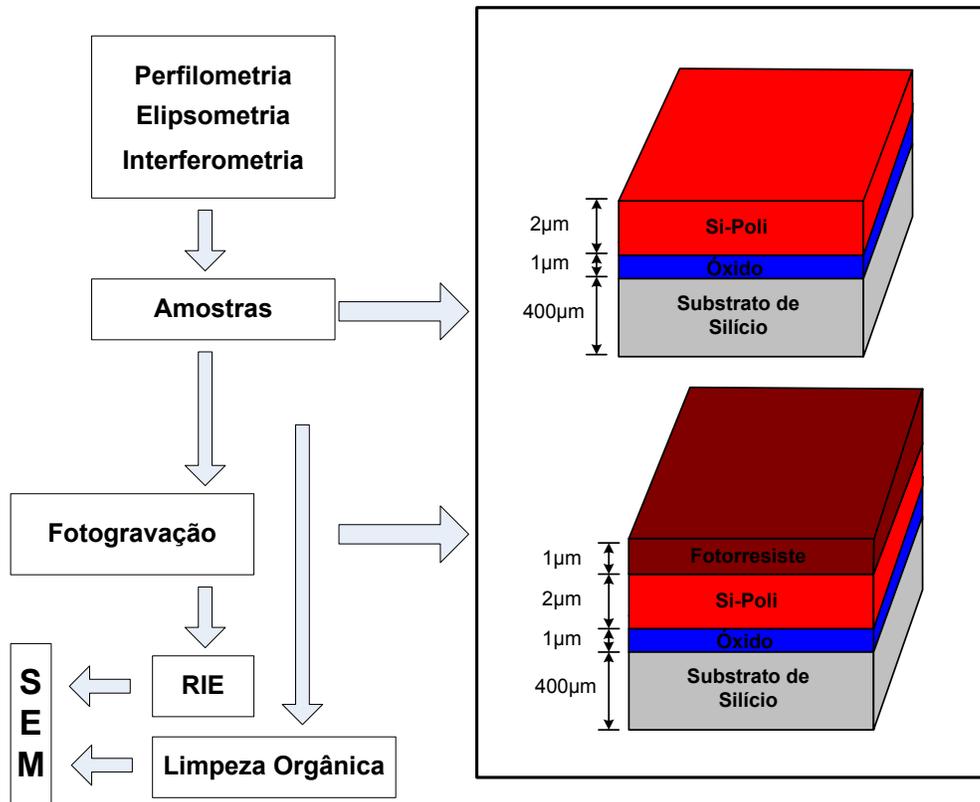


Figura 3.11 – Fluxograma das etapas de fabricação e caracterização das amostras.

3.4 Caracterização do Reator

Após sucessivas corrosões percebeu-se que o processo de corrosão não era repetitivo. Assim foi feita uma análise do reator, considerando-se seguintes aspectos: válvula de controle do fluxo de gases do reator, e portanto da pressão, treinamento de câmara e posição das amostras na câmara.

3.4.1 Válvula de Controle de Pressão dos Gases

O controle da pressão de gases é feito através de uma válvula borboleta, atuada por um motor de passos, que abre ou fecha à passagem de gás ou gases, e assim controla a pressão dentro da câmara. A posição da válvula é indicada por um parâmetro denominado *step*. A Figura. 3.12 mostra uma foto do painel de controle do reator indicando um número de *step*'s, marcado por uma elipse vermelha.

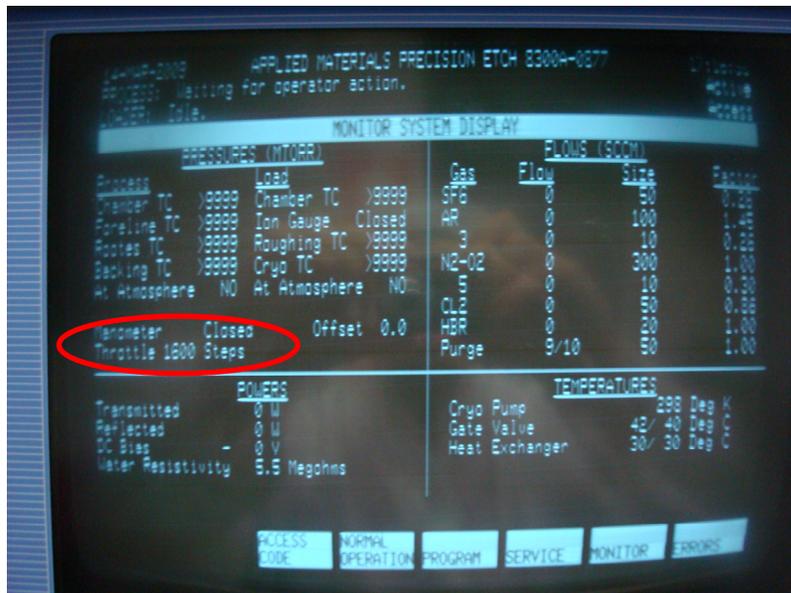


Figura 3.12 – Painel do reator com indicador dos *step*'s, na região da elipse vermelha.

Os números de *step*'s são passos que a válvula borboleta do reator executa para abrir ou fechar a passagem do fluxo de gás ou gases. A Figura 3.13 mostra o mecanismo da válvula.

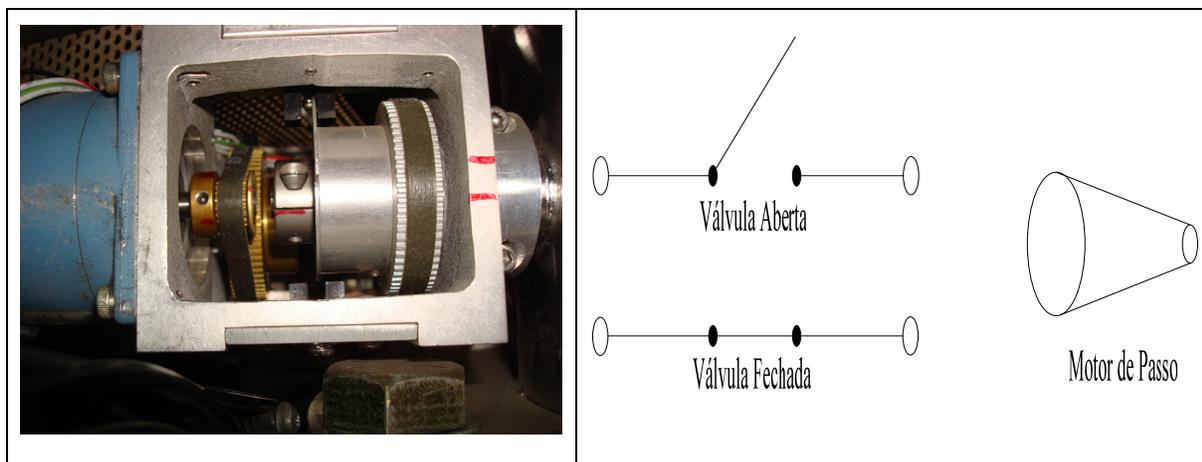


Figura 3.13 – (a) Mecanismo de acionamento da válvula borboleta.
(b) Esquema da abertura e fechamento da válvula borboleta.

Percebeu-se que quando a câmara está contaminada, o número de *step's* se altera para manter uma mesma pressão, ou seja, para uma determinada receita, uma condição de contaminação leva a uma posição diferente da válvula. A contaminação pode ocorrer por dois motivos: número excessivo de corrosões, especialmente com gases clorados, que acabam corroendo as paredes de alumínio do reator, contaminando-o, e/ou corrosões com gases que produzem espécies que se depositam nas paredes da câmara como, por exemplo, carbono.

3.4.2 Treinamento de Câmara

Após algumas corrosões verificou-se que a câmara se estabiliza, durante alguns processos, em particular nos processos com gás fluorado. Na estabilização a abertura da válvula e a polarização se mantêm constantes. Porém, notou-se que após sucessivos processos, ao abrir a câmara, no eletrodo externo havia um pó branco, possivelmente devido à sua erosão catódica. Percebeu-se que este pó tinha influência na estabilidade da câmara e alterava o número de *step's*. Percebeu-se também este pó nas paredes de alumínio do reator. Notou-se então que o resíduo

das paredes da câmara, após um processo de oxigênio, gerava um óxido de alumínio, que funcionava como uma película protetora, assim estabilizando a câmara para uma bateria de processos seguidos, com resultados repetitivos.

Com isso, três primeiras corrosões foram feitas até a estabilização da câmara. Os resultados das corrosões são mostrados na Tabela 3.11. Verifica-se que a taxa de corrosão vai se alterando. Em seguida, realizou-se um chamado treinamento da câmara, com um plasma de oxigênio nas seguintes condições: fluxo de 9 sccm / potência de 500 W / pressão de 50 mTorr / tempo de 30 minutos. Nestas condições não se obteve um bom resultado, pois a taxa para a corrosão seguinte, amostra 4, se alterou bastante, ficando perto do resultado da amostra 1. Por outro lado, o treinamento de câmara seguinte, com 9 sccm / 200W / 50 mTorr / 20 minutos, portanto para um novo tempo e potência, levou a uma corrosão, número 5, com taxa semelhante a corrosões 3. Após este treinamento a taxa de corrosão torna-se constante e repetitiva [34].

Observando-se os números de *step's*, ficou patente que um treinamento da câmara leva à estabilização e mantém os processos de corrosão repetitivos, evitando a abertura da câmara para limpezas manuais.

Tabela 3.11 – Parâmetros de corrosão para treinamento de câmara.

Número de corrosões	Tempo (minutos)	Profundidade de Corrosão com fotorresiste	Profundidade de Corrosão sem fotorresiste	Taxa de corrosão (nm/mim)
1	13	28867	25210	193,92
2	11	30120	24920	226,55
3	10	29736	24732	247
Treinamento de Câmara	9O₂ (sccm) /500W/ 50mTorr/ 30 minutos			
4	13	29100	23111	177,77
Treinamento de Câmara	9O₂ (sccm) /200W/ 50mTorr/ 20 minutos			
5	9	28908	22000	244

3.4.3 Posicionamento das Amostras

No decorrer da experiência percebeu-se que o posicionamento das amostras na câmara e nos eletrodos tinha influência na taxa de corrosão, na uniformidade e na repetibilidade do processo mesmo tendo sido feito o treinamento de câmara.

Dependendo dos parâmetros de corrosão desejados, tal como anisotropia por exemplo, quando é preciso utilizar misturas envolvendo cloro, as amostras devem ser posicionadas na frente do tubo de entrada de Cl_2 . Caso contrário, ocorre diferenças na taxa de corrosão e anisotropia nas diferentes regiões da amostra. A Figura. 3.14 mostra um esquema do reator, com o posicionamento das amostras.

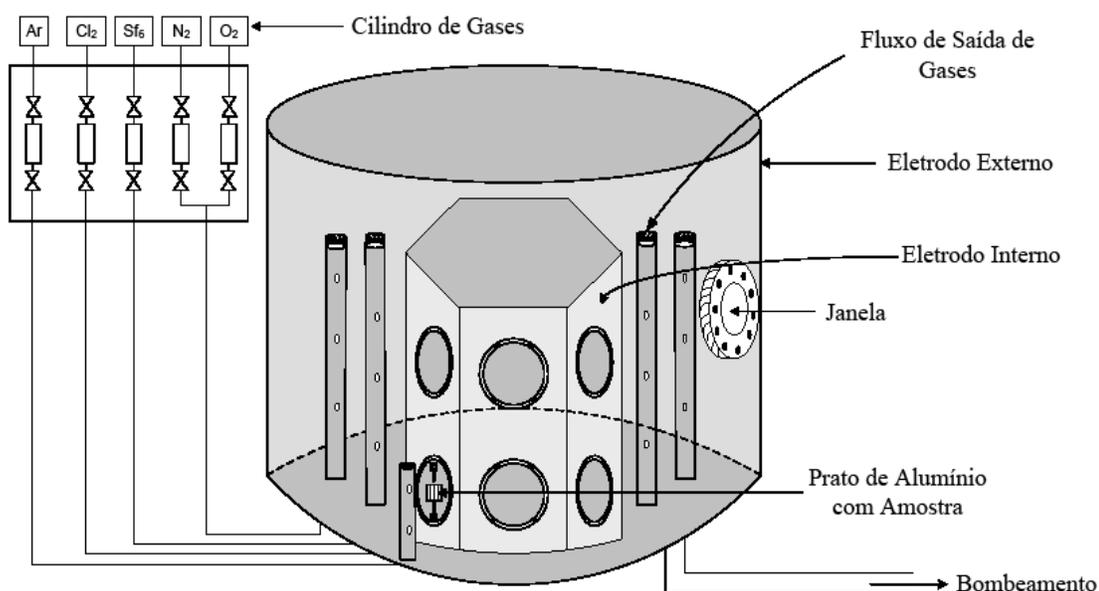


Figura. 3.14 Posicionamento das amostras no reator RIE.

A Figura 3.15 mostra o perfil da corrosão efetuada com a amostra em posições diferentes na câmara.

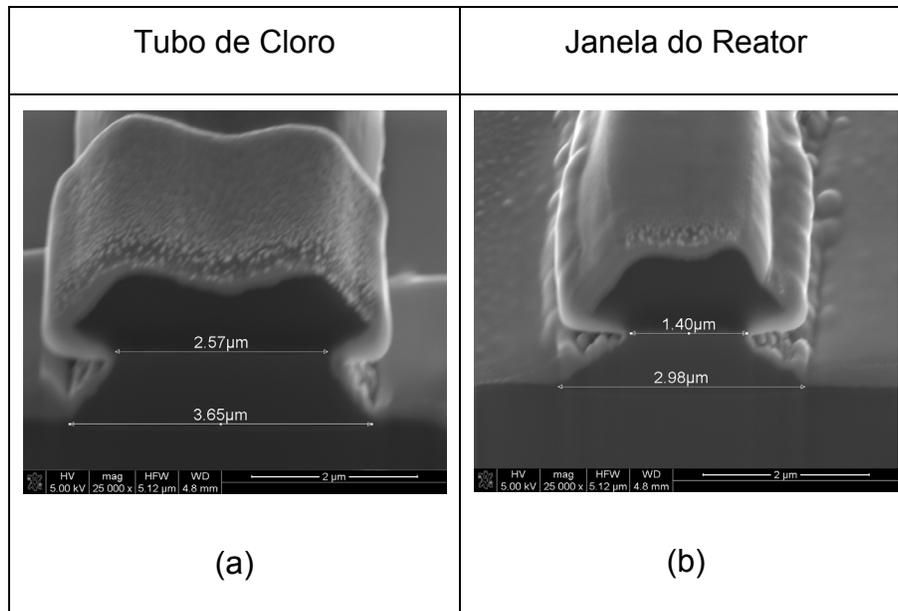


Figura 3.15 – Fotografia FIB do perfil de Si-poli após corrosão em plasma de $\text{Ar/SF}_6/\text{Cl}_2$. Condições de processo 28/12/7 fluxo total 47sccm, 50 mTorr, 500 W e 2 minutos.

A figura 3.15(a), onde se pode perceber uma melhor anisotropia, corresponde a uma amostra que foi posicionada perto da entrada dos gases. Este fato ocorre devido aos reagentes atingirem a amostra logo ao adentrar a câmara. A Figura 3.15(b) mostra o resultado de uma corrosão efetuada com a amostra posicionada perto da janela do reator, longe da entrada dos gases.

O posicionamento das amostras sobre os eletrodos, pratos de alumínio, também se verificou importante. Dependendo da posição, pode ocorrer do gás, ou gases, penetrarem por baixo do substrato, consumindo assim uma quantidade maior e indevida de flúor, diminuindo a taxa de corrosão e impossibilitando uma corrosão uniforme e repetibilidade do processo.

A Figura 3.16 mostra o posicionamento que leva aos melhores resultados.

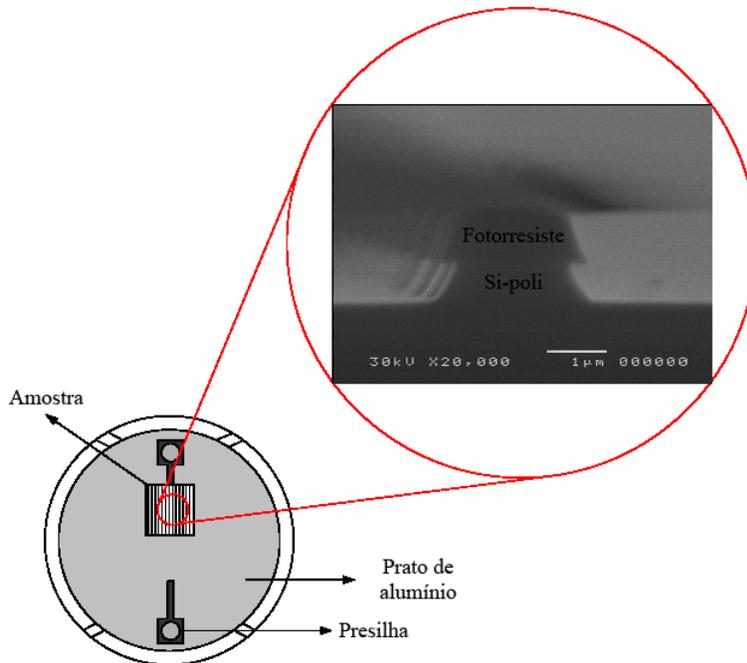


Figura 3.16 – Posicionamento de amostras no reator RIE.

A Figura 3.17 mostra o fluxograma do ciclo completo do treinamento da câmara em função do controle do número de *step's* e o posicionamento das amostras.

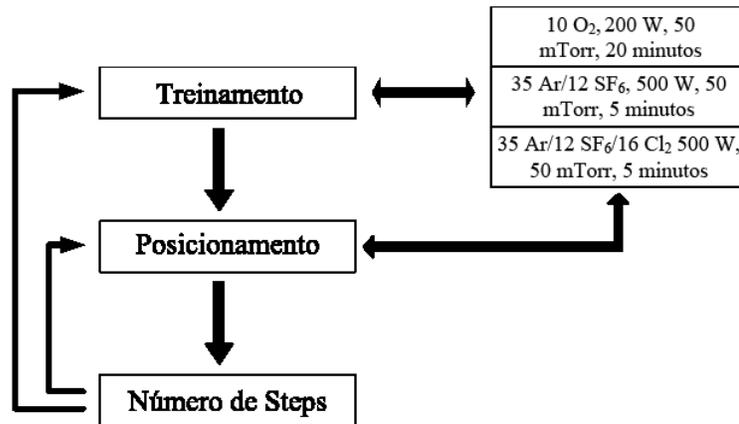


Figura 3.17 – Fluxograma com as etapas de treinamento de câmara.

3.4.4 Variação de Fluxo, Pressão e Potência

A corrosão do silício policristalino é feita com plasmas de gases à base de flúor, cloro e bromo, os quais geram as espécies reativas, F, Cl e Br, que reagem

com o silício formando produtos voláteis, SiF_4 , SiCl_4 e SiBr_4 , respectivamente. Neste trabalho foram feitas corrosões com flúor, utilizando o gás SF_6 como fonte de flúor, e com cloro como fonte de inibição de corrosão lateral.

Durante o processo é constante uma concorrência entre a deposição de polímero e a corrosão do silício. Portanto, um ajuste fino dos parâmetros de processo é necessário para se ter um controle sobre a taxa de deposição e a taxa de corrosão.

A seguir serão apresentados os resultados da corrosão de Si-poli, utilizando basicamente duas misturas: Ar/SF_6 e $\text{Ar/SF}_6/\text{Cl}_2$.

3.4.4.1 Plasma de Ar/SF_6

Na Tabela 3.12 estão indicados os parâmetros de processo utilizados na corrosão com a mistura Ar/SF_6 . São apresentados também a identificação das amostras N°, e os valores da taxa de corrosão TC, da tensão de alta polarização Tdc, e da seletividade S.

Tabela 3.12 Resultados da corrosão de Si-poli usando plasma de Ar/SF_6 .

Mistura	Nº	Fluxo Sccm Ar/SF_6	Pressão mTorr	Potencia (W)	Bias (V)	TC, nm/min	TC, nm/min	S
						Si-poli	SiO_2	$S_{1,2}$
Ar/SF_6	1	35/12	70	500	-158	380	19	30
	2	35/12	50	500	-150	300	12	29
	3	35/12	20	500	-260	136	32	5
	4	35/12	50	1000	-310	360	84	4,5
	5	35/12	50	500	-150	300	12	29
	6	35/12	50	200	-46	227	11	20
	7	40/7	50	500	-190	142	9,5	15
	8	43/4	50	500	-230	71	10	7

Conforme se pode observar na tabela 3.12, a variação da pressão, da potência e do fluxo de SF₆, teve muita influência sobre a taxa de corrosão e seletividade. Contudo, nota-se que, com a diminuição da pressão, diminui-se a taxa de corrosão e reduz-se a seletividade. Aumentando a potência, aumenta-se a taxa de corrosão e diminui-se a seletividade. Aumentando o fluxo de SF₆, aumenta-se a taxa de corrosão e a seletividade tanto para Si-poli quanto para SiO₂ em todos os casos.

Quando se aumenta a potência e se diminui a pressão, ocorre um aumento no bombardeamento de íons sobre a lâmina, perceptível pelo aumento da tensão de auto-polarização Bias. Devido ao aumento da potência, aumenta o campo elétrico externo aplicado, e após a formação do plasma auto-sustentável é maior o potencial na região da bainha [33,34].

Para esta mistura, dois parâmetros favorecem o aumento da seletividade: aumento do fluxo de SF₆ e o controle da pressão.

Foram feitas também corrosões de silício monocristalino para comparação com a tabela 3.13. A taxa de corrosão aumenta tanto para Si-mono como para Si-poli, conforme se aumenta a densidade de átomos de flúor, devido à contribuição iônica baixa. A taxa de corrosão do Si-poli geralmente é maior (10-20%) que a taxa de Si-mono. Na tabela 3.13 estão indicados os parâmetros de processo utilizados na corrosão dos filmes de silício monocristalino e silício policristalino. São apresentados a identificação das amostras como N^o, os valores da taxa de corrosão TC e da tensão de alta polarização Bias.

Tabela 3.13 Resultados da corrosão de Si-poli e Si-mono usando plasma de Ar/SF₆.

Mistura	Nº	Fluxo Sccm Ar/SF ₆	Pressão mTorr	Potencia (W)	Bias (V)	TC, nm/min	TC, nm/min
						Si-poli	Si-mono
Ar/SF ₆	1	35/12	70	500	-158	380	317
	2	35/12	50	500	-150	300	290
	3	35/12	20	500	-260	136	130
	4	35/12	50	1000	-310	360	191
	5	35/12	50	500	-150	300	290
	6	35/12	50	200	-46	227	217
	7	40/7	50	500	-190	142	130
	8	43/4	50	500	-230	71	68

3.4.4.2 Plasma de Ar/SF₆/Cl₂

Esta mistura foi utilizada com o intuito de melhorar a anisotropia pela adição de cloro. Como fonte de flúor utilizou-se o gás SF₆ e como fonte do gás promotor de inibição de corrosão lateral o Cl₂. O gás Argônio estabiliza o plasma, tendo a função de intensificá-lo.

Para se obter um perfil anisotrópico, o fluxo de SF₆ foi mantido constante e se aumentou o fluxo de Cl₂, ou seja, manteve-se uma baixa relação F/Cl a fim de inibir a corrosão lateral. Os parâmetros utilizados nas corrosões de cloro são descritos na tabela 3.14.

Tabela 3.14- Parâmetros das corrosões de Si-poli com plasma de Ar/SF₆/Cl₂.

Mistura	Fluxo (sccm) Ar/SF ₆ /Cl ₂	Pressão (mTorr)	Potencia (W)	Tdc (Volt)	Taxa de Corrosão (nm/min)
Ar/SF ₆ /Cl ₂	35/12/0	50	500	156	300
	30/12/5	50	500	58	180
	25/12/10	50	500	90	150
	19/12/16	50	500	137	50

Foram feitas corrosões tanto de silício policristalino como monocristalino, pois as corrosões de Si-mono levam a resultados que facilitam a análise dos perfis de corrosão das estruturas sub-micrométricas, isto será melhor detalhado no item 3.5.5 [35,36,37].

A curva da figura 3.18 mostra que a variação da taxa de corrosão do Si-poli com a variação do fluxo de Cl_2 se mostra linear, pois a medida que aumentamos a quantidade de cloro diminuimos a taxa de corrosão do Si-poli.

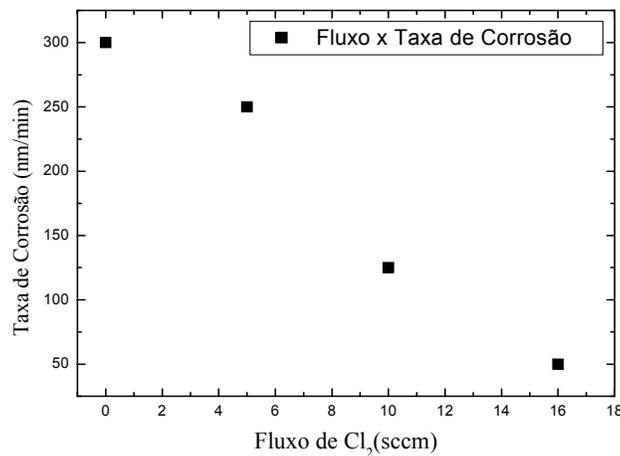


Figura 3.18 Curva com variação de fluxo de Cl_2 vs taxa de corrosão.

Na figura 3.19 são mostrados os perfis de corrosão do Si-mono com a receita 19Ar/12SF₆/16Cl₂, 500 W, 50 mTorr, 6 minutos e Si-poli 19Ar/12SF₆/16Cl₂, 500 W, 50 mTorr, 5 minutos, para comparação, onde o Si-poli mostrou-se com um perfil de parede anisotrópica melhor, devido ao tempo de corrosão ter sido menor não ultrapassando a corrosão como mostrado no Si-mono.

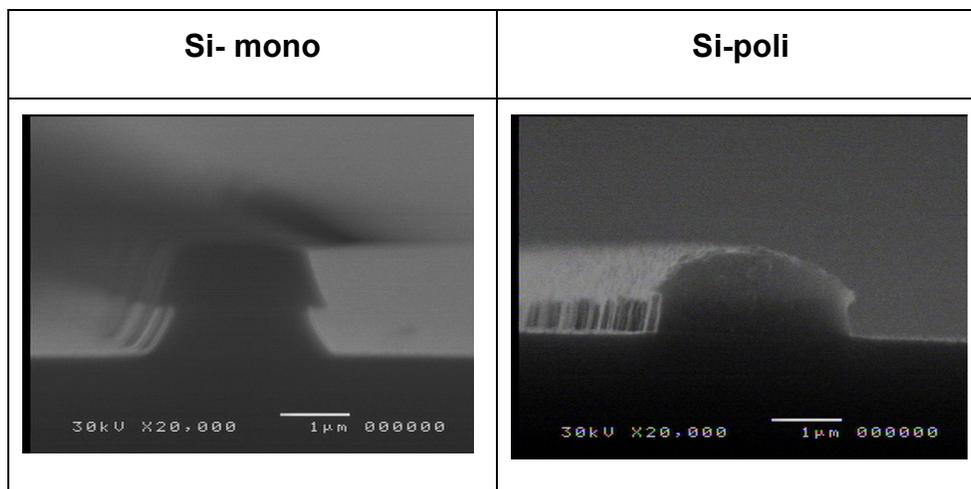


Figura 3.19 – Perfis de corrosão em Si-mono e Si-poli.

3.5 Resultados, Medidas e Comparação de Perfis Utilizando Ar/SF₆ e Ar/SF₆/Cl₂

3.5.1 Perfis de Corrosão Obtidos com a Mistura Ar/SF₆

A escolha do gás adequado para um processo deve levar em conta alguns fatores. Entre dois gases semelhantes escolhe-se, por exemplo, o menos tóxico e corrosivo. A presença de gases na mistura que, após a sua dissociação atue favoravelmente no processo também é um fator determinante em sua escolha.

O SF₆ possui as características requeridas para o processo. O Argônio, por sua vez, é um gás inerte e possui um baixo potencial de ionização que faz com que, no plasma, seja uma fonte muito eficaz de elétrons ajudando na sua estabilização. Atua ainda como diluente dos gases de processo e, como íon inerte, ataca anisotropicamente a superfície.

Existem faixas de operação das condições de processo que podem resultar em melhores compromissos entre os parâmetros do processo. Estas faixas de operação ótima dependem da aplicação. Neste caso específico opera-se em uma faixa que apresenta os melhores resultados considerando o compromisso entre anisotropia, seletividade e rugosidade. Após o treinamento da câmara foram obtidas taxas de corrosão altas (300 nm/min) e razoável seletividades (29), porém a corrosão foi altamente isotrópica como se pode verificar na Figura 3.20.

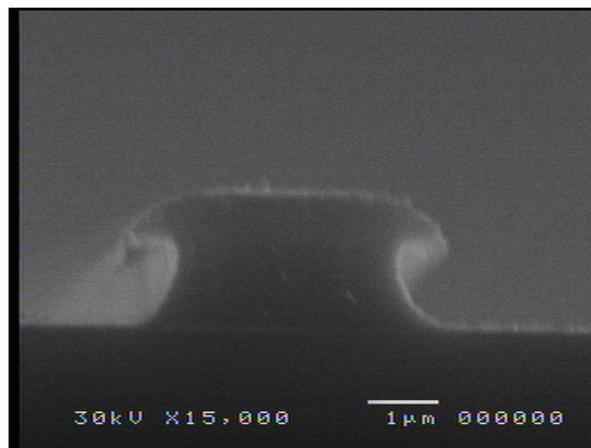


Figura 3.20 – Perfil de si-poli após corrosão em plasma de Ar/SF₆. Condições do processo: 35Ar/12SF₆ fluxo total de 47sccm, 50mTorr, 500W, 148V, 4min, TC=300nm/min, S=29.

O aumento do fluxo de SF₆ significa um aumento na produção de átomos de flúor o que leva a um aumento na taxa de corrosão [38]. Observou-se uma dependência quase linear da taxa de corrosão com a densidade de átomos de flúor como foi visto na tabela 3.12.

Aumentando-se a potência, aumenta-se ainda a anisotropia. Para pressões menores que 50 mTorr, há uma maior contribuição do mecanismo de corrosão física e portanto uma maior anisotropia. Mesmo assim a corrosão continua sendo predominantemente química. Para pressões maiores que 50 mTorr, a corrosão iônica, física, é desprezível pois com pressão alta a energia do bombardeio é muito

menor e o fluxo de radicais de flúor, responsáveis pelo processo químico é maior. Por isso, a taxa de corrosão aumenta consideravelmente com a pressão, produzindo o perfil isotrópico visto na figura 3.20.

3.5.2 Perfis Obtidos com a Mistura Ar/SF₆Cl₂

A adição de gases clorados nos processos de corrosão tem se mostrado eficiente na formação de perfis anisotrópicos. A explicação da melhora vem do fato de que o cloro é absorvido pela superfície do silício. Nas regiões submetidas a um ataque iônico, ocorrerá a formação de SiCl₄, que é volátil. Nas regiões sem ataque iônico, como as paredes verticais, por exemplo, o cloro adsorvido acabará por bloquear a corrosão, possibilitando assim a geração de perfis anisotrópicos [35].

O gráfico 3.1 mostra as condições que proporcionam perfis anisotrópicos da corrosão de Si-poli, em estruturas com aproximadamente 600 nm de espessura. Com boa seletividade, após a corrosão de todo o Si-poli, o óxido de silício serviu de barreira para a corrosão vertical, e com reduzida corrosão lateral devido o Cl₂, o perfil se manteve anisotrópico [39,40]. A corrosão com fluxo de 19Ar/12SF₆/16Cl₂ sccm / potência de 500 W / pressão de 50 mTorr/ tempo de 12 minutos apresentou um perfil altamente anisotrópico, razoável seletividades para óxido, ~20, e melhor para fotorresiste e razoável rugosidade.

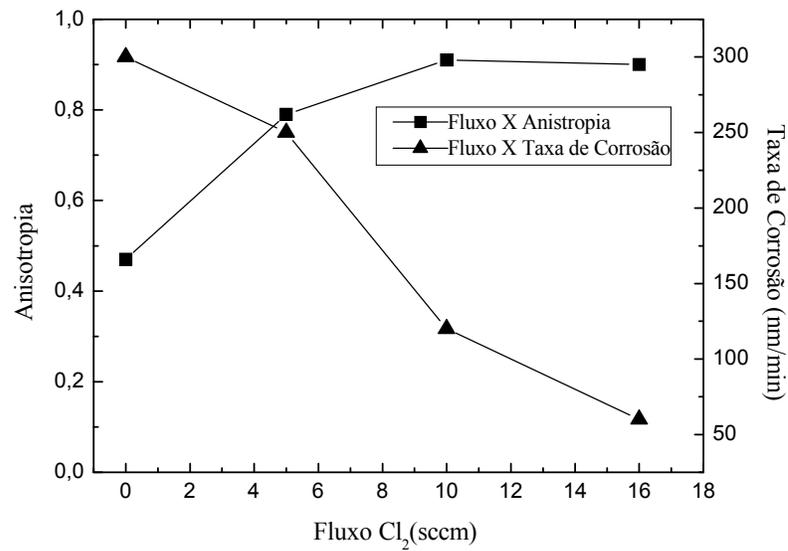


Gráfico 3.1 Variação do fluxo de cloro na mistura de Ar/SF₆ vs Anisotropia e taxa de corrosão.

A Figura 3.21 mostra um processo de corrosão de uma amostra com um filme de Si-poli de espessura igual a 1 μm, nas condições de fluxo de 35Ar/12SF₆ sccm / potência de 500 W / pressão de 50 mTorr/ tempo de 4 minutos, e de 500nm de espessura nas condições 35Ar/12SF₆/16Cl₂ sccm, potência de 500 W, pressão de 50mTorr e tempo de 10 minutos A corrosão atingiu o óxido, ou seja, o processo terminou. Constata-se que houve melhora na anisotropia utilizando cloro como inibidor de corrosão lateral, figura 3.21(b) [41].

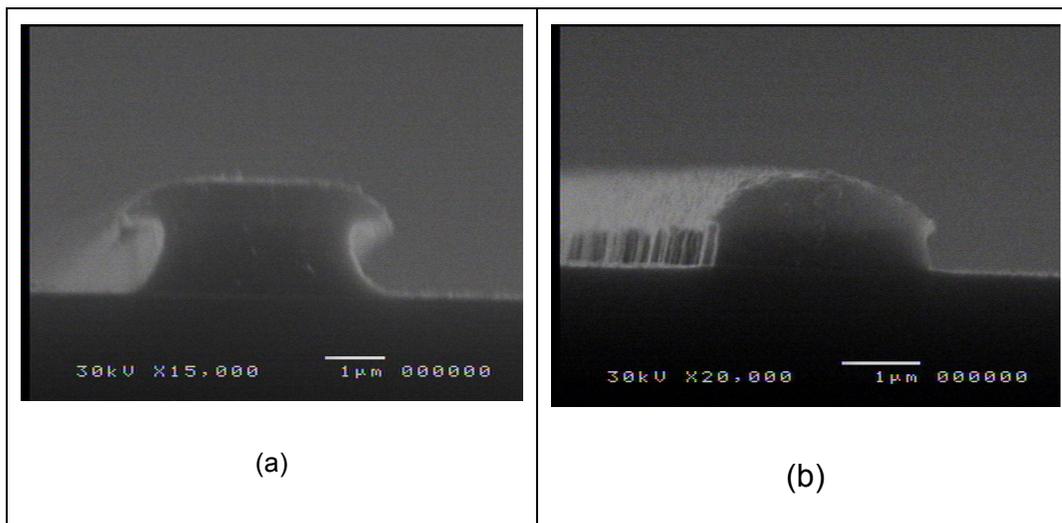


Figura 3.21 – Perfis de Si-poli após corrosão em plasma de Ar/SF₆/Cl₂.

3.5.3 Efeitos do Cloro no Afinamento de Estruturas de Silício Policristalino

O processo de afinamento consiste de uma corrosão lateral de uma estrutura, por baixo da máscara, com objetivo de diminuir sua largura. Com o processo de afinamento é possível se obter linhas com larguras menores que as imposta pelo limite de resolução de um determinado equipamento litográfico.

Plasmas à base de cloro podem proporcionar perfis verticais com corrosão lateral de estruturas de silício; com a mistura de gases $\text{Cl}_2/\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$ é possível se obter um afinamento de uma estrutura, pela corrosão lateral, com perfil praticamente vertical. Este processo pode ser uma boa alternativa para se obter linhas com larguras sub-micrométricas. No entanto, deve-se ter um bom controle do processo para se conseguir a largura final desejada, reproduzível [42].

Neste trabalho foram obtidas linhas de até 500 nm de largura mediante o processo de afinamento. No processo foi utilizada a máscara de linhas de 2,5 μm à 50 μm descrita no item 3.3.4.

Os parâmetros de processo utilizados no afinamento e as taxas de corrosão obtidas são apresentadas na tabela 3.15.

Tabela 3.15 – Parâmetros das corrosões de Si-poli com plasma de $\text{Ar}/\text{SF}_6/\text{Cl}_2$ para afinamento de estruturas.

Mistura	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr)	Potencia (W)	Bias (V)	Taxa de Corrosão
$\text{Ar}/\text{SF}_6/\text{Cl}_2$	35/12/0	50	500	-156	300
	30/12/5	50	500	-58	180
	25/12/10	50	500	-90	150
	19/12/16	50	500	-137	50

Na caracterização dos processos de corrosão comumente é usado o fator de anisotropia dado conforme a equação 10. Sendo TC_L a taxa de corrosão lateral, debaixo da máscara, e TC_V a taxa de corrosão vertical ou profundidade. Quando o tempo de *overetch* está ausente ou é curto, os parâmetros TC_L e TC_V são proporcionais às taxas de corrosão horizontal e vertical, respectivamente. Porém, no caso de um processo do afinamento, a corrosão lateral deve ocorrer por um tempo específico, até que a dimensão desejada seja atingida; portanto o *overetch* é essencial. Quando a corrosão vertical atinge o total da espessura do filme que está sendo corroído, a corrosão deverá passar a ser basicamente na direção lateral. Baseando-se na Figura 3.22, define-se, então, o fator de anisotropia de afinamento:

$$A_t = 1 - \frac{CL_s - CL_l}{H} \quad (11)$$

$$TCL_s = \frac{CL_s}{t} \quad (12)$$

$$TCL_l = \frac{CL_l}{t} \quad (13)$$

onde A_t é o fator de anisotropia para processo de afinamento, CL_s é corrosão lateral superior, CL_l é corrosão lateral inferior, H é a profundidade de corrosão, TCL_s é a taxa de corrosão lateral superior, TCL_l é a taxa de corrosão lateral inferior e t é tempo do processo de corrosão.

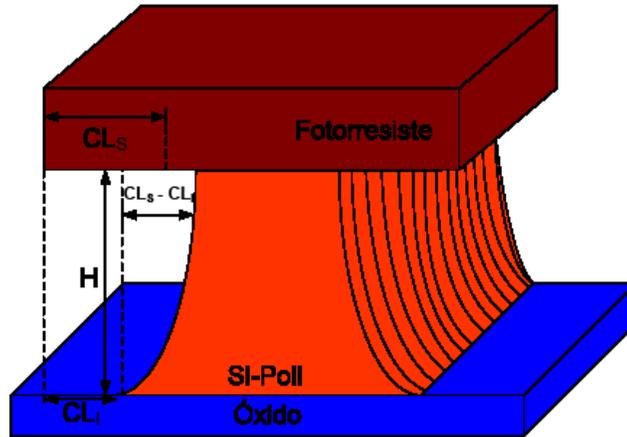


Figura 3.22 - Definição de fator de anisotropia para afinamento.

A principal vantagem de se fazer afinamento com misturas a base de cloro é que átomos de cloro bloqueiam a penetração dos átomos de flúor no silício. É conhecido que átomos de flúor podem penetrar profundamente no silício, causando sua amorfização crescente, eventualmente degradando-o.

Na Figura 3.23 encontram-se os resultados do perfil de corrosão com plasma de $\text{Ar/SF}_6/\text{Cl}_2$, no processo de afinamento de linhas com largura de $2,5 \mu\text{m}$.

A Figura 3.23(a) mostra o resultado da corrosão com uma proporção de gases $\text{Ar/SF}_6 = 35/12 \text{ sccm}$, potência de RF de 500 W , pressão de 50 mTorr e tempo de 4 minutos. Observa-se uma leve corrosão lateral de aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$ de cada lado da linha, resultando em um fator de anisotropia relativamente baixo de $0,46$. A largura da linha foi reduzida de $2,5 \mu\text{m}$ para $1,3 \mu\text{m}$.

Na Figura 3.23(b) observa-se uma clara corrosão lateral de aproximadamente 850 nm , e uma redução de linha para $1,5 \mu\text{m}$, porém com parede vertical. O valor estimado do fator de anisotropia é de $0,98$. Utilizou-se uma proporção de gases $\text{Ar/SF}_6/\text{Cl}_2 = 35/12/5 \text{ sccm}$, uma potência de RF de 500 W , pressão de 50 mTorr , por um tempo de 4 minutos. Neste caso pode ser esperada uma melhora na anisotropia, devido adição de Cl_2 . Acredita-se que o afinamento é devido à alta produção de F no plasma e à diluição do polímero por radicais de Cl_2 . O afinamento fica mais evidente nas linhas de largura menor.

Na figura 3.23(c), resultado de uma corrosão com $\text{Ar/SF}_6/\text{Cl}_2 = 35/12/10$ sccm, potência de RF de 500 W, pressão de 50 mTorr e tempo de 10 minutos, observa-se uma clara corrosão lateral de aproximadamente $1,1 \mu\text{m}$, e uma redução de linha para 500 nm [42].

Na figura 3.23(d), resultado de uma corrosão com $\text{Ar/SF}_6/\text{Cl}_2 = 35/12/16$ sccm, e portanto com mais cloro, potência de RF de 500 W, pressão de 50 mTorr e tempo de 12 minutos, observa-se que a anisotropia possui um valor de aproximadamente 1, quase não havendo corrosão lateral.

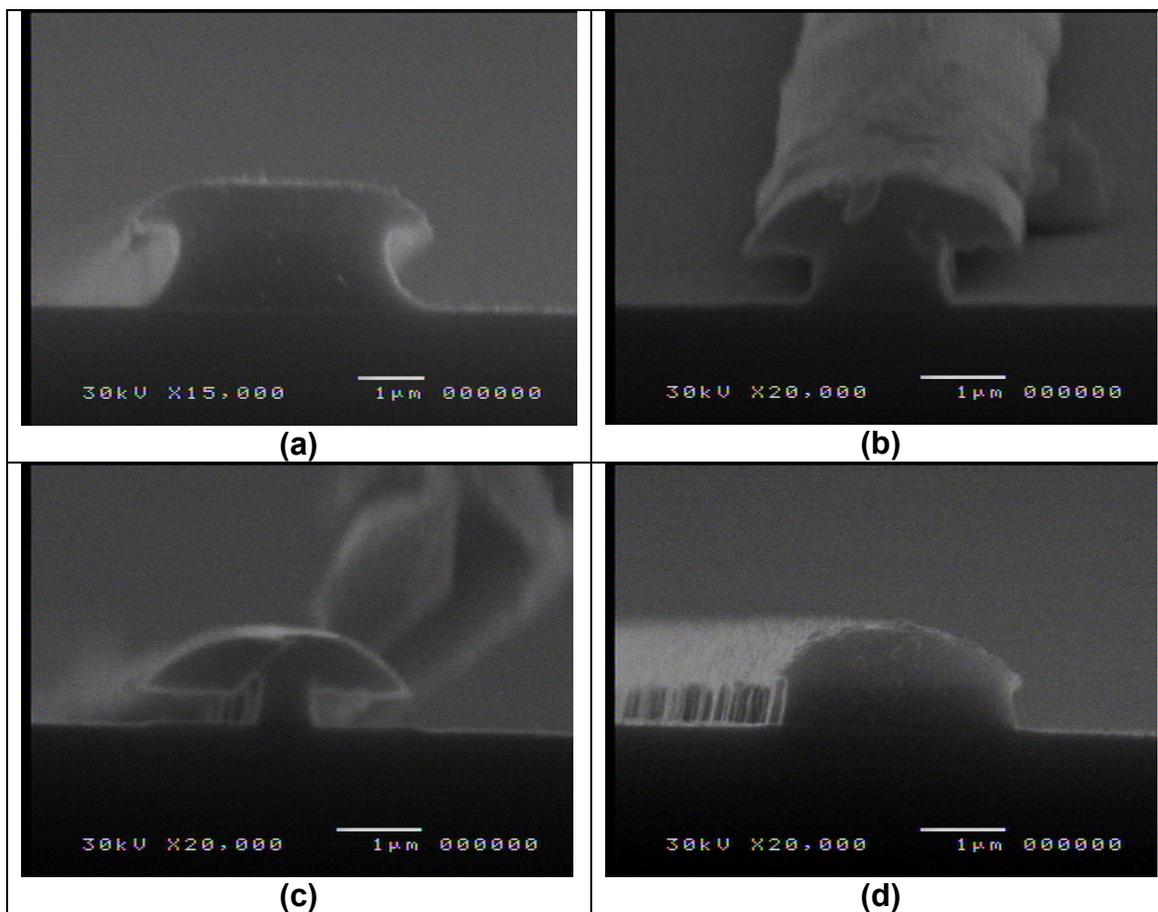


Figura 3.23 – Perfil de Si-poli após a corrosão em plasma de $\text{Ar/SF}_6/\text{Cl}_2$.

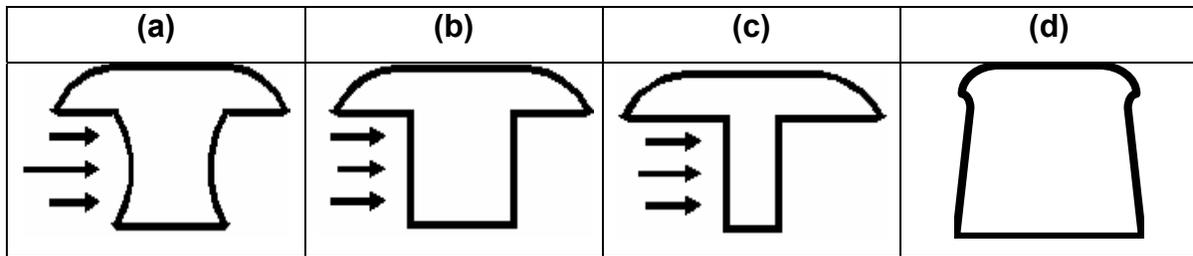


Figura 3.24 – Esquema dos perfis das corrosões de afinamento de estruturas de Si-poli.

A partir dos resultados obtidos pode-se recomendar os seguintes processos de afinamento de silício policristalino para fabricação de estruturas em escala sub-micrométrica:

1) Sem afinamento :

$Ar/SF_6 \rightarrow 35/12$ sccm, 500 W, 50 mTorr.

2) Com afinamento

$Ar/SF_6/Cl_2 \rightarrow 30/12/5$ sccm, 500 W, 50 mTorr.

3.5.4 Comparação de Rugosidade de Superfície Utilizando Misturas de Ar/SF_6 e $Ar/SF_6/Cl_2$

A rugosidade é caracterizada por danos e defeitos produzidos pela corrosão nas superfícies das amostras, e depende de uma série de fatores. Em certos processos a corrosão leva a superfícies finais lisas, tanto do material corroído como da interface com o material subjacente. Em outros processos as superfícies corroídas podem ficar rugosas, ou cobertas com pontas, cones ou espigas. Contaminação por *sputtering* e resíduos da corrosão normalmente são fatores que degradam a qualidade da superfície.

Processos de corrosão seca, tal como o RIE, podem causar danos e contaminação dos materiais expostos. Danos devido ao bombardeio iônico e contaminação pelos vários materiais da câmara de reação que ficam em contato com o plasma como eletrodos e paredes da câmara [56].

Neste trabalho foram corroídas amostras de 0,5 cm x 0,5 cm, localizadas perto da janela do reator e perto do tubo de entrada de cloro, como foi mostrado na figura 3.16. Os processos foram repetidos pelo menos três vezes cada, em dias diferentes. Quando foram utilizadas as mesmas condições de treinamento da câmara, foram obtidos os mesmos resultados da taxa de corrosão e de perfil.

Nota-se que o resultado da corrosão não é o mesmo por todo o reator. Isto pode variar de mistura para mistura de gases. Localizando uma amostra em frente ao tubo de cloro e outra na região da janela, percebeu-se que a corrosão é menor nas amostras situadas na região da janela do que na frente do tubo, ou seja, a taxa de corrosão diminui no sentido do tubo para a janela. Vale ressaltar que na maioria dos experimentos não foi utilizada uma lâmina de Si para cobrir o eletrodo. Quando se usa a lâmina [29], a taxa de corrosão diminui tanto para a amostra perto da janela como para a amostra perto do tubo de entrada de cloro. Este efeito é devido ao consumo de flúor pela lâmina de Si. Porém, na presença da polimerização, que tende a diminuir o consumo de flúor, o efeito da polimerização é mais expressivo e não diminui as redeposições ou passivações.

O silício policristalino apresenta uma superfície muito rugosa, de 20 nm, medida por perfilômetria, o que dificulta sua corrosão em escalas sub-micrométricas. Na figura 3.25 mostra-se a rugosidade do Si-poli depositado no LPCVD horizontal.

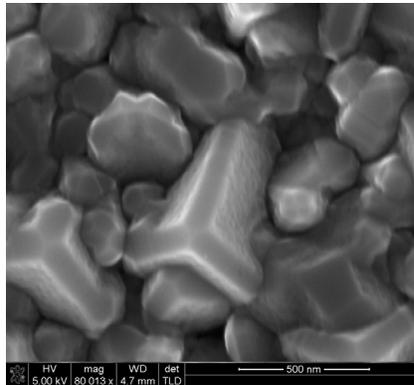


Figura 3.25 – Imagem da superfície do Si-poli feita pelo Fib.

Nas Figuras 3.26(a) e (b), estão ilustrados dois momentos dos processos de corrosão de Si-poli, de espessuras iguais a 1 μm e 570 nm, utilizando Ar/SF₆ e Ar/SF₆/Cl₂, respectivamente. Na Figura 3.26(a) o processo está terminado, com boa uniformidade e rugosidade razoável, porém com *undercut*. Na Figura 3.26(b) a corrosão atingiu o óxido, já com uma rugosidade maior devido o cloro. Constata-se que no processo com Ar/SF₆/Cl₂ houve piora da rugosidade.

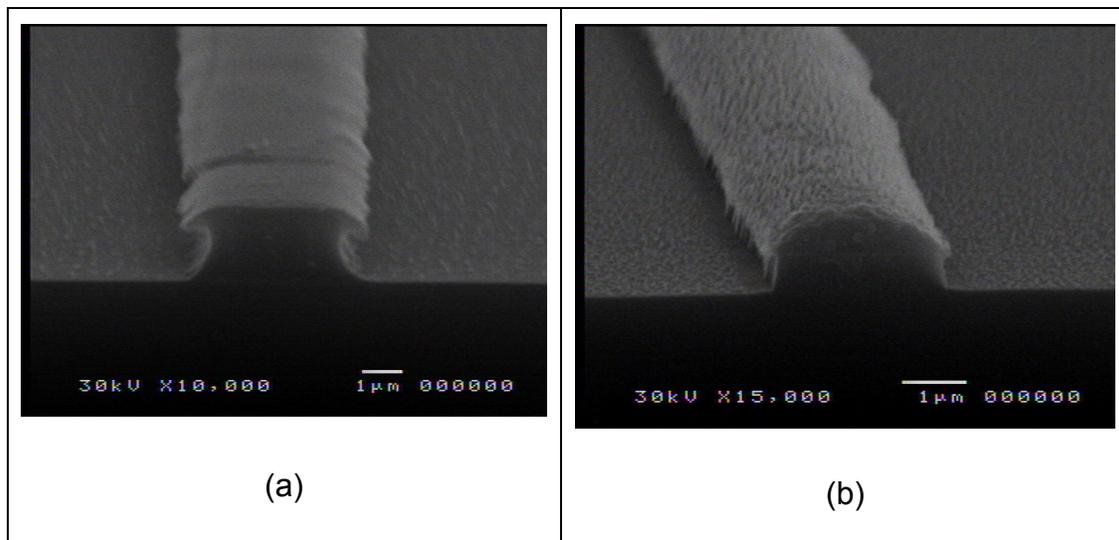


Figura 3.26 – Perfis de si-poli após corrosão em plasma de Ar/SF₆ a) e Ar/SF₆/Cl₂ b).

Os parâmetros de processo para a corrosão com Ar/SF₆ foram: razão 35/12, fluxo total de 47 sccm, pressão total de 50mTorr, potência de 500W, tensão de autopolarização de 170 V e tempo de 4 min. A taxa de corrosão foi de TC=300 nm/min e a seletividade foi de de S=29. Para corrosão com Ar/SF₆/Cl₂: razão

19/12/16, fluxo total de 47 sccm, pressão total de 50 mTorr, potência de 500 W, tensão de autopolarização de 170 V, e tempo de 10 min. A taxa de corrosão foi de TC=60 nm/min e a seletividade de S=20 .

Pode-se concluir que as corrosões com misturas envolvendo cloro, neste reator, resultam em uma rugosidade pouco maior, como mostrado na figura 3.26(b) em relação à 3.26(a).

3.5.5 Corrosões em Escalas Sub-micrométricas

Com a miniaturização dos dispositivos, as corrosões em escalas sub-micrométricas vão se tornando mais importantes. Podemos considerar 300 nm uma dimensão sub-micrométrica. Corrosões anisotrópicas de silício policristalino de portas de transistores são um passo fundamental na fabricação de circuitos integrados. Para testes de corrosão, foram preparadas amostras de Si-mono e Si-poli. Depositaram-se linhas de platina de 100 nm sobre o Si e de 250-300 nm sobre o Si-poli pelo equipamento FIB.

As corrosões foram feitas utilizando duas receitas, apresentadas na tabela 3.16.

Tabela 3.16 – Corrosões de Si-poli e Si-mono usando plasma de Ar/SF₆/Cl₂ para estruturas submicrométricas.

Receitas	Mistura	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr)	Potencia (W)	Tdc (volt)	Taxa de Corrosão
A	Ar/SF ₆ /Cl ₂	35/12/7	50	500	61	170
B	Ar/SF ₆ /Cl ₂	35/12/16	50	500	137	60

Os parâmetros de processo para a receita A, com Ar/SF₆/Cl₂ foram: razão de fluxos 35/12/7, fluxo total de 47 sccm, pressão total de 50 mTorr, potência de 500 W, tensão de autopolarização de 61 V e tempo de 8 min. A taxa de corrosão foi de

TC=170 nm/min e a seletividade de S=20. Para receita B, com Ar/SF₆/Cl₂: razão 19/12/16, fluxo total de 47 sccm, pressão total de 50 mTorr, potência de 500 W, tensão de autopolarização de 137 V, e tempo de 10 min. A taxa de corrosão foi de TC=50 nm/min e a seletividade de S=20.

As figuras 3.27(a) e 3.27(b) mostram as amostras com as linhas de platina depositadas.

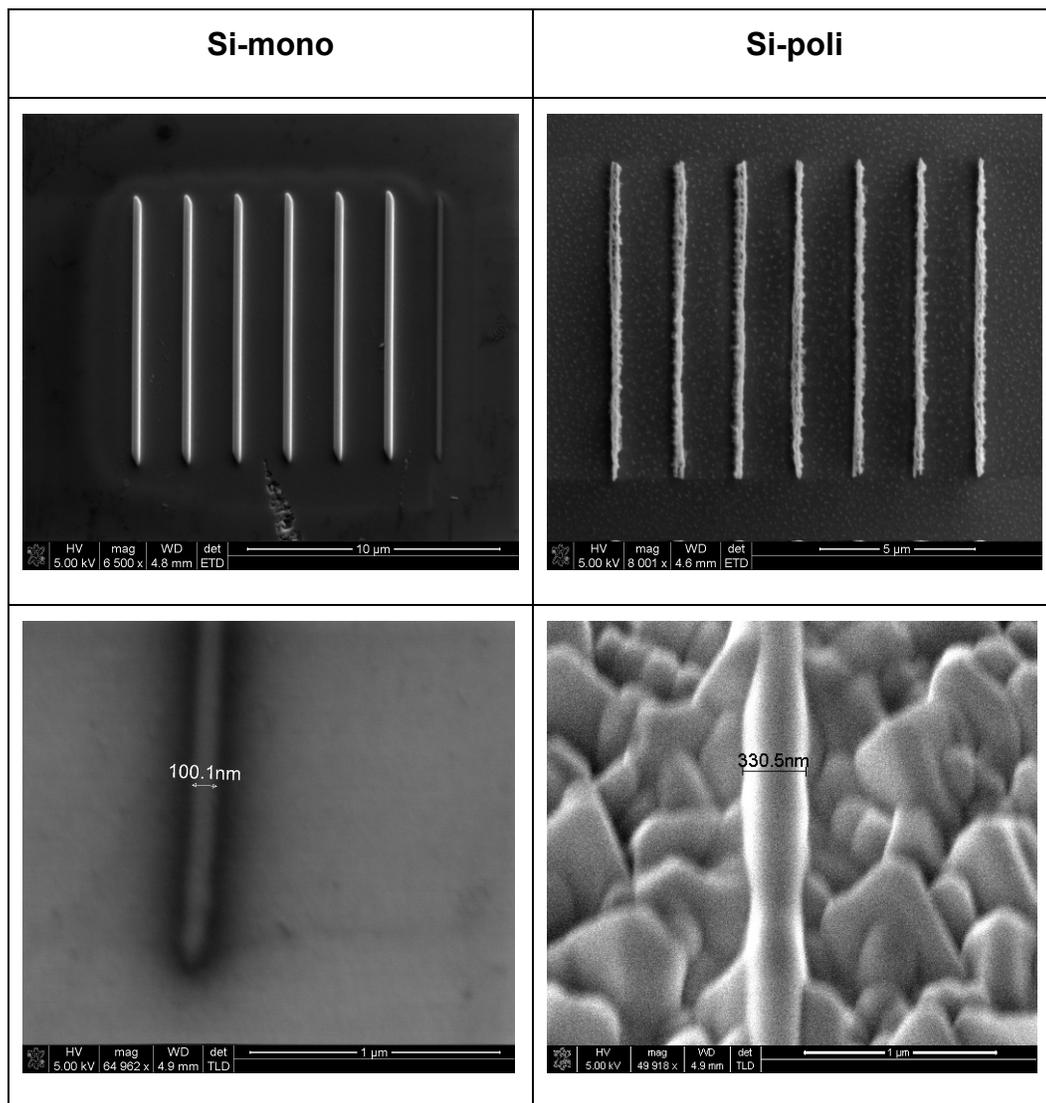


Figura 3.27 – Amostras de Si-mono e Si-poli com linhas de platina de 100 nm e 300 nm.

A Figura 3.28 mostra o perfil de uma corrosão efetuada na amostra de Si-mono, com a receita B. Pode-se perceber uma rugosidade acentuada da superfície.

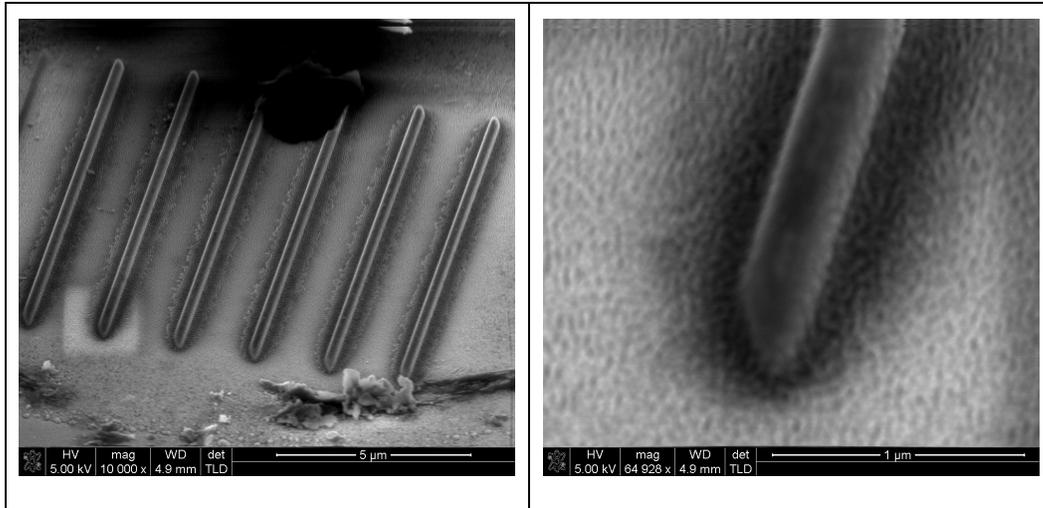


Figura 3.28 – Amostras de Si-mono.

Na Figura 3.29 é mostrado o resultado de uma corrosão efetuada na amostra de Si-poli com as receitas A e B. Pode-se perceber uma corrosão anisotrópica e um aumento da rugosidade, com as duas receitas. Na figura (d) pode-se perceber um processo anisotrópico e nas figura (a) e (b) um aumento na rugosidade.

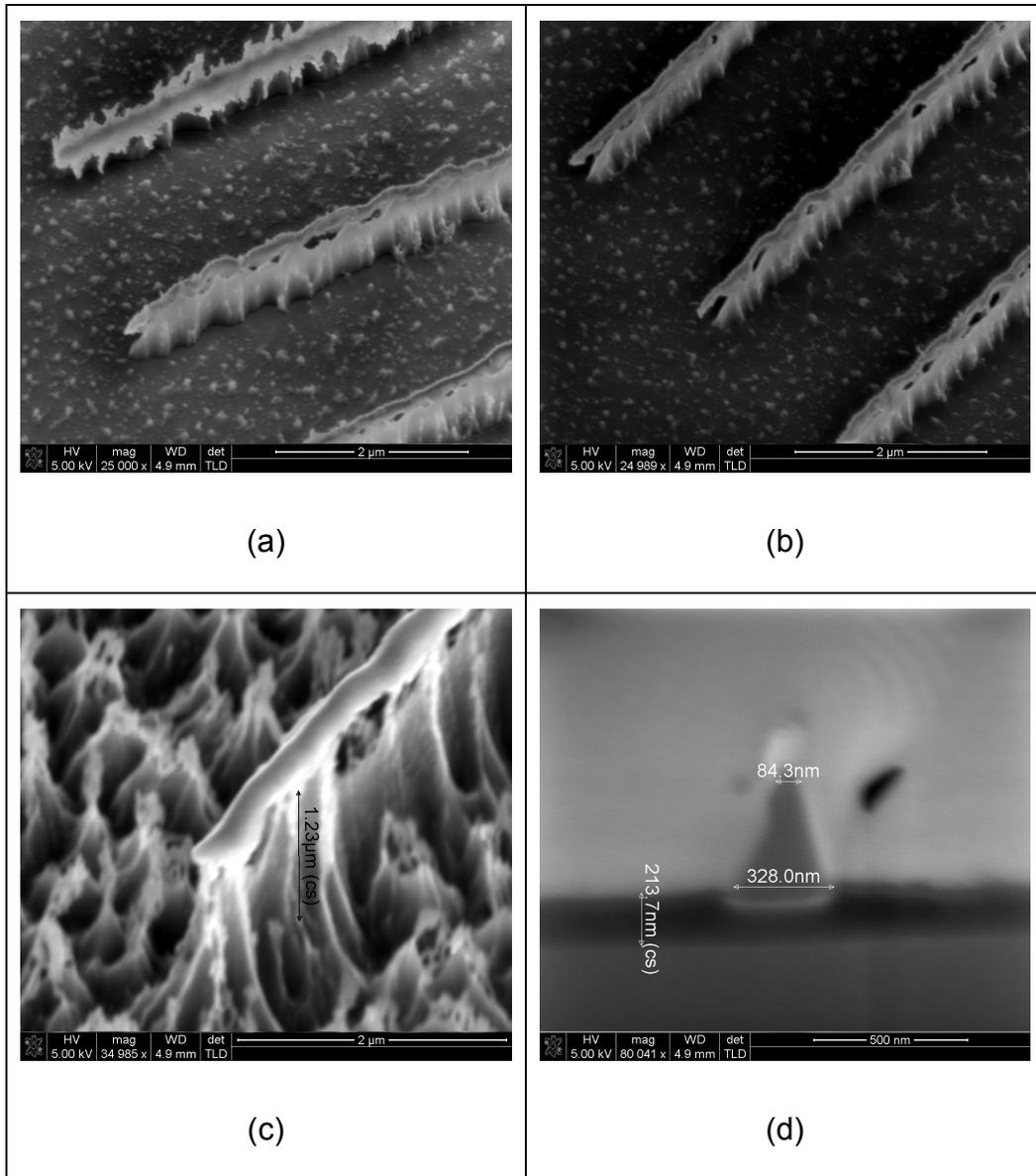


Figura 3.29 – Amostra de Si-poli.

Na figura 3.30 é demonstrado que para um processo de duração menor, tempo de 6 min, tem-se um perfil de corrosão bastante anisotrópico, com as dimensões laterais da estrutura de Si-poli a seguir: 84 nm no topo, 160 nm em baixo, com altura de 200 nm, que possibilita fabricação da porta de Si-poli próximo ao limite desejado de 100 nm.

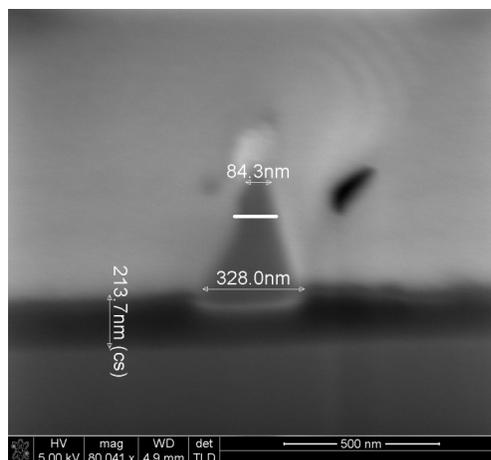


Figura 3.30 – Amostra de Si-poli.

3.5.6 Corrosão de Dióxido de Silício e Remoção de Máscaras de Fotorresiste.

O dióxido de silício é muito usado como dielétrico, máscara durante a oxidação local de silício ou como camada passivadora para proteção do circuito integrado. Na processo MOS atualmente empregado no CCS, Centro de Componentes Semicondutores, onde foi desenvolvido este trabalho, utiliza-se uma camada de SiO_2 de 70 nm de espessura sobre a qual posteriormente é depositada uma camada fina de Si-poli de 500 nm. Em algumas etapas dos processos é preciso remover esta camada de SiO_2 .

Corrosões com gases fluorados em mistura com outros gases geram, na maioria dos casos, uma maior taxa de corrosão de Si que de SiO_2 . A corrosão do óxido é efetuada principalmente pelo bombardeio de íons, enquanto o silício é corroído basicamente por radicais de flúor presentes no plasma e, em menor grau, pelo bombardeio, resultando em uma baixa seletividade SiO_2/Si .

Com uma mistura Ar/SF_6 , uma tensão de autopolarização relativamente alta é produzida e observam-se razoáveis taxas de corrosão do óxido; 57 nm/min, para uma proporção Ar/SF_6 de 145/12, potência de 1000 W, pressão de 20 mTorr e um tempo de 10 minutos.

Normalmente a remoção do fotorresiste é feita com acetona e isopropanol, porém algumas vezes sua remoção se torna difícil, devido a tempos excessivos de cura, exposição à plasmas em processos de corrosão e outros fenômenos.

Corrosão de fotorresiste por plasma, somente com o uso do gás oxigênio, é uma das técnicas mais antigas usadas na indústria de microeletrônica. Entretanto, se não se utiliza uma quantidade certa de O_2 , não se consegue remover o resiste. Isso pode ser explicado pela limitação da taxa de corrosão em baixo fluxo, para uma determinada pressão, e é devido à densidade baixas das espécies. A diminuição da taxa de corrosão depois de atingir um máximo, é devida à velocidade de bombeamento. As espécies reagentes são bombeadas antes de terem a chance de reagirem com o material a ser atacado.

Neste trabalho, na corrosão de fotorresiste, foi utilizado um fluxo de 10sccm de O_2 , pressão de 50 mtorr, potência de 200 W. Obteve-se uma taxa de corrosão de aproximadamente 13 nm/minuto.

4 Conclusão

Neste trabalho foram desenvolvidos e otimizados processos de corrosão por plasma para contribuir na evolução de um processo próprio de fabricação de dispositivos MOS e Microsistemas, atualmente empregado no Centro de Componentes Semicondutores, CCS, da UNICAMP. Desenvolveram-se processos de corrosão dos seguintes materiais: óxido de silício e silício policristalino, usados na fabricação de dispositivos MOS, além de silício monocristalino, usado na fabricação de Microsistemas. Todos estes processos foram desenvolvidos a partir das características requeridas para a etapa específica da fabricação de determinado dispositivo. Através de análises teóricas e experimentais foi possível caracterizar o plasma de um sistema de corrosão iônica reativa e determinar os valores ótimos dos parâmetros de processo. Isto ajudou entender melhor os mecanismos de interação plasma-superfície.

Na tecnologia desenvolvida no CCS, uma camada de Si-poli de 600 nm de espessura é depositada sobre uma camada fina de SiO₂ de 70 nm. Depois é feito o processo de abertura de janelas, seletivamente até a camada fina de SiO₂. Sendo esta uma etapa crítica na tecnologia MOS, é necessário desenvolver um processo altamente seletivo já que um excesso na corrosão pode produzir a remoção total do óxido fino. Assim também, esta etapa exige um alto controle do perfil da corrosão. Visa-se desenvolver transistores com largura de canal de até 0,25 µm; processo isotrópico durante a corrosão do Si-poli poderá produzir a remoção total ou parcial da camada de Si-poli com larguras sub-micrométricas. Para desenvolver um processo seletivo e anisotrópico, trabalhou-se com baixa tensão, para evitar uma corrosão excessiva do óxido, e foi usado gás cloro como inibidor de corrosão lateral e assim alcançar a anisotropia.

Plasmas de SF₆ apresentaram melhor desempenho para corroer estruturas de Si-poli acima de 2,5 µm de espessura, possibilitando determinar condições que

proporcionaram altas taxas de corrosão (~300 nm/min) e seletividade (~29), e baixa rugosidade.

Perfis anisotrópicos, para aplicação em MOS, foram obtidos em filmes de Si-poli, para duas condições diferentes de processos; especialmente, o plasma de Ar/SF₆/Cl₂ melhorou a seletividade mas apresentou um aumento da rugosidade.

Em geral, foram usadas condições de 5 e 10 sccm de cloro para afinamento de estruturas e 16 sccm de cloro para a obtenção de estruturas mais anisotrópicas, proporcionando perfil anisotrópico e passivando a parede lateral.

Foi desenvolvido ainda um processo RIE para a corrosão de SiO₂, onde foi usado um plasma de Ar/SF₆ para corroer todo óxido, com maior taxa de corrosão possível; 57 nm/min. As condições foram: 145 sccm Ar / 12 sccm SF₆, 1000 W, 20mTorr.

Por fim foi feita a remoção de fotorresiste em um plasma de oxigênio. As condições foram: 10 sccm O₂, 200 W, 50mTorr. A taxa de corrosão resultante foi de 13 nm/min.

Este trabalho contribuiu para o desenvolvimento de três projetos no CCS através das:

Corrosões de Si-poli, SiN_x e SiO₂ para fabricação de sensores de infravermelho; corrosões de SiO₂ para fabricação de sensores de imagem APS (*Active pixel Sensor*) e corrosões de polímeros de BCB (*Benzocyclobutene*) para fabricação de tecnologia MCM (*Multi-Chip Module*) em substratos de alumina.

5 Trabalhos Futuros

Foram caracterizados com sucesso os processos de corrosão de materiais empregados na fabricação de dispositivos MOS e MEMS utilizando misturas de gases com cloro. Não obstante, os avanços contínuos da microeletrônica exigem o desenvolvimento de novos processos que permitam a fabricação de dispositivos com dimensões menores. A introdução de novos gases, com potencial de melhoria dos processos, como gases que contêm bromo, tal como HBr, daria maior anisotropia na corrosão de estruturas em silício, permitindo obtenção das estruturas sub 100 nm.

6 Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap01.pdf>
- [2] <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie521/cap04.pdf>
- [3] <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie521/cap05.pdf>
- [4] <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap07.pdf>
- [5] <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap08.pdf>
- [6] H. A. Mello e R.S. Biasi, “*Introdução à Física dos semicondutores*” MEC1975
- [7] Sedra/ Smith 5 edição
- [8] H. R. J. Grados, “*Desenvolvimento de um Processo CMOS (2 μ m): Fabricação do Chip Teste CMOS, Celulas APS e Chip Didático*”. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas - SP, 2003.
- [9] S. M. Sze, “*VLSI Technology*”, McGRAWHill Internacional Editions, 2nd Edition, 1983.
- [10] S. Wolf, and R. N. Tauber, “*Silicon Processing for the VLSI Era*”, vol.1 e vol. 2, Process Technology. Lattice Press, California, 1986.
- [11] <http://wtprocess.ccs.unicamp.br/main.html>
- [12] S.A. Campell, “*The Science and engineering of microeletronic fabrication*” *Univerty of Minnesota*, New York, 2001.
- [13] Claudia Reyes Betanzo, *Corrosão por Plasma para Tecnologias CMOS e Microsistemas*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas - SP, 2003.
- [14] Edimilson Bessler, “*Construção e Caracterização de um Reator Indutivo – ICP para Corrosão de Materias*”, Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas - SP, 2008.

- [15] J. D. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin, "*Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling*", Prentice Hall, 2000.
- [16] Alcinei Moura Nunes, "*Corrosão por plasma de Silício Policristalino e Nitreto de Silício para Tecnologias MENS e CMOS*", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas - SP, 2005.
- [17] Foucher, J; Cunge, G; Vallier, L; Joubert "*Design of Notched Gate Processes in High Density Plasmas*" *Journal of Vacuum and Science Technology B*", vol 20, n 5, pg 2024, 2002.
- [18] P. J. Silverman, "*The Intel Lithography Roadmap*", Intel Technology Journal, vol. 06, 02, 5561,n 2002.
- [19] Ricardo Coutrin Teixeira, "*Obteção de Filmes Finos de Silício-Germânio Silício-Policristalino para Aplicação Mos*", Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas - SP, 2005.
- [20] R. Roeing, L. I Meissel, IBM J. Res. Dev.,14:276 (1970)
- [21] A. M. Hynes, H. Ashraf, J. K. Bhardwaj, J. Hopkins, I. Johnston, J. N. Shepherd, "*Recent advances in silicon etching for MEMS using the ASE process*", Sensors and Actuators, vol. 74, 13-17, 1999.
- [22] . C. Cardinaud, M.-C. Peignon, P.-Y. Tessier, "*Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano- technologies*", Appl. Surf. Sci., vol. 164, 72-83, 2000.
- [23] A. Grill, "*Cold Plasma in Materials Fabrication*", IEEE Press, New York, 1994.
- [24] G. S. Oehrlein, J. F. Rembetzki, "*Plasma-based Dry Etching Techniques in Silicon Technology*", IBM RC 16798 (1991).
- [25] Essam Nasser, "*Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*", Wiley-Interscience, New York, 1981.
- [26] Brain Chapman, "*Glow Discharge Processes*", Jonh Wiley & Sons, New York, 1980.
- [27] P. J. Tatsch "*Estudo viabilidade da oxidação do silício por plasma em reator planar*", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas - SP, 2003.
- [28] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Sil%C3%ADcio>

- [29] O. V. Balachova, M. A. R. Alves, J. W. Swart, E. S. Braga, L. Cescato, "CF₄ plasma etching of materials used in microelectronics manufacturing", *Microelect. J.*, vol. 31, 213-215, 2000.
- [30] Ricardo Coutrin Teixeira, "Implementação de um sistema LPCVD Vertical para Obtenção de Filmes Finos de Silício Policristalino", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas - SP, 2005.
- [31] S. Saito, K. Sugita, J. Tonotani, M. Yamage, "Formation of Ammonium Salts and Their Effects on Controlling Pattern Geometry in the Reactive Ion Etching Process for Fabricating Aluminum Wiring and Polysilicon Gate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, 2220-2224, 2002.
- [32] Nemer Paschoal Fioravante Junior "Caracterização e Otimização dos processos de Fotolitografia Aplicados na Fabricação de Dispositivos Micrométricos MOS e Microsistemas", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas - SP, 2004.
- [33] A. Ysercpi E. Gogolides C. Cardinaudp L. Rolland and G. Turban "Highly Anisotropic Silicon and Polysilicon Room-Temperature Etching using Fluorinebased High Density Plasmas", Institute of Microelectronics-IMEL, NCSR "Demokritos", 15310 Aghia Paraskei, Greece blnstitut des Materiaux de Nantes, CNRS-Universite de Nantes, 44322 Nantes, France, 1998.
- [34] Danile L. Flamm, Vicente M. Donely and Jonh A. Mucha "The reaction of fluorine atoms with silicon", Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, 1981.
- [35] Tae Won Kim and Eray S. Aydil "Effects of Chamber Wall Conditions on Cl Concentration and Si Etch Rate Uniformity in Plasma Etching Reactors" *J. Electrochem. Soc.*, 150 (7) G418-G427, 2003.
- [36] Masaaki Satoa and Yoshinobu Arita "Control of etching-product-dependent shape and selectivity in gate polysilicon reactive ion etching", NTT System Electronics Laboratories, 3-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa 243-01, Japan, 1998.
- [37] T. Skotnicki, M. Jurczak, J. Martins, M. Paoli, B. Tormen, R. Pantel, C. Hernandez, I. Campidelli, E. Josse, G. Ricci, J. Galvier, "Well-controlled, selectively under-etched Si/SiGe gates for RF and high performance CMOS", ST Microelectronics, 850 rue J. Monnet, 38926 Crolles Cedex, France, 2000.
- [38] F. D. M. Nobre, P. J. Tatch, S. A. Moshkalev, "Corrosão por plasma de Filmes de Silício Policristalino para Porta de Transistores CMOS Utilizando Ar/SF₆", Feira Internacional da Amazônia (IV FIAM) (2008).

[39] F. D. M. Nobre, P. J. Tatch, S. A. Moshkalev, “*Plasma Etching of Polycrystalline Silicon Films Using Chlorine Based Mixtures for Fabrication of Infrared Sensors and MOS Gates*”, Internation Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), 2009.

[40] F. D. M. Nobre, P. J. Tatch, S. A. Moshkalev, “*Plasma Etch of Polycrystalline Silicon Films Using Ar/SF₆/Cl₂ for Fabrication of An Infrared Sensor*”, Congresso Brasileira de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (XXX CBRAVIC), 2009.

[41] F. D. M. Nobre, P. J. Tatch, S. A. Moshkalev, “*Plasma Etch of Polycrystalline Silicon Films Using Ar/SF₆/Cl₂/N₂ for Fabrication of An Infrared Sensor*”, Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology (V SEMINATEC), 2009.

[42] F. D. M. Nobre, P. J. Tatch, S. A. Moshkalev, “*Plasma Etching in Clorine Containing Mixture for Polysilicon Gate Fabrication*”, 24th Symposium on Microelectronics Technology and Device (SBMICRO 2009), (submetido), 2009.

7 Apêndices

Apêndice A – Transferência de Padrões

Após a deposição do filme sobre o substrato de Si ou outro filme, começa a etapa de transferência de padrões de estruturas ao filme, conhecida como Litografia. Essa é a etapa principal e mais demorada na fabricação de dispositivos de semicondutores, por ser utilizada repetidamente em seqüências nos processos de fabricação. O processo determina as dimensões finais do dispositivo, que afetam na qualidade e desempenho do mesmo.

O método mais utilizado atualmente para transferência de padrões é a fotolitografia, embora existam vários métodos, tais como: litografia por feixe de elétrons, litografia por feixe de íons, litografia por raios-x e outros.

O método mais comum é a litografia por feixe de elétrons (ebeam), que consiste da escrita direta, usando um feixe de elétrons acelerado e focalizado por lentes eletromagnéticas sobre o substrato ou filme da lâmina (normalmente um fotorresiste específico). A máscara que contém o padrão geométrico das estruturas do circuito é inserida no sistema por um programa de computador.

A litografia por e-beam é capaz de fazer linhas de dimensões pequenas devido ao comprimento de onda do elétron ser de aproximadamente 10nm. Esse método não é usado somente para escrita direta, mas tem por principal utilidade a fabricação de máscaras que contém a geometria dos circuitos. Uma grande vantagem da litografia por feixe de elétrons é a alta resolução e sua desvantagem é a baixa produtividade.

Neste trabalho, todas as etapas de litografia foram feitas pela técnica de fotolitografia por contato.

Neste caso, há um contato da máscara com a amostra (substrato), no qual o padrão é gravado com resolução de até 0,5mm. A lâmpada utilizada é normalmente

de mercúrio, com comprimento de onda de 400nm. Devido a não uniformidade do contato, a resolução do padrão pode variar consideravelmente. Uma característica desta técnica é que, devido à forte pressão (tipicamente na faixa de 0,05 a 0,3 atm) do contato entre a lâmina e a máscara, a vida útil da máscara diminui comparando com a técnica de fotolitografia por proximidade, cujo diferencial é o espaçamento entre a lâmina e a máscara. Além disso, a lâmina pode trincar.

Na Fig. A1 um esquema da passagem da luz por uma máscara de linha. Esta linha tem uma largura W e está a uma distância g da lâmina (plano da imagem).

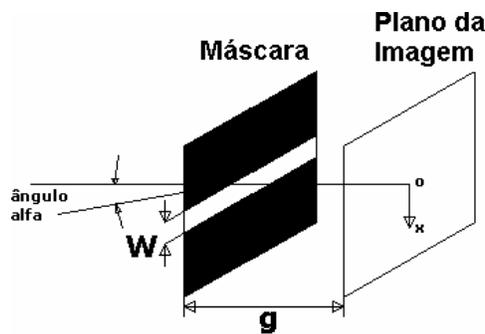


Figura A1 – Esquema de fotoalinhadora por proximidade.

A formação da imagem na lâmina é uma função somente da combinação particular de λ (comprimento de onda), W e g . A resolução W é maior para uma menor distância g e para menor comprimento de onda. O esquemático da Fig. A3 mostra o princípio de uma fotoalinhadora por proximidade. A distância g na fotolitografia por proximidade é da ordem de 35 mm, e na fotolitografia por contato, pode chegar até a 15mm devido a não uniformidade do contato (ou seja, irregularidade da superfície).

O percurso óptico da luz e os componentes de uma fotoalinhadora, desde a fonte de luz até chegar à máscara, são mostrados na Fig. A2.

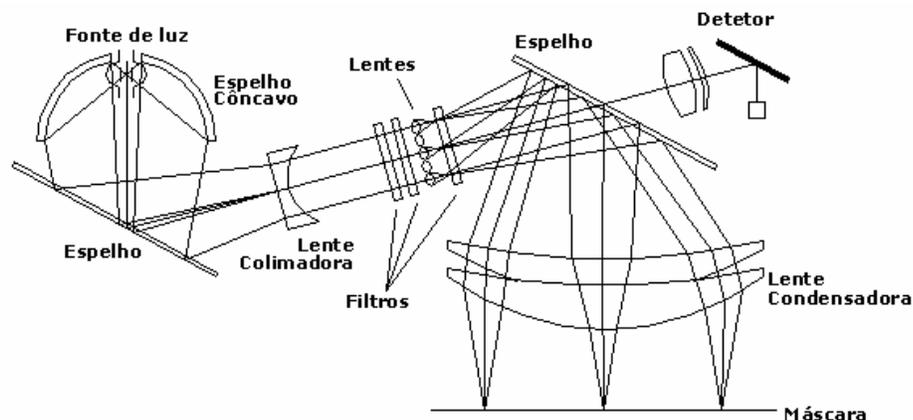


Figura A2 – Sistema de iluminação de uma Fotoalinhadora Canon modelo PLA600

A resolução da litografia óptica é de grande importância, sendo a principal limitação do tamanho dos dispositivos. A qualidade dos elementos ópticos é tão alta que a única limitação é por efeitos de difração, e não pelas aberrações das lentes.

A fotolitografia consiste na aplicação de uma resina fotossensível (fotorresiste) sobre o substrato, e sua exposição à luz ultravioleta através de uma máscara. O fotorresiste é sensibilizado somente nas áreas expostas à luz, e, no caso de ser positivo, ao entrar em contato com uma solução reveladora aquosa, é removido. É composto por três elementos: resina, composto fotoativo e solvente (solúvel); e pode ser de dois tipos: positivo ou negativo.

No fotorresiste positivo o composto fotoativo (fotossensível) é insolúvel em soluções reveladoras aquosas. Sob exposição à luz u.v., ocorrem mudanças químicas no fotorresiste que tem 144 como produtos final ácido carboxílico, que é solúvel nestas soluções. A solubilidade das regiões expostas à luz u.v. é 100 vezes maior que das regiões não expostas. Por sua vez, no fotorresiste negativo o composto fotoativo é solúvel em soluções reveladoras, mas sob exposição à luz u.v., ocorrem redes de ligações moleculares que o tornam insolúvel ao revelador. Isto se deve sobretudo à fotoreação do nitrogênio de um estado excitado para formar um composto extremamente reativo. A Fig. A3 mostra o que acontece quando o fotorresiste negativo ou positivo é exposto à luz U.V.

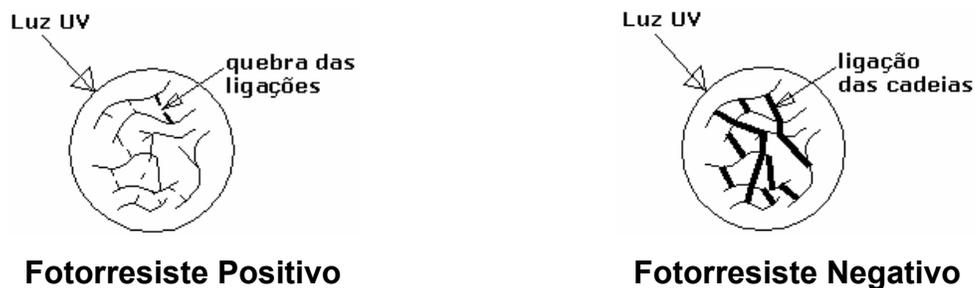


Figura A3 – Característica do fotorresiste quando exposto à luz ultravioleta.

O fotorresiste positivo torna-se dominante nas aplicações em VLSI devido a melhor resistência à corrosão seca, melhor estabilidade térmica e maiores resoluções. Apresenta resolução melhor devido à não permeabilidade da solução reveladora em regiões não expostas à luz, pois no negativo a solução é permeável às duas regiões (expostas e não expostas à luz u.v.), causando aumento e distorção no tamanho das estruturas do fotorresiste. As principais vantagens do fotorresiste negativo são: melhor adesão para alguns substratos, maior produtividade (tempo de exposição menor) e menor custo.

Após a transferência do padrão da geometria da máscara para o fotorresiste, é realizada a corrosão por plasma do filme exposto.

As etapas litográficas compreendem: aplicação de fotorresiste, cura do fotorresiste (pré *backe*), exposição u.v., revelação do fotorresiste sensibilizado, cura do fotorresiste (pós *backe*), corrosão das áreas descobertas (*etching*) e remoção do fotorresiste (*ashing*). Após o término das etapas litográficas, se observa o padrão da máscara transferido para o filme ou substrato.

Apêndice B – Equipamentos para Caracterização de Filmes e Processos de Deposição CVD

B1 – Microscópio Óptico

O microscópio óptico foi utilizado neste trabalho na análise visual das amostras após cada etapa do processo, para caracterização e análise. Os parâmetros mais importantes do microscópio óptico são: resolução, ampliação,

estabilidade mecânica e visão de campo amplo. A sua resolução máxima e limite de ampliação são, respectivamente, de $1\mu\text{m}$ e $1.000\times$.

O microscópio óptico não permite visualizar estruturas sub-micrométricas (abaixo de $1\mu\text{m}$). Neste caso, o microscópio de varredura de feixe de elétrons (SEM) pode ser utilizado.

B2 – FIB (*Focused Ion Beam*)

O FIB (*Focused Ion Beam* ou Feixe de Íons Focalizado) opera de modo semelhante ao SEM (*Scanning Electron Microscope*), fazendo varredura da superfície por feixe de íons. Na sua interação com a superfície, o feixe produz várias partículas secundárias (íons, átomos e elétrons). Inicialmente, os FIBs foram empregados basicamente para a inspeção e correção de falhas de micro e nanoestruturas, ou para preparação de amostras para TEM (*Transmission Electron Microscope*). Nos últimos anos, devido à redução de custos e ao aumento das funções disponíveis, os FIBs passaram a ser utilizados, cada vez mais, para a análise e modificação de vários materiais, com resolução micro e nanométrica. Além de simples *milling*, o feixe de Ga pode também induzir, localmente, a corrosão ou deposição de diferentes materiais (e.g., metais como Pt e W ou dielétricos como SiO_2) com alta resolução determinada pelo diâmetro do feixe. Vale ressaltar que o processo grava padrões na superfície diretamente, sem uso de máscaras, o que é essencial para fins de pesquisa e prototipagem rápida de dispositivos, e pode ser aplicado ou adaptado para variedade extremamente grande de matérias e tecnologias, além do uso em caracterização de materiais nanoestruturados (tanto condutores como isolantes). A seguir, os três modos de operação do FIB: imagem, corrosão e deposição.

▪ **Detecção imagem**

A aquisição de imagens é realizada em baixa corrente ($1 - 4 \text{ pA}$), em que as partículas secundárias (tanto íons como elétrons) podem ser coletadas por um detector para formar a imagem da superfície.

Em sua versão mais completa (FIB/SEM), o equipamento possui duas colunas: de íons (o próprio FIB) e de elétrons (SEM), alinhadas para o mesmo ponto na superfície como mostra a figura B2(1), a imagem pode ser adquirida utilizando as duas colunas.

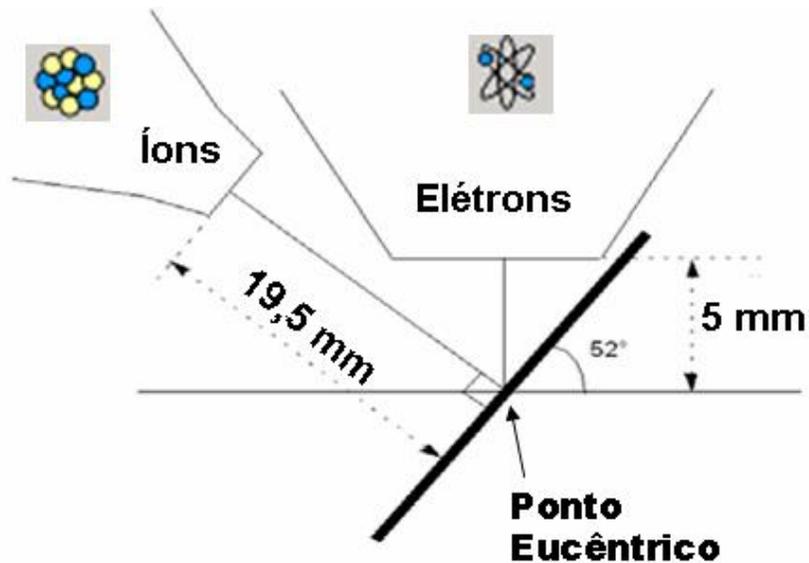


Figura B2(1) – Esquemático FIB/SEM

- **Corrosão do substrato**

A corrosão ou pulverização do substrato (*milling*) é realizada em alta corrente (70 pA – 1 nA), quando o feixe de gálio incide na superfície e uma fração significativa do material pode ser removida formando um buraco, canal ou produzindo corte da estrutura.

- **Deposição**

A ferramenta FIB pode ser utilizada para a deposição de metais como a platina. Para aplicações em circuitos integrados e dispositivos eletrônicos, a platina é uma excelente escolha, pois além de ser inerte no ar, quando depositada sobre a superfície do silício, não causa contaminação no circuito ou dispositivo.

A deposição de platina utilizando feixe de íons focalizados é feita através de injeção de um gás organo-metálico (*trimethylcyclopentadienyl-platinum*

$((\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Pt})$. Onde o feixe de íons varre a amostra, as moléculas são adsorvidas e o filme é formado. A figura B2(2) mostra o processo de deposição por FIB. Segundo Tão, esse filme de platina é composto de 46% de platina, 24% de carbono, 28% de gálio e 2% de oxigênio, e sua resistividade varia de 70 – 700 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

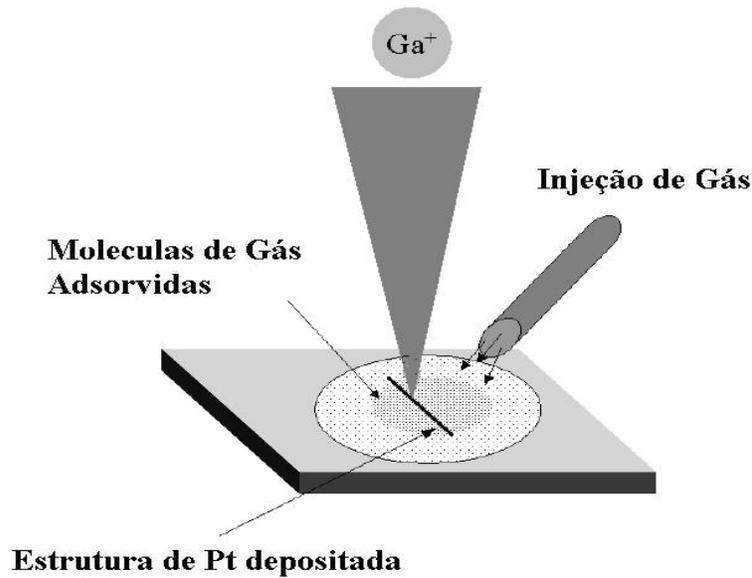


Figura B2(2) – deposição de metais utilizando feixe de íons focalizados

Alguns resíduos de moléculas do gás percussor e gálio do feixe de íons inevitavelmente são adsorvidos em regiões perto do filme da platina depositada, este efeito é conhecido como *halo effect*.

B3 – Elipsômetro

A elipsometria é uma técnica não destrutiva para medida de espessura e índice de refração de um filme fino depositado ou substrato. Esta técnica faz uso da mudança do estado da polarização da luz quando é refletida na superfície. Quando uma onda de luz é refletida de uma superfície simples, geralmente sofre redução da amplitude e mudança de fase. Para superfícies de múltiplas reflexões, os vários feixes de reflexão interagem e apresentam máximos e mínimos, como uma função do comprimento de onda e ângulo de incidência. Variáveis ópticas são medidas com

grande precisão, independente da intensidade da luz, reflectância total e sensibilidade do detetor de amplitude. O estado da polarização é determinado pela amplitude relativa das componentes perpendicular e paralela da radiação, e pela diferença de fase entre essas duas componentes. O elipsômetro é capaz de medir espessura e índice de refração entre 4 e 20 segundos, de filmes de 20Å à 60.000Å de espessura. Possui uma precisão entre $\pm 1\text{Å}$ e $\pm 3\text{Å}$ para a medida de espessura e $\pm 0,005$ unidades para o índice de refração [74].

B4 – Perfilômetro

O perfilômetro é um equipamento de medida mecânica de perfis ou topologia de filmes. É um método não destrutivo. A medida consiste da passagem de uma agulha sobre o filme, como mostra a Fig. B4 o qual deve ter pelo menos um degrau para a medida ser efetuada. Pode-se obter a taxa de corrosão dividindo a altura de um degrau de corrosão pelo tempo de corrosão. Em filmes com janelas abaixo de 10 mm, sua utilização não é recomendada, pois esse método é limitado pela espessura da agulha.

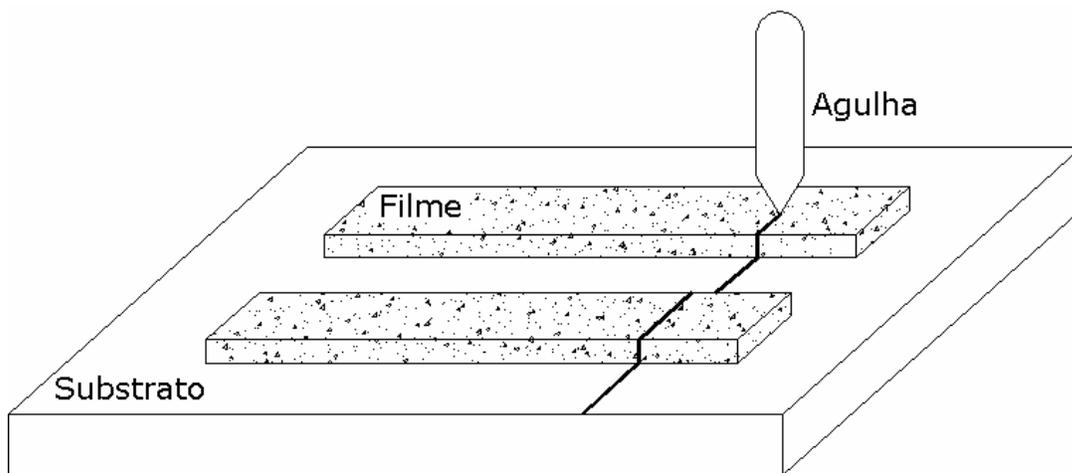


Figura B4 – Técnica de Perfilometria para determinar profundidade da corrosão.

B5 – Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)

O microscópio SEM é uma importante ferramenta de análise devido à sua capacidade de possibilitar maior ampliação, resolução e profundidade de campo do que o microscópio óptico.

O princípio básico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura, ilustrado na Fig. B5, consiste na emissão de elétrons de um catodo (filamento de tungstênio), que são acelerados por campo elétrico e focalizados para uma primeira imagem óptica da fonte. O tamanho e aspecto da fonte, aceleração do feixe e corrente são os fatores determinantes primários na resolução de um microscópio eletrônico de varredura. A resolução pode ser maior que 10 Å, a ampliação de 10x a 100.000x, e a profundidade de campo de 2 – 4 mm em 10.000x e 0,2 – 0,4mm em 100x [15, 74].

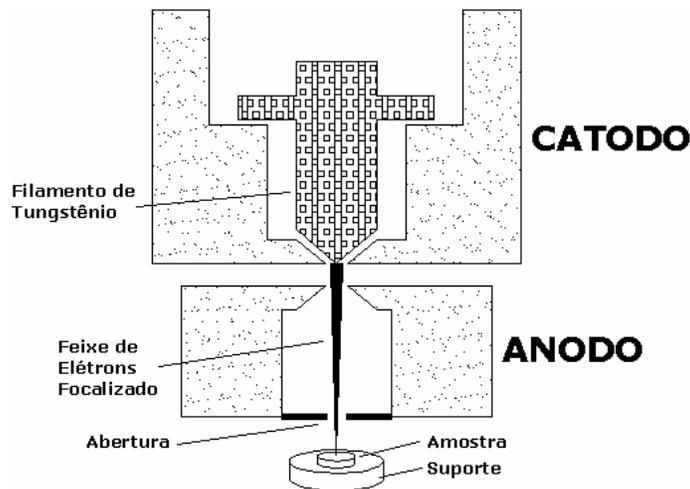


Figura B5 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura.

B6 – Chemical Vapor Deposition (CVD)

O processo CVD é descrito pelas seguintes etapas: reagentes específicos e gases diluentes inertes são introduzidos (com fluxo controlado) em uma câmara de reação, os gases difundem até a superfície do substrato; em seguida, os reagentes

são absorvidos na superfície e assim os átomos reagem formando o filme; e, por fim, os subprodutos são dissolvidos e removidos da câmara.

A deposição por vapor químico é muito utilizada para deposição de filmes. No caso do silício poly, o equipamento é o reator CVD vertical PMC 200, da Phoenix Materials Corporation (reator vertical), composto por três módulos principais: câmara de reação — que é o reator propriamente dito —, console de controle — onde ficam os sistemas de ajuste de parâmetros (pressão, temperatura, fluxo, gás e o sistema de aquecimento) —, e conta ainda com um sistema auxiliar de cabines de armazenamento de gases, e um lavador de gases, para neutralização e evacuação.