

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

**CORROSÃO POR PLASMA PARA TECNOLOGIAS
CMOS E MICROSSISTEMAS**

CLAUDIA REYES BETANZO

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

Orientador : Prof. Dr. Jacobus W. Swart

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

Banca examinadora :

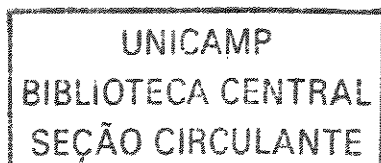
Prof. Dr. José Alexandre Diniz – DSIF/FEEC/UNICAMP

Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Munemasa Machida – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antônio Carlos Seabra – LSI/EP/USP

Prof. Dr. Patrick Bernard Verdonck – LSI/EP/USP



Campinas
Março de 2003

Este exemplar corresponde a edição final da te:
defendida por Claudia Reyes
e aprovada pela Comissão
Julgada em 06/03/03
Jacobus W. Swart
Orientador

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	UNICAMP
	R33c
V	EX
TOMBO BCI	53994
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/05/03
Nº CPD	

CM00182841-B

BIB ID 289991

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

R33c	<p>Reyes Betanzo, Claudia Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e microsistemas / Claudia Reyes Betanzo. -- Campinas, SP: [s.n.], 2003.</p> <p>Orientadores: Jacobus W. Swart e Stanislav A. Moshkalyov. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.</p> <p>1. Descargas elétricas através de gases. 2. Plasma (Gases ionizados). 3. Semicondutores complementares de oxido metálico. 4. Microeletrônica. I. Swart, Jacobus W. II. Moshkalyov, Stanislav A. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.</p>
------	---

089-17

Dedico este trabalho à minha família,
com especial carinho à minha querida mãe.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades :

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP
Centro de Componentes Semicondutores - CCS/ UNICAMP
Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da Faculdade
de Engenharia Elétrica e Computação - DSIF/FEEC/UNICAMP
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW/UNICAMP
Laboratório de Sistemas Integráveis - LSI/EPUSP
Laboratório Nacional de Luz Síncroton - LNLS
Instituto do Milênio SCMN

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado saúde, força, paciência e perseverança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. José Luis Herrera pela motivação e incentivo a realizar o doutorado no Brasil.

Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart pela oportunidade, orientação e confiança em mim depositada.

Ao Prof. Dr. Stanislav A. Moshkalyov, não só pela orientação e confiança em mim depositada mas, principalmente, pela amizade constante e enorme incentivo. Pela dedicação total que sempre dispensou a favor do avanço das pesquisas, pelas proveitosas discussões e por ter despertado em mim a vontade e a perseverança necessários para a realização deste trabalho.

Ao Celso pela amizade e valiosa ajuda no laboratório.

À Mara pela inestimável ajuda no laboratório, apoio e amizade ao longo destes anos.

Aos funcionários e colegas do CCS pela convivência amigável.

Ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz pelas sugestões no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Seabra pela amizade e valiosa ajuda na litografia por feixe de elétrons.

Ao Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes por ter permitido usar seu perfilômetro.

Ao Dr. Luiz da Silva Zambom pelas amostras de nitreto e silício policristalino.

Ao Elso, Edson, Sidnei, Paulo e Jefferson pela auxílio nas medidas de microscopia eletrônica e ao Roberto pela auxílio nas medidas de microscopia de força atômica.

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS), Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF/FEEC/UNICAMP), Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD/DFA/IFWG/UNICAMP), Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFWG), Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI/EPUSP) e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelos equipamentos utilizados e pela caracterização de amostras.

E a todos meus amigos, que de alguma forma tornaram este trabalho possível.

Resumo

Esta tese apresenta os resultados do desenvolvimento e da otimização de uma tecnologia própria na área de fabricação de dispositivos CMOS e Microssistemas, realizados no Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP, pretendendo desenvolver processos em uma das técnicas mais críticas da microfabricação: corrosão de materiais por plasmas.

Neste trabalho foram desenvolvidos processos de corrosão dos seguintes materiais: nitreto de silício (SiN_x), óxido de silício (SiO_2) e silício policristalino implantado com fósforo, usados na fabricação de dispositivos CMOS, além de silício monocristalino usado na fabricação de Microssistemas.

Cada processo de corrosão foi desenvolvido em base às características específicas requeridas do processo de fabricação tais como a taxa de corrosão, seletividade, anisotropia e qualidade da superfície.

Para os processos de corrosão foram usados dois equipamentos diferentes: um reator para corrosão iônica reativa (RIE) e um reator para corrosão por ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR).

Para analisar os mecanismos de interação plasma-superfície no reator RIE, foi realizada uma caracterização do plasma através de dois modelos teóricos e por técnica de espectroscopia óptica (actinometria). Com isto, foi possível obter informações adicionais sobre a distribuição de potência no plasma e a cinética dos processos no plasma e na superfície, a partir dos parâmetros mensuráveis.

Para a corrosão de SiN_x desenvolveram-se diferentes processos usando várias misturas de gases em dois reatores diferentes, RIE e ECR. As características requeridas para este processo foram: uma taxa de corrosão relativamente alta, alta seletividade para SiO_2 e Si e boa qualidade da superfície. No caso de corrosão RIE, foram usadas as misturas CF_4/H_2 , $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2$ e $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$. Foi possível obter processos com alta taxa de corrosão (até 47nm/min), altas seletividades para SiO_2 e Si (em torno de 6 e 10, respectivamente) e boa qualidade da superfície na interface $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (rugosidade média $\sim 5 \text{ \AA}$). No caso da corrosão ECR foram usadas as misturas $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ e $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$. Foi possível obter processos com taxas de corrosão altas (até 28 nm/min) e melhores seletividades $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ e SiN_x/Si (até 50 e 20, respectivamente).

Para SiO_2 , a principal característica requerida do processo foi uma alta seletividade para Si. Foi desenvolvido um processo híbrido altamente seletivo SiO_2/Si (~ 30) por corrosão iônica reativa, usando as misturas SF_6/Ar e $\text{CF}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$.

Para a corrosão de silício policristalino implantado com fósforo, foi necessário desenvolver processos com alta seletividade e anisotropia. Foram usadas diversas misturas de gases à base de flúor e cloro, $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ e $\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$ no reator RIE. Foi possível obter processos com boa seletividade (até 6), e alto fator de anisotropia ($\sim 1,0$).

Para a corrosão profunda de silício monocristalino é necessária uma alta taxa de corrosão e anisotropia. Usando as misturas $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ no reator RIE, chegou-se a processos com uma taxa de corrosão alta (até 0,6 $\mu\text{m}/\text{min}$) e alta anisotropia ($\sim 0,95$).

Para gravação de resistes (usados como máscara contra a corrosão), foram usadas duas técnicas: fotolitografia (estruturas com largura mínima até 1 μm) e litografia por feixe de elétrons (largura mínima até 0,25 μm). Com a última, estruturas sub-micrométricas (até 0,1 μm) foram fabricadas com sucesso em filmes de Si-poli.

Discutiram-se os mecanismos de corrosão para cada processo desenvolvido e as perspectivas de melhorar os processos.

Abstract

This thesis presents the results of development and optimization of a proper technology in the area of CMOS devices and Microsystems manufacturing, carried out in the Center for Semiconductor Components, UNICAMP, aiming to develop processes in one of the most critical techniques of the microfabrication: plasma etching. In this work we developed etching processes of the following materials: silicon nitride (SiN_x), silicon oxide (SiO_2) and polycrystalline silicon implanted with phosphorus, used in the manufacturing of CMOS devices, and monocrystalline silicon used in the manufacturing of Microsystems. Each etching process was developed according to the specific characteristics required for the manufacturing process such as the etch rate, selectivity, anisotropy and quality of the surface. For the etching processes two different equipments were used: a reactor for reactive ion etching (RIE) and a reactor for electron cyclotron resonance etching (ECR).

To analyze the plasma-surface interaction mechanisms in the RIE reactor, plasma characterization employing two theoretical models and an optical spectroscopy technique (actinometry) was made. By doing so it was possible to obtain information on the power distribution in the plasma and on the kinetics of the processes in the plasma and on the surface, using measurable parameters.

For the etching of SiN_x , different processes using a number of gas mixtures in two different reactors, RIE and ECR, were developed. The requirements for these processes were: a relatively high etch rate, high selectivity over SiO_2 and Si, and good surface quality. In the RIE case, CF_4/H_2 , $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2$ and $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ gas mixtures were used. Processes with high etch rates (as high as 47nm/min), high selectivities over SiO_2 and over Si (up to 6 and 10, respectively), and good surface quality at the $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ interface (roughness as low as $\sim 5 \text{ \AA}$) were obtained. In the ECR case, $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ and $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ gas mixtures were used. Processes with reasonably high etch rate (up to 28 nm/min), and better selectivities $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ and SiN_x/Si (as high as 50 and 20, respectively) were realized.

For the SiO_2 etching, the main characteristic required was a high selectivity over Si. A hybrid process, highly selective to Si (up to ~ 30) was developed for reactive ion etching, by using the SF_6/Ar and $\text{CF}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ gas mixtures.

For the etching of polysilicon it was necessary to develop processes with high selectivity and anisotropy. A number of gas mixtures based on fluorine and chlorine, namely $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ and $\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$ were used in the RIE reactor. Processes with good selectivity (up to 6), and high factor anisotropy (~ 1.0) were developed.

For the deep monosilicon etching, a high etch rate and anisotropy are necessary. The $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ gas mixtures were used in the RIE reactor. Processes with reasonably high etch rate (up to 0.6 $\mu\text{m}/\text{min}$) and high anisotropy (as high as ~ 0.95) were obtained.

For lithography of resists (used as masks against the etching), two different techniques were used: photolithography (for structures with the minimum width of 1 μm) and electron beam lithography (for the minimum width of 0.25 μm). With the

latter, submicron structures (as low as $\sim 0.1 \mu\text{m}$) were manufactured successfully in films of polysilicon.

For each process developed, the etching mechanisms are discussed, as well as the perspectives to improve the characteristics of these processes.

Índice

Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Corrosão por plasma.....	7
2.1. Processamento de materiais por plasma.....	7
2.2. Corrosão úmida.....	8
2.3. Corrosão seca.....	10
2.3.1. Definição de plasma.....	18
2.3.2. Equipamentos para corrosão seca.....	25
2.3.2.1. Reator Barril.....	27
2.3.2.2. Reator <i>downstream</i>	28
2.3.2.3. Reator de placas paralelas.....	29
2.3.2.4. Reator ECR.....	36
2.3.2.5. Reator ICP.....	38
2.3.3. Corrosão de diferentes materiais.....	40
2.3.4. Técnicas de análise.....	41
2.3.4.1. Perfilometria.....	42
2.3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	43
2.3.4.3. Microscopia de força atômica.....	44
2.3.4.4. Espectroscopia óptica de emissão.....	45
Capítulo 3. Procedimentos Experimentais	47
3.1. Procedimentos litográficos.....	47
3.1.1. Litografia óptica por contato.....	47
3.1.2. Litografia por feixe de elétrons.....	50
3.2. Preparação de amostras.....	52
3.2.1. Amostras de SiN _x	52
3.2.2. Amostras de SiO ₂	53
3.2.3. Amostras de Si-poli implantado com fósforo.....	54

3.2.4. Amostras de Si-mono.....	55
3.3. Equipamentos usados para corrosão e análise de resultados.....	55
3.4. Procedimentos experimentais para corrosão.....	56
Capítulo 4. Caracterização do Plasma.....	59
4.1. Modelo de balanço de potência RF no plasma.....	59
4.2. Modelo da taxa de corrosão.....	71
4.3. Actinometria.....	75
Capítulo 5. Resultados e discussão.....	85
5.1. Tecnologia CMOS.....	85
5.1.1. Corrosão de SiN _x por plasma RIE.....	85
5.1.2. Corrosão de SiN _x por plasma ECR.....	105
5.1.3. Corrosão de SiO ₂ por plasma RIE.....	111
5.1.4. Corrosão de Si-poli por plasma RIE.....	115
5.2. Microssistemas.....	125
5.2.1. Corrosão de Si-mono por plasma RIE.....	125
Capítulo 6. Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.....	144
Referências Bibliográficas.....	157
Apêndice.....	165

Lista de símbolos e abreviaturas

- T - Taxa de corrosão
- h - profundidade de corrosão
- t - tempo de corrosão
- S - Seletividade
- U - Uniformidade
- NU - Não uniformidade
- A - Anisotropia
- V_{RF} - Potencial de radiofrequência
- V_p - Potencial do plasma
- V_{DC} , U_o - Potencial de autopolarização
- $(V_{RF})_{pp}$ - Potencial RF pico-pico
- A, S - Área do eletrodo
- I - Corrente, intensidade de linha de emissão óptica
- J - Densidade de corrente, densidade de fluxo
- n - Densidade de átomos
- \bar{v} - Velocidade
- m - massa
- P_{Total} , P_T - Potência total de RF
- P_{bainha} , P_b - Potência depositada na bainha
- P_{plasma} , P_p - Potência depositada no plasma
- eU_o , E_i - Energia do íon
- β - Energia perdida por elétron durante seu tempo de vida médio na descarga
- B, C, D, α - constantes do modelo de balanço energético
- eJ_i - Densidade de corrente de íons na bainha
- Y - Rendimento efetivo de *sputtering*
- ρ - densidade do material
- θ - cobertura da superfície por radicais reativos
- s - coeficiente de adesão
- c - número de átomos de flúor por átomo de silício removido

k - constante de actinometria
k - constante de Boltzmann
T - temperatura
 φ - fluxo de gás
p - pressão
CMOS - *Complementary Metal-oxide-semiconductor*
Metal-óxido-semicondutor complementario
RIE - *Reactive Ion Etching*
Corrosão iônica reativa
RIBE - *Reactive Ion Beam Etching*
Corrosão iônica por feixe reativo
ECR - *Electron Cyclotron Resonance*
Ressonância ciclotrônica de elétrons
ICP - *Inductively Coupled Plasma*
Plasma acoplado indutivamente
RF - Radio frequência
RCA - *Radio Corporation of America*
SEM - *Scanning Electronic Microscopy*
Microscopia eletrônica de varredura
AFM - *Atomic Force Microscopy*
Microscopia de força atômica
OES - *Optical Emission Spectroscopy*
Espectroscopia óptica de emissão
CVD - *Chemical Vapor Deposition*
Deposição química em fase vapor
RTA - *Rapid Termal Annealing*
Recozimento térmico rápido
FPS - *First Positive System*
Primeiro sistema positivo
SPS - *Second Positive System*
Segundo sistema positivo

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1. Introdução

O transistor inventado em 1947 na *Bell Laboratories* e o circuito integrado (CI) construído 12 anos mais tarde na *Texas Instruments* e na *Fairchild Company*, revolucionaram a indústria da eletrônica. Desde então, as tendências principais na microeletrônica são em direção a obter dispositivos com dimensões menores, CIs maiores, com um maior número de componentes por unidade de área, mais rápidos, mais confiáveis e menos caros [1-6].

O progresso da microeletrônica é medido, principalmente, pelo grau de miniaturização, isto é, pelo número de dispositivos que poderia conter um chip de silício. O desejo de fazer os dispositivos cada vez menores e chips mais densos gerou várias gerações de tecnologias de CIs : baixa escala de integração (SSI – *Small Scale Integration*), média escala de integração (MSI – *Medium Scale Integration*), alta escala de integração (LSI – *Large Scale Integration*), muito alta escala de integração (VLSI – *Very Large Scale Integration*) e a ultra-alta escala de integração (ULSI – *Ultra Large Scale Integration*). Atualmente estamos começando a era GSI (*Giga Scale Integration*) onde um chip pode conter até um bilhão de dispositivos. O número de dispositivos eletrônicos em um chip está dobrando aproximadamente a cada 18 meses [3]. Esta tendência terá alcançado os limites provavelmente por volta de 2010. Por esse tempo, um CI poderá conter alguns bilhões de dispositivos.

A indústria de semicondutores está em constante crescimento devido aos grandes ganhos econômicos das quatro áreas-chaves: da Internet, redes de comunicação fixa, comunicação móvel e produtos eletrônicos de consumo. O mercado de microcontroladores e componentes optoeletrônicos também está em contínuo crescimento [7,8]. Outra área de pesquisa é a de dispositivos semicondutores como interface com sistemas de redes. Atualmente, consideráveis

esforços estão sendo focalizados no desenvolvimento de sistemas micro- e nanoeletromecânicos, ou MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) e NEMS (*Nano-Electro-Mechanical Systems*). Estes microssistemas são produzidas em lâminas de silício, assim como os CIs, e prometem estabelecer bom direcionamento e chaveamento entre sinais elétricos e ópticos nas atuais e próximas gerações de sistemas de dados.

O silício é ainda o material principal para a fabricação de CIs e para obter o bom desempenho dos dispositivos, principalmente na escala sub-micrométrica, é necessário melhorar os métodos atuais de crescimento do material e deposição de camadas, melhorar ou desenvolver novas técnicas litográficas, assim como melhorar os processos de corrosão e as técnicas de encapsulamento [2].

São muitos os avanços que estão ainda por vir no transistor, componente principal de um CI. Este combinará os benefícios de um menor consumo de potência, maior velocidade, novos materiais, ligas revolucionárias, técnicas inovadoras de manufatura e camadas isolantes ainda mais finas. Tudo isso para continuar o desenvolvimento de todo tipo de CI, com aplicação em praticamente qualquer aparelho elétrico.

O processo de fabricação de dispositivos CMOS, empregado no Centro de Componentes Semicondutores, contém aproximadamente 39 etapas (sem considerar as etapas de limpeza e testes de dispositivos). Na Figura 1.1 observa-se que 41% dos processos são as técnicas de definição e transferência de padrões: litografia e corrosão.

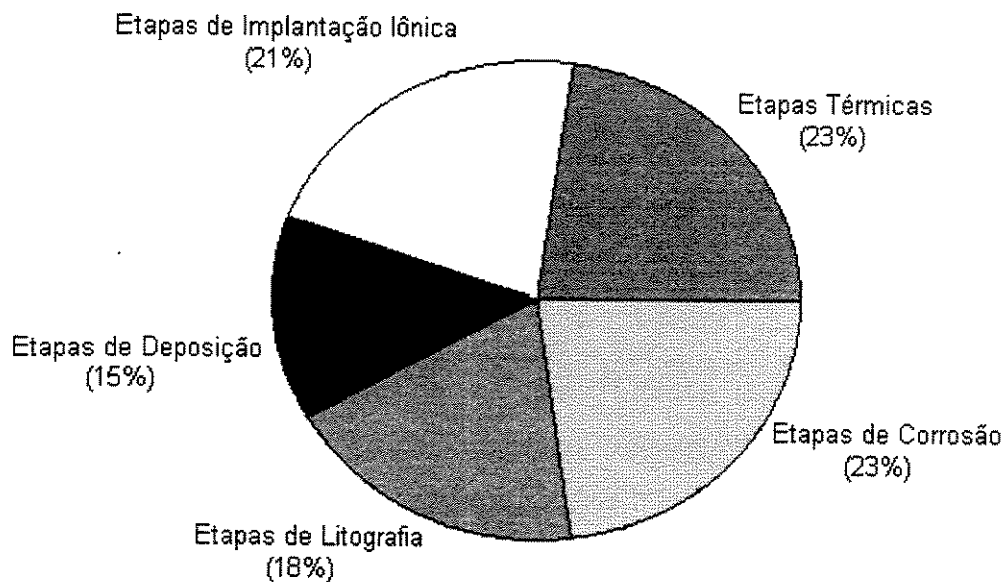


Figura 1.1. Distribuição da porcentagem de número de processos agrupados por etapas na fabricação de dispositivos CMOS para a tecnologia empregada atualmente no CCS. Número total de processos igual a 39. Nota que o tempo gasto de cada etapa pode variar bastante, sendo o processo de litografia o mais demorado.

Devido aos avanços da microeletrônica que demandam a diminuição contínua das dimensões das estruturas que conformam o dispositivo, as etapas de litografia e corrosão tornam-se críticas no desenvolvimento de tecnologias sub-micrométricas. A fotolitografia é a técnica mais usada para a definição de padrões a ser transferidos ao filme, porém, equipamentos convencionais têm limitações quanto à resolução do tamanho do padrão, conseguindo definir padrões até 1,0 μm . Equipamentos sofisticados e caros de fotolitografia conseguem definir padrões sub-micrométricos (até 0,1 μm), mas os prognósticos indicam que o limite desta técnica será em 70 nm [9]. A técnica alternativa e mais adequada para a pesquisa e desenvolvimento de padrões sub-micrométricos é a técnica de escrita direta por feixe de elétrons (e-beam). Trabalhos recentes [10-12] mostram a clara

evolução da microeletrônica, em que é possível definir padrões de até 20 nm de largura usando esta técnica litográfica.

Para a transferência de padrões ao filme, são usadas duas técnicas básicas de corrosão de material: corrosão úmida e seca (ver Figura 1.2). A corrosão úmida foi a técnica mais usada até meados dos anos 70 quando as dimensões das estruturas eram da ordem de vários micrômetros. Esta técnica é caracterizada por ser altamente seletiva e isotrópica. Na época, a isotropia do perfil não era crítica, considerando as dimensões das estruturas, mas com a diminuição contínua destas, esta característica tornou-se cada vez mais indesejável. Foi então, quando surgiu a técnica de corrosão seca ou por plasma, na qual é possível fazer uma transferência fiel de padrões ao filme. Processos altamente seletivos e perfis anisotrópicos podem ser obtidos usando esta técnica, porém, os processos de corrosão por plasma não são fáceis de projetar. Vários parâmetros devem ser considerados para a otimização do processo para conseguir atingir os objetivos desejados.

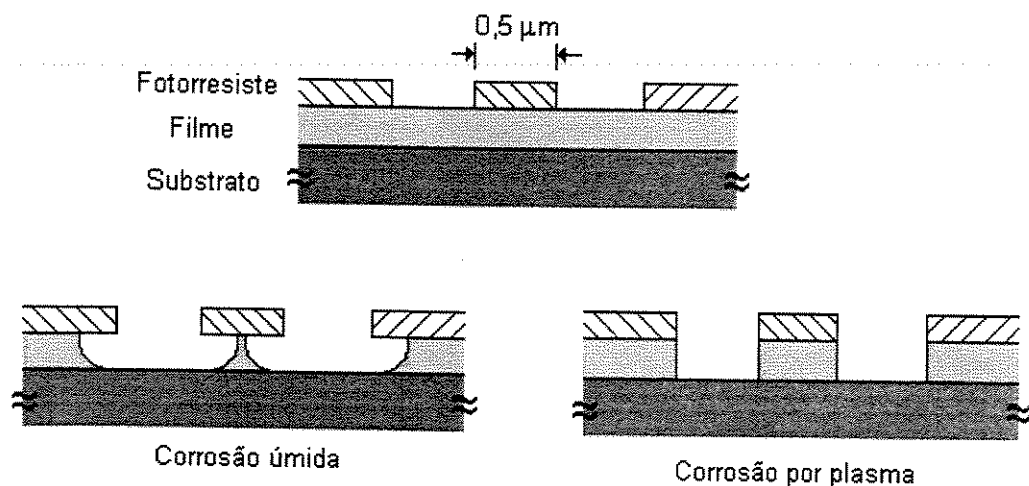


Figura 1.2. Transferência de padrões por corrosão úmida e seca

O Brasil possui as técnicas necessárias para a implementação de uma tecnologia própria na escala micrométrica para a fabricação de CIs e de micromáquinas [13,14]. Porém, é necessário acompanhar a evolução da microeletrônica para poder implementar uma nova tecnologia sub-micrométrica para o país tornar-se mais competitivo na pesquisa e na fabricação de dispositivos.

1.2. Objetivo da tese

Esta tese tem como objetivo contribuir principalmente no desenvolvimento de novos processos numa das técnicas críticas de fabricação de dispositivos sub-micrométricos: corrosão por plasma. Esta tecnologia está atualmente em desenvolvimento no Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

A técnica de corrosão foi aplicada nos diferentes materiais usados na fabricação de dispositivos CMOS (SiN_x , SiO_2 e silício policristalino) e microsistemas (silício monocristalino).

A técnica de litografia que antecede o processo de corrosão também foi investigada basicamente no sentido de determinar os limites na definição de padrões fabricados. Primeiramente foi elaborado um estudo usando fotolitografia convencional na obtenção de estruturas micrométricas e sub-micrométricas. Finalmente, para obter padrões menores de um micrômetro, empregou-se a técnica de escrita direta por feixe de elétrons, especificamente em processamento de silício policristalino, material usado como porta do transistor CMOS.

1.3. Organização da tese

No Capítulo 2 apresenta-se a descrição detalhada da técnica de corrosão por plasma, as vantagens em comparação com a técnica de corrosão úmida, as características requeridas do processo, mecanismos de corrosão, tipos de equipamentos usados para corrosão e técnicas de análise do plasma e dos resultados da corrosão.

O Capítulo 3 é dedicado à apresentação dos procedimentos experimentais deste trabalho, onde são descritas brevemente as técnicas litográficas usadas para a definição da máscara contra a corrosão: litografia óptica e escrita direta por feixe de elétrons. Listamos os procedimentos de preparação das amostras usadas para os experimentos de corrosão, assim como os equipamentos para corrosão e para a análise do plasma e dos resultados.

No Capítulo 4, estão expostos os resultados da caracterização do plasma, realizada para entender mecanismos básicos de formação do plasma e da interação plasma-superfície resultando em corrosão. Esta caracterização foi feita por meio de modelos teóricos e por espectroscopia óptica (técnica de actinometria).

Já no Capítulo 5, são apresentados os resultados com a discussão sobre os mecanismos de corrosão de cada pesquisa em particular.

Finalmente, no Capítulo 6 destacam-se as conclusões do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Corrosão por plasma

2.1. Processamento de materiais por plasma

Descargas em gases quimicamente reativos são usadas extensamente para modificar as propriedades das superfícies de materiais. A tecnologia de processamento por plasma é muito importante para várias das grandes indústrias de microfabricação no mundo. Em particular, os processos superficiais à base de plasma são indispensáveis para fabricar os circuitos integrados. Diversas etapas de deposição, dopagem e corrosão são usadas repetidas vezes durante a fabricação de um circuito integrado moderno, sendo estes processos assistidos por plasma [15].

A Figura 2.1 mostra a série típica das etapas para definir um padrão em um filme depositado sobre um substrato, usando um fotorresiste positivo. Em (a), o filme é depositado; em (b), uma camada de fotorresiste é depositada sobre o filme; em (c) o fotorresiste é exposto seletivamente à luz através de uma máscara com o padrão desejado; e em (d), o fotorresiste é revelado, removendo as regiões de fotorresiste exposto e deixando o fotorresiste que estava abaixo do padrão da máscara. Em (e), este padrão é transferido ao filme por um processo de corrosão; nesta etapa, o fotorresiste funciona como máscara protegendo o filme subjacente contra a corrosão. Em (f), o fotorresiste restante usado como máscara é removido. Destas seis etapas, um processo por plasma é usado geralmente para a deposição de filmes (a) e corrosão (e) e pode ser usado também para a revelação do fotorresiste (d) e para a remoção deste (f). O processo de corrosão mostrado em (e) é um processo ideal produzindo paredes laterais verticais e alinhadas com a máscara de fotorresiste; isto é, o padrão da máscara foi transferido fielmente ao filme. Isto pode ser realizado por um processo de corrosão que remove o material somente na direção vertical, i.e., uma corrosão altamente anisotrópica. A taxa da corrosão horizontal, neste caso, é zero. Em certas condições, uma corrosão

anisotrópica pode ser obtida com plasma. Por outro lado, o filme exposto (d) a uma corrosão úmida poderá produzir uma corrosão lateral por debaixo da máscara (*undercut*) formando um perfil isotrópico como mostrado na Figura 2.2 (compare com a Figura 2.1e), que é produzido com taxas iguais de corrosão vertical e horizontal. Há pouco mais de 30 anos, a largura das estruturas era de dezenas de micrômetros, excedendo por muito a espessura do filme. Uma corrosão lateral era então aceitável. A redução de larguras nas estruturas e o espaçamento entre estas fez com que a anisotropia da corrosão se tornasse um parâmetro crítico dos processos.

Em algumas situações, corrosões verticais não são estritamente desejadas; e por isso é preciso ter um controle nos ângulos das paredes laterais. O processo por plasma é a única tecnologia capaz de tal controle. A necessidade de aumentar/controlar a anisotropia foi uma das principais causas do desenvolvimento das tecnologias de processamento de corrosão por plasmas.

O processo de corrosão aplicado para remover o filme é apresentado na Figura 2.1e onde não foi removida nenhuma porção de fotorresiste nem do substrato. Esta seletividade de corrosão, em relação ao fotorresiste e ao substrato, é um outro parâmetro crítico do processo de fabricação.

2.2. Corrosão úmida.

A corrosão úmida foi a técnica mais usada para a transferência de padrões durante a fabricação de circuitos integrados até meados da década dos 70s. Seu grande uso deveu-se ao fato que a tecnologia de corrosão úmida era bem estabelecida, onde os reagentes líquidos para corrosão são de fácil disponibilidade produzindo uma alta seletividade com a camada subjacente e com a máscara. No entanto, como já foi mencionado, os processos de corrosão úmida são tipicamente isotrópicos. Conseqüentemente, se a espessura do filme que está sendo corroído for comparável com a dimensão mínima do padrão a ser definido, um *undercutting* produzido durante a corrosão torna-se intolerável. Por exemplo,

considerando filmes entre 0,5 e 1,0 μm de espessura, pode-se concluir que uma transferência reproduzível e controlável de padrões com larguras comparáveis, torna-se difícil ou até impossível usando corrosão úmida. Na Figura 2.2 mostramos a evolução do perfil durante uma corrosão úmida de uma linha com largura e espessura de 0,5 μm .

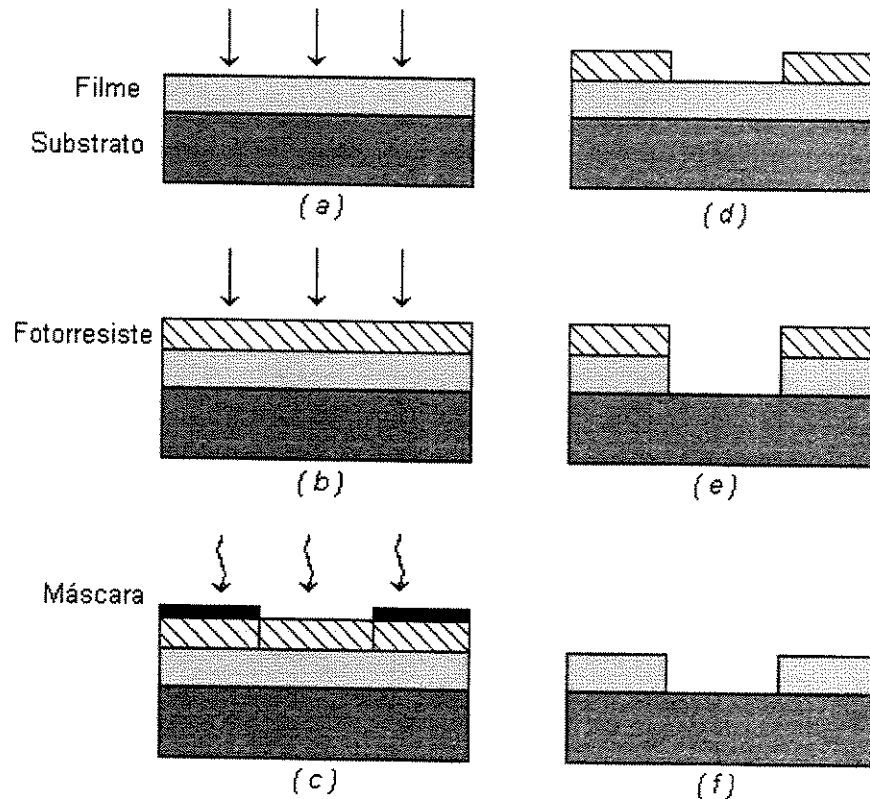


Figura 2.1. Deposição e transferência de padrão na fabricação de dispositivos: (a) deposição de filme; (b) deposição de fotorresiste; (c) exposição óptica através da máscara; (d) revelação do fotorresiste; (e) corrosão anisotrópica por plasma; (f) remoção do fotorresiste restante [16].

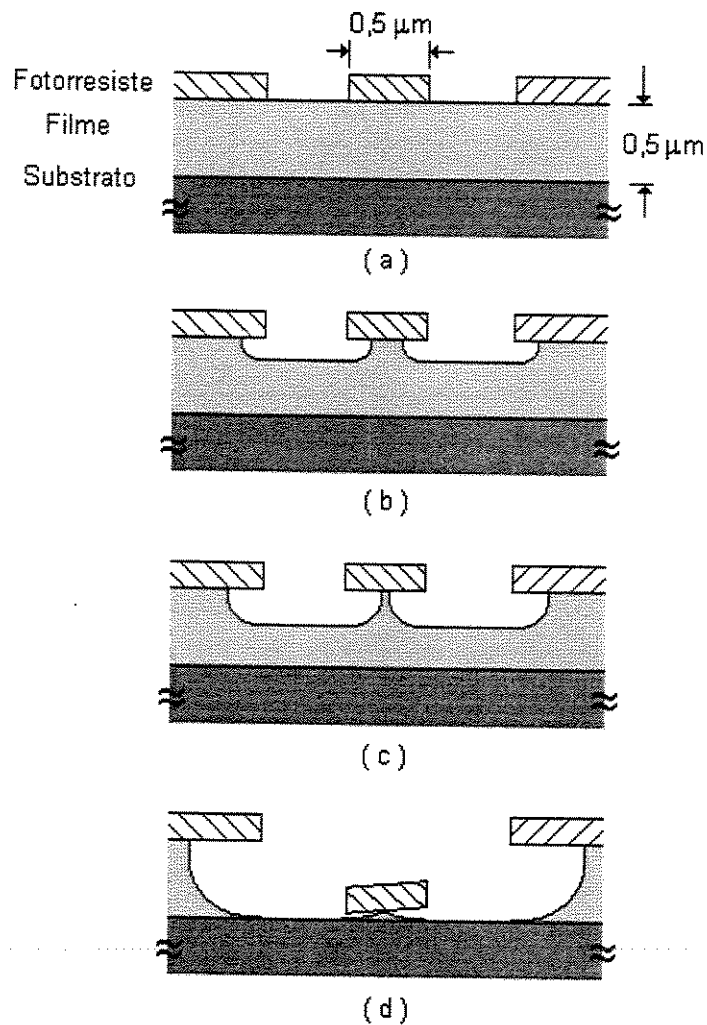


Figura 2.2. Corrosão úmida isotrópica. (a) filme mascarado com fotorresiste e não corroído; (b) filme parcialmente corroído no tempo de corrosão t_1 ; (c) filme parcialmente corroído no tempo de corrosão $t_2 > t_1$; (d) filme completamente corroído no tempo de corrosão $t_3 > t_2 > t_1$.

2.3. Corrosão seca

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

oferece também a importante vantagem de conseguir eliminar a manipulação, o consumo e a eliminação das quantidades relativamente grandes de ácidos perigosos e dos solventes usados na corrosão úmida. A corrosão seca utiliza quantidades comparativamente pequenas de produtos químicos.

A corrosão úmida foi desenvolvida em alguns casos com seletividade praticamente infinita. No entanto, processos de corrosão seca altamente seletivos não são projetados tão facilmente. Seletividade e anisotropia competem freqüentemente no desenvolvimento de um processo de corrosão seca [16], como mostrado na Figura 2.3a. Compare isto ao resultado idealizado da Figura 2.1e. Considerando que a seletividade filme/substrato é uma questão crítica, pode-se imaginar simplesmente em parar o processo de corrosão imediatamente depois que o filme for corroído completamente. Isto requer um sistema perfeito de detecção do ponto final. Mesmo então, as variações na espessura do filme e na taxa de corrosão através de toda a área implicam que a corrosão não pode ser detida no único momento certo em toda parte. Portanto, dependendo da uniformidade do processo, existe então uma necessidade de certo *overetch* e de certa seletividade. Como será apresentado mais tarde, para melhorar o perfil da corrosão usando um processo de corrosão seca, podem-se usar duas alternativas: bombardeio de íons na direção vertical (Figura 2.3b), ou usando uma combinação de bombardeio com uma passivação das paredes (Figura 2.3c).

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

a) a inclinação das paredes laterais da estrutura, que deve ter um ângulo específico desejado; e b) o grau de *undercutting* (geralmente menos *undercutting* é melhor). Além destes aspectos, o processo de corrosão seca deve ter as seguintes características [18,19]:

- 1) deve ser altamente seletivo com o material usado como máscara;
- 2) deve ser altamente seletivo com o material sob o filme que está sendo corroído;

- 3) a taxa de corrosão deve ser razoavelmente alta, em base às necessidades requeridas;
- 4) a corrosão deve ser uniforme através da superfície inteira;
- 5) o processo deve ser repetitivo;
- 6) o processo de corrosão deve causar danos mínimos às superfícies;
- 7) o material usado como máscara contra a corrosão deve ser facilmente removível depois que a corrosão for concluída;
- 8) o processo deve ser limpo (isto é, baixo em incidência de contaminação de partículas).

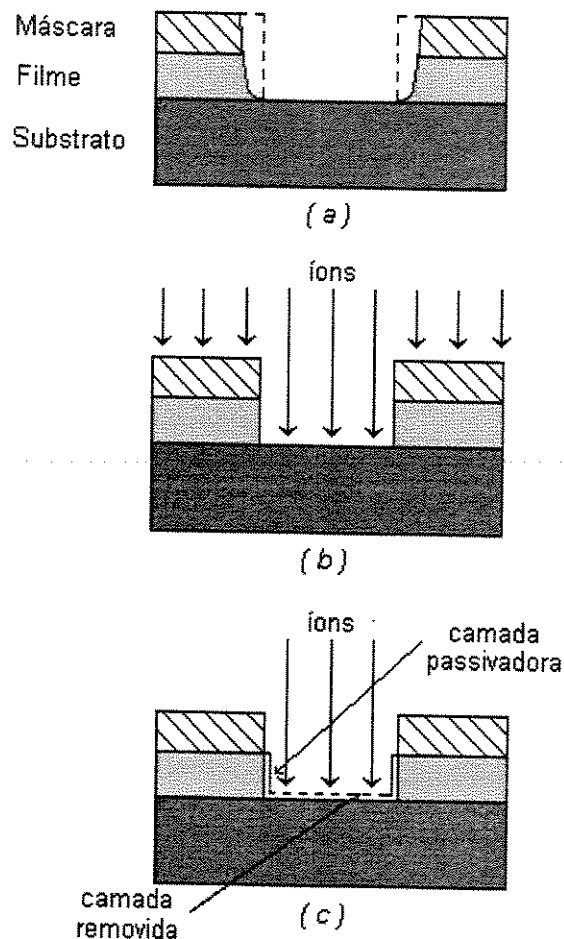


Figura 2.3. Corrosão seca : (a) baixa seletividade máscara/filme e corrosão das paredes laterais que leva a uma perda de anisotropia;
(b) corrosão anisotrópica por bombardeio de íons;
(c) corrosão anisotrópica por passivação das paredes do filme [16].

As características importantes do processo de corrosão são definidas a seguir [19]:

Taxa de corrosão (T): É definida como a profundidade h do material corroído, dividida pelo tempo total t de corrosão;

$$T = h/t$$

as unidades mais comuns são Å/min, nm/min e µm/min.

Seletividade (S): A seletividade é a relação entre as taxas de corrosão verticais dos distintos materiais em um plasma. O grau de diferença da taxa de corrosão de um material em relação a outro é um fator que limita a fidelidade do padrão transferido. As seletividades podem referir-se a um outro material no mesmo nível, ao material na camada imediatamente abaixo, ou a material usado como máscara. Define-se seletividade como;

$$S = T_1 / T_2$$

onde T_1 é a taxa de corrosão do material a ser corroído, e T_2 é a taxa de corrosão do material usado como máscara, subjacente ou no mesmo nível (que se deseja não corroer).

Quando $T_1 > T_2$ o processo é considerado seletivo, i.e., $S > 1$, e quando $T_1 \leq T_2$ o processo é considerado não-seletivo, i.e., $S \leq 1$.

Uniformidade : Refere-se a manter a mesma taxa de corrosão durante o processo em qualquer ponto da amostra. As variações da taxa de corrosão podem ser causadas pela geometria do reator, composição do gás ou por outros parâmetros de operação. O fator de uniformidade está ligado fortemente à seletividade do processo, devido que em muitas ocasiões é necessário fazer um *overetch* para garantir a corrosão total do material sem corroer significativamente o material da

máscara ou o material subjacente. O fator de não-uniformidade pode ser definido como a variação relativa da taxa de corrosão ao longo da amostra (para corrosão uniforme, $NU=0$):

$$NU = 1 - (h_1/h_2)$$

onde h_1 e h_2 são as menores e maiores profundidades de corrosão medidas ao longo da amostra.

Anisotropia (A) : Uma corrosão anisotrópica é necessária para obter estruturas pequenas (com largura $\leq 3 \mu\text{m}$). Um processo é chamado de isotrópico quando a corrosão acontece na mesma velocidade nas direções vertical e lateral como mostrado na Figura 2.2. Enquanto em um processo anisotrópico a corrosão vertical acontece significativamente mais rápida que a corrosão lateral, produzindo um perfil vertical como mostrado na Figura 2.1e. Então, o fator de anisotropia foi definido como;

$$A = 1 - (T_l/T_v)$$

onde T_l é a taxa de corrosão lateral e T_v a taxa de corrosão vertical. Um perfil totalmente anisotrópico tem $A = 1$ ($T_v \gg T_l$) e um perfil totalmente isotrópico tem $A = 0$ ($T_v = T_l$).

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

Reprodutibilidade: Caracteriza a variação da taxa em processos seguintes, com intervalos variados. Os equipamentos e os processos parecem ter memórias insidiosas que dificultam o controle do processo. As condições iniciais do reator podem ser influenciadas pelo acúmulo dos produtos da corrosão ou pela exposição ao meio ambiente (com a adsorção de ar e umidade nas superfícies do reator). Outra fonte de variabilidade é o tamanho da carga, número de amostras no reator (*loading effect*). Quando maior o número de amostras, os reagentes para corrosão devem ser consumidos em um volume maior, afetando com isto a taxa de corrosão.

Todos estes fatores são determinados por vários parâmetros que são a composição e a pressão do gás, temperatura da amostra, potência de operação, densidade do plasma, número de amostras, etc. Entender os mecanismos de corrosão pode levar a um maior controle do processo.

Atualmente, existem diversos tipos de corrosão seca [18,19]. A Figura 2.4 indica que o mecanismo de corrosão em cada tipo de processo pode ter uma base física (por exemplo, *sputtering* ou *ion milling*), uma base química (por exemplo, corrosão química por plasma), ou uma combinação das duas (por exemplo, corrosão iônica reativa, RIE -*reactive ion etching*, e corrosão por feixe iônico reativo, RIBE - *reactive ion beam etching*). A pressão é um parâmetro que controla o mecanismo da corrosão devido à relação direta com a energia de íons na superfície. Nos processos em que existe um mecanismo de corrosão predominantemente físico (pressões menores de 10^2 mTorr), os íons incidentes são acelerados com uma alta energia promovendo uma ação fortemente direcional destes, permitindo que o material do filme seja removido em uma maneira altamente anisotrópica (isto é, são produzidos essencialmente perfis verticais de corrosão). Porém, tais mecanismos de corrosão são também em sua maioria não suficientemente seletivos, alguns em relação à máscara usada e outros ao material subjacente ao filme sendo corroído. Outro problema durante a corrosão física por *sputtering* envolve a redeposição das espécies removidas. Como consequência destes

inconvenientes, os processos de corrosão usando basicamente mecanismos físicos não têm uma grande aplicação durante a fabricação de dispositivos.

Por outro lado, os processos usando basicamente mecanismos químicos para a corrosão (pressões muito maiores aos 10^2 mTorr) onde não existe praticamente nenhuma contribuição iônica na corrosão, podem apresentar seletividades muito elevadas em relação à máscara e à camada sob o material. Porém, tais mecanismos de corrosão puramente químicos são tipicamente isotrópicos. Embora algumas aplicações na fabricação de dispositivos utilizem este tipo de processos, o problema de *undercutting* associado com a corrosão isotrópica não é resolvido.

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

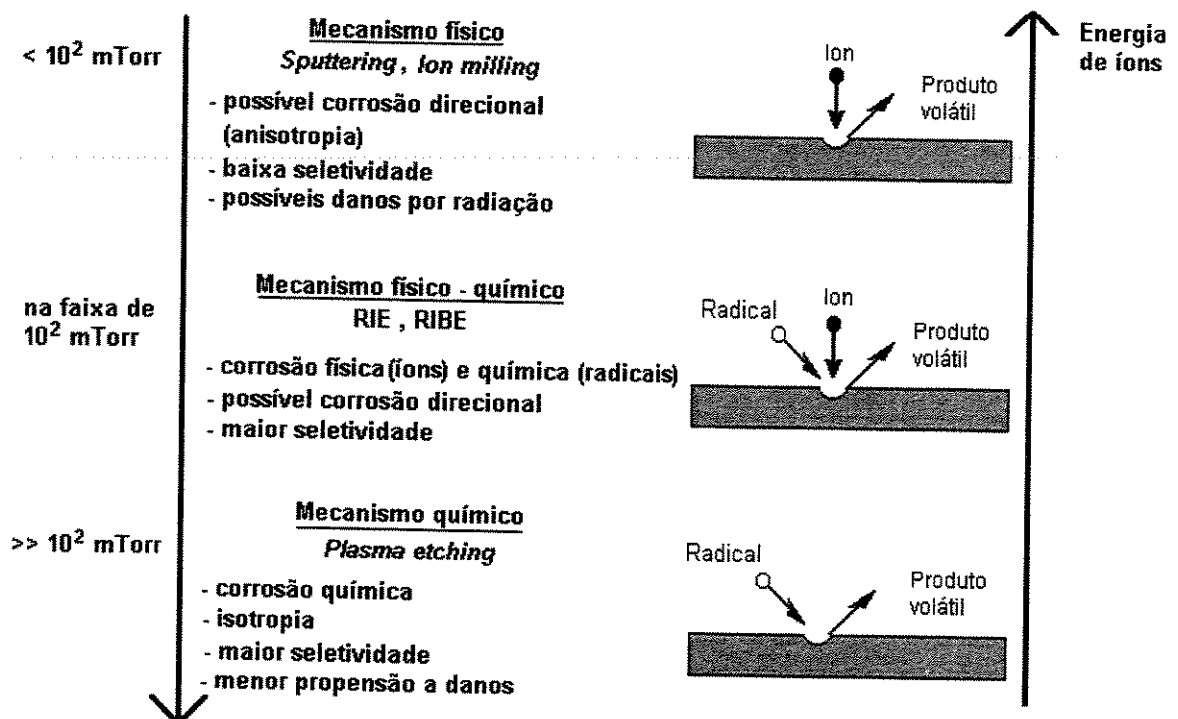


Figura 2.4. Espectro da variação de parâmetros operacionais e tipos de corrosão seca. Nota que as pressões características para vários regimes de corrosão dependem do tipo de gás, geometria do reator, etc. [18, 19].

O conceito básico de corrosão seca é o seguinte: Uma descarga elétrica é utilizada para produzir as espécies reativas (átomos, radicais e íons) de um gás molecular relativamente inerte. O gás para corrosão é selecionado para gerar espécies que reagem quimicamente com o material a ser corroído e cujo produto da reação com o material corroído é volátil. Qualquer processo de corrosão seca ideal está baseado essencialmente em mecanismos químicos para a corrosão do material, e pode ser regido por seis etapas [19], como mostrado na Figura 2.5. As etapas são listadas como;

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

Se alguma destas etapas não acontece, o ciclo total de corrosão é detido. A desorção do produto é uma etapa fundamental do processo. Muitas espécies reativas podem reagir rapidamente com a superfície, mas a menos que o produto volátil da corrosão não tiver uma pressão de vapor razoável (isto é, evapora rapidamente da superfície), nenhuma corrosão acontecerá. As etapas 1, 2, e 6 envolvem os eventos que acontecem na fase gasosa e no plasma, enquanto as etapas 3, 4, e 5 ocorrem na superfície do material sendo corroído. Com isto, é importante considerar os eventos físicos e químicos que envolvem o processo de corrosão a) no plasma, e b) na superfície corroída.

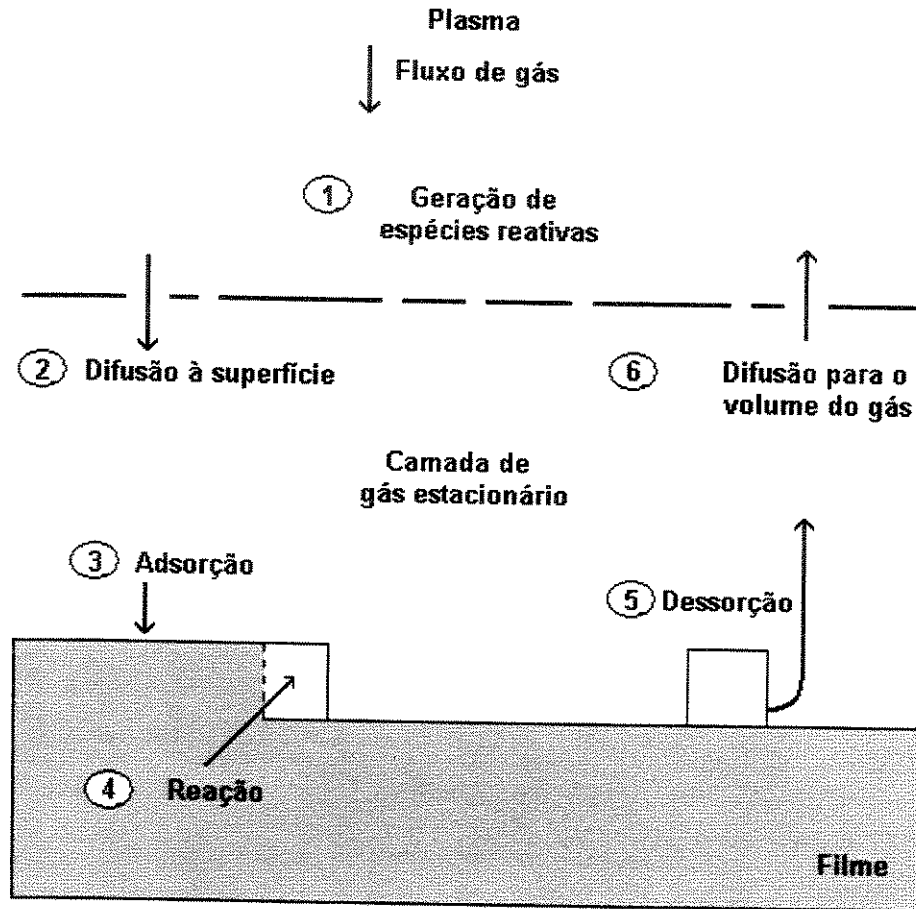


Figura 2.5. Processos acontecendo em uma corrosão seca [19].

2.3.1. Definição de plasma.

Considerando a energia das partículas que o constituem, o plasma é o quarto estado da matéria, além dos estados sólido, líquido e gasoso. A Figura 2.6 apresenta esquematicamente as faixas de temperatura ou energia da partícula, para cada uma destas formas da matéria presentes na natureza.

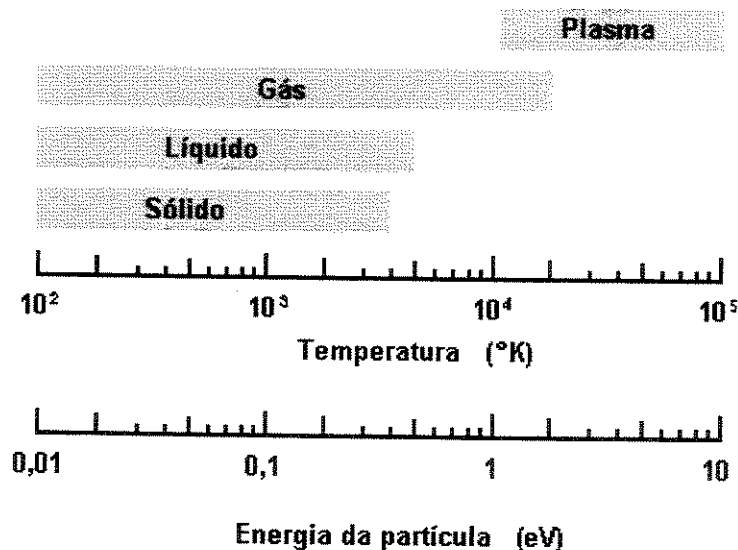


Figura 2.6. Estados da matéria em função da temperatura [20].

Usando um termo mais estrito, um plasma é considerado como um gás ionizado eletricamente neutro; isto é, contém uma quantidade apreciável de elétrons livres e de íons. Para permanecer ionizado, um gás deve receber entradas constantes de energia para compensar a recombinação das partículas carregadas nele bem como a fuga dessas partículas para as paredes e os eletrodos. Os plasmas para corrosão são geralmente formados aplicando um campo elétrico externo a um gás mantido a baixa pressão dentro de uma câmara de vácuo. No plasma, os elétrons podem alcançar temperaturas da ordem de $10^4 - 10^5$ °K (1 - 10 eV), enquanto que a temperatura do gás pode ser comparável à temperatura ambiente. Por esta razão, estes plasmas podem ser chamados de "plasma frios". A formação do plasma começa com elétrons livres primários. O campo aplicado deve ser suficiente para ionizar os átomos do gás e produzir elétrons secundários. Uma vez presentes, os elétrons (primários e secundários) são permanentemente acelerados pelo campo aplicado e colidem com as moléculas ou átomos do gás (X) gerando diversos efeitos:

- Na ionização, um elétron colide com uma molécula ou um átomo do gás (X), dando forma a uma molécula ou um átomo positivamente carregado, isto é um íon positivo :



- Na dissociação, uma molécula (XY) pode se separar em fragmentos menores, com ou sem ionização :



- Na excitação, a molécula ou o átomo não se separa, mas absorve energia e a incorpora em um estado eletrônico excitado (X^{*}) :



Importante ressaltar que, por causa da grande diferença de massas entre os elétrons e as partículas pesadas como átomos e moléculas, as colisões elásticas com essas partículas não implicam perdas significativas de energia de elétrons. Devido a esse fato, elétrons podem perder energia cinética somente em colisões inelásticas. Portanto, a energia de elétrons no plasma é bem maior que a energia de partículas pesadas e pode chegar a 3-5 eV, comparando com a energia de íons (0,1-0,5 eV) e átomos/moléculas (0,03-0,1 eV). Devido à energia de elétrons do plasma ser da mesma ordem que uma energia da ligação química (geralmente, 5-10 eV), moléculas em um plasma podem chegar a vários estágios de dissociação, conseguindo se separar em todos os fragmentos possíveis. Por exemplo, um plasma do metano (CH_4) pode esperar-se que inclua os fragmentos CH_3 , CH_2 , CH , H e C , os íons equivalentes (CH_3^{+} , etc.), mais os produtos da reação entre todos eles.

Os íons, fragmentos moleculares, e as moléculas excitadas são todos altamente reativos e podem submeter-se a uma variedade de reações. São transformados pelo plasma também por recombinação :



ΔE é a energia liberada na reação, ou pela reação com as paredes da câmara :



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

Se houver substratos no plasma, estes reagirão também com as espécies energéticas. Se os produtos da reação forem voláteis sob as condições do plasma, resultará em uma remoção do material do substrato, isto é, uma corrosão seca. A Figura 2.7 mostra a natureza do processo [17].

O resultado de um processo de corrosão seca depende do balanço entre a reação química das espécies do plasma com o substrato e o processo físico do bombardeio de íons [17]. A Figura 2.8 ilustra algumas das complexidades envolvidas neste balanço. No centro da figura é mostrado o evento central da corrosão: reação na superfície do material. À esquerda, está a fase da reação, em que os radicais são levados à superfície do filme. À direita esta a fase de remoção, em que os produtos da reação volatilizam-se afastando da superfície do filme ou dão forma a resíduos. Em torno desta figura, são mostradas as variáveis controláveis da corrosão seca: escolha dos reagentes, da pressão de gás, da potência de RF, do fluxo do gás e da geometria da câmara para corrosão. Note que a maioria das variáveis aparecem múltiplas vezes na figura, refletindo seus múltiplos efeitos em várias fases do processo de corrosão.

Na fase de reagentes, foram considerados dois aspectos: o químico e o físico. Corrosão química, que é seletiva e isotrópica, depende da natureza das espécies do plasma que alcançam a superfície do filme. Isto depende, por sua vez, dos gases introduzidos e de suas reações subseqüentes no plasma. A evolução dos reagentes é governada não somente pela energia e pela densidade de elétrons no plasma, mas pelo tempo de residência dos gases e do número de colisões que

induzem uma reação. Cada uma destas quantidades é dirigida, por mudanças nas variáveis controláveis, tais como a pressão.

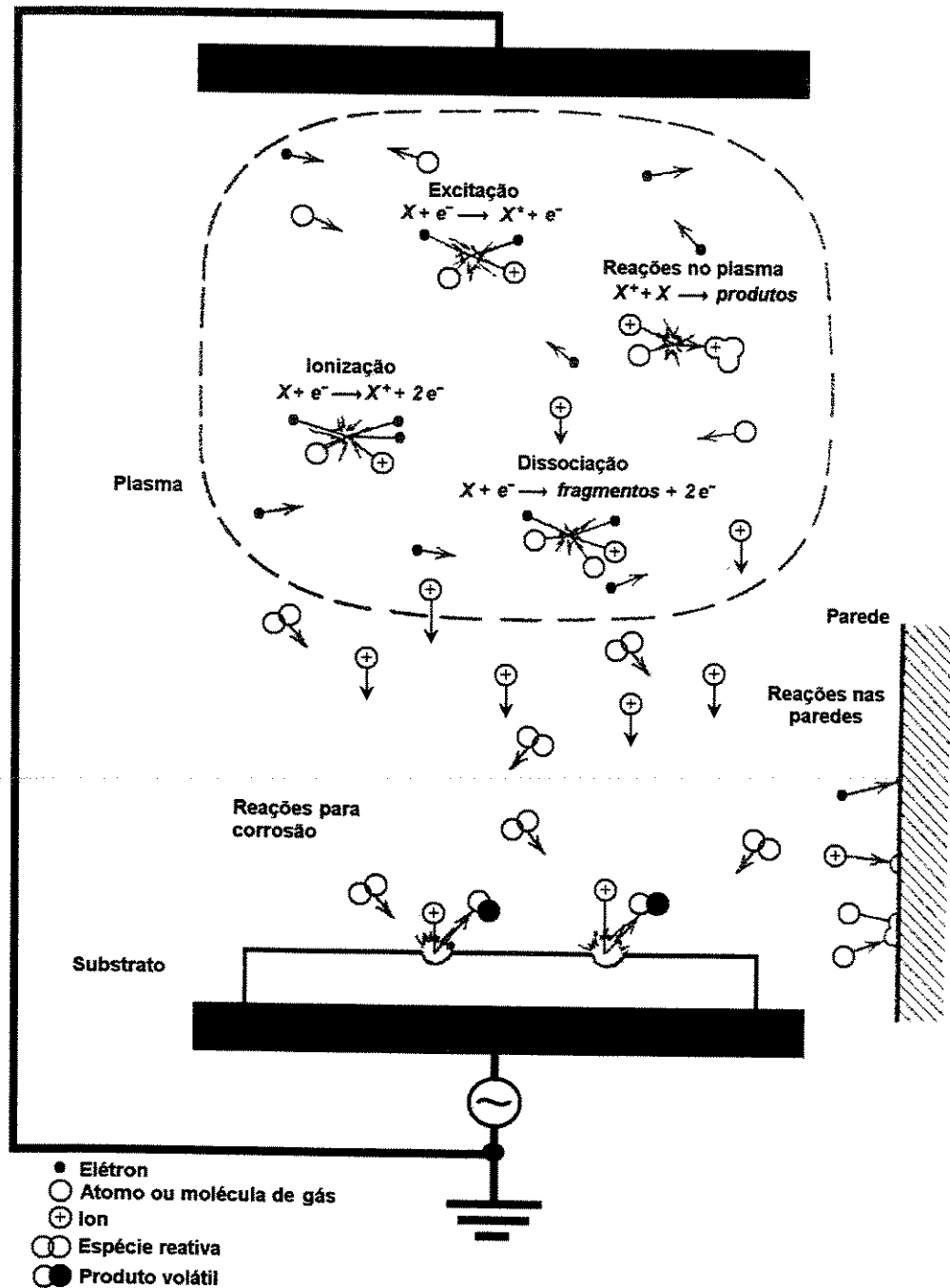


Figura 2.7. Corrosão seca, mostrando as reações no plasma, reações nas paredes e na superfície do substrato, dessorção dos produtos da reação [17].

O bombardeio físico é governado pelas propriedades da bainha do plasma e dos íons que participam no bombardeio, cada uma variando conforme as variáveis controláveis. É mostrada com uma linha pontilhada a interação entre propriedades dos íons e a química do plasma, que determina os tipos de íons presentes.

Na fase do produto, a corrosão bem-sucedida requer a formação de produtos voláteis que podem se afastar sendo bombeados. Uma variável importante aqui é a escolha dos reagentes. Mas a volatilidade dos produtos depende também da pressão e da temperatura do ambiente. Em muitos plasmas, resíduos são formados também, e estes devem ser controlados para uma bem-sucedida corrosão. O resíduo excessivo terminará com o processo de corrosão mas, em alguns casos, o resíduo pode promover uma corrosão anisotrópica.

O efeito das variáveis controláveis sobre o processo geralmente não é trivial, por causa de múltiplas inter-dependências entre os parâmetros. Por exemplo, aumentando a pressão em duas vezes, significa aumentar na mesma proporção o gás disponível para a geração de espécies reativas. Isto tenderá a aumentar a taxa da reação. Mas a pressão mais elevada também muda a temperatura e a densidade dos elétrons, aumentando a taxa de colisão molecular, e aumenta o tempo de residência das espécies no reator. O resultado será uma mudança das espécies reativas no plasma. Desse modo, dependendo da química, isto pode acelerar ou reduzir a corrosão. Os efeitos químicos podem também mudar a concentração dos íons disponíveis para o bombardeio físico. A energia do bombardeio mudará também, desde que a pressão leve a um potencial menor da bainha. No substrato, a taxa de reação pode aumentar um tanto desde que a sua temperatura aumente com uma pressão mais elevada. A temperatura maior do substrato aumentará a volatilidade de produtos da corrosão, assim que a remoção de ambos os produtos e resíduos pode tornar-se mais fácil.

Em resumo, não é possível prever com precisão, a partir dos princípios básicos, mesmo uma relação simples como a dependência da taxa com a pressão. Uma análise detalhada, considerando a geometria específica do reator, pode produzir algumas respostas e mostrar as tendências básicas. Mas, em geral,

os processos de plasma necessitam ser caracterizados, não somente para cada processo, mas também para cada tipo de reator.

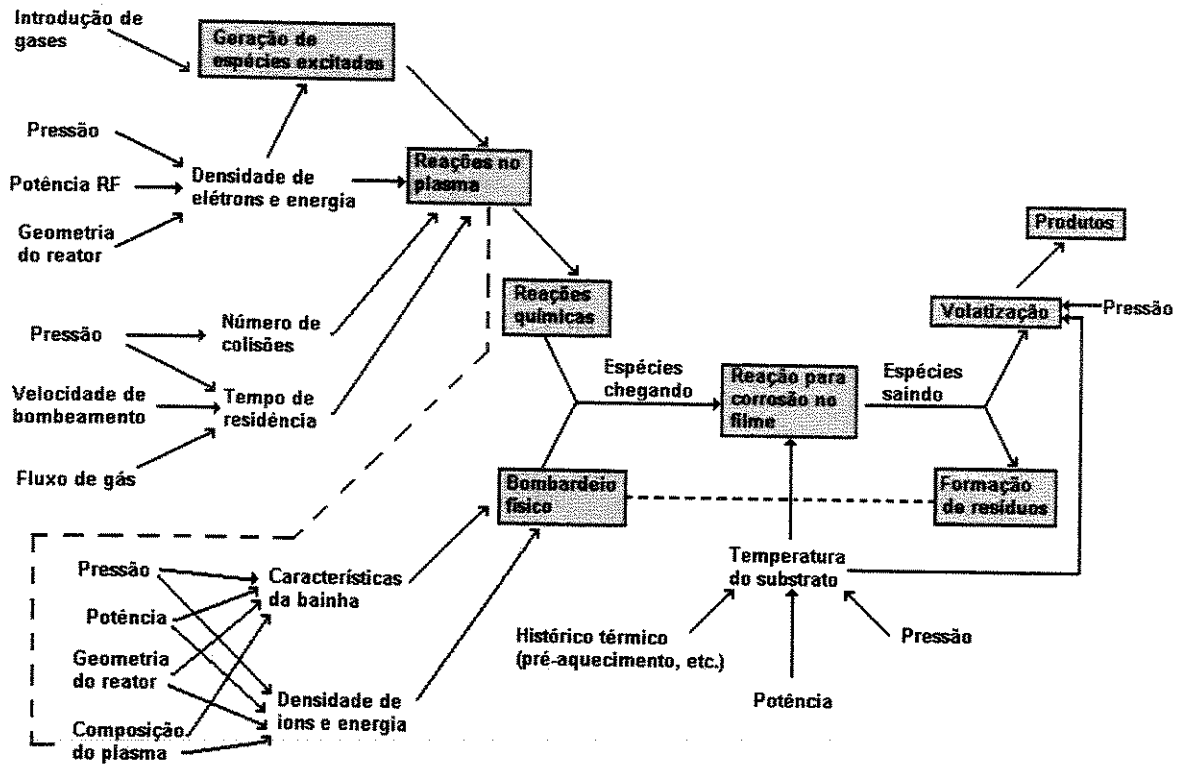


Figura 2.8. Interação de variáveis afetando a corrosão seca [17].

2.3.2. Equipamentos para corrosão seca.

Um diagrama de um equipamento de plasma usado para o processamento de materiais é apresentado na Figura 2.9 [20].

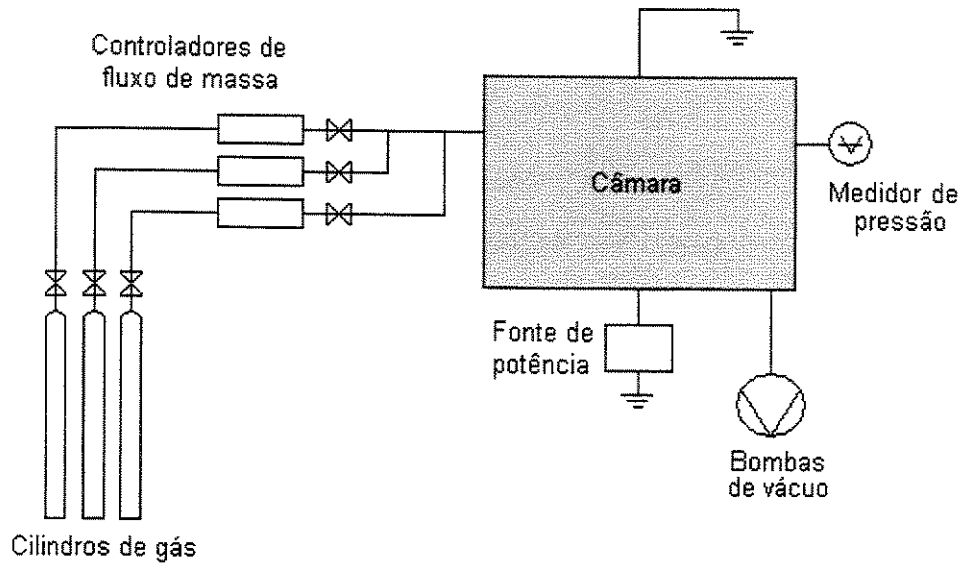


Figura 2.9. Diagrama de um sistema de corrosão por plasma.

Os sistemas de corrosão por plasma consistem em diversos subsistemas:

- Sistema de manipulação de gás, que inclui:
 - Fonte de gás precursor. Os materiais usados como precursores são, em sua maioria, gases em cilindros em alta pressão ou líquidos com pressões de vapor suficientemente elevadas. Sólidos com pressões de vapor razoavelmente altas são usados também às vezes como precursores.
 - Controladores de fluxo de massa. São usados para medir e controlar o fluxo dos diferentes gases alimentados ao reator.
- Sistema de vácuo que compreende bombas e um controlador de pressão. Os reatores do plasma para processamento de materiais operam em pressões entre 10^{-4} e ~ 10 Torr. No entanto, pressões de base menores são freqüentemente requeridas para garantir a limpeza do processo.

Conseqüentemente, uma grande variedade de bombas de vácuo, desde o tipo mecânico até o criogênico, são usadas; os tipos e os tamanhos das bombas são determinados pelos níveis de vácuo requeridos e pelas taxas de fluxo do gás.

- Reator de plasma ou câmara para corrosão
- Eletrodos, de diversos materiais
- Fontes de alimentação. O papel das fontes de alimentação é duplo: para sustentar o plasma na câmara e para fornecer uma polarização externa controlada da amostra quando for necessário para o processo.
- Dispositivos de segurança para manipulação de gases perigosos. A maioria dos precursores usados em processamentos com plasma são potencialmente perigosos, e alguns deles, extremamente; estes gases podem ser corrosivos, altamente tóxicos, inflamáveis, ou até explosivos. Alguns dos dispositivos de segurança requeridos quando uso de gases perigosos são:
 - limitadores de fluxo para impedir o fluxo excessivo de gás, caso der uma avaria no regulador de pressão;
 - sistemas de purga, usados para purgar os reguladores e impedir a liberação de gases perigosos à atmosfera ao trocar os cilindros de gás;
 - sistema de exaustão das bombas; e
 - detectores de gases perigosos.

A montagem detalhada destes componentes nos sistemas evolui em base à variedade das configurações, dependendo de que parâmetros do processo precisam ser controlados, assim como as aplicações específicas do sistema.

2.3.2.1. Reator Barril

O primeiro e mais simples reator de plasma desenvolvido para processos de corrosão foi o reator barril, ver Figura 2.10 [20]. Esta configuração consiste em uma câmara cilíndrica, feita geralmente de quartzo, com uma potência de RF fornecida a eletrodos de metal colocados por cima e por baixo do cilindro. Um túnel cilíndrico de metal perfurado é colocado dentro da câmara. Isto serve para confinar a descarga à região entre o túnel e a parede da câmara. As amostras são colocadas em um suporte no centro do túnel. As espécies reativas criadas pela descarga se difundem à região dentro do túnel, mas os íons energéticos e os elétrons do plasma não penetram dentro desta região. As espécies reativas do plasma se difundem à superfície a ser corroída, e já que não há nenhum bombardeio de íons, a corrosão é quase puramente química. Em consequência, a corrosão tende a ser isotrópica, e é possível obter uma boa seletividade, com poucos ou sem danos por radiação. A maioria dos reatores barril são operados na faixa de alta pressão de corrosão seca (0,5-2,0 Torr). A natureza isotrópica da corrosão, no entanto, limita os reatores barril em suas aplicações como remoção de fotorresiste e etapas “não-críticas” de corrosão. Não obstante, estas aplicações são bem efetuadas por tais sistemas. De fato, para processos que não requeiram bombardeio do íons para corrosão direcional, os reatores barril podem ser uma boa opção.

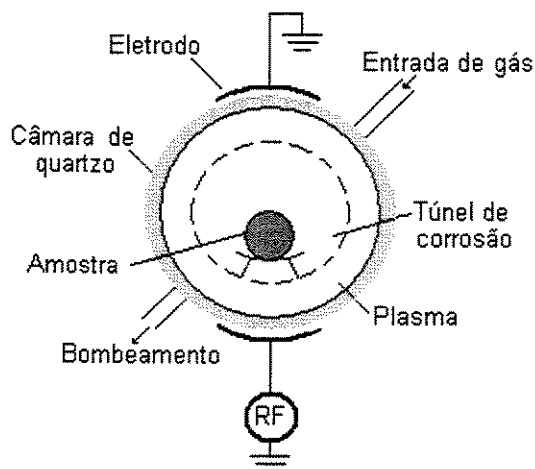


Figura 2.10. Diagrama de um reator barril [20].

2.3.2.2. Reator *downstream*

Os reatores *downstream* derivam seu nome do fato de as espécies reativas serem criadas em uma região de plasma e transportadas pelo fluxo de gás até a câmara de corrosão, ver Figura 2.11 [19]. Fontes de microondas ou de RF com acoplamento indutivo têm sido usadas para criar espécies químicas necessárias para esta configuração. Devido às espécies reativas serem criadas fora da região de corrosão, como nos reatores barril, o controle de temperatura e os problemas dos danos da radiação podem ser minimizados ou evitados. Estes sistemas operam, na maior parte, na faixa de alta pressão (0,5-2,0 Torr). A fim de obter uma corrosão direcional, no entanto, alguma forma de polarização deve ainda ser aplicada à amostra em um reator *downstream*, se não a corrosão procede de uma maneira puramente química.

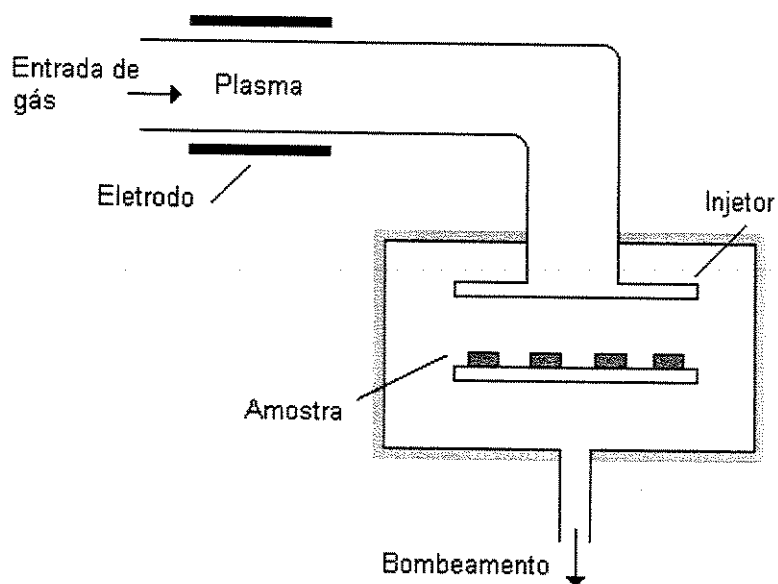


Figura 2.11. Diagrama de um reator *downstream* [19].

2.3.2.3. Reator de placas paralelas (planar)

As configurações de reatores, ver Figura 2.12 [20], que utilizam eletrodos paralelos podem dirigir íons energéticos em direção à superfície do material que está sendo corroído, fazendo com que sejam acelerados através da diferença de potencial que existe entre o plasma e a superfície do eletrodo. Em consequência, processos físicos e químicos conformam a corrosão. Em sistemas de eletrodos paralelos, os eletrodos têm uma forma planar, circular, e podem ser aproximadamente do mesmo tamanho ou desiguais. Geralmente, um dos eletrodos da configuração planar do reator é conectado a uma fonte de RF (tipicamente de 13,56 MHz), e o outro eletrodo é aterrado com as paredes da câmara, formando um sistema assimétrico. As amostras podem ser colocadas em qualquer um dos eletrodos. Quando as amostras são colocadas no eletrodo aterrado (o eletrodo maior), o sistema está operando na modalidade corrosão por plasma (*plasma etching*). Quando as amostras são colocadas diretamente no eletrodo conectado à fonte RF (o eletrodo menor), o sistema está configurado na modalidade corrosão iônica reativa (RIE- *reactive ion etching*).

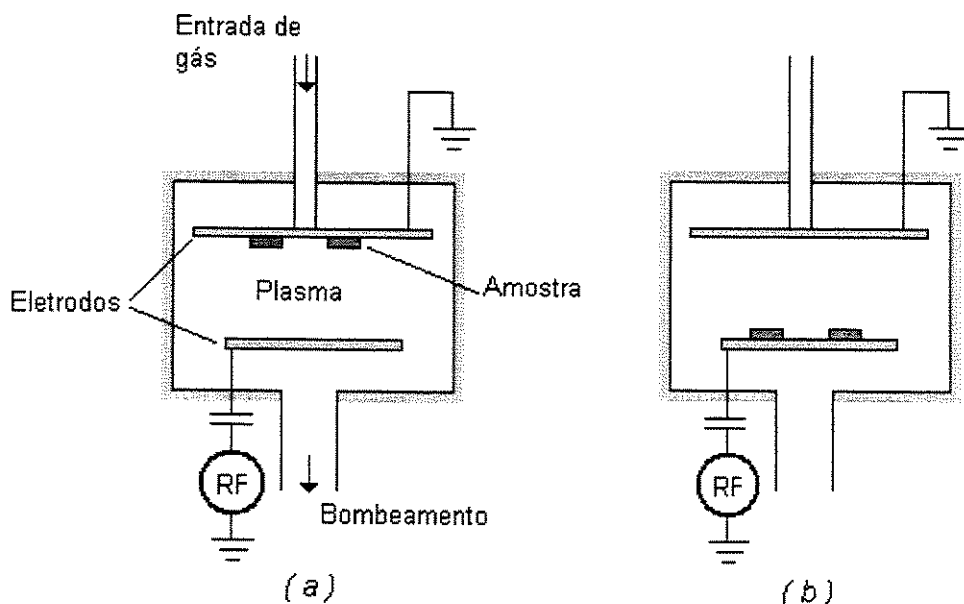


Figura 2.12. Diagrama de um reator de placas paralelas :
(a) modo corrosão por plasma, (b) modo RIE [20].

A corrosão RIE é das mais usadas na técnica de corrosão seca. O RIE opera em base a uma combinação de atividade química de espécies reativas geradas no plasma com efeitos físicos causados por bombardeio de íons. Um potencial negativo de DC é gerado sobre o eletrodo da amostra, quando aplicada uma potência de RF. O eletrodo e as amostras colocadas sobre este são expostas ao bombardeio de íons positivos energéticos. O arranjo RIE causa geralmente que as amostras sejam sujeitas a um bombardeio de íons de alta energia, maior que no modo de corrosão por plasma devido aos grandes potenciais negativos estabelecidos sobre o eletrodo conectado à fonte, comparado com o eletrodo aterrado.

A tensão de RF aplicada entre os dois eletrodos faz com que os elétrons livres oscilem e colidam com as moléculas do gás, induzindo a um plasma sustentável. Os elétrons ganham suficiente energia durante a oscilação em um campo de RF para causar ionização.

A frequência de RF empregada é escolhida para não dar interferência com sinais transmitidos de rádio, sendo 13,56MHz a mais comum. A fonte de alimentação de RF pode fornecer potências entre 1 e 2 kW. O eletrodo acoplado capacitivamente desenvolve automaticamente uma polarização negativa de DC com respeito ao outro eletrodo (veja Figura 2.13a). Esta polarização de DC (chamada também de autopolarização) é induzida pelo próprio plasma e estabelecida como segue: Ao se formar a descarga, os elétrons, que têm velocidades muito mais elevadas do que os íons, chegam à superfície mais rápido, carregando o eletrodo acoplado capacitivamente e deixando o plasma com uma carga positiva. Um campo elétrico que retarda os elétrons e acelera os íons forma-se perto da superfície de tal maneira que faz a corrente líquida igual a zero. Em consequência, a superfície alcança um potencial negativo, relativo ao plasma, ou seja, a superfície está em uma autopolarização negativa.

O plasma está conseqüentemente sempre com um potencial positivo relativo a toda a superfície em contato com ele. O potencial desenvolvido entre a superfície e o volume do plasma é confinado a uma camada que existe em torno de todas as

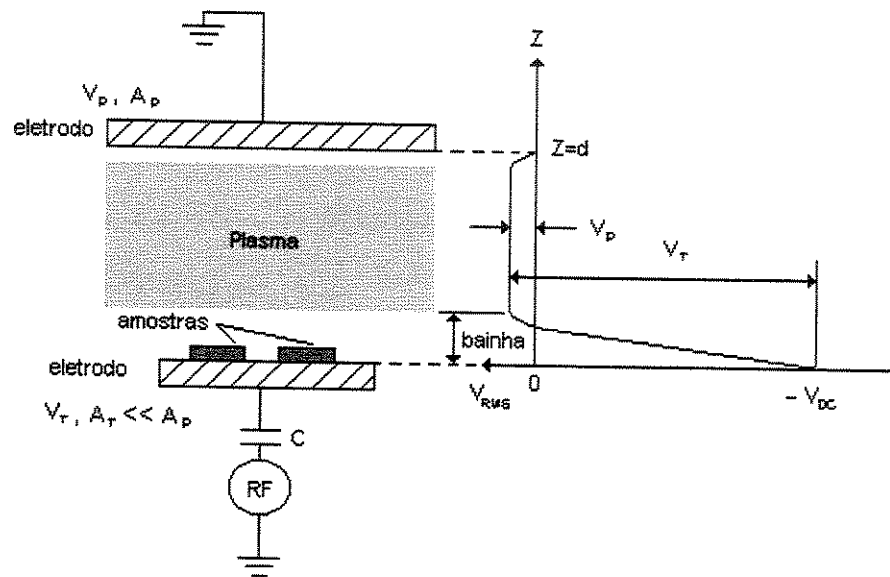
superfícies em contato com o plasma, esta camada é chamada de bainha do plasma.

Segundo a análise apresentada em [22], a energia das partículas carregadas que bombardeiam a superfície em uma descarga RF é determinada por três potenciais diferentes estabelecidos na câmara da reação: o potencial do plasma, V_p , isto é, o potencial da região da descarga; o potencial de autopolarização $-V_{DC}$, que será chamado também de potencial da bainha; e o potencial de polarização no eletrodo acoplado capacitivamente, V_{RF} (veja Figura 2.13b). A seguinte análise esclarece como estes potenciais se relacionam um com o outro e como eles contribuem na corrosão seca.

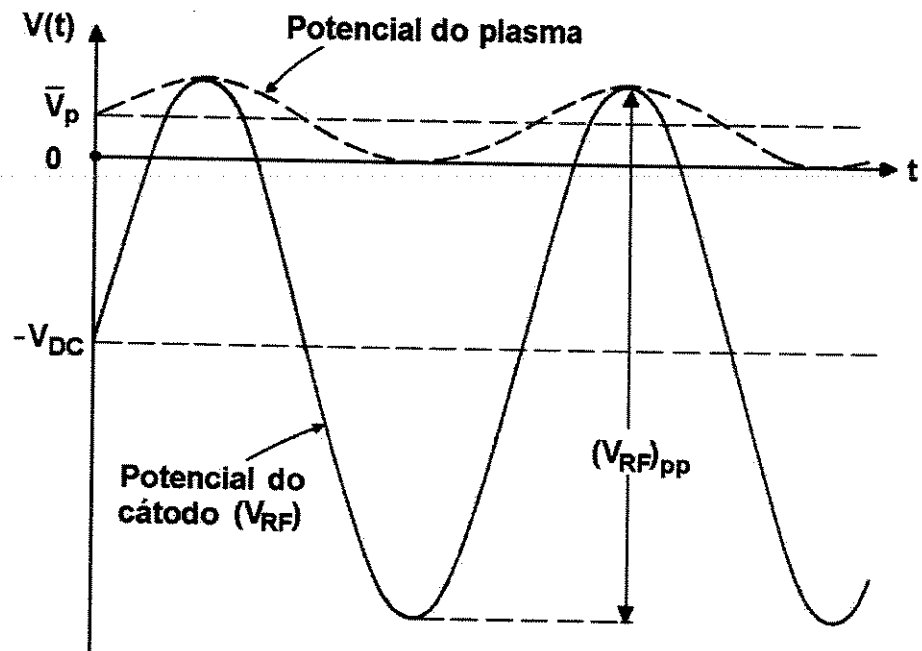
A perda de elétrons cria um campo elétrico na bainha (frente de qualquer superfície imersa no plasma). Esta bainha dá forma a uma região estreita (tipicamente de 0,01 a 1 cm dependendo da pressão, da potência, do tipo de gás e da frequência) entre a região da descarga e o eletrodo conectado à fonte onde a maioria da tensão de DC é depositada ($-V_{DC}$ na Figura 2.13a). Este eletrodo que está acoplado capacitivamente atua efetivamente como um isolador das correntes de DC. O outro eletrodo é aterrado (nenhuma acumulação de carga e nenhuma queda de potencial existe) e torna-se automaticamente o ânodo com respeito ao eletrodo acoplado capacitivamente. O valor médio do potencial do plasma, \bar{V}_p , o potencial de autopolarização, $-V_{DC}$, e o potencial RF pico-pico $(V_{RF})_{pp}$, aplicados ao cátodo estão aproximadamente relacionados como: (veja Figura 2.13b)

$$2\bar{V}_p \sim \frac{(V_{RF})_{pp}}{2} - |V_{DC}| \quad (2.6)$$

A magnitude da tensão de auto-polarização depende da amplitude do sinal de RF aplicado aos eletrodos.



(a)



(b)

Figura 2.13. Plasma RIE : (a) configuração e distribuição de potencial nos eletrodos; (b) distribuição de potencial no plasma [22,23].

Os íons positivos do plasma são extraídos pelo campo em direção ao eletrodo conectado à fonte onde incidem normalmente com uma energia na faixa de dezenas a centenas de *electronvolts* (eV), dependendo das condições do plasma e da construção da câmara. Um dos mais importantes parâmetros que determinam a condição do plasma é a pressão total do reator. Quando a pressão é reduzida abaixo de 0,05 a 0,1 Torr, a energia total do íon, E_{\max} , aumenta com o incremento da tensão de autopolarização e com o aumento do caminho livre médio dos íons bombardeando a superfície. Subseqüentemente, a energia dos íons bombardeando a superfície aumenta consideravelmente com a diminuição de pressão. A energia máxima dos íons positivos chegando à superfície é aproximadamente igual a

$$E_{\max} \cong e(|V_{DC}| + \bar{V}_p) = eV_T \quad (2.7)$$

com $V_T = |V_{DC}| + \bar{V}_p$; enquanto a energia máxima dos íons em direção ao eletrodo aterrado é igual a:

$$E_{\max} = e\bar{V}_p \quad (2.8)$$

A construção da câmara, especialmente em relação às áreas dos eletrodos, influi na razão V_T/\bar{V}_p e, conseqüentemente, na energia dos íons chegando aos respectivos eletrodos. Usualmente, se deseja evitar a corrosão no eletrodo aterrado, isto é, tentar fazer \bar{V}_p o mais baixo possível.

A energia dos íons chegando à superfície dos eletrodos é um parâmetro essencial na corrosão por plasma em microeletrônica e em outras aplicações de processamentos assistidos por plasma. Determinar a relação de potencial com a dimensão do eletrodo é importante, pois este potencial controla a energia dos íons. Considerando uma geometria do reator como mostrada na Figura 2.13, a relação entre as quedas de potencial V_T e \bar{V}_p e as áreas de superfície A_T e A_p dos eletrodos estão determinadas pela lei empírica [23]:

$$\frac{V_T}{V_p} = \left(\frac{A_p}{A_T} \right)^q \quad (2.9)$$

O valor sugerido para o expoente q , encontra-se na faixa

$$1,0 \leq q \leq 2,5 \quad (2.10)$$

Determinar o valor do exponencial q dos princípios básicos, é até agora um problema teórico considerado bastante complexo na física dos reatores capacitivos de plasma RF. O modelo que dá a melhor concordância com a faixa determinada empiricamente da equação (2.10) considera um fluxo de corrente de íons igual em ambos os eletrodos. Esta consideração é verdadeira para um reator simétrico com ambos eletrodos conectados à fonte, mas é menos óbvia para geometrias assimétricas. Considerando a queda de potencial como mostrado na Figura 2.13a, o fluxo real de corrente de íons no eletrodo conectado à fonte é dado por [23]

$$I_T = A_T J_T = A_T e n_{iT} \bar{v}_{iT} \quad (2.11)$$

e o fluxo real de corrente de íons no eletrodo aterrado está dado por

$$I_p = A_p J_p = A_p e n_{ip} \bar{v}_{ip} \quad (2.12)$$

em que J_T e J_p são as densidades de fluxo de íons, n_{iT} e n_{ip} as densidades de íons na borda da bainha.

A velocidade média de íons \bar{v}_i depois de serem acelerados pela queda de potencial V no eletrodo, é dada por

$$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{2eV}{m_i}} \quad (2.13)$$

com m_i a massa do íon.

Se o mesmo tipo de íons flui em ambos os eletrodos, $m_{iT} = m_{ip}$, e se a densidade de elétrons é a mesma em cada bainha, isto significa que na bainha de ambos os eletrodos, $n_{iT} = n_{ip}$.

Se as correntes de ions dadas pelas equações (2.11) e (2.12) são iguais, então

$$I_T = I_p \quad (2.14)$$

Substituindo as equações (2.12) e (2.13) na equação (2.14), obtém-se

$$eA_T n_{iT} \sqrt{\frac{2eV_T}{m_i}} = eA_p n_{ip} \sqrt{\frac{2eV_p}{m_i}} \quad (2.15)$$

que dá como resultado

$$\frac{V_T}{V_p} = \left(\frac{A_p}{A_T} \right)^2 \quad (2.16)$$

ou $q=2,0$; conforme o valor empírico proposto pela equação (2.10).

Algumas outras teorias para escalar a queda de potencial estão baseadas em vários modelos aproximados da bainha. Um modelo baseado na lei Child-Langmuir, sugere $q=4,0$ [24].

Assim também, no modo de corrosão por plasma, as amostras estão sujeitas ao bombardeio de íons, embora geralmente em grau muito menor do que na modalidade de RIE. Devido ao fato de as paredes da câmara estarem aterradas também, na configuração de corrosão por plasma, estas podem estar sujeitas a um significativo bombardeio de íons, causando *sputtering* e possível redeposição sobre a superfície da amostra. Na modalidade RIE, basicamente o eletrodo

conectado à fonte de RF está sujeito ao bombardeio de íons, e há menos probabilidade de *sputtering* nas paredes da câmara formando produtos permanentes nas amostras. A corrosão em ambas as modalidades em tais sistemas, não obstante, é afetada por mecanismos físicos e químicos. A faixa de pressões de operação nas configurações RIE e corrosão por plasma é efetuada entre 0,01-0,2 Torr. Os sistemas comerciais construídos na configuração de placas paralelas podem ser sistemas para várias ou para uma única amostra. O sistema usualmente tem a potencialidade de ser operado no modo corrosão por plasma ou na modalidade RIE.

2.3.2.4. Reator ECR

Um importante desenvolvimento em processamentos por plasma a baixa pressão e baixa temperatura é a descarga de ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR –*Electron Cyclotron Resonance*). Este tipo de plasma é produzido por uma excitação por microondas (geralmente 2,45 GHz) gerada por um *magnetron* e injetada na câmara do ECR através de uma guia de onda (ver Figura 2.14 [23]), e um campo magnético aplicado através de bobinas magnéticas. Os elétrons do plasma giram em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais com frequência ω_H que depende da intensidade do campo ($\omega_H=eB/m_e$). Em condições de ressonância entre a frequência de giro ω_H e a frequência da microonda incidente (para isto, o campo magnético deve ser igual 875 G), os elétrons absorvem energia criando um plasma de alta densidade. Fora da zona de campo magnético uniforme, a interação da microonda com o plasma é relativamente fraca. Os elétrons produzidos na zona de plasma denso se difundem ao longo das linhas de campo magnético (para a área inferior onde é localizada a câmara de processo) mais rápido que os íons, criando um campo elétrico que promove a extração dos íons. A condição de ressonância ECR resulta em um plasma intenso, de alta densidade que pode ser mantido a baixa pressão (geralmente entre 10^{-5} e 10^{-2} Torr) [23]. Em muitos sistemas ECR o

processamento acontece fora da câmara de criação do plasma (como mostrado na Figura 2.14) para limitar a exposição da amostra a esta descarga intensa. Uma fonte RF adicional pode ser usada para polarizar o eletrodo (que serve como suporte para amostras) e, desse modo, controlar a energia do bombardeamento de íons.

A amostra é colocada por baixo da câmara de descarga e a energia de íons colidindo na amostra pode ser controlada com uma fonte RF acoplada. Este resultado acontece a baixa pressão, quase sem colisões na bacia, o plasma pode ser variado de um estado fraco de ionização a um estado altamente ionizado por mudanças na pressão da descarga, razões no fluxo de gás e potência de entrada de microondas. A natureza da descarga sem uso de eletrodos e sem colisões com a disponibilidade das bem conhecidas e pouco custosas fontes de potência de microonda, fazem das descargas ECR muito atrativas para muitas aplicações de processamentos por plasma.

Reatores de plasma por microondas – em especial o reator por microondas ECR– encontraram uma forte aplicação nos processamentos por plasma na microeletrônica e outros usos industriais porque oferecem várias vantagens em comparação com as descargas de RF. As vantagens potenciais incluem um maior e uniforme volume do plasma, facilidade de operar a baixa pressão (abaixo de 10 mTorr), desejável para obter corrosão vertical; e elevada densidade do plasma, desejável quando altas densidades ou fluxos de espécies ativas forem requeridos para a deposição rápida de filmes finos, corrosão ou fluxo contínuo de plasma, por exemplo.

Os plasmas gerados por microondas geralmente têm uma temperatura cinética de elétron mais elevada que a encontrada nos plasmas RF, variando tipicamente de 3 a 6 eV. Os plasmas gerados por microonda podem ser operados sobre uma grande faixa de pressões de gás, variando da pressão atmosférica, até abaixo de 10^{-6} Torr para algumas descargas de microonda ECR. Por causa de suas altas temperaturas cinéticas de elétron e baixas pressões, as descargas de microonda são capazes de fornecer uma fração elevada de ionização e de dissociação – uma vantagem importante em muitas aplicações químicas de plasma. Os plasmas ECR

são isolados do contato com as paredes pelo campo magnético, isto reduz a contaminação por *sputtering* nas paredes do reator. As descargas por microonda também podem remanescer estáveis sobre uma grande faixa de pressões do gás.

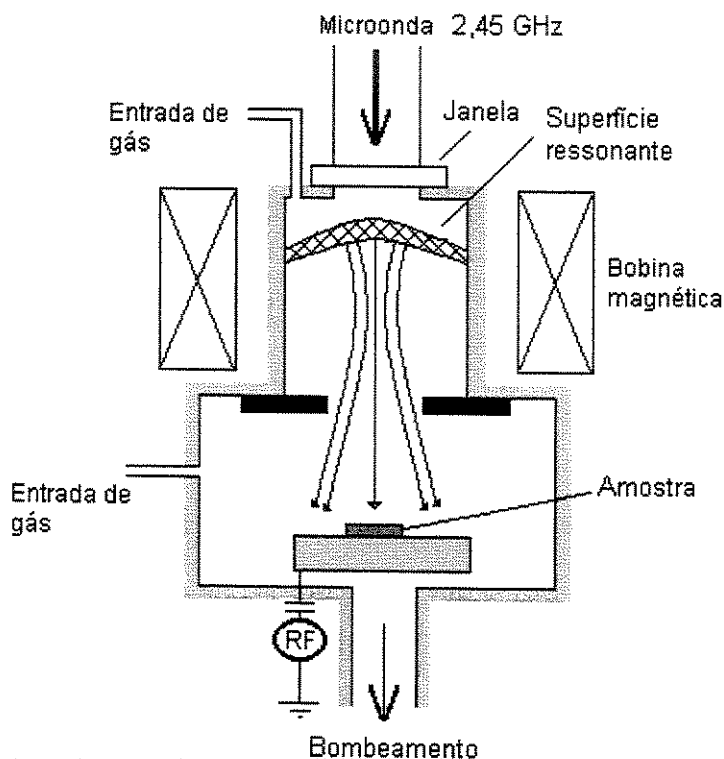


Figura 2.14. Diagrama de um reator ECR.

2.3.2.5. Reator ICP

Outro tipo de configuração de reator que produz plasmas de alta densidade, é o reator de plasma acoplado indutivamente (ICP – *Inductively Coupled Plasma*). O reator apresentado na Figura 2.15 [23] é um dos mais comuns e muito similar na sua geometria com reatores convencionais de placas paralelas acoplados capacitivamente. Porém, neste tipo de reator, a potência RF é aplicada a uma bobina indutiva plana em espiral localizada na parte superior do reator. A bobina é

separada do plasma por uma placa de quartzo ou por alguma outra placa isolante. As correntes de RF na bobina em espiral induzem correntes na camada superior do plasma através de uma fina camada de interação. Uma opção deste reator é usar ímãs permanentes em torno da circunferência exterior do plasma que ajudam a melhorar a uniformidade e o confinamento do plasma e para aumentar sua densidade. Uma fonte adicional de alimentação de DC ou RF para a polarização da lâmina, pode ser usada também para controlar assim a energia dos íons que chegam à superfície da lâmina. Este reator é capaz de produzir um plasma altamente uniforme, conseguindo processar lâminas com diâmetros de pelo menos 20 centímetros. Ao contrário dos reatores de placas paralelas acoplados capacitivamente, que operam geralmente com potências de algumas dezenas ou centenas de watts, o reator ICP pode operar em níveis de potência de até 2kW. Estas potências elevadas e um acoplamento mais eficiente permitem densidades de plasma muito maiores que as produzidas por outros reatores, até 10^{12} elétrons/cm³ (comparando com 10^9 - 10^{10} elétrons/cm³ em reatores com acoplamento capacitivo e 10^{11} - 10^{12} elétrons/cm³ para reatores ECR). Este reator pode ser operado em uma ampla faixa de frequências, de 1 a 40 MHz, mas sua frequência convencional de operação é de 13,56 MHz. O limite inferior da pressão de operação pode chegar a 1 mTorr, comparando com dezenas de mTorr usados nos reatores de placas paralelas acoplados capacitivamente. Estas baixas pressões são desejáveis em aplicações de deposição e corrosão, já que os caminhos livres médios são maiores, produzindo pouca dispersão de íons ou de espécies reativas antes de chegar na superfície da lâmina. Por causa das elevadas densidades do plasma, o fluxo de íons e de espécies reativas são também mais elevados. Isto faz com que sejam obtidas altas taxas de corrosão, sendo até cinco vezes maiores que as produzidas em um reator comercial de plasma ECR. As energias de íons dependem da tensão de polarização de DC e podem variar de 30 a 400 eV.

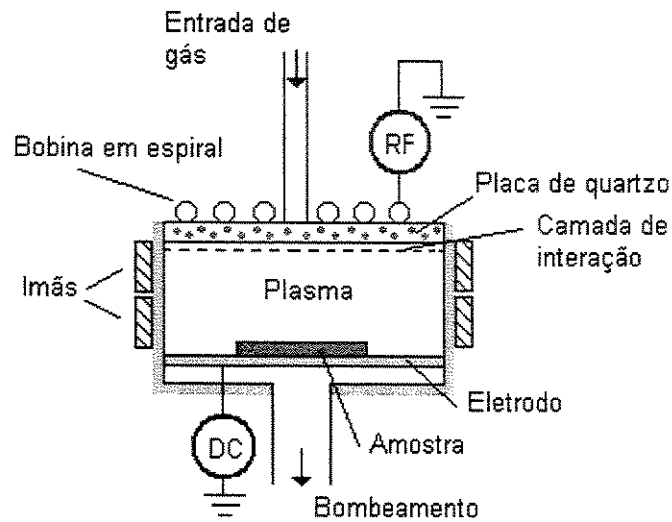


Figura 2.15. Diagrama de um reator ICP.

2.3.3. Corrosão de diferentes materiais

Na tabela 2.1, apresentam-se alguns exemplos de soluções e gases usados para a corrosão úmida e seca, respectivamente, de diferentes materiais [21,22,25-27]. A proporção de cada solução ou a mistura de gases, dependerá dos objetivos de cada processo em termos de taxa de corrosão, seletividade, anisotropia e qualidade da superfície.

Tabela 2.1. Soluções e gases para corrosão úmida e seca [21,22,25-27].

Material	Corrosão úmida	Corrosão seca	
	Solução	Gás principal	Gás aditivo
Si-mono Si-poli	HNO ₃ /HF/H ₂ O NH ₄ F KOH/H ₂ O TMAH EDP	SF ₆ NF ₃ F ₂ CF ₄ CHF ₃ C ₂ F ₆ SiCl ₄ CCl ₄ BCl ₃ CCl ₃ F CCl ₂ F ₂ HBr	CH ₄ Cl ₂ O ₂ H ₂ N ₂ Ar He
SiO ₂	HF/H ₂ O NH ₄ F/HF (BHF)	SF ₆ CF ₄ CHF ₃ C ₂ F ₆ C ₃ F ₈	CH ₄ Ar O ₂ H ₂ N ₂
SiN _x	HF/H ₂ O H ₃ PO ₄ /H ₂ O	SF ₆ CF ₄ CHF ₃ C ₂ F ₆ C ₃ F ₈	CH ₄ Ar O ₂ H ₂ N ₂
Resiste	Acetona	O ₂	—
W	NH ₄ OH/H ₂ O ₂	SF ₆ CF ₄	Ar O ₂
Al	H ₃ PO ₄ /HNO ₃ /CH ₃ COOH/H ₂ O	SiCl ₄ CCl ₄ BCl ₃ Cl ₂	Ar
ligas III – V	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O Br ₂ /CH ₃ OH NaOH/H ₂ O ₂ NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	SiCl ₄ CCl ₄ Cl ₂	Ar
SiGe	CH ₃ COOH/HF/H ₂ O NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	SF ₆ CF ₄ CHF ₃ CCl ₂ F ₂ HBr SiCl ₄ BCl ₃	Ar Cl ₂ O ₂ N ₂ H ₂

2.4. Técnicas de análise

Um processo de corrosão por plasma é avaliado em termos da taxa de corrosão, seletividade, uniformidade, qualidade de superfície, reprodutibilidade, resíduos, efeitos de carga, danos no dispositivo, *overetch*, dimensões críticas e controle do perfil. Para poder avaliar a corrosão com base nestes parâmetros, são necessárias técnicas apropriadas de diagnóstico. A seguir, apresentamos uma breve descrição das técnicas de análise usadas neste trabalho para avaliar os nossos processos de corrosão :

2.4.1. Perfilometria

A técnica mais apropriada para medir espessuras corroídas é a técnica mecânica de perfilometria. Neste equipamento, uma agulha é movimentada lentamente através da superfície controlando a força da interação (que varia conforme variação da altura de superfície) em um certo nível (5-20 mg) usando um sistema com *feedback*. Desse modo, o perfil da superfície é registrado. Se a superfície contém uma série de regiões corroídas, o perfilômetro determinará a profundidade de corrosão pela mudança de altura nos degraus como apresentado na Figura 2.16 [17]. Para determinar a taxa de corrosão, é necessário dividir a espessura corroída pelo tempo da corrosão; a taxa de corrosão pode ser expressa em Å/min, nm/min ou $\mu\text{m}/\text{min}$.

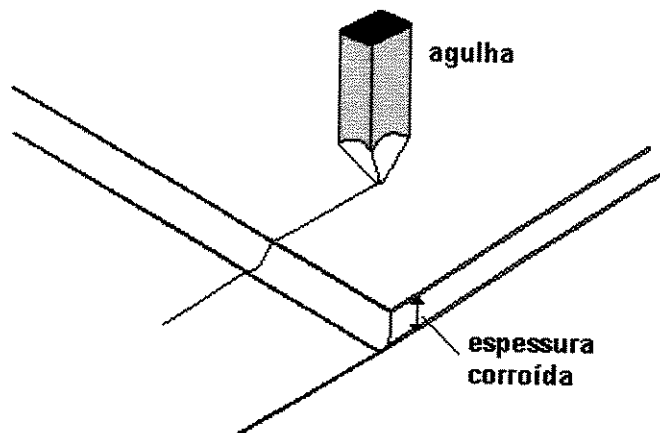


Figura. 2.16. Técnica de perfilometria para determinar espessuras corroídas [17].

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

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta poderosa para a caracterização e o controle dos processos de fabricação. A alta magnificação conseguida, combinada com uma grande profundidade de foco, fazem do SEM um excelente instrumento de análise para microfabricação. Um feixe de elétrons é focalizado na superfície da amostra, fazendo uma varredura através da superfície da amostra, ver Figura 2.17 [28]. Várias interações com a amostra resultam na emissão de elétrons ou fótons. Estas partículas emitidas podem ser coletadas com um detector apropriado para produzir imagens de alta resolução do perfil corroído.

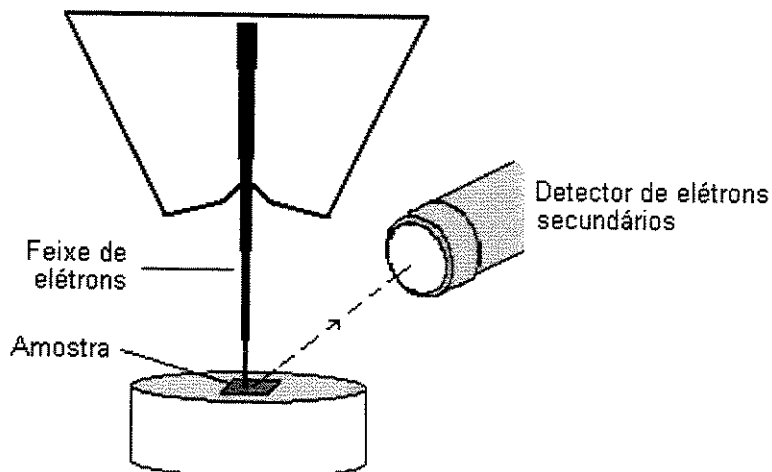


Figura. 2.17. Técnica de microscopia eletrônica de varredura para inspecionar perfis corroídos [28].

2.4.3. Microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*)

Foi empregada a microscopia de força atômica para avaliar a qualidade da superfície corroída. Nesta técnica, uma agulha fina em contato com a amostra é movimentada através da superfície onde mudanças na interação agulha-superfície são monitoradas usando um sistema óptico de detecção, ver Figura 2.18 [29]. Durante o desvio da agulha, um feixe de laser é refletido em direção a um fotodetector, coletando a informação necessária para ser transformada numa imagem da rugosidade superficial da amostra. A medida de rugosidade é expressa em Å ou nm.

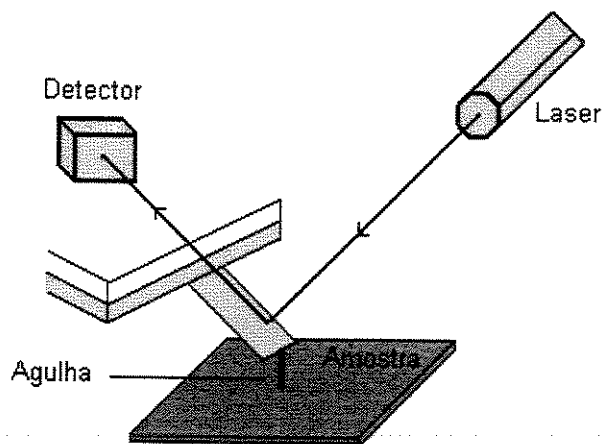


Figura. 2.18. Técnica de microscopia de força atômica para a qualidade da superfície após o processo de corrosão [29].

2.4.4. Espectroscopia óptica de emissão (OES – *Optical Emission Spectroscopy*).

A espectroscopia óptica de emissão é a técnica *in-situ* mais usada para monitorar e diagnosticar os processos de plasma, em que é feita uma análise espectral da luz emanando do plasma. Aqui, é possível identificar as partículas neutras e os íons presentes no plasma medindo os comprimentos de onda e intensidades das linhas espectrais emitidas. Os espectros proporcionam informação sobre processos químicos e físicos acontecendo no plasma. Esta técnica é externa ao reator e ao sistema de vácuo e o aparelho requerido é dos menos complicados. É necessário um fotodetector para medir a luz dispersa e um monocromador para separar a luz emitida do plasma. Um típico arranjo experimental apresenta-se na Figura 2.19[20].

A Tabela 2.2 lista alguns dos principais materiais e as linhas de emissão dos gases habitualmente usados para corrosão [27]. A sensibilidade desta técnica depende de quantos reagentes são consumidos ou quanto material é corroído. Se a corrosão for muito lenta ou a área a ser corroída for muito pequena, esta técnica não é adequada para detecção do ponto final.

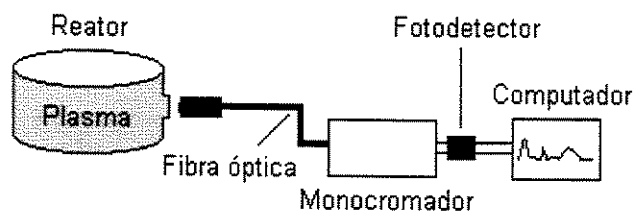


Figura. 2.19. Arranjo experimental para a técnica de espectroscopia óptica de emissão para diagnosticar processos de plasma [20].

Tabela 2.2. Linhas de emissão óptica usadas para detecção de ponto final [27].

Material	Gás	Espécies emitindo	Comprimento de onda (nm)
Silício	SF ₆ , CF ₄ , CHF ₃	F (reagente)	704
		SiF (produto)	440, 777
	SiCl ₄	SiCl	287
SiO ₂	CF ₄ , CHF ₃	CO (produto)	484
SiN _x	CF ₄	N ₂ (produto)	337
		CN (produto)	387
		N (produto)	674
W	SF ₆ , CF ₄ , CHF ₃	F (reagente)	704
Al	SiCl ₄ , BCl ₃ , Cl ₂	Al (produto)	391, 394, 396
		AlCl (produto)	261
Resiste	O ₂	O (reagente)	777, 843
		CO (produto)	484
		OH (produto)	309
		H (produto)	656

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

3.1. Procedimentos litográficos

A fabricação de microcircuitos e microssistemas requer estruturas micro- e sub-micrométricas. Os padrões que definem estruturas e linhas são criados por processos litográficos. Neste trabalho, foram empregadas duas técnicas litográficas para a definição de padrões: litografia óptica por contato ou fotolitografia por contato, e litografia por feixe de elétrons.

3.1.1. Litografia óptica por contato

Na fotolitografia por contato, uma camada de fotorresiste (polímero fotossensível à luz ultra-violeta) é primeiramente depositada sobre o substrato por um processo de espalhamento por rotação (*spinner*). Depois, a camada de fotorresiste é exposta à luz UV através de uma máscara em contato com a superfície do fotorresiste. A máscara contém partes claras e opacas que definem o padrão a ser criado na superfície do fotorresiste. As áreas do fotorresiste expostas a luz ultravioleta podem ser sensíveis ou não-sensíveis a um solvente específico conhecido como revelador. No caso quando as regiões expostas são sensíveis, uma imagem positiva da máscara é transferida ao fotorresiste como se mostra na Figura 3.1. Este material é chamado de fotorresiste positivo. O fotorresiste tem duas tarefas principais, primeiramente deve reagir à radiação da exposição de tal maneira que a imagem da máscara seja transferida ao fotorresiste. Além disso, as áreas que ficam após a revelação do fotorresiste devem proteger o substrato durante o processo de corrosão [30].

As etapas de um processo de fotolitografia são :

- Aplicação do fotorresiste
- Pré-aquecimento
- Exposição à luz UV
- Revelação
- Pós-aquecimento

Na indústria dos CIs, as contínuas melhorias na litografia óptica vem pospondo a adoção de técnicas alternativas de litografia. Acredita-se que a fotolitografia nunca será deslocada por completo por alguma outra tecnologia de litografia, mesmo que, as exigências de miniaturização sejam menores de $0,1\mu\text{m}$.

Usando o equipamento disponível de litografia óptica do CCS, é possível obter padrões mínimos entre 1 e $1,5\mu\text{m}$, porém, na fabricação de dispositivos atuais é necessária a transferência de padrões sub-micrométricos. Para conseguir definir padrões até $0,25\mu\text{m}$, usamos a técnica alternativa de litografia por feixe de elétrons.

Na Figura 3.2. apresentamos resultados da fotolitografia em nitreto de silício, óxido de silício, silício mono- e policristalino.

No desenvolvimento deste trabalho empregamos uma fotoalinhadora Carl Suss MBJ3, equipamento do Centro de Componentes Semicondutores, UNICAMP.

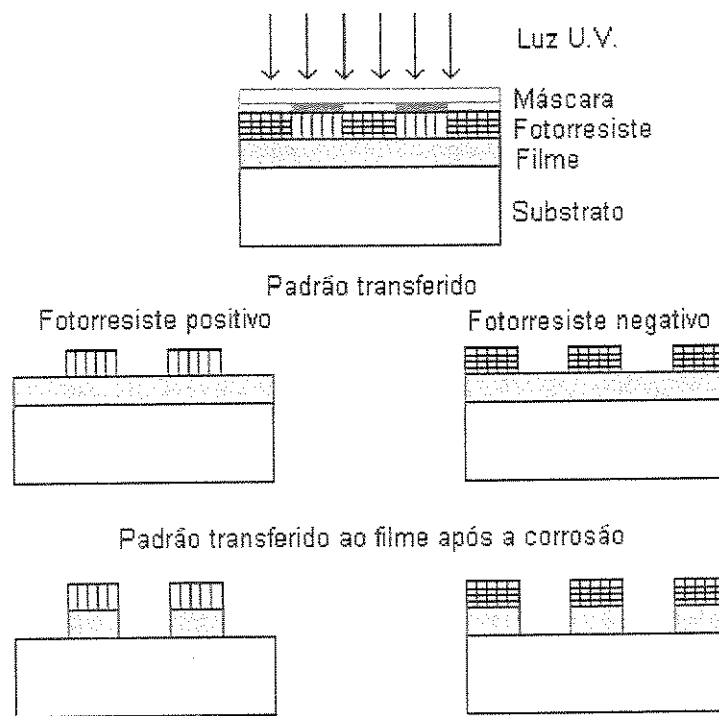


Figura 3.1. Transferência de padrões por litografia óptica.

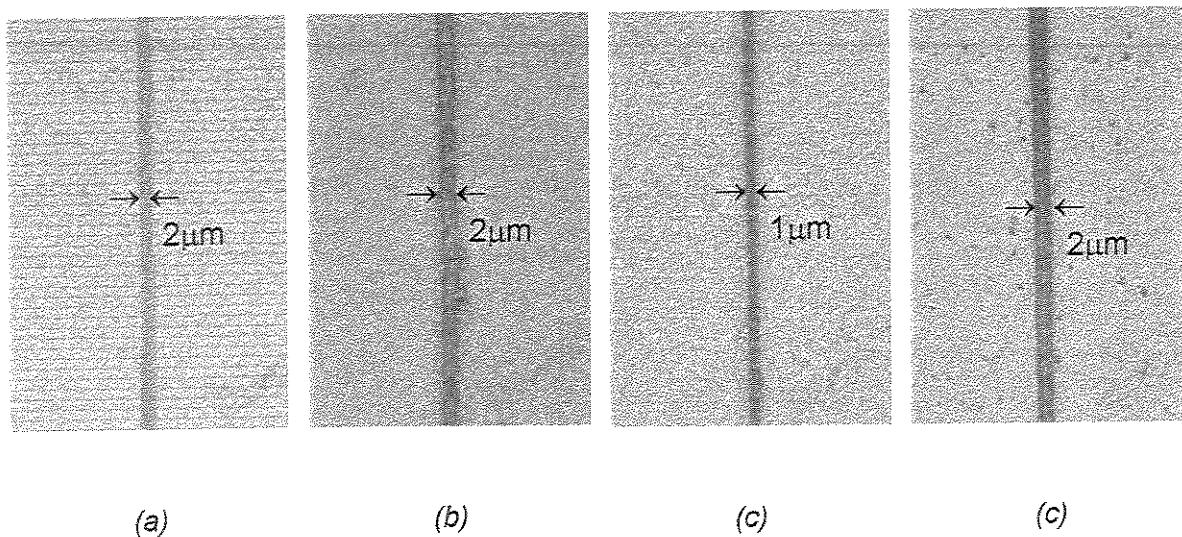


Figura 3.2. Resultados da fotolitografia óptica em silício monocristalino.
(a) Si_3N_4 , (b) SiO_2 , (c) Si-mono, (d) Si-poli.

3.1.2. Litografia por feixe de elétrons

A resolução da litografia óptica disponível no CCS é limitada para produzir padrões menores de 1 μ m. Para ampliar a capacidade de transferência de padrões abaixo deste limite, as técnicas alternativas de litografia são empregadas para atingir este objetivo.

A técnica litográfica de escrita direta por feixe de elétrons (*e-beam*) é o processo de formação de padrões usando um feixe focalizado de elétrons. Após a aplicação do resiste (elétron-resiste) por espalhamento por rotação, o feixe é direcionado à superfície do resiste, fazendo uma varredura e expondo-o à radiação. As áreas do resiste expostas ao feixe não removidas com revelador. Neste caso uma imagem negativa é escrita no resiste como se mostra na Figura 3.3. Muitos equipamentos de escrita direta por feixe de elétrons de porte pequena são modificações de microscópios eletrônicos de varredura. A vantagem mais importante desta técnica é sua habilidade de produzir padrões menores de 1 μ m por escrita direta sobre a superfície sem uso de máscara, e sob o controle de um computador. Estes padrões sub-micrométricos são obtidos pois nesta técnica são evitados os efeitos de difração, que limitam a resolução da fotolitografia convencional, porém outros efeitos como retroespalhamento de elétrons podem limitar sua resolução. Outras vantagens são o controle da energia e da dose sobre o resiste, deflexão e modulação do feixe de elétrons [31].

As etapas de um processo de escrita direta por feixe de elétrons são :

- Aplicação do elétron-resiste
- Pré-aquecimento
- Exposição ao feixe de elétrons
- Aquecimento pós-exposição
- Revelação
- Pós-aquecimento

O processo de escrita direta por feixe de elétrons é particularmente vantajoso para se definir a porta do transistor CMOS com dimensões sub-micrométricas.

Na Figura 3.4. apresentamos resultados da escrita direta por feixe de elétrons em silício policristalino.

No desenvolvimento deste trabalho foi empregado um microscópio eletrônico de varredura Philips SEM 515, equipamento do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP.

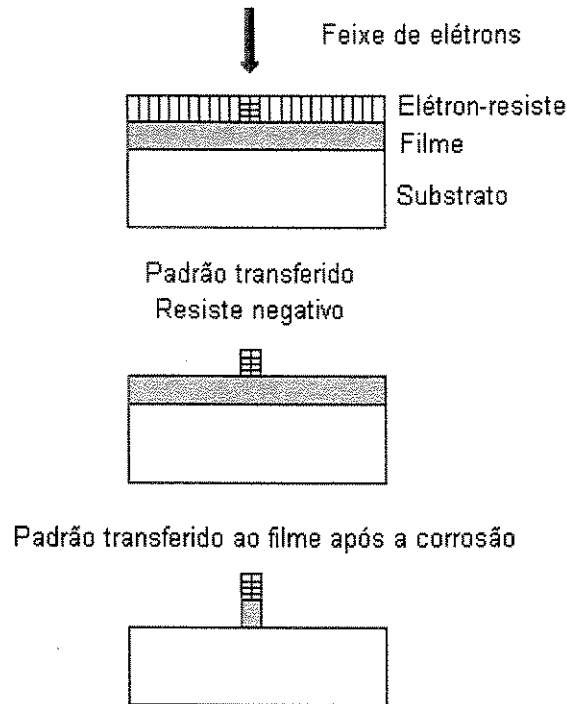


Figura 3.3. Transferência de padrões por litografia de feixe de elétrons.

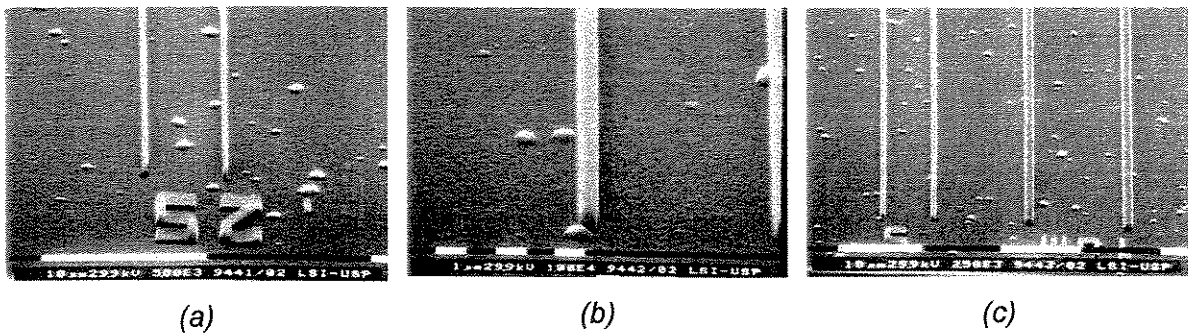


Figura 3.4. Resultados da escrita direta por feixe de elétrons em silício policristalino. (a) linhas de $0,25\mu\text{m}$, (b) linhas de $0,5\mu\text{m}$, (c) linhas de $0,5$ e $1,0\mu\text{m}$.

3.2. Preparação de amostras

A seguir listamos a seqüência de etapas usadas para preparar as amostras dos materiais usados na fabricação de dispositivos CMOS e Microssistemas.

3.2.1. Amostras de SiN_x

- 1) Lâmina de silício monocristalino (100)
- 2) Limpeza RCA modificada I:
 - $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4:1$, 80 °C
 - enxágüe com água DI
 - $\text{HF}/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1:10$
 - enxágüe com água DI
 - $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1:1:5$, 70 °C
 - enxágüe com água DI
 - $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1:1:5$, 70 °C
 - enxágüe com água DI
 - secagem com jato de nitrogênio
- 3) Oxidação térmica (40 nm):
 - 1000 °C
 - ambiente de $\text{O}_2 + \text{TCE}$ (17 min)
- 4) Deposição de 120 nm de SiN_x por CVD ou ECR
 - CVD:
 - fluxo: 322 NH_3 /20 SiH_4Cl_2
 - temperatura: 720 °C
 - taxa de deposição: 10 Å/min
 - ECR:
 - fluxo: 10 N_2 /20 Ar /200 SiH_4
 - pressão: 10 mTorr
 - potência: 100 W_{ECR} , 5 W_{RF}
 - taxa de deposição: 100 Å/min

5) Limpeza RCA modificada II:

- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4:1$, 80 °C
- enxágüe com água DI
- $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1:1:5$, 70 °C
- enxágüe com água DI
- $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1:1:5$, 70 °C
- enxágüe com água DI
- secagem com jato de nitrogênio

6) Fotogração do filme de Si_3N_4 sob as seguintes condições:

- Aplicação de fotorresiste AZ5214, 4000 rpm, 40 seg.
- Pré-aquecimento: 118 °C, 2 min. em chapa quente
- Exposição luz UV: 40 seg. modo CI2
- Revelação : Revelador MIF312/ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1:1$, 1min.
- Pós-aquecimento: 118 °C, 5min. em chapa quente

3.2.2. Amostras de SiO_2

1) Lâmina de silício monocristalino (100)

2) Limpeza RCA modificada I

3) Oxidação úmida ou deposição de 600 nm de óxido

Oxidação úmida:

- 1000 °C
- ambiente de $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (180 min)

ECR:

- fluxo: 20 O_2 /20Ar/200 SiH_4
- pressão: 4 mTorr
- potência: 100 W_{ECR}
- taxa de deposição: 105 Å/min

4) Limpeza RCA modificada II

5) Fotogração do filme de SiO_2 sob as seguintes condições:

- Aplicação de fotorresiste AZ5214, 4000 rpm, 40 seg.

- Pré-aquecimento: 118 °C, 2 min. em chapa quente
- Exposição luz UV: 40 seg. modo CI2
- Revelação: Revelador MIF312/H₂O → 1:1, 1 min
- Pós-aquecimento: 118 °C, 5 min. em chapa quente

3.2.3. Amostras de Si-poli implantado com fósforo

- 1) Lâmina de silício monocristalino (100)
- 2) Limpeza RCA modificada I
- 3) Oxidação térmica (40 nm)
 - 1000 °C
 - ambiente de O₂ + TCE (17 min)
- 4) Deposição de 500 nm de Si-policristalino por CVD
 - fluxo: 280N₂/49SiH₄
 - temperatura: 630 °C
 - taxa de deposição: 90 Å/min
- 5) Limpeza RCA modificada I
- 6) Implantação de íons de fósforo sob as seguintes condições:
 - Energia: 30 keV
 - Dose: 10¹⁶ ions/cm²
- 7) Difusão de dopantes:
 - Recozimento RTA, 40 seg, 960 °C
- 8) Escrita direta por feixe de elétrons do filme de Si-poli, sob as seguintes condições:
 - Aplicação de resiste SNR200, 4000 rpm, 60 seg. (espessura ~1 µm)
 - Pré-aquecimento: 105 °C, 1 min. em chapa quente
 - Exposição e-beam: 30 keV, 25 µC/cm², 100 pA
 - Aquecimento pós-exposição: 100 °C, 1 min.
 - Revelação : Revelador MIF312/H₂O → 1:1, 4 min
 - Pós-aquecimento: 130 °C, 5 min. em chapa quente

3.2.4. Amostras de Si-mono

- 1) Lâmina de silício monocristalino (100)
- 2) Limpeza RCA modificada I
- 3) Deposição por evaporação de filme de alumínio de 1 μm
- 4) Fotogravação do filme de alumínio sob as seguintes condições:
 - Aplicação de fotorresiste AZ1518, 7000 rpm, 40 seg.
 - Pré-aquecimento: 92 °C, 30 min. em estufa
 - Exposição luz UV: 25 seg. modo CP.
 - Revelação: Revelador MIF312/H₂O → 1:1, 1 min.
 - Pós-aquecimento: 120 °C, 30 min. em estufa.
- 5) Corrosão úmida do alumínio para abrir janelas:
H₃PO₄/HNO₃ → 10:1, 50 °C.
- 6) Remoção com acetona do fotorresiste restante

3.3. Equipamentos usados para corrosão e análise de resultados

Para a corrosão de materiais empregamos dois tipos de reatores:

1) Reator de placas paralelas acoplado capacitivamente, assimétrico.

- Modo de operação ⇒ corrosão iônica reativa (RIE)
- Fonte de potência ⇒ radiofrequência (RF), até 200 W
- Frequência ⇒ 13,56 MHz
- Eletrodo conectado à fonte ⇒ material: alumínio
diâmetro: 12 cm
coberto usualmente com uma lâmina de silício de 10 cm de diâmetro
- Distância entre eletrodos ⇒ 6 cm
- Pressão base ⇒ 0,5 mTorr
- Pressões de operação ⇒ 20 - 200 mTorr
- Gases : O₂, H₂, SF₆, CH₄, Ar, CF₄, CHF₃, SiCl₄ e N₂

Este equipamento foi projetado e implementado pelo DSIF/FEEC [32] no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do IFGW/UNICAMP.

2) Reator para corrosão por ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR).

- Fonte de potência \Rightarrow microondas, até 1000 W
radiofrequência (RF), até 140 W
- Frequência \Rightarrow Microondas : 2,45 GHz
RF: 13,56 MHz
- Eletrodo conectado à fonte de RF \Rightarrow material: aço inox
diâmetro: 10 cm
porta amostra : - lâmina de silício de 10 cm
- lâmina de silício coberta com $\sim 1\mu\text{m}$ de alumínio
- Pressão base (máxima) $\Rightarrow 1,3 \times 10^{-5}$ Torr
- Pressões de operação $\Rightarrow 1 - 100$ mTorr
- Gases: O_2 , H_2 , SF_6 , Ar, NF_3 e N_2

Foi empregado um equipamento ECR da Plasma-Therm, SRL770 Series, equipamento do DSIF/FEEC localizado no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do IFGW/UNICAMP.

3.4. Procedimentos experimentais para corrosão

Para os testes de corrosão, após a definição da máscara por litografia, a lâmina é geralmente clivada em pequenas amostras de aproximadamente de 5x5 mm a 10x10 mm. Nas etapas de fabricação CMOS foram usadas as lâminas de 4 polegadas clivadas em quatro partes. Nos processos de corrosão, as amostras foram colocadas no centro do eletrodo. Neste trabalho, o efeito de uniformidade de corrosão não foi estudado em detalhe, porem testes preliminares mostraram que existe um certo efeito principalmente nas bordas do eletrodo devido ao *loading-*

effect (resultado do balanço entre consumo e produção de F), este efeito é maior com altos fluxos de SF₆ e menor sem a lâmina de silício colocada sobre o eletrodo (ver Tabela 3.1). Com gases polimerizantes o efeito deve ser menor ainda porque o consumo de F diminui. O tempo dos testes de corrosão variou de 2 a 30 minutos.

Tabela 3.1. Resultados da corrosão de Si-mono em plasma de SF₆/Ar.

Condições do processo				Resultados obtidos	
Fluxo SF ₆ /Ar (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão (V)	Taxa de corrosão (nm/min)	
				centro do eletrodo	borda do eletrodo
5/40 s/lâmina	15	50	105	234	250
5/40 c/lâmina	15	50	106	42	51
10/35 s/lâmina	20	50	100	312	331
10/35 c/lâmina	20	50	101	65	100
20/25 s/lâmina	30	50	106	465	542
20/25 c/lâmina	30	50	103	113	164

Pequenas quantidades de contaminantes no plasma podem significar mudanças consideráveis nas características de corrosão, principalmente quando usados gases promotores de polimerização. Por esse motivo, foi realizada a limpeza da câmara do reator RIE periodicamente usando dois procedimentos diferentes: com plasma (SF₆/O₂/Ar) e manualmente para garantir a reprodutibilidade dos nossos resultados (em termos da taxa de corrosão), sendo esta em volta de 15 - 25%.

Depois da corrosão, é retirada a máscara de fotorresiste com acetona e medida a profundidade de corrosão com um perfilômetro DEKTAK do IFGW e do CCS, UNICAMP, com uma precisão estimada de ± 10%.

Para a análise de rugosidade da superfície foi empregado um microscópio de força atômica da Park Instruments CP AUTO PROBE, equipamento do LPD/IFGW/UNICAMP.

Para a inspeção do perfil da corrosão utilizamos o microscópio eletrônico de varredura da JEOL JSM-5410 do Departamento de Óptica do IFGW/UNICAMP, os microscópios da JEOL JSM-5900LV e JSM-6330F do Laboratório de Microscopia Eletrônica/LNLS e o microscópio da Philips SEM 515 do LSI/EPUSP.

Para o estudo de espectros de emissão óptica, foi empregado um equipamento da SOFIE Instruments, equipamento do DSIF/FEEC localizado no LPD/IFGW/UNICAMP.

Capítulo 4

Caracterização do Plasma

Descargas RF em reatores de placas paralelas acopladas capacitivamente são interessantes devido às múltiplas aplicações na indústria de processamento por plasma, principalmente na configuração de corrosão iônica reativa (RIE). Através de modelos teóricos, é possível obter informação adicional a partir dos parâmetros mensuráveis do processo. Isto ajudará a entender melhor os mecanismos de interação plasma-superfície.

4.1. Modelo de balanço de potência RF no plasma

Uma região importante em uma descarga RF é a bainha do plasma, onde é controlada a energia dos íons bombardeando a superfície. Conseqüentemente, isto afetará a taxa de reação superficial e o perfil das paredes de estruturas micrométricas corroídas. Por esta razão, a dinâmica da bainha tem sido um tópico de interesse nos últimos anos [16, 33-37].

Mateev *et. al.* [35,36] desenvolveram um método não-invasivo de diagnóstico do plasma baseado na análise do balanço da potência RF em um plasma de acoplamento capacitivo. O método é válido para plasmas a baixa e média pressão e com uma bainha sem colisões. Ele é usado para determinar a densidade de fluxo de íons na descarga.

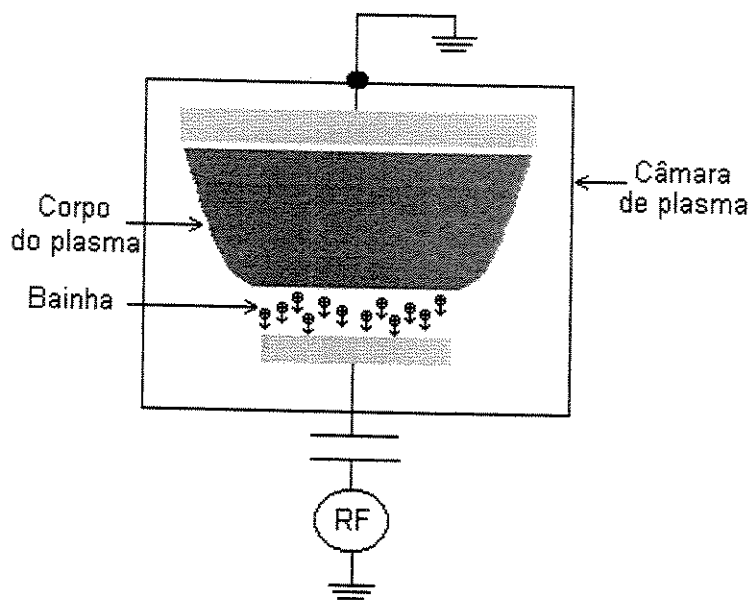


Figura 4.1. Distribuição de potência em um sistema de corrosão RIE.

Este modelo considera que a potência total RF (P_{Total}) se distribui principalmente em duas regiões: na bacia (P_{bainha}) e no corpo do plasma (P_{plasma}) como mostrado na Figura 4.1, e dada pela seguinte expressão :

$$P_{Total} = P_{bainha} + P_{plasma} \cong J_i S (eU_o + \beta) \quad (W) \quad (4.1)$$

onde J_i é a densidade de fluxo de íons para o eletrodo, S é a área do eletrodo conectado à fonte, igual a 123 cm^2 (em nosso caso), eU_o a energia dos íons, e β a energia perdida por elétron durante seu tempo de vida médio na descarga. U_o , que é a tensão DC de autopolarização negativa medida diretamente no eletrodo potencializado, é considerada neste modelo como a diferença de potencial na bacia. Na análise é usado o modulo de U_o . O potencial do plasma é desconsiderado por ser muito menor que o potencial na bacia, como mostrado na Figura 4.2.

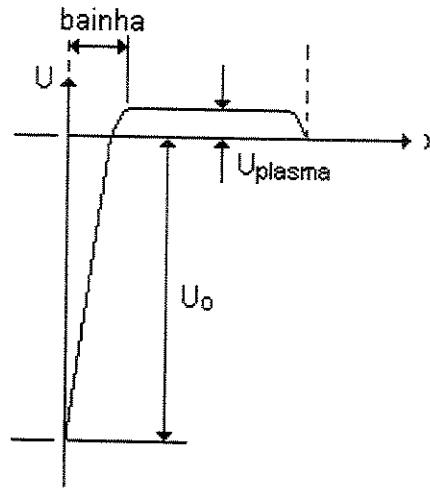


Figura 4.2. Distribuição de potencial numa descarga RF em um reator assimétrico de placas paralelas.

Com base no modelo descrito em [34] e para obter o valor de β , pode-se representar a potência total RF como uma função da tensão DC de autopolarização (U_0) pela seguinte fórmula :

$$P_{\text{Total}} = (BU_0 + C)U_0^{1/(1+\alpha)}(1 - D\sqrt{U_0})^{-(2+\alpha)/(2+2\alpha)} \quad (W) \quad (4.2)$$

B , C e D são constantes obtidas diretamente do melhor ajuste dos resultados experimentais de P_{Total} vs. U_0 com as curvas teóricas; α é uma constante do modelo que depende do mecanismo predominante de colisão elástica íon - espécie neutra, determinado pela dependência da seção de choque da interação em função da velocidade do íon. Se o mecanismo dominante da interação for a indução de um momento dipolar a partir do campo elétrico do íon, α será igual a 1. Quando a interação do íon com alguma espécie do gás for governada por um processo de intercâmbio de carga, α será igual a 1/2. Os dados experimentais

sugerem uma situação intermediária entre os dois casos mencionados, considerando α igual a 3/4.

Com os valores das constantes B , C e D , é fácil determinar o valor da energia β dada por :

$$\beta = \frac{C}{B} \quad (\text{eV}) \quad (4.3)$$

Com isto, obtém-se a contribuição da potência RF na bainha, no corpo do plasma e a densidade de fluxo de íons em função da potência RF e da tensão de DC, de (4.1) temos :

$$P_{\text{bainha}} = \frac{P_{\text{Total}}}{1 + \beta/eU_0} \quad (\text{W}) \quad (4.4)$$

$$P_{\text{plasma}} = P_{\text{Total}} - P_{\text{bainha}} \quad (\text{W}) \quad (4.5)$$

$$J_i = \frac{1}{S} \frac{P_{\text{Total}}}{eU_0 + \beta} \quad (\text{ions/cm}^2\text{-s}) \quad (4.6)$$

De (4.1) pode-se determinar também a densidade de corrente

$$eJ_i = \frac{1}{S} \frac{P_{\text{Total}}}{U_0 + \beta/e} \quad (\text{mA/cm}^2) \quad (4.7)$$

Em testes do modelo desenvolvido em [35], foram usados os gases SF₆ e O₂. Importante ressaltar que este modelo é aplicado em descargas sem a presença de materiais para corrosão. Neste trabalho, aplicou-se o modelo em gases comuns para corrosão, com o objetivo de observar as tendências principais; estes gases foram SF₆, SiCl₄, CF₄, O₂, Ar e a mistura SF₆/Ar a pressões de 30, 40, 50 e 100 mTorr. De acordo com nossos resultados, este modelo parece funcionar razoavelmente para pressões menores, dependendo do tipo de gás. Para pressões maiores, não foi possível conseguir um ajuste razoável (os resultados

foram negativos ou variaram abruptamente). Nestas condições (pressão alta), aumenta o número de colisões de elétrons e as perdas são maiores, aumentando esta tendência para moléculas multiatômicas. Nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentados os dados experimentais de P_{Total} em função de U_o para Ar, O₂, CF₄, SiCl₄, SF₆, e para a mistura SF₆/Ar respectivamente a uma pressão de 30 mTorr. Na Figura 4.5 está o efeito da pressão no caso do gás SF₆. Nas figuras, mostra-se também o ajuste teórico para as curvas experimentais com base na equação (4.2). Observou-se uma ótima concordância entre as curvas teóricas $P_{Total}(U_o)$ e os dados experimentais.

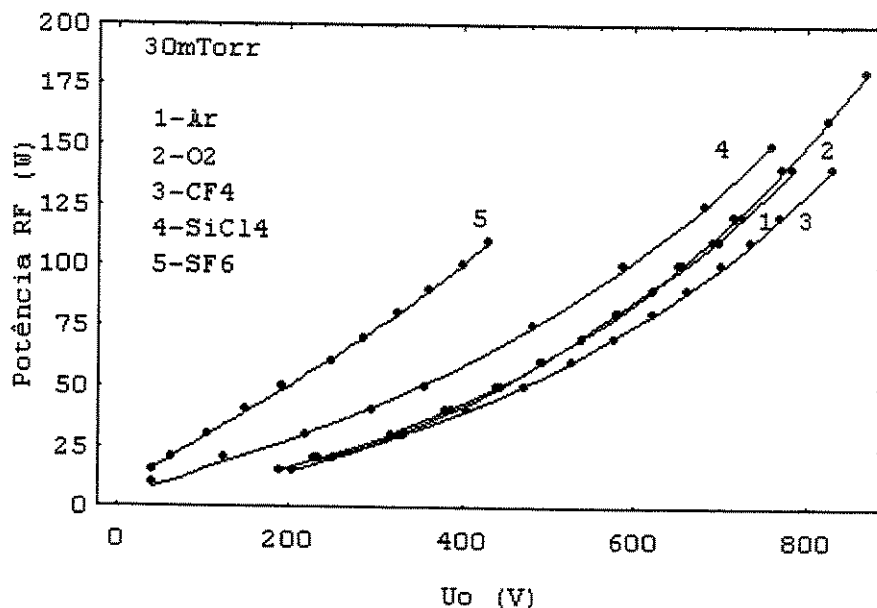


Figura 4.3. P_{Total} vs. U_o , para plasmas RIE de Ar, O₂, CF₄, SiCl₄ e SF₆, fluxo total de gás 15sccm, 30mTorr.

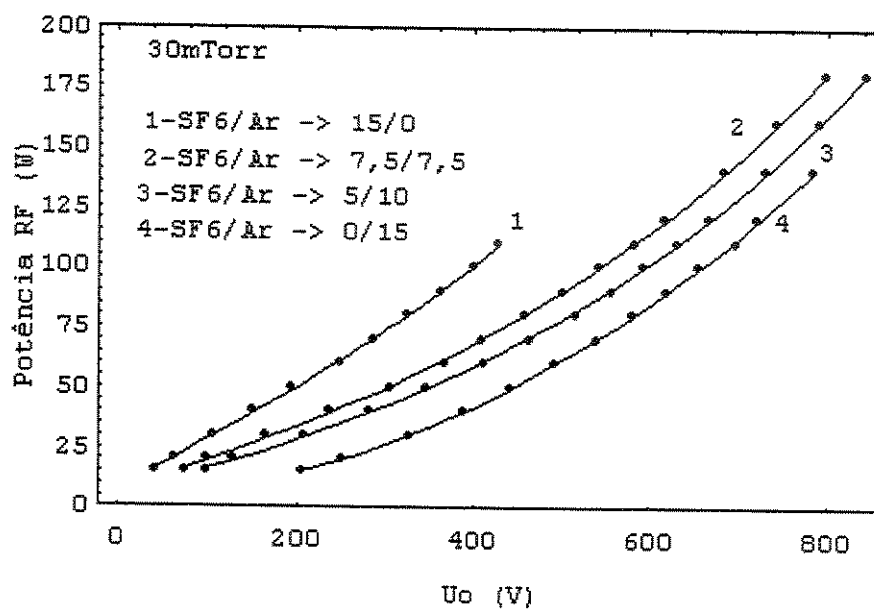


Figura 4.4. P_{Total} vs. U_o em plasma RIE, variando a proporção de fluxo de SF₆ na mistura SF₆/Ar, fluxo total de gás 15 sccm, 30 mTorr.

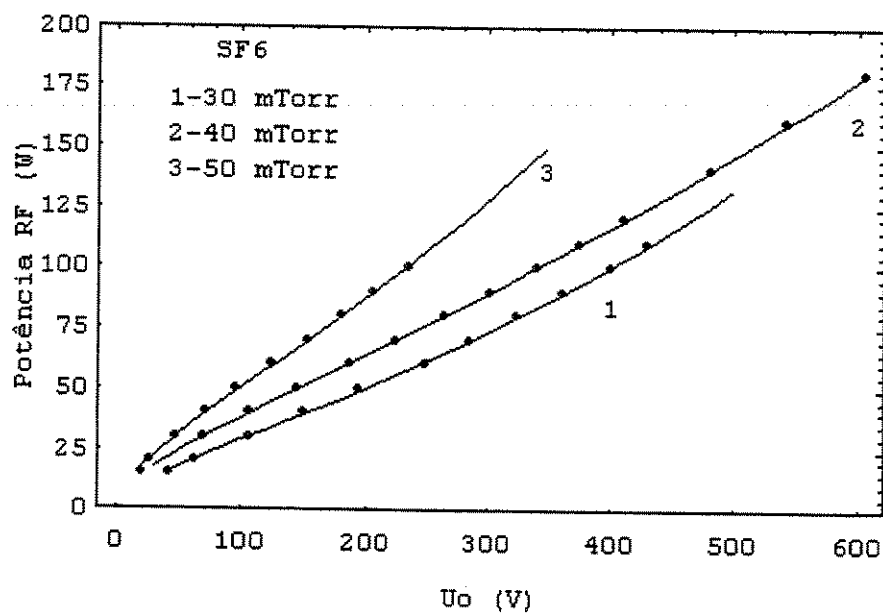


Figura 4.5. P_{Total} vs. U_o , para plasma RIE de SF₆ em função da pressão, fluxo total de gás 15 sccm.

Os valores das constantes B , C e D extraídos do ajuste teórico e o valor de β mostram-se na Tabela 4.1, em que a análise indica que este valor é significativamente menor para gases mais simples. Assim também este valor aumenta conforme incrementa-se a pressão e a proporção de fluxo de SF_6 na mistura SF_6/Ar . Quando a pressão aumenta, acontece uma diminuição do caminho livre médio para elétrons no plasma. Com isto, as perdas (β) aumentam. No caso particular dos gases $SiCl_4$ e SF_6 , os valores de β são maiores provavelmente devido à forte eletronegatividade destes gases. Isto significa que estas moléculas, em processos de *attachment* (por exemplo, $SF_6 + e^- \rightarrow SF_6^-$) e especialmente de *attachment* dissociativo (por exemplo, $SF_6 + e^- \rightarrow SF_5^- + F$) podem anexar elétrons com energias relativamente altas (até ~4-7 eV) formando íons negativos, enquanto no processo inverso de *detachment* aparecem elétrons secundários com energias menores [16]. Desse modo, um processo completo (*attachment - detachment*) resulta efetivamente em uma perda de energia de elétrons no corpo do plasma.

Tabela 4.1. Valor de β para diferentes gases Ar, O_2 , CF_4 , $SiCl_4$, SF_6 e a mistura SF_6/Ar .

	B	C	D	β (eV)
Gás				
Ar	0,00192529	0,157625	0,0194988	70
O_2	0,00138418	0,297498	0,0234355	240
CF_4	0,00108214	0,344621	0,023472	320
$SiCl_4$	0,000905218	0,795112	0,0236818	860
SF_6	0,000655435	1,55266	0,0264319	2400
SF_6/Ar (sccm)				
0/15	0,00192529	0,157625	0,0194988	70
5/10	0,000752003	0,828723	0,0243619	1100
7,5/7,5	0,00699054	1,03668	0,0242794	1500
15/0	0,000655435	1,55266	0,0264319	2400
Pressão (mTorr)				
30	0,000655435	1,55266	0,0264319	2400
40	0,000830579	2,21152	0,0200815	2700
50	0,000482045	2,73365	0,0284522	5600

Nas Figuras 4.6 a 4.10 são apresentados os resultados da distribuição da potência RF, determinada a partir das equações (4.4) e (4.5), em plasmas de Ar, O₂, CF₄, SiCl₄ e SF₆ respectivamente. Podemos observar que :

- para gases simples caracterizados por valores baixos de β (Ar, O₂ e CF₄), a maior parte de potência RF é depositada na bainha, a razão $P_{\text{bainha}}/P_{\text{Total}}$ cresce levemente com o aumento da potência RF com tendência à saturação com potências altas, enquanto a razão $P_{\text{plasma}}/P_{\text{Total}}$ decresce consideravelmente com a potência.
- Para gases multiatômicos caracterizados por valores altos de β (SiCl₄ e especialmente SF₆), a maior parte de potência RF é depositada no plasma, a razão $P_{\text{plasma}}/P_{\text{Total}}$ decresce levemente com o aumento da potência RF, enquanto que a razão $P_{\text{bainha}}/P_{\text{Total}}$ tende a crescer rapidamente com o aumento da potência RF.

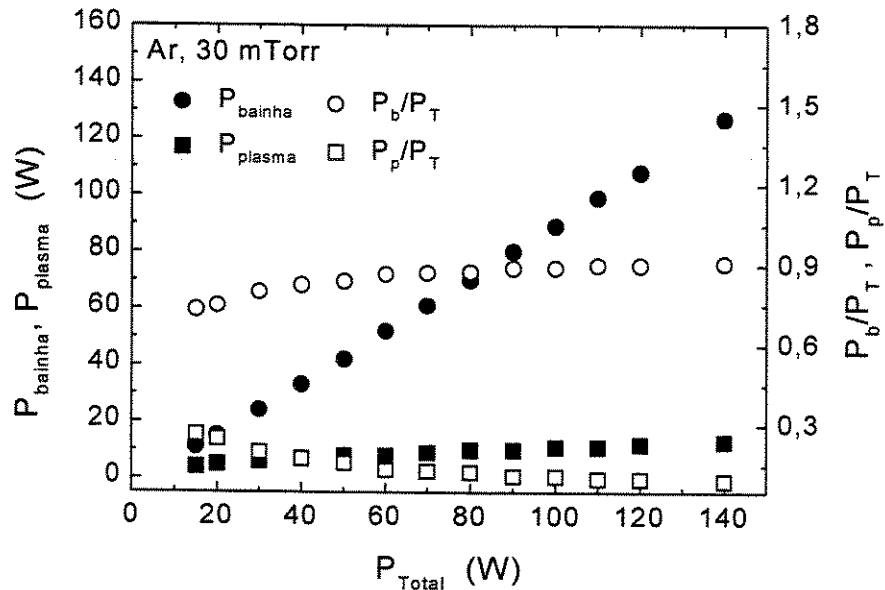


Figura 4.6. P_{bainha} e P_{plasma} vs. P_{Total} para plasma RIE de Ar a 30 mTorr.

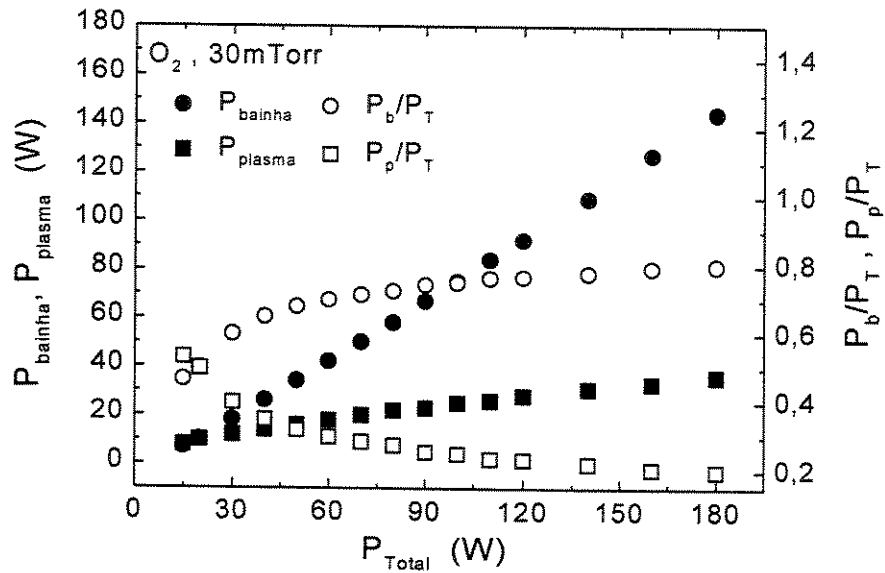


Figura 4.7. P_{bainha} e P_{plasma} vs. P_{Total} para plasma RIE de O_2 a 30 mTorr.

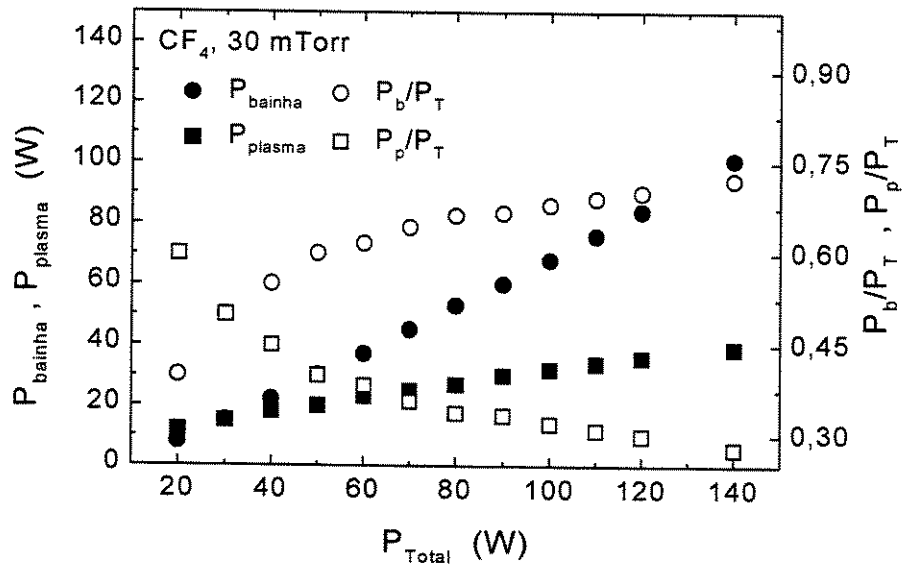


Figura 4.8. P_{bainha} e P_{plasma} vs. P_{Total} para plasma RIE de CF_4 a 30 mTorr.

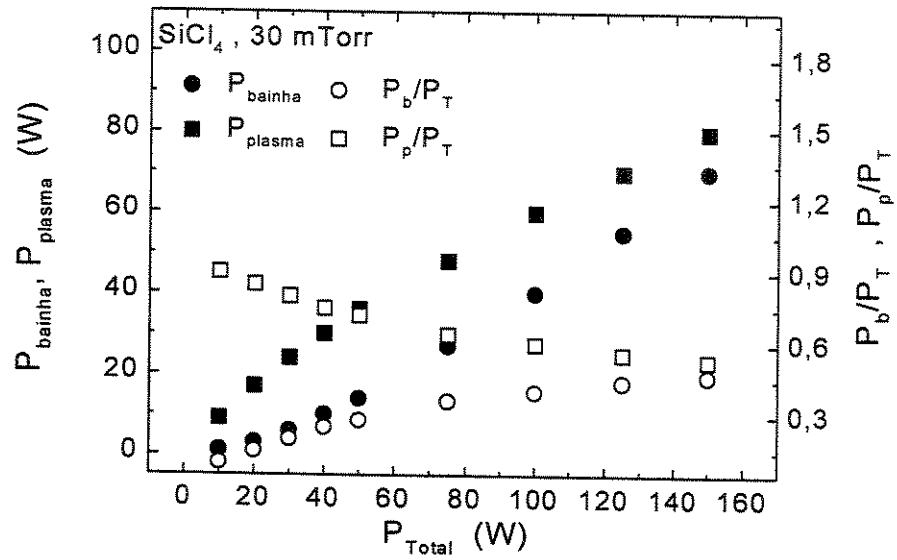


Figura 4.9. P_{bainha} e P_{plasma} vs. P_{Total} para plasma RIE de SiCl₄ a 30 mTorr.

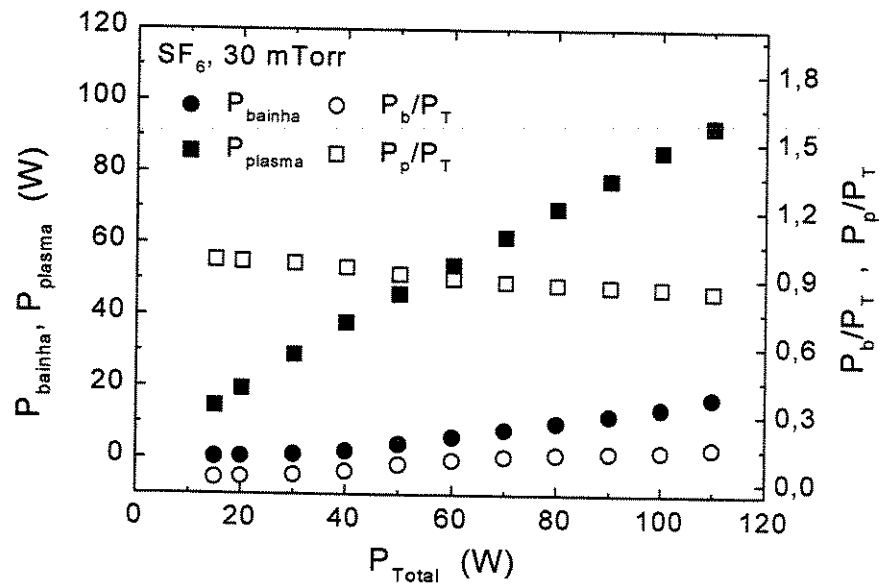


Figura 4.10. P_{bainha} e P_{plasma} vs. P_{Total} para plasma RIE de SF₆ a 30 mTorr.

Com base nas equações (4.6) e (4.7), pode-se determinar a densidade de fluxo de íons (Figura 4.11) e a densidade de corrente (Figura 4.12) para os plasmas de Ar, O₂, CF₄, SiCl₄ e SF₆. Observa-se que estes valores são maiores para os gases mais simples, onde a maior parte da potência é depositada na bainha.

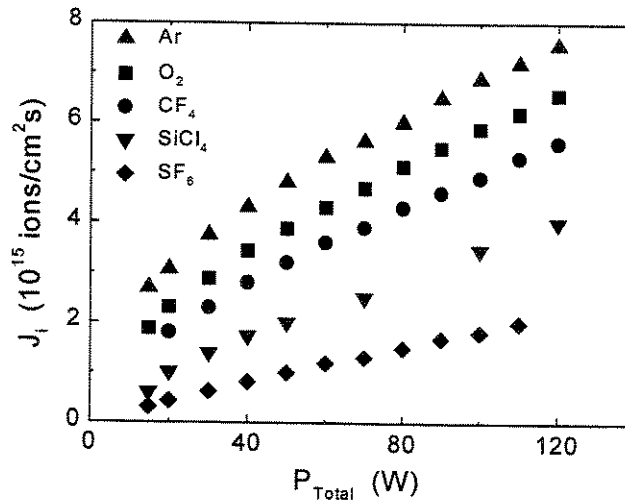


Figura 4.11. Densidade de fluxo de íons vs. P_{Total} para plasmas RIE de Ar, O₂, SiCl₄ e SF₆ a 30 mTorr.

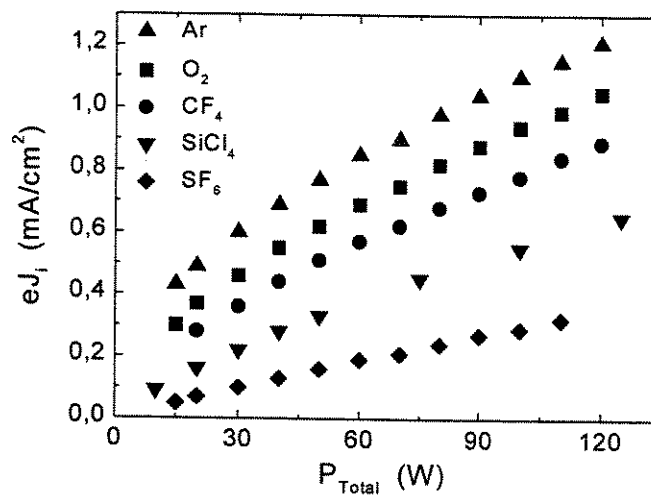


Figura 4.12. Densidade de corrente de íons vs. P_{Total} para plasmas RIE de Ar, O₂, SiCl₄ e SF₆ a 30 mTorr.

A principal vantagem deste modelo é o uso como método de diagnóstico relativamente simples e não-invasivo para obter parâmetros importantes do plasma que são difíceis de medir diretamente. Este modelo permite também contribuir de forma qualitativa com a estratégia a ser utilizada na variação das condições de processamento de corrosão.

Este modelo permite avaliar a proporção de potência RF depositada nas duas regiões principais da descarga: no corpo do plasma e na bainha. Esta distribuição de potência depende diretamente das perdas de energia dos elétrons no corpo do plasma. A partir desta distribuição obtém-se dois parâmetros que permitem avaliar parâmetros importantes da bainha em descargas RF e da interação plasma-superfície: o fluxo de íons bombardeando a superfície e a densidade de corrente na bainha. Foi possível entender melhor o balanço energético dos plasmas em diferentes gases habitualmente usados para a corrosão, como Ar, O₂, CF₄, SiCl₄ e SF₆ e o efeito da pressão.

Em particular, considerando a mistura SF₆/Ar, freqüentemente usada na corrosão de silício, pode-se esperar uma rápida diminuição na taxa de corrosão com altos conteúdos de Ar na mistura devido (além da simples diminuição da fração de SF₆) à diminuição da fração $P_{\text{plasma}}/P_{\text{Total}}$ e à correspondente queda na produção de radicais de flúor, e possivelmente também uma ligeira melhora na anisotropia do perfil. Porém, a corrosão continua sendo predominantemente química. Já com altos conteúdos de SF₆ a contribuição iônica é fraca, ocasionando com isto uma corrosão espontânea com perfil basicamente isotrópico da corrosão e um incremento da taxa.

Pode-se prever então, que no caso do silício, adicionando o gás argônio a gases fluorados, é possível controlar a taxa de corrosão e melhorar a anisotropia do perfil.

4.2. Modelo da taxa de corrosão

Um processo de corrosão RIE é caracterizado por uma combinação de mecanismos químicos e físicos. A contribuição relativa de componentes químicos/físicos do processo determina a taxa de corrosão do material, assim como a anisotropia do perfil. Usando este modelo, comparamos os resultados da corrosão com as predições do modelo de balanço energético do plasma descrito na seção anterior. Para simplificar comparações, é instrutivo selecionar condições do processo quando a taxa de corrosão é determinada basicamente por processos físicos ou químicos, ou em outras palavras, proporcional à P_{bainha} ou P_{plasma} .

Quando a taxa de corrosão é proporcional à potência depositada na bainha, estamos no regime dominado pelo bombardeio de íons, quando os íons gerados no plasma são atraídos com uma alta energia através da bainha. Podemos esperar nesse caso uma relação quase linear entre P_{bainha} e a taxa de corrosão, em uma determinada faixa de parâmetros do processo. Caso contrário, quando a taxa de corrosão é proporcional a potência depositada no plasma, estamos no regime dominado pelo fluxo de radicais. Pode-se esperar então uma relação linear entre P_{plasma} e a taxa de corrosão, produzindo um mecanismo de corrosão químico (espontâneo).

Para determinar esta relação no caso de corrosão iônica reativa, pode-se usar o modelo desenvolvido em [34], no qual é considerado um efeito sinérgico na interação íons- radicais :

$$T = J_i Y(E_i, \theta) \theta / \rho \quad (\text{cm/s}) \quad (4.8)$$

onde T é a taxa de corrosão do material, J_i a densidade de fluxo de íons ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), $Y(E_i, \theta)$ o rendimento efetivo de *sputtering* (número de átomos removidos de material por íon incidente), ρ a densidade do material e θ a cobertura da superfície por radicais reativos definida por

$$\theta = (1 + \eta J_i / s J_r)^{-1} \quad (4.9)$$

onde η é o número de radicais reativos removidos da superfície por íon incidente, s é o coeficiente de adesão dos radicais na superfície e J_r o fluxo de radicais ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

No caso, quando a superfície do material tem um excesso de fluxo dos radicais de flúor (no caso de plasmas fluorados), a superfície pode ficar saturada com radicais. O bombardeio de íons será essencial para a corrosão acontecer. A condição superficial é

$$\eta J_i \ll s J_r \quad \Rightarrow \quad \theta \approx 1 \quad (4.10)$$

o rendimento efetivo de *sputtering* Y dependerá unicamente da energia dos íons e pode ser aproximado pela seguinte expressão

$$Y(E_i) \propto E_i \quad (4.11)$$

Então a taxa de corrosão do material será proporcional à potência depositada na bainha

$$T \propto J_i E_i \propto P_{\text{bainha}} \quad (4.12)$$

Este caso poder ser aplicado a SiO_2 , cujo mecanismo de corrosão é predominantemente físico quando são usados gases fluorados [18,27].

Na corrosão de silício, sabe-se que em plasmas de SF_6 a corrosão é predominantemente química [18,27], onde o efeito de íons é desprezível na maioria das situações práticas, e temos uma relação direta entre o fluxo de radicais e a taxa de corrosão

$$T = J_r s / c_p \quad (\text{cm/s}) \quad (4.13)$$

onde c é o número de átomos de flúor por átomo de silício removido.

Como a corrosão é determinada pelo fluxo de radicais produzidos no corpo do plasma ($J_F \propto P_{\text{plasma}}$), pode-se afirmar que a taxa de corrosão deve ser proporcional à potência depositada no plasma :

$$T \propto P_{\text{plasma}} \quad (4.14)$$

Nota que esta expressão deve ser válida também para a corrosão de polímeros, onde se sabe que estes materiais são removidos por radicais de oxigênio em plasma de O_2 .

Nas Figuras 4.13 a 4.15, apresentamos os resultados da taxa de corrosão em função da potência RF para três casos diferentes: silício corroído por SF_6/Ar , óxido de silício corroído por CF_4/H_2 e polímero corroído por O_2 . Estes resultados são comparados com as predições do modelo de balanço e podemos observar uma boa correlação. Desse modo, pode-se afirmar que os resultados experimentais são consistentes com o modelo apresentado. No caso de Si corroído em plasma de SF_6/Ar (15/30sccm, 50mTorr), o processo de corrosão é predominantemente químico. Para polímero corroído em plasma de O_2 (15sccm, 40mTorr), como era de se esperar, a corrosão é também limitada por fluxo de radicais (químico). Para SiO_2 corroído em plasma de CF_4/H_2 (10/5sccm, 50mTorr), o processo de corrosão é predominantemente pelo bombardeio de íons.

Com este modelo, é possível conseguir um melhor entendimento dos mecanismos de corrosão de materiais. Uma análise mais completa pode ser feita incorporando ainda o modelo da distribuição da potência RF no plasma [35].

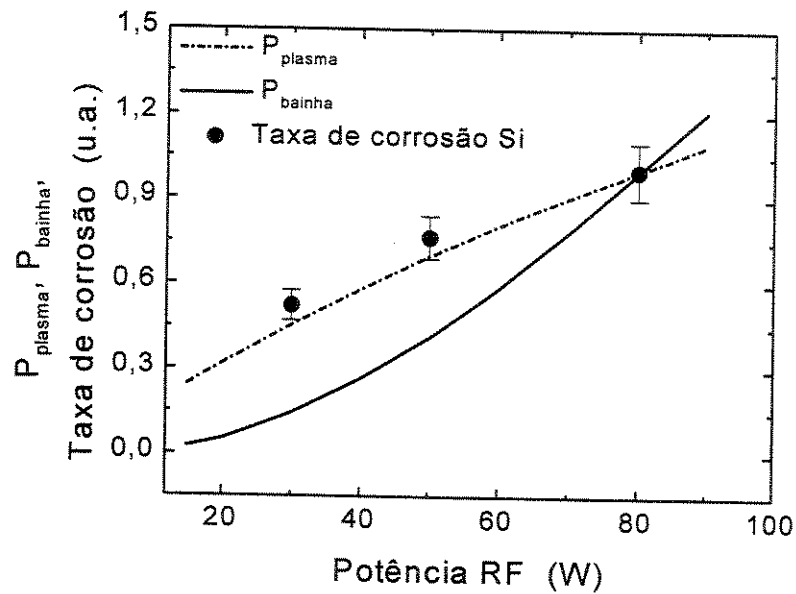


Figura 4.13. Taxa de corrosão, P_{plasma} e P_{bainha} , em função da potência RF para Si em plasma de SF_6/Ar . Condições do processo : 15/30 sccm, 50 mTorr. Todos os valores foram normalizados no valor máximo de 80 W.

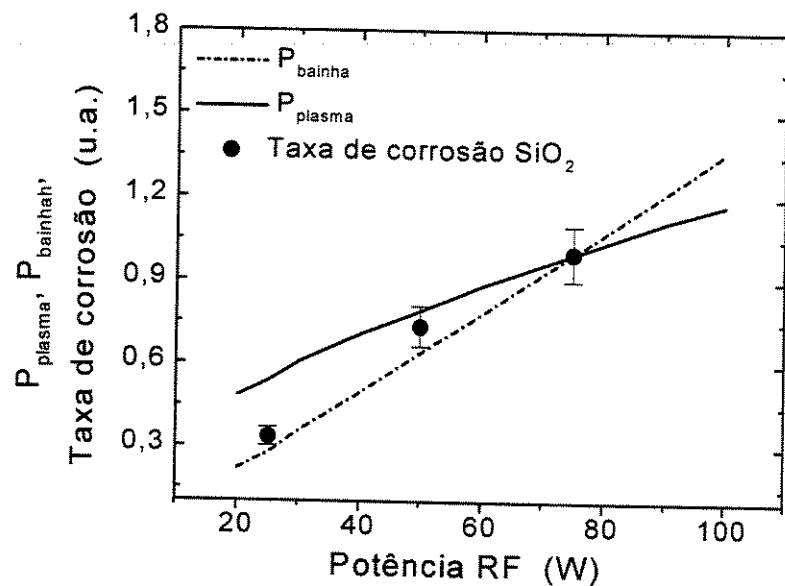


Figura 4.14. Taxa de corrosão, P_{plasma} e P_{bainha} , em função da potência RF para SiO_2 em plasma de CF_4/H_2 . Condições do processo : 10/5 sccm, 50 mTorr. Todos os valores foram normalizados no valor máximo de 75 W.

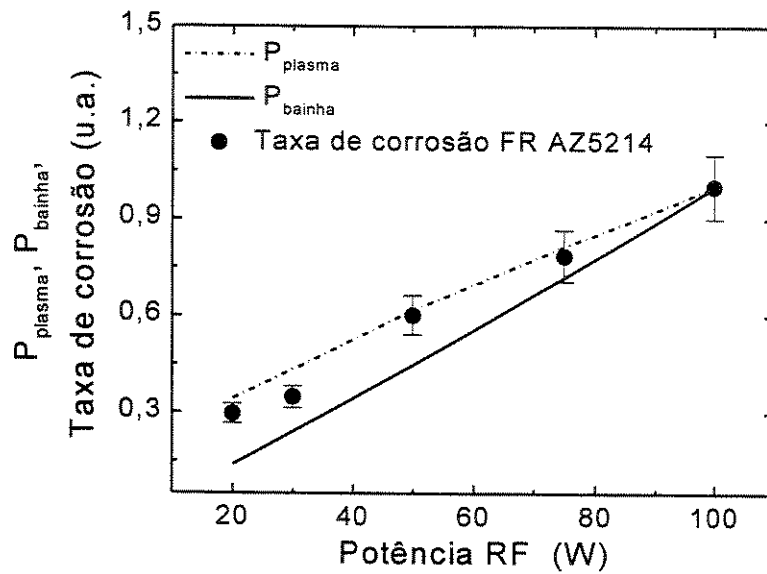


Figura 4.15. Taxa de corrosão, P_{plasma} e P_{bainha} , em função da potência RF para polímero (fotorresiste AZ5214) em plasma de O_2 . Condições do processo : 15 sccm, 40 mTorr. Todos os valores foram normalizados no valor máximo de 100 W. Obs.: Amostras foram fixas no eletrodo aterrado minimizando o efeito de bombardeio iônico.

4.3. Actinometria.

4.3.1. Corrosão de silício em plasma de SF_6/Ar .

Plasmas contendo SF_6 são usados frequentemente na corrosão de silício e outros materiais em microeletrônica, porém, até agora nem todos os mecanismos de formação do plasma e da corrosão são bem-estabelecidos. Este tipo de plasmas produzem corrosão de silício espontânea (química), devido à alta produção de átomos de flúor que, reagindo com a superfície, facilmente formam produtos voláteis (SiF_4). Dessa maneira, o plasma proporciona a corrosão isotrópica.

Para caracterização do plasma, foi utilizada a técnica de actinometria [38]. Esta técnica de diagnóstico do plasma, através dos espectros de emissão óptica, permite avaliar a densidade de átomos de flúor no plasma. São analisadas as intensidades das linhas de emissão do flúor (I_F) e do argônio (I_{Ar}).

A emissão óptica pode ser produzida em um plasma como resultado do impacto de elétron, excitação ou dissociação que cria uma espécie excitada, seguida por uma liberação de energia. A radiação mais intensa emitida do plasma origina-se na transição do primeiro estado excitado ao estado base da partícula. Como cada partícula tem níveis de energia definidos, cada uma emite em uma linha espectral característica com frequência e comprimento de onda determinados.

Na Figura 4.16 é apresentado o espectro de emissão do plasma RIE de Ar na faixa espectral 700 a 780 nm. No espectro são visualizadas várias linhas de emissão do Ar e algumas destas linhas têm uma forte contribuição dos níveis metaestáveis (ver Figura 4.17), isto significa que a espécie pode alcançar um nível eletronicamente energético que não permite uma transição espontânea ao estado base. Como resultado, tais espécies têm altos tempos de vida e continuam participando nas reações. Para determinar a linha correta para actinometria, é preciso escolher uma linha com pouco efeito de excitação a partir dos níveis metaestáveis. Um estudo recente [41] mostrou que a linha de emissão em 750,4nm não tem contribuição destes níveis.

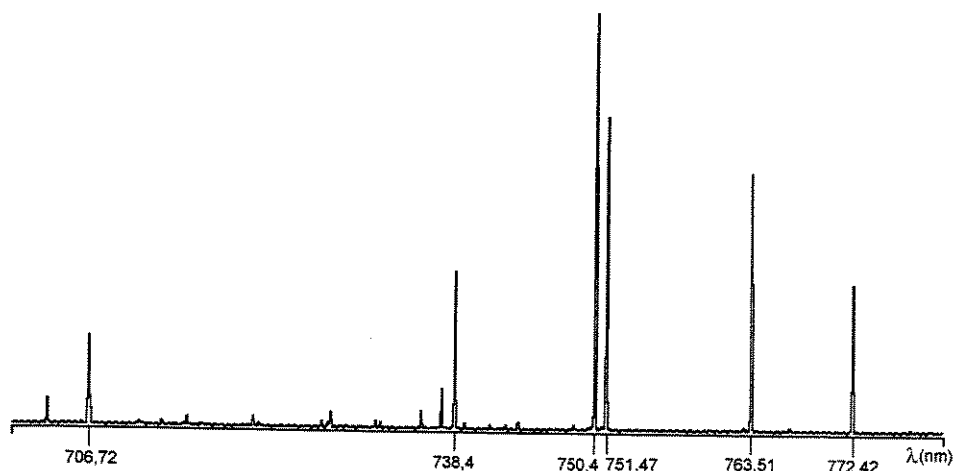


Figura 4.16. Espectro de emissão de Ar. Condições do processo : 30sccm de Ar, 50mTorr, 20W.

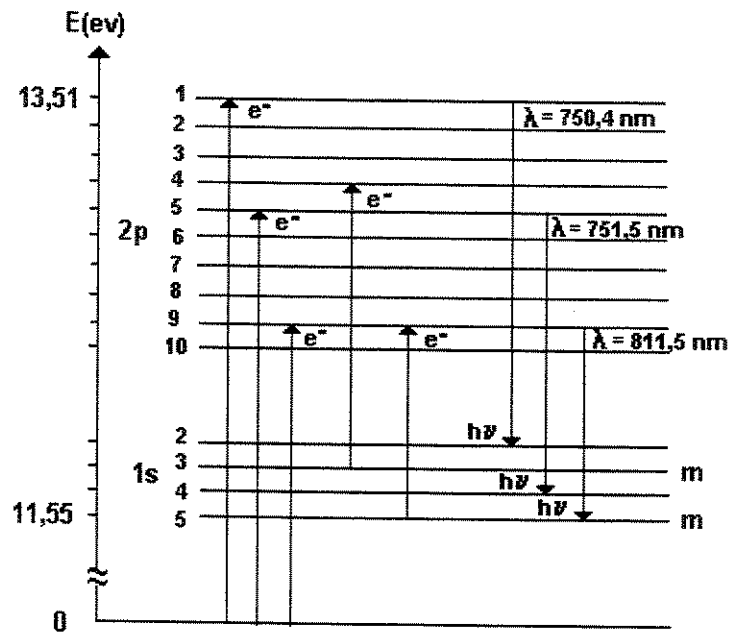


Figura 4.17. Fragmento de esquema do níveis energéticos envolvidos na formação de emissão de Ar na faixa ~700 a 810 nm (*m* significa nível metaestável) e alguns canais de excitação eletrônica (e^-) e emissão óptica ($h\nu$) [42].

Nas Figuras 4.18 apresentam-se os espectros de emissão de plasmas RIE de SF_6/Ar . Com SF_6 , observamos a presença da linha de emissão do F em 703,7nm, esta linha é comumente usada para actinometria de flúor [38]. Aumentando o fluxo de SF_6 na mistura, incrementa-se a produção de F. Pode-se visualizar este incremento de F com o aumento de intensidade da linha no espectro. Este aumento de F acontece também com o incremento da potência.

Com os valores de I_F e I_{Ar} pode-se determinar a densidade de átomos de flúor como mostrado na terceira coluna dos resultados obtidos da Tabela 4.2 com base na seguinte expressão bem conhecida e comumente usada para actinometria [38]:

$$n_F = kn_{Ar} \frac{I_F}{I_{Ar}} \quad (cm^{-3}) \quad (4.15)$$

onde n_{Ar} é a densidade de átomos de argônio (diferente para cada mistura), e k é uma constante de actinometria. Esta constante relacionada com a razão das seções de choque da excitação eletrônica do argônio e do flúor, tem diferentes valores em experimentos reportados na literatura [38-40]. Tem-se considerado $k \approx 1$ obtendo os resultados mostrados na quarta coluna da Tabela 4.2.

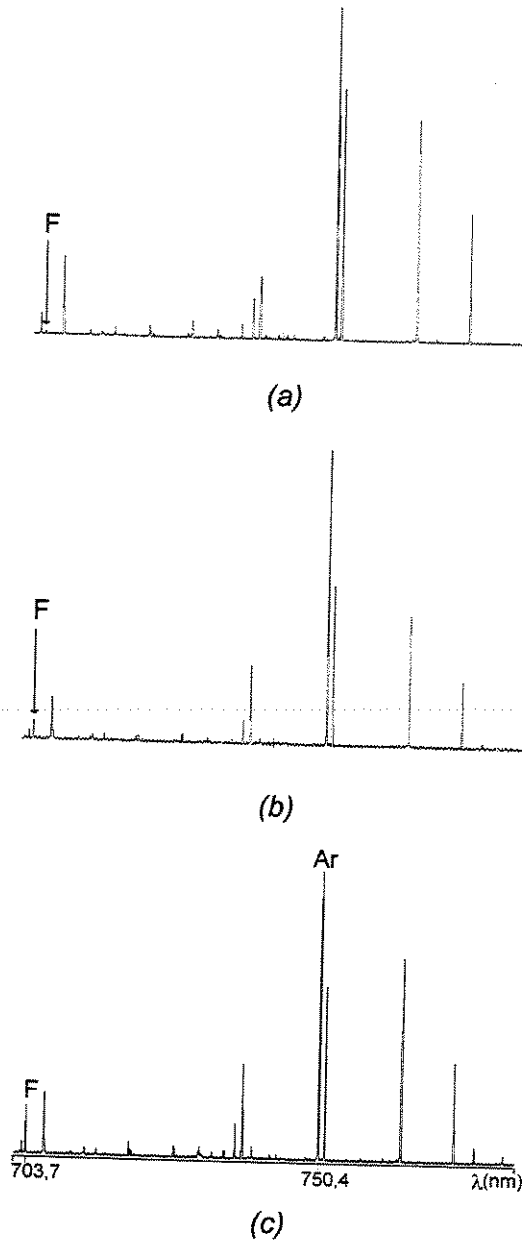


Figura 4.18. Espectro de emissão de plasma RIE de SF_6/Ar . Condições do processo :
 (a) $5SF_6/25Ar$, 50mTorr, 20W; (b) $25SF_6/5Ar$, 50mTorr, 20W;
 (c) $25SF_6/5Ar$, 50mTorr, 50W.

Tabela 4.2. Resultados da corrosão de Si-mono e Si-poli em plasma SF₆/Ar.

Condições do processo					Resultados obtidos					
Processo	Fluxo SF ₆ /Ar (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	Taxa de corrosão (nm/min)		n _{Ar} (cm ⁻³)	Densidade de átomos de F (n _F)		
					Si-mono	Si-poli		$k n_{Ar} \frac{I_F}{I_{Ar}}$ $k \approx 1$ (cm ⁻³)	$\frac{c4T\rho_{Si}}{v_F}$ $c = 3$ (cm ⁻³)	$\frac{c4T\rho_{Si}}{v_F}$ $c = 4$ (cm ⁻³)
A1	5/40	20	50	150	53	63	1,46x10 ¹⁵	10 ¹²	9,1x10 ¹¹	1,2x10 ¹²
A2	7,5/37,5	20	50	128	59	66	1,37 x10 ¹⁵	1,1x10 ¹²	1,0x10 ¹²	1,3x10 ¹²
A3	10/35	20	50	100	65	78	1,27 x10 ¹⁵	1,3x10 ¹²	1,1x10 ¹²	1,4x10 ¹²
A4	15/30	20	50	61	76	100	1,1 x10 ¹⁵	1,5x10 ¹²	1,3x10 ¹²	1,7x10 ¹²
A5	20/25	20	50	50	82	120	0,91 x10 ¹⁵	1,8x10 ¹²	1,4x10 ¹²	2,3x10 ¹²
A6	30/15	20	50	37	105	130	0,54 x10 ¹⁵	2,1x10 ¹²	1,8x10 ¹²	2,4x10 ¹²
A7	40/5	20	50	24	120	135	0,18 x10 ¹⁵	2,7x10 ¹²	2,1x10 ¹²	2,8x10 ¹²
B1	5/40	15	50	106	42	46	1,46x10 ¹⁵	8,7x10 ¹¹	7,2x10 ¹¹	9,6x10 ¹¹
B2	15/30	26	50	106	90	98	1,1 x10 ¹⁵	1,5x10 ¹²	1,5x10 ¹²	2,0x10 ¹²
B3	20/25	29	50	106	118	135	0,91 x10 ¹⁵	1,8x10 ¹²	1,9x10 ¹²	2,5x10 ¹²
B4	30/15	41	50	106	178	200	0,54 x10 ¹⁵	2,5x10 ¹²	2,6x10 ¹²	3,5x10 ¹²
B5	40/5	54	50	106	198	213	0,18 x10 ¹⁵	3,7x10 ¹²	3,4x10 ¹²	4,5x10 ¹²
C1	5/40	33	190	105	115	132	5,5x10 ¹⁵	2,5x10 ¹²	1,4x10 ¹²	1,9x10 ¹²
C2	10/35	53	190	105	202	225	4,8x10 ¹⁵	3,7x10 ¹²	2,9x10 ¹²	3,9x10 ¹²
C3	20/25	80	190	100	383	440	3,4x10 ¹⁵	5,7x10 ¹²	6,8x10 ¹²	9,1x10 ¹²

Embora existam diferenças entre as características de excitação entre a espécie reativa (F) e o gás actinometro (Ar), a análise detalhada mostrou que o erro introduzido é relativamente baixo. Em geral, um erro muito maior pode ser introduzido se o limiar da excitação do actinometro é significativamente diferente do limiar das espécies ativas. A técnica de actinometria poder ser usada unicamente para emissões de espécies que têm níveis de excitação próximos do actinometro. Essa condição satisfaz-se para F e Ar. O estado excitado de Ar para emissão da linha 750,4 nm tem energia de 13,5 eV comparado com 14,5 eV no caso de F (linha 703,7 nm), e a eficiência de excitação é aproximadamente igual para os dois átomos. Por este motivo, é válido considerar $k \approx 1$.

A densidade de átomos de Ar é determinada a partir da lei universal dos gases:

$$p_{Ar} = n_{Ar} kT \quad (4.16)$$

com k a constante de Boltzman ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}$), T a temperatura em $^\circ\text{K}$ (foi considerada uma temperatura de 300°K) e p_{Ar} a pressão do gás Ar na mistura, determinada por :

$$p_{Ar} = \frac{\varphi_{Ar}}{\varphi_{Tot}} p_{Tot} \quad (4.17)$$

φ_{Ar} e φ_{Tot} são os fluxos de Ar e total, respectivamente, e p_{Tot} a pressão total da mistura. Os valores de n_{Ar} são apresentados na terceira coluna de resultados da Tabela 4.2.

Outra forma de determinar a produção de átomos de flúor no plasma é usar a equação de balanço de átomos de flúor na superfície :

$$\frac{n_F \bar{v}_F}{4} s = cT \rho_{Si} \quad (4.18)$$

onde $\frac{n_F \bar{v}_F}{4}$ s é o fluxo de átomos de flúor por unidade de área chegando à superfície, ρ_{Si} a densidade de átomos de silício e T a taxa de corrosão, considerando que todo átomo de flúor chegando à superfície é absorvido, o coeficiente de adesão s será igual a 1. A expressão na parte direita representa o fluxo de flúor saindo da superfície em forma de produtos voláteis de corrosão e c o número de átomos de flúor para um átomo de silício removido, daí:

$$n_F = \frac{c4T\rho_{Si}}{\bar{v}_F} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (4.19)$$

Nesta expressão foram considerados dois valores diferentes para c , já que a corrosão de silício é predominantemente química e os principais produtos de corrosão são SiF_x com $x= 2, 3$ ou 4 , sendo o último o mais abundante. Podemos anotar que com bombardeio de íons, os produtos removidos da superfície podem ser não totalmente saturados. Importante ressaltar que, em princípio, uma parte de átomos de flúor pode ser removida da superfície como resultado do bombardeio iônico, isto é, não somente na forma de produtos voláteis SiF_x , por isso $c \neq x$.

A velocidade média do átomo de flúor (\bar{v}_F) é determinada a partir da função de distribuição de Maxwell-Boltzman, e dada pela seguinte expressão [23]:

$$\bar{v}_F = \left(\frac{8kT}{\pi m_F} \right)^{1/2} \quad (\text{cm/s}) \quad (4.20)$$

com m_F a massa do átomo de flúor igual a $3,154 \times 10^{-26}$ Kg, k a constante de Boltzmann e T a temperatura do átomo de flúor em °K (300°K). Determinando $\bar{v}_F = 5,78 \times 10^4$ cm/s.

Os resultados de cálculos de n_F para estes dois casos são mostrados na quinta e sexta colunas dos resultados obtidos respectivamente da Tabela 4.2, mas deve-se deixar claro que estes resultados são válidos unicamente para silício

monocristalino, já que não podemos afirmar que o valor da densidade de átomos de silício (ρ_{Si}) para silício policristalino seja também $5,0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Comparando estes resultados com os obtidos por actinometria podemos observar uma boa aproximação.

Na Tabela 4.2, apresentam-se os diversos processos feitos que foram divididos em várias séries. Na série A, variou-se o fluxo de SF_6 na mistura SF_6/Ar e mantemos constante a potência RF e a pressão. Pode-se observar: (i) uma diminuição na tensão de DC (autopolarização) quando aumentamos o fluxo de SF_6 (esta tendência já foi observada no modelo de balanço de energia) e (ii) a taxa de corrosão aumenta tanto para Si-mono como para Si-poli conforme aumentamos a densidade de átomos de flúor (contribuição iônica baixa) como mostrado na Figura 4.19 e (iii) a taxa de corrosão do Si-poli geralmente é maior (10-20%) que a taxa de Si-mono.

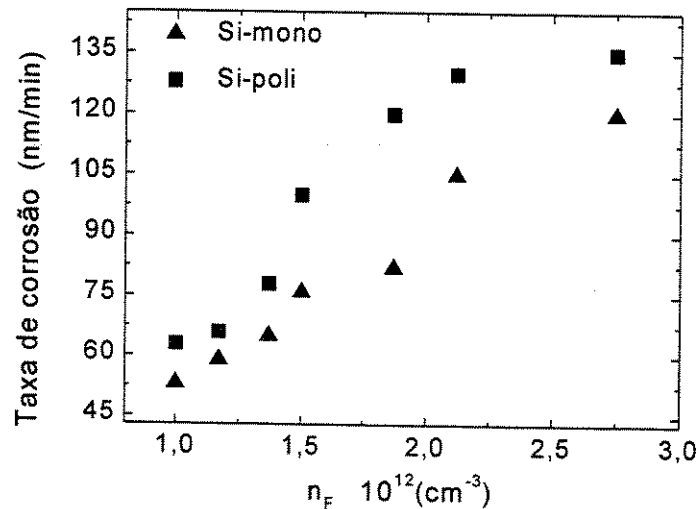


Figura 4.19. Taxa de corrosão vs. densidade de átomos de flúor (variando fluxo de SF_6) para Si-mono (▲) e Si-poli (■). Grupo A: 20 W, 50 mTorr, tensão DC variada (150→24V). Valores n_F são definidos por actinometria, fórmula (4.15).

Na série B, foram variados tanto o fluxo de SF₆ como a potência RF e foram mantidos constantes a pressão e a tensão DC. Como esperado, a taxa de corrosão aumenta conforme se aumenta a potência RF e o fluxo de SF₆ na mistura. Observamos que a taxa de corrosão do Si-poli também é maior que a taxa de corrosão do Si-mono, como mostrado na Figura 4.20.

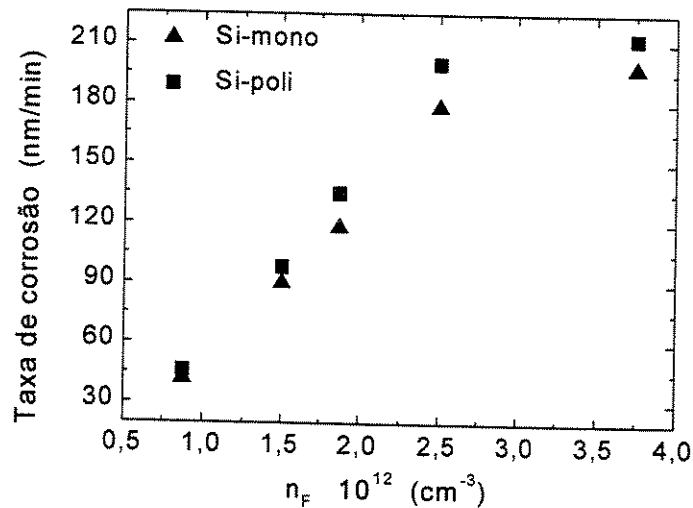


Figura 4.20. Taxa de corrosão vs. densidade de átomos de flúor (variando fluxo de SF₆) para Si-mono (▲) e Si-poli (■). Grupo B: potência variada (15→54 W), 50 mTorr, 106 V. valores n_F são definidos usando actinometria, formula (4.15).

No série C, variam-se o fluxo de SF₆ e a potência RF, mantendo constante a pressão e a tensão DC. Aqui a taxa de corrosão aumentou devido ao incremento da potência, da pressão e do fluxo de SF₆, como mostrado na Figura 4.21.

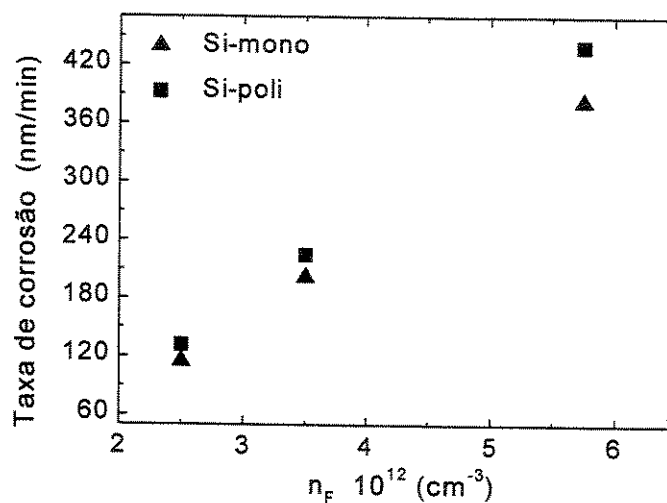


Figura 4.21. Taxa de corrosão vs. densidade de átomos de flúor (variando proporção de SF_6) para Si-mono (▲) e Si-poli (■). Grupo C: potência variada (33→80 W), 190 mTorr, 106 V. Valores n_F são definidos usando actinometria, formula (4.15).

Em resumo, o aumento no fluxo de SF_6 significa um aumento na produção de átomos de flúor o que leva a um aumento na taxa de corrosão. Aumentando também a potência, aumenta-se ainda mais a taxa de corrosão. Quanto à pressão, para as pressões menores (50 mTorr), há um maior contribuição de mecanismo de corrosão físico. Mesmo assim, a corrosão continua sendo predominantemente química. Para pressões maiores (190 mTorr), a corrosão iônica é desprezível (com pressão alta, o bombardeio é muito menor) e o fluxo de radicais de flúor é maior (de acordo com os resultados obtidos por actinometria). Por isso, a taxa de corrosão aumenta consideravelmente com pressão produzindo também um perfil isotrópico. Nas Figuras 4.19 a 4.21, observa-se uma dependência quase linear da taxa de corrosão com a densidade de átomos de flúor. Isto também confirma o caráter predominantemente químico da corrosão de silício em plasmas de SF_6 .

Capítulo 5

Resultados e discussão

Neste capítulo, estão dispostos os resultados dos processos desenvolvidos para a corrosão por plasma dos diferentes materiais usados na fabricação de dispositivos CMOS e Microssistemas, destacando os mecanismos de corrosão de cada material para as diferentes condições do processo.

5.1. Tecnologia CMOS

5.1.1. Corrosão de SiN_x por plasma RIE

Na fabricação de dispositivos em microeletrônica, o nitreto de silício (SiN_x) é muito usado como dielétrico, máscara durante a oxidação local de silício ou como camada passivadora para proteção do circuito integrado. Na tecnologia CMOS, atualmente empregada no CCS; uma camada de SiN_x de 120 nm de espessura que posteriormente será usada como máscara contra implantação de íons é depositada sobre uma camada fina de óxido de silício (SiO_2) de 40 nm (Figura 5.1a) usando silício monocristalino de $\sim 300 \mu\text{m}$ como substrato. Um possível *overetch* durante a remoção do nitreto em um processo com baixa seletividade para óxido pode resultar em danos na camada fina de óxido ou inclusive na sua própria remoção (Figura 5.1b). Deste modo, em plasmas RIE, as espécies reativas podem alcançar ao substrato de silício através das imperfeições no óxido e afetar a estrutura do dispositivo. Por esta razão, o objetivo principal é desenvolver um processo de corrosão do SiN_x seletivo para SiO_2 e Si.

Neste caso, foram definidas as seletividades dos diferentes materiais como:

$$SiN_x/SiO_2 = S_{1,2} = T_1 / T_2$$

$$SiN_x/Si = S_{1,3} = T_1 / T_3$$

onde T_1 é a taxa de corrosão vertical do SiN_x , T_2 é a taxa de corrosão vertical do SiO_2 e T_3 é a taxa de corrosão vertical do Si.

Para promover processos seletivos ($S_{1,2}$ e $S_{1,3} > 1$) usaram-se duas abordagens: utilizar gases que promovam a formação de filme de polímero (ou outra camada superficial que iniba a corrosão) para melhorar a seletividade, principalmente para silício, e ainda uma baixa tensão de autopolarização para melhorar a seletividade para óxido.

Para a corrosão por plasma de SiN_x , geralmente são usados gases que contêm flúor [43-48] e, na maioria dos casos, em misturas com outros gases. Para desenvolver um processo seletivo, usaram-se diversas misturas de gases a base de SF_6 , CF_4 , CH_4 , O_2 , H_2 e N_2 .

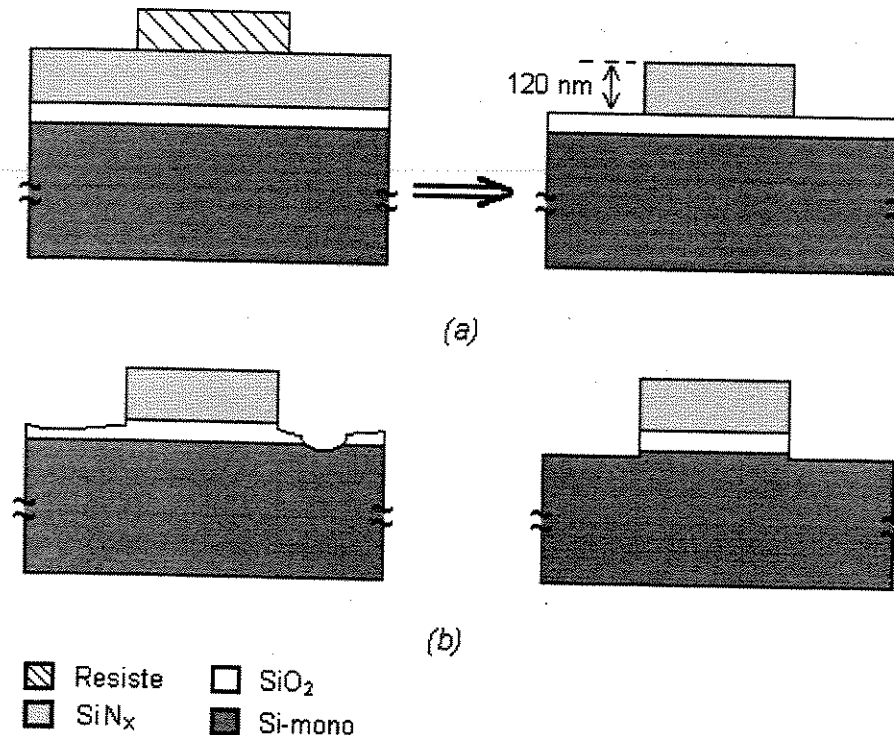


Figura 5.1. (a) SiN_x usado na fabricação de dispositivos CMOS e corrosão seletiva de SiN_x ; (b) efeitos de corrosão não seletiva de SiN_x .

• **Corrosão com CF₄/H₂**

Desenvolveu-se a primeira série de experiências (Tabela 5.1), usando a mistura CF₄/H₂, sob diferentes condições de pressão e potência RF. A química desta mistura mostrou proporcionar uma boa seletividade SiN_x/Si [43]. Hidrogênio foi usado para aumentar a formação de polímero sobre a superfície dos diferentes materiais, porém, a dinâmica da formação é diferente para cada um destes materiais, dependendo também das condições do processo. Em forma geral, espera-se que a polimerização seja mais forte no caso do silício, diminuindo sobre SiO₂ e quase desprezível sobre SiN_x, com isto é possível obter uma alta seletividade SiN_x/Si (S>10). Esta tendência foi confirmada em nossas experiências (ver Tabela 5.1). Observa-se também que nesta mistura foi produzida uma tensão de autopolarização relativamente alta, dificultando a obtenção de alta seletividade SiN_x/SiO₂.

Tabela 5.1. Melhores resultados da corrosão de SiN_x, SiO₂ e Si em plasma CF₄/H₂.

Condições do processo				Taxa de corrosão (nm/min)			Seletividade	
Fluxo CF ₄ /H ₂ (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	SiN _x	SiO ₂	Si	S _{1,2}	S _{1,3}
15/5	75	40	625	65	41	<5*	1,5	>13
15/6,6	75	40	612	45	35	<5*	1,2	>9
15/10	75	40	627	49	30	<5*	1,6	>10
15/10	30	40	342	31	22	38	1,4	0,8
15/10	50	40	495	42	24	13	1,7	3,2
15/10	100	40	730	51	44	<5*	1,1	>10
15/10	30	80	289	17	9	16	1,8	1,1
15/10	75	150	438	3	<1*	1*	>3	3
15/10	30	150	228	14	9	6	1,5	2,3
15/10	50	150	335	9	<2*	24	>4,5	0,4
15/5	50	150	290	45	20	19	2,2	2,3

*Forte polimerização

Plasmas de CF_4/H_2 contêm diversos tipos de íons e espécies reativas (ver Figura 5.2.), cuja contribuição nos mecanismos de corrosão dependerá das condições do processo: fluxo de gases, potência e pressão.

Devido à alta produção de radicais CF_x , uma camada de polímero deposita-se sobre a superfície dos diferentes materiais. No silício, esta camada de polímero geralmente é grossa, sendo difícil a remoção pelo bombardeio de íons. Também esta mistura, pobre na produção de radicais de F, impede a corrosão espontânea do silício.

No SiO_2 , a camada de polímero depositada é de uma espessura menor, o que permite sua fácil remoção pelo contínuo bombardeio de íons. Os íons e radicais reagindo com o SiO_2 poderão então formar os produtos voláteis $CO\uparrow$, $CO_2\uparrow$, $COF_2\uparrow$ e $SiF_4\uparrow$. Os resultados do modelo da taxa de corrosão descrito no Capítulo 4, item 4.2, mostraram que o mecanismo de corrosão de SiO_2 neste tipo de mistura é limitado pelo fluxo de íons.

No caso do SiN_x , a espessura da camada de polímero depositado aparentemente é menor na maioria dos casos (veja Tabela 5.1), não impedindo a corrosão do nitreto pelos radicais de F acelerada pelo bombardeamento iônico, formando provavelmente o produto volátil $SiF_4\uparrow$.

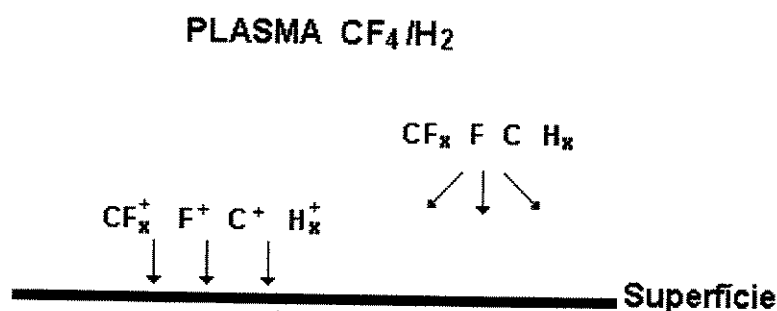


Figura 5.2. Íons e espécies reativas formadas em plasma de CF_4/H_2 .

Resultados das taxas de corrosão de SiN_x , SiO_2 e Si e das seletividades $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ e SiN_x/Si em função da potência são apresentados na Figura 5.3 para duas diferentes pressões (40 e 150 mTorr). Com baixas pressões (Fig. 5.3a) foi produzida uma tensão de autopolarização relativamente alta, ou seja, um maior bombardeio de íons. A taxa de corrosão do SiN_x mostrou uma tendência à saturação com potências maiores de 50 W, por causa da formação do filme de polímero sobre a superfície, cuja espessura depende da potência. Enquanto que para SiO_2 a tendência foi o incremento da taxa de corrosão devido ao aumento de bombardeio de íons. Já para Si, a polimerização incrementou-se com a potência, reduzindo rapidamente a taxa de corrosão. Neste caso, foi obtida uma melhor seletividade SiN_x/Si

Para altas pressões (Fig. 5.3.b), a tensão é reduzida, melhorando com isso a seletividade $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$. Observa-se que para potências acima de 50 W, acontece uma forte polimerização em todos os materiais e, como consequência, a corrosão é suprimida.

Para esta mistura, pode-se afirmar que a polimerização afeta os materiais de diferentes maneiras e que para obter uma boa seletividade e razoável taxa de corrosão, deve-se trabalhar com altas pressões, evitando com isto um excesso de bombardeio de íons, e com potência RF moderada para evitar uma queda nas taxas de corrosão devido a uma forte polimerização sobre a superfície dos materiais.

Na Figura 5.4, apresenta-se a imagem de AFM, que mostra a qualidade da superfície do SiO_2 após o processo de corrosão da camada de SiN_x em plasma de $15\text{CF}_4/10\text{H}_2$, 75 W, 40 mTorr, 550 V. Embora haja uma alta tensão de autopolarização, que pode se traduzir também numa alta rugosidade na superfície, observa-se que a rugosidade média (rms) está em torno de 20 Å, o que significa uma boa superfície.

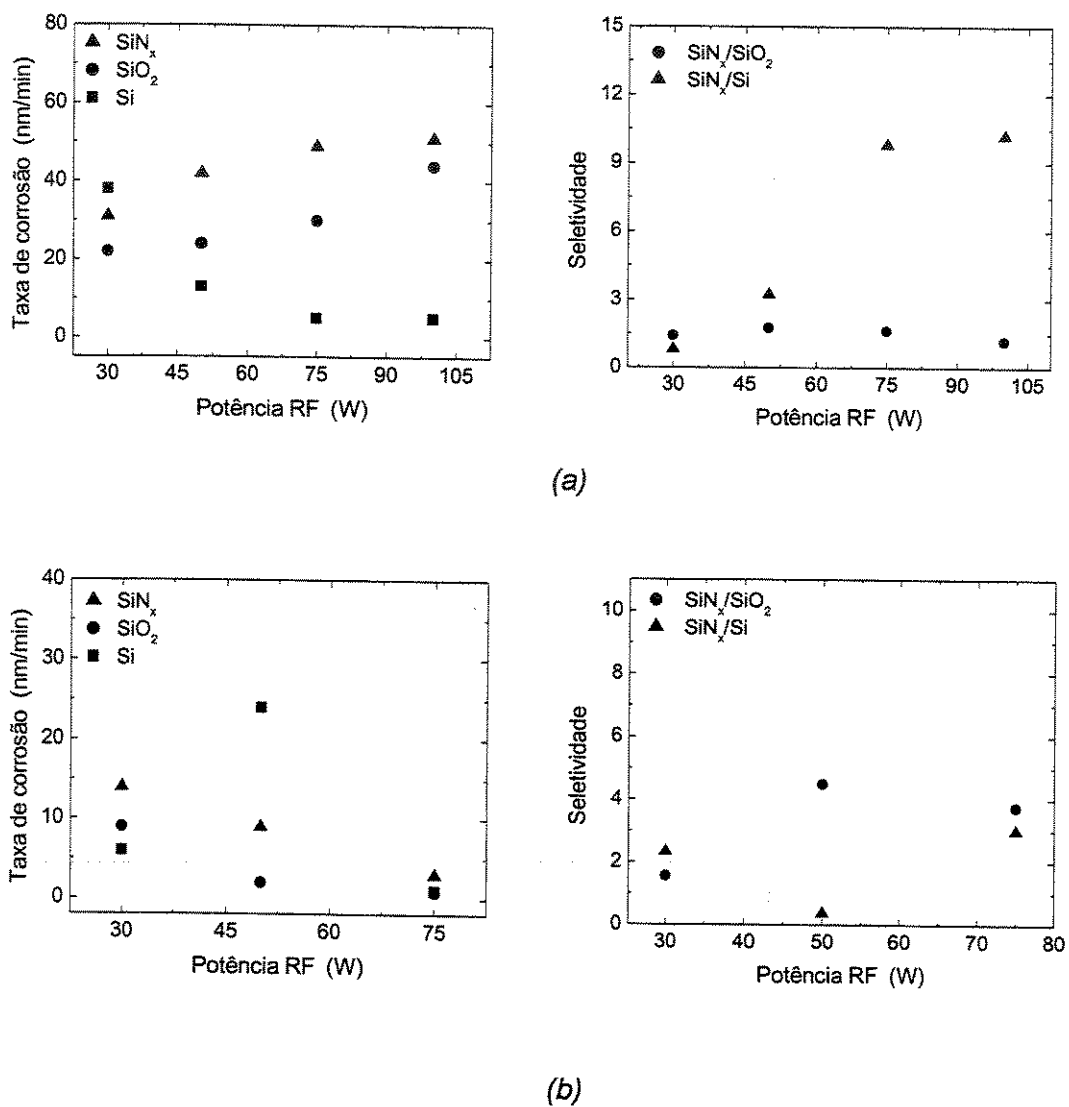


Figura 5.3. Taxa de corrosão e seletividade vs. Potência RF em plasma CF_4/H_2 . Condições do processo: 15/10 sccm, (a) 40 mTorr, tensão DC variada: 342→730 V, (b) 150 mTorr, tensão DC variada: 245→430 V.

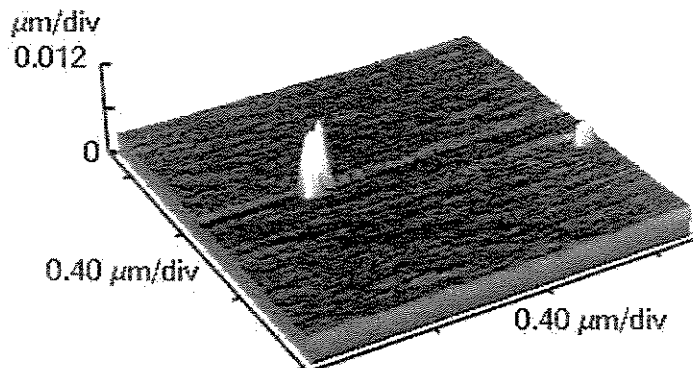


Figura 5.4. Imagem AFM da superfície de SiO_2 depois da corrosão de SiN_x em plasma de CF_4/H_2 . Condições do processo: 15/10 sccm, 75 W, 40 mTorr, 550 V.

Na Figura 5.5, apresenta-se a imagem SEM da corrosão de Si_3N_4 em plasma de $15\text{CF}_4/10\text{H}_2$, 75 W, 40 mTorr, 620 V, onde é possível observar que a rugosidade superficial é relativamente alta, porém esta rugosidade diminui fortemente na interface entre SiN_x e SiO_2 , em particular durante um *overetch*. Esta tendência (diminuição da rugosidade na interface) foi observada em todos os processos (ver Tabela 5.2).

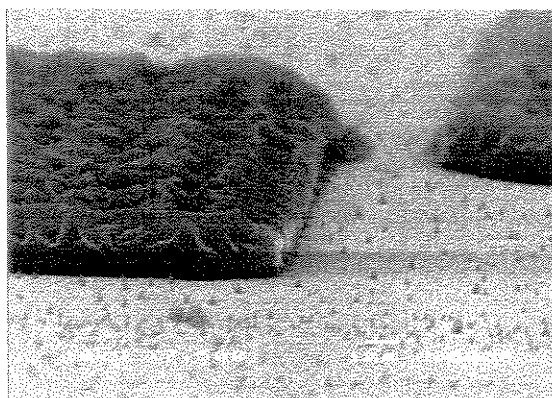


Figura 5.5. Foto por microscopia eletrônica da corrosão de SiN_x em plasma de CF_4/H_2 . Condições do processo: 15/10 sccm, 75 W, 40 mTorr, 620 V.

Tabela 5.2. Rugosidade média superficial (rms) depois da corrosão por plasma usando diferentes misturas de gases.

Mistura de gás (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	Rugosidade SiN _x (Å)	Rugosidade interface SiN _x /SiO ₂ (Å)
CF ₄ /H ₂ 15/10	75	40	550	120	20
CF ₄ /O ₂ /N ₂ 15/30/30	50	150	319	8	5
SF ₆ /CH ₄ /N ₂ 10/5/20	75	40	267	127	10
SF ₆ /CH ₄ /N ₂ 5/20/20	50	150	89	31	27
SF ₆ /CH ₄ /N ₂ /O ₂ 5/20/20/5	50	150	122	--	5

- **Corrosão com CF₄/O₂/N₂.**

A segunda série de experiências (alguns resultados são apresentados na Tabela 5.3) foi elaborada com a mistura CF₄/O₂/N₂. Estas misturas contêm diversos tipos de íons e espécies reativas (ver Figura 5.6.), cuja contribuição nos mecanismos de corrosão dependerá das condições do processo: fluxo de gases, potência e pressão.

Tabela 5.3. Resultados da corrosão de SiN_x, SiO₂ e Si em plasma CF₄/O₂/N₂.

Condições do processo				Taxa de corrosão (nm/min)			Seletividade	
Fluxo CF ₄ /O ₂ /N ₂ (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	SiN _x	SiO ₂	Si	S _{1,2}	S _{1,3}
5/20/30	60	150	444	15	18	11	0,8	1,3
5/30/30	75	150	529	14	27	14	0,5	1
15/30/30	50	150	324	35	25	8	1,4	4,3

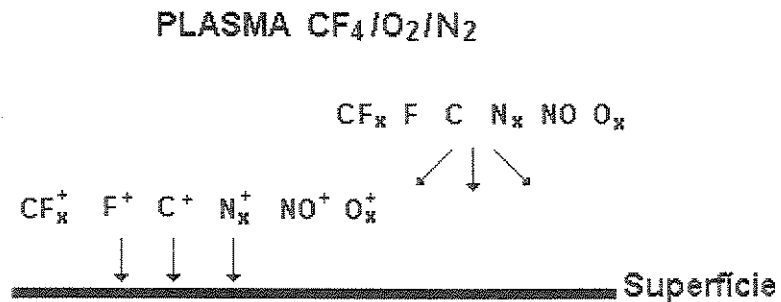


Figura 5.6. Íons e espécies reativas formadas no plasma de CF₄/O₂/N₂.

Uma pesquisa recente realizada com plasma remoto [44] mostrou que a química da molécula NO pode ajudar na remoção de átomos de nitrogênio da superfície de SiN_x com base na seguinte reação $\text{NO}_{(\text{gás})} + \text{N}_{(\text{superfície})} \rightarrow \text{O}_{(\text{superfície})} + \text{N}_{2(\text{gás})}$. A molécula NO é facilmente formada em plasmas contendo O₂ e N₂. Observou-se a formação destas moléculas por espectroscopia óptica na região espectral abaixo de 285 nm [49]. Acredita-se que os átomos de oxigênio superficiais produzidos na reação, são removidos na forma de O₂. Por sua vez, os átomos de silício podem ser removidos por mecanismo convencional (provavelmente na forma de SiF₄). Neste caso o bombardeio iônico não é necessário para a corrosão de nitreto. Desse modo, o processo é basicamente químico e a seletividade com SiO₂ pode ser alta (~40). Entretanto em nossa pesquisa, no caso de RIE não foi observado um efeito notável de NO (veja o item seguinte). A razão disso provavelmente é um forte bombardeio iônico presente no processo RIE que impede a realização do processo químico. No caso de plasmas de alta densidade ECR (item 5.1.2), caracterizados por baixa energia de íons, foi confirmado o forte efeito de NO na corrosão de nitreto.

Plasmas com altos conteúdos de oxigênio promovem a oxidação superficial do silício, melhorando com isto a seletividade SiN_x/Si. No entanto, usando fluxos baixos de CF₄, é difícil obter altas taxas de corrosão do SiN_x. Trabalhou-se com altas pressões, mesmo assim foi produzida uma tensão bastante alta (529 V), dificultando a obtenção de uma boa seletividade SiN_x/SiO₂. Incrementando a potência, a tensão aumenta e as taxas de corrosão também. A seletividade para

silício foi razoável (~ 4), mas para óxido foi baixa (~ 1). Na Figura 5.7, apresenta-se a imagem AFM que mostra a qualidade da superfície do SiO_2 após do processo de corrosão do SiN_x em plasma de $15\text{CF}_4/30\text{O}_2/30\text{N}_2$, 50 W, 150 mTorr, 319 V. Observa-se uma rugosidade média (rms) de aproximadamente 5 Å, o que significa uma ótima superfície. Pode-se afirmar que altas tensões de autopolarização não produzem alta rugosidade na interface $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$.

Um ponto bastante importante a destacar com esta mistura foi o fato que em plasmas ricos em oxigênio, tem-se uma baixa seletividade para a máscara de fotorresiste ($\sim 0,2$). Sendo impossível corroer por completo a camada de SiN_x , sem antes remover a camada do resiste.

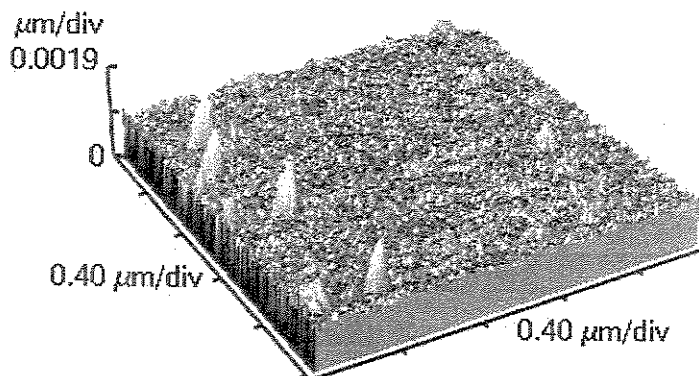


Figura 5.7. Imagem AFM da superfície de SiO_2 depois da corrosão de SiN_x em plasma de $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Condições do processo: 15/30/30 sccm, 50 W, 150 mTorr, 319 V.

• **Corrosão com SF₆/O₂/N₂**

A terceira série de experiências (Tabela 5.4) foi elaborada usando SF₆ em vez de CF₄ com o intuito de melhorar a seletividade SiN_x/SiO₂.

Na Figura 5.8, encontram-se os diversos tipos de íons e espécies reativas formados no plasma usando a mistura SF₆/O₂/N₂. Substituindo CF₄ por SF₆, foi diminuída consideravelmente a tensão de autopolarização (veja item 4.1), melhorando com isto a seletividade SiN_x/SiO₂. Os altos fluxos de O₂ permitem uma oxidação na superfície do silício; porém, aumentando o fluxo de SF₆, o processo predominante será a corrosão e não a oxidação superficial.

Na Figura 5.9. é apresentado o efeito da adição de N₂ na mistura SF₆/O₂. Foi observada a queda de taxas de corrosão para todos os materiais. No caso de nitreto pode-se concluir que o possível efeito das moléculas NO (formadas na mistura contendo O₂/N₂) na aceleração da corrosão de SiN_x não se confirmou. Nota-se que o aumento de N₂ na mistura é acompanhado por uma notável queda da tensão de autopolarização. Aparentemente, este efeito é mais importante para a diminuição de taxa de corrosão de nitreto que no caso é dominada pelo bombardeio iônico.

Tabela 5.4. Resultados da corrosão de SiN_x, SiO₂ e Si em plasma SF₆/O₂/N₂.

Condições do processo				Taxa de corrosão (nm/min)			Seletividade	
Fluxo SF ₆ /O ₂ /N ₂ (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	SiN _x	SiO ₂	Si	S _{1,2}	S _{1,3}
5/30/30	75	150	220	15	10	13	1,5	1,1
7,5/30/30	75	150	185	26	15	260	1,7	0,1
10/30/30	75	150	192	27	15	280	1,8	0,09
10/30/60	50	150	107	15	8	6	1,8	2,5
10/30/60	75	150	192	25	18	13	1,3	1,9
10/50/30	50	150	108	15	7	<1	2,1	>15
10/50/30	75	150	200	20	14	8	1,4	2,5

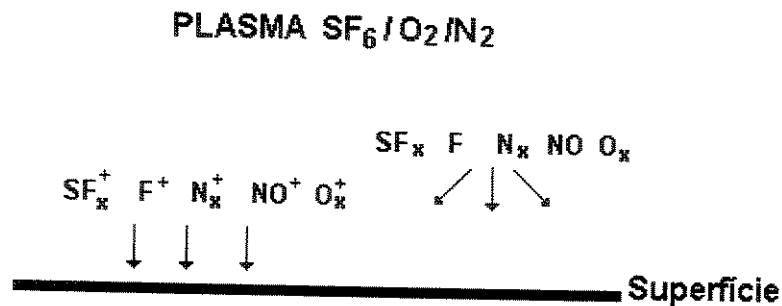


Figura 5.8. Íons e espécies reativas formadas em plasma de SF₆/O₂/N₂.

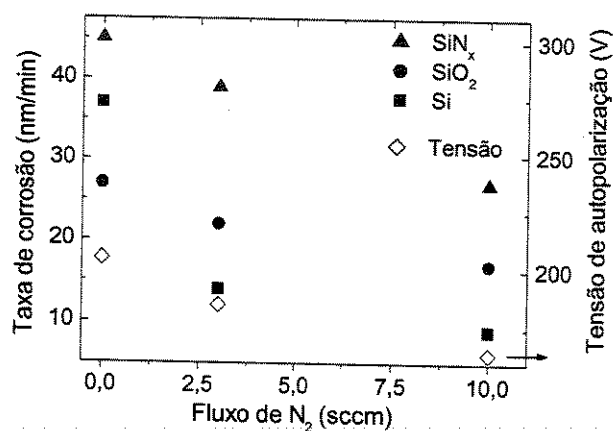


Figura 5.9. Taxas de corrosão e tensão de DC vs. fluxo de N₂ em plasmas de SF₆/O₂/N₂. Condições dos processos: Fluxo SF₆=5sccm e O₂=50sccm, 150 mTorr, 75 W.

Na Figura 5.10 é apresentado o efeito do aumento de SF₆ sobre as taxas de corrosão dos materiais. Incrementando o fluxo de SF₆, a tensão de autopolarização diminuiu, melhorando a seletividade para óxido, mas ao mesmo tempo a taxa de corrosão do silício aumenta rapidamente perdendo seletividade para silício. Observa-se um incremento da taxa de corrosão do nitreto com o aumento do fluxo de SF₆.

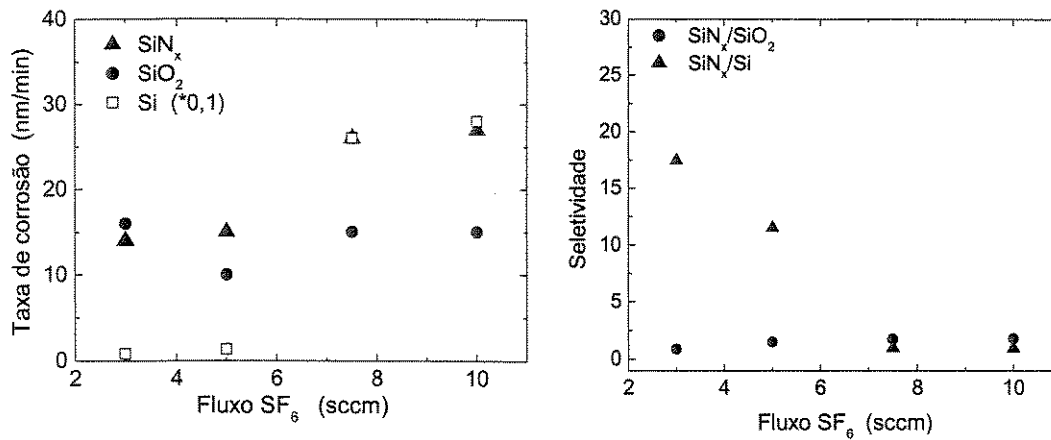


Figura 5.10. Taxa de corrosão e seletividade vs. Fluxo SF₆ em plasmas SF₆/O₂/N₂. Condições do processo: Fluxo O₂ e N₂= 30 sccm, 75 W, 150 mTorr, tensão DC variada : 192→257 V.

Na Figura 5.11 são apresentados os resultados da taxa de corrosão em função da potência RF. Incrementando a potência, a tensão aumenta e as taxas de corrosão são incrementadas. A baixas potências, a corrosão é suprimida devido à formação da camada de reação Si_xO_yN_z [47,48], sob estas condições, a corrosão é predominantemente induzida pelo íon, no entanto, a tensão de autopolarização é baixa produzindo um baixo bombardeio. A seletividade SiN_x/SiO₂ não é alta (~1,9) e a SiN_x/Si é, em alguns casos, muito baixa (~0,1). Com esta mistura acontece de novo o problema de baixa seletividade para a máscara de fotorresiste.

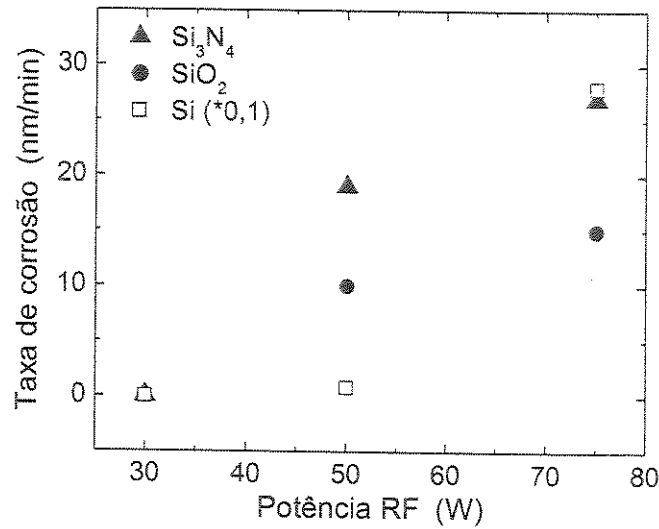


Figura 5.11. Taxa de corrosão vs. Potência RF em plasma SF₆/O₂/N₂. Condições do processo: 10/30/30 sccm, 150 mTorr, tensão DC variada : 47→192 V.

Na Figura 5.12, é apresentada a imagem AFM, que mostra a qualidade da superfície do SiO₂ após o processo de corrosão do SiN_x em plasma de 10SF₆/30O₂/30N₂, 75 W, 150 mTorr, 162 V. Observa-se uma rugosidade média (rms) de aproximadamente 10 Å, o que significa uma superfície com relativamente poucos defeitos.

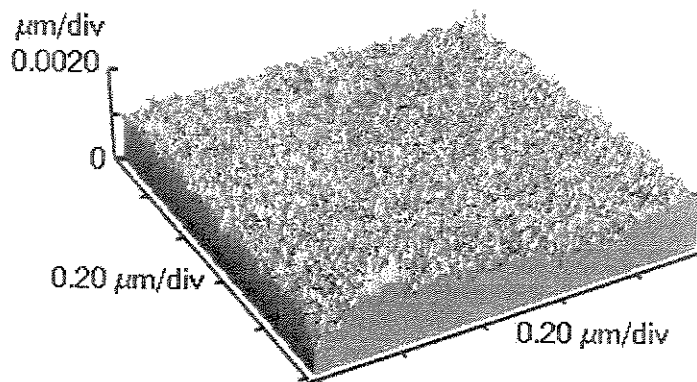


Figura 5.12. Imagem AFM da superfície de SiO₂ depois da corrosão de SiN_x em plasma de SF₆/O₂/N₂. Condições do processo: 10/30/30 sccm, 75 W, 150 mTorr, 162 V.

- **Corrosão com SF₆/CH₄/N₂**

A quarta série de experiências (Tabela 5.5) foi elaborada usando CH₄ em vez de oxigênio para evitar a remoção do fotorresiste durante o processo.

Na Figura 5.13 estão expostos os diversos tipos de íons e espécies reativas formados no plasma usando esta mistura. A presença de SF₆ produz uma baixa tensão de autopolarização, melhorando com isto a seletividade SiN_x/SiO₂. A presença de CH₄ reduz a taxa de corrosão do silício por polimerização por radicais CH_x melhorando a seletividade SiN_x/Si. Porém, os valores da taxa de corrosão do silício em alguns casos são bem maiores em comparação aos valores anteriormente obtidos usando outras misturas. Provavelmente, este incremento deve-se à presença de N₂. O efeito principal do nitrogênio na mistura é sobre a espessura do polímero depositado sobre a superfície. Com a diluição da mistura por nitrogênio, a espessura do polímero formado na superfície tende a ser menor (de ~5 nm sem adição de N₂ na mistura para ~3 nm adicionando 20 sccm de N₂ [50]), conseguindo ser removida mais facilmente pelo bombardeio de íons.

Algumas experiências foram feitas sem a lâmina de silício (geralmente colocada sobre o eletrodo de alumínio para diminuir *sputtering* do material do eletrodo e possível micromascaramento). Nossas medidas de actinometria [34] mostraram que sem a lâmina a concentração de radicais de flúor é maior. Como consequência, altas taxas de corrosão foram observadas, especialmente para silício.

Tabela 5.5. Resultados da corrosão de Si_3N_4 , SiO_2 e Si em plasma $SF_6/CH_4/N_2$.

Condições do processo				Taxa de corrosão (nm/min)			Seletividade	
Fluxo $SF_6/CH_4/N_2$ (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	Si_3N_4	SiO_2	Si	$S_{1,2}$	$S_{1,3}$
c/lâmina								
5/3/20	75	40	360	26	16	26	1,6	1
5/10/20	75	40	354	28	19	20	1,4	1,4
5/10/20	75	60	341	33	26	39	1,2	0,8
10/5/20	50	40	242	31	23	37	1,3	0,8
10/5/20	75	40	320	30	15	16	2	1,8
5/20/20	50	100	139	14	1*	19	>10	0,7
5/20/20	75	100	231	24	9	32	2,6	0,7
s/lâmina								
5/20/20	50	100	167	32	10	35	3,2	0,9
5/20/20	50	150	100	47	8	620	5,8	0,07
10/5/20	75	150	118	27	15	900	1,8	0,03
5/20/20	35	100	86	12	10	150	1,2	0,08
5/20/20	35	150	52	34	9	1000	3,7	0,03

*Forte polimerização

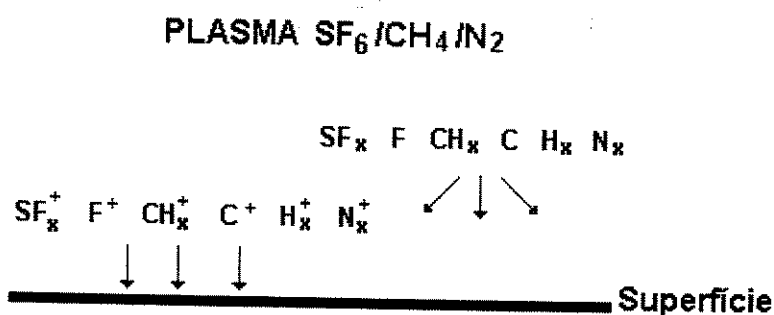


Figura 5.13. Íons e espécies reativas formadas em plasma de $SF_6/CH_4/N_2$.

Na Figura 5.14 são apresentadas as taxas de corrosão em função da potência RF. Observa-se que para altas potências a corrosão é suprimida para todos os materiais devido a uma forte polimerização sobre a superfície dos materiais.

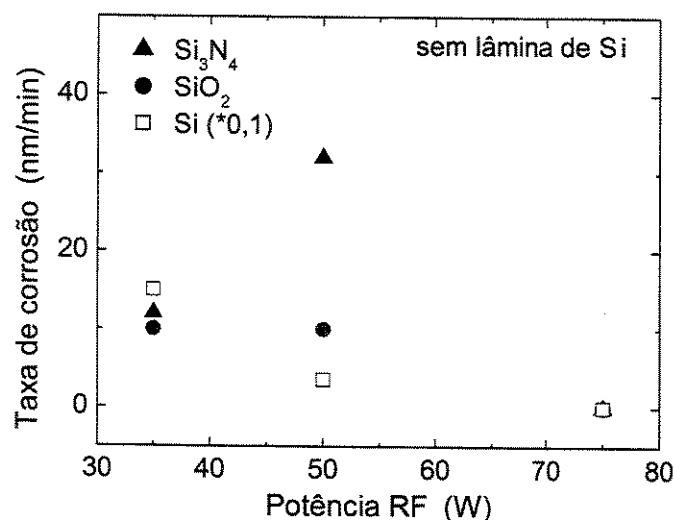


Figura 5.14. Taxa de corrosão vs. Potência RF em plasma SF₆/CH₄/N₂. Condições do processo: 5/20/20 sccm, 100 mTorr, tensão DC variada : 86→290 V.

- **Corrosão com SF₆/CH₄/N₂/O₂**

A quinta e última série de experiências (Tabela 5.6) foi elaborada adicionando O₂ à mistura SF₆/CH₄/N₂.

Na Figura 5.15 apresentam-se os diversos tipos de íons e espécies reativas formadas no plasma de SF₆/CH₄/N₂/O₂. A adição de pequenos fluxos de O₂ tem um forte efeito sobre a taxa de corrosão do Si devido a uma oxidação da superfície, o que reduz abruptamente a taxa de corrosão, sendo este efeito muito menor para SiN_x e SiO₂. Pequenas quantidades de oxigênio no plasma resultam em uma boa seletividade para máscara de fotorresiste. Na Figura 5.16, são apresentados os resultados das taxas de corrosão e seletividades em função do fluxo de O₂ onde se pode observar o efeito da adição.

Tabela 5.6. Resultados da corrosão de SiN_x , SiO_2 e Si em plasma $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$.

Condições do processo				Taxa de corrosão (nm/min)			Seletividade	
Fluxo $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	SiN_x	SiO_2	Si	$S_{1,2}$	$S_{1,3}$
s/lâmina								
5/20/20/0	50	150	94	35	8	204	4,3	0,17
5/20/20/2,8	50	150	104	30	8	27	3,7	1,1
5/20/20/5	50	150	110	28	9	14	3,1	2
5/20/20/7	50	150	126	24	6	14	4	1,7
5/20/20/9	50	150	116	25	6	9	4,1	2,7
10/10/20/0	50	150	72	40	11	500	3,6	0,08
10/10/20/3	50	150	63	41	12	98	3,4	0,42
10/10/20/6	50	150	62	35	9	35	3,9	1,0
10/10/20/10	50	150	76	30	11	16	2,7	1,9
10/10/5/6	50	150	47	56	16	150	3,5	0,37
10/10/10/6	50	150	41	45	12	142	3,75	0,32

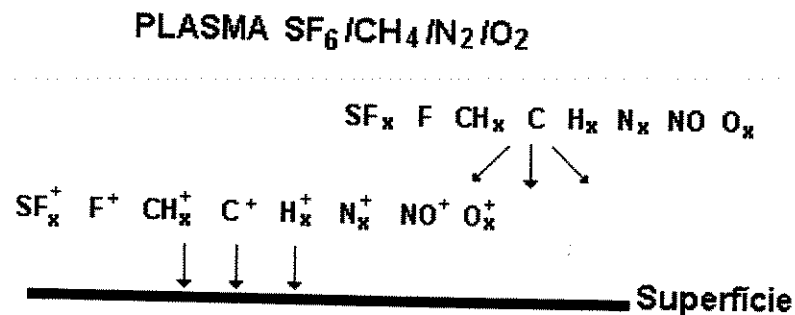


Figura 5.15. Íons e espécies reativas formadas em plasma de $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$.

É possível afirmar que estes foram os melhores resultados (para RIE) obtidos em termos de taxa de corrosão de nitreto (entre 30 e 40 nm/min, chegando a 56 nm/min), conseguindo ainda boas seletividades para os dois materiais: SiO_2 e Si, ao mesmo tempo (~ 4 e 3, respectivamente).

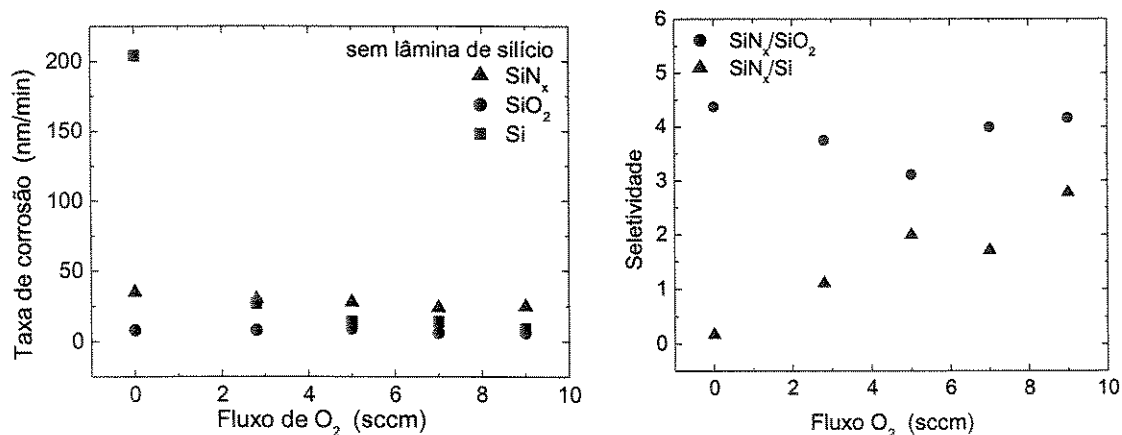


Figura 5.16. Taxa de corrosão e seletividades vs. Fluxo de O₂ em plasma SF₆/CH₄/N₂/O₂. Condições do processo: Fluxo de SF₆ =5 sccm, fluxo de CH₄ e N₂=20 sccm, 150 mTorr, 50 W, tensão DC variada : 94→116 V.

Na Figura 5.17, está a imagem AFM que mostra qualidade da superfície do SiO₂ após do processo de corrosão do SiN_x em plasma de 5SF₆/20CH₄/20N₂/5O₂, 50 W, 150 mTorr, 122 V. Observa-se uma rugosidade média (rms) de aproximadamente 5 Å, o que se traduz numa ótima superfície, a melhor superfície de todos os processos desenvolvidos.

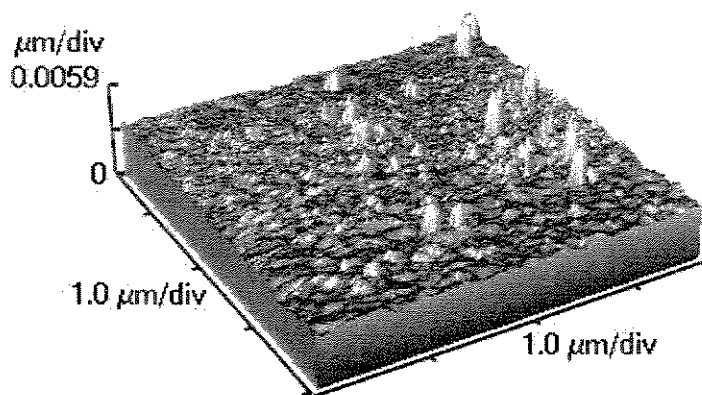


Figura 5.17. Imagem AFM da superfície de SiO₂ depois da corrosão de SiN_x em plasma de SF₆/CH₄/N₂/O₂. Condições do processo: 5/20/20/5 sccm, 50 W, 150 mTorr, 122 V.

A seguir, é apresentado um resumo dos melhores resultados em termos da seletividade de $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (Tabela 5.7) e SiN_x/Si (Tabela 5.8) usando diferentes misturas de gases em plasmas RIE.

Tabela 5.7. Resumo dos melhores resultados da corrosão de SiN_x e seletividade $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ em plasmas RIE.

Condições do processo				Taxa de corrosão (nm/min)		Seletividade
Fluxo (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	SiN_x	SiO_2	$S_{1,2}$
1. CF_4/H_2 15/10	50	150	267	16	<5	>3,2
2. $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2$ 5/20/20 s/lâmina	50	150	94	35	8	4,3
3. $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ 5/20/20 s/lâmina	50	150	100	47	8	5,8
4. $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ 5/20/20/9 s/lâmina	50	150	116	25	6	4,1
5. $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ 5/20/20/9 s/lâmina	50	150	100	30	10	3,0

Tabela 5.8. Resumo dos melhores resultados da corrosão de SiN_x e seletividade SiN_x/Si em plasmas RIE.

Condições do processo				Taxa de corrosão (nm/min)		Seletividade
Fluxo (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	SiN_x	Si-mono	$S_{1,3}$
1. $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ 10/50/30	75	150	200	20	8	2,5
2. $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ 5/20/20/9 s/lâmina	50	150	116	25	9	2,7
3. $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ 5/20/20/9 s/lâmina	50	150	100	30	14	2,1
4. $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 15/30/30	50	150	324	35	8	4,3
5. CF_4/H_2 15/10	100	40	730	51	<5	>10

Durante esta pesquisa, foram realizadas algumas mudanças técnicas com o intuito de melhorar os processos. Uma dessas mudanças foi a substituição do gás CH₄ por CF₄. Nas Tabelas 5.7 e 5.8, encontram-se os resultados da corrosão dos processos onde foi realizada a mudança. Observa-se que a taxa de corrosão do SiN_x aumentou devido à maior produção de flúor no plasma quando usado CF₄, incrementando com isto, em alguns casos, a seletividade SiN_x/SiO₂ (por exemplo, compare processos 2 e 3 da Tabela 5.7). No caso da seletividade SiN_x/Si, diminuiu levemente por causa do aumento na taxa de corrosão do silício (compare processos 2 e 3 da Tabela 5.8).

5.1.2. Corrosão de SiN_x por plasma ECR

Para melhorar mais ainda a seletividade SiN_x/SiO₂ alcançada nos processos com plasma RIE, foram elaborados diversos processos de corrosão em plasmas de alta densidade ECR, pretendendo alcançar S>10. Os processos foram planejados em base aos gases disponíveis no sistema (somente foram usados gases livres de carbono, para evitar contaminação da câmara) : SF₆, O₂, N₂ e Ar.

A corrosão de nitreto num plasma de alta densidade usando a mistura SF₆/O₂/N₂ é basicamente química e depende da produção de moléculas NO e de átomos de N e F no plasma. As moléculas NO (e também, os átomos N, mas em grau menor) ajudam a remover nitrogênio da superfície do nitreto através da reação $\text{NO}_{(\text{gás})} + \text{N}_{(\text{superfície})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{gás})} + \text{O}_{(\text{superfície})}$. A corrosão de silício está regida pela produção de F, sendo possível obter altas taxas de corrosão devido à adição de O₂ que aumenta a produção de F no plasma. Esta tendência foi comprovada pelos dados de espectroscopia óptica (actinometria) [49], porém, um fluxo alto de oxigênio pode resultar numa forte oxidação na superfície. Em plasmas que contêm flúor, é essencial o bombardeio de íons para promover a corrosão de óxido. No caso do ECR, a tensão de autopolarização do eletrodo é baixa (dezenas de volts comparando com centenas de volts no caso de RIE). Isto implica baixa taxa de

corrosão para o óxido, melhorando significativamente a seletividade. Na maioria dos casos, a taxa de corrosão do óxido foi próxima a zero.

A presença de moléculas NO no plasma ECR contendo O_2/N_2 foi confirmada por espectroscopia óptica (Figura 5.18). Note-se uma diminuição da emissão de NO com adição de SF_6 .

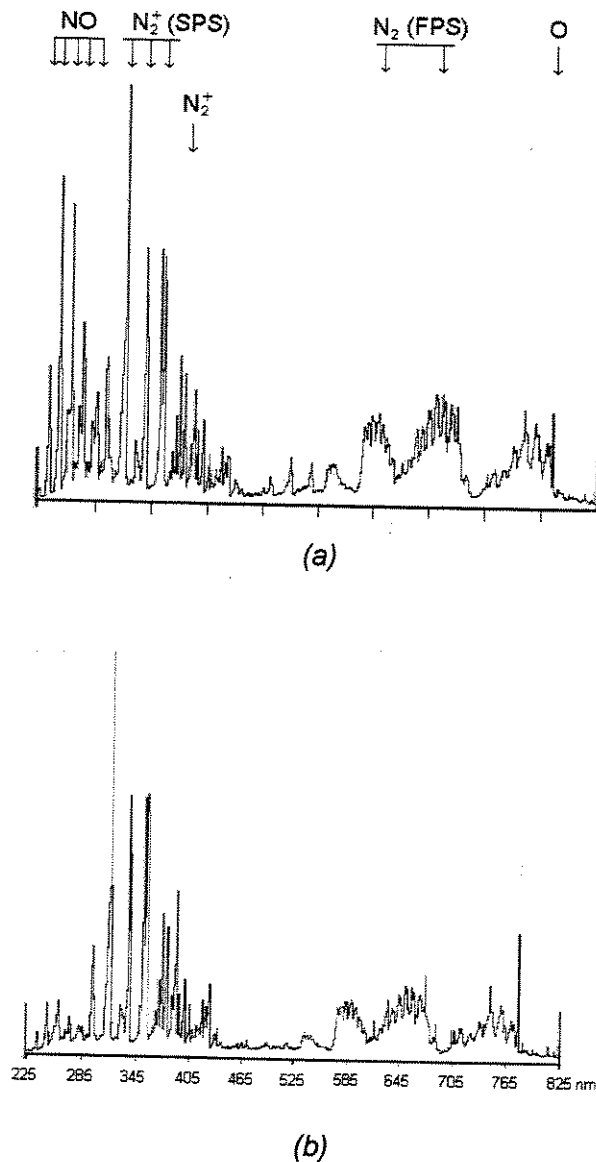


Figura 5.18. Espectro de emissão do plasma na faixa espectral de 225-825 nm em plasmas ECR. Composição do plasma : (a) O_2/N_2 , (b) $SF_6/O_2/N_2$. FPS e SPS – primeiro e segundo sistema positivo de N_2 , respectivamente.

Na Figura 5.19. é apresentado o efeito da adição de N₂ na mistura SF₆/O₂. Observa-se o rápido aumento de taxas de corrosão para nitreto (e silício), contrário ao observado no caso RIE (ver Figura 5.9). Pode-se concluir que a formação de moléculas NO (formadas na mistura contendo N₂/O₂) acelera consideravelmente a corrosão de nitreto. Ao mesmo tempo, a taxa de corrosão de silício também aumenta, o que pode ser atribuído à diluição de oxigênio na mistura e menor oxidação da superfície, diminuindo com isto a seletividade.

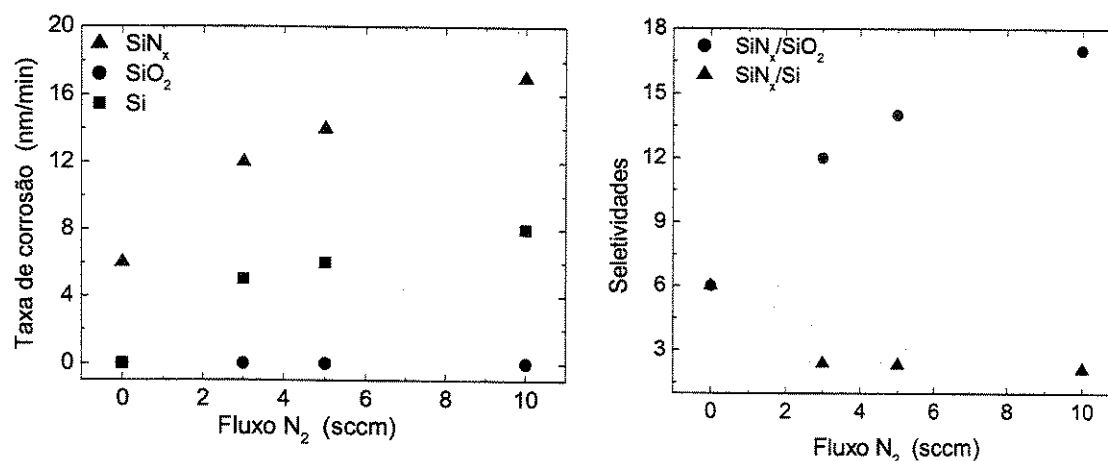


Figura 5.19. Taxa de corrosão e seletividade vs. Fluxo de N₂ em plasma SF₆/O₂/N₂/Ar. Condições do processo: fluxo total 65sccm, SF₆=5 sccm, O₂=50 sccm, 50 mTorr, 750W_{ECR}, 0W_{RF}.

Na Figura 5.20 encontram-se os resultados da taxa de corrosão e seletividades em função da potência RF. A máxima potência usada foi de 100W, porém a tensão de DC produzida foi relativamente baixa (~50V). Com isso, há um bombardeio de íons com baixa energia, o que implica baixa taxa de corrosão para o óxido e boa seletividade. Ainda pode-se notar que foram observadas mudanças consideráveis na taxa de corrosão do nitreto em função da potência RF, o que significa provável contribuição iônica na corrosão. No caso do silício, o aumento de bombardeio iônico aparentemente destrói a camada de óxido superficial, aumentando rapidamente assim a taxa de corrosão e diminuindo a seletividade.

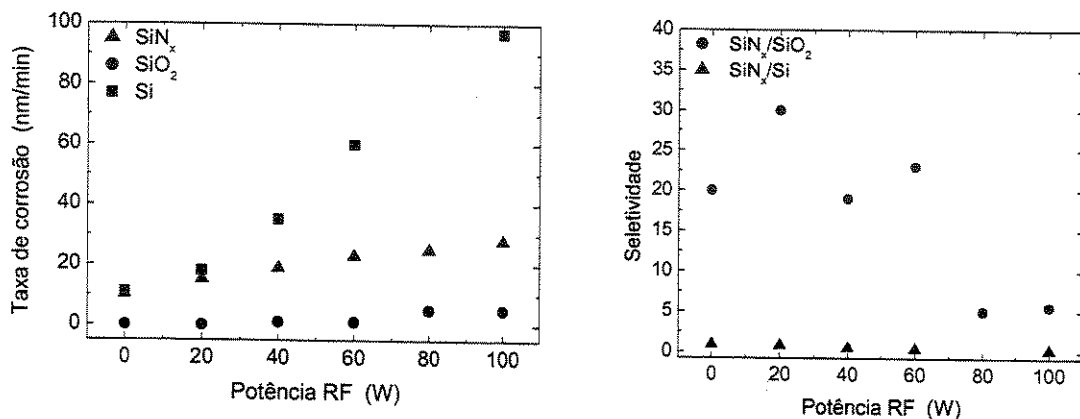


Figura 5.20. Taxa de corrosão e seletividade vs. Potência RF em plasma $SF_6/O_2/N_2$. Condições do processo: 5/30/30 sccm, 50 mTorr, 750W_{ECR}, tensão DC variada: 20→52 V.

Para melhorar a seletividade SiN_x/Si o fluxo de O_2 na mistura foi incrementado esperando uma maior oxidação superficial do silício. Na Figura 5.21 estão os valores da taxa de corrosão e seletividades em função do fluxo de SF_6 . Apesar do alto fluxo de oxigênio, observa-se que a taxa de corrosão de silício aumenta devido, provavelmente, a dois fatores: (i) a corrosão do silício é limitada pelo fluxo de radicais de F e, (ii) a adição de nitrogênio (10 sccm) na mistura resulta em menor oxidação da superfície do silício. No caso do nitreto, a taxa de corrosão tende a saturar a partir de fluxos de 5 a 10 sccm de SF_6 . Isto significa que a corrosão do nitreto não é limitada pelo fluxo de F sendo necessário uma produção maior de moléculas NO para a corrosão acontecer.

O tempo da corrosão para estes processos foi limitado a 2 minutos, pois em plasmas ricos em O_2 , acontece a fácil remoção do fotorresiste usado como máscara. O melhor resultado de seletividade SiN_x/SiO_2 obtido foi >25, superior ao obtido com plasmas RIE.

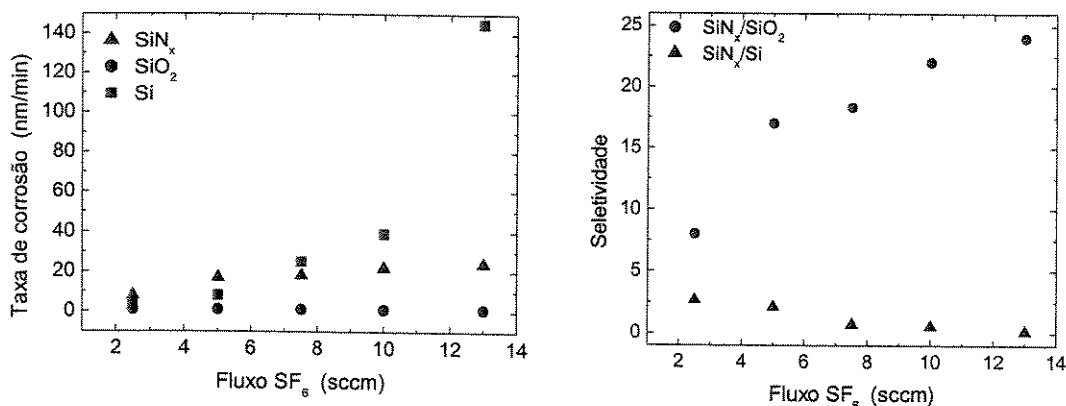


Figura 5.21. Taxa de corrosão vs. Fluxo de SF₆ em plasma SF₆/O₂/N₂. Condições do processo: x/50/10 sccm, 50 mTorr, 750W_{ECR}, 0W_{RF}.

Para confirmar a alta seletividade dos processos, foram usadas amostras de SiN_x, SiO₂ e Si sem fotografar, cobrindo-as parcialmente com amostras menores de silício como máscara contra a corrosão. Nestes casos, o tempo da corrosão foi de 15 minutos. Os testes com duração maior deram melhores resultados a seguir: SiN_x/SiO₂ até 50 e SiN_x/Si até 20 (em processos diferentes).

Embora as seletividades sejam altas e as taxas de corrosão razoáveis, o perfil da corrosão obtido não é totalmente anisotrópico. Isto porque a corrosão, no caso, tem uma forte contribuição química. Na Figura 5.22 está exposta uma fotografia por microscopia eletrônica da corrosão de nitreto em plasma de SF₆/O₂/N₂.

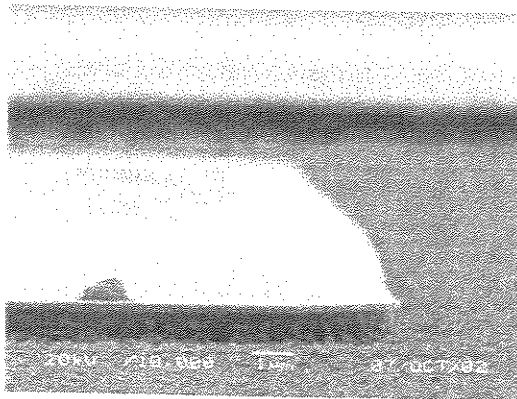


Figura 5.22. Foto por microscopia eletrônica da corrosão de SiN_x em plasma de $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$. Condições do processo: 5/40/20 sccm, 750 W_{ECR} , 0 W_{RF} , 50 mTorr. Máscara de SiO_2 .

A seguir, apresenta-se um resumo dos melhores resultados em termos das seletividades $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ e SiN_x/Si usando diferentes misturas de gases em plasmas ECR.

Tabela 5.9. Resumo dos melhores resultados da corrosão de SiN_x e seletividade $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ e SiN_x/Si em plasmas ECR. $P_{\text{ECR}}=750\text{W}$, $p=50\text{mTorr}$.

Condições do processo		Taxa de corrosão (nm/min)			Seletividade	
Fluxo (sccm)	Potência RF (W)	SiN_x	SiO_2	Si-mono	$S_{1,2}$	$S_{1,3}$
$\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ 2,5/50/10	0	8	<1	3	>8	2,6
	20*	10	<1	7	>10	1,4
2,5/50/50	0	5	<1	<3	>5	>1,6
	10**	4	<1	<3	>4	>1,3
5/40/20	0	20	<1	11	>20	1,8
5/50/10	0	17	<1	8	>17	2,1
7,5/50/10	0	19	<1	25	>19	0,8
$\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ 5/50/10	0	6	<1	<1	>6	>6
	0	20	<1	9	>20	2,2
$\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ 5/50/5/5	0	14	<1	6	>14	2,3
	0	12	<1	5	>12	2,4

* DC=43V

** DC=26V

5.1.3. Corrosão de SiO₂ por plasma RIE

Assim como o SiN_x, o SiO₂ é muito usado na fabricação de circuitos integrados, como máscara ou material isolante. Na sua corrosão é necessário garantir uma alta seletividade para o substrato ou para as camadas anteriormente depositadas. Na tecnologia CMOS do CCS, uma camada de SiO₂ de 600 nm de espessura é depositada sobre uma camada de Si-poli 500 nm implantado com fósforo (Figura 5.23), para depois ser corroída seletivamente até o substrato de Si e até o mesmo Si-poli (não mostrado na figura), sendo necessário desenvolver um processo altamente seletivo. Neste caso, definiu-se a seletividade como :

$$SiO_2/Si = S_{1,2} = T_1 / T_2$$

onde T_1 é a taxa de corrosão vertical do SiO₂, T_2 é a taxa de corrosão do Si.

Para prover um processo com alta seletividade SiO₂/Si (>>1), foram usadas duas abordagens: gases que promovam a formação de polímero para suprimir a corrosão do Si, e alta tensão de autopolarização para aumentar a taxa de corrosão do SiO₂.

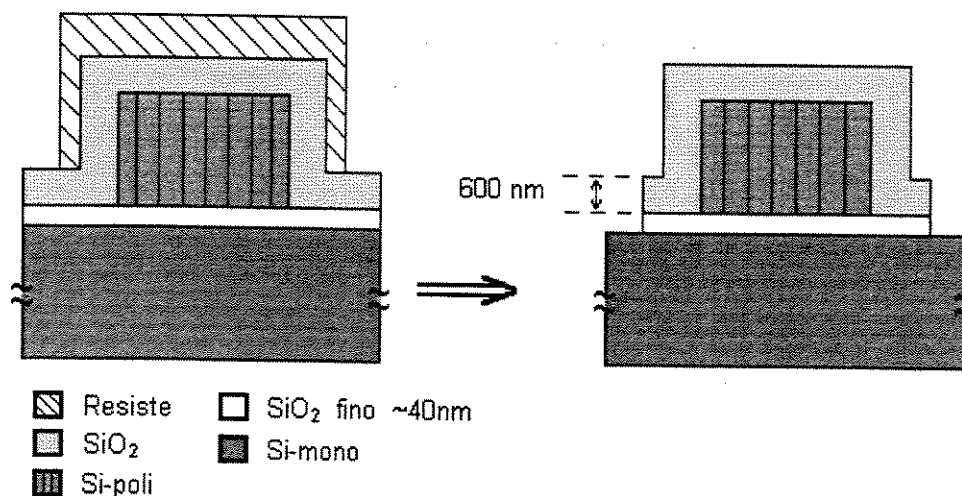


Figura 5.23. (a) SiO₂ usado na fabricação de dispositivos CMOS, (b) corrosão seletiva do SiO₂.

Gases fluorados em mistura com outros gases geram, na maioria dos casos, uma maior taxa de corrosão de Si que do SiO₂. Com a mistura SF₆/Ar (Tabela 5.10), uma tensão de autopolarização relativamente baixa é produzida. A corrosão do óxido é assistida principalmente pelo bombardeio de íons, enquanto o silício é corroído basicamente por radicais de flúor presentes no plasma (veja item 4.2) e, em menor grau, pelo bombardeio, resultando em uma baixa seletividade SiO₂/Si. No entanto, observa-se razoáveis taxas de corrosão do óxido (57 nm/min).

Tabela 5.10. Resultados da corrosão de SiO₂ e Si-mono em plasmas SF₆/Ar e SF₆/O₂/Ar.

Condições do processo				Resultados obtidos		
Fluxo (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	Taxa de corrosão (nm/min)		Seletividade
				SiO ₂	Si-mono	S _{1,2}
SF ₆ /Ar 5/10	30	50	180	14	80	0,17
	50	50	300	31	99	0,31
	80	50	455	47	127	0,37
SF ₆ /Ar 15/30	30	50	107	7	97	0,072
	50	50	254	36	142	0,25
	80	50	390	57	186	0,30

Usando gases promotores de polimerização na superfície do silício, é possível obter uma alta seletividade SiO₂/Si (>>1). Porém, da Tabela 5.11 pode-se observar que usando a mistura CF₄/Ar não foi possível obter uma alta seletividade (~1). Adicionando H₂ na mistura CF₄/Ar, foi obtida uma alta seletividade SiO₂/Si (~30) devido à forte polimerização produzida na superfície do silício (ver figura 5.23). O papel do H₂ na corrosão do silício é duplo [27]: (i) H atômico junto com F atômico na fase gasosa formam moléculas de HF, como consequência, a taxa de corrosão é reduzida já que a corrosão de silício depende principalmente da

densidade de F; (ii) a adição de H₂ na mistura aumenta a polimerização e inibe por completo a corrosão. Uma camada fina de polímero também é formada sobre a superfície do SiO₂. Porém, a alta tensão produzida nestas misturas resulta em um bombardeio de íons com alta energia que acelera a remoção da camada formando o produto CO_x (com oxigênio oriundo do óxido e carbono oriundo do polímero).

Tabela 5.11. Resultados da corrosão de Si-mono e SiO₂ em plasmas CF₄/Ar e CF₄/H₂/Ar.

Condições do processo				Resultado obtido		
				Taxa de corrosão (nm/min)		Seletividade
Fluxo (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	SiO ₂	Si-mono	S _{1,2}
CF ₄ /Ar 15/5	25	40	263	16	15	1
	50	40	420	30	22	1,3
	75	40	530	39	38	1
	100	40	630	54	43	1,2
CF ₄ /H ₂ /Ar 15/6/5	25	40	280	10	<1	10
	50	40	426	22	<1	22
	75	40	542	30	~1	30
	100	40	625	38	2,5	15,2

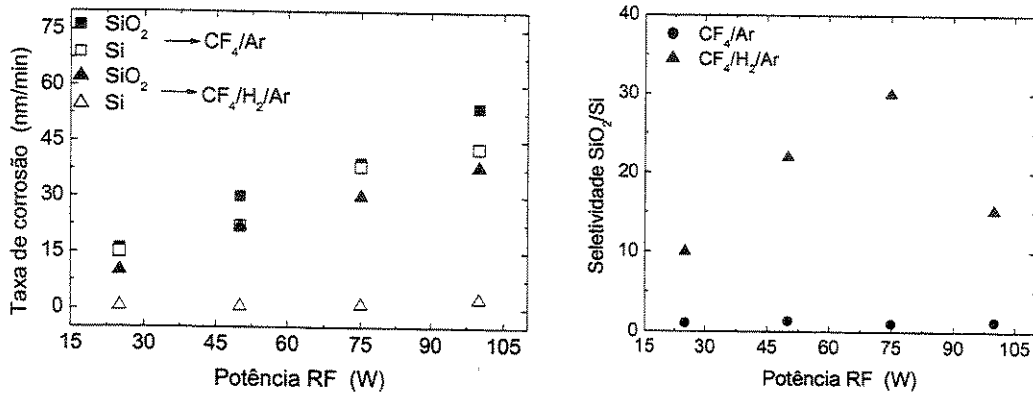


Figura 5.23. Taxa de corrosão e seletividade vs. Potência RF em plasmas de CF₄/Ar e CF₄/H₂/Ar.

Dos resultados obtidos, pode-se propor um processo híbrido para: (i) conseguir um tempo de corrosão relativamente baixo de uma camada espessa de SiO₂ e ainda, (ii) no final do processo garantir uma alta seletividade para silício (mono e policristalino), mudando basicamente a mistura de gases. Este processo híbrido consiste em:

- 1) corroer aproximadamente 500 nm de SiO₂ usando a mistura SF₆/Ar, caracterizada pela maior taxa de corrosão e menor seletividade -
15SF₆/30Ar, 80W, 50mTorr, T_{SiO₂} = 57 nm/min, S_{1,2} = 0,3
- 2) corroer os 100 nm restantes com a mistura CF₄/H₂/Ar, com menor taxa de corrosão e maior seletividade. Garantindo com isto, que não existirá um *overetch* que possa danificar o silício e afetar o desempenho do dispositivo -
15CF₄/6H₂/5Ar, 75W, 40mTorr, T_{SiO₂} = 30 nm/min, S_{1,2} = 30

5.1.4. Corrosão de Silício policristalino

Na tecnologia CMOS, silício policristalino dopado com fósforo é freqüentemente usado para a definição da porta do transistor, devido à vantagem do auto-alinhamento no canal, facilitando com isto a seqüência de fabricação do dispositivo, assim como a redução de capacitâncias parasitas porta-fonte e porta-dreno.

Na tecnologia desenvolvida no CCS, uma camada de Si-poli de 500 nm de espessura, deposita-se sobre uma camada fina de SiO₂ de 40 nm. Logo após é implantada com uma dose de 10¹⁶ cm⁻² de fósforo. Depois é feito o processo de abertura de janelas seletivamente até a camada fina de SiO₂ (Figura 5.24). Sendo esta uma etapa crítica na tecnologia CMOS, é necessário desenvolver um processo altamente seletivo já que um excesso na corrosão pode produzir a remoção total do óxido fino. Assim também, esta etapa exige um alto controle do perfil da corrosão visa-se desenvolver transistores com largura de canal até de 0,25 µm; corrosão isotrópica durante a corrosão de 500 nm de espessura do Si-poli poderá produzir a remoção total ou parcial da camada de Si-poli com larguras sub-micrométricas, como mostrado na Figura 5.25.

Para desenvolver um processo seletivo e anisotrópico, trabalhou-se com baixa tensão para evitar uma corrosão excessiva do óxido e foram usados gases promotores de polimerização para passivar as paredes evitando a corrosão lateral e assim alcançar a anisotropia.

Neste caso, definiu-se seletividade como

$$Si\text{-}poli/SiO_2 = S_{1,2} = T_1 / T_2$$

onde T_1 é a taxa de corrosão vertical do Si-poli, T_2 é a taxa de corrosão do SiO₂

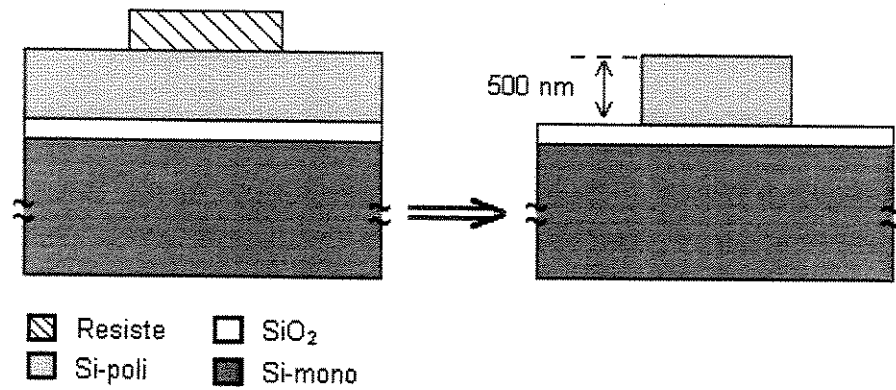


Figura 5.24. Corrosão de Si-poli dopado com fósforo usado na fabricação de dispositivos CMOS.

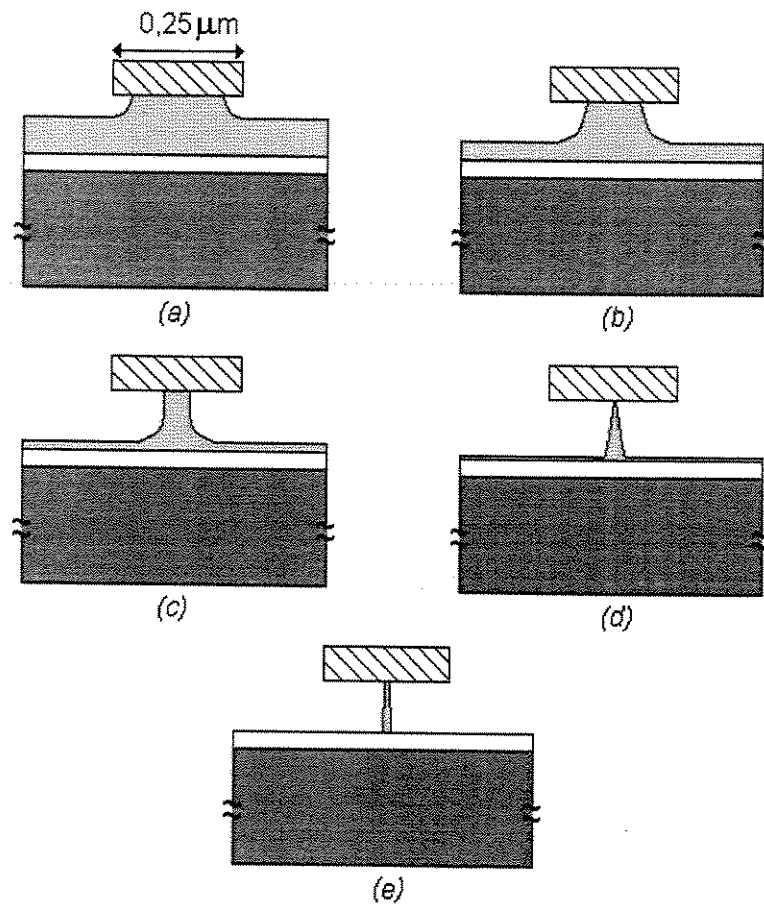


Figura 5.25. Evolução do perfil da corrosão isotrópica de Si-poli, (a) t_1 ; (b) $t_2 > t_1$; (c) $t_3 > t_2$; (d) $t_4 > t_3$; (e) $t_5 > t_4$.

É preciso lembrar que o fator de anisotropia é definido como

$$A = 1 - (T_l/T_v)$$

onde T_l é a taxa de corrosão lateral e T_v a taxa de corrosão vertical do silício policristalino.

A corrosão de silício pode ser realizada usando plasmas à base de flúor, cloro e bromo, gerando as espécies reativas F, Cl e Br que reagem com o silício formando produtos voláteis de corrosão SiF_4 , SiCl_4 e SiBr_4 respectivamente. Vários estudos [51-56] têm sido desenvolvidos para obter uma corrosão altamente seletiva e anisotrópica de silício policristalino usado na fabricação de dispositivos. Na maioria destes trabalhos, misturas à base de cloro e bromo têm sido usadas em plasmas de alta densidade (ECR e ICP). Neste trabalho, foram desenvolvidos processos de corrosão em plasmas RIE (de baixa densidade) usando diversas misturas de gases a base de flúor e cloro.

Como já tem sido mencionado em várias ocasiões, a corrosão de silício com gases fluorados é basicamente química. Para conseguir uma corrosão anisotrópica, é necessário adicionar outros gases promotores de polimerização nas paredes da estrutura. Para estes propósitos, foram usados o gás SF_6 como fonte de flúor e gases como O_2 , CH_4 , CF_4 e CHF_3 como promotores da camada passivadora.

Usando plasmas à base de gases clorados é possível obter uma corrosão anisotrópica sem a adição de gases passivadores [18]. A corrosão direcional pode ser explicada pelo fato de que o silício não é corroído espontaneamente por cloro em temperatura normal. Átomos de cloro podem ser adsorvidos na superfície do silício, formando uma pequena camada ordenada, porém, a penetração dos átomos de cloro dentro do silício é muito mais lenta comparando com átomos de flúor. Desse modo, o bombardeamento iônico é essencial para a corrosão. Para estes processos, foi usado o gás SiCl_4 .

Para o caso de silício policristalino dopado com fósforo, a taxa de corrosão é ligeiramente maior em comparação com o silício não dopado [27].

Na Tabela 5.12, apresentam-se os resultados da corrosão de Si-poli implantado com fósforo e de SiO₂ usando diversas misturas a base de flúor e cloro.

Tabela 5.12. Resultados da corrosão de Si-poli e SiO₂ em plasmas à base de flúor e cloro.

Condições do processo				Resultados obtidos			
				Taxa de corrosão (nm/min)		Seletividade	Anisotropia
Fluxo (sccm)	Potência RF (W)	Pressão (mTorr)	Tensão DC (V)	Si-poli	SiO ₂	S _{1,2}	A
SF ₆ /CH ₄ /N ₂ 5/20/20	35	150	55	40	8	5	0,9
	50	150	87	100	10	10	---
	75	150	110	94	18	5,2	---
SF ₆ /CF ₄ /N ₂ 7,5/13/20	40	150	35	70	10	7	0,9
		80	85	47	8	5,8	0,6
SF ₆ /CF ₄ /CHF ₃ 3/10/10	50	150	90	42	12	3,5	0,6
		80	190	50	21	2,4	1
		60	350	52	33	1,7	1
SiCl ₄ /CF ₄ 15/10	50	150	90	30	5	6	0*
		80	180	38	7	5,4	0*
		60	280	41	9	4,5	1

* parede vertical obtida por afinamento da linha.

Em todos os processos apresentados na Tabela 5.12, observou-se uma boa seletividade Si-poli/SiO₂ (~2 – 10). Neste tipo de misturas, a corrosão de SiO₂ é limitada pelo bombardeio de íons.

Em alguns processos, trabalhou-se com altas pressões para poder obter uma melhor seletividade. No entanto, sob esta condição, está-se perto do regime de corrosão química com pouco bombardeio de íons, produzindo um perfil pouco anisotrópico e com afinamento. Trabalhando com pressões menores, melhorou-se a anisotropia do perfil, porém um forte bombardeio de íons produzirá uma maior rugosidade na superfície. Neste tipo de processo, existe um compromisso entre a taxa de corrosão, a seletividade, a anisotropia e a qualidade da superfície. A combinação adequada de parâmetros podem resultar em processos com as características requeridas.

Na Figura 5.26 é apresentada a fotografia SEM do processo de corrosão usando a mistura SF₆/CH₄/N₂ onde pode-se observar um perfil anisotrópico.

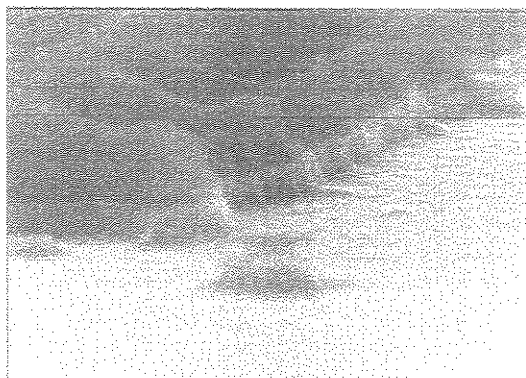


Figura 5.26. Fotografia por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de SF₆/CH₄/N₂. Condições do processo: 5/20/20 sccm, 35 W, 150 mTorr, 50 V, A≈0,9.

Nas Figuras 5.27 e 5.28 encontram-se os resultados do perfil da corrosão usando plasmas de SF₆/CF₄/N₂ com pressões de 150 e 80 mTorr respectivamente. Na Figura 5.27 foi corroída uma linha de largura 0,8 μm, observa-se uma leve corrosão lateral de aproximadamente 0,1 μm, estimando o fator de anisotropia em 0,8. Já na Figura 5.28 foi corroída uma linha de largura 0,5 μm, foi observada uma clara corrosão lateral de aproximadamente 0,3 μm mesmo que a pressão tenha diminuído. Neste caso, pode ser esperada uma melhora na anisotropia, mas acredita-se que este afinamento é devido à alta produção de F no plasma e à diluição do polímero por radicais de nitrogênio, é claro também que o afinamento é mais evidente em linhas de largura menor. O fator de anisotropia neste caso foi estimado em 0,6. O afinamento é um processo interessante para a obtenção alternativa de linhas sub-micrométricas, porém, é preciso ter um bom controle do processo para garantir a definição da linha.

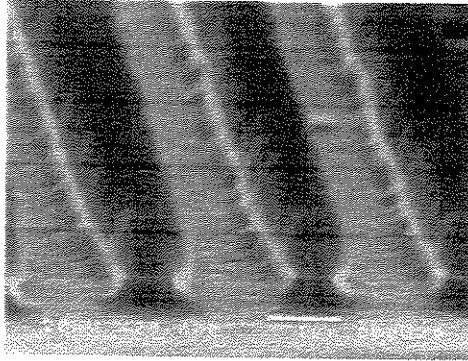


Figura 5.27. Fotografia por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de SF₆/CF₄/N₂. Condições do processo: 7,5/13/20 sccm, 40 W, 150 mTorr, 90 V, A₀≈0,8. Elétron-resiste gravado com linhas de 0,9 μm.

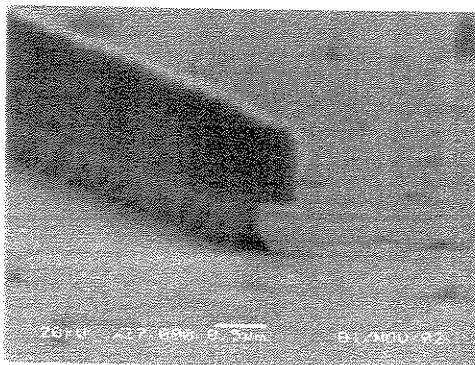


Figura 5.28. Fotografia por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de SF₆/CF₄/N₂. Condições do processo: 7,5/13/20 sccm, 40 W, 80 mTorr, 55 V, A₀≈0,6. Elétron-resiste gravado com linhas de 0,5 μm.

Para conseguir manter a passivação nas paredes da estrutura, foi substituído o gás N₂ por um outro promotor de polímero (CHF₃). A Figura 5.29 apresenta a fotografia SEM do processo de corrosão usando a mistura SF₆/CF₄/CHF₃ com pressão de 150 mTorr. Pode-se observar uma corrosão lateral durante o processo, produzindo com isto um perfil com tendência isotrópica. O fator de anisotropia,

neste caso, foi de $\sim 0,6$. Diminuindo a pressão para 80 mTorr, observa-se uma notável melhoria no perfil da corrosão (ver Figura 5.30) devido à corrosão ser limitada pelo fluxo de íons. Na Figura 5.31 apresenta-se o perfil da corrosão quando usada uma pressão 60 mTorr, foi observado um perfil praticamente anisotrópico. Também é possível observar uma rugosidade relativamente alta desenvolvida durante o processo.

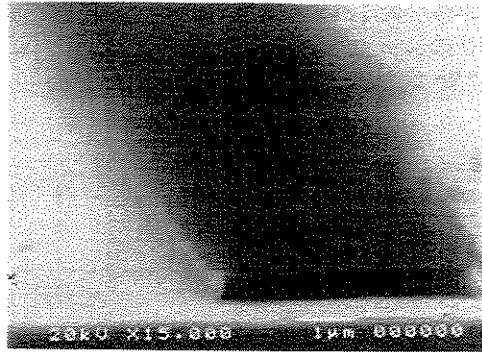


Figura 5.29. Fotografia por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições do processo: 3/10/10 sccm, 50 W, 150 mTorr, 90 V, A \approx 0,6. Elétron-resiste gravado com linhas de 5 μ m.

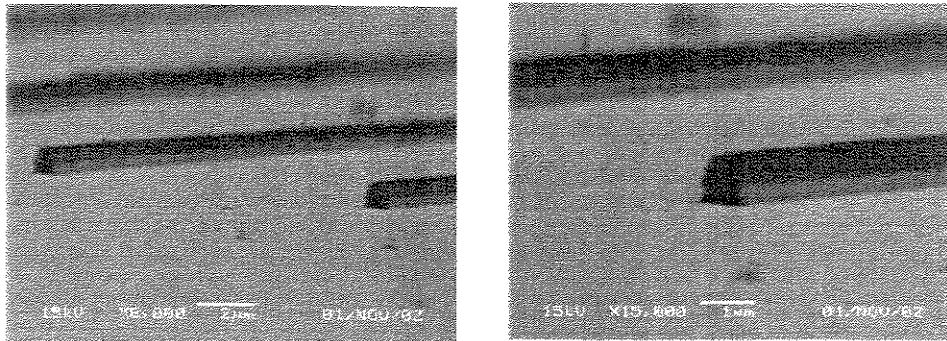


Figura 5.30. Fotografias por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições do processo: 3/10/10 sccm, 50 W, 80 mTorr, 180V, A \approx 1. Elétron-resiste gravado com linhas de 0,5 μ m.

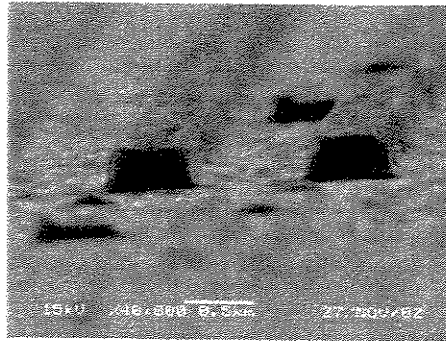


Figura 5.31. Fotografia por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 3/10/10 sccm, 50 W, 60 mTorr, 350V, $A \approx 1$. Elétron-resiste gravado com linhas de $0,5 \mu m$.

Plasmas à base de cloro podem proporcionar também perfis anisotrópicos. Usando a mistura $SiCl_4/CF_4$ é possível observar que a corrosão lateral produz, através de afinamento ocorrido durante o processo, um perfil praticamente anisotrópico como apresentado na Figura 5.32. Este processo pode ser uma boa alternativa para obter linhas com larguras sub-micrométricas. No entanto, deve-se ter um controle total do processo para garantir o afinamento reproduzível da estrutura e assim conseguir a largura desejada. Neste caso foram obtidas linhas de largura de até 91nm mediante o processo de afinamento (ver Figura 5.33).

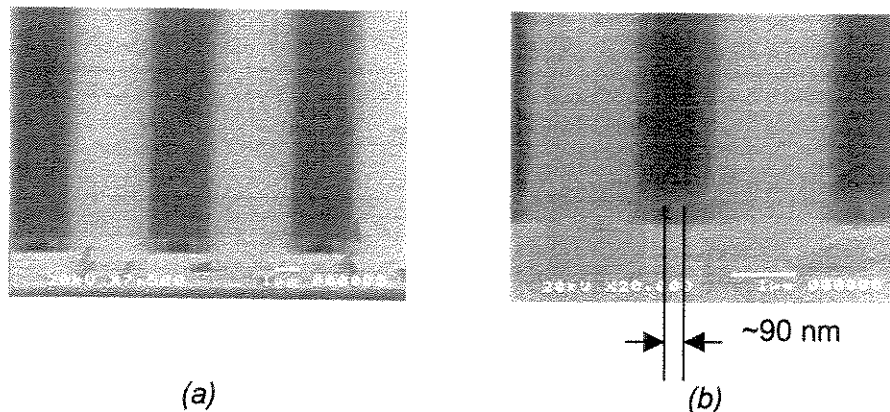


Figura 5.32. Fotografias por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de $SiCl_4/CF_4$. Condições do processo: 15/10 sccm, 50 W, 150 mTorr, 100 V. Elétron-resiste gravado com: (a) linhas de $2 \mu m$, (b) linhas de $1 \mu m$.

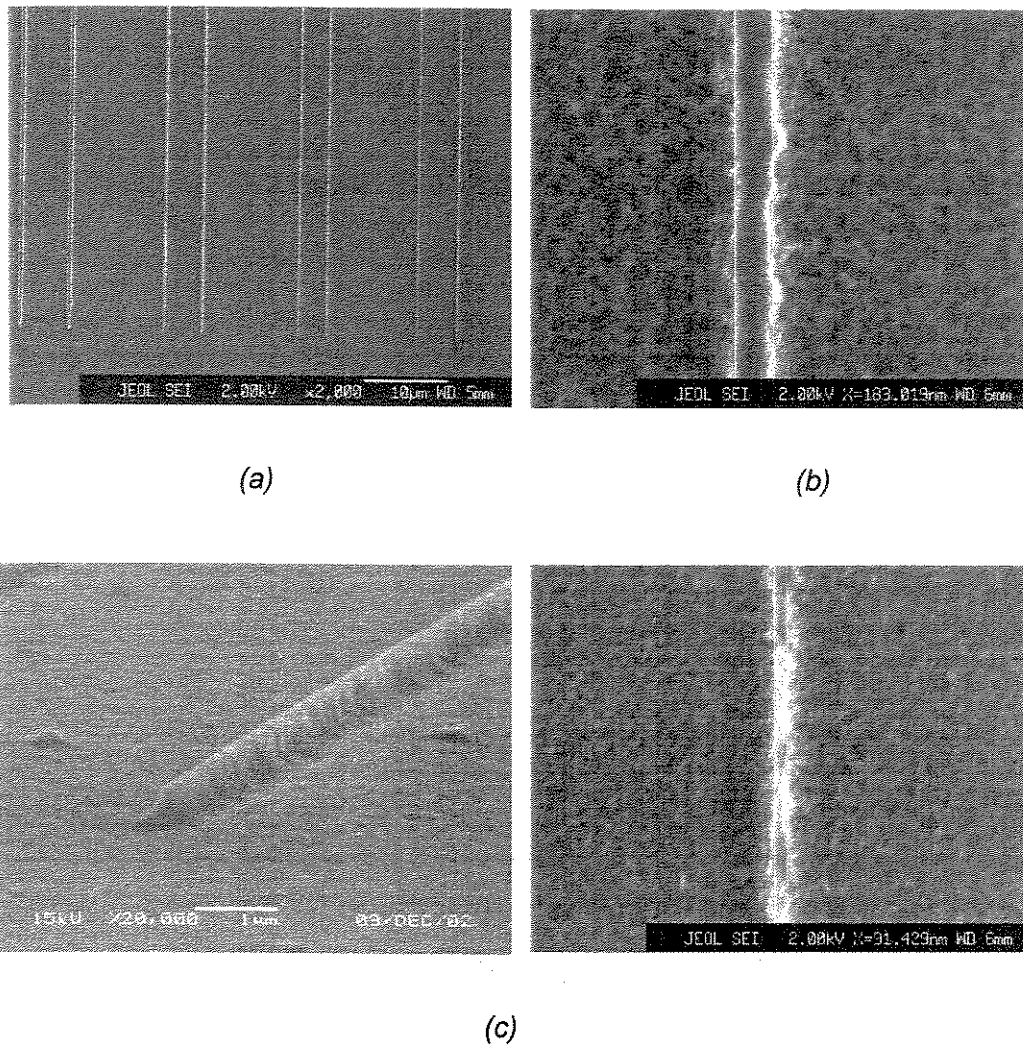


Figura 5.33. Fotografias por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de $\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$. Condições do processo: 15/10 sccm, 50 W, 150 mTorr, 100 V. Definição de linhas sem máscara. (a) 350, 200, 180 e 140 nm, (b) 180 nm, (c) 91 nm.

As Figuras 5.34 e 5.35 apresentam os perfis da corrosão em plasmas de $\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$ usando pressões de 80 e 60mTorr respectivamente. Observa-se que não existe mais a corrosão lateral, porém, é observado um forte micromascaramento e rugosidade na superfície.

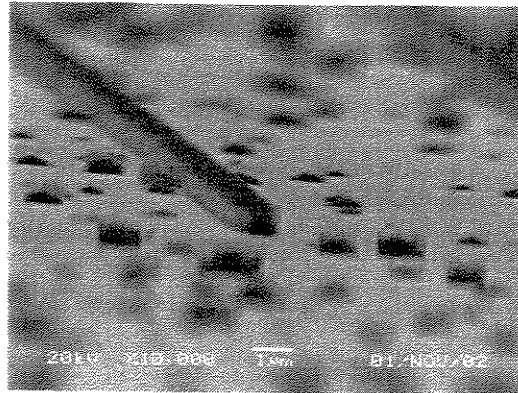


Figura 5.34. Fotografias por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de $\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$. Condições do processo: 15/10 sccm, 50 W, 80 mTorr, 200 V, $A \approx 1$. Elétron-resiste gravado com linha de 1 μm .

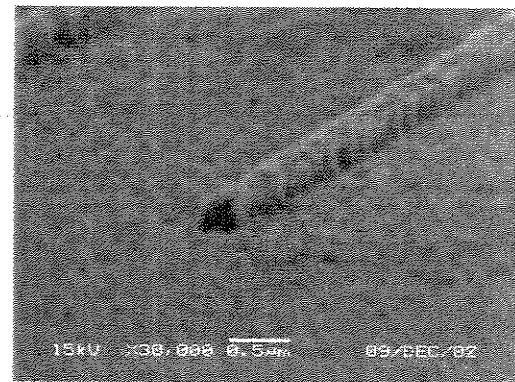
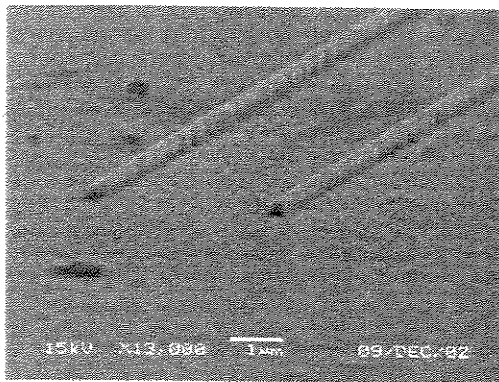


Figura 5.35. Fotografias por microscopia eletrônica da corrosão de Si-poli em plasma de $\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$. Condições do processo: 15/10 sccm, 50 W, 60 mTorr, 280 V, $A \approx 1$. Elétron-resiste gravado com linhas de 0,25 μm .

A partir dos resultados obtidos, podem-se recomendar os seguintes processos para corrosão de silício policristalino para fabricação da porta do transistor CMOS na escala sub-micrométrica :

1) Sem afinamento :

SiF₆/CF₄/CHF₃ → 3/10/10 sccm, 50 W, 80 mTorr.

2) Com afinamento

SiCl₄/CF₄ → 15/10 sccm, 50 W, 150 mTorr.

5.2. Microssistemas

5.2.1. Corrosão profunda de Silício monocristalino

O desenvolvimento de sistemas micro-eletromecânicos (MEMS – *Micro-Electro-Mechanical Systems*) é crítico para a economia e a sociedade de qualquer país, pois as microtecnologias estão revolucionando a tecnologia da informação, computadores, medicina, transporte, sistemas de potência e energia, e em sistemas de segurança [3]. MEMS tem impacto na medicina e bioengenharia (síntese e análise do código genético, para aplicação de remédios, diagnóstico e imagem); tecnologias da informação e aeroespaciais (microatuadores e microssensores, dispositivos inteligentes de diversas geometrias, estruturas flexíveis); sistemas automotivos e de transporte em geral (sensores e atuadores, acelerômetros). Todo este conjunto de dispositivos é conhecido como Microssistemas.

Para a fabricação desses microssistemas, é preciso um alto controle do perfil da corrosão para obter paredes verticais, devido às grandes profundidades de corrosão requeridas (>20 µm).

Na maioria dos casos, corrosão úmida tem sido usada para criar perfis anisotrópicos em silício, pois os reagentes são baratos e fáceis de usar. No entanto, o perfil da corrosão é controlado pela orientação do cristal. No caso do plasma, é possível obter e controlar o perfil da corrosão independente da orientação do cristal.

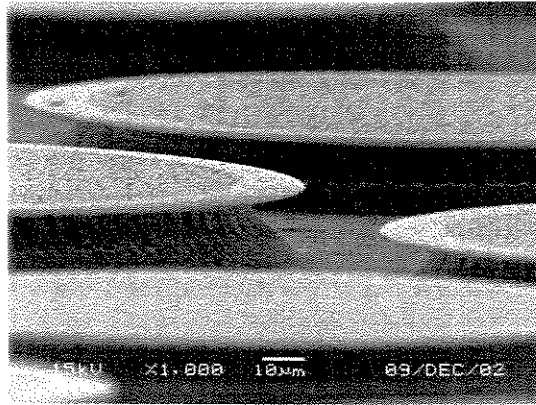
Em plasmas RIE, é possível proporcionar um plasma com reagentes químicos para a corrosão de silício; um passivador para inibir o acesso dos reagentes às paredes e assim evitar a corrosão lateral; reagentes químicos para a remoção da camada passivadora na superfície de fundo do silício e íons para contribuir na taxa de corrosão vertical do silício e na remoção da camada passivadora na superfície. Quando estes processos são controlados da melhor maneira, é possível criar variados tipos de estruturas com um excelente controle do perfil, alta taxa de corrosão e seletividade.

Os plasmas a base de halogêneos são usados para a corrosão química de silício, devido às altas taxas de corrosão que apresentam. À exceção dos plasmas à base de flúor, tais como SF_6 e CF_4 , gases compostos de cloro e bromo geralmente são bem mais perigosos e especiais precauções devem se considerar para seu emprego.

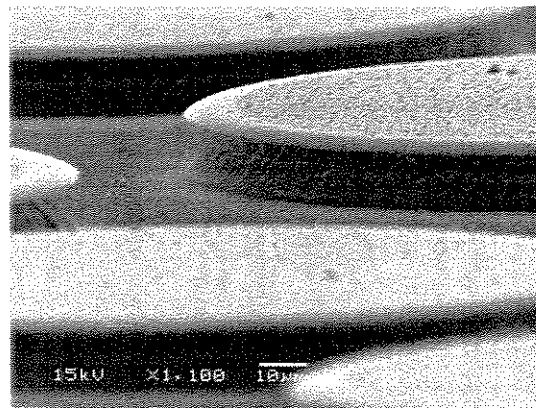
A camada passivadora que evita a corrosão lateral pode depositar-se através de: a) um gás precursor de polímero dentro do mesmo plasma; b) por redeposição da máscara do material; c) introdução de gases que atuam como oxidantes. A redeposição da máscara não é aconselhável, pois isso poderia produzir efeitos severos de micromascaramento, contaminação e rugosidade na superfície. No entanto, durante a corrosão profunda de silício observa-se a formação de "grama" sobre a superfície do silício devido a diversos mecanismos de micromascaramento.

Gases que contêm flúor, como SF_6 , são conhecidos por proporcionar altas taxas de corrosão em silício (na ordem de $1 \mu\text{m}/\text{min}$). No entanto, a corrosão com flúor é predominantemente química (espontânea) e no caso da corrosão com SF_6 (com ou sem a adição de gases inertes como Ar), resulta um perfil de corrosão

isotrópico, como mostrado nas Figuras 5.36a e 5.36b. Para melhorar a anisotropia, é necessária a adição de gases que promovam a inibição da corrosão lateral.



(a)



(b)

Figura 5.36. Fotografias por microscopia eletrônica do perfil da corrosão em silício monocristalino. Condições do processo :

(a) 25SF₆, 100 W, 60 mTorr, 140 V, 1,1µm/min, A≈0,2.

(b) 25SF₆/15Ar, 100 W, 60 mTorr, 230 V, 0,8 µm/min, A≈0,4.

A adição de oxigênio ao gás SF₆ mostrou uma considerável melhora no perfil da corrosão devido à oxidação da superfície [57]. O efeito inibidor da corrosão é maior nas paredes onde não existe bombardeio de íons, e afeta em menor grau a taxa de corrosão vertical devido à constante remoção da camada de silício

oxidado, pelo bombardeio de íons durante a corrosão. Para obter altas taxas de corrosão, se requer de um forte bombardeio de íons. Porém, devido a vários mecanismos, como instabilidade induzida pelo bombardeamento iônico e micromascaramento, se observa uma alta rugosidade na superfície quando usado plasma de SF_6/O_2 , termo conhecido como *black-silicon* [8]. Além da alta rugosidade obtida usando este plasma, é difícil obter uma alta anisotropia, como mostrado na Figura 5.37.

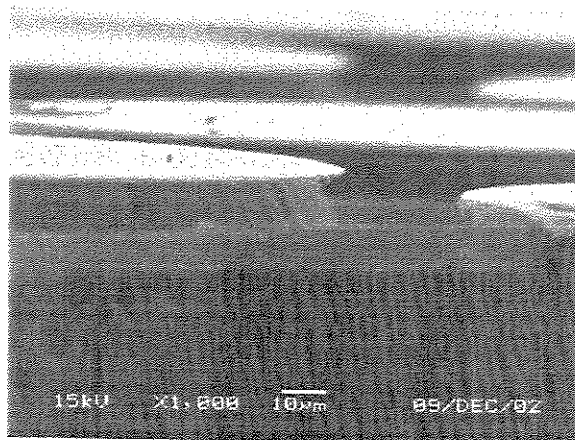


Figura 5.37. Foto SEM do perfil da corrosão em silício. Condições do processo: $25SF_6/15O_2$, 100 W, 60 mTorr, 250 V, $0,95 \mu\text{m}/\text{min}$, $A \approx 0,6$.

Com grandes conteúdos de oxigênio, observa-se uma redução na taxa de corrosão para níveis inferiores de $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$, valor pouco aceitável para propósitos de corrosão profunda. Como alternativa para melhorar a anisotropia sem reduzir a taxa de corrosão, gases promotores de polímero como CHF_3 , se adicionam à mistura SF_6/O_2 , conseguindo também uma superfície lisa com baixa rugosidade [58-59].

Na fabricação de microssistemas, dois parâmetros devem ser considerados relevantes : 1) qualidade da superfície e 2) anisotropia do perfil.

Com respeito à qualidade da superfície, acredita-se que o gás CHF_3 , além de contribuir na corrosão do silício, forma espécies de carbono que ajudam a remoção da camada oxidada de silício, prevenindo com isto uma alta rugosidade

superficial. Com respeito à anisotropia do perfil, ainda não é claro qual mecanismo de inibição da corrosão lateral é mais importante: oxidação ou polimerização. Na mistura SF₆/CHF₃/O₂ [58], o gás SF₆ produz os radicais F para a corrosão química do silício formando o produto volátil SiF₄, O₂ produz os radicais O para passivar a superfície de silício com o produto SiO_xF_y, e CHF₃ é a fonte de íons CF_x⁺ responsáveis da remoção da camada de óxido depositada na superfície.

No começo deste estudo usou-se o gás CH₄ em vez de CHF₃ por questões de disponibilidade e foi adicionado gás argônio à mistura. A química da mistura SF₆/CH₄/O₂/Ar é similar, CH₄ é fonte de íons CH_x⁺ e sua função é remover a camada de óxido depositada junto com os íons SF_x⁺. Acredita-se também que CH₄ produz radicais de CH_x⁺ que podem contribuir à remoção da camada de óxido afetando com isto a anisotropia do perfil.

No caso de passivação por polimerização, na superfície de silício forma-se um filme poroso, rico em carbono, hidrogênio e oxigênio e relativamente fácil de remover. Vale ressaltar que em certas situações é provável a formação de uma camada de Si_xC_y na superfície, resistente à corrosão provocando forte micromascaramento.

Além de gases SF₆, CH₄ e O₂, gás argônio foi adicionado com o intuito de estabilizar o plasma e proporcionar um maior bombardeio de íons. Também acredita-se que nessas condições pode existir uma concorrência de processos de passivação (oxidação ou polimerização). Por isso, é de vital importância equilibrar os parâmetros do processo para conseguir atingir os objetivos. Na Figura 5.38 apresenta-se a química do processo de corrosão usando a mistura SF₆/CH₄/O₂/Ar.

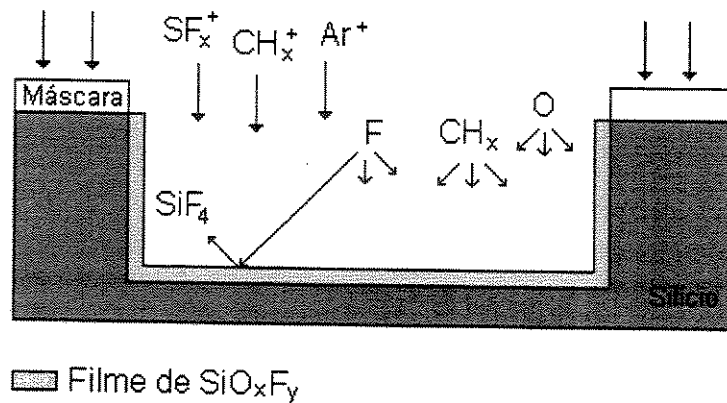


Figura 5.38 Química do processo de corrosão de silício na mistura $SF_6/CH_4/O_2/Ar$.

Na primeira fase desta pesquisa, o tempo de corrosão dos processos foi de dez minutos. Para proporcionar uma alta taxa de corrosão do silício, foi usado primeiramente um fluxo alto de SF_6 (25 sccm) e uma potência alta (130 W), fixou-se o fluxo de CH_4 em 7,5 sccm e variou-se o fluxo de O_2 . Na Figura 5.39 pode-se observar valores altos da taxa de corrosão para fluxos baixos de O_2 , diminuindo para fluxos intermediários e altos. Acredita-se que isto se deve a uma forte oxidação na superfície que inibe a corrosão vertical. Nas fotografias por microscopia eletrônica de varredura da Figura 5.40 apresentam-se os perfis da corrosão para os processos com 5 e 10 sccm de O_2 na mistura. Na Figura 5.40a observa-se claramente um perfil isotrópico com 5 sccm de O_2 , indicando que este fluxo não é suficiente para passivar as paredes e protegê-las da corrosão, neste caso o fator de anisotropia é próximo a 0. Já na Figura 5.40b, usando um fluxo intermediário de O_2 de 10 sccm, observa-se um incremento na passivação por oxidação nas paredes, o que se traduz em uma melhora do perfil, o fator de anisotropia é aproximadamente 0,5.

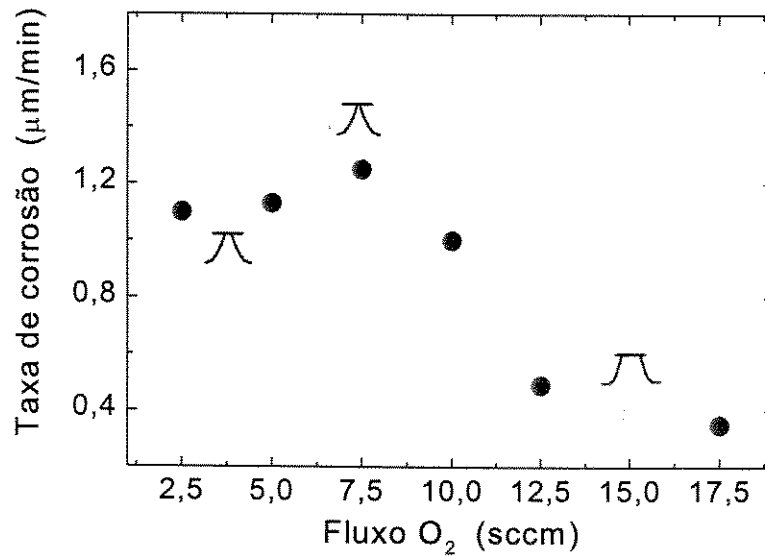


Figura 5.39. Taxa de corrosão vs. Fluxo de O₂, em plasma de SF₆/CH₄/O₂/Ar. Condições do processo: 25 sccm SF₆, 7,5 sccm CH₄, 130 W, 60 mTorr, tensão DC variada: 435→520 V.



(a)



(b)

Figura 5.40. Fotos SEM do perfil da corrosão em silício. Condições do processo :
 (c) 25SF₆/7,5CH₄/5O₂/17,5Ar, 130 W, 60 mTorr, 435 V, 1,13 µm/min, A≈ 0.
 (d) 25SF₆/7,5CH₄/10O₂/17,5Ar, 130 W, 60 mTorr, 450 V, 1,0 µm/min, A≈ 0,5.

A Figura 5.41 apresenta os valores da taxa de corrosão em função do fluxo de oxigênio para fluxos fixos de SF₆ de 25 sccm e 10 sccm de CH₄. Foi aumentado o fluxo de CH₄ com o intuito de entender melhor o efeito de polimerização sobre a corrosão nesta mistura. Nesta figura mostra-se também o efeito de usar a lâmina de silício como suporte da amostra. Medidas de actinometria [34] mostraram que existe um efeito de carga durante a corrosão em plasmas de SF₆/Ar quando usada a lâmina, resultando na diminuição da taxa de corrosão, pois a lâmina consome uma maior quantidade do flúor atômico gerado no plasma. No entanto, este efeito não é evidente em misturas mais complexas como a usada neste estudo. Pode-se observar um efeito contrário ao reportado usando plasmas de SF₆/Ar. Porém, a diferença dos valores da taxa não é muito grande. O efeito mais significativo foi com o aumento de CH₄ para 10 sccm, onde se observa que a taxa diminuiu em comparação com os resultados usando fluxo de 7,5 sccm apresentados na Figura 5.39. Acredita-se que a concorrência de processos de polimerização por CH₄ e oxidação por O₂ é forte, o que significa uma queda na taxa de corrosão para baixo de 0,3 μm/min. Estes valores de taxa de corrosão não são aceitáveis para propósitos de corrosão profunda, observa-se também que o perfil da corrosão sob estas condições tem uma tendência isotrópica.

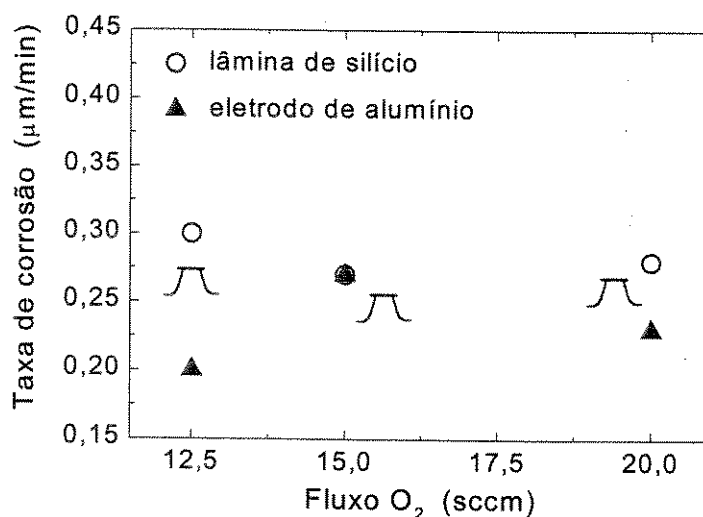


Figura 5.41. Taxa de corrosão vs. Fluxo de O₂, em plasma de SF₆/CH₄/O₂/Ar. Efeito da lâmina de silício. Condições do processo: 25 sccm SF₆, 10 sccm CH₄, 130 W, 60 mTorr, tensão DC variada: 360→591 V.

A Figura 5.42 apresenta os valores da taxa em função do fluxo de O₂ e em função de fluxo de CH₄ com potência elevada a 150 W. Para o fluxo de CH₄ de 7,5 sccm observou-se um máximo local em 10 sccm de O₂, possivelmente neste ponto está-se perto de um equilíbrio entre o processo de passivação (polimerização ou oxidação) com o processo de corrosão, seguido de uma queda na taxa devido a uma forte oxidação superficial. Com o aumento da potência, a polimerização aumenta também, e por isto os valores da taxa são menores quando o fluxo de CH₄ é de 10 sccm. Como valores relativamente maiores da taxa de corrosão foram obtidos usando a lâmina de silício como suporte quando usados 130 W de potência, foi usada também a lâmina com a experiências com 150 W. Os valores da taxa estão abaixo dos limites requeridos. Pode-se observar a mudança do perfil para maior anisotropia. Na Figura 5.43 apresentam-se fotografias por microscopia eletrônica de varredura, que mostram um perfil da corrosão praticamente anisotrópico (fator de anisotropia aproximadamente igual a 1). Observa-se também a formação de pontas (Figura 5.43a) e “grama” (Figura 5.43b) que caracterizam uma alta rugosidade na superfície, efeito conhecido como *black-silicon*.

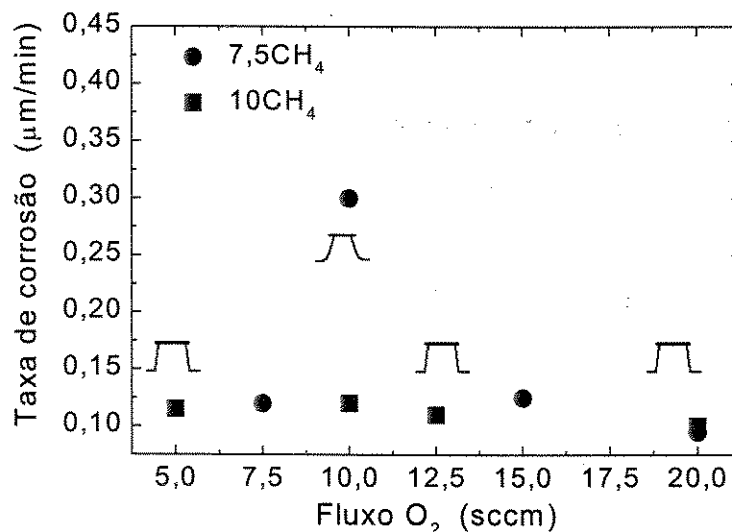


Figura 5.42. Taxa de corrosão vs. Fluxo de O₂, em plasma de SF₆/CH₄/O₂/Ar. Efeito da variação de CH₄. Condições do processo: 25 sccm SF₆, 150 W, 60 mTorr, tensão DC variada: 470→520 V, lâmina de Si.

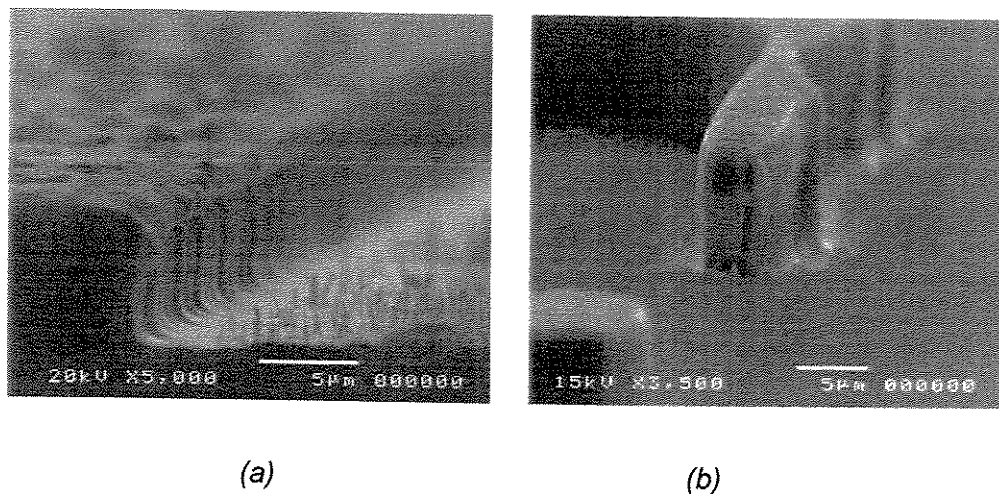


Figura 5.43. Fotos SEM do perfil da corrosão em silício. Condições do processo :
(a) $25\text{SF}_6/7,5\text{CH}_4/10\text{O}_2/12,5\text{Ar}$, 150 W, 60 mTorr, 470 V, $0,3 \mu\text{m}/\text{min}$, $A \approx 1$.
(b) $25\text{SF}_6/10\text{CH}_4/12,5\text{O}_2/5\text{Ar}$, 150 W, 60 mTorr, 500 V, $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$, $A \approx 1$.

Destes primeiros resultados destaca-se que existe um compromisso entre taxa de corrosão e anisotropia. Altas taxas de corrosão geralmente implicam produção de perfis isotrópicos, enquanto que taxas menores (por causa de passivação) resultam em perfis mais anisotrópicos embora com tendência de gerar uma alta rugosidade na superfície. Portanto, as melhores condições em termos de anisotropia foram obtidas perto do regime *black-silicon*, i.e. forte micromascaramento.

Uma modificação no planejamento dos processos foi elaborada com o objetivo de tentar aumentar o valor da taxa de corrosão sem prejudicar a anisotropia do perfil. Na Figura 5.44 encontram-se os valores da taxa de corrosão em função do fluxo de CH_4 . O fluxo de SF_6 foi diminuído para 17,5 sccm e manteve-se fixo o fluxo de O_2 em 12,5 sccm, potência de 150 W e pressão de 60 mTorr, o tempo da corrosão variou entre 30 e 90 minutos. Nestes experimentos, não foi usada a lâmina de silício como suporte. Observa-se que embora o fluxo de SF_6 tenha sido diminuído, os valores da taxa são altos. Acredita-se que este efeito é devido a não ter colocado a lâmina de silício onde aparentemente seu efeito é maior com altas

potências. Pode-se observar também que a taxa de corrosão diminui com o aumento no fluxo de CH_4 possivelmente devido a uma forte polimerização na superfície. O perfil da corrosão é melhor com fluxos intermediários de CH_4 , no entanto, não totalmente anisotrópico (Figura 5.45).

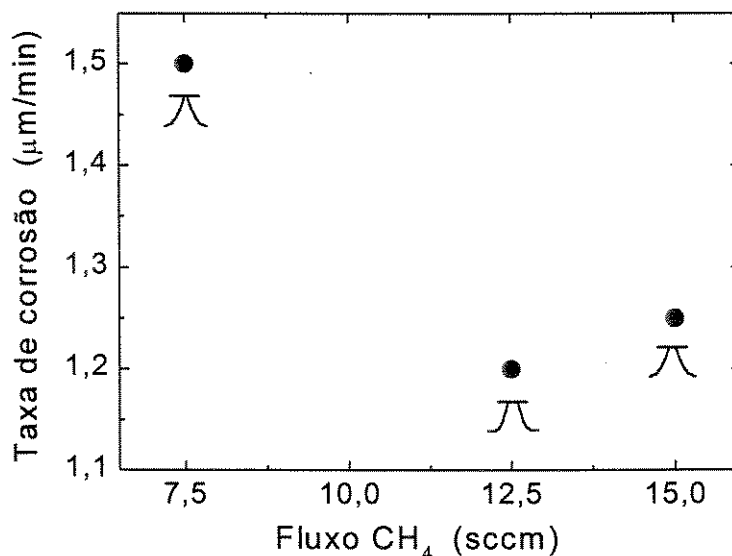


Figura 5.44. Taxa de corrosão vs. Fluxo de CH_4 , em plasma de $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$.
Condições do processo: 17,5 sccm SF_6 , 12,5 sccm O_2 ,
150 W, 60 mTorr, tensão DC variada: 540→580 V.

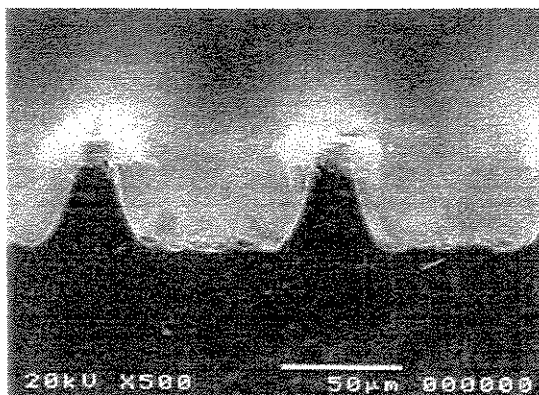


Figura 5.45. Foto SEM do perfil da corrosão em silício. Condições do processo:
17,5 SF_6 /12,5 CH_4 /12,5 O_2 /5Ar, 150 W, 60 mTorr, 560 V, 35 min,
1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$, $A \approx 0,68$.

Na Figura 5.46, encontram-se os resultados da taxa de corrosão em função do fluxo de O_2 , fixando o fluxo de CH_4 em 12,5 sccm, considerado o melhor processo em termos de anisotropia dos resultados anteriores. Os valores da taxa são ainda razoáveis para propósitos de corrosão profunda, decrescendo com o aumento do fluxo de oxigênio, onde se pode esperar uma melhora no perfil da corrosão. Acredita-se que a diminuição da taxa é devida a uma forte oxidação na superfície. Nos gráficos 4.44 e 4.46 observa-se claramente a concorrência dos processos de polimerização e oxidação na superfície.

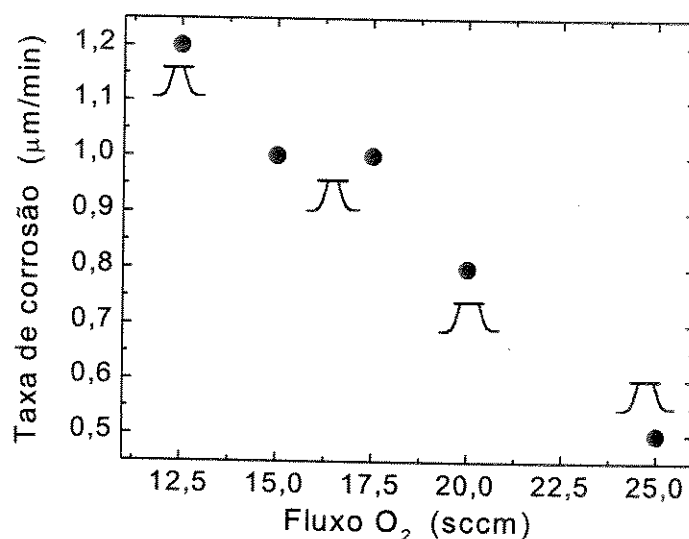


Figura 5.46. Taxa de corrosão vs. Fluxo de O_2 , em plasma de $SF_6/CH_4/O_2/Ar$.
 Condições do processo: 17,5 sccm SF_6 , 12,5 sccm CH_4 ,
 150 W, 60 mTorr, tensão DC variada: 550→580 V.

Na Figura 5.47 apresenta-se a fotografia por microscopia eletrônica de varredura do processo com 20 sccm de O_2 , onde se observa um fator de anisotropia de aproximadamente igual a 0,9.

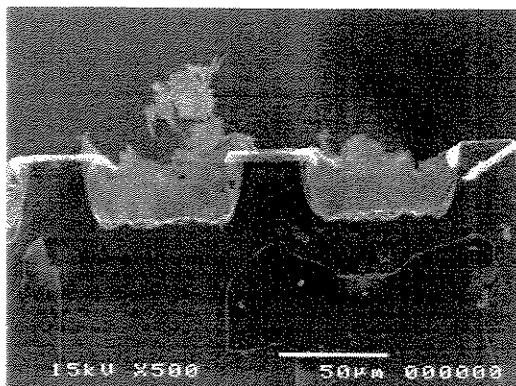


Figura 5.47. Foto SEM do perfil da corrosão em silício. Condições do processo : $17,5\text{SF}_6/12,5\text{CH}_4/20\text{O}_2$, 150 W, 60 mTorr, 550 V, 35 min, $0,8\ \mu\text{m}/\text{min}$, $A \approx 0,9$.

Para diminuir em maior grau a corrosão lateral, foi diminuído o fluxo de SF_6 para 12,5 sccm. A Figura 5.48 mostra a taxa de corrosão em função do fluxo de CH_4 com um fluxo fixo de O_2 de 20 sccm. Observa-se que os valores da taxa de corrosão diminuíram, mas ainda dentro dos limites necessários para corrosão profunda. O perfil da corrosão como era de esperar, melhorou satisfatoriamente como pode-se observar na figura por microscopia eletrônica de varredura onde o fator de anisotropia é próximo a 1 (Figura 5.49). Note-se no destaque (figura à direita) o efeito *black-silicon*, i.e. a formação de uma camada grossa e densa, sendo aparentemente o produto de micromascaramento. Um fator que influenciou consideravelmente na melhora do perfil da corrosão, provavelmente foi o aumento da tensão de DC com a diminuição do fluxo de SF_6 .

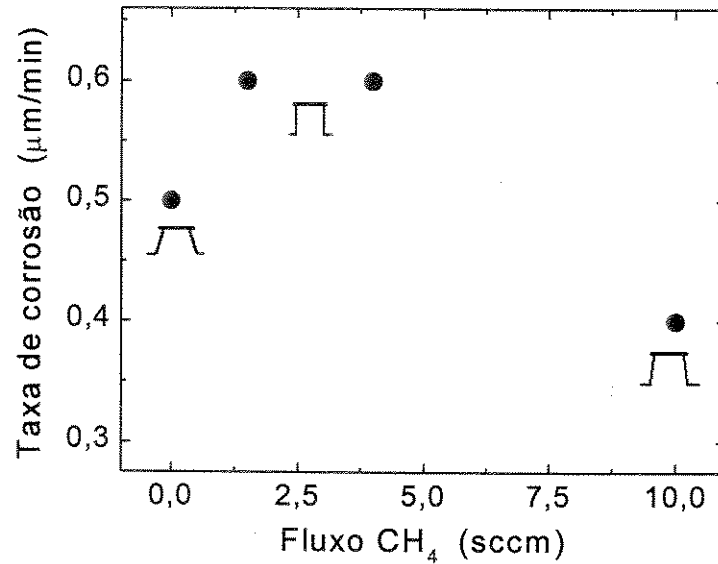


Figura 5.48. Taxa de corrosão vs. Fluxo de CH₄, em plasma de SF₆/CH₄/O₂/Ar. Condições do processo: 17,5 sccm SF₆, 20 sccm O₂, 150 W, 60 mTorr, tensão DC variada: 640→650 V.

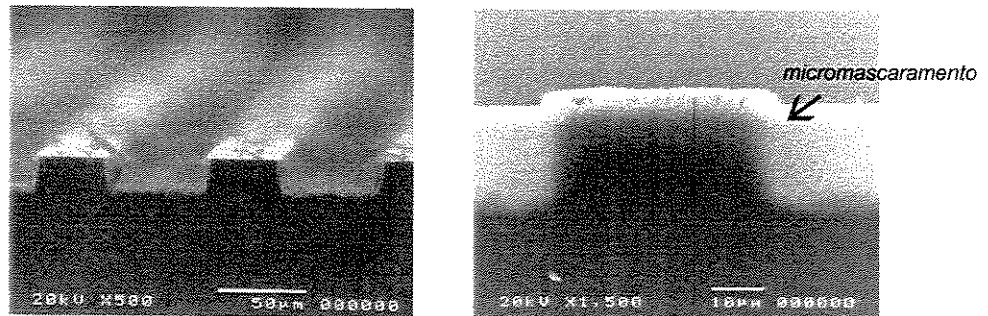


Figura 5.49. Fotos por microscopia eletrônica da corrosão de Si-mono em plasma de SF₆/CH₄/O₂/Ar. Condições do processo: 12,5/4/20/10 sccm; 150 W, 60 mTorr, 650 V, 0,6 µm/min, A≈1.

Devido a uma série de mudanças no laboratório e com o objetivo de melhorar as pesquisas, foi trocado o gás de CH_4 por CF_4 . A química destes dois gases é muito parecida (promotores de polímero) e acredita-se que isto não deve alterar fortemente os nossos resultados. Para isto, usando um dos melhores processos realizados, foi substituído CH_4 por CF_4 na mistura. O resultado deste processo se apresenta na Figura 5.50. Observa-se que não existem mudanças significativas.



Figura 5.50. Foto por microscopia eletrônica da corrosão de Si-mono em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Condições do processo: 12,5/4/20/10 sccm, 150 W, 60 mTorr, 660 V, 30 min, 0,66 $\mu\text{m}/\text{min}$, $A \approx 1$.

Como pode ser observado na maioria das fotografias SEM apresentadas, a formação de resíduos e alta rugosidade está presente nos processos. Esta é uma das características da corrosão por plasmas RIE para corrosão profunda de silício. Acredita-se que o micromascaramento ou efeito *black-silicon*, observado na superfície corroída e caracterizado por uma alta rugosidade, é produzido pela concorrência dos seguintes processos:

- corrosão do silício pelo radical F
- bombardeio de íons com alta energia
- deposição de polímero, produzido pelos gases CH_4 ou CF_4
- formação de óxido, produzido pelo gás O_2
- redeposição de alumínio da máscara e do eletrodo

Na Figura 5.51, estão expostas fotografias por microscópio óptico da aparência da superfície antes e depois a corrosão usando o processo da Figura 5.50. Observa-se claramente escurecimento da superfície (*black-silicon*).

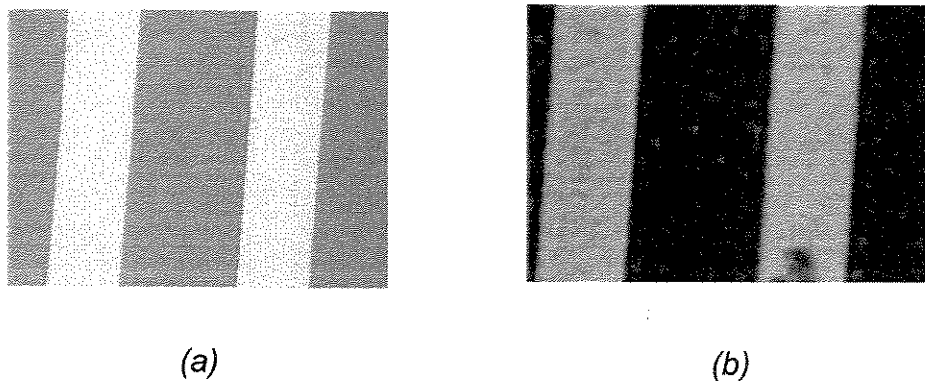


Figura 5.51. Fotos por microscopia óptica da superfície de Si-mono :
(a) antes da corrosão; (b) depois a corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/O_2/Ar$.

Muitos estudos desenvolveram-se para obter técnicas de limpeza e/ou para melhorar a qualidade da superfície corroída [60-67]. Para remover os resíduos depositados durante a corrosão e para melhorar a qualidade da superfície do silício, desenvolveram-se dois procedimentos de limpeza superficial:

1) A primeira técnica utilizada para a limpeza da superfície foi recentemente introduzida como técnica de corrosão de silício [67]. A técnica é baseada num processo de corrosão úmida acelerada por microondas. Esta técnica simples consiste em corrosão dentro de um recipiente vedado com água deionizada, aplicando uma excitação por microondas a alta potência (foi empregada uma potência de 640 W por 15 minutos). Isto foi realizado num equipamento do Instituto de Química da UNICAMP. A fotografia SEM do perfil de corrosão após a limpeza da superfície se apresenta na Figura 5.52, onde se observa a remoção dos resíduos superficiais e um alisamento da superfície. Acredita-se que isto foi devido a um processo basicamente mecânico, porém uma certa contribuição química (a corrosão por radicais OH produzidos por microondas) também é possível [67].



Figura 5.52. Foto por microscopia eletrônica do perfil da corrosão após processo de limpeza por microondas. Condições do processo de limpeza : 640 W, 15min.

2) Na segunda técnica de limpeza, a amostra foi submetida a uma corrosão por plasma ECR. Uma fonte adicional de RF acoplada ao eletrodo é usada para incrementar o fluxo e a energia dos íons. No entanto, a tensão de DC produzida é relativamente baixa (dezenas de Volts); isto significa uma baixa energia de íons bombardeando a superfície. Com um plasma de alta densidade, como no caso do plasma produzido num sistema ECR e baixa tensão de autopolarização, sem penetração iônica em camadas profundas, é possível corroer o silício sem induzir a rugosidade da superfície. Desta forma, íons de baixa energia e radicais ajudam a remover a camada superficial rugosa (produto da corrosão RIE), alisando com isto a superfície. Os parâmetros do processo de alisamento foram os seguintes :

Mistura e fluxo de gases : $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Ar} = 13/6/5$ sccm.

Potência ECR : 750 W.

Potência RF : 100 W.

Pressão : 20 mTorr.

Tensão DC : ~ 50 V.

tempo : 15 min.

Para finalizar e com o intuito de remover todos os resíduos superficiais e a camada passivadora formada nas paredes de estruturas durante a corrosão por RIE, foi realizada uma limpeza RCA modificada seguida de um dip de HF (ácido fluorídrico). A limpeza RCA modificada se faz usando as seguintes soluções:

- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

A Figura 5.53 apresenta as fotografias por microscópio óptico da aparência da superfície e por microscopia eletrônica de varredura do perfil da corrosão, após o processo de limpeza por plasma ECR + limpeza padrão RCA + dip HF. Pode-se observar que a cor preta da superfície diminuiu, o que significa uma rugosidade menor.

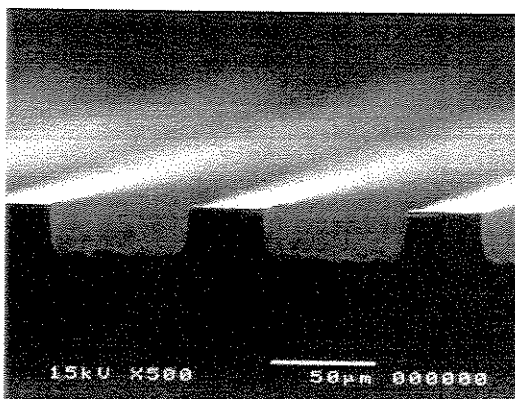


Figura 5.53. Fotos por microscopia óptica e por microscopia eletrônica da limpeza da superfície de Si-mono corroído em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Processo de limpeza por plasma ECR + limpeza RCA + dip HF.

Na fase final deste estudo, foi adquirido o gás CHF_3 , usado para a corrosão profunda de silício [58]. O mecanismo de corrosão da mistura $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ é muito parecido quando usada a mistura $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Na Figura 5.54, apresenta-se a fotografia por microscopia eletrônica de varredura do perfil da corrosão de

silício usando a mistura $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$, sob os mesmos parâmetros do processo usados na mistura com CF_4 .

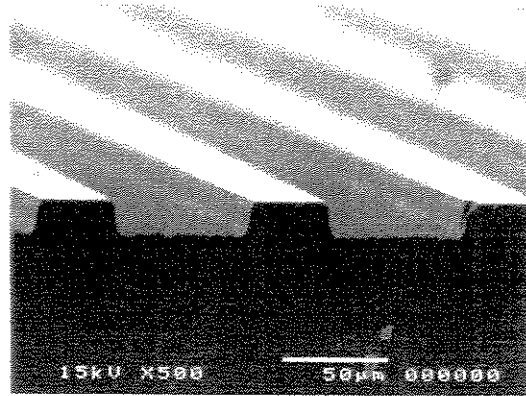


Figura 5.54. Foto por microscopia eletrônica da corrosão de Si-mono em plasma de $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$. Condições do processo: 12,5/4/20/10 sccm, 150 W, 60 mTorr, 660 V, 30 min, 0,66 $\mu\text{m}/\text{min}$, $A \approx 1$.

A partir dos resultados obtidos, podem-se recomendar os seguintes processos para corrosão profunda de silício monocristalino para fabricação de Microsistemas:

$\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ou $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar} \rightarrow 12,5/4/20/10$ sccm, 150 W, 60 mTorr.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas para trabalhos futuros

Neste trabalho foram desenvolvidos e otimizados processos de corrosão por plasma para contribuir na implementação de uma tecnologia própria na área de fabricação de dispositivos CMOS e Microssistemas, atualmente empregada no Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP. Desenvolveram-se processos de corrosão dos seguintes materiais: nitreto de silício (SiN_x), óxido de silício (SiO_2) e silício policristalino implantado com fósforo (Si-poli), usados na fabricação de dispositivos CMOS, além de silício monocristalino (Si-mono) usado na fabricação de Microssistemas. Todos estes processos foram desenvolvidos a partir das características requeridas da etapa de fabricação do dispositivo. Através de modelos teóricos, foi possível caracterizar o plasma num sistema de corrosão iônica reativa, para obter informação adicional a partir dos parâmetros mensuráveis do processo. Isto ajudou entender melhor os mecanismos de interação plasma-superfície.

1) Caracterização do plasma.

Modelo de balanço de potência RF no plasma, item 4.1 [68].

Este modelo permite avaliar a proporção de potência RF depositada nas duas regiões principais da descarga: no corpo do plasma (relacionada às perdas associadas aos elétrons) e na bainha (relacionada às perdas para manter o fluxo de íons). Esta distribuição de potência depende diretamente das perdas de

energia dos elétrons durante o tempo de vida médio no corpo do plasma (β). Foi possível avaliar dois parâmetros importantes da bainha em descargas RF e da interação plasma-superfície: o fluxo de íons bombardeando a superfície e a densidade de corrente na bainha. Além disso, foi possível entender melhor o balanço energético dos plasmas em diferentes gases habitualmente usados em aplicações tecnológicas (Ar, O₂, CF₄, SiCl₄ e SF₆). A partir dos resultados obtidos, foi concluído que :

- Existe uma boa correlação entre os dados experimentais e as curvas teóricas para os gases analisados a baixas e médias pressões.
- O valor da energia perdida por elétron durante seu tempo de vida médio na descarga (β) depende fortemente do tipo de gás.
- Para gases Ar, O₂ e CF₄, caracterizado por valores baixos de β , a maior parte da potência RF é depositada na bainha.
- Para gases mais complexos tais como SiCl₄ e SF₆, caracterizados por valores altos de β , a maior parte da potência RF é depositada no corpo do plasma.
- Em misturas de gases, a adição de gases com valor alto de β (por exemplo SF₆) permite diminuir fortemente a autopolarização e o fluxo de íons para o eletrodo.

A principal vantagem deste modelo é o uso como método de diagnóstico relativamente simples e não-invasivo para obter parâmetros importantes do plasma que são difíceis de medir diretamente. Os resultados obtidos para vários gases e sobretudo para misturas são inéditos e contribuem de forma qualitativa com a estratégia a ser utilizada na variação das condições dos processos de corrosão, assim também, ajudam a entender melhor os mecanismos de formação de plasmas em reatores de placas paralelas com acoplamento capacitivo.

Modelo da taxa de corrosão, item 4.2 [34,68].

O modelo de balanço energético do plasma aplicou-se ao estudo das condições de corrosão de vários materiais (silício, óxido de silício e polímero orgânico) em plasmas contendo flúor e oxigênio. Foi analisada a dependência da taxa de corrosão com a potência RF para os diferentes materiais e o modelo do balanço de potência RF mostrou ser consistente com os resultados da corrosão, concluiu-se que :

- A corrosão de Si em plasma de SF₆/Ar é limitada pelo fluxo de radicais de F.
- A corrosão de SiO₂ em plasma de CF₄/H₂/Ar é limitada pelo fluxo de íons.
- A corrosão de polímero orgânico (FRAZ5214) em plasma de O₂ é limitada pelo fluxo de radicais de O.
- A incorporação do modelo de balanço energético no modelo de corrosão apresenta novas oportunidades em análise dos mecanismos de corrosão sob condições de corrosão em reatores de placas paralelas com acoplamento capacitivo (nos regimes de plasma *etching* e corrosão iônica reativa).

Actinometria, item 4.3 [34,69-71].

Esta técnica de diagnóstico do plasma, através dos espectros de emissão óptica permite avaliar a densidade de átomos de flúor em plasmas de Ar, SF₆ e outros gases fluorados. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que :

- Primeiramente foi realizada uma análise dos mecanismos de excitação de linhas de argônio na região 700 a 810 nm. Usando os resultados da análise, foi escolhida a linha Ar 750,4 nm que não tem contribuição de excitação eletrônica via estados metaestáveis, garantindo assim maior precisão na medida de conteúdo de átomos de flúor usando gás argônio como actinômetro.
- Aumentando o fluxo de SF₆, incrementou-se a produção de átomos de flúor o que leva a um correspondente crescimento na taxa de corrosão de silício.
- Aumentando a potência RF, incrementou-se ainda mais a produção de flúor e como conseqüência um incremento maior na taxa de corrosão.

- Com pressões médias (50 mTorr), há uma maior contribuição do mecanismo físico na corrosão de silício, porém a corrosão continua sendo predominantemente química.
- Para altas pressões (190 mTorr), a contribuição do mecanismo físico na corrosão é desprezível e o fluxo de radicais de flúor é maior. A taxa de corrosão aumenta consideravelmente com a pressão produzindo um perfil isotrópico.
- Foi observada uma dependência quase linear da taxa de corrosão de silício (tanto mono- como policristalino) com a densidade de átomos de flúor.
- Com os resultados obtidos, confirmou-se o caráter predominantemente químico da corrosão de silício em plasmas de SF₆ em reatores de placas paralelas com acoplamento capacitivo com pressões médias e altas.

2) Corrosão de materiais para fabricação de dispositivos CMOS.

Corrosão RIE de SiN_x, item 5.1.1 [49,72-75].

Apresentaram-se os resultados de um estudo comparativo da corrosão de SiN_x, SiO₂ e Si usando várias misturas de gases (CF₄/H₂, CF₄/O₂/N₂, SF₆/O₂/N₂, SF₆/CH₄/N₂ e SF₆/CH₄/N₂/O₂). O principal objetivo desta pesquisa foi desenvolver processos com alta seletividade SiN_x/SiO₂ e SiN_x/Si.

Mistura CF₄/H₂

- A mistura tem forte tendência para polimerização na superfície dos materiais.
- Observou-se que a taxa de polimerização depende do material, incrementando-se com o fluxo de hidrogênio, a potência RF e a pressão.
- Foram obtidas taxas de corrosão razoavelmente altas (na faixa de 9 a 65 nm/min), maiores às obtidas em [43] que foram na faixa de 5 a 50 nm/min..

- Foi possível obter uma alta seletividade SiN_x/Si (>12) devido à forte polimerização sobre a superfície do silício.
- A alta tensão de autopolarização produzida impediu obter uma alta seletividade $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, porém o melhor resultado obtido foi $>4,5$.
- Foi obtida uma boa qualidade da superfície na interface $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (Rugosidade rms $R_a \sim 20\text{\AA}$).
- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão e seletividades em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições: $15\text{CF}_4/5\text{H}_2$, 50 W, 150 mTorr,
com os seguintes resultados:
taxa de corrosão $\Rightarrow 45 \text{ nm/min}$
seletividades $\Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2 \approx 2,2$; $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si} \approx 2,3$

Mistura $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$

- Obtiveram-se taxas de corrosão razoavelmente altas (na faixa de 14 a 35 nm/min), valores comparáveis com os reportados em [48] que foram na faixa de 10 a 35 nm/min.
- Com altos conteúdos de O_2 na mistura foi obtida uma seletividade SiN_x/Si relativamente alta ($\sim 4,3$) devido à oxidação na superfície do silício.
- A alta tensão de autopolarização produzida impediu obter uma alta seletividade $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, sendo 1,4 o melhor resultado.
- Os resultados de seletividade reportados em [48] foram da ordem de 40 para ambos casos, porém é importante lembrar que no caso foi usado um plasma remoto para a corrosão, o que significa pouca contribuição iônica na corrosão de SiO_2 e Si.
- Obteve-se uma ótima qualidade da superfície na interface $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ ($R_a \sim 5\text{\AA}$).
- Usando plasmas ricos em oxigênio há uma baixa seletividade com a máscara de fotorresiste.

- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão e seletividades em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições: 15CF₄/30O₂/30N₂, 50 W, 150 mTorr,
com os seguintes resultados:
taxa de corrosão ⇒ 35 nm/min
seletividades ⇒ SiN_x/SiO₂ ≈ 1,4 ; SiN_x/Si ≈ 4,3.

Mistura SF₆/O₂/N₂

- Obtiveram-se taxas de corrosão na faixa de 15 a 27 nm/min.
- Substituindo CF₄ por SF₆ na mistura, foi diminuída a tensão de autopolarização, melhorando com isto a seletividade SiN_x/SiO₂, sendo 2,1 o melhor resultado.
- Com o aumento do fluxo de SF₆, a seletividade com Si diminuiu significativamente, porém com altos conteúdos de O₂ é possível suprimir a corrosão do silício, alcançando uma alta seletividade (>15).
- Aumentando a potência RF incrementou-se a taxa de corrosão para todos os materiais.
- Obteve-se uma ótima qualidade da superfície na interface SiN_x/SiO₂ (Ra~5Å).
- Usando plasmas ricos em oxigênio há uma baixa seletividade com a máscara de fotorresiste.
- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão e seletividades em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições: 10CF₄/50O₂/30N₂, 50 W, 150 mTorr,
com os seguintes resultados:
taxa de corrosão ⇒ 15 nm/min
seletividades ⇒ SiN_x/SiO₂ ≈ 2,1 ; SiN_x/Si > 15.

É importante ressaltar que as misturas de gases que contêm N₂ e O₂ (CF₄/O₂/N₂ e SF₆/O₂/N₂), potencialmente podem proporcionar uma corrosão altamente seletiva de SiN_x em relação com SiO₂ e, em menor grau, com Si. Isto é

possível por causa da presença no plasma de moléculas NO que aceleram a corrosão do nitreto em um mecanismo químico. Porém em nossas experiências com RIE isso não foi observado, aparentemente como resultado de forte bombardeamento iônico na superfície neste tipo de reator. Por outro lado, o efeito de moléculas NO na corrosão foi confirmado para corrosão no reator de alta densidade ECR, veja abaixo.

Mistura SF₆/CH₄/N₂

- Substituindo O₂ por CH₄ na mistura foi melhorada a seletividade com a máscara de fotorresiste.
- Com o aumento da potência RF, acontece uma queda nas taxas de corrosão devido a uma forte polimerização em todos os materiais. Resultados razoáveis são obtidos com potências intermediárias (~50 W).
- Obtiveram-se altas taxas de corrosão (na faixa de 14 a 47 nm/min).
- A baixa tensão de autopolarização obtida sob certas condições permite obter altas seletividades SiN_x/SiO₂ (>10).
- Foram obtidas seletividades com silício relativamente baixas, provavelmente por uma insuficiente polimerização em silício, sendo 1,8 o melhor resultado obtido.
- Processos realizados sem a lâmina de silício colocada sobre o eletrodo mostraram um incremento nas taxas de corrosão do SiN_x e Si, devido à maior concentração de átomos de flúor.
- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão e seletividades em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições: 5SF₆/20CH₄/20N₂, 50 W, 150 mTorr, sem lâmina de silício.

com os seguintes resultados:

taxa de corrosão ⇒ 47 nm/min

seletividades ⇒ SiN_x/SiO₂ ≈ 5,8 ; SiN_x/Si ≈ 0,07.

Mistura SF₆/CH₄/N₂/O₂

- A adição de pequenas quantidades de O₂ na mistura mostraram ter um forte efeito na taxa de corrosão de silício.
- Pequenas quantidades de oxigênio resultam em boa seletividade com a máscara de fotorresiste.
- Obtiveram-se altas taxas de corrosão na faixa de 24 a 56 nm/min.
- A oxidação produzida sobre a superfície do silício permitiu melhorar a seletividade SiN_x/Si, sendo 2,7 o melhor resultado.
- Foi obtida uma razoável seletividade SiN_x/SiO₂, sendo 4,3 o melhor resultado.
- Foi possível obter uma ótima qualidade da superfície na interface SiN_x/SiO₂ (~5Å).
- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão e seletividades em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições:
5SF₆/20CH₄/20N₂/9O₂, 50 W, 150 mTorr,
com os seguintes resultados:
taxa de corrosão ⇒ 25 nm/min
seletividades ⇒ SiN_x/SiO₂ ≈ 4,1 ; SiN_x/Si ≈ 2,7.

Corrosão ECR de SiN_x, item 5.1.2 [49,73]

Foram apresentados os resultados de um estudo comparativo da corrosão de SiN_x, SiO₂ e Si usando várias misturas de gases (SF₆/O₂/N₂, SF₆/O₂/Ar e SF₆/O₂/N₂/Ar). O principal objetivo desta pesquisa foi obter processos com alta seletividade SiN_x/SiO₂ e SiN_x/Si.

- Obteve-se uma alta seletividade SiN_x/SiO₂ devido à baixa tensão de autopolarização produzida, sendo a corrosão do oxido promovida pelo bombardeio de íons. O melhor resultado obtido foi >20.
- A corrosão de SiN_x neste tipo de misturas é predominantemente química promovida pela produção de moléculas NO (via reação exotérmica na

superfície do nitreto $\text{NO}_{(\text{gás})} + \text{N}_{(\text{superfície})} \rightarrow \text{O}_{(\text{superfície})} + \text{N}_{2(\text{gás})}$ removendo nitrogênio) e de átomos de N e F.

- Incrementando o fluxo de N_2 incrementou-se a produção de moléculas NO, acelerando com isto a corrosão do nitreto. A taxa de corrosão do silício incrementa-se também devido possivelmente a diluição de oxigênio e menor oxidação da superfície.
- Incrementando a potência de RF aumentou-se a taxa de corrosão de todos os materiais devido à contribuição iônica. Este efeito foi maior no caso de silício.
- Incrementando o fluxo de SF_6 aumentou-se a taxa de corrosão do silício devido à maior produção de flúor. Enquanto que a taxa de corrosão no caso do nitreto não teve mudanças significativas. Confirmou-se que a corrosão do nitreto é limitada pelo fluxo de moléculas NO.
- Usando plasmas ricos em oxigênio há uma baixa seletividade com a máscara de fotorresiste.
- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão e seletividades em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições: $5\text{SF}_6/50\text{O}_2/10\text{N}_2$, $750 W_{\text{ECR}}$, $0 W_{\text{RF}}$, 50 mTorr , com os seguintes resultados:
taxa de corrosão $\Rightarrow 17 \text{ nm/min}$
seletividades $\Rightarrow \text{SiN}_x/\text{SiO}_2 > 17$; $\text{SiN}_x/\text{Si} \approx 2,1$.

Os resultados obtidos no reator ECR em misturas ricas em O_2 e N_2 são inéditos e confirmam o papel importante de reagentes intermediários como NO na corrosão de SiN_x .

Corrosão de SiO₂, item 5.1.3.

- Foi desenvolvido um processo RIE híbrido para a corrosão seletiva de SiO₂/Si. Na primeira etapa deste processo, foi usado um plasma de SF₆/Ar para corroer a maior quantidade do óxido com maior taxa de corrosão e menor seletividade. As condições foram : 15SF₆/30Ar, 80W, 50mTorr, com os seguintes resultados:
taxa de corrosão ⇒ 57 nm/min
seletividades ⇒ SiO₂/Si ≈ 0,3
 - Na segunda etapa do processo, foi usado um plasma de CF₄/H₂/Ar para promover a polimerização da superfície do silício e suprimir a corrosão. As condições foram : 15CF₄/6H₂/5Ar, 75 W, 40 mTorr, com os seguintes resultados:
taxa de corrosão ⇒ 30 nm/min
seletividade ⇒ Si₃N₄/Si ≈ 30.
- Estes resultados são da mesma ordem aos reportados em [27].

Corrosão de Si-poli implantado, item 5.1.4 [76].

Apresentaram-se os resultados de um estudo comparativo da corrosão RIE de silício policristalino e SiO₂ usando várias misturas de gases (SF₆/CH₄/N₂, SF₆/CF₄/N₂, SF₆/CF₄/CHF₃ e SiCl₄/CF₄). O principal objetivo desta pesquisa foi obter processos com alta seletividade Si-poli/SiO₂ e alta anisotropia do perfil. Para gravação de estruturas foram usadas fotolitografia (estruturas com larguras mínimas de 1 µm) e litografia por escrita direta por feixe de elétrons (estruturas mínimas de 0,25 µm).

- A baixa tensão de autopolarização produzida na maioria dos processos, permitiu obter uma alta seletividade, sendo 10 o máximo valor obtido.
- Obtiveram-se altas taxas de corrosão, na faixa de 30 a 100 nm/min.

- Os gases CH_4 , CF_4 e CHF_3 foram adicionados nas misturas para promover a passivação por polimerização nas paredes da estrutura e suprimir a corrosão lateral.
- A altas pressões, o mecanismo de corrosão é predominantemente químico, resultando em um perfil isotrópico da corrosão. Porém, foi possível obter um perfil anisotrópico por afinamento de linhas.
- Com pressões menores a contribuição iônica é maior, resultando na melhora do perfil da corrosão.
- Obtiveram-se definições de linhas corroídas até $0,1 \mu\text{m}$ por processo de afinamento e até $0,25 \mu\text{m}$ por passivação das paredes.
- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão, seletividade e anisotropia em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições:
 - 1) Processo por afinamento : $15\text{SiCl}_4/10\text{CF}_4$, 50 W, 150 mTorr, com os seguintes resultados:
 - taxa de corrosão $\Rightarrow 30 \text{ nm/min}$
 - seletividade $\Rightarrow \text{Si-poli}/\text{SiO}_2 \approx 6$.
 - 2) Processo por passivação das paredes: $3\text{SF}_6/10\text{CF}_4/10\text{CHF}_3$, 50 W, 80mTorr, com os seguintes resultados:
 - taxa de corrosão $\Rightarrow 50 \text{ nm/min}$
 - seletividade $\Rightarrow \text{Si-poli}/\text{SiO}_2 \approx 2,4$.
 - anisotropia $\Rightarrow \approx 0,95$.

Os resultados obtidos demonstram a possibilidade de fabricar estruturas sub-micrométricas e nano-métricas ($\leq 100 \text{ nm}$) em silício policristalino usando litografia por escrita direta por feixe de elétrons e corrosão RIE em misturas inéditas de gases contendo flúor e cloro. Os resultados apresentados em pesquisas recentes [54-56], mostraram obter linhas até 20 nm de largura com altas taxas de corrosão (da ordem de 200 nm/min) e alta seletividade com SiO_2 ($\sim 8 - 14$), porém foram usadas misturas a base de HBr e em alguns casos plasmas de alta densidade (ECR e ICP).

3) Corrosão de silício monocristalino para fabricação de Microssistemas, item 5.2 [78-81].

Apresentaram-se os resultados de um estudo comparativo da corrosão profunda e anisotrópica de silício em plasmas de $\text{SF}_6/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ e $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$.

- Foi mostrado que otimizando a composição na mistura de gases, é possível obter perfis anisotrópicos da corrosão com taxas relativamente altas, com profundidades obtidas até $30\mu\text{m}$.
- Mostrou-se também que é possível melhorar significativamente a morfologia da superfície corroída através de um tratamento de limpeza pós-corrosão.
- O gás SF_6 foi usado como fonte principal de flúor atômico para a corrosão espontânea de silício.
- O uso de gás O_2 permite melhorar a anisotropia do perfil, mas provoca o incremento de rugosidade superficial (micromascaramento).
- A adição de gases CH_4 , CF_4 ou CHF_3 serve para reduzir a rugosidade na superfície devido à remoção da camada superficial oxidada.
- A supressão da corrosão lateral foi devida à polimerização (CH_4 , CF_4 , CHF_3) ou oxidação (O_2) nas paredes da estrutura.
- Desenvolveram-se dois processos de limpeza da superfície pós-corrosão, resultando em um visível alisamento da superfície.
- Os melhores resultados em termos de taxa de corrosão e anisotropia em um mesmo processo foram obtidos sob as seguintes condições: $12,5\text{SF}_6/4\text{CH}_4(\text{CF}_4 \text{ ou } \text{CHF}_3)/20\text{O}_2/10\text{Ar}$, 150 W, 60 mTorr, sem lâmina, com os seguintes resultados:
taxa de corrosão $\Rightarrow 0,66 \mu\text{m}/\text{min}$
anisotropia $\Rightarrow \approx 1$.

Resultados comparáveis com os reportados em [58], com taxa de corrosão de $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$ e anisotropia 0,98 usando um plasma RIE de $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CHF}_3$.

Os resultados obtidos demonstram a possibilidade de realização de corrosão profunda em silício monocristalino para fins de microusinagem. Novas técnicas de limpeza pós-corrosão foram desenvolvidas.

Perspectivas para trabalhos futuros.

Temos caracterizado com sucesso os processos de corrosão dos materiais empregados na fabricação de dispositivos CMOS e Microssistemas. Não obstante, os avanços contínuos da microeletrônica exigem o desenvolvimento de novos processos que permitam a fabricação de melhores dispositivos.

A introdução de novos gases com potencial de melhoria dos processos (tais NF_3 como fonte de flúor, bem como gases que contêm bromo tais como HBr , para corrosão de estruturas em silício com maior anisotropia). O emprego de novas técnicas de análise do plasma e da superfície *in-situ* e *ex-situ* (como a espectroscopia de massa, para análise direta dos produtos e reagentes no plasma, a elipsometria *in-situ*, para acompanhar as modificações da superfície durante o processamento e AFM, para analisar mecanismos de corrosão), assim como modificações técnicas nos equipamentos disponíveis, poderão ajudar à implementação de novas e melhores tecnologias afins com os avanços científicos.

Referências Bibliográficas

1. M. Van Rossum, "The future of microelectronics : Evolution or Revolution?", *Microelectronic Engineering*, 34, p. 125, 1996.
2. Silicon : Trends & Developments, *Bell Labs Technical Journal*, 2(1), p.1, 1998.
3. Semiconductors : Trends & Developments, *Bell Labs Technical Journal*, 4(3), p. 1, 2000.
4. Eiji Takeda, "Challenges for Giga-scale integration", *Microelectronics and Reliability*, 37(7), p. 985, 1997.
5. E. Suhir, "Microelectronics and photonics – the future", *Microelectronics Journal*, 31, p. 839, 2000.
6. Ralph H.J.M.Otten, "Shifts in integration: 20 years of VLSI design", *Integration, the VLSI journal*, 32, p. 1, 2002.
7. Sergey Edward Lyshevski, *Nano- and Microelectrochemical Systems*, CRC Press, Florida, 2001.
8. Ivo W.Rangelow, Dry etching-based silicon micro-machining for MEMS, *Vacuum*, 62, p. 279, 2001.
9. G. Badenes, L. Deferm, "Integration challenges in sub-0.25 μ m CMOS-based technologies", *Microelectronics Journal*, 31, p. 861, 2000.
10. C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud and H. Launois, "Electron beam lithography: resolution limits and applications", *Applied Surface Science*, 164, p. 111, 2000.
11. J. Kretz and L. Dreeskornfeld, " Process integration of 20 nm electron beam lithography and nanopatterning for ultimate MOSFET device fabrication", *Microelectronic Engineering*, 61–62, p. 607, 2002.
12. Andrew L. Goodyear, Sinclair Mackenzie, Deirdre L. Olynick and Erik H. Anderson, " High resolution inductively coupled plasma etching of 30 nm lines and spaces in tungsten and silicon", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 18(6), p. 3471, 2000.

13. João Antonio Martino, *Um processo CMOS de cavidade dupla para comprimento de porta de 2 μ m*, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1988.
14. Carlos Eduardo Viana, *Estudo e desenvolvimento de uma tecnologia CMOS-TFT à baixa temperatura (<600°C)*, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Laboratório de Sistemas Integráveis, Setembro 2002.
15. G.S. Mathad, D.W. Hess e M. Meyyappan, "Plasma Processing for Silicon-Based Integrated Circuits", *The Electrochemical Society Interface*, p. 34, Summer 1999.
16. Michael A. Lieberman e Allan J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
17. W. Scot Ruska, "Etching", em *Microelectronic Processing*, McGraw-Hill, New York, p. 192, 1987.
18. Dennis M. Manos e Daniel L. Flamm, *Plasma Etching : An Introduction*, Academic Press, California, 1989.
19. S. Wolf e R.N. Tauber, "Dry Etching for VLSI Fabrication", em *Silicon Processing for VLSI Era, Volume 1: Process Technology*, Lattice Press, California, p. 539, 1990.
20. Alfred Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*, IEEE Press, New York, 1993.
21. S. M. Sze, "Dry Etching", em *VLSI Technology*, McGraw-Hill, Singapore, p. 303, 1985.
22. Marc Madou, "Pattern Transfer with Dry Etching Techniques" em, *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, Florida, p. 53, 1997.
23. J. Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995.
24. Brian Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
25. Stephen A. Campbell, "Etching", em *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, New York, 1996.

26. Kirt R. Williams e Richard S. Muller, "Etch Rates for Micromachining Processing", *Journal of Microelectromechanical Systems*, 5(4), p. 256, 1996.
27. Gottlieb S. Oehrlein, "Reactive Ion Etching" em *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Publications, New Jersey, p. 196, 1990.
28. Manual de operação do microscópio eletrônico de varredura da JEOL, "A guide to Scanning Microscope Observation, Jeol Serving Advanced Technology".
29. Página da Internet : <http://stm2.nrl.navy.mil/now-afm/how-afm.html>.
30. W. Scot Ruska, "Photolithography", em *Microelectronic Processing*, McGraw-Hill, New York, p. 114, 1987.
31. S. Wolf e R.N. Tauber, "Advanced Lithography", em *Silicon Processing for VLSI Era, Volume 1: Process Technology*, Lattice Press, California, p. 493, 1990.
32. Antonio Celso Saragossa Ramos, *Construção e caracterização de um equipamento de corrosão iônica reativa e sua aplicação na corrosão de tungstênio e fotorresiste*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Elétrica, UNICAMP, 1993.
33. Stanislav A. Moshkalyov, Munemasa Machida, Sergei V. Lebedev and Delton O. Campos, "A Contribution of Vibrationally Excited Cl₂ Molecules to GaAs Reactive Ion Etching in Cl₂/Ar", *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, p. L 940, 1996.
34. C. Reyes-Betanzo, S. A. Moshkalyov, A. C. Ramos, J. A. Diniz and J. W. Swart, "Study of Conditions for Anisotropic Plasma Etching of Tungsten and Tungsten Nitride Using SF₆/Ar Gas Mixtures", *Journal of The Electrochemical Society*, 149(3), p. G179, 2002.
35. Emil Mateev and Ivan Zhelyazkov, "Macroscopic model for the energy balance of an asymmetric capacitively coupled rf discharge", *Journal Physics D*, 32, p. 3019, 1999.
36. Emil Mateev and Ivan Zhelyazkov, "Nonprobe radio-frequency plasma diagnostics method based on the power balance in an asymmetric capacitively coupled discharge", *Journal of Applied Physics*, 87(7), p. 3263, 2000.
37. Min Tae Kim, "Kinetics of Etching of Silicon Dioxide in a CF₄ Plasma", *Journal of The Electrochemical Society*, 147(3), p. 1204, 2000.

38. J.W. Coburn and M. Chen, "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density", *Journal of Applied Physics*, 51(6), p. 3134, 1980.
39. J. Ding, J.S. Jenq, G.H. Kim, H.L. Maynard, J.S. Hamers. N. Hershkowitz and J.W. Taylor, "Etching rate characterization of SiO₂ and Si using ion energy flux and atomic fluorine density in a CF₄/O₂/Ar electron cyclotron resonance plasma", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 11(4), p. 1283, 1993.
40. P.D. Hanish, J.W. Grizzie, M.D. Giles and F.L. Terry Jr., "A model-based technique for real-time estimation of absolute fluorine concentration in a CF₄/Ar plasma", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 13(3), p. 1802, 1995.
41. S. A. Moshkalyov, P. G. Steen, S. Gomez and w. G. Graham, "Role of low-energy electrons in Ar emission from low-pressure radio frequency discharge plasma", *Applied Physics Letters*, 75(3), p. 328, 1999.
42. John B. Boffard, Garrett A. Piech, Mark F. Gehrke L. W. Anderson, and Chun C. Lin, "Measurement of electron-impact excitation cross sections out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation", *Physical Review A*, 59(4), p. 2749, 1999.
43. J. L. Lindstrom, G. S. Oehrlein, and W. A. Lanford, "Reactive Ion Etching of Silicon Nitride Deposited by Different Methods in CF₄/H₂ Plasmas", *Journal of the Electrochemical Society*, 139(1), p. 317, 1992.
44. B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, and G. S. Oehrlein, "Highly selectivity etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 17(6), p. 3179, 1999.
45. Marc Schaepekens, Gottlieb S. Oehrlein, Christer Hedlund, Lars B. Jonsson, and Hans-Olof Blom, "Selective SiO₂-to-Si₃N₄ etching in inductively coupled fluorocarbon plasmas: Angular dependence of SiO₂ and Si₃N₄ etching rates", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 16(6), p. 3281, 1998.
46. Yue Kuo, "Reactive Ion Etching of PECVD Amorphous Silicon and Silicon Nitride Thin Films with Fluorocarbon Gases", *Journal of the Electrochemical Society*, 137(4), p. 1235, 1990.

47. Victor Ku and Delbert Parks, "Study of the SiO₂-to-Si₃N₄ etch selectivity mechanism in the presence of polymers in fluorocarbon plasmas", *Journal of Vacuum Science and Technology B* 17(5), p. 2306, 1999.
48. B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein, R. E. Ellefson, and L. C. Frees, "Surface etching mechanism of silicon nitride in fluorine and nitric oxide containing plasmas *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 19(1), p. 25, 2001.
49. C. Reyes-Betanzo, S. A. Moshkalyov, J. W. Swart and A. C. S. Ramos, "Silicon nitride etching in high- and low-density plasmas using SF₆/O₂/N₂ mixtures", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 21(2), p. 461, 2003.
50. Peter M. Meijer, Michael E. F. Roelofs and Bart S. Manders, "Selective plasma etching for contact holes using a fluorine-based chemistry with addition of N₂", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(6), p. 2644, 1999.
51. J. M. Cook, D. E. Ibbotson and D. L. Flamm, "Application of a low-pressure radio frequency discharge source to polysilicon gate etching", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 8(1), p. 1, 1990.
52. Seiji Samukawa, Masami Sasaki and Yasuhiro Suzuki, "Extremely high selective, high anisotropic, and high etch rate electron cyclotron resonance plasma etching for n⁺ poly-Si at the electron cyclotron resonance position", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 8(6), p. 1192, 1990.
53. P. J. Matsuo, B. E. E. Kastenmeier, J. J. Beulens and G. S. Oehrlein, "Role of N₂ addition on CF₄/O₂ remote plasma chemical dry etching of polycrystalline silicon", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15(4), p. 1801, 1997.
54. Mutumi Tuda, Kenji Shintani and Hiroki Ootera, "Profile evolution during polysilicon gate etching with low-pressure high-density Cl₂/HBr/O₂ plasma chemistries", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 19(3), p. 711, 2001.
55. I. Hasan, C. A. Pawlowicz, L. P. Berndt and N. G. Tarr, "Low temperature SF₆/O₂ electron cyclotron resonance plasma etching for polysilicon gates", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 20(3), p. 983, 2002.

56. C. Caillat *et. al*, "A 20 nm physical gate length NMOSFET with a 1.2 nm gate oxide fabricated by mixed dry and wet hard mask etching", *Solid State Electronics*, 46, p. 349, 2002.
57. Christopher P. D'Emic, Kevin K. Chan and Joseph Blum, "Deep trench plasma etching of single crystall silicon using SF₆/O₂ gas mixtures", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 10(3), p. 1105, 1992.
58. Rob Legtenberg, Henri Jansen, Meint de Boer and Miko Elwenspoek, "Anisotropic Reactive Ion Etching of Silicon Using SF₆/O₂/CHF₃ Gas Mixtures", *Journal of The Electrochemical Society*, 142(6), p. 2020, 1995.
59. Henri Jansen, *Plasma Etching in Microtechnology*, Tese de Doutorado, MESA Research Institute at the University of Twente, Enschede, the Netherlands, 1996.
60. Gottlieb S. Oehrlein, Gerald J. Scilla and Shwu-Jen Jeng, "Efficiency of oxygen cleaning of ractive ion damaged silicon surfaces", *Applied Physics Letters*, 52(11), p. 907, 1988.
61. G. S. Oehrlein, J. F. Rembetski and E. H. Payne, "Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 8(6), p. 1199, 1990.
62. Richard Pétri, *et. al*, "Silicon roughness induced by plasma etching", *Journal of Applied Physics*, 75(11), p. 7498, 1994.
63. Hyung-Ho Park, *et. al*, "Characterization and removal of silicon surface residue resulting from CHF₃/C₂F₆ reactive ion etching", *Journal of Applied Physics*, 76(8), p. 4596, 1994.
64. Kwang-Ho, *et. al*, "Recovery of Silicon Surface after Reactive Ion Etching of SiO₂ using CHF₃/C₂F₆ Plasma", *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, p. 1611, 1996.
65. H. Noström, *et. al*, "Silicon surface damage caused by reactive ion etching in fluorocarbon gas mixtures containing hydrogen", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 9(1), p. 34, 1991.

66. Patrick Verdonck, Claus Martin Hasenack and Ronaldo Domingues Mansano, "Metal contamination of silicon wafers induced by reactive ion etching plasmas and its behavior upon subsequent cleaning procedures", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(1), p. 538, 1996.
67. Jan A. Dziuban, "Microwave enhanced fast anisotropic etching of monocrystalline silicon", *Sensors and Actuators*, 85, p. 133, 2000.
68. C. Reyes-Betanzo, S. A. Moshkalyov, e J.W. Swart, "Study of Power Balance in Asymmetric Capacitively Coupled Discharge Plasmas used for Material Processing", *Proc. of the 17th International Symposium of Microelectronics Technology and Devices*, Porto Alegre, RGS, Brazil, p. 178, 2002.
69. S.A. Moshkalyov, C.Reyes-Betanzo, A.C. Ramos, J.A. Diniz e J.W. Swart, "Comparative Study of Reactive Ion Etching of W, WN_x and Si in SF₆/Ar Using Optical Emission Spectroscopy", *Proc. of the XV International Conference on Microelectronics Packaging*, Manaus, Amazonas, Brazil, p. 319, 2000.
70. S. Moshkalyov, C. Reyes-Betanzo, A. C. Ramos, A. Diniz and J. Swart, "Mechanistic Study of Silicon and Tungsten Plasma Etching in SF₆/Ar using Optical Emission Spectroscopy", *Proc. do XXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência*, São José dos Campos, SP, p. 90, 2000.
71. S.A. Moshkalyov, C.Reyes-Betanzo, A.C. Ramos, J.A. Diniz and J.W. Swart, "Comparative Study of Reactive Ion Etching of W, WN_x and Si RIE in SF₆/Ar Using Actinometry Technique", *Proc. of the 47th International Symposium of the American Vacuum Society*, Boston, USA, p. 94, 2000.
72. C. Reyes-Betanzo, S.A. Moshkalyov, M.A. Pavanello, A.C. S.Ramos e J.W. Swart, "Plasma Etching of Si₃N₄ with High Selectivity Over Si and SiO₂", *Proc. of the XVI International Conference on Microelectronics and Packaging*, Pirenópolis, Go, Brazil, p. 70, 2001.
73. C. Reyes-Betanzo, S.A. Moshkalyov, A. C. S. Ramos, M. A. Cotta, and J.W. Swart, "Silicon Nitride Reactive Ion Etching in Fluorine Containing Plasmas with O₂ and N₂ additions". Artigo submetido para publicação na revista *Vacuum*.

74. C. Reyes-Betanzo, S.A. Moshkalyov, M.A. Cotta, M.A. Pavanello, A.C.S. Ramos and J.W. Swart, "Plasma Etching of Silicon Nitride with High Selectivity over Silicon Oxide and Silicon in Fluorine Containing Plasmas", *Proc. of the 201st Meeting of The Electrochemical Society*, Philadelphia, PA, USA, p. 263, 2002.
75. C. Reyes-Betanzo, S.A. Moshkalyov, A. C. S. Ramos, M. A. Cotta, and J.W. Swart, "Effect of Oxygen and Nitrogen additions on Silicon Nitride Reactive Ion Etching in Fluorine Containing Plasmas", *Electrochemical Society Proceedings Volume 2002-17*, p. 263, 2002.
76. C. Reyes-Betanzo, S. A. Moshkalyov, A. C. Seabra and J. W. Swart, "Fabrication of polycrystalline silicon gates by reactive ion etching using fluorine- and chlorine-based plasmas". Trabalho em preparação para o SBMicro 2003.
77. S. A. Moshkalyov, C. Reyes-Betanzo and J. W. Swart, "Anisotropic Reactive Ion Etching for Silicon Micromachining", *Proc. do XXII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência*, Campos de Guaratinguetá, SP, p. 121, 2001.
78. S. A. Moshkalyov, C. Reyes-Betanzo and J.W. Swart, "Anisotropic Etching of Si for Micromachining Applications Using SF₆/CH₄/O₂/Ar Plasma", *Proc. of the 16th Brazilian Congress of Mechanical Engineering*, Uberlândia, MG, Brazil, p. 19.3, 2001.
79. S. A. Moshkalyov, C. Reyes-Betanzo, and J.W. Swart, "Deep Anisotropic Etching of Silicon with Smooth Surface for Micromachining Applications", *Proc. of the 17th International Symposium of Microelectronics Technology and Devices*, Porto Alegre, RGS, Brazil, 293-299, 2002.
80. C. Reyes-Betanzo, S. A. Moshkalyov y J. W. Swart, "Corrosión anisotrópica de silicio para aplicación en micromáquinas usando plasmas de SF₆/CH₄/O₂/Ar y SF₆/CF₄/O₂/Ar". Artigo submetido para publicação na *Revista Mexicana de Física*.

Apêndice

Lista de processos recomendados

1) Corrosão RIE de SiN_x

- 15CF₄/10H₂, c/lâmina, 50 W, 150 mTorr
Taxa SiN_x ≅ 16 nm/min
Seletividade SiN_x/SiO₂ > 3,2
- 5SF₆/20CF₄/20N₂, s/lâmina, 50 W, 150 mTorr
Taxa SiN_x ≅ 47 nm/min
Seletividade SiN_x/SiO₂ ≅ 5,8
- 5SF₆/20CF₄/20N₂/9O₂, s/lâmina, 50 W, 150 mTorr
Taxa SiN_x ≅ 30 nm/min
Seletividade SiN_x/SiO₂ ≅ 3,0

2) Corrosão ECR de SiN_x

- 5SF₆/40O₂/20N₂, 0 W_{RF}, 750 W_{ECR}, 50 mTorr
Taxa SiN_x ≅ 20 nm/min
Seletividade SiN_x/SiO₂ > 20
- 10SF₆/50O₂/10Ar, 0 W_{RF}, 750 W_{ECR}, 50 mTorr
Taxa SiN_x ≅ 20 nm/min
Seletividade SiN_x/SiO₂ > 20

3) Corrosão RIE de SiO₂

Processo híbrido :

- 15SF₆/30Ar, c/lâmina, 80 W, 50 mTorr
Taxa SiO₂ ≅ 57 nm/min
Seletividade SiO₂/Si ≅ 0,3
+
15CF₄/6H₂/5Ar, c/lâmina, 75 W, 40 mTorr
Taxa SiO₂ ≅ 30 nm/min
Seletividade SiO₂/Si ≅ 30

4) Corrosão RIE de Si-poli implantado

- 3SF₆/10CF₄/10CHF₃, c/lâmina, 50 W, 80 mTorr
Taxa Si-poli \cong 50 nm/min
Seletividade Si-poli/SiO₂ \cong 2,4
Anisotropia \cong 1
- 15SiCl₄/10CF₄, c/lâmina, 50 W, 150 mTorr
Taxa Si-poli \cong 30 nm/min
Seletividade Si-poli/SiO₂ \cong 6,0
Parede vertical obtida por afinamento da linha

5) Corrosão RIE de Si-mono

- 12,5SF₆/4CF₄/20O₂/10Ar (12,5SF₆/4CHF₃/20O₂/10Ar), s/lâmina,
150 W, 60 mTorr
Taxa Si \cong 0,6 μ m/min
Anisotropia \cong 1