

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE  
COMPUTAÇÃO  
LABORATÓRIO DE PLASMA**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
FÍSICAS E QUÍMICAS DO FILME AMORFO DE  
CARBONO HIDROGENADO**

**Alfeu Fissore**

**Orientador: Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga**


**Trabalho Apresentado como Pré-Requisito para a  
Obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Elétrica**

JULHO de 2000

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

**Banca Examinadora**

- Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga
- Prof. Dr. José Antonio Siqueira Dias
- Prof. Dr. Alberto Martins Jorge
- Prof. Dr. Evandro Mazina Martins
- Dr. Luiz Otavio Saraiva Ferreira

Este exemplar corresponde a redação final da tese  
defendida por ALFEU FISSORE  
e aprovada pela Comissão  
Julgada em 14.10.2000  
  
Orientador



200015572

N.º CHAMADA:	
T/Unicamp	
F549c	
V.	Ex.
TOMBO BC/ 42669	
PROC. 161278100	
C	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO R\$ 44,00	
DATA 14/20/00	
N.º CPD	

CM-00147066-1

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

F549c Fissore, Alfeu  
Contribuição ao estudo das propriedades físicas e químicas do filme amorfo de carbono hidrogenado / Alfeu Fissore.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Edmundo da Silva Braga.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Carbono. 2. Filmes finos. I. Braga, Edmundo da Silva. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

## Resumo SEÇÃO CIRCULANTE

O filme amorfo de carbono [Amorphous Hydrogenated Carbon-(*a*-C:H)] apresenta altíssima resistência química às soluções aquosas, tanto ácidas como básicas, freqüentemente usadas para corroer e/ou polir vários tipos de materiais aplicados como substratos nas tecnologias da microeletrônica e/ou de microusinagem. Além disso este filme é facilmente removível por plasma de oxigênio. A alta resistência química do filme de *a*-C:H implica que finas camadas do mesmo podem mascarar a corrosão do substrato por longos intervalos de tempo. O fato de este filme poder ser depositado à temperatura ambiente resulta na possibilidade da adoção da técnica de "lift-off", para seleção das áreas de deposição. Para a adoção da técnica de "lift-off" a espessura do fotorresiste tem que ser ligeiramente maior que a espessura do filme a ser depositado e, portanto, quanto menor for a espessura do filme menor será a espessura do fotorresiste necessária, implicando diretamente em ganhos na resolução do processo fotolitográfico.

Devido às razões acima expostas o propósito deste trabalho é o estudo do comportamento do filme de *a*-C:H quando utilizado como mascaramento de corrosão em meios aquosos, tanto ácidos como básicos.

No Capítulo I, faz-se considerações gerais sobre propriedades do filme de carbono e sobre corrosões químicas em meios aquosos, incluindo-se considerações genéricas sobre os modelos das Corrosões Químicas Isotrópicas (CQI) e Corrosões Químicas Anisotrópicas (CQA) bem como as prováveis relações estequiométricas que regem a reação química global do fenômeno da corrosão.

O Capítulo II é dedicado ao planejamento e execução das experiências bem como ao levantamento dos dados. Finalmente o Capítulo III é dedicado à apresentação e análise dos resultados, bem como às conclusões.

## Abstract

Amorphous Hydrogenated Carbon(*a*-C:H) film presents a very high chemical resistance to the acid and basic aqueous chemical solutions frequently used to etch and/or polish several kinds of materials applied as substrate in the microelectronics and/or micromachining technologies. Besides, the *a*-C:H film is easily removed from substrate surface by oxygen plasma etching. The high chemical resistance of the film implies that thin the film layers can mask the substrate etching for long time intervals. The fact that film can be deposited at ambient temperature results in the possibility of adopting the lift-off technique to select the deposition areas. For the adoption of the lift-off technique, the photoresist thickness must be slightly greater than the film thickness to be deposited. So, the lower the film thickness the lower the necessary photoresist thickness will be, implying directly in gain in the photolithographic process resolution. Due to the reasons above exposed, the purpose of this work is the study of the *a*-C:H film behavior when used as etching mask in acids and basics aqueous medium.

Sequentially, it is described how this work is structured.

In Chapter I it is made general considerations about generic properties *a*-C:H film and about chemical corrosions in aqueous solutions including generic considerations about Isotropic Chemical Etching and Anisotropic Chemical Etching models, as well as about the more probable stoichiometrics relations determining the global chemical reaction of the corrosion phenomenon.

Chapter II is dedicated to the planning and execution of the experiences. Finally, Chapter III is dedicated to results presentation and analyses as well as to conclusions.

*Aos meus pais (em memória)*

*Alberto Fissore*

*Augusta B. Fissore*

*À minha esposa*

*Marleide Correa Fissore*

*Aos meus filhos*

*Alberto Fissore Neto*

*Andrea Carla Fissore*

*Dedico esse trabalho*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE



# Agradecimentos

Ao meu amigo e orientador , professor Dr. Edmundo da Silva Braga, pela orientação e interesse dedicados a este trabalho.

Ao meu amigo Dr. Marco Antonio Robert Alves pelas proveitosas sugestões pela sua inestimável contribuição com as deposições do filme de carbono e pela oportunidade de trabalharmos em conjunto.

À professora Dra. Lucila Cescato pela oportunidade de trabalharmos em conjunto.

Ao meu amigo, professor Dr. Bernard Waldman pelas inestimáveis sugestões e incentivo para a realização desse trabalho.

A todos do DEMIC e do Laboratório de Óptica pela cooperação e ótima acolhida.

A todos os colegas que direta ou indiretamente contribuíram e me incentivaram para a realização desse trabalho.

A CAPES, FAPESP e FINEP/PADCT pelo suporte financeiro.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

# Índice Remissivo

**Resumo** **II**

**Abstract** **II**

**Introdução Geral** **01-02**

Referências Bibliográficas 03

**Capítulo I** **04**

Considerações Sobre Aplicação do  $\alpha$ -C:H Como Máscara de Corrosão

I.1-Introdução 04

I.1.1-Técnica de Lift-Off e Processo de deposição 05-06

I.1.2-Requisitos Essenciais para o Material da Máscara de Corrosão 06-07

I.2-Efeito do Material da Máscara no Perfil da Corrosão 07

I.2.1-Introdução 07-08

I.2.2-Transições dos Fenômenos Limitantes da Corrosão 09-11

I.2.3-Aspectos Estereoscópicos das Geometrias de Corrosão 11-14

I.2.4-Propriedades da Solução Corrosiva e Perfil de Corrosão 14-16

I.2.5-Relações Estequiométricas da Corrosão do Silício 16-19

I.2.6-Dependência da Anisotropia do pH da Solução	19-20
I.2.7- A Camada $\delta$ e Fenômenos Limitantes da Corrosão	20-23
I.3 Conclusões	23-24
I.4.Objetivo do Trabalho	25
I.5 Referências Bibliográficas	26-27

## **Capítulo II** **28**

### **Parte Experimental**

II.1 Considerações sobre a Realização dos Trabalhos Experimentais	28
II.1.1 Introdução	28
II.1.2 Substratos Utilizados	28-29
II.1.3 Produtos Químicos e/ou Soluções Químicas Utilizados	29-30
II.1.4 Equipamentos Utilizados para Realização da Corrosão	30-31
II.1.5 Máscaras Utilizadas para Delimitação dos Depósitos de <b><i>a-C:H</i></b>	31-32
II.1.6 Instrumentos de Medida Utilizados	32

<b>II.2 Execução das Experiências</b>	<b>32</b>
II.2.1 Execução do Processo de Fotolitografia	32
II.2.2 Deposição do Filme de $\alpha$ -C:H	32-33
II.2.3 Remoção do Filme de $\alpha$ -C:H	33
<b>II.3 Realização das Experiências</b>	<b>33</b>
Figura II.4 Ilustração da Metodologia de Detecção de Ponto Final da Corrosão do $\alpha$ -C:H por Plasma de Oxigênio	34
II.3.1 Introdução	35
1. II.3.2 Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de KOH+IPA	35-36
2. II.3.3 Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de EDP	36-37
3. II.3.4 Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução de $\text{HNO}_3$ +HF+ $\text{CH}_3\text{OOH}$	37-39
4. II.3.5 Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de HF+ $\text{NH}_4\text{F}$	39-40
5. II.3.6 Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de $\text{HNO}_3$ +HCl	40-42
6. II.3.7 Exposição do Filme de $\alpha$ -C:H a Sol. de HCl+HF+ $\text{CH}_3\text{OOH}$	42-43
7. II.3.8 Experiências Complementar	43
II.4 Referências Bibliográficas	44

# Capítulo III

45

<b>Apresentação dos Resultados Análise e Conclusões</b>	45
III.1. Introdução	45
1. Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de KOH e IPA	45
1.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 1 e Análise	46
2. Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de EDP	47
2.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 2 e Análise	47-49
3. Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de HNO <sub>3</sub> /HF/CH <sub>3</sub> OOH	49-50
3.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 3 e Análise	50-53
4. Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de HF/NH <sub>4</sub> F	54
4.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 4 e Análise	54-56
5. Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de HNO <sub>3</sub> /HCl	56-57
5.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 5 e Análise	57-58
6. Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de HCl/HF/CH <sub>3</sub> OOH	58
6.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 6 e Análise	58-60
III. 2. Conclusões	61
III. 2.1 Relativas às Experiências 1 e 2	62
III. 2.2 Relativas às Experiências 3 e 4	62
III. 2.3 Relativas às Experiências 5 e 6	62-63
III. 2.4 Relativas às Experiências 7	63

III.2.5 Comentários Finais e Sugestões	64
III. 3. Referência Bibliográfica	65-66

## **Apêndice A**

## **67**

Determinação da Espessura da Camada $\delta$ do Radical $[\text{OH}]^-$	67-69
---	-------

## **Apêndice B**

## **70**

Trabalhos Publicados Relacionados com a Tese	71-82
--	-------

# Introdução Geral

Filme de Carbono Hidrogenado [amorphous hydrogenated Carbon-(*a*-C:H)], além de outras propriedades físicas e químicas interessantes<sup>1,2</sup>, apresenta uma altíssima resistência química aos reagentes químicos ácidos e básicos<sup>2</sup>. O fato do filme de *a*-C:H apresentar altíssima resistência química a ambos os meios corrosivos sugere que a sua aplicação como máscara para corrosão química seja altamente promissora<sup>2-3</sup>. Entre os métodos de deposição de filme de carbono, de particular interesse para a sua aplicação como máscara para corrosão química são os métodos de deposição a baixas temperaturas. A baixa temperatura de deposição permite compatibilizar a deposição do filme com a técnica de “lift-off”, abundantemente utilizada nas tecnologias da microeletrônica e microusinagem. Na Figura abaixo ilustra-se a estrutura deste filme<sup>2</sup>.

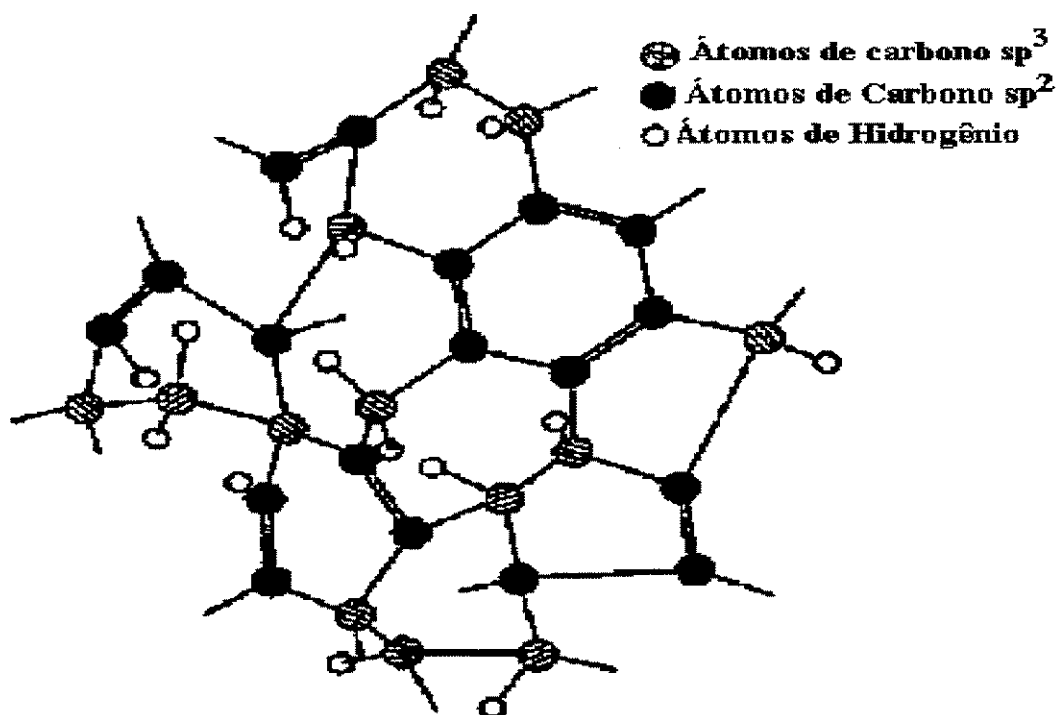


Ilustração da Estrutura do Filme Amorfo de Carbono

A corrosão química(“etching”) via úmida é parte integrante das tecnologias da microeletrônica e/ou microusinagem. Sua aplicação vai desde o polimento de materiais, tais como silício (Si), Arseneto de Gálio (GaAs), Fosfeto de Índio(InP), etc., até processos de usinagem de micromáquinas, integradas ou não com microcircuitos eletrônicos<sup>4-9</sup>. Entretanto a operacionalização de todo esse potencial de aplicações da corrosão química é totalmente dependente de recursos adequados para proteger ( mascarar-se a corrosão ) as regiões onde a mesma não é necessária. A pré-seleção é feita ou pela adição de materiais resistentes aos agentes corrosivos do substrato, nas regiões complementares àquelas a serem corroídas (técnica aditiva), ou pela remoção desses materiais(técnica subtrativa), da própria região à ser submetida à corrosão.

No caso da remoção, é claro que o material resistente à corrosão é previamente depositado em todo o substrato ou pelo menos numa superfície mais extensa daquela a ser corroída, com sua posterior remoção das regiões a serem submetidas à corrosão. É óbvio, portanto, que sob o ponto de vista de consumo de material a pré-seleção pela adição de material, é desejável. Além disso, a remoção do material envolve uma ou até mais etapas no processamento da corrosão que podem ser, tão complexas quanto ou mais que corrosão do substrato. Estes são fortes motivos para se preferir a técnica aditiva a qual pode ser viabilizada utilizando-se, como mascaramento da corrosão, filme de carbono depositado à baixa temperatura.

Em geral, em ambos os casos de pré-seleção há a necessidade de um processo fotolitográfico subsidiário(em casos particulares constitui o próprio mascaramento) para a delimitação geométrica das regiões para a adição ou para a remoção do material resistente à corrosão.

Os materiais correntemente utilizados para o processo fotolitográfico são resinas fotossensíveis sensibilizáveis em geral por radiação ultravioleta ou em aplicações mais sofisticadas por radiação coerente de menores comprimentos de onda; nas áreas da microeletrônica e microusinagem as resinas mais utilizadas são o fotorresiste( normalmente o fotopositivo) e a poliimida tipicamente aplicada em fotolitografia profunda<sup>10-12</sup>.

Em síntese, a alta resistência química do filme de  $\alpha$ -C:H associadas à possibilidade de sua deposição à baixa temperatura são fortes indicadores de sua adequação para aplicações como máscara de corrosão química.



## Referências Bibliográficas

- [01] W.Moller,Applied. Physics. A56,527,1993
- [02]Alves, M.A.R.-"Deposição de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado( $a$ -C:H) por Plasma de RF",Tese de Doutorado,FEEC da Unicamp,Lab. de Plasma,1996.
- [03] Fissore et al.-"Selective Area Deposition of a-C:H films as Masks for Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Aqueous Potassium Hydroxide" Pergamon, Vacuum, vol.49,49,1998.
- [04] Petersen K.E.-"Silicon as a Mechanical Material",Proceedings of IEEE, vol.70,420,1982.
- [05] Declercq,M.J.-"A New CMOS Technology Using Anisotropic Etching of Silicon",IEEE J.of Solid State Circuits",vol.S-10,191,1975.
- [06] Fissore, A.- "Corrosão Química Anisotrópica do Silício e Caracterização dessa Corrosão pela mistura KOH, H<sub>2</sub>O,IPA" ,Tese de Mestrado, Enga Elétrica da Escola Politécnica da USP, 1978.
- [07]Lepkowiski,T.R. et al.-"A GaAs Integrated Sensor/Amplifier",IEEE Electron Devices Letters",vol.EOL7,222,1986.
- [08] Li Q. et. al.-"Fabrication and Characterization of Field Emission Diodes and Triodes", J. Vac. Sci.Technol.,B(12)2,676,1994.
- [09] Lee,B.et al.-"Knife-edge Thin Film Field Emission Cathodes on (110) Silicon Wafers", J. Vac. Sci.,B(12)2,644,1994.
- [10] Moreau W.M.-"Semiconductor Lithography,Principles,Practices and Materials", Plenum Press, New York,1989.
- [11]Thompson,L.F. et al-"Introduction to Microlithography",ACS Professional Reference Book,Amer.Chem.Soc.,Washington,DC,1994.
- [12]Einspruch N.G.-"VLSI Electronics Microstructures Science Vol.8",Academic Press,Inc.,1991.

# Capítulo I

## Considerações Sobre Aplicação do *a*-C:H Como Máscara de Corrosão

### I.1. Introdução

O fato dos estudos científicos do *a*-C:H e da tecnologia de sua aplicação serem relativamente novos (quando comparados, com os conhecimentos acumulados das tecnologias do silício e dos compostos III-V), implica que suas propriedades bem como suas aplicações ainda são pouco exploradas. Particularmente quanto à sua aplicação como material para máscara de corrosão os estudos são muito incipientes.

O *a*-C:H depositado à temperatura ambiente por plasma de metano( $\text{CH}_4$ ), apresenta uma altíssima resistência química aos agentes ácidos e básicos<sup>1</sup>. A experiência demonstra que o *a*-C:H quando submetido à solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com ácido nítrico( $\text{HNO}_3$ ) em proporção volumétrica de 1,5 para 1 a 80°C, não é atacado, indicando no que concerne à resistência química sua similaridade com o diamante; essa solução nessas condições de composição e temperatura ataca todos os polímeros de hidrocarbono e o grafite<sup>1,2</sup>.

A alta resistência química do *a*-C:H associada à possibilidade de sua deposição à temperatura ambiente satisfazem a requisitos importantíssimos para a sua aplicação como máscara para corrosão química. O fato de ele poder ser depositado à baixa temperatura compatibiliza o processo de mascaramento com a técnica de “lift-off”.<sup>3,4</sup> Além disso, a alta estabilidade térmica desse filme decorrente de suas propriedades estruturais torna-o imune à umidade e altamente adequado para suportar ambientes térmicos e químicos extremamente hostis, por longos intervalos de tempo<sup>5-7</sup>. Portanto, teoricamente as propriedades desse material são altamente promissoras no que se refere à sua aplicação como máscara para corrosões em

meios aquosos, tanto ácidos como básicos. Permanece todavia a questão de sua aderência ao substrato que é intimamente relacionada com seu stress intrínseco, função de sua composição, de sua estrutura, das condições de deposição, de sua espessura e do tipo de substrato<sup>1</sup>. Em síntese a força de aderência atuante na interface do filme com o substrato deve superar à resultante do stress intrínseco para que não haja alívio do mesmo por fratura e/ou delaminação; é interessante observar que a intensidade do “stress”, no caso compressivo, guarda uma relação inversa com a espessura do filme. Do exposto decorre que quanto mais fino é o filme menor é o stress intrínseco. De fato a experiência demonstra que o filme de ***α*-C:H** com espessuras de algumas centenas de nanômetros tem boa aderência sobre substratos tais como silício, germânio, quartzo, e substratos que formam carbetos, tais como titânio e ferro<sup>1,6,7</sup>. Por outro lado esses mesmos filmes não apresentam boa aderência sobre substratos de cobalto(Co), cromo(Cr), molibdênio(Mo) , níquel(Ni) e suas ligas<sup>1,8</sup>.

### **I.1.1 Técnica de “Lift-Off” e Processo de Deposição**

Em geral o processo de mascaramento da corrosão é limitado pelas características físico-químicas do meio corrosivo, pela resistência química do material da máscara e pelo seu método de deposição. Assim materiais depositáveis apenas a altas temperaturas (acima de 150°C ) não são adequados para aplicação da técnica de “lift-off”(etapa integrante da técnica aditiva), pois normalmente nessas condições o fotorresiste positivo (geralmente a resina utilizada) sofre transição de estado comprometendo a sua remoção<sup>2</sup>. Essa é a razão principal que inviabiliza o uso dessa técnica na seleção das áreas de deposição para materiais depositáveis a altas temperaturas. Não obstante, sempre que possível deve-se optar pela técnica aditiva, pois a outra via, além de envolver mais etapas de processo é inerentemente de menor resolução. Por outro lado a técnica aditiva tem como limitação a máxima espessura de

fotorresiste obténivel, a qual, é claro, é função das propriedades intrínsecas da resina e dos valores dos parâmetros de sua aplicação. Em média, essa espessura máxima não pode ultrapassar em muito 1µm sem haver grande comprometimento da qualidade da fotolitografia; para fotograções com dimensões menores ou iguais a 1µm, mesmo uma espessura de 1µm de fotorresiste pode comprometer significativamente a resolução e a definição do processo fotolitográfico<sup>2,3</sup>.

### **I.1.2 Requisitos Essenciais para o Material da Máscara de Corrosão**

Teoricamente o **a-C:H** satisfaz aos requisitos essenciais, para a sua aplicação como máscara, na maioria dos substratos utilizados nas tecnologias da microeletrônica e/ou microusinagem, os quais sejam:

- 1. Apresenta resistência química compatível com os tempos de corrosões requeridos,**
- 2. Adere na maioria dos substratos utilizados nas tecnologias da microeletrônica e/ou microusinagem,**
- 3. É depositável em condições toleráveis pelo substrato, e**
- 4. É susceptível de remoção por processos físico-químicos compatíveis com os processos existentes nas áreas de microeletrônica e correlatas.**

Além disso, o **a-C:H** apresenta outras características interessantes em termos tecnológicos.

Pelo fato de poder ser depositado a temperatura ambiente ele satisfaz a primeira condição para adoção do processo de “lif-off”, que é a temperatura tolerada pelo fotorresiste. Pelo fato de ser praticamente inerte quimicamente ele satisfaz a segunda condição, que é a limitação da máxima espessura tolerada, para o filme depositado.

Depreende-se, portanto que o **a-C:H** encerra um conjunto de propriedades que, teoricamente, o qualificam como um bom material para aplicação como máscara de corrosão.

## **I.2 Efeito do Material da Máscara no Perfil da Corrosão**

### **I.2.1 Introdução**

A corrosão química é determinada pelas interações entre os materiais do substrato, o de mascaramento (delineador das geometrias) e o meio corrosivo. Os tipos de materiais, aquele a ser corroído e o da máscara, compreendendo suas naturezas químicas e estruturais, determinam suas taxas de reação química superficial com o reagente proveniente do meio corrosivo. As naturezas química e estrutural afetam a termodinâmica da reação de superfície, razão pela qual sua velocidade é fortemente dependente da cristalografia do material, da temperatura e de catalisadores externos. Por outro lado o acesso do reagente à superfície e a remoção do produto da reação são governados pelo fenômeno de transporte por difusão cuja velocidade é limitada pela menor entre a velocidade de acesso do reagente à superfície e a velocidade de remoção do produto da reação; essas velocidades estão intimamente ligadas às forças viscosas, e é claro, são proporcionais aos volumes das partículas. Nesse caso a velocidade resultante é pouco afetada pela temperatura do meio e insensível a catalisadores externos. Fazem parte do fenômeno da corrosão, o transporte de reagente para a superfície do substrato, as reações químicas na superfície e o transporte do produto ou subproduto da reação para o corpo da solução corrosiva. Na prática um dos fenômenos, ou a reação química superficial ou o transporte por difusão é mais pronunciado, limitando a reação global. No caso de reação limitada por reação química superficial a taxa de corrosão é essencialmente limitada pelo mesmo fenômeno limitante da velocidade de reação superficial, e por consequência as anisotropias estruturais intrínsecas do substrato projetam-se no perfil resultante da corrosão. O processo da reação superficial é modelável pela equação de Arrhenius, cuja expressão matemática genérica é,

$$R(T)=R_{\infty} \exp(-E_a/kT) \quad (1.1),$$

onde  $R(T)$  é a taxa de corrosão à temperatura  $T$ ,  $R_{\infty}$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação desencadeadora da reação química,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura Kelvin.

No caso de limitação por difusão a agitação mecânica, e o tipo ( por pás, ultra-sônica, borbulhamento e etc.), da solução corrosiva soma-se positivamente ao processo incrementando tanto o fluxo de reagente à superfície como o de remoção, e a taxa de corrosão é essencialmente limitada pela velocidade de difusão .Portanto o aumento do fluxo do reagente ortogonalmente à superfície aumenta a taxa nessa direção com conseqüências diretas sobre o perfil resultante da corrosão. Esse fenômeno de transporte de massa é modelável satisfatoriamente pela lei de Fick , cuja expressão matemática é dada por,

$$R = A S.D(\Delta C/\delta) \quad (1.2),$$

onde  $R$  é taxa de corrosão,  $A$  é constante de proporcionalidade,  $S$  é a área da superfície onde se dá a reação química superficial,  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie oxidante através da camada  $\delta$ ,  $\Delta C$  é a diferença de concentrações da espécie oxidante entre a superfície do substrato e o corpo da solução corrosiva e  $\delta$  é a espessura da camada de interface entre a superfície do substrato e o corpo da solução corrosiva.

Em casos especiais o processo de corrosão depende igualmente das velocidades da reação superficial e do transporte por difusão<sup>9-14,15-17</sup>.

## 1.2.2 Transições dos Fenômenos Limitantes da Corrosão

Uma série de experiências realizadas por Robbins e Scharwartz<sup>18,19</sup>, nas quais estudaram a corrosão do silício(Si) cristalino, por misturas de ácido nítrico( $HNO_3$ ), ácido fluorídrico (HF) e ácido acético( $C_2H_4O_2$ ), em condições variáveis de composição e temperatura, revelaram as

transições de fenômenos limitantes da corrosão. Das observações serão destacadas , a seguir, as mais importantes para a compreensão dos fenômenos que regem a corrosão química.

1. Na região de alta concentração de  $\text{HNO}_3$  (precursor da espécie oxidante) a taxa de corrosão é proporcional à concentração e a energia de ativação é constante, e da ordem de  $4 \text{ Kcal}(\text{mol})^{-1}$  ou  $(0,17 \text{ eV})$ .

Nessas condições tanto a taxa de corrosão quanto a energia de ativação são insensíveis à presença de agentes catalisadores externos (surfactantes) e as variações na taxa de corrosão em função das direções cristalográficas do Si são pouco pronunciadas.

2. Na região de alta concentração de  $\text{HF}$  (solvente do óxido, resultante da reação  $\text{Si}/\text{HNO}_3$ ), duas características importantes são observáveis:

- Com a presença de agentes catalisadores externos (a taxa de oxidação do Si pelo  $\text{HNO}_3$  aumenta) a energia de ativação é constante, porém maior que no caso anterior,
- sem catalisadores externos a curva da taxa de corrosão em função da temperatura é dada por dois segmentos retilíneos em gráfico logarítmico. O segmento correspondente à faixa de temperaturas mais altas é paralelo à curva da reação catalisada, ou seja, as energias de ativação são iguais. Na faixa correspondente às temperaturas baixas a energia de ativação é consideravelmente maior.

Essas observações podem ser interpretadas por meio de considerações sobre o processo físico-químico limitante da corrosão.

Na região de alta concentração de  $\text{HNO}_3$  (alta velocidade de reação superficial) o processo de dissolução do óxido de silício é regido pelo fenômeno de difusão o que justifica uma energia de ativação relativamente baixa<sup>17</sup>, e a independência de agentes catalisadores externos. Entretanto nestas mesma região existem pequenas variações das taxas de corrosões<sup>18</sup>, em

função da direção cristalográfica, o que indica ser a velocidade de oxidação, apesar de maior que a velocidade de dissolução do óxido pelo **HF**, dependente da anisotropia do meio cristalino. Na região de alta concentração de **HF** em função da temperatura são identificáveis dois processos limitantes das corrosão.

Numa faixa de temperaturas baixas, a velocidade de oxidação é baixa e portanto a taxa de corrosão é limitada pela reação de superfície.

Como a reação de superfície é muito sensível à temperatura (equação (1.1)) a energia de ativação, para esse tipo de reação, é relativamente alta e portanto o processo de corrosão é regido pela reação de superfície. A partir de um certo valor da temperatura, a velocidade de oxidação assume valores tais que superam a velocidade de dissolução do óxido pelo **HF**, e portanto, esta dissolução passa a limitar a taxa de corrosão; a energia de ativação assume um valor relativamente mais baixo, inerente ao processo de difusão.

Agentes catalisadores externos incrementam a taxa de corrosão<sup>18</sup>, na região de baixas temperaturas, o que justifica um decréscimo da energia de ativação; nessa região a taxa de corrosão é limitada pela velocidade da reação de superfície. A Figura I.1 ilustra o exposto



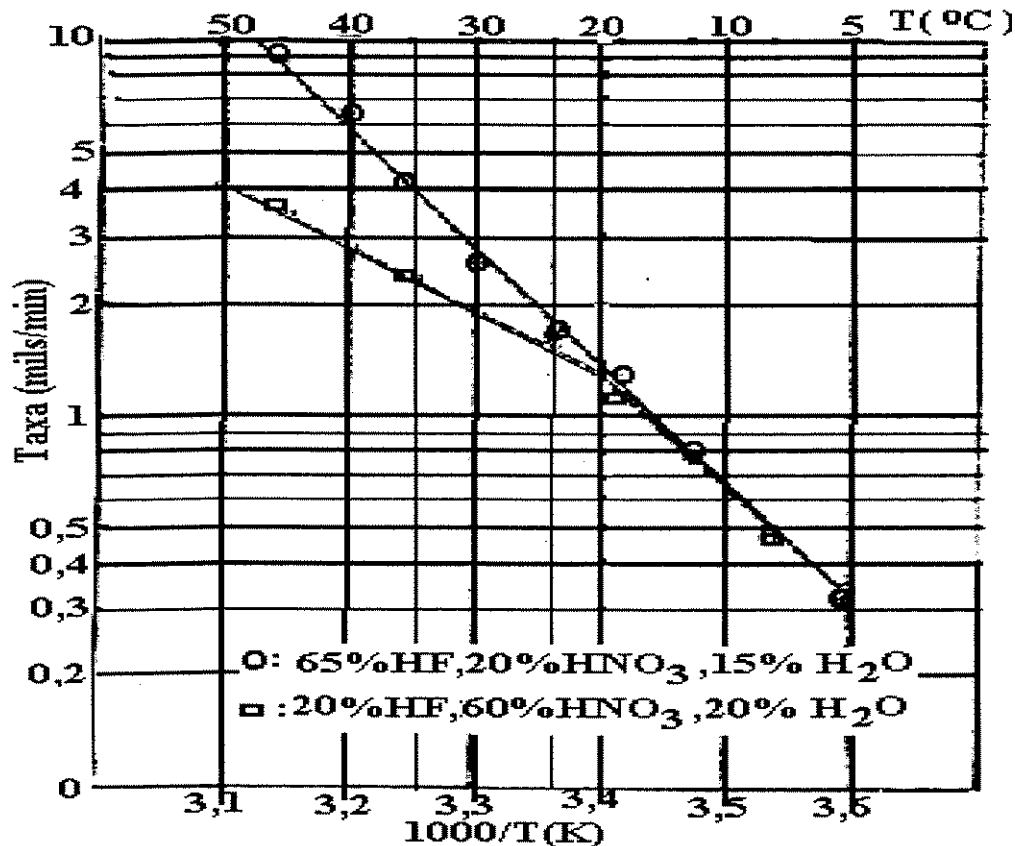


Figura I.1: Transição do Fenômeno Limitante da Corrosão

### I.2.3 Aspectos Estereoscópicos das Geometrias de Corrosão

Na prática, as corrosões são executadas em superfícies finitas de materiais cristalinos, policristalino ou amorfos e na sua grande maioria delimitadas por filmes de materiais resistentes à corrosão, denominados de máscaras de corrosão. Apenas nos casos de superfícies delimitadas é que através da observação de geometrias e medidas dos perfis tridimensionais resultantes, é possível avaliar as anisotropias intrínsecas do substrato, quando cristalino, e/ou as anisotropias extrínsecas, induzidas pelo filme do material de mascaramento<sup>20</sup>; está implícito que em termos práticos, a taxa de corrosão do material da máscara deve ser muito menor que a taxa de corrosão do substrato. Em se tratando de substrato cristalino e sendo o fenômeno

limitante da corrosão o da reação química superficial (tempos de trânsito do reagente para a superfície e de escoamento do produto ou subproduto da reação superficial muito menores daqueles da reação superficial) os perfis resultantes revelam as anisotropias intrínsecas do substrato, e nesse caso a corrosão é denominada de Corrosão Química Anisotrópica (CQA). No caso da CQA o fator de anisotropia é comumente definido como o quociente entre a taxa de corrosão na direção vertical à superfície do substrato e a taxa de corrosão na direção (sentido) de menor taxa. Nos casos do silício e dos compostos III-V as menores taxa dão-se sempre na direção  $\langle 111 \rangle$ .

A expressão matemática para o fator de anisotropia é,

$$F_{hkl} = R_{hkl} \div R_{111} \quad (1.3),$$

onde  $F_{hkl}$  é o fator de anisotropia,  $R_{hkl}$  é a taxa de corrosão na direção  $hkl$ ,  $R_{111}$  é a taxa de corrosão na direção  $111$  e  $hkl$  e  $111$  são os índices de Miller das direções  $hkl$  e  $111$ .

A experiência demonstra que  $F_{hkl}$  depende das concentrações e naturezas dos compostos que constituem o eletrólito aquoso da solução corrosiva. A causa dessa dependência não é de simples determinação, mas muito provavelmente está associada aos tempos de trânsitos dos reagentes através da camada<sup>14</sup>  $\delta$  (interface entre a superfície da corrosão em progresso e o corpo da solução corrosiva); a camada  $\delta$  é gerada como consequência do fluxo do radical  $[\text{OH}]^-$  (hidroxila) na direção e sentido da superfície onde se dá a reação superficial.

Quando o fenômeno limitante da corrosão é o transporte de massa por difusão (o tempo trânsito através da camada  $\delta$  é muito maior daquele da reação superficial) as eventuais anisotropias intrínsecas do substrato não são reveladas. Nesse caso o fenômeno de corrosão é denominado de Corrosão Química Isotrópica (CQI). Nessas corrosões também ocorrem

anisotropias, que foram aqui denominadas de anisotropias extrínsecas por não estarem associadas às anisotropias do substrato.

Nesse caso o fator de anisotropia é definido como a relação entre as taxas de corrosão nas direções ortogonal e horizontal do substrato. A expressão matemática para o fator de anisotropia é,

$$F = R_{\text{Orrt.}} \div R_{\text{Horiz.}} \quad (1.4),$$

onde  $F$  é o fator de anisotropia,  $R_{\text{Orrt.}}$  é a taxa de corrosão na direção ortogonal e  $R_{\text{Horiz}}$  é a taxa de corrosão na direção horizontal em relação ao substrato. Na Figura II.2 ilustra-se perfis de corrosão, resultantes das CQA e CQI .

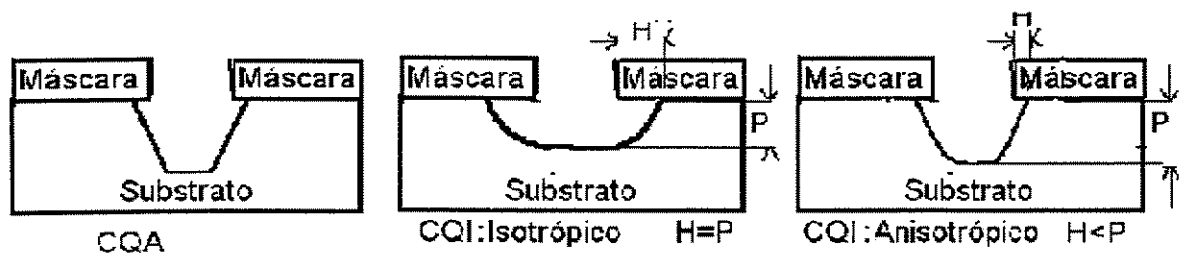


Figura I.2 :Ilustração de Perfis de Corrosão

Na prática a expressão (1.4) pode assumir valores maiores , menores ou iguais a 1.,sendo esse último o correspondente ao perfil de corrosão isotrópico. A experiência demonstra que as anisotropias numa CQI em meio aquoso são afetadas pela agitação mecânica e tipo<sup>6,10,11</sup> e pelo material da máscara<sup>20</sup>.

A dependência da agitação mecânica da solução deve-se muito provavelmente à distribuição das alterações que ela produz na espessura da camada  $\delta$  envolvente da superfície da corrosão, em processo. Por outro lado a dependência da anisotropia do tipo de material da máscara, não encontra explicação nos modelos vigentes das CQA e/ou CQI .Mas por se tratar de um aspecto relevante em termos tecnológicos e importante para o desenvolvimento desse trabalho, novas abordagens serão feitas oportunamente. Na Figura I.3 ilustra-se o provável efeito da

agitação mecânica sobre a espessura da camada  $\delta$ , com conseqüências nos valores da anisotropia extrínseca.

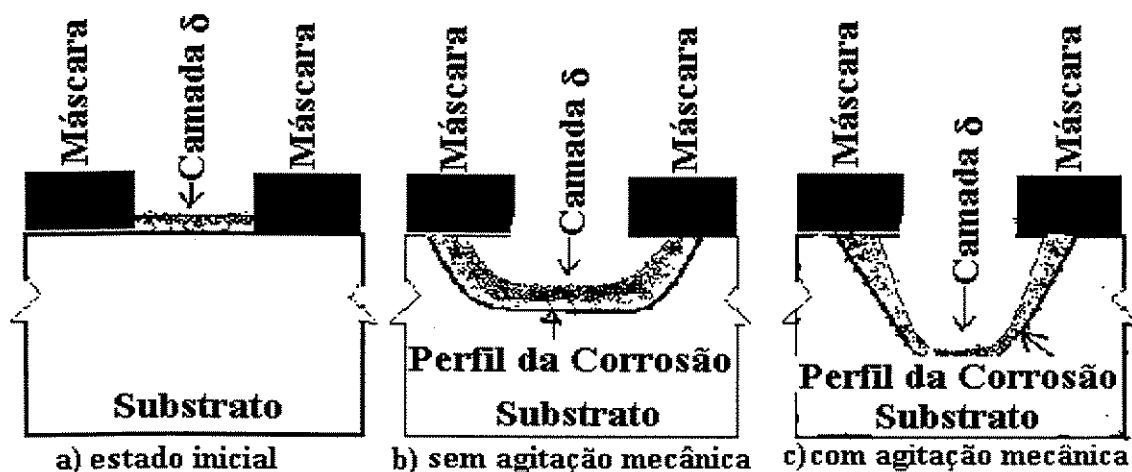


Figura I.3: Provável Efeito da Agitação Mecânica Sobre a Camada  $\delta$

#### I.2.4 Propriedades da Solução Corrosiva e Perfil de Corrosão

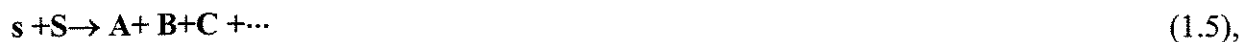
Uma substância química quando solvida sofre um processo de dispersão que depende de um ou mais processos englobados, em geral, em duas categorias<sup>14</sup>, quais sejam,

1. Dissolução Química, e
2. Solvatação.

Na dissolução química a solubilização resulta de mudanças químicas específicas do solvente e do soluto. A dissolução química é, pois, um método drástico de dissolução uma vez que as substâncias originais são convertidas em novas espécies químicas.

O resultado de uma dissolução química é uma dispersão a nível molecular ou iônico, em geral, de difícil reversibilidade, para a mistura original.

Quimicamente tem-se,



onde  $s$  é o soluto,  $S$  é o solvente, e  $A, B, C$  são espécies químicas derivadas da reação.

Na solvatação não ocorrem mudanças químicas pronunciadas, havendo simplesmente interações dinâmicas entre o soluto e o solvente.

Quimicamente tem-se,



onde  $x$  é o número inicial de moles do soluto,  $y$  o número de moles do soluto na forma solvatada e  $(x-y)$  o número de moles do soluto na forma não solvatada.

As soluções corrosivas utilizadas nas tecnologias das microeletrônica e/ou microusinagem, podem ser agrupadas em duas classes quanto ao pH (potencial hidrogeniônico),

- as ácidas, e
- as básicas.

Entre as ácidas a mais freqüentemente utilizadas, para corrosão, polimento, revelação de junções semicondutoras e de defeitos, sobre Si, Ge, GaAs, InSb, InAs, InP, etc. é a solução aquosa de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e de ácido fluorídrico (HF) acrescidas de moderadores, catalisadores e/ou diluentes<sup>17-19</sup>.

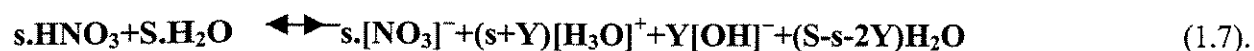
Entre as básicas as mais freqüentemente utilizadas são as dos metais alcalinos, hidróxido de Sódio(NaOH),hidróxido de Potássio(KOH) ,etc., e as de aminas<sup>14-16,21</sup>.

Ambas as classes de soluções são representadas pela expressão (1.6), ou seja constituem solvatos em equilíbrio dinâmico com o solvente.

Em geral tanto as soluções ácidas como as básicas, por serem aquosas são dispersões de hidratos com comportamento iônico<sup>22</sup>(eletrólito forte),apesar de na maioria das vezes seus componentes serem radicais químicos (polarizados e/ou polarizáveis), e portanto eletricamente neutros. Além disso, as moléculas de água( polarizadas) trocam hidrogênio, formando em equilíbrio dinâmico os radicais hidroxila  $[\text{OH}]^-$  e os radicais de hidrogênio muito

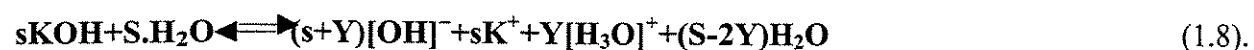
provavelmente na forma de  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  (hidroxônio), uma vez que não há indícios do íon (núcleo) do hidrogênio livre<sup>23</sup>.

Considerando-se uma solução aquosa de ácido nítrico tem-se ,



A expressão(1.7) mostra o comportamento do ácido nítrico quando diluído na água, onde o caráter ácido está explicitado por um excesso de  $s[\text{H}_3\text{O}]^+$  em relação à concentração de  $[\text{OH}]^-$ .

Aplicando-se a expressão(1.6) para uma solução aquosa de **KOH**, verifica-se, analogamente,

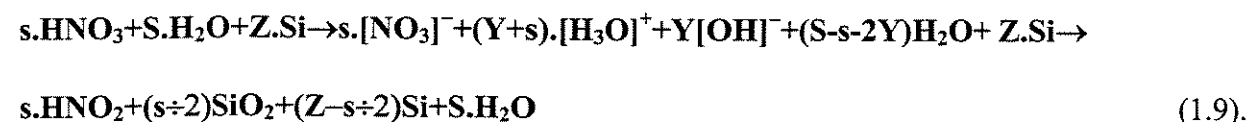


Nesse caso o caráter básico é explicitado pelo excesso de  $s[\text{OH}]^-$  em relação à concentração de  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ .

Notar que as parcelas dos segundos membros de ambas as equações (1.7) e (1.8) se somam para reconstituírem os respectivos primeiros membros, ou seja, não há reação química entre solvente e soluto.

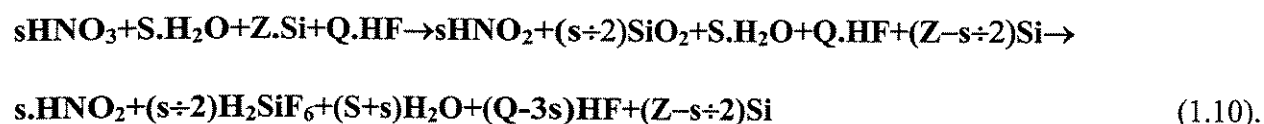
### 1.2.5 Relações Estequiométricas da Corrosão do Silício

Tomando-se como referências, para a corrosão do Si, as soluções aquosas de **HNO<sub>3</sub>** (ácida) e de **KOH**(básica) e aplicando-se respectivamente as equações (1.7) e (1.8) tem-se as relações estequiométricas que se seguem:



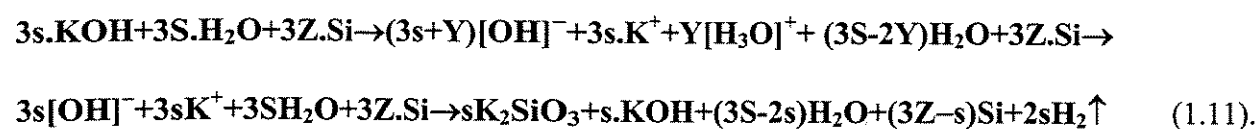
A expressão (1.9) é a relação estequiométrica proposta para processo de oxidação do Si a qual indica a participação ativa da água na oxidação do Si que muito provavelmente não é através do  $[\text{OH}]^-$  livre, pois o radical em excesso é o  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ . Quanto a estequiometria e a presença de

resíduos de  $\text{SiO}_2$  a expressão (1.9) está de acordo com a literatura pertinente<sup>8-10,16</sup>. Adicionando  $Q$  moléculas de  $\text{HF}$  aos membros da expressão (1.9), obtém-se,



A expressão (1.10) mostra que para cada molécula de  $\text{SiO}_2$  dissolvida são geradas duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  diluindo a solução, o que é observado experimentalmente.

Para uma solução aquosa de  $\text{KOH}$ , a relação estequiométrica mais provável é<sup>13-16</sup>,



Verifica-se da expressão (1.11) que nessa reação há a emissão de hidrogênio o que é um fato experimental; a literatura pertinente corrobora a expressão (1.11) no que tange a estequiometria e a formação do  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (metassilicato de potássio).

A expressão (1.11) permite intuir a relação estequiométrica mais provável numa solução aquosa de  $\text{KOH}$  com complexador, no caso o Álcool Isopropílico. ("IPA-Isopropyl Alcohol")

A equação proposta para a solução alcoólica de  $\text{KOH}$  é,



onde  $P$ ,  $s$  e  $R$  são respectivamente os números de moles do solvente e do soluto e o radical isopropil.

Somando-se membro a membro as expressões (1.12) e (1.11) obtém-se,



As equações químicas de (1.9) a (1.13) indicam que a água participa ativamente do processo de corrosão o que está de pleno acordo com a literatura pertinente e com a experiência, pois em nenhum dos casos ocorre a corrosão sem a presença da mesma. Por essa razão aventa-se a

possibilidade de o processo de oxidação que ocorre na superfície do substrato ser iniciado pela hidratação da mesma seguida pela oxidação com  $[\text{OH}]^-$  e posterior dissolução do produto da reação, ou pelo deslocamento do oxigênio do produto da oxidação por um íon mais reativo e/ou pela formação de um composto do óxido. O fato do Si não ser atacado na fase química rica em IPA e  $[\text{OH}]^-$  e praticamente isenta de  $\text{H}_2\text{O}$ , numa solução bifásica de  $\text{H}_2\text{O}$ , KOH e IPA é mais uma corroboração de que um processo de hidratação superficial antecede ao de oxidação da superfície do Si.

Tomando-se esse fato como hipótese, tem-se como conseqüências ,

- Soluções não aquosa não corroem o Si,
- A taxa de corrosão em solução saturada tende a zero , pois toda água está na forma de hidrato do soluto.

Essas conseqüências são corroboradas pela experiência <sup>14-19,21</sup> .

Nas Tabela I.1 e Tabela I.2 apresentam-se Receituários das Soluções Químicas mais utilizadas nas corrosões do Silício e dos Compostos do grupo III-V.

**Tabela I 1: Soluções Químicas Recomendadas para Corrosão do Silício** <sup>15,18,19</sup>

pH	Receita ( $\text{cm}^3$ )	Principais Uso
ácido.	1 HF + 3 $\text{HNO}_3$	Polimento
ácido	1 HF + 3 $\text{HNO}_3$ +10 $\text{CH}_3\text{OOH}$	Corrosão e revelação de defeitos
ácido	3 HF + 3 $\text{HNO}_3$ +3 $\text{CH}_3\text{OOH}$	Polimento,Revela Defeitos e Junções.
ácido	10 HF + 5 $\text{HNO}_3$ +14 $\text{CH}_3\text{OOH}$	Polimento
básico	solução.aquosa de 1 a 30% de NaOH	Revela detalhes da estrutura do material
básico	solução.aquosa de 1 a 30% de KOH	Revela detalhes da estrutura do material
básico	solução.aquosa a 40% de KOH	Texturização do Si(100)
básico	KOH + $\text{H}_2\text{O}$ +Isopropanol	Corrosão Anisotrópica do Si
básico	Água+Etilenodiamina+Pirocatecol	Corrosão Anisotrópica do Si

\* Os reagentes mesmo que concentrados contem apreciáveis quantidades de água.



**Tabela I 2: Soluções Químicas Recomendadas para Corrosão do Arseneto de Gálio<sup>17-19</sup>**

pH	Receita (cm <sup>3</sup> )	Principais Uso
ácido	1 HF + 3HNO <sub>3</sub> +2H <sub>2</sub> O	Polimento
ácido	2HCl+1HNO <sub>3</sub> +2H <sub>2</sub> O	Corrosão plano (111)
ácido	1 HF + 5HNO <sub>3</sub> +10sol.1% de AgNO <sub>3</sub>	Corrosão planos {111}
ácido	1 HF + 5H <sub>2</sub> O+1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	Revelação de etch pits no plano (111)
ácido	XH <sub>2</sub> O+Y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ZH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Corrosões Isotrópica e Anisotrópica
ácido	XH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ZH <sub>2</sub> O	Corrosões Anisotrópicas
básico	sol.aquosa 55%NaOH +1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	Corrosão Isotrópica

**\* Os reagentes mesmo que concentrados contém apreciáveis quantidades de água.**

**Soluções capazes de corroerem outros materiais tais como, Germânio, Antimoneto de Gálio, Antimoneto de Índio, Arseneto de Índio, Fosfeto de Índio ,etc., em geral são baseadas nos mesmos reagentes químicos.**

### **I.2.6 Dependência da Anisotropia do Potencial Hidrogeniônico da Solução**

No item I.2.3 definiu-se os fatores de anisotropias para as CQA e CQI e com base no modelo da CQI apresentou-se a hipótese da provável causa da dependência, da anisotropia extrínseca, da agitação mecânica. Entretanto não foi possível aventar-se uma hipótese plausível sobre a dependência dessa anisotropia, do material constituinte da máscara. Além disso não é óbvio o porque no caso da CQA a taxa de corrosão seja limitada por reação química superficial e no caso da CQI por transporte de massa por difusão, visto que em ambos os casos o processos precursores são muito provavelmente a hidratação seguida pela oxidação da superfície do substrato pelo  $[\text{OH}]^-$ , ou seja, os mesmos.

Não é o escopo desse trabalho o aprofundamento nas considerações sobre os modelos da CQA e CQI mas entretanto é interessante tecer-se considerações mais elucidativas sobre os mesmos com o objetivo de lançar-se alguma luz sobre o efeito do material da máscara sobre o fator de anisotropia da corrosão.

Na Tabela I.1 observa-se que as soluções ácidas produzem as CQI conquanto as básicas produzem as CQA do silício. Entretanto, entre as soluções ácidas consta aquela com a qual Robbins e Scharwartz<sup>17,18</sup> produziram tanto CQI como CQA do silício e identificaram através

das respectivas energias de ativação os fenômenos limitantes da corrosão. Além disso na Tabela I.2 observa-se que no caso dos compostos III-V tanto CQI como CQA podem ser produzidas por soluções ácidas, e que a solução básica pode produzir CQI. As relações estequiométricas apresentadas em I.2.5 não podem por si mesmas elucidar esses fatos experimentais. Por outro lado tanto as citadas Tabelas como as também citadas relações estequiométricas, indicam que em todos os casos os processos de corrosão no meio aquoso é iniciado pela hidratação e oxidação da superfície pelo radical  $[\text{OH}]^-$ . Portanto em essência o fenômeno limitante da corrosão e por conseqüência as anisotropias não se correlacionam de modo simples com o pH da solução, Considerando-se ainda as experiências de Robbins e Scharwartz verifica-se que as transições de fenômenos limitantes da corrosão estão associadas às variações de concentrações do agente oxidante (provedor de  $[\text{OH}]^-$ ) e da temperatura da solução e por conseqüência aos processos de difusão do  $[\text{OH}]^-$  e da reação química na superfície.

Portanto é muito provável que aspectos elucidativos, sobre a dependência da anisotropia das corrosões em relação ao material da máscara, surjam no correlacionamento entre as equações representativas das leis de Arrhenius e da de Fick.

### **I.2.7 A Camada $\delta$ e Fenômenos Limitantes da Corrosão**

A camada de interface  $\delta$ , que surge entre a superfície do substrato e o corpo da solução corrosiva é causada essencialmente pela taxa de consumo superficial da espécie oxidante,  $[\text{OH}]^-$ , provida pela solução corrosiva. O consumo pode ser representado por um fluxo  $\phi$  proporcional à taxa,  $r(T)$ , de oxidação superficial, de acordo com,

$$\phi = r(T) = dN/dt = S.D.\partial C(x,t)/\partial X \quad (1.14),$$

onde  $\phi$  é o fluxo de  $[\text{OH}]^-$  no sentido da superfície,  $S$  é a área da superfície e  $r(T)$  é a taxa de oxidação superficial, função da temperatura. Para restabelecer o equilíbrio termodinâmico local, por difusão o mesmo fluxo  $\phi$  de  $[\text{OH}]^-$ , flui do corpo da solução para a superfície de acordo com,

$$\phi = dN/dt = SD \cdot \partial C(x,t)/\partial X \quad (1.15),$$

onde  $N$  é a quantidade de  $[\text{OH}]^-$  na solução,  $S$  é área da superfície em processo de corrosão,  $D$  é o coeficiente de difusão do radical  $[\text{OH}]^-$  através da solução e  $\partial C(x,t)/\partial X$  é o gradiente de concentração de  $[\text{OH}]^-$  entre o corpo da solução e junto à superfície em processo de corrosão; por se tratar de partícula com comportamento aniônico<sup>14</sup>, com massa e dimensões apreciáveis, pode-se supor que seu coeficiente de difusão  $D$  seja praticamente independente da temperatura.

Nessas condições,

$$\phi = r(T) = dN/dt = C(x,t) \partial V / \partial t = S \cdot C(x,t) \partial x / \partial t = S \cdot D \partial C(x,t) / \partial x \quad (1.16),$$

ou,

$$\phi = r(T) = dN/dt = C(x,t) \partial V / \partial t = S \cdot C(x,t) v(T) = S \cdot D \partial C(x,t) / \partial x \quad (1.17),$$

onde ,

$$v(T) = \partial x / \partial t = \text{cte. para } T = \text{cte.} \quad (1.18).$$

Da resolução da equação (1.17), tomando-se em consideração as condições de contorno impostas pela interface superfície do substrato/solução corrosiva resulta que(ver Apêndice A),

$$\delta = K v(T) \cdot C_0 \quad (1.19),$$

e,

$$\delta_{\text{máx.}} = K \cdot C_0 \cdot v_{\text{máx}} = K_1 C_0 \cdot r_{\text{máx}} \quad (1.19a).$$

Também da resolução da equação (1.17) tomando-se em consideração que  $v(T)$  é limitada pelas propriedades do corpo da solução corrosiva, decorre que (ver Apêndice A),

$$v_{\text{máx.}}(T) = v_{\text{máx.}} = D \div X_0 = \text{cte.} \quad (1.20),$$

onde  $X_0$  é coordenada para  $C(X) = C_0$

As equações (1.19) e (1.20) põem em evidência que enquanto  $v(T) < v_{\text{máx.}}$ , a velocidade de corrosão é determinada pela taxa de oxidação superficial do substrato pelo radical  $[\text{OH}]^-$  e, portanto as anisotropias superficiais são reveladas nos perfis de corrosão; a partir de  $v(T) = v_{\text{máx}}$  o fenômeno passa a ser limitado pela velocidade do  $[\text{OH}]^-$  no corpo da solução corrosiva.

É de suma importância ter-se presente que está se tratando da concentração  $C_0$  e da velocidade  $v(T)$  do radical  $[\text{OH}]^-$ , e, portanto quanto menor for esta concentração e maior for  $v(T)$  tanto maior será a largura da camada da interface. Isto implica que nos processos de corrosão com alta taxa de oxidação superficial  $r(T)$ , e/ou de baixa concentração de  $[\text{OH}]^-$  a condição de  $v_{\text{máx}}$  do  $[\text{OH}]^-$  é atingida em temperaturas menores daquelas para processos de baixas  $r(T)$  e/ou de alta concentração de  $[\text{OH}]^-$ . Como consequência, naquelas soluções corrosiva o processo de corrosão aproxima-se rapidamente para o da CQI. Esta é uma conclusão decorrente do modelo de distribuição do  $[\text{OH}]^-$  junto à superfície do substrato e está de acordo com a experiência ,aplicando-se para todas as soluções corrosiva utilizadas para a corrosão do silício(ver Tabela I.1).Aparentemente esta conclusão seria contraditória quando aplicada às soluções aquosas corrosivas dos compostos III-V.

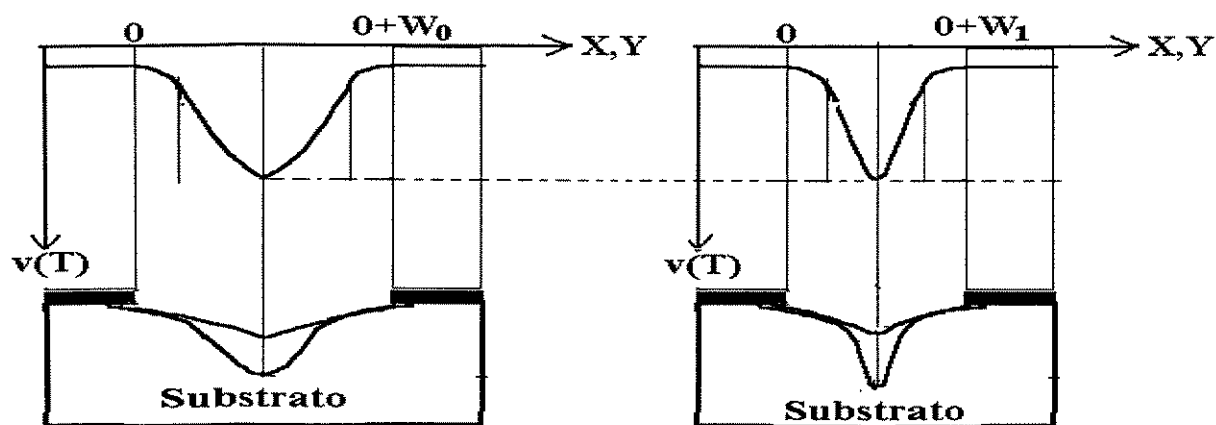
Entretanto basta considera-se os casos onde qualquer que seja o valor de  $T$ ,

$$v(T) = v_{\text{máx}} \quad (1.21).$$

Essas considerações a respeito das interfaces solução corrosiva com a superfície do substrato e com a superfície do material de mascaramento da corrosão permitem estimar os efeitos de

bordas e por conseqüência a influência do material de mascaramento nos perfis de corrosão<sup>20</sup>; estes efeitos são altamente pronunciadamente nas CQI.

Na Figura I.4 , ilustra-se a provável variação da de  $v(T)$  do  $[OH]^-$  junto a superfície do substrato, devida à interação entre as taxas de oxidações do substrato e do material da máscara, com conseqüências diretas sobre a morfologia dos perfis de corrosão resultantes.



**Figura I.4: Variação da Velocidade do  $[OH]^-$  no Plano do Substrato**

Depreende-se das considerações acima que tanto menores forem as larguras da janela exposta a corrosão e a taxa de oxidação do material da máscara, maior será o fator de anisotropia expresso na equação (1.4). No caso da CQA, o efeito da baixa taxa de corrosão do material da máscara é praticamente indetectável uma vez que a corrosão subjacente (“undercutting”), já é limitada pela anisotropia intrínseca do material do substrato.

### I.3 Comentários

Na introdução deste trabalho foram apresentadas algumas propriedades genéricas do  $\alpha$ -C:H que em tese o qualificam para aplicação com máscara de corrosão química em meio aquoso. Este capítulo foi dedicado às considerações gerais da fenomenologia da corrosão química abordada sobre o enfoque da velocidade da reação superficial, objetivando elucidar o efeito da alta resistência química do  $\alpha$ -C:H sobre os perfis das corrosões resultantes. Como decorrência pode ser verificado que o efeito do material da máscara sobre a anisotropia extrínseca (CQI) pode ser razoavelmente explicado com base nas diferenças entre as taxas de oxidação do substrato e do material da máscara. Como o  $\alpha$ -C:H é de alta resistência química à maioria das soluções aquosas; tanto ácidas como básicas, pode-se supor que é altamente provável que a utilização deste filme como máscara venha a prover perfis de CQI com altíssimas anisotropias extrínsecas. Altas anisotropias de corrosão associam melhores resoluções dos processos de microusinagem superficial; é óbvio que essas características são de altíssimo interesse para as tecnologias de altas densidades de integração.

Estas considerações gerais corroboram a premissa inicial de que este filme de  $\alpha$ -C:H aplica-se com bom desempenho no mascaramento de corrosões químicas em meios aquosos tanto ácidos como básicos.

## I.4.Objetivo do Trabalho

O principal objetivo deste trabalho é a caracterização do comportamento do filme de  $a\text{-C:H}$ , depositado a temperatura ambiente por plasma de gás metano( $\text{CH}_4$ ), quando utilizado como máscara de corrosão química(“etching”), em meios aquosos, de materiais tanto utilizados na microeletrônica, como em aplicações substitutivas e/ou complementares. Faz parte dessa caracterização a avaliação da aderência do filme sobre o substrato imediatamente após deposição e durante o tempo de processamento da corrosão. É também, parte integrante dessa caracterização a avaliação da resistência química do  $a\text{-C:H}$  quando aplicado como máscara para Corrosão Química Anisotrópica (CQA) do silício em soluções aquosas de hidróxido de potássio e de etilenodiamina, e as avaliações da Corrosão Química Isotrópica(CQI) do silício e de óxido de silício. Estudou-se também o comportamento de filmes de  $a\text{-C:H}$  depositados sobre outros substratos, tanto sob o aspecto de aderência (imediatamente após a deposição e durante sua exposição às soluções corrosivas) como sob o aspecto de resistência química, quando submetido a outras soluções corrosivas utilizadas na microeletrônica e/ou microusinagem. No caso de CQI aplicada a um mesmo tipo de substrato compara-se as anisotropias extrínsecas dos perfis de corrosão resultante, de amostras mascaradas com  $a\text{-C:H}$  e com fotorresiste. Pelo fato deste filme poder ser depositado à temperatura ambiente adotou-se para sua deposição a técnica de “lift-off”, porque além de ser implicitamente de melhor resolução esta técnica tem a grande vantagem de prescindir do processo de corrosão do material da máscara, para abertura das janelas para o substrato.

Complementarmente estudou-se a detecção do ponto final da corrosão monitorando-se a intensidade de emissão óptica de espécies reativas de oxigênio e de monóxido de carbono, produtos do processo de corrosão pelo plasma de oxigênio.

## I.5 Referências Bibliográficas

- [01] Alves, M.A.R.-"Deposição de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado( $a$ -C:H) por Plasma de RF", Tese de Doutorado, FEEC da Unicamp, Lab. de Plasma, 1996.
- [02] Weissmantel, C. et al- Thin solid Films, vol.61, L5, 1979.
- [03] Moreau W.M.-"Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials", Plenum Press, New York, 1989.
- [04] Thompson, L.F. et al-"Introduction to Microlithography", ACS Professional Reference Book, Amer.Chem.Soc., Washington, DC, 1994.
- [05] Angus, J.C. et al-"Metastable Material Formation by Ion Implantation", S.T. Picraux, W.J. Chjoyke Edithors, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [06] Weissmantel, C. et al- Thin solid Films, vol.96, 31, 1982.
- [07] Grill, A. et al- J.Mater.Res., vol.3, 214, 1988.
- [08] W.Moller, Applied. Physics. A56, 527, 1993
- [9] Clark, A.-"Theory of Adsorption and Catalysis ", Academic Press Inc., 1970.
- [10] Davies J.T. et al.-"Interfacial Phenomena", Dover Publications Inc., 1968.
- [11] Adam N.K.-"The Physics and Chemistry of Surfaces", Dover Publications Inc., 1968.
- [12] Bard A . J. and Faulkner L.R.-Electrochemical Methods,"Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 1980.
- [13] Kitahara , A. et al-"Electrical Phenomena at Interface- Fundamentals Measurements and Applications" , Marcel Dekker Inc. , 1984 .
- [14] Fissore, A.-"Corrosão Química Anisotrópica do Silício e Caracterização dessa Corrosão pela mistura KOH, H<sub>2</sub>O, IPA" , Tese de Mestrado, Enga Elétrica da Escola Politécnica da USP, 1978.
- [15] Finne R.M. and Klein D.L.-"A Water- Amine-Complexing System for Etching Silicon" - J.Electroch.Soc.:Solid State Sci., vol.114, 965, september, 1967.
- [16] Price, J.B.-Anisotropic Etching of silicon with KOH-H<sub>2</sub>O-Isopropyl Alcohol.In:Huff, H.R. & Burgess R.R. edition-Semiconductor Silicon, New Jersey, The Electroch.Soc., 1973.
- [17] Bogenschutz, A.F. et al-"Activation Energies in the Chemical Etching of Semiconductor in HNO<sub>3</sub>-HF-CH<sub>3</sub>OOH", J Electroch.Soc., 114(9), 970, 1967.



- [18]Robbins ,H. et al-"Chemical Etching of Silicon",J.Electroch. Soc.,107(2),108,1960.
- [19] Robbins ,H. et al-"Chemical Etching of Silicon",J.Electroch. Soc.,108(4),365,1961.
- [20]Moreau W.M.-"Semiconductor Lithography,Principles,Practices and Materials", Plenum Press, New York,1989.
- [21] Slabaugh & Parsons-General Chemistry,2<sup>th</sup> edition, New York,J.Wiley,1971.
- [22]Clapp.L.B.-Química do Grupo OH.,São Paulo Edgard Blucher,1969
- [23] Britton,H.T.S.-Hydrogen Ions-Their Determination and Importance in Pure and Industrial Chemistry,D. van Nostrand Cia., New York,1956.
- [24] Tatui,Y. et al,J.Electroch.Soc.,vol.118,118,1971.
- [25] Runyan,W.R.-"Semiconductor Measurements and Instrumeantation",McGraw-Hill Book Co.,1975.
- [26]Kane,Ph.F.-"Characterization of Semiconductors Materials ,McGraw-Hill Book Co.,1970.
- [27]Lepkowiski,T.R. et al.-"A GaAs Integrated Sensor/Amplifier",IEEE Electron Devices Letters",vol.EOL7,222,1986.

# Capítulo II

## Parte Experimental

### II.1 Considerações sobre a Realização dos Trabalhos Experimentais

#### II. 1.1 Introdução

A consecução deste trabalho demandou a utilização de vários tipos de recursos laboratoriais e instrumentais. Por esta razão além do Laboratório de Plasma onde foram feitas as deposições e eventuais remoções do filme de  $\alpha$ -C:H, utilizou-se também o Laboratório LPD do IFGW para os processos de fotolitografia e para medidas de espessura do filme, o Laboratório de Óptica do IFGW para a realização de corrosões e de microscopias óptica e/ou eletrônica, o Laboratório do CCS para a realização de corrosões e microscopia óptica e o DEMA da Engenharia Mecânica para a realização de microscopia óptica e fotografias.

#### II.1.2 Substratos Utilizados

Como o principal objetivo deste trabalho é a verificação da adequação do filme de  $\alpha$ -C:H, para aplicações como máscara de corrosão para as soluções aquosas corrosivas com formulações comumente utilizadas nas tecnologias da microeletrônica e/ou de microusinagem, tem-se que, nestas condições, que a principal característica do substrato, deve ser a sua susceptibilidade à deposição do filme com acomodação do “stress” e com suficiente força de aderência tanto imediatamente após a deposição como durante o processo de corrosão. Os aspectos das superfícies tanto dos perfis das corrosões como daquelas subjacentes ao filme de  $\alpha$ -C:H serão os indicadores do desempenho do filme para essa aplicação. Para os substratos cristalinos o aspecto estereoscópico da corrosão é determinado pela composição química da solução

corrosiva, através do fenômeno limitante da corrosão; o fator de anisotropia é afetado pela composição da solução corrosiva. Nestas condições a cobertura, a aderência e a permanência do filme sobre o substrato durante o processamento da corrosão passam a ser os aspectos mais importantes a serem considerados.

A indisponibilidade de variedade de substratos e a alta probabilidade de se atingir os objetivos propostos do trabalho levaram, para a realização das experiências principais, à utilização de:

- lâminas de silício monocristalino, polidas e não polidas,
- lâminas de silício com uma camada de um micrometro de espessura de dióxido de silício, térmico, e
- lâminas de vidro “corning”.

### II.1.3 Produtos Químicos e/ou Soluções Químicas Utilizados

Os produtos químicos e/ou soluções químicas principais, foram adotados objetivando-se as realizações de CQA e de CQI, do substrato.

Para as CQA optou-se pelas soluções corrosivas freqüentemente mais utilizadas<sup>1-3</sup>, ou seja,

1. Solução aquosa de hidróxido de potássio tendo como complexador o isopropanol, e
2. Solução aquosa de etilenodiamina tendo como complexador o pirocatecol(EDP)

Os produtos químicos disponibilizados para a preparação destas soluções foram todos de grau de pureza PA( para análise).

Para a CQI do silício , não polido e polido optou-se pela solução mais freqüentemente utilizada (composições de  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{CH}_3\text{OOH}$  ) para essa aplicação<sup>4-5</sup> nas composições abaixo

1.  $50\%\text{HNO}_3 + 29\%\text{HF}(40\%) + 21\%\text{CH}_3\text{OOH}$ , e
2.  $69,5\%\text{HNO}_3 + 29,5\%\text{HF}(40\%) + 1\%\text{CH}_3\text{OOH}$ .

Para a CQI do óxido de silício optou-se pela solução aquosa de ácido fluorídrico, tamponada com fluoreto de amônia, na composição volumétrica de,

**1. 80,0% $\text{NH}_4\text{F}$ (70%) + 20% $\text{HF}$ (40%).**

Além destas o filme de  $\alpha\text{-C:H}$  foi também exposto às seguintes soluções corrosivas em composições volumétricas,

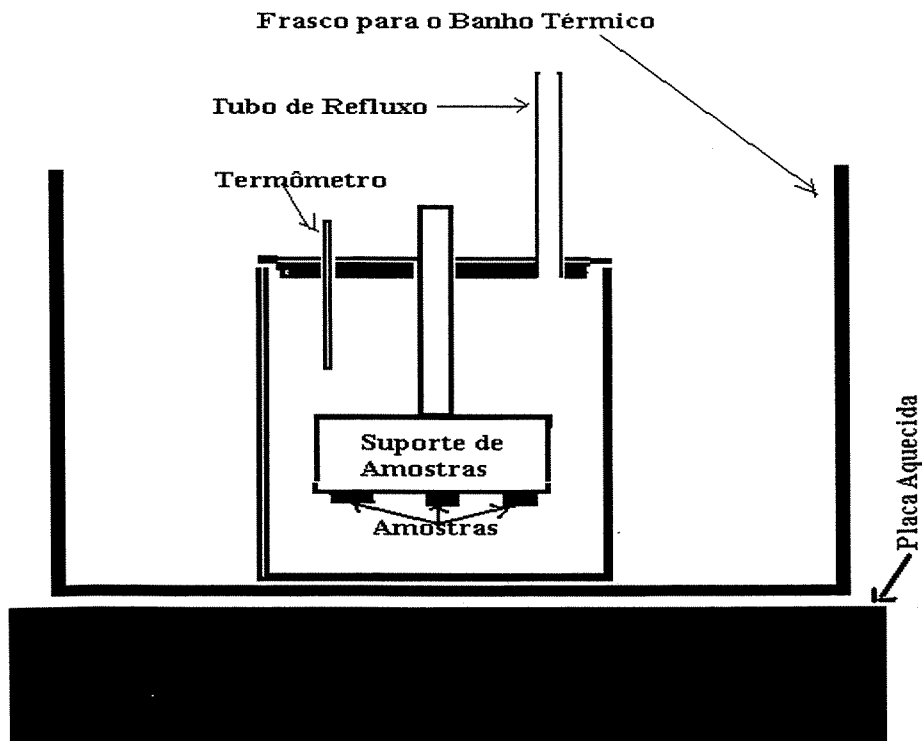
- **25% $\text{HNO}_3$  + 75% $\text{HCl}$  ( água régia), e**
- **33mg $\text{PdCl}_2$ +1ml $\text{HCl}$ + 4,4ml $\text{HF}$ (48%)+180ml $\text{H}_2\text{O}$  + 173ml $\text{CH}_3\text{OOH}$ .**

## **II.1.4 Equipamentos Utilizados para Realização da Corrosão**

As CQA do silício tanto na solução aquosa de  $\text{KOH}$ , como na de etilenodiamina, são realizadas a temperaturas nas quais precauções adicionais devem ser tomadas para minimizar a perda de vapores respectivamente do isopropanol e da água, durante o intervalo de tempo da corrosão. Essas perdas alteram significativamente as composições químicas das soluções causando a perda do controle do processo de corrosão.

Além disso , no caso específico da corrosão do silício pela solução aquosa de  $\text{KOH}$ , ocorre a formação de partículas de  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ (metassilicato de potássio) as quais quando precipitadas sobre a superfície do substrato atuam com micromáscaras à corrosão. Altas densidades destas partículas sobre a superfície produzem a texturização da mesma bloqueando o processo de corrosão.

Com o objetivo de minimizar-se estes dois efeitos , projetou-se e implementou-se o sistema mostrado na Figura II.1.



**Figura II.1: Sistema para Realização de CQA Controlada**

No sistema ilustrado nesta figura o tubo de refluxo tem a função de condensar os vapores do composto mais volátil, no caso da CQA com KOH o isopropanol, e no caso da CQA com etilenodiamina e água. No suporte de amostras, estas são fixadas com as faces para baixo, provendo a minimização das micromáscara de  $K_2SiO_3$ . O banho térmico propicia um bom controle da temperatura de reação ( $\cong \pm 1^\circ C$ ) compatível com as tolerância requerida para as CQA.

### **II.1.5 Máscaras Utilizadas para Delimitação dos Depósitos de $\alpha$ -C:H**

Como máscaras utilizou-se uma simples e um par complementar, de placas de alta resolução preexistente no Laboratório de Plasma. A máscara solitária contém passos e linhas de  $50\mu m$ , enquanto o par apresenta grupos de linhas e retângulos com larguras variando de  $5\mu m$  a  $80\mu m$ . A importância da adoção do par complementar de máscaras está associada à viabilização do

estudo comparativo dos efeitos de bordas ,essencialmente nas CQI, em estruturas de mesmos contornos, delimitadas pelo filme de  $a\text{-C:H}$  ou pelo fotorresiste.

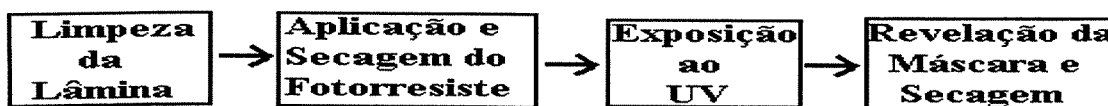
### II.1.6 Instrumentos de Medida Utilizados

Além dos instrumentos rotineiramente utilizados nas capelas químicas tais como, termômetro, cronômetro, temporizador, balança analítica e etc., para medidas de espessuras, tanto do fotorresiste como do  $a\text{-C:H}$ , utilizou-se um perfilômetro DEKTAK3, e para análise das estruturas de corrosão fez-se uso das microscopias óptica e eletrônica.

## II. 2 Execução das Experiências

### II.2.1 Execução do Processo de Fotolitografia

Em todas as experiências que demandaram o uso do fotorresiste apenas para delimitar a deposição do filme  $a\text{-C:H}$  , caso das CQA, ou naquelas onde aquele foi usado como máscara de corrosão, usou-se ,de acordo com a disponibilidade, o AZ5214 (da Shipley) e respectivo processo fotolitográfico , como ilustrado na Figura II.2.



FiguraII.2:Ilustração do Fluxograma do Processo Fotolitográfico

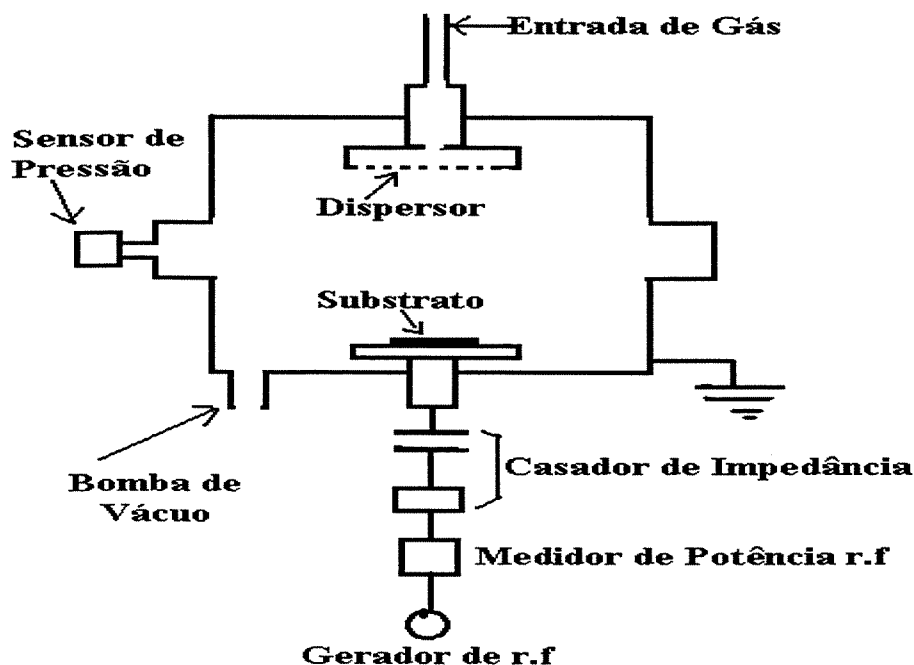
### II.2.2 Deposição do Filme de $a\text{-C:H}$

Para todas as experiências, o filme de  $a\text{-C:H}$  foi depositado pelo processo de Deposição Química em Fase Vapor assistida por plasma de  $\text{CH}_4$  (metano) produzido em um reator de

placas paralelas com excitação de r.f (rádio frequência) com acoplamento capacitivo, fabricado no Laboratório de Plasma, como ilustrado na Figura II.3. Tomou-se as seguintes precauções:

- **Imediatamente antes de todas as deposições as superfícies dos respectivos substratos foram limpas por um plasma de argônio, durante 5 minutos à potência de r.f. de 75 W e à pressão de 4 mbar, e**
- **Após as deposições, objetivando o alívio de stress os substratos permaneceram na câmara durante um tempo de aproximadamente 1 hora, pois a experiência mostra que filmes depositados por este método fraturam e/ou delaminam se retirados da câmara imediatamente após a deposição<sup>6</sup>.**

Após a retirada da câmara as amostras foram tratadas com acetona para a remoção do fotorresiste pela técnica de “lift-off”.

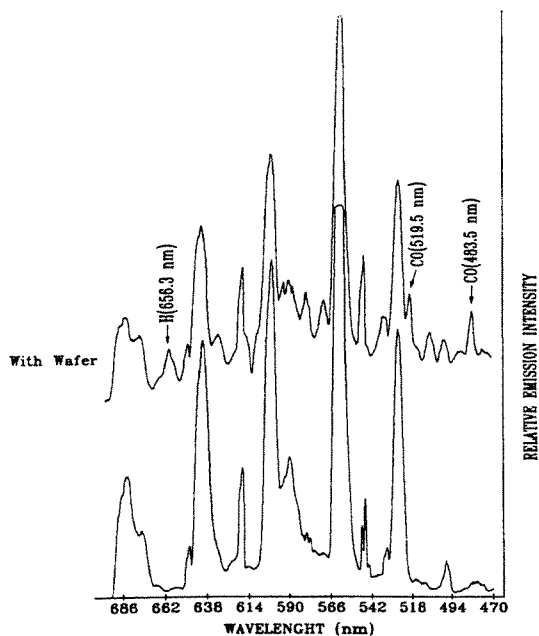


**Figura II.3: Ilustração do Sistema de Deposição do Filme de *a*-C:H**

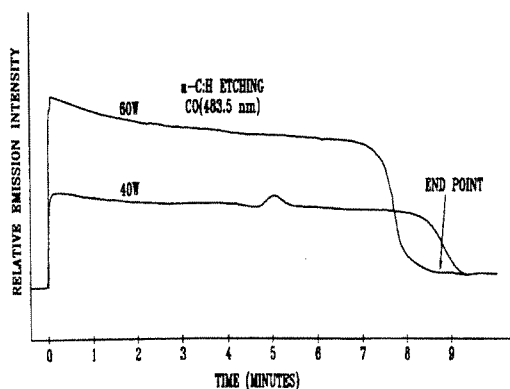
### **II.2.3 Remoção do Filme de *a*-C:H**

Nos casos necessários o filme de *a*-C:H foi removido no reator ilustrado na Figura II.3, por plasma de oxigênio a uma pressão de  $8 \times 10^{-2}$  mbar e a uma potência de r.f de 40W; nestas condições a taxa de corrosão<sup>7</sup> do *a*-C:H é  $\cong 29\text{nm/min}$ . Na Figura II.4, a), b), c) e d) ilustra-se

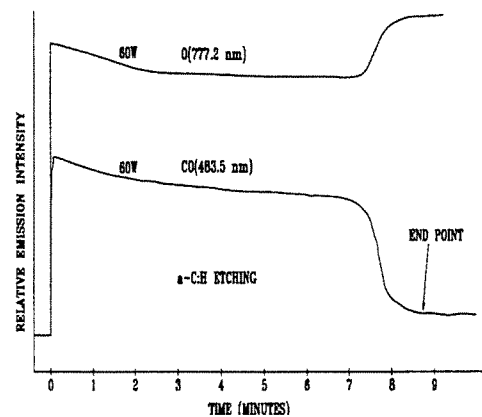
a metodologia pela qual determinou-se a taxa de corrosão do  $a\text{-C:H}$ .



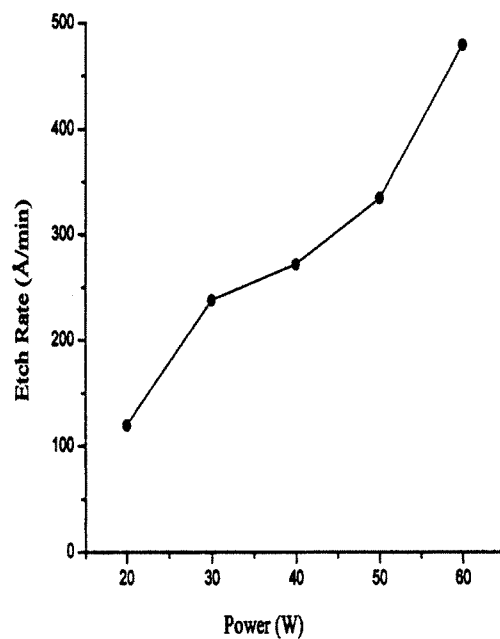
a) Espectro de Emissão de Espécies Excitadas



b) Intensidade de CO em Função do Tempo de Corrosão do  $a\text{-C:H}$



c) Detecção de Ponto Final da Corrosão do  $a\text{-C:H}$  de 280nm de Espessura



d) Taxa de Corrosão do  $a\text{-C:H}$  em função da Potência de r.f

**Figura II.4: Ilustração da Metodologia de Detecção de Ponto Final da Corrosão do  $a\text{-C:H}$  por Plasma de Oxigênio**



## II.3 Realização das Experiências

### II.3.1 Introdução

Em todas as experiências, abaixo enumeradas, imediatamente após as amostras terem sido alojadas no carregador, como aquele ilustrado em II.1.4 ou nos convencionais ou ainda na ponta de uma pinça, aplicou-se uma limpeza com isopropanol, e no caso das amostras de silício seguiu-se um rápido mergulho (“dipping”) em solução aquosa de **HF** altamente diluída; o objetivo deste “dipping” é a remoção da fina camada de **SiO<sub>2</sub>**, que a princípio limita a previsão dos resultados. Imediatamente após a corrosão, como objetivo de controlar o tempo de corrosão esta foi estancada com o mergulho da amostra em frasco com suficiente quantidade de água deionizada.

A adoção do método de enumeração que se segue tem o objetivo de facilitar o correlacionamento entre as descrições das realizações das experiências com a apresentação dos resultados, análise e conclusões, objetos do Capítulo III.

#### 1. II.3.2 Exposição do *a*-C:H à Solução Aquosa de KOH e IPA

Nesta experiência, obedecendo aos procedimentos descritos em II.2.1 e II.2.2, sobre amostras de silício (100) obteve-se à pressão da câmara de 5,6 mbar de **CH<sub>4</sub>** e à potência de r.f de 50 W, filmes de *a*-C:H com 50 e 80 nm. Cada uma das amostras foi subdividida em várias partes e enumeradas. Partes de ambas as amostras, foram carregadas no sistema ilustrado na Figura II.1, e utilizando-se como banho térmico a água a 78°C e uma solução corrosiva com composição em peso de **54,2% H<sub>2</sub>O + 25,5% KOH + 20,4% IPA** (Isopropanol), elas foram submetidas à corrosão durante intervalos de tempo de até 60 minutos; a taxa de corrosão nestas condições é de aproximadamente 1µm/min. Na seqüência, na mesma solução corrosiva as amostras

discussão dos resultados. Amostras associadas aos perfis previamente analisados foram relacionadas e mantidas no estado que se encontravam imediatamente após à corrosão para serem fotografadas. Em seguida as amostras remanescentes foram submetidas à remoção do  $\alpha$ -C:H , conforme descrito em II.2.3.

As morfologias das estruturas resultantes foram analisadas por microscopia óptica.

### **3. II.3.4 Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{CH}_3\text{OOH}$**

Nesta experiência, após os procedimentos descritos em II.2.2, sobre metade de uma lâmina de silício <111> não polida com alta rugosidade ( $R_a = (260 \pm 66) \text{nm}$ ) obteve-se à pressão da câmara de 0,13mbar de  $\text{CH}_4$  e a uma potência de r.f de 40W o depósito de um filme de espessura de 200nm. Sobre a outra metade da amostra, manteve-se o fotorresiste (espessura aproximada de  $1.5 \mu\text{m}$ ) como máscara de corrosão, para efeito de comparações posteriores; o fotorresiste é a máscara normalmente utilizadas para corrosões em meios ácidos. Amostras obtidas de ambas as metades, aos pares, foram expostas à solução aquosa de ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ) durante intervalos de tempo de até 15min na solução com composição volumétrica de,

- **69,5%  $\text{HNO}_3$  (69,9%) + 29,5HF (49%) + 1%  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,**

à temperatura ambiente ( $\cong 21^\circ\text{C}$ ) com forte agitação ; a taxa de corrosão típica do silício nestas condições é de  $\cong 25 \mu\text{m}/\text{min}$ .

Durante os processamentos das corrosões observou-se lamínulas de  $\alpha$ -C:H flutuando na solução corrosiva, indicando a delaminação do mesmo. Uma análise prévia dos tempos de corrosão e geometrias envolvidos indicou que esta delaminação não poderia ter sido provocada, muito provavelmente, pelo solapamento do filme através das bordas da amostra. Com o objetivo de dirimir-se dúvidas, com regiões expostas do silício (inclusive as bordas) protegidas com cera de abelha ( a cera de abelha é quimicamente inerte à solução

utilizada) foram submetidas em vários intervalos de tempo à corrosão na solução corrosiva sob mesmas condições. Observou-se novamente o surgimento de lamínulas de  $\alpha$ -C:H flutuando na solução corrosiva. Essas observações implicaram a necessidade da realização de experiência complementar.

Como a rugosidade medida da lâmina não polida apresentou um valor numérico maior que a espessura do filme, e como a aderência deste filme sobre silício com espessuras maiores que 200nm, é comprometida(o “stress” é compressivo e proporcional à espessura) para esta experiência complementar adotou-se lâmina de silício polida. Sobre cada uma das metades de uma lâmina de silício polida com os procedimentos descrito em II.2.1, fotograhou-se sobre uma camada de fotorresiste de aproximadamente 1,5 $\mu$ m, cada uma das máscaras do par complementar, acima descrito. Sobre uma das metades seguindo os procedimentos descritos em II.2.2 sob as mesmas condições anteriores de pressão e potência do reator depositou-se sobre a amostra um filme de  $\alpha$ -C:H com espessura aproximada de 70nm. Amostras mascaradas com o fotorresiste ou com filme de  $\alpha$ -C:H, foram sucessivamente, aos pares, submetidas à solução corrosiva durante intervalos de tempo de no máximo 10 minutos.

Todos os dados e/ou informações, durante o processamento das corrosões bem como da análise prévia dos perfis de corrosão resultantes foram relacionados para uma posterior análise e discussão dos resultados. Amostras associadas aos perfis previamente analisados foram relacionadas e mantidas no estado que se encontravam imediatamente após à corrosão para serem fotografadas.

Em seguida o filme de  $\alpha$ -C:H bem como o de fotorresiste, das amostras remanescentes, foram removidos respectivamente com plasma de oxigênio conforme descrito em II.2.3, e com acetona.

As morfologias das estruturas resultantes foram analisadas por microscopia óptica.

#### **4. II.3.5 Exposição do $a\text{-C:H}$ à Solução Aquosa de $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$**

Nesta experiência utilizou-se uma lâmina de silício <100> com uma camada nominal de  $\text{SiO}_2$ (térmico) de  $1\mu\text{m}$ . Seguindo os procedimentos descrito em II.2.1, aplicou-se sobre cada uma das metades em que fora dividida a lâmina, uma camada de fotorresiste de aproximadamente  $1,5\mu\text{m}$ . Com o objetivo de obter-se o mesmo padrão(“patterning”) de mascaramento superficial tanto com o fotorresiste como com o filme de  $a\text{-C:H}$  sobre cada uma das metades fotogravou-se uma das máscaras do par complementar, acima descrito.

Sobre uma das metades da lâmina fotogravada, seguindo os procedimentos descritos em II.2.2, a uma pressão de  $0,13\text{mbar}$  de  $\text{CH}_4$  e a uma potência de r.f de  $40\text{W}$ , obteve-se o depósito do filme de  $a\text{-C:H}$  de  $100\text{nm}$ .

Em seguida frações das amostras mascaradas como fotorresiste e das amostras mascaradas com filme de  $a\text{-C:H}$ , aos pares, foram sucessivamente submetidas à solução aquosa de ácido fluorídrico e fluoreto de amônia, na composição em volume,

- **$80\%\text{NH}_4\text{F}(70\%)+20\%\text{HF}(40\%)$ ,**

à temperatura ambiente( $\cong 21^\circ\text{C}$ )sem agitação mecânica; a taxa de corrosão nominal do  $\text{SiO}_2$  sob essas condições é de  **$0,22\mu/\text{min}$** .

Todos os dados e/ou informações, durante o processamento das corrosões bem como da análise prévia dos perfis de corrosão resultantes foram relacionados para uma posterior análise e discussão dos resultados. Amostras associadas aos perfis previamente analisados foram relacionadas e mantidas no estado que se encontravam imediatamente após à corrosão para serem fotografadas.

Em seguida o filme de  $\alpha$ -C:H bem como o de fotorresiste, das amostras remanescentes, foram removidos respectivamente com plasma de oxigênio conforme descrito em II.2.3, e com acetona.

As morfologias das estruturas resultantes foram analisadas por microscopia óptica.

### **5. II.3.6 Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$**

Nesta experiência utilizou-se uma lâmina de vidro “corning” sobre cuja face polida, por processo a vácuo, após um “flash” de titânio(Ti) de  $\cong 10\text{nm}$  de espessura depositou-se uma camada de aproximadamente  $100\text{nm}$  de platina(Pt). Seguindo os procedimentos descrito em II.2.1, aplicou-se sobre a lâmina, uma camada de fotorresiste de aproximadamente  $1,5\mu\text{m}$  e fotogravou-se uma das máscaras do par complementar, acima descrito. Em seguida a lâmina foi dividida em duas partes iguais e sobre uma delas, seguindo os procedimentos descritos em II.2.2, às pressões parciais de  $0,03\text{mbar}$  de  $\text{CH}_4$  e  $0,1\text{mbar}$  de Ar(argônio), totalizando  $0,13\text{mbar}$ , e a uma potência de r.f de  $40\text{W}$ , obteve-se o depósito do filme de  $\alpha$ -C:H de espessura média medida de  $50\text{nm}$ . Após o “lift-off” do fotorresiste frações desta amostra com frações da amostra mascarada com fotorresiste(este é o material normalmente utilizado para mascarar a corrosão da água régia) foram expostas, aos pares, a água régia com composição em volume de,

- **$25\%\text{HNO}_3 + 75\%\text{HCl}$ ,**

à temperatura ambiente( $\cong 21^\circ\text{C}$ ) sob forte agitação mecânica( $\cong 100\text{ rpm}$ ), durante intervalos de tempo de 30s, 60s e 90s. As observações durante a execução da experiência mostraram que o filme de  $\alpha$ -C:H desapareceu (removido ou dissolvido ou removido e/ou dissolvido) das superfícies das amostras, transcorrido os primeiros 30s da experiência, conquanto o fotorresiste,

apesar de apresentar bordas danificadas, permaneceu durante o tempo de até 90s. Entretanto em caso algum, detectou-se variação alguma na espessura do filme de **Pt**.

Decorreu destes resultados a necessidade da realização de experiência complementar, uma vez que tanto o filme de **a-C:H** como o fotorresiste não resultaram adequados para resistirem a ação da água régia durante os tempos de corrosão demandados.

Nesta experiência complementar utilizou-se partes remanescentes de amostra de outra experiência correlacionada com o filme de **a-C:H**, mascaradas com filme de 100nm de espessura, depositado sobre **Pt** à pressão da câmara de 0,13mbar de **CH<sub>4</sub>** e a uma potência de r.f de 40W obedecendo aos demais procedimentos para a deposição. Estas partes foram expostas a uma nova solução de água régia na mesma composição da anterior, nas seguintes condições,

- 1. à temperatura ambiente( $\cong 21^{\circ}\text{C}$ ) sob forte agitação mecânica( $\cong 100\text{rpm}$ ), e**
- 2. a quente ( $\cong 110^{\circ}\text{C}$ ) sem agitação.**

Na experiência 1, amostras foram expostas à solução durante intervalos de tempo entre 1min. e 55min. Observou-se que tanto o filme de **a-C:H** como a **Pt** permaneceram praticamente inalterados sobre todas as amostras; o filme de **a-C:H** apresentou leve alteração de cor sobre a amostra exposta à água régia durante os 55min. O fato do filme de **a-C:H** ter resistido a ação da água régia durante um grande intervalo de tempo é significativo, mas entretanto não tornou a experiência conclusiva.

Na experiência 2, amostras foram expostas à solução durante intervalos de tempo de 1,4,10,11 e 12min. Observou-se que o ataque químico à **Pt** iniciou-se na primeira amostra e que aos 12min. ela havia sido totalmente corroída, e que o filme de **a-C:H** permaneceu inalterado durante toda experiência.

### 6. II.3.7 Exposição do Filme de $a\text{-C:H}$ a Solução de $\text{HCl}+\text{HF}+\text{CH}_3\text{OOH}$

O objetivo desta experiência foi verificar a possibilidade de depositar-se paládio(Pd) sobre o filme de  $a\text{-C:H}$ , por processos químicos, e, portanto como objetivo não está explicitamente correlacionado ao objetivo deste trabalho. Entretanto processos de deposição química envolvem tratamento com soluções químicas e, portanto, sob este aspecto, as formulações das soluções químicas utilizadas, bem como o comportamento do filme de  $a\text{-C:H}$  exposto às mesmas são pertinentes.

Para a experiência fora utilizada uma lâmina de silício sobre a qual, obedecendo-se os critérios em II.2.2, à pressão da câmara de 0,13mbar de  $\text{CH}_4$  e a uma potência de r.f de 40W, depositou-se o filme de  $a\text{-C:H}$  de espessura média medida de 100nm. Em seguida adotando-se os mesmos procedimentos em II.2.1, sobre a amostra uma aplicou-se uma camada de fotorresiste de  $\cong 1,5\mu\text{m}$  de espessura, na qual fotogravou-se janelas para o filme de  $a\text{-C:H}$

Neste estágio a lâmina foi subdividida em várias partes, as quais, para efeito de sensibilização química da superfície do filme de  $a\text{-C:H}$  foram expostas ou em uma e/ou em ambas as soluções,

1.  $50\text{mgSnCl}_2 + 100\text{mlHCl} + 100\text{mlH}_2\text{O}$ , e

2.  $50\text{mgPdCl}_2 + 200\text{mlHCl} + 200\text{mlH}_2\text{O}$ ,

durante intervalos de tempos de até 3s.

Em seguida com o objetivo de avaliar-se a taxa de deposição de Pd cada amostra foi exposta, a um determinado intervalo de tempo à solução,

- $33\text{mgPdCl}_2 + 1\text{mlHCl} + 4,4\text{mlHF}(48\%) + 180\text{mlH}_2\text{O} + 173\text{mlCH}_3\text{OOH}$ ,

à temperatura ambiente ( $\cong 21^\circ\text{C}$ ) e sobre forte agitação mecânica.

Observou-se que o fotorresiste utilizado não suportou mais que 15min nestas condições, conquanto o filme de filme de  $\alpha$ -C:H não aparentou mudança alguma para intervalos de tempos superiores há 1 hora.

### 7. II.3.8 Experiência Complementar

O objetivo desta experiência foi a verificação da possibilidade de depositar-se filme de  $\alpha$ -C:H, sobre substratos de Arseneto de Gálio, Quartzo, Niobato de Lítio e Alumina por serem também estes materiais freqüentemente utilizados como substratos na Microeletrônica tanto monolítica como na híbrida.

Para a experiência obedecendo-se os critérios em II.2.2, à pressão da câmara de 0,13mbar de  $\text{CH}_4$  e a uma potência de r.f de 40W, depositou-se simultaneamente sobre todas as amostras o filme de  $\alpha$ -C:H de espessura de 150nm. Imediatamente após a remoção da câmara do reator observou-se que o filme depositara-se uniformemente sobre todas as amostra. Em seguida as amostras foram armazenadas nas condições ambientes por 240h; transcorrido o período de armazenagem observou-se que o filme permaneceu inalterado sobre todas as amostras.



## II.4 Referências Bibliográficas

- [01] Finne R.M. and Klein D.L.-"A Water- Amine-Complexing System for Etching Silicon"  
- J.Electroch.Soc.:Solid State Sci.,vol.114,965,September, 1967.
- [02]Price,J.B.-Anisotropic Etching of silicon with KOH-H<sub>2</sub>O-Isopropyl Alcohol.In:Huff,H.R.  
& Burgess R.R. edition-Semiconductor Silicon, New Jersey, The Electroch.Soc.,1973.
- [03] Fissore, A. -"Corrosão Química Anisotrópica do Silício e Caracterização dessa Corrosão  
pela mistura KOH, H<sub>2</sub>O, IPA", Tese de Mestrado, Eng<sup>a</sup> Elétrica da Escola Politécnica da  
USP, 1978.
- [04] Runyan,W.R.-"Semiconductor Measurements and Instrumentation", McGraw-Hill Book  
Co.,1975.
- [05]Kane,Ph.F.-"Characterization of Semiconductors Materials ,McGraw-Hill Book Co.,1970.
- [06]Alves, M.A.R.-"Deposição de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado(*a*-C:H) por  
Plasma de RF",Tese de Doutorado,FEEC da Unicamp,Lab. de Plasma,1996.
- [07] Alves, M.A.R, Braga, S.E.,Fissore,A and Cescasto L.-Optical Emission end point  
detecting for monitoring oxygen plasma *a*-C:H.stripping"-Vacuum,vol.49,pgs.213  
to215,1998

# Capítulo III

## **Apresentação dos Resultados Análise e Conclusões**

### **III.1. Introdução**

Este capítulo é dedicado à apresentação dos resultados das experiências com respectivas análises e conclusões.

Com o intuito de se ilustrar o melhor possível à apresentação dos resultados usar-se-á também para cada uma das experiências realizadas, para efeito de comparação/corroboração, as informações constantes na literatura pertinente, bem como de trabalhos concernentes , publicados pelo autor.

Com o objetivo de simplificar o correlacionamento entre os resultados das experiências, constantes do Capítulo II enumeradas de 1 a 6 no subtítulo II. 3, com suas respectivas apresentações, análises e conclusões neste capítulo estas serão enumeradas, de 1 a 6.

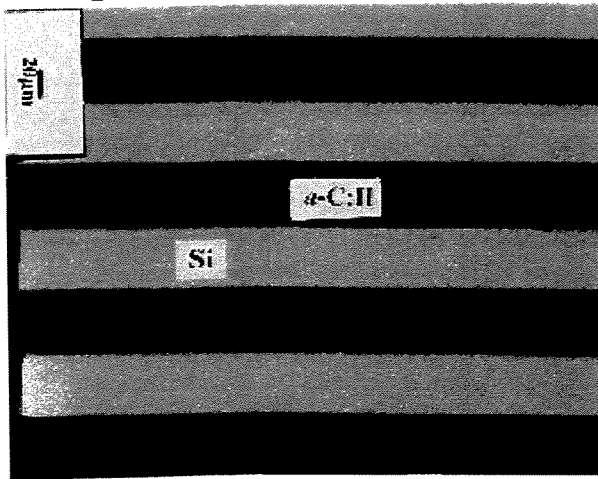
#### **1. Exposição do $\alpha$ -C:H à Solução Aquosa de KOH e IPA**

##### **Síntese das condições da realização da experiência.**

Amostras de Si(100) mascaradas com filme de  $\alpha$ -C:H de espessuras de 50 e 80nm,

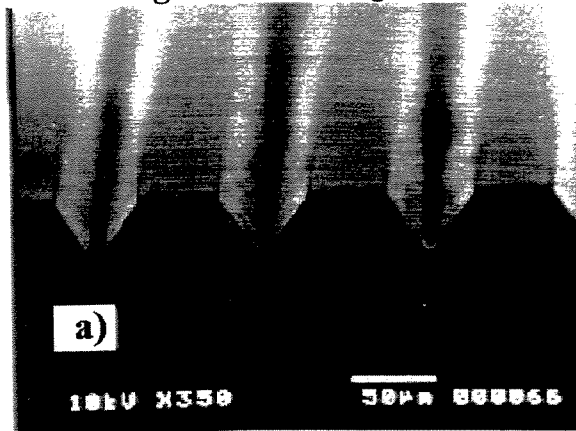
- ➔ Condições da Câmara do reator: 5,6 mbar de CH<sub>4</sub> e potência de r.f de 50W,
- ➔ Composição e temperatura da solução corrosiva, otimizadas, e
- ➔ Tempos de corrosão de até 60min., e seqüencialmente de até 4 horas.

## 1.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 1 e Análise

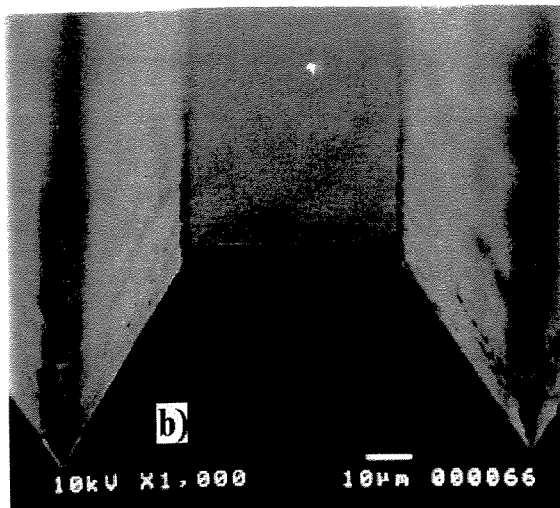


Na Figura III.1 mostra-se uma fotografia representativa do padrão de depósito do filme de  $a\text{-C:H}$  de 80nm de espessura sobre a superfície de silício(100), obtido nas condições acima mencionadas. Notar a ótima definição das bordas do depósito provida pela combinação da pequena espessura deste filme em associação com o processo de lift-off.

**Figura III.1 Fotografia do Filme de  $a\text{-C:H}$  Após o Processo de Lift-Off**



Nesta fotografia, representativa, mostra-se o perfil da corrosão com bordas bem definidas e ausência de defeitos superficiais de uma amostra mascarada com 50nm do filme de  $a\text{-C:H}$  submetida à corrosão, durante 4 horas. A ausência de defeitos superficiais indica a altíssima eficiência deste filme para essa aplicação



Nesta fotografia ,representativa , mostra-se as paredes dos canais perfeitamente definidas, de uma amostra mascarada com 50nm do filme, submetida à CQA durante 1,5 horas. Este resultado está de acordo com literatura<sup>1-7</sup>. O que é de alta relevância para os propósitos desse trabalho é o fato de tanto as bordas como a superfície de topo apresentarem-se isenta de defeitos. Este resultado corrobora o anterior.

**Figura III.2 Fotografias de Perfis de Corrosão sobre Silício (100)**

## 2. Exposição do $a$ -C:H à Solução Aquosa de EDP

### Síntese das condições da realização da experiência.

Amostras de Si(100) mascaradas com filme de  $a$ -C:H de espessuras de 100nm,

- Condições da Câmara do reator: 5,6 mbar de  $\text{CH}_4$  e potência de r.f de 50W,
- Composição e temperatura da solução corrosiva, otimizadas,e
- Tempos de corrosão de até 100min., e seqüencialmente de até 4 horas.

### 2.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 2 e Análise

Na Figura III.3 mostra-se fotografias representativas dos padrões de mascaramento complementares de depósitos do filme. de  $a$ -C:H de 100nm de espessura sobre lâminas de Si(100), com larguras com larguras e passos variando de 10 a 80nm; especificamente nesta experiência apenas amostras com o padrão de depósito mostrado na Figura III b), foram utilizadas. Notar que também neste caso obteve-se uma ótima definição das bordas do depósito pela combinação da pequena espessura deste filme em associação com o processo de “lift-off”.

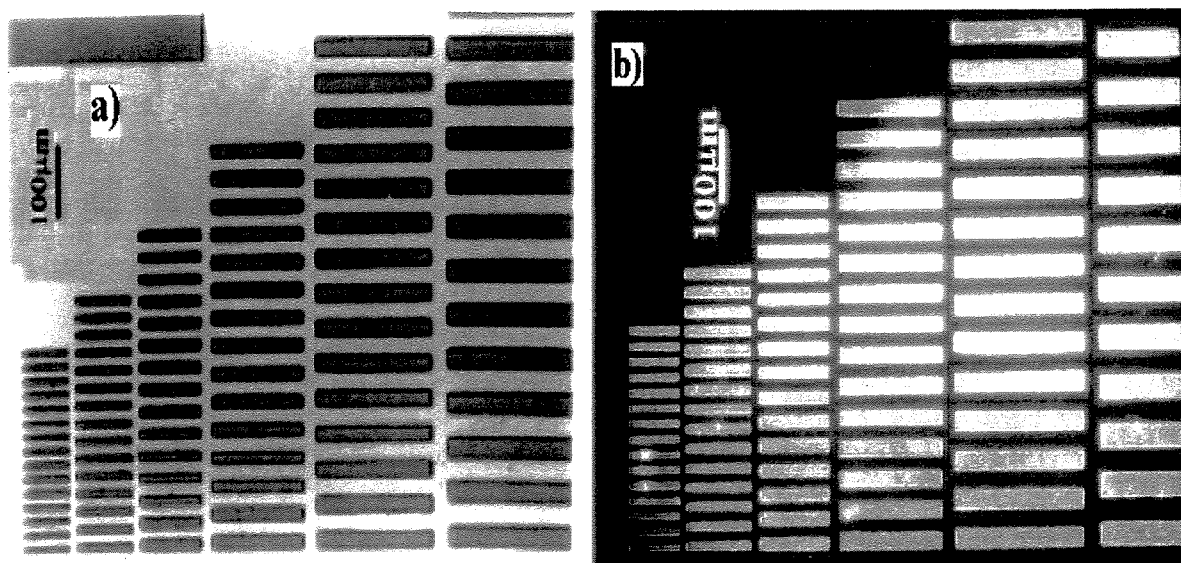
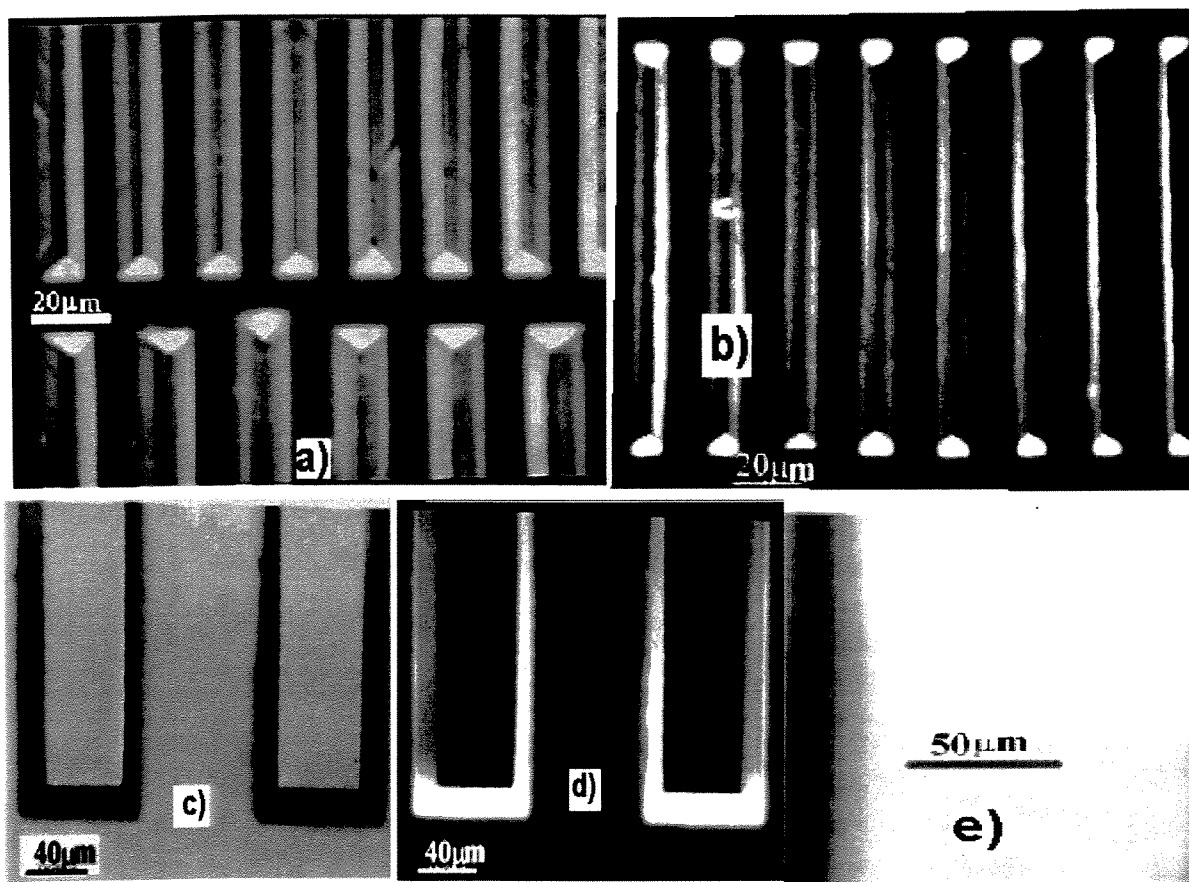


Figura III.3 Fotografias dos Padrões Complementares do Filme de  $a$ -C:H

Nas Figuras III.4 a) e b) mostra-se fotos representativas dos perfis de corrosões processadas sobre amostras de Si(100) mascaradas com padrão de depósito mostrado na Figura III.3 b), durante aproximadamente 1,5 hora. Notar que ambas as fotos mostram canais paralelos com seções transversais em V com bordas bem definidas, e ausência de defeitos superficiais. A ausência de defeito superficial indica que também neste caso o filme de  $a\text{-C:H}$  é de alto desempenho para esta aplicação.

Nas fotos c) e d) mostra-se os perfis de CQA resultantes do processamento da corrosão durante aproximadamente 25min. Na foto e) mostra-se a topografia da superfície de uma amostra de Si(100) que foi protegida pelo filme de  $a\text{-C:H}$  durante 4 horas de corrosão. Notar que as áreas das superfícies de topo mostradas nas fotografias c) d) e e) são bastante extensas e que apresentam-se totalmente isentas de defeitos. Estas grandes áreas isentas de defeitos indicam reciprocamente que o filme cobriu uniformemente a superfície do silício com uma camada plana e isenta de poros estando implícito que o filme aderiu o suficiente na superfície do silício. Os aspectos estereoscópicos dos perfis de corrosão são típicos da CQA do Si(100) e constam na literatura<sup>1-7</sup> pertinente, mas é de alta relevância para os propósitos desse trabalho, o fato de que tanto as bordas como as superfícies de topo apresentarem-se totalmente isentas de defeitos; é muito importante ter-se presente a ordem de grandeza da espessura utilizada, pois é da ordem de um décimo daquelas do  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício) térmico ou do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitreto de silício), os materiais normalmente utilizados para esta aplicação.

Além disso, é de suma importância ter-se presente o método de deposição deste filme de carbono, à temperatura ambiente, o que possibilita a adoção da técnica de “lift-off” que associada à espessura do filme possibilita melhor resolução no processo de deposição, além da vantagem do processo aditivo inerente a esta técnica.



**Figura III.4 Fotografias dos Perfis de Corrosão e Superfícies de Topo**

### **3. Exposição do $a\text{-C:H}$ à Solução Aquosa de $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{CH}_3\text{OOH}$**

Amostras de Si(111) não polida e de Si(100) polida mascaradas com fotorresiste de  $1,5\mu\text{m}$  de espessura e com filme de  $a\text{-C:H}$  de respectivamente com 200nm e 70nm de espessuras calculadas, foram utilizadas nesta experiência.

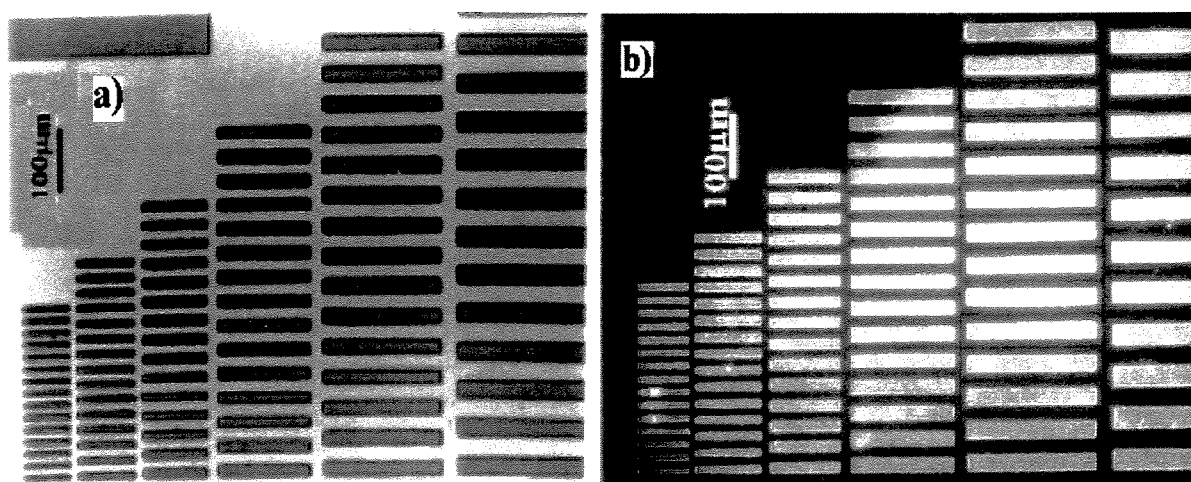
**Síntese das condições da realização da experiência.**

- ➔ Condições da Câmara do reator: 0,13 mbar de  $\text{CH}_4$  e potência de r.f de 40W,
- ➔ Composição e temperatura da solução corrosiva, otimizadas,
- ➔ Agitação mecânica da solução de aproximadamente 100 rpm, e
- ➔ Tempos de corrosão de até 10min.

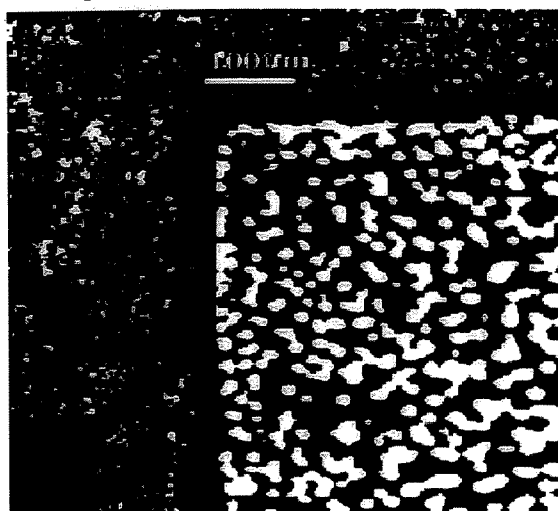
A apresentação dos resultados neste caso seguirá a mesma ordem da sequência experimental descrita em II.3.4

### 3.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 3 e Análise

Na Figura III.5 mostra-se fotografias representativas dos padrões de mascaramento com o filme de *a*-C:H e/ou com fotorresiste, utilizados na experiência. No caso da lâmina de Si(111) não polida [ $R_a=(260\pm66)\text{nm}$ ]. No caso da CQI do Si(111) analisa-se apenas o mascaramento da corrosão com o filme de *a*-C:H, cujo padrão é o mostrado na fotografia a). No caso da lâmina de Si(100) o padrão de mascaramento para a corrosão tanto pelo fotorresiste como pelo filme de *a*-C:H é o mostrado na fotografia b)



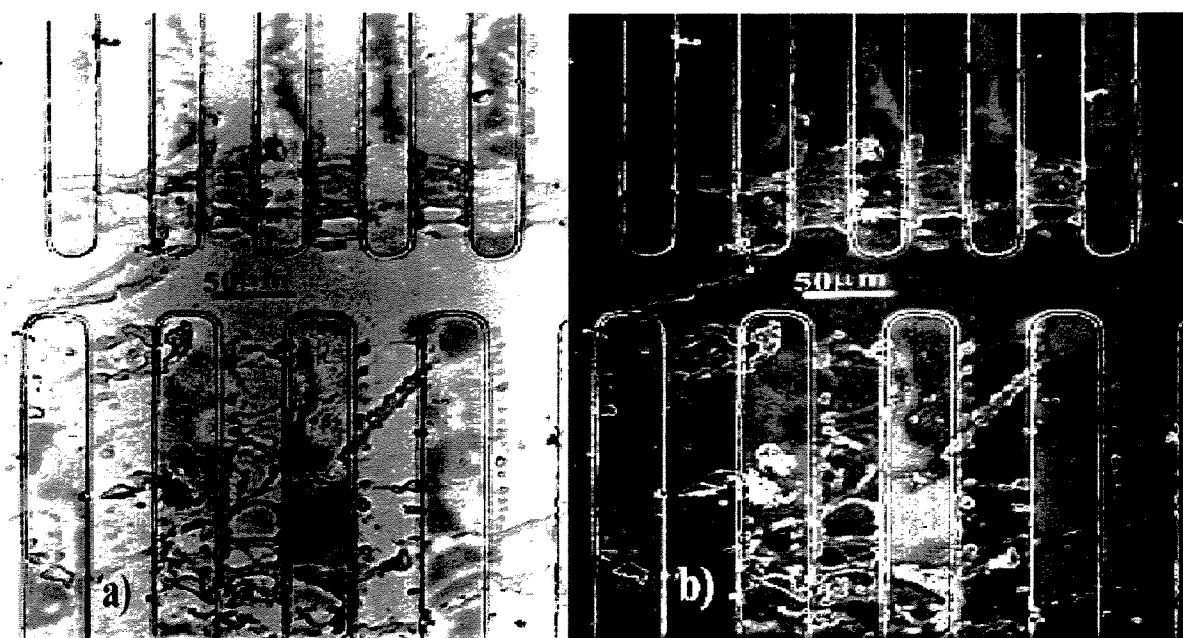
**Figura III.5 Padrões de Mascaramento com o Filme de *a*-C:H e/ou Fotorresiste**



**Figura III.6 Fotografia de Perfil de Corrosão na Lâmina Si(111) não Polida**

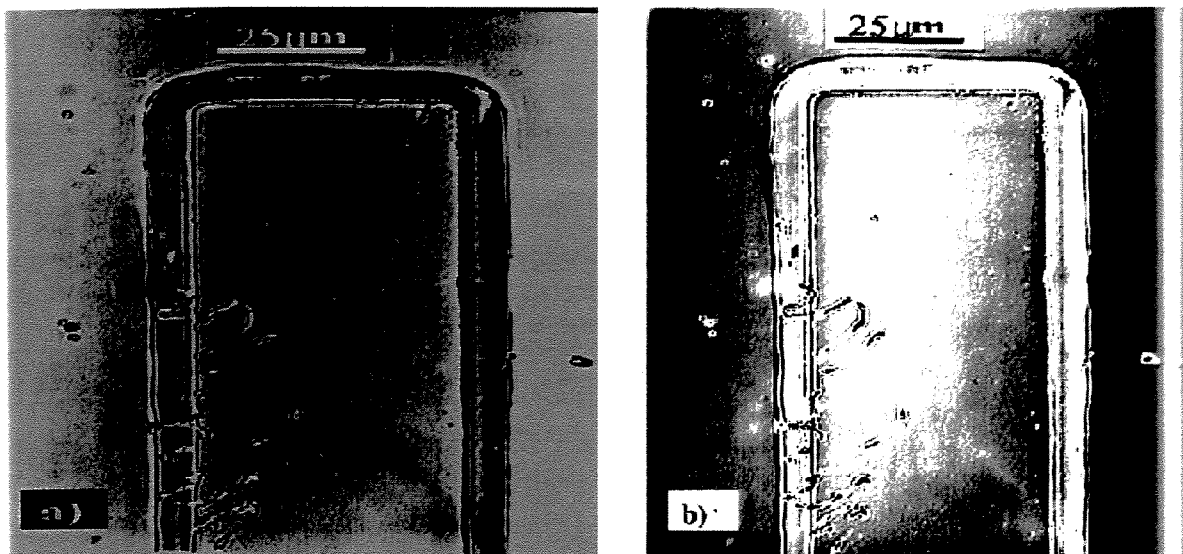
Esta fotografia representa os perfis de corrosão obtidos sobre a lâmina (111). As laterais à superfície de topo apresentam-se com granulação mais fina indicando polimento químico das mesmas. Entretanto devido ao alto  $R_a$  da superfície a cobertura propiciada pela camada de filme depositado, 200nm, foi insuficiente para longos intervalos de tempo de exposição. Por outro lado filmes mais espessos delaminam devido ao stress. Entretanto um polimento químico<sup>8</sup> prévio da superfície da lâmina poderia reduzir significativamente seu  $R_a$  e a camada de filme depositada seria suficiente.

Na Figura III.7 mostra-se a fotografia a) e sua complementar de campo escuro b) , de uma amostra mascarada com fotorresiste , submetida à corrosão durante 2min. Observar que há, muito provavelmente, delaminação<sup>9,10</sup> do fotorresiste nas bordas da máscara e a conseqüente redeposição de lamínulas do mesmo . É claro que esse fenômeno compromete a definição bem como a resolução do processo de corrosão. Além disso, como esperado<sup>9</sup> é visível o arredondamento dos vértices dos retângulos fotogravados. Na Figura III.8 a fotografia a) e sua complementar de campo escuro b) mostra o perfil de corrosão representativo, de uma amostra de Si(100) mascarada com fotorresiste submetida à corrosão durante aproximadamente 4min .Nesta fotografia pode-se observar um perfil de corrosão indicativo de um processo de corrosão altamente isotrópico, muito provavelmente, reforçado pela delaminação/dissolução do fotorresiste. Notar que na superfície de topo há a presença de pequenas corrosões, indicando que o tempo de 4min de corrosão nas condições de experiência acima sintetizadas, é o limiar superior.



**Figura III.7 Aspectos Superficiais da Corrosão Mascarada com Fotorresiste**

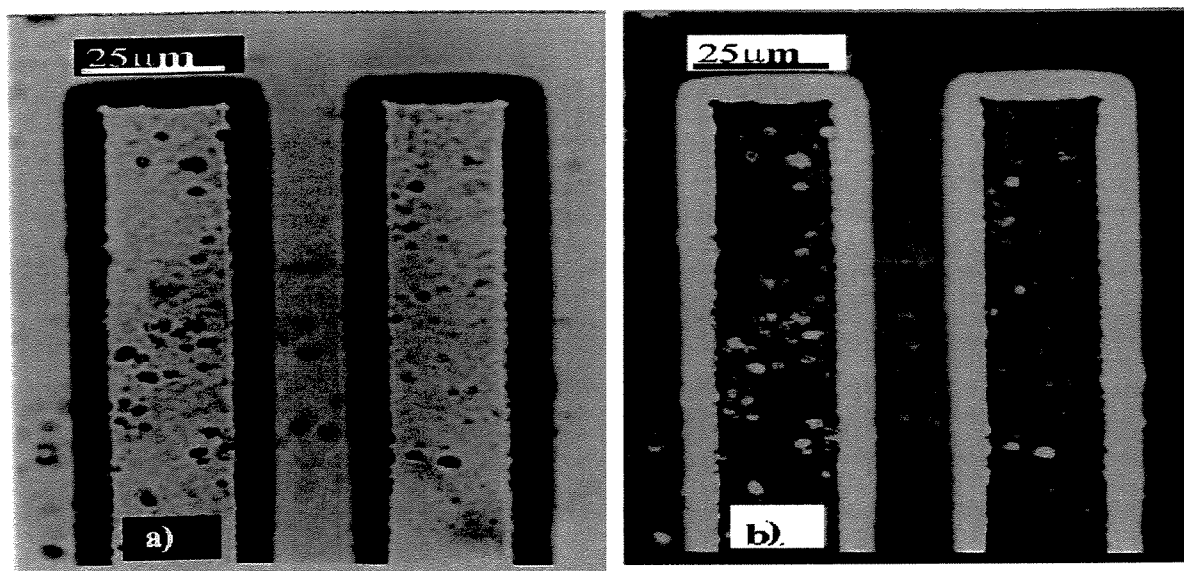




**Figura III.8 Aspectos Isotrópicos da Corrosão Mascarada com Fotorresiste**

Na Figura III.9 mostra-se a fotografia a) e sua complementar de campo escuro b) , de uma amostra mascarada com o filme de  $\alpha$ -C:H, submetida à corrosão durante 8min pode-se observar nesta foto que neste caso não há a presença de defeitos nas superfícies de topo, indicando uma ótima proteção provida pelo filme .Pode-se observar também o alto grau de anisotropia da corrosão explicitada pela preservação dos vértices dos retângulos fotogravados e pela planaridade das paredes dos perfis da corrosão. Estes resultados são relevantes para os propósitos deste trabalho e corroboram as suposições de que o material da máscara de corrosão na CQI, afeta o fator de anisotropia extrínseca. Na Figura III.10 mostra-se a fotografia a) e sua complementar de campo escuro b) , de uma amostra mascarada com o filme de  $\alpha$ -C:H, submetida à corrosão durante 10 min. Pode-se observar que o perfil da corrosão é também neste caso altamente anisotrópico. Além disso, observa-se que a superfície do fundo da corrosão apresenta uma densidade de defeitos similar a do caso anterior, mas que a superfície de topo que se apresentava praticamente isenta de defeitos neste caso apresenta uma apreciável quantidade de defeitos, indicando que houve infiltração da solução através desta camada de filme. Portanto o tempo de 10min de

corrosão é o limiar para a espessura utilizada. O aspecto da superfície de topo indica que a sua totalidade foi exposta simultaneamente à solução corrosiva durante um curto intervalo de tempo, pois não há a presença de defeitos localizados o que seria uma característica da infiltração através de microporos existente no corpo do filme; a dissolução uniforme em toda superfície é pouco provável.



**Figura III.9 Perfil da Corrosão Durante 8 Minutos**



**Figura III.10 Perfil da Corrosão Durante 10 Minutos**

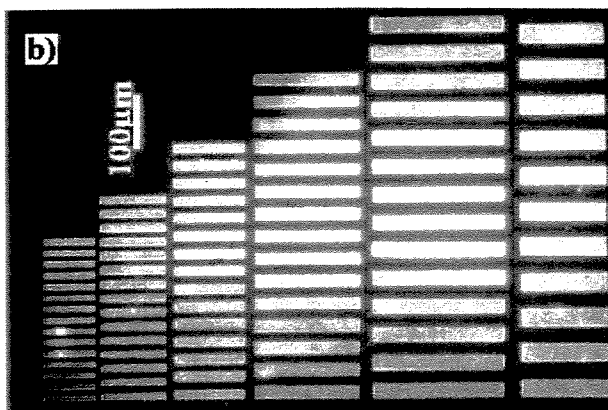
#### 4. Exposição do a-C:H à Solução Aquosa de HF/NH<sub>4</sub>F

Amostras Si(100) com camada superficial de SiO<sub>2</sub> térmico de  $\approx 1\mu\text{m}$  de espessura com fotorresiste de  $1,5\mu\text{m}$  de espessura e com filme de a-C:H com 100nm de espessura, foram utilizadas nesta experiência.

##### Síntese das condições da realização da experiência.

- Condições da Câmara do reator: 0,13 mbar de CH<sub>4</sub> e potência de r.f de 40W,
- Composição e temperatura da solução corrosiva otimizadas, e
- Tempos de corrosão de até 6min.

#### 4.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 4 e Análise

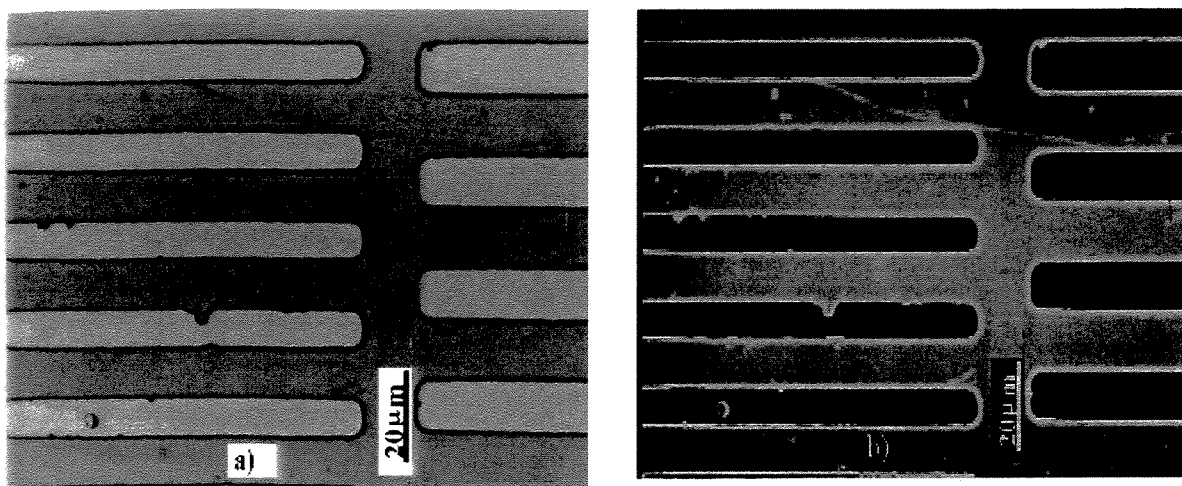


Nesta fotografia, representativa, ilustra-se o padrão de mascaramento tanto com fotorresiste de  $1,5\mu\text{m}$  de espessura como com o filme de a-C:H, de aproximadamente 100nm de espessura, utilizados na experiência.

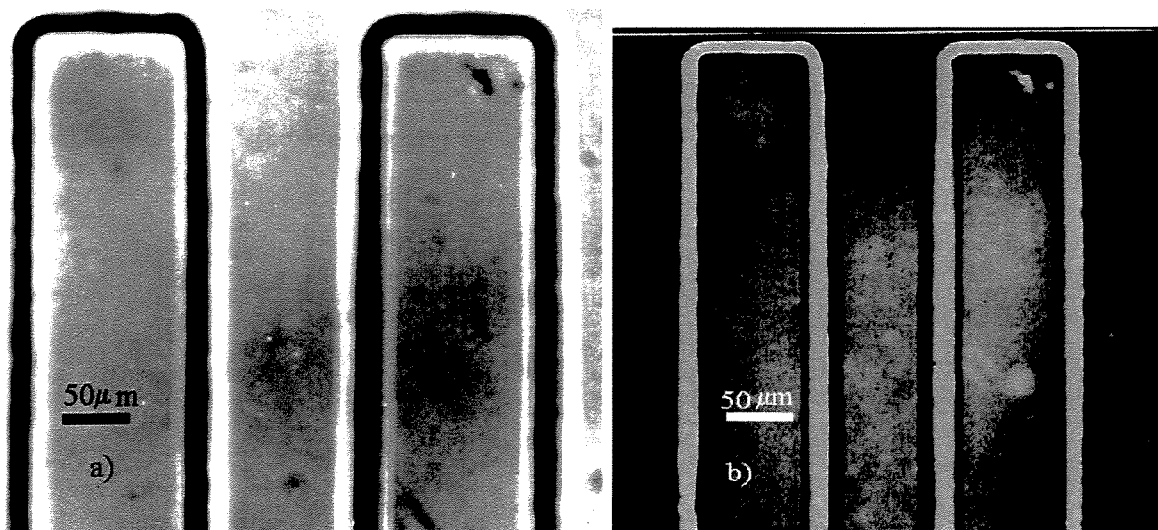
**Figura III.11 Padrão de Mascaramento com o Fotorresiste e com o Filme de a-C:H**

Nas Figuras III.12 e III.13 mostra-se a fotografia a) e sua complementar de campo escuro b) , de amostra mascaradas com o filme de fotorresiste, submetida à corrosão durante 4min. e 6min. respectivamente. Estas fotografias mostram que as superfícies de topo estão praticamente isenta de defeitos indicando que quanto à proteção da superfície de topo a espessura de fotorresiste utilizada foi suficiente. Entretanto os perfis de corrosão apresentam-se com cantos arredondados e com paredes laterais côncavas, indicando uma alta isotropia do processo de corrosão. Nas Figuras III.14 e III.15

mostra-se a fotografia a) e b) , de amostra mascaradas com o filme. de  $\alpha$ -C:H submetidas à corrosão respectivamente, também, durante 4min e 6min. Pode-se observar que também neste caso as superfícies de topo apresentam-se totalmente isentas de defeitos, indicando uma ótima proteção provida pelo filme de  $\alpha$ -C:H. Pode-se observar também o alto grau de anisotropia da corrosão explicitada pela preservação dos vértices dos retângulos fotogravados e pela planaridade das paredes do perfil da corrosão. Estes resultados são relevantes e corroboram as suposições de que o material da máscara de corrosão na CQI, afeta o fator de anisotropia extrínseca.



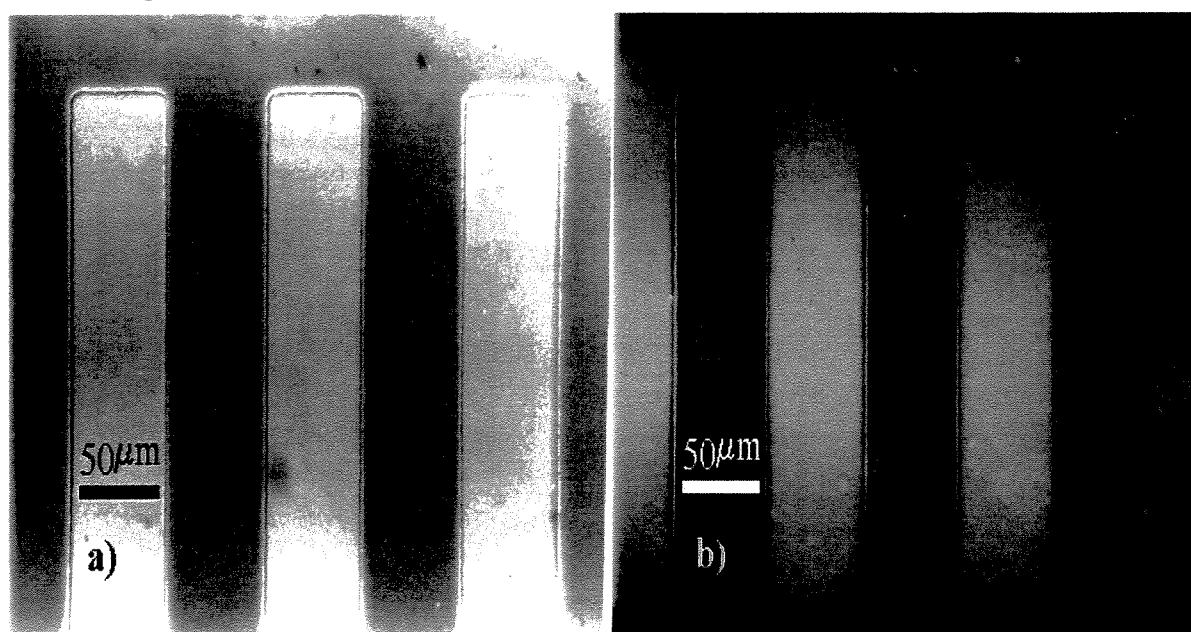
**Figura III.12 Corrosão de 4 Minutos Mascarada com Fotorresiste**



**Figura III.13 Corrosão de 6 Minutos Mascarada com Fotorresiste**



**Figura III.14 Corrosão de 4 Minutos Mascarada com o Filme de  $a\text{-C:H}$**



**Figura III.15 Corrosão de 6 Minutos Mascarada com o Filme de  $a\text{-C:H}$**

## **5. Exposição do $a\text{-C:H}$ à Solução Aquosa de $\text{HNO}_3/\text{HCl}$**

Sobre a face polida de uma lâmina de vidro “corning”, por processo a vácuo, após um “flash” de titânio (Ti) de  $\cong 10\text{nm}$  de espessura depositou-se também por processo a vácuo  $\cong 100\text{nm}$  de platina (Pt).

### Síntese das condições da realização da experiência.

- Condições da Câmara do reator: 0,13 mbar de  $\text{CH}_4$  e potência de r.f de 40W,
- Composição otimizada e temperatura da solução de  $\approx 110^\circ\text{C}$ , e
- Tempos de corrosão de até 12min.

### 5.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 5 e Análise

Durante a realização da experiência verificou-se que a solução utilizada somente ataca a platina à temperatura acima de  $100^\circ\text{C}$ , pois a exposição à solução corrosiva à temperatura ambiente, durante intervalos de tempo de até 55min não resultou em corrosão da platina, tampouco do filme de  $\alpha\text{-C:H}$ . Na Figura III.16 nas fotografias a) e b) mostra-se os aspectos das superfícies das amostras submetidas à solução durante os intervalos de tempo de 1 e de 4 minutos, respectivamente. Pode-se verificar que para estes tempos de corrosão tanto a platina como filme de  $\alpha\text{-C:H}$ , aparentemente não sofreram ação da solução corrosiva; pode-se verificar também que não é visível defeito algum sobre o filme de  $\alpha\text{-C:H}$ . Na Figura III.17. mostra-se a fotografia a) e sua inversa b) de uma amostra submetida à corrosão durante o intervalo de tempo de 12 min. Neste caso a platina foi totalmente removida e aparentemente o filme de  $\alpha\text{-C:H}$  permaneceu inalterado, não se observando corrosão e tampouco a ocorrência de defeitos superficiais. Este resultado é muito importante para os propósitos deste trabalho, uma vez que o fotorresiste de  $1,5\mu\text{m}$  de espessura, o material normalmente utilizado para esta aplicação, não resistiu à corrosão por mais de 1min.

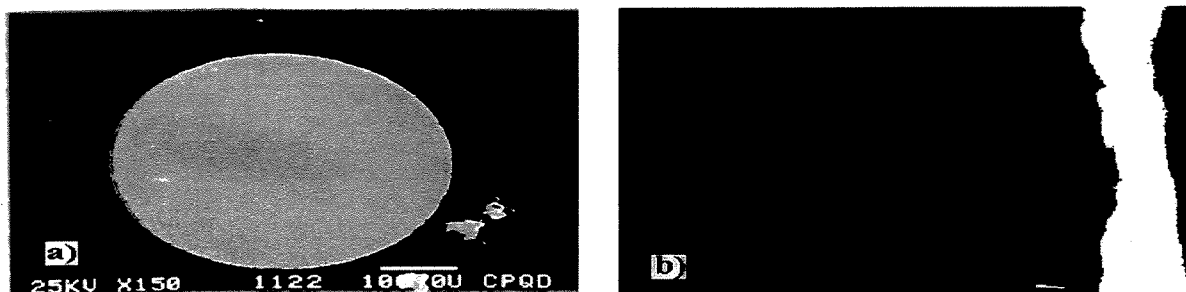


Figura III.16 Aspectos das Superfícies das Amostras Submetidas à Corrosão

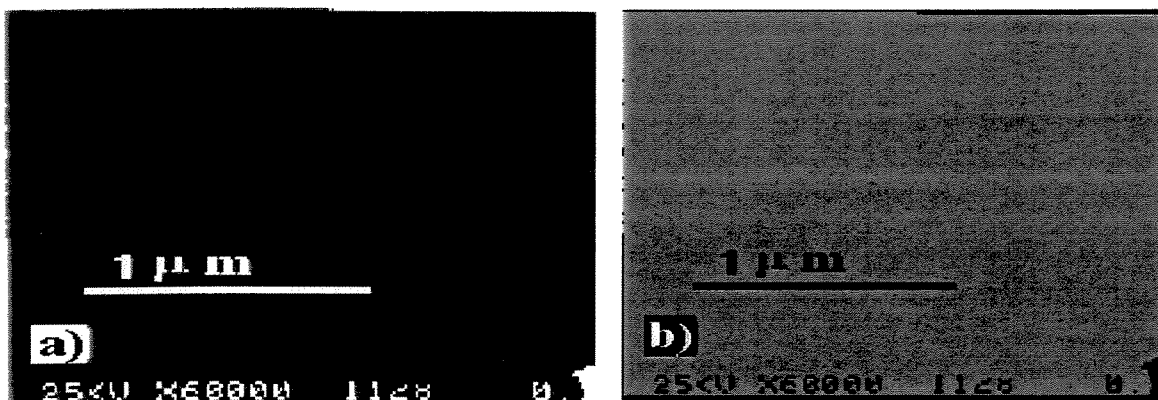


Figura III.17 Aspecto da Superfície de *a*-C:H Após 12min de Corrosão

## 6. Exposição do *a*-C:H à Solução Aquosa de HCl/HF/CH<sub>3</sub>OOH

Sobre amostras de lâmina de silício depositou-se 100nm de filme de *a*-C:H e em seguida aplicou-se uma camada de fotorresiste de  $\approx 1,5\mu\text{m}$  de espessura sobre a qual abriu-se janelas para o filme de carbono, para a deposição de paládio.

**Síntese das condições da realização da experiência.**

- Condições da Câmara do reator: 0,13 mbar de CH<sub>4</sub> e potência de r.f de 40W,
- Composição solução otimizada e a temperatura ambiente,
- Agitação mecânica de aproximadamente 100rpm, e
- Tempos de corrosão de até 1 hora.

### 6.1 Apresentação dos Resultados da Experiência 6 e Análise

Na Figura III.18 nas fotografias a1), a2), b1) e b2) mostra-se os aspectos das superfícies das amostras ativadas com SnCl<sub>2</sub> e PdCl<sub>2</sub> submetidas à solução durante os intervalos de tempo de 15 e 30 minutos, respectivamente. A distribuição do Pd sobre as superfícies das amostras indica que o fotorresiste foi dissolvido e/ou delaminado antes dos primeiros 15 minutos de exposição à solução. Na Figura III.19, nas fotografias a) e b) mostra-se o aspecto da superfície da amostra ativada apenas com PdCl<sub>2</sub> submetida à solução durante 50 min. A

distribuição do **Pd** sobre a superfície da amostra indica que o fotorresiste suportaria a ação da solução durante no mínimo 50 min;este dado mostra que a ativação da superfície com  $\text{SnCl}_2$  é muito provavelmente a causa da degradação do fotorresiste. Na Figura III.20 nas fotografias a) e b) mostra-se o aspecto da superfície da amostra que não foi previamente ativada, submetida à solução durante 60 min.A distribuição do **Pd** sobre a superfície corrobora a hipótese implícita de que, nesta experiência, quem degrada o fotorresiste é o  $\text{SnCl}_2$  .Em caso algum estudado nesta experiência, como pode ser observado nas fotografias pertinentes, há indício de corrosão química do filme de  $\alpha\text{-C:H}$  .Estes resultados são pertinentes e de alta relevância para o objetivo deste trabalho, uma vez que corrobora a hipótese de altíssima resistência química deste filme à esta solução específica.

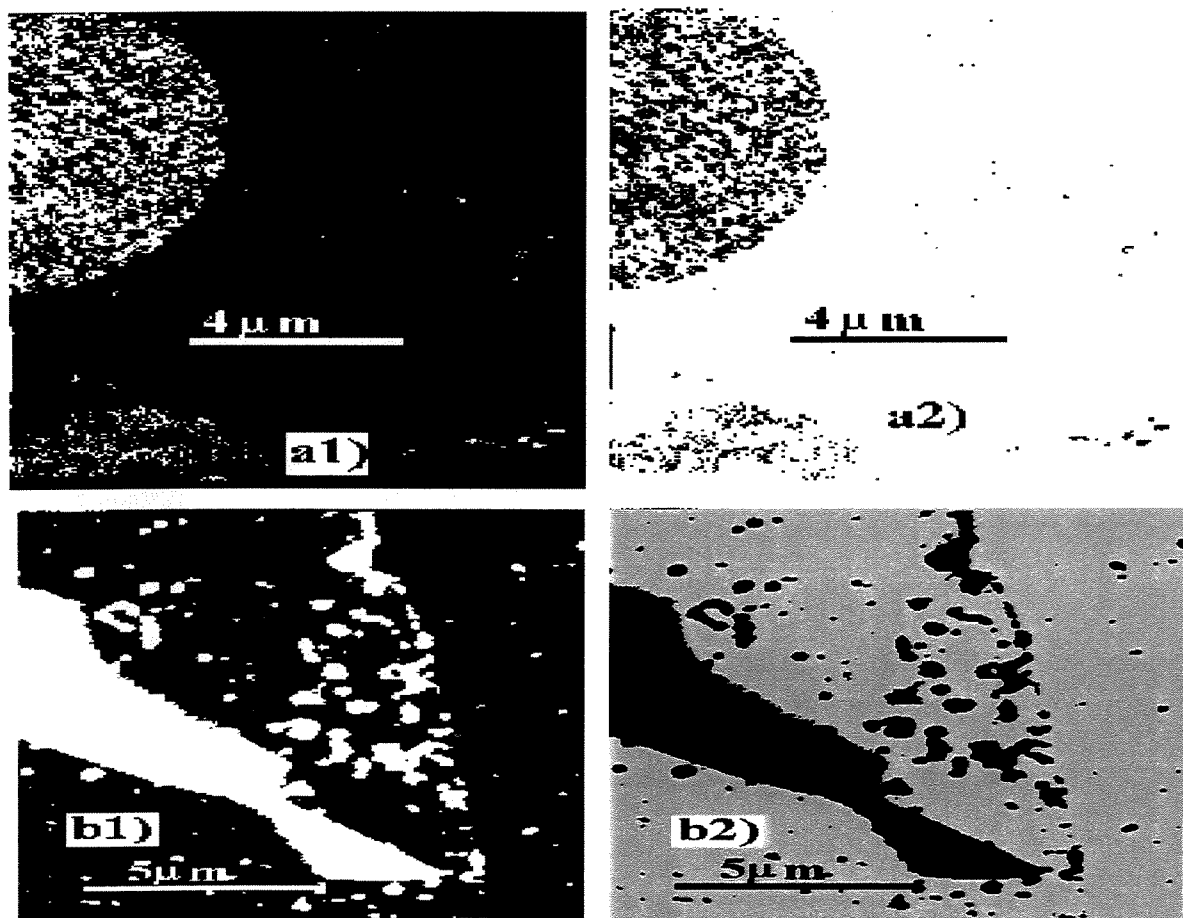
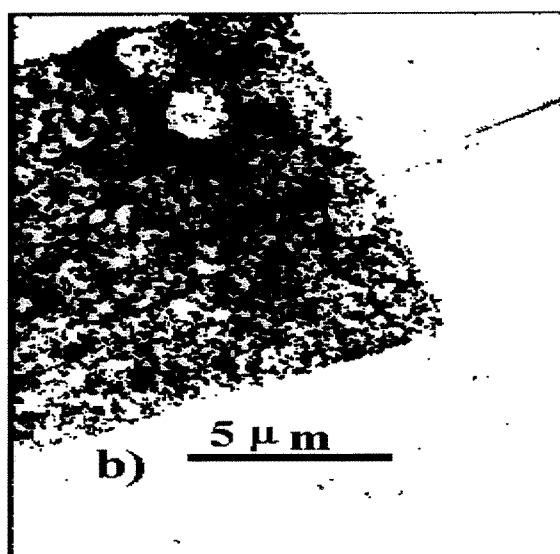
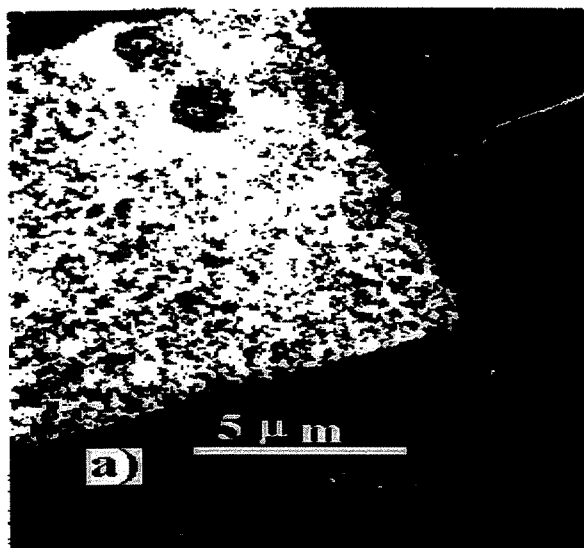
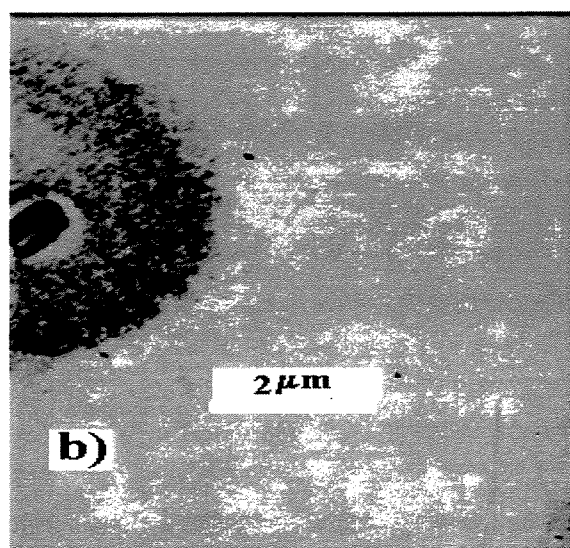
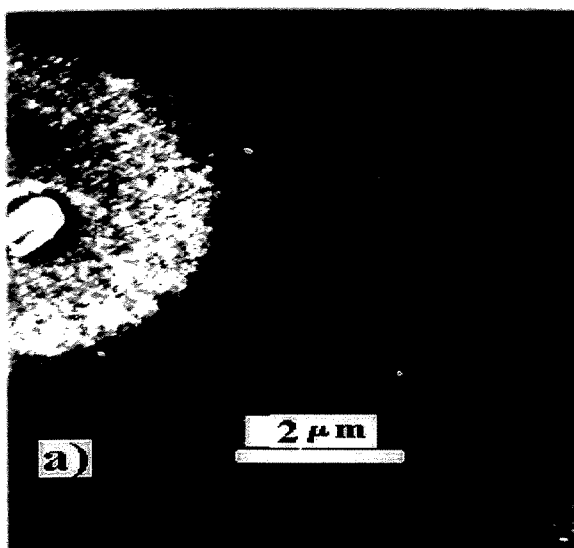


Figura III.18 Aspectos das Superfícies Ativadas com  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{Pd Cl}_2$





**Figura III.19 Aspecto da Superfície Ativada Apenas com  $\text{PdCl}_2$**



**Figura III. 20 Aspecto da Superfície não Previamente Ativada**

## III. 2. Conclusões

Com o objetivo de simplificar a apresentação das conclusões serão consideradas em primeiro lugar as experiências 1 e 2 , sucessivamente as experiências 3 e 4 e experiências 5 e 6 e finalmente a experiência 7.

### III.2.1 Relativas às Experiências 1 e 2

As experiências 1 e 2 são concernentes a CQA do Si e neste caso as morfologias das corrosões resultantes são essencialmente determinadas pela estrutura cristalina do material associada ao fenômeno limitante da corrosão<sup>1-7</sup>, o da reação química superficial. Mas alta definição de bordas e alta resolução de mascaramento estão diretamente associadas à pequena espessura deste filme, quando comparada com as espessuras do  $\text{SiO}_2$  ou do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\cong 1\mu\text{m}$ ) normalmente usados para essa aplicação. Pelo fato de este filme de  $a\text{-C:H}$ , poder ser depositado à temperatura ambiente viabiliza-se também a aplicação da técnica de “lift-off” com alto desempenho uma vez que quanto mais fina for a camada do fotorresiste melhor é a resolução obtenível pela técnica de “lift-off”. A possibilidade da adoção da técnica de “lift-off”, além de propiciar processo fotolitográfico de alta resolução tem como consequência, significativa redução de consumo de insumos tanto diretos como indiretos, bem como de etapas e de tempos de processamentos.

Considerando-se ainda a boa aderência de este filme de  $a\text{-C:H}$  sobre o silício cristalino e a sua fácil remoção por plasma de oxigênio é indubitável que este filme seja uma ótima alternativa ao uso do  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tradicionalmente utilizados como máscara de corrosão na CQA do silício<sup>11</sup>.

### III.2.2 Relativas às Experiências 3 e 4

As experiências 3 e 4 são concernentes a CQI do Si e a CQI do SiO<sub>2</sub> e nestes casos as morfologias das corrosões resultantes não dependem da estrutura cristalina do material mas são fortemente afetadas pela natureza e características do material utilizado como máscara da corrosão. É claro que também nestes casos altas definições de bordas e resoluções de mascaramento, estão diretamente associadas à pequena espessura deste filme, quando comparada com a do fotorresiste ( $\cong 1\mu\text{m}$ ), normalmente utilizado para essa aplicação. Também nestes casos pelo fato de este filme de *a*-C:H, poder ser depositado à temperatura ambiente viabiliza-se a aplicação da técnica de “lift-off” com camadas de fotorresiste muito mais finas daquelas normalmente usadas o que resulta em processos fotolitográficos de altíssimas definição e resolução. É claro que se aplica também a este caso a significativa redução de consumo de insumos tanto diretos como indiretos, bem como de etapas e de tempos de processamentos. Entretanto nestes casos o aspecto de mais alta relevância é o fato de a altíssima resistência química deste filme associada ao fenômeno limitante da corrosão, o da difusão, resultar em altos valores da anisotropia extrínseca (equação 1.4) e por consequência em ganhos significativos na resolução do processo de corrosão.

Conclui-se que é indubitável que este filme seja em ambos o caso, ótima alternativa ao uso tanto do fotorresiste como do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tradicionalmente utilizados para estas aplicações<sup>12,13</sup>.

### III.2.3 Relativas às Experiências 5 e 6

Nestas experiências trata-se de avaliar quais são as vantagens da utilização deste filme de carbono com relação ao fotorresiste tradicionalmente utilizados para ambas as aplicações.

Na experiência 5 uma camada deste filme com espessura de 50nm sobre substrato de vidro, resistiu ao ataque da água régia por intervalos de tempos de até 12min nas condições de composição e temperatura utilizadas. Sob as mesmas condições a camada de fotorresiste de 1,5 $\mu$ m espessura não resistiu ao ataque químico por mais de 1 min. Portanto também neste caso este filme é potencialmente uma ótima alternativa ao fotorresiste para mascarar a corrosão da platina e/ou do ouro, causada pela água régia.

Na experiência 6 uma camada deste filme com espessura de 100nm sobre substrato Si resistiu ao ataque químico da solução corrosiva de **HCl+HF+CH<sub>3</sub>OOH** à temperatura ambiente e sobre agitação mecânica de aproximadamente 100 rpm, durante intervalos de tempo de até 1 hora. Sob as mesmas condições uma camada de fotorresiste de 1,5 $\mu$ m de espessura não resistiu ao ataque químico por mais de 15 min. Portanto também neste caso este filme de **a-C:H** é uma ótima alternativa ao fotorresiste tradicionalmente utilizado para a aplicação. Complementarmente esta experiência indica que é possível depositar-se paládio sobre este filme de **a-C:H** por processo químico (“electroless”).

#### **III.2.4 Relativas à Experiência 7**

A experiência 7 refere-se à avaliação da aderência deste filme sobre os substratos de Arseneto de Gálio, Quartzo, Niobato de Lítio e Alumina polida. Verificou-se que o filme aderiu bem a todos os substratos e que permaneceu inalterado sobre os mesmos por longos períodos de tempo. A boa aderência inicial seguida pela sua manutenção por longos intervalos tempo implica que este filme pode ser utilizado também nos casos destes substratos.

### III.2.5 Comentários Finais e Sugestões

Na **Introdução Geral** e no **Capítulo I** deste trabalho teceu-se considerações gerais sobre o filme de ***a-C:H*** tendo em vista o fato deste material ser ainda relativamente novo e, portanto ter as suas propriedades físicas e químicas e aplicações ainda pouco exploradas. Particularmente a sua alta resistência química tanto aos meios ácidos como básicos bem como a possibilidade de depositá-lo sobre os substratos mais freqüentemente utilizados nas tecnologias da microeletrônica e/ou microusinagem (micromachining) implica que é bastante promissora a aplicação deste filme de ***a-C:H*** como máscara de corrosão, para a substituição dos materiais convencionais, principalmente quando ele for utilizado em meios extremamente hostis. Além disso, como previsto com base nas considerações sobre os modelo do fenômeno limitante da corrosão, a alta resistência química deste filme de ***a-C:H*** resultou em alta anisotropia da corrosão, minimizando a corrosão subjacente (undercutting) afetando significativamente a morfologia da corrosão resultante; os resultados experimentais obtidos demonstram este fato.

Como subprodutos decorrentes das experiências verificou-se que tanto a platina(**Pt**) como o paládio(**Pd**), são depositáveis e aderem bem sobre este filme de carbono. Ocorre que tanto a platina como o paládio, são permeáveis ao hidrogênio, e a literatura pertinente indica que o material ***a-C:H*** é um semicondutor amorfo<sup>15,16,17</sup>. A combinação destas propriedades destes materiais sugere ser possível a confecção de sensor de hidrogênio, usando-se filmes finos deste material como substrato. Também, na literatura pertinente, encontra-se informações de que o filme de carbono apresenta a propriedade piezorresistiva. No caso do diamante policristalino dopado com boro o valor do fator piezorresistivo (“Gauge Factor”) é da ordem de 3000. Este valor indica que o filme de carbono é potencialmente um ótimo material para ser utilizado para confecção de sensores de pressão para aplicações em meios térmica e quimicamente, hostis.

## II. 3. Referência Bibliográfica

- [01] Fissore, A. - "Corrosão Química Anisotrópica do Silício e Caracterização dessa Corrosão pela mistura KOH, H<sub>2</sub>O, IPA", Tese de Mestrado, Enga Elétrica da Escola Politécnica da USP, 1978.
- [02].Price,J.B.-Anisotropic Etching of silicon with KOH-H<sub>2</sub>O-Isopropyl Alcohol.In:Huff,H.R. & Burgess R.R. edition-Semiconductor Silicon, New Jersey, The Electroch.Soc.,1973.
- [03]Seidel H. et al-"Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions-I Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers", J. of Electroch.Soc.,vol.137,Nº 11, pgs. 3612-3626,november 1990.
- [04] Seidel H. et al-"Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions-II Influence of Dopants",J. of Electroch.Soc.,vol.137,Nº 11, pgs. 3626-3632,november 1990.
- [05]Petersen E.K.-"Silicon as a Mechanical Material,"Proceeding of the IEEE,vol.70, Nº5,420,may 1982.
- [06]Bassous Ernest-"Fabrication of Novel Tree-Dimensional Microstructures by the Anisotropic etching of (100) and (110) Silicon",IEEE Transaction on Electronic Devices Vol.Ed.25,Nº 10, October 1978.
- [07] Finne R.M. and Klein D.L.-"A Water- Amine-Complexing System for Etching Silicon"- J.Electroch.Soc.:Solid State Sci.,vol.114,965,september,1967.
- [08]Kane,Ph.F.-"Characterization of Semiconductors Materials ,McGraw-Hill Book Co.,1970.
- [09]Moreau W.M.-"Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials", Plenum Press, New York,1989.
- [10]Thompson,L.F. et al-"Introduction to Microlithography",ACS Professional Reference Book,Amer.Chem.Soc.,Washington,DC,1994
- [11] Fissore,A., Alves,M.A.R., Braga,E.S.and Cescato,L. - "Selective area deposition of *a*-C:H films as masks for anisotropic etching of crystalline silicon in aqueous potassium hydroxide",Vacuum,vol.49,1998.
- [12]Fissore,A., Alves,M.A.R., Braga,E.S .and Cescato,L. - "Mask of amorphous hydrogenated carbon films applied to chemical polishing and chemical dicing of silicon wafers",Vacuum,vol.55,1999.

- [13] Fissore, A., Alves, M.A.R., Braga, E.S. and Cescato, L. - "Application of  $\alpha$ -C:H films to masking etching of silicon dioxide", Microelectronics Journal, vol.30, 1999.
- [14] Alves, M.A.R., Braga, E.S., Fissore, A., and Cescato, L. - "Optical emission end point detecting for monitoring oxygen plasma  $\alpha$ -C:H stripping", Vacuum, vol.49, 1999.
- [15] Lamb J.D. and Woollam J.A.-Dielectric Properties of "diamondlike" Carbon prepared by rf plasma deposition, J.Applied Phys., vol.57(12), june 1975.
- [16] Hás Z., Mitura S. and Clapas S.-Electrical Properties of Thin Carbon Filmes Obtenaid by rf Methane Decomposition on an rf-powred Negatively Self-biased Electrodes, Thin solid Filmes, vol. 136, 1986.
- [17] Doll, G.L., Heremans J.P., Perry T.A. and Mantese J.V.-Optical and electronic properites of nitrogen-implanted diamnod-like carbon films, J.Mater.Res., vol.9, 1994.

# Apêndice A

## Determinação da Espessura da Camada $\delta$ do Radical $[\text{OH}]^-$

Considere-se a esquematização da Figura A.1 adiante, onde  $r(T)$ ,  $S$ ,  $\phi$  e  $C_0$  são respectivamente a taxa de oxidação superficial, a área da superfície sob o processo de oxidação, o fluxo de  $[\text{OH}]^-$  e a concentração do mesmo no corpo da solução corrosiva.

O correlacionamento entre a taxa de oxidação superficial  $r(T)$  e o fluxo de  $[\text{OH}]^-$  pode ser representado como segue,

$$\phi = r(T) = \frac{\partial N}{\partial t} = C(x,t) \frac{\partial V}{\partial t} = S \cdot C(x,t) \frac{\partial x}{\partial t} = S \cdot D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (\text{A.1})$$

Da derivada de  $\phi$  em relação ao tempo da expressão (A.1) resulta que  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = 0$   $v(T) = \frac{\partial x}{\partial t} = \text{cte.}$ , para  $T = \text{cte.}$ , e portanto ,

$$\phi = r(T) = \frac{dN}{dt} = C(x) \frac{dV}{dt} = S \cdot C(x) v(T) = S \cdot D \frac{dC(x)}{dx} \quad (\text{A.2}).$$

Considerando-se os 5º e 6º membros de (A.2) e as ilustrações na Figura A.1 obtém-se,

$$\ln C(0) = \ln C(X) - X v(T) / D \quad (\text{A.3}),$$

ou,

$$X = [\ln C(X) - \ln C(0)] \cdot D \div v(T) \cong [\ln C(X) - \ln 1] D \div v(T) = (D \div v(T)) \ln C(X) \quad (\text{A.4}),$$

ou ainda ,

$$C(X) \cong \exp[v(T) X \div D] \quad (\text{A.5}),$$

onde  $X$  é coordenada de  $C(X)$ .

Derivando-se (A.5) em relação a  $X$  e tomando-se seu valor em torno de  $X=0$ , obtém-se,

$$[dC(x)/dx]_{x \cong 0} = v(T)/D \quad (\text{A.6})$$

Calculando-se o máximo de (A.2), obtém-se,

$$C(X) = KX \quad (\text{A.7}),$$

e portanto aplicando-se esta equação nos 5º e 6º membros de (A.2) obtém-se,

$$v_{\text{máx}} = D \div X_0' = D \div X_0'' \quad (\text{A.8}).$$

A partir das equações (A.5), (A.6) e (A.7) obtém-se as curvas de distribuição de  $[\text{OH}]^-$  junto à superfície do substrato, ilustradas na Figura A.1



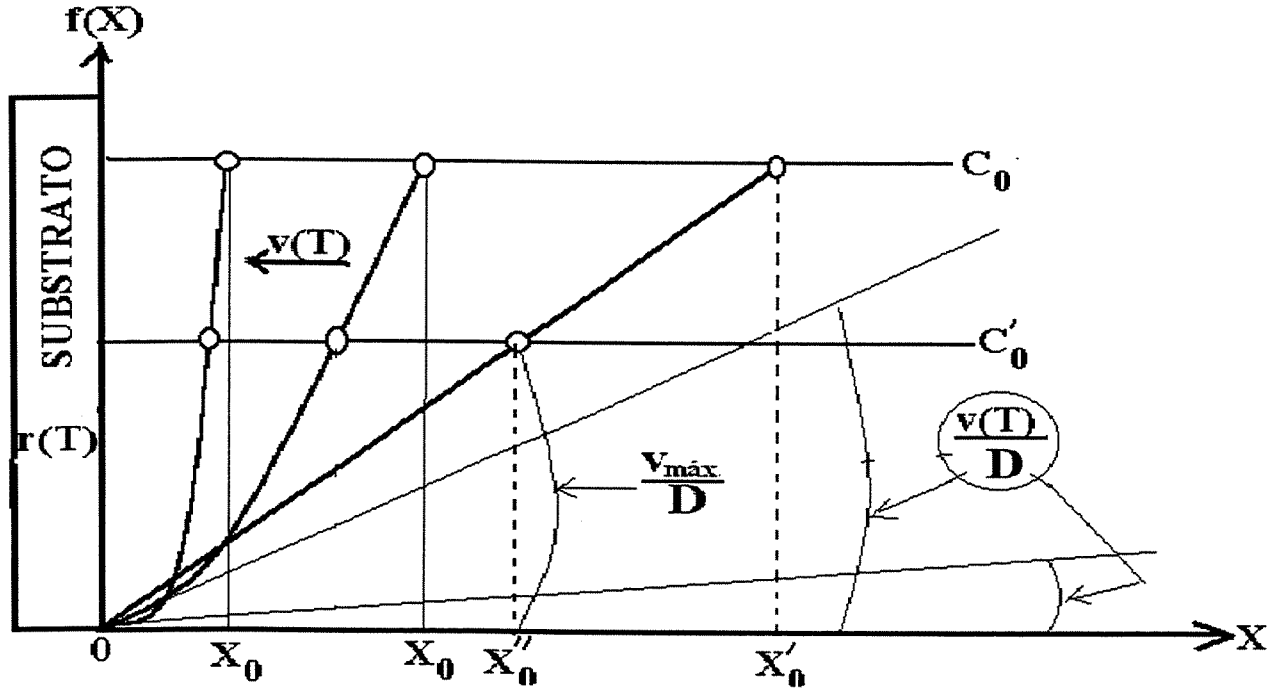


Figura A.1: Curvas de Distribuições de Hidroxila Função de  $r(T)$

A Figura A.1 ilustra como varia a largura da zona de depleção de  $[\text{OH}]^-$  junto à superfície do substrato.

Da Figura A.1 decorre que a largura da camada de depleção varia em proporção direta com  $C_0$  e com  $v(T)$  e portanto,

$$\delta[v(T), C_0] = K v(T) \cdot \exp[v(T) X_0 / D] = K v(T) = K_1 C_0 r(T). \quad (\text{A.9})$$

e aplicando-se (A.8) em (A.9) obtém-se,

$$\delta_{\text{máx.}} = K \cdot C_0 \cdot v_{\text{máx}} = K_1 C_0 r_{\text{máx}} \quad (\text{A.10}).$$

As equações (A.9) e (A.10) mostram como varia a largura da camada de depleção e quais são os seus limites. É muito importante notar que a largura desta camada além de variar, é claro, diretamente com a taxa de reação superficial  $r(T)$  a qual determina  $v(T)$  do radical  $[\text{OH}]^-$  na camada de depleção, varia também diretamente com a concentração  $C_0$  do radical  $[\text{OH}]^-$ . É necessário ter-se sempre presente que se trata da depleção do radical hidroxila, que

por razão de neutralidade elétrica local, resulta necessariamente na acumulação de um outro ânion presente na solução corrosiva. Por essa razão a camada de depleção do  $[\text{OH}]^-$  mantém-se eletricamente neutra. Tomando-se em consideração que  $V_{\text{máx}}$  é independente da concentração de hidroxila da expressão (A.10) decorre que  $\delta_{\text{máx}}$  é tanto menor quanto menor for o pH da solução corrosiva. Esta conclusão explica porque as soluções básicas produzem CQA do silício monocristalino e as ácidas produzem CQI, sendo que em ambos os casos a oxidação da superfície do silício é causada pelo radical hidroxila.

# **Apêndice B**

## **Trabalhos Publicados Relacionados com a Tese**



# Selective area deposition of *a*-C:H films as masks for anisotropic etching of crystalline silicon in aqueous potassium hydroxide

Alfeu Fissore<sup>a</sup> Marco A R AlveS<sup>a</sup>, Edmundo da Silva Braga<sup>a</sup>, and Lucila Cescato<sup>b</sup>, <sup>a</sup>Faculty of Electrical and Computer Engineering of State University of Campinas, Campinas, SP, Brazil, <sup>b</sup>Institute of Physics Gleb Wataghin of State University of Campinas, Campinas, SP, Brazil

received 5 August 1997

*Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) thin films deposited by r.f. chemical vapor deposition were investigated as a chemically resistant material for masking anisotropic etching of crystalline silicon by aqueous solution of KOH. Films with thicknesses varying from 50 to 80 nm were successfully patterned on silicon slices by the lift-off process. Then the samples were submitted to one aqueous etchant solution of KOH for 1 h at a temperature of 78 °C. The inspection showed well-defined etching pattern indicating the high chemical resistance of the a-C:H film to the aqueous KOH solution. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved*

## Introduction

Anisotropic etchants for crystalline silicon (aqueous solutions of KOH and NaOH) have been known for a long time. Due to the strong dependence on the etch rate on crystal direction and on dopant concentration, a large variety of silicon structures can be fabricated in a highly controllable and reproducible manner. Typical structures include thin membranes, deep and narrow grooves, and cantilevers. Important fields of application include the fabrication of passive mechanical elements, sensors, and actuators, as well as micro-optical components<sup>1-4</sup>.

The interest in amorphous hydrogenated carbon (*a*-C:H) films has increased in recent years due to their optical, mechanical and chemical properties. Their hardness and chemical neutrality make *a*-C:H films suitable materials for coating of machine tools and metallic surfaces to reduce mechanical wear and to improve weather resistance. Various deposition techniques, such as plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), sputter deposition, and arc-discharge deposition have been employed to deposit *a*-C:H films.<sup>5-8</sup>

This work describes the results of application of *a*-C:H films as masks for the silicon anisotropic etching in KOH aqueous solution. The *a*-C:H films were deposited in a plasma r.f. reactor at room temperature and the structures were obtained using the standard lift-off technique used in microelectronics technology.

## Experimental details

In the experiments, n-doped (100) Si wafers of 2 inches diameter were used for anisotropic etching in alkaline solutions. The substrates were patterned with positive photoresist (Shipley AZ5214) projection printing from a glass mask (minimum feature size of 50 μm) and

subsequently developed by using a standard developer. The thickness of the photoresist was approximately 1 μm. After photolithographic processing, *a*-C:H films were deposited on Si wafers in an r.f. glow discharge of CH<sub>4</sub> gas, on a water-cooled stainless steel electrode. The discharge was sustained by 100 kHz r.f. power supplied to the electrode via a matching network. Prior to the deposition, the substrates were sputter cleaned by an argon plasma for 5 min at an r.f. power of 75 W and a pressure of 4 mbar. The films were then deposited at a deposition pressure of 5.6 mbar for 3-6 min and the r.f. power was 50 W during deposition. The photoresist was lifted off after treatment with acetone. The films thicknesses varied from 50 to 80 nm depending on the deposition time and were measured by a Dektak3 profilometer.

Then after standard cleaning the samples were submitted to the etchant KOH aqueous solution in an approximately weight composition of 54.2% H<sub>2</sub>O, 25.5% KOH and 20.4% IPA. The temperature bath and the etching time interval were respectively 78 °C and 60 min. The morphology of the final structures was inspected under an optical microscope and a SEM.

## Results and discussion

Figure 1 shows the optical photograph of *a*-C:H films pattern on silicon substrate resulting from the films deposition with AZ5214 photoresist as mask. The line width of the pattern is 50 μm, and the *a*-C:H film thickness is approximately 50 nm.

In Figure 1 can be observed a well-defined and straight line pattern with good resolution. From the results it is seen that the

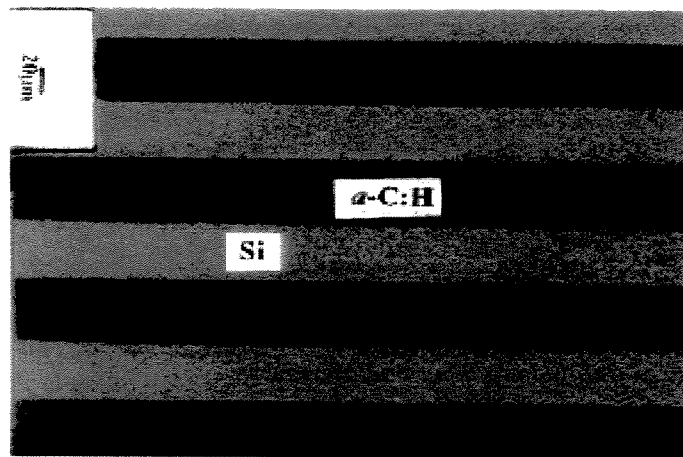


Figure 1. Optical photograph of *a*-C:H films after the lift-off process.

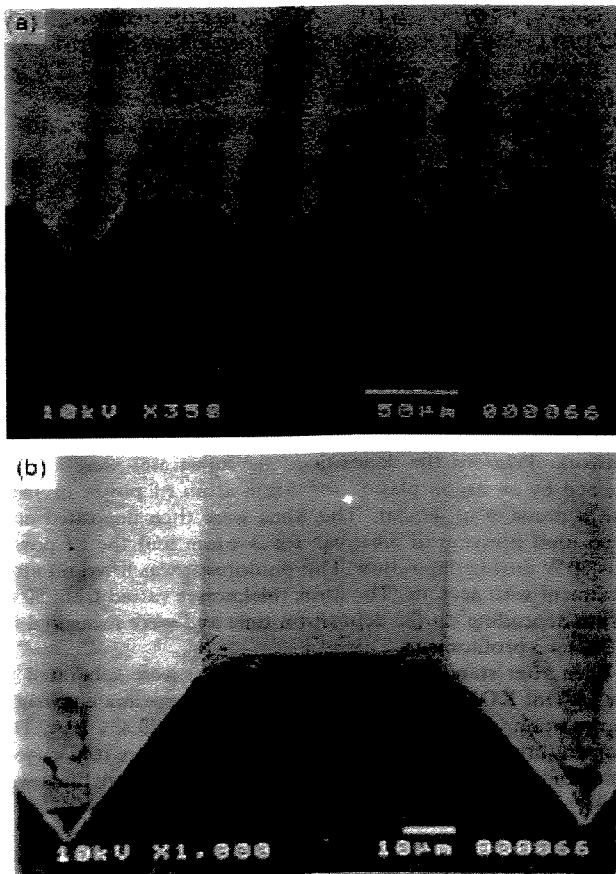


Figure 2. SEM micrographs of parallel channels etched on (100) Silicon: (a) plane view showing the corresponding microgrooves; (b) cross section of (a). photoresist is a suitable material for the masking of *a*-C:H films when deposited at room temperature

Figure 2, a and b, shows SEM micrographs of different magnification of V-shaped parallel channels etched on a (100) Si surface for 1 h in aqueous KOH solution using *a*-C:H as mask. It is seen that their top surfaces and their respective edges are defect free, indicating efficient etching masking provided by the *a*-C:H films.

### Conclusions

The application of the *a*-C:H film to mask the etching of the crystalline silicon by the aqueous KOH solution is proposed. Its high chemical resistance to the aqueous KOH solution, good adherence on crystalline silicon, easy patterning utilizing the liftoff process and easy removing by oxygen plasma do the *a*-C:H film a very good alternative to the thermal SiO<sub>2</sub>, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, normally used to mask the anisotropic etching of crystalline silicon by KOH aqueous solution.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo Pesquisa do Estado de São Paulo) and FINEP/ PADCT (Financiadora de Estudos e Projetos) for the financial support to this project.

### References

1. Bassous, E., *IEEE Transactions on Electron Devices* 1978 ED-25(10)1178.
2. Fissore, A., *Corrosão Anisotrópica do Silício e Caracterização dessa Corrosão pela Mistura Ternária Hidróxido de Potássio (KOH) Água Deionizada (D-H<sub>2</sub>O) e Isopropanol (IPA)-Tese de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 1978.*
3. Petersen, E. Kurt, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 70, 5th edn, 1982, p.420.
4. McGuire, E.G., *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook Very Large Scale Integration and Ultra Scale Integration*, Chapter 4, Noyes Publications, 1988. 5.
5. Holland, L. and Ojha, S.M., *Thin Solid Films*, 1976, 38, L 17..
6. Holland, L. and Ojha, S.M., *Thin Solid Films*, 1979, 58, 107.
7. Bubenzer, A., Dischler, B., Brandt, G. and Koidl, P., *J. Appl. Phys.*, 1983, 54, 4590.
8. Angus, J.C., Koidl, P. and Domitz, S., in *Plasma Deposited Thin Films*, ed. J. Mort and F. Jansen. (Chemical Rubber, Boca Raton, FL), 1986.



# Optical emission end point detecting for monitoring oxygen plasma *a*-C:H stripping

Marco A R Alves,<sup>a</sup> Edmundo da Silva Braga<sup>a</sup> Alfeu Fissore<sup>a</sup> and Lucila Cescato,<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Unicamp CxP 6101, 13081-970 Campinas SP, Brazil, <sup>b</sup>Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp CxP 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil

received 20 August 1997

*The stripping of amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H) using an rf oxygen plasma has been monitored using the optical emission from electronically excited CO, H and O species in the visible region of the spectrum. The end point has been detected by monitoring the emission intensity of O reactive species (777.2 nm) and CO emission (483.5 nm) intensity of the etching product. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved*

## Introduction

Amorphous hydrogenated carbon films (*a*-C:H) have attracted considerable interest owing to their unique combination of properties. Among the important properties of these films are low coefficient of friction, optical transparency, high hardness, high thermal conductivity, chemical inertness and high electrical resistivity. The unique properties of *a*-C:H films provide this material with advantages over other types of materials used for electronic and optical applications. These properties, allied to the fact that such films may be etchable in O<sub>2</sub> plasma reactive ion etching (RIE), and stable against halogen plasma for further pattern transfer into the substrate, make *a*-C:H films very interesting materials to be used in lithographic processes.

In this paper, we study the stripping of *a*-C:H films with an oxygen plasma using the emission spectroscopy as a method for end point detection. In a plasma *a*-C:H films stripper the highly reactive oxygen species convert the *a*-C:H films to volatile products, which are then pumped away. For our purposes, the kinetic and mechanistic details are not all that important. The ability to detect some atom, radical or molecule which results from the interaction of one or more active species in the plasma with the surface *a*-C:H films is important.

## Experimental details

The *a*-C:H films were deposited on Si wafers at room temperature using a capacitively coupled 13.56 MHz r.f. PECVD system. The source gas was methane and the deposition pressure was 8 x 10 mbar and the deposition time was 20 min. The rf power was adjusted to give a d.c. self-bias of -170V at the support electrode. The film thickness, which is the height of the step formed by the mask, was measured by an Dektak3 profilometer. The deposition

rate was approximately 140 Å min<sup>-1</sup>. The stripping gas used was O<sub>2</sub> at 8 x 10<sup>-2</sup> mbar where the r.f. power was varied from 20 to 60 W.

The light was collected from the bulk of the plasma with an optical fibre probe at a fixed distance of 22 mm above the substrate surface. The collected light was then sent to an RCA C31034 photomultiplier through a SPEX 1451N monochromator. The current output of the photomultiplier tube was sensed by a Keithley 610C electrometer.

Two types of spectroscopic measurements were made. In the first, the wavelength was scanned with and without an *a*-C:H films coated wafer present. The spectral output shows emission spectra for the O<sub>2</sub> plasma plus the *a*-C:H stripping products. In the second, the comparison of these two spectra will indicate the emission lines that are sensitive to the etching process. The emission intensity of the process sensitive line is monitored at a fixed wavelength to detect the etching end point. For the spectral scanning experiments, scan rates of 5 Å s<sup>-1</sup> were selected and a 0.28 µm thick *a*-C:H film coating on four 2-inch silicon wafers was used.

## Results and discussion

Figure 1 shows an experimental emission spectrum from an O<sub>2</sub> plasma record in the presence (Figure 1a) and absence (Figure 1b) of silicon wafers with deposited *a*-C:H films. For a better scaling, the spectrum is limited to the species of interest in the 470 nm to 692 nm range. The comparison of these two spectra permit us to identify strong lines of molecular (CO) and atomic emission (H). CO emission lines at 483.5 nm and 519.5 nm and H emission line at 656.3 nm are the products of the etching process of *a*-C:H films.

For the end point detection we monitored CO emission (483.5 nm) intensity during the etching process for power 40 and 60W, as shown in Figure 2. We can see that CO line intensity

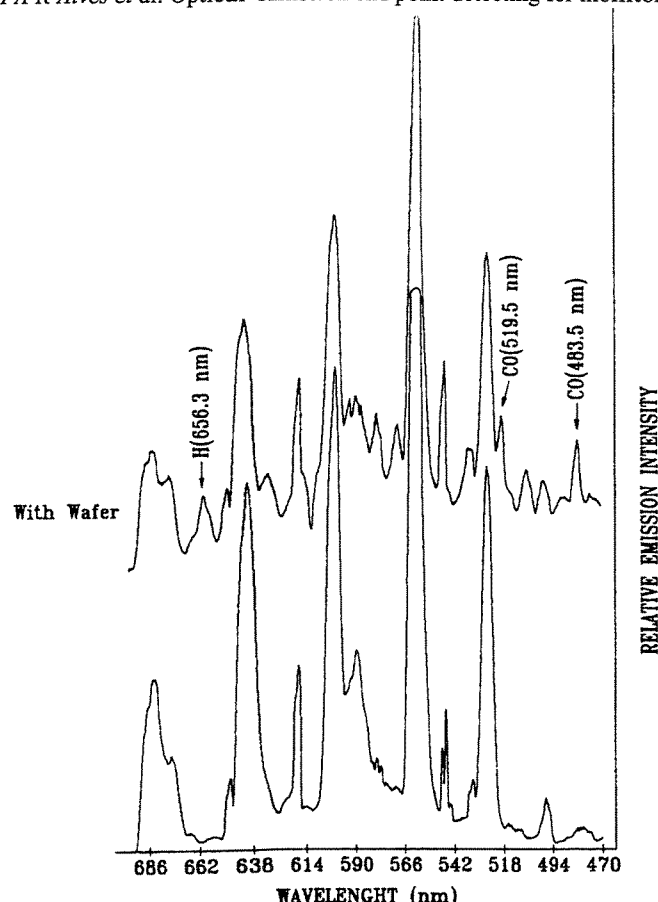


Figure 1. Emission spectra recorded from an rf oxygen plasma in the region 470 to 692 nm. The spectra were recorded in the presence and absence of silicon wafers with deposited *a*-C:H films. Both traces were recorded at the same instrument sensitivity.

doubles when the power varies from 40 to 60 W. The etching end point of these two processes was approximately 9.6 min (40 W) and 8 min (60 W). We also verified that CO emission (483.5 nm) intensity is twice the H emission (656.3 nm) intensity. That aspect made us choose this emission line for the end point detection.

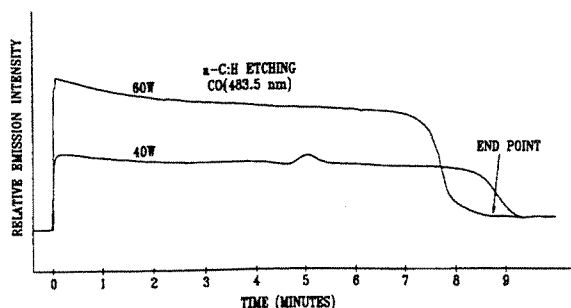


Figure 2. Emission intensity of CO (483.5 nm) recorded during the etching of *a*-C:H films.

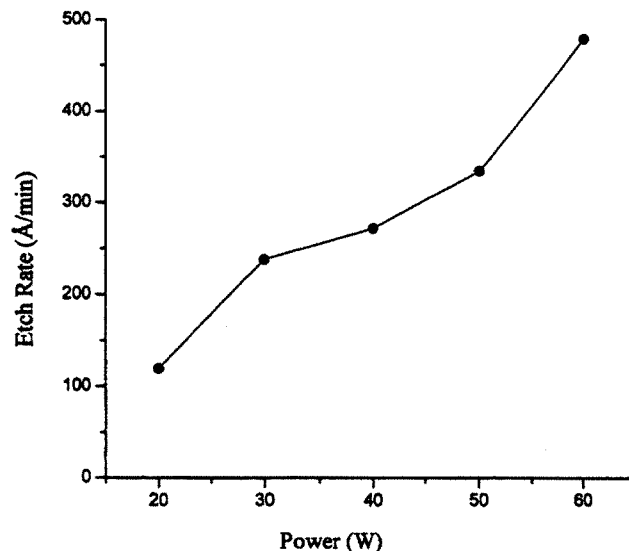


Figure 3. Etch rates of *a*-C:H films as a function of rf power.

Figure 3 shows etch rate of *a*-C:H in  $O_2$  plasma as a function of rf power.

The highly reactive oxygen species produced in  $O_2$  plasma provoke a plasma-induced oxidation in *a*-C:H films. We monitored O species (777.2 nm) intensity along the etching process for power 60 W, as show in Figure 4. Observe that in Figure 4 the O line intensity decreases gradually during etching but it starts to increase deeply next to the end point (8 min). In comparison, CO line intensity (Figure 4) falls dramatically in the end point surroundings. For this example, it is clear that the intensity of either O reactive species emission or CO etching product could be monitored to determine the end point of the etching process.

We have studied in this paper *a*-C:H films etching with an oxygen plasma using the emission spectroscopy as a method for end point detection. We have identified CO emission (483.5 and 519.5 nm) and H emission (656.3 nm) as the products of *a*-C:H films etching and CO emission line has been used to the end point detection.

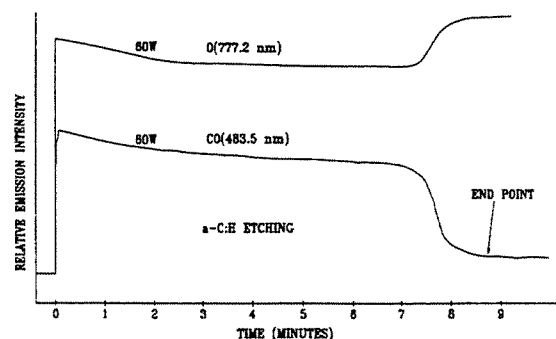


Figure 4. Example of end point detection for the etching of 0.28  $\mu$ m thick film of *a*-C:H coating on four 2-inch silicon wafers. Curves (a) and (b) are emission intensity from O (777.2 nm) and CO (483.5 nm).

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo d Pesquisa do Estado de São Paulo) and FINEP/PADCT (Financiadora de Estudos e Projetos) for the financial support of this project.

### References

1. Holland, L. and Ojha, S. M., *Thin Solid Films* 1976,38,L17-1-19.
2. Holland, L. and Ojha, S. M., *Thin Solid Films*, 1979, 58, 107.
3. Angus, J. C., Koidl, P. and Domitz, S., in *Plasma Deposited Thin Films*, eds. J. Mort and F. Jansen Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1986.
- 2.Holland, L. and Ojha, S. M., *Thin Solid Films*, 1979, 58,107.
3. Angus, J. C., Koidl, P. and Domitz, S., in *Plasma Deposited Thin Films*, eds. J. Mort and F. Jansen Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1986.
4. Bubenzer, A., Dischler, B., Brandt, G. and Koidl, P., *J. Appl. Phys.*,t983,54,4590.
5. Kakuchi, M., Hikita, M. and Tamamura, T., *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48,835.
6. Kragler, K., GOnther, E., Leuschner, R., Falk, G., Hammerschmidt, A., Seggern, H. von, Saemann-Ischenko, G., *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67,1163.





PERGAMON

VACUUM  
SURFACE ENGINEERING, CHEMICAL VAPOR DEPOSITION  
A VACUUM TECHNOLOGY

www.elsevier.nl/locate/vacuum

Vacuum 55 (1999) 23-25

# Mask of amorphous hydrogenated carbon films applied to chemical polishing and chemical dicing of silicon wafers

Alfeu Fissore <sup>a</sup>, Marco A.R. Alves <sup>a</sup>, Edmundo da Silva Braga <sup>a,\*</sup>, Lucila Cescato <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Electrical and Computer Engineering of Campinas State University, Campinas-SP-Brazil, Brazil

<sup>b</sup>Institute of Physics Gleb Wataghin- Campinas State University, Campinas-SP-Brazil, Brazil

Received 27 January 1999

## Abstract

Amorphous hydrogenated carbon (*a*-C:H) films deposited by r.f. chemical vapour deposition technique was studied as masks for the processes of chemical polishing and chemical dicing of silicon slices. After the photolithographic processing on selected areas, layers of *a*-C:H films of about 70 nm thick were deposited on the polished plane of silicon wafers and the *a*-C:H film was patterned by the lift-off process. The silicon samples chemically etched in an aqueous solution of fluoridric, nitric and acetic acids (CP4) were observed by optical microscopy. For time intervals and chemical solution composition used, no thickness variations of the *a*-C:H film were observed. Moreover, samples where the *a*-C:H film was removed by oxygen plasma etching were also observed, but no etch pits appeared on the underneath surfaces. ©1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Chemical etchings are commonly used to treat surfaces and to produce specific structures on several types of materials. Of particular importance are the etching techniques used in microelectronics and micromachining technologies for polishing and dicing substrate, and for fabricating microelectronic and microelectromechanical devices [1-7].

Materials such as photoresist, metals, glasses, silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) and silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) are frequently used as masks [3, 5, 8].

The suitability of a mask material on the substrate (suitable correlation between mask and substrate etching rates and good adherence on substrate), time of etching and method of removing the remaining mask material constitute the trade off for each etching application. For this application, the most frequently used material is the photoresist, but its application is limited to short time intervals of etching exposition [8].

So, this work addresses the use of thin *a*-C:H films [9, 10] as a substitute to the photoresist or as a variant for application on silicon polishing and/or dicing that demands long-time exposure.

\*Corresponding author. DEMIC-FEEC-UNICAMP, P.O. Box 6101, CEP-13081-970 Campinas-SP, Brazil. Tel. 0055-197-887-766; fax0055-19-239-1395.

E-mail address: edmundo@fee.unicamp.br (E. da Silva Braga)

## 2. Experimental details

On silicon wafers of 2 in diameter, after the selection of areas through photolithographic process, *a*-C:H thin films were deposited in an r.f. plasma enhanced chemical vapour deposition system at room temperature. Furthermore, the photoresist was removed by using the lift-off process. These samples, together with those masked with photoresist, were then submitted to the etchant solution 45 ml HF + 105 ml HNO<sub>3</sub> + 1 ml CH<sub>3</sub>OOH, at 21°C, vigorously stirred. This composition and this temperature are in accordance with those conditions normally used in polishing and dicing processes for Si substrates [1-4]. Additionally to the etchings described above, a sample of silicon (100) with both sides protected by *a*-C:H films 50 nm thick was submitted to the chemical solution for 10 min to verify if the film was able to protect the surface for a long time interval. After the etching, the *a*-C:H film on each sample was removed by oxygen plasma etching. The surfaces were observed and photographed with the help of an optical microscope.

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the optical photograph of *a*-C:H films pattern on silicon substrate resulting from the film deposition with AZ5214 photoresist as mask. The line widths

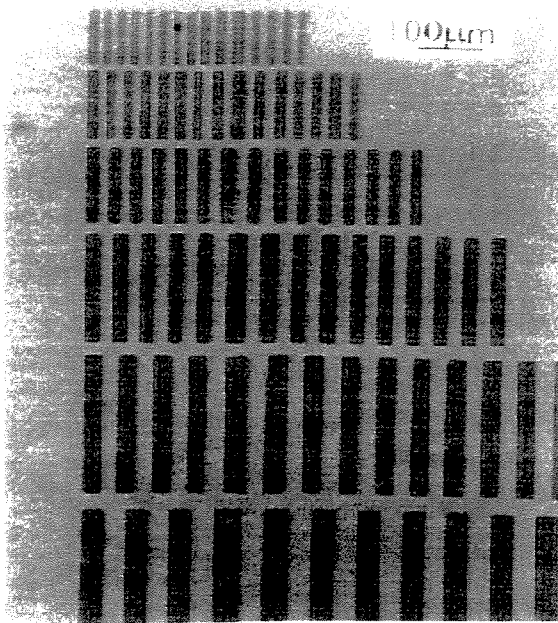


Fig.1. Optical photograph of  $a-C:H$  film patterned on silicon wafers

and pitch of the pattern varying from 10 to 80  $\mu m$  and  $a-C:H$  film thickness is approximately 70 nm.

In Fig.1, a well-defined and straight-lines pattern with good resolution can be seen. These results indicate the suitability of photoresist for masking the  $a-C:H$  films deposition at room temperature.

Fig. 2a and b shows photographs of etching profiles of samples masked, respectively, with photoresist and  $a-C:H$  films submitted to a long etching time interval. Fig. 3a and b also shows photographs of etching of samples masked, respectively, with photoresist and  $a-C:H$  films submitted to a medium time etching interval. In Figs. 2a and 3a, etched profiles with rounded corners are observed. Particularly in Fig. 2a, it is seen as a profile indicating an etching process highly isotropic, probably reinforced by a photoresist delamination. On the other hand, in Figs. 2b and 3b, profiles with well-defined corners indicating an etching process with a high degree of extrinsic anisotropy are seen. This efficiency of the  $a-C:H$  films for masking the application is due to its high activation energy value that is strongly dependent on its material structure and superficial conditions. The high activation energy indicate surfaces free of defects, like incomplete chemical bonds, grain on interfaces, clusters of stranger materials and porosity, that would be weak sites to the chemical attack. These  $a-C:H$  films properties imply other advantages in their use when compared

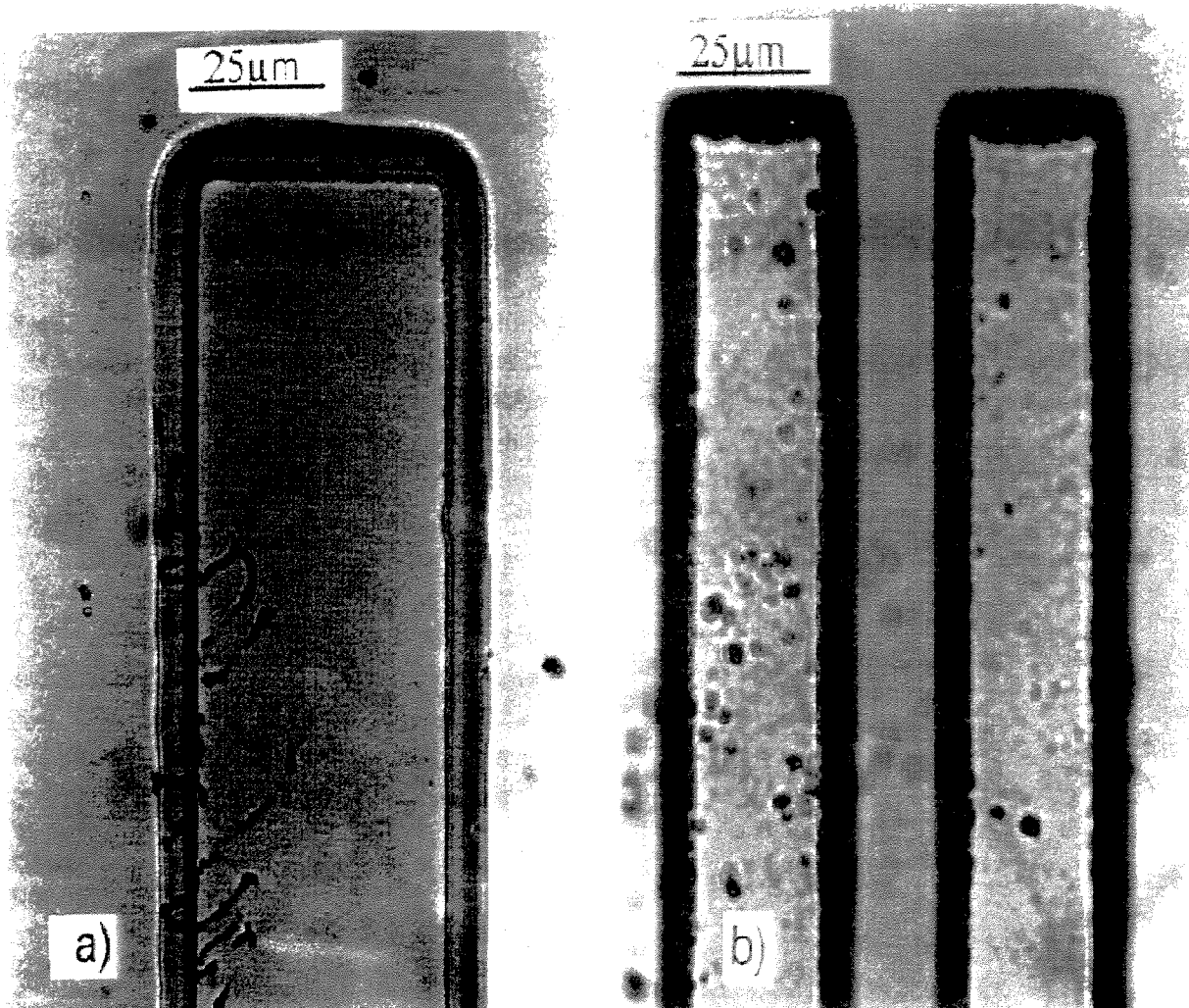


Fig.2. Etching profiles of sample submitted to a long-time interval:(a)etching profile of sample masked with photoresist;etching profile of sample masked with  $a-C:H$  film

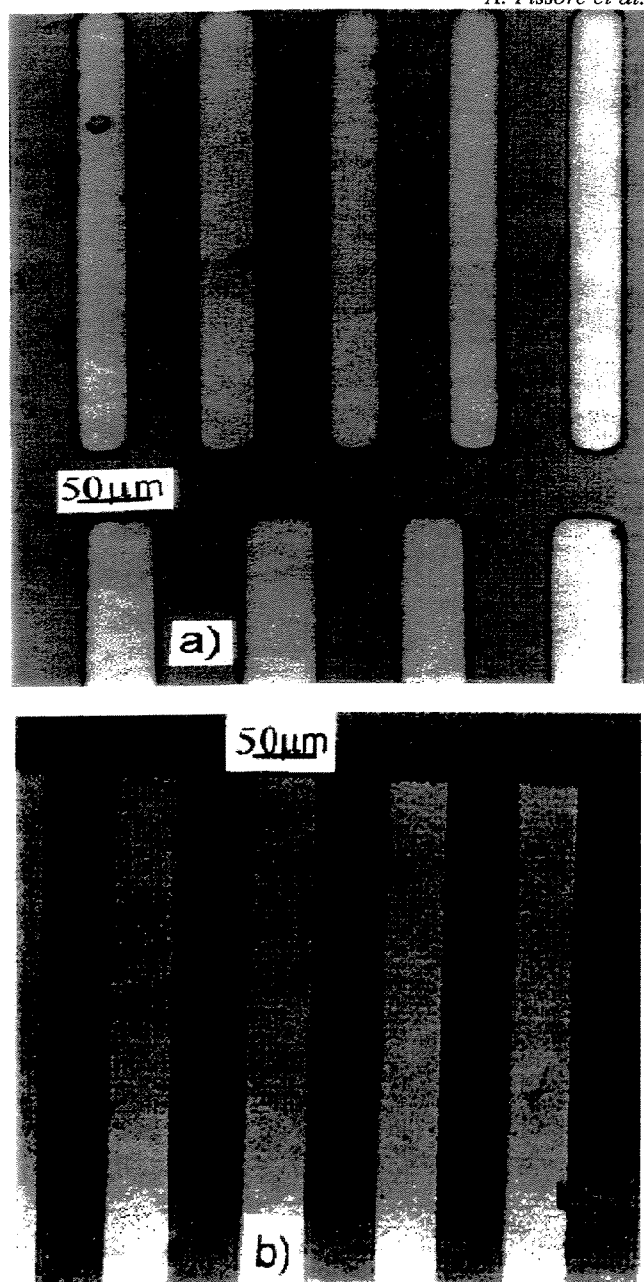


Fig. 3. Etching profiles of sample submitted to a medium time interval: (a) etching profile of sample masked with photoresist; (b) etching profile of sample masked with  $\alpha$ -C:H film.

with photoresist and most of the materials commonly used as masks. These advantages are its longer shelf life, immunity to moisture and to contamination and its ability to overcome severe conditions like, for instance, an environment with a highly exothermic chemical reaction.

#### 4. Conclusions

An application of the  $\alpha$ -C:H film to masking the chemical polishing and chemical dicing processes on Si wafers is proposed. Its high chemical resistance to the related solutions, good adherence on silicon, easy patterning using the lift-off process and easy removal by oxygen plasma etching make the  $\alpha$ -C:H film a very good alternative to the photoresist and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  normally used to perform chemical polishing and chemical dicing of silicon.

#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São de Paulo) and FINEP/PADCT (Financiadora de Estudos e Projetos) for the financial support lent to this project.

#### References

- [1] Kane PF, Larrabee CB. Characterization of semiconductor material. New York: McGraw-Hill.
- [2] Croce Jr WD. Caracterização de Etch Químico Isotrópico para Separação de Dispositivos em Microeletrônicas, Publicação Interna, LME da EEPUSP, 1976.
- [3] Petersen KE. Silicon as a micromechanical material. Proc IEEE, 1982;70(5).
- [4] Bassous E. Fabrication of novel dimensional microstructure by the anisotropy etching of (100) and (110) Silicon. IEEE Trans. Electron Dev 1978; ED-25 (10).
- [5] Fissore A. Corrosão Anisotrópica do Silício e Caracterização dessa Corrosão, pela Mistura Ternária Hidróxido de Potássio (KOH) Água Deionizada ( $\text{D H}_2\text{O}$ ) e Isopropanol(IPA)-Tese de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 1978.
- [6] Runyan WR. Semiconductor measurements and instrumentation New York: McGraw-Hill. 1975.
- [7] Finne RM, Klein DL. A water-amine complexing agent system for etching silicon. J Electroch Soc - Solid State Sci 1967; 114(9):965.
- [8] McGuire GE. Semiconductor materials and process technology handbook: Very large scale integration and ultra scale integration. Noyes Publications, 1988 [Chapter 4].
- [9] Gupta BK, Bhushan B. Micromechanical proprieties of amorphous carbon coatings deposited by different deposition techniques. Thin Solid Films 1995~270:391.
- [10] Gruen DM, Pan X, Krauss AR, Liu S, Luo J. Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films. J Vac Sci Technol A 1994;12(4):1491.

## Application of $\alpha$ -C:H films to masking etching of silicon dioxide

A. Fissore<sup>a</sup>, M.A.R. Alves<sup>a</sup>, E. da Silva Braga<sup>a</sup>, L. Cescato<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Electrical and Computer Engineering of State University of Campinas, P.O. Box 6101, 13081-970 Campinas SP, Brazil

<sup>b</sup>Institute of Physics Gleb Wataghin of State University of Campinas, Campinas, SP, Brazil

Accepted 11 January 1999

### Abstract

Amorphous hydrogenated carbon ( $\alpha$ -C:H) thin films deposited by rf chemical vapor deposition were applied to masking the etching of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) by the aqueous solution of fluoridric acid (HF). Films with thickness of approximately 100 nm were successfully patterned on  $\text{SiO}_2$  by the lift-off process. Then the masked samples were submitted to an aqueous HF solution at room temperature. The inspection showed well-defined etching pattern indicating the high performance of the  $\alpha$ -C:H for this application. ©1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Hydrogenated carbon; Fluoridric acid; Silicon dioxide

### 1. Introduction

Selective etching of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) is a very important tool for several manufacturing processes in microelectronics and micromachine areas [1-5]. The most frequent application of  $\text{SiO}_2$  are on the MOS devices, barrier for ion diffusion and implantation and for masking silicon etching.

Usually the  $\text{SiO}_2$  are patterned throughout the application of photoresist followed by a projection printing from a glass mask, developed by its proper developer and subsequently etching by a aqueous solution containing fluorine (F). But the aqueous fluoridric acid (HF) etching with photoresist mask proceeds isotropically due to the undercutting accentuated by partial resist delamination. Almost anisotropic vertical etching profiles can be obtained with stable and stress free  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mask; alternatives bevelled edges are also produced with aqueous HF solution added with suitable quantities of  $\text{NH}_4\text{F}$ . These different etching profiles are associated with the wettability of  $\text{SiO}_2$  surface, to the characteristics of the interfaces between its surface and mask materials and to the mechanisms controlling the global chemical reaction of the etching process [6-7].

The amorphous hydrogenated carbon ( $\alpha$ -C:H) films [8,9] present a high resistance to most of the chemical reactants [10,11] and have presented a good adherence on several

materials. So, these two properties addressed the purpose of this work that is the study of application of the ( $\alpha$ -C:H) to masking the  $\text{SiO}_2$  etching in an aqueous solution containing F.

### 2. Experimental details

In the experiments, layers of  $\text{SiO}_2$  with nominal thickness of 1  $\mu\text{m}$  on Si wafers of two inches diameter, are used for the etching.

The substrates are patterned with positive resist (Shipley AZ 544) with projection printing from a glass mask (minimum feature 5  $\mu\text{m}$ ) and subsequently developed by a proper developer; the photoresist thickness was approximately 1  $\mu\text{m}$ .

After photolithographic processing it was proceeded to the  $\alpha$ -C:H deposition in a rf glow discharge of  $\text{CH}_4$  gas, on a water cooled stainless steel electrode. The discharge was sustained by a 100 kHz rf power supplied to the electrode via a matching network. Prior to deposition the substrates were sputter cleaned by an argon plasma during 5 min at a rf power of 75 W and pressure of 4 mbar. The films were deposited at a deposition pressure of 0.13 mbar during 12 min. and the rf power was 40 W. Then the photoresist was lift-off after treatment with acetone, and the thickness of  $\alpha$ -C:H films were taken on several samples with a DEKTAK3 profilometer; their average value resulted 100 nm.

After standard cleaning the samples were patterned with photoresist and that patterned with  $\alpha$ -C:H were submitted to

\* Corresponding author. Tel.: + 55-19-788-7500; fax: + 55-19-2391395.

E-mail address: edmundo@fee.unicamp.br (E. da Silva Braga).

0026-269/99/\$-see front matter © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

PII: S0026-2692(99)00018-X

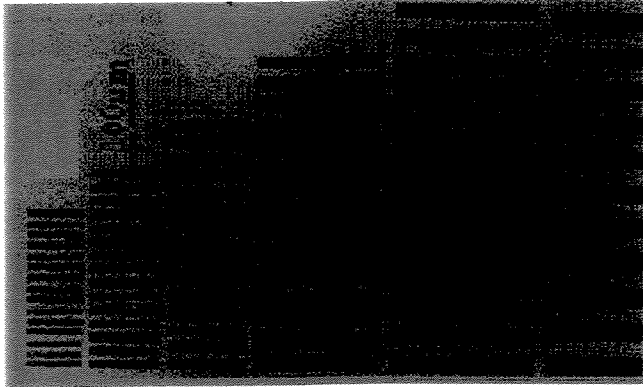


Fig. 1. Photograph of  $\alpha$ -C:H films patterned on  $\text{SiO}_2$

a solution of 425 ml  $\text{NH}_4\text{F}$  (70%), 106 ml  $\text{HF}$  (40%) at room temperature ( $21^\circ\text{C}$ ); on these conditions the nominal  $\text{SiO}_2$  etching rate is 220 nm/min that is in accordance with the average value measured of 250 nm/min.

The morphologies of final structures were inspected by optical microscopy.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the photographs of  $\alpha$ -C:H films pattern on  $\text{SiO}_2$  substrate resulting from the  $\alpha$ -C:H films deposition with AZ5214 photoresist as mask. The line widths and pitch of the pattern varying from 5 to 80  $\mu\text{m}$

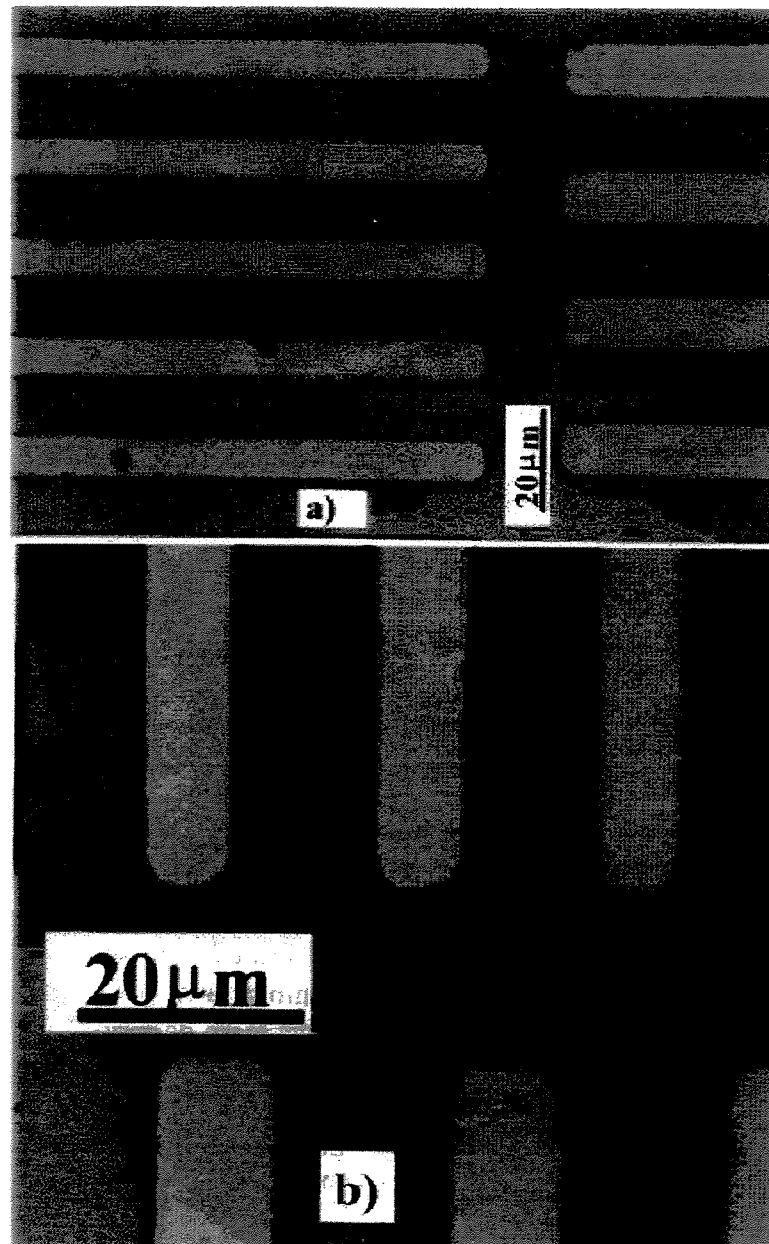


Fig. 2. (a) Typical etching profile of samples masked with photoresist; (b) close of the edges and corners profiles.



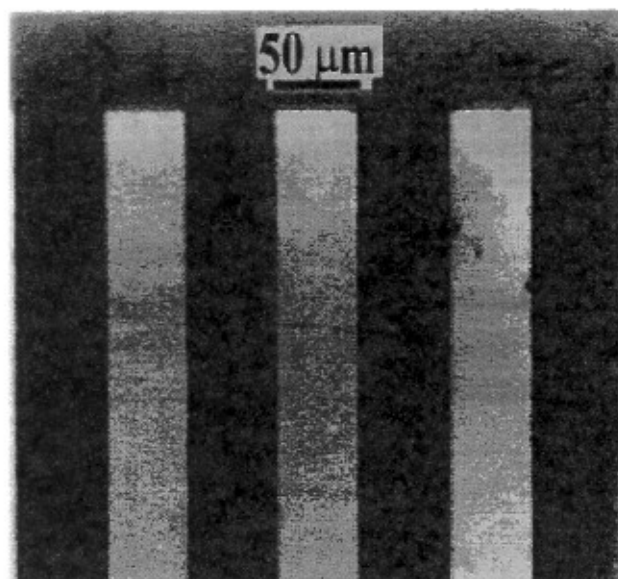
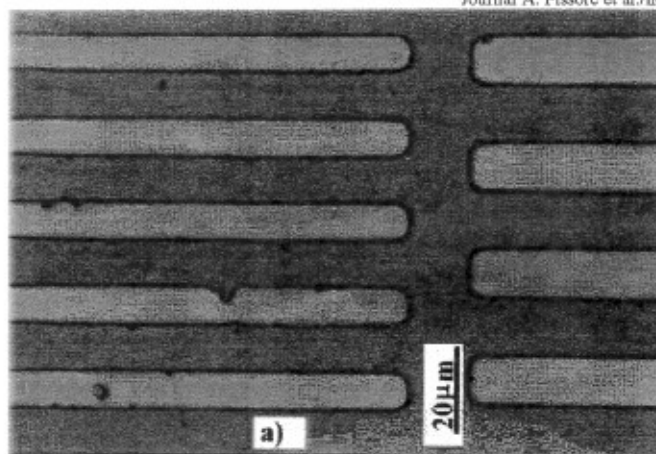


Fig. 3. (a) Typical etching profile of samples masked with  $\alpha$ -C:H film; (b) close of the edges and corners profiles

In Fig. 1 can be observed the well-defined and straight lines pattern with good resolution. These results indicate the suitability of photoresist for masking the  $\alpha$ -C:H films deposition at room temperature.

Fig. 2(a) and (b), shows, respectively, the photograph and close of the edges and corners of a typical etching profile of samples masked with photoresist and Fig. 3(a) and (b) also shows the photograph and close of the edges and corners of a typical etching profile of the samples masked with  $\alpha$ -C:H film. It is seen that their top surfaces and their respective edges are defect free, but their etch profiles are clearly different indicating a greater degree of anisotropy provided by the  $\alpha$ -C:H films; the etching was processed without stirring.

In Fig. 2 can be observed the rounded corners profile provided by the photoresist mask while in the Fig. 3 the corners are right indicating the high degree of anisotropy provided by the  $\alpha$ -C:H film both submitted to the same of etching. It is observed that the photoresist was totally etched and/or dissolved with consequently  $\text{SiO}_2$  exposure; on the contrary the  $\alpha$ -C:H film was retained.

The greater efficiency of the  $\alpha$ -C:H films for this application is because of its good adhesion on  $\text{SiO}_2$  and high activation energy value that is strongly dependent of the material structure and its superficial conditions. The high activation energy value imply surface uniformity and free of defect like incomplete chemical bonds, grain on interfaces, clusters of stranger materials and porosity, that would be the weak sites to the chemical reactants

So the advantage of the  $\alpha$ -C:H film compared with the photoresist for this application is its capability to provide etching profile of higher anisotropy, withstand long time of etching, long time of shelf life and be immune to moisture and to contamination. These characteristics raised from its intrinsic properties give it, high thermal stability and high capability to overcome severe condition into aggressive environment.

#### 4. Conclusions

The application of the  $\alpha$ -C:H film to masking the etching of  $\text{SiO}_2$  by the HF aqueous solution is proposed. The good adherence on  $\text{SiO}_2$  high chemical resistance to the HF solution, easy patterning utilizing the lift-off process and easy removing by oxygen plasma do the  $\alpha$ -C:H film a very good alternative to the photoresist and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  normally used to mask the etching of  $\text{SiO}_2$  by the aqueous HF solution.

#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and FINEP/PADCT (Financiadora de Estudos e Projetos) for the financial support to this project.

#### References

- [1] E.K. Petersen, Proceedings of the IEEE 70 (5) (1982) 420-454.
- [2] A. Fissore, Corrosão Anisotrópica do Silício e Caracterização dessa Corrosão pela Mistura Ternária Hidróxido de Potássio (KOH) Água Deionizada ( $\text{D-H}_2\text{O}$ ) e Isopropanol (IPA), Tese de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 1978.
- [3] E.G. McGuire, Semiconductor Materials and Process Technology Handbook: Very Large Scale Integration and Ultra Scale Integration, Noyes Publications, 1988, Ch. 4.
- [4] R.M. Finne, D.L. Klein, A water-amine complexing agent system for etching silicon, J. Electrochem. Sec.: Solid St. Sci. (1967) 1.
- [5] M.J. Declercq, A new C-MOS technology using anisotropic etching of silicon, IEEE J. Solid St. Circuits SC-10 (4) (1975) 191-197.
- [6] L.I. Maissel, R. Chang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, 1978, Ch. 7.
- [7] W.M. Moreaux, Semiconductor Lithography, Plenum Press, New York, London, 1988, Ch. 13.
- [8] L. Holland, S.M. Ojha, Deposition of hard and isolating carbonaceous films on a rf. target in a butane plasma, Thin Solid Films 38 (1976) 1-17-1-19.