

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Leandro Leite Tezani**

**CORROSÃO DE SILÍCIO POR JATO DE PLASMA  
EM EXPANSÃO NO VÁCUO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Prof. Dr. Homero Santiago Maciel  
Orientador

Prof. Dr. Celso Massaki Hirata  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

## **Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

### **Divisão de Informação e Documentação**

Tezani, Leandro Leite

Corrosão de silício por jato de plasma em expansão no vácuo / Leandro Leite Tezani.

São José dos Campos, 2010.

109f.

Tese de mestrado – Curso de Física. Área de Física de Plasmas –  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2010. Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Homero Santiago Maciel

1. Corrosão de silício. 2. Fontes alternativas de plasmas 3. Plasmas fluorados. I. Comando-Geral de  
Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de física. II. Título

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

Tezani, Leandro Leite. **Corrosão de silício por jato de plasma em expansão no vácuo.** 2010. 109f. Tese de mestrado em física de plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Leandro leite Tezani

TÍTULO DO TRABALHO: Corrosão de silício por jato de plasma em expansão no vácuo

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese de mestrado/2010

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

Leandro leite Tezani

Rua: José Nolasco de Sena Filho, 101, Bairro Monte Carlo

CEO: 79.022-440

Campo Grande-MS

Brasil

# **CORROSÃO DE SILÍCIO POR JATO DE PLASMA EM EXPANSÃO NO VÁCUO**

**LEANDRO LEITE TEZANI**

Composição da Banca Examinadora:

Prof.	Dr. Gilberto Petraconi Filho	Presidente	- ITA
Prof.	Dr. Homero Santiago Maciel	Orientador	- ITA
Prof.	Dr. Marcos Massi	Membro Interno	- ITA
Prof.	Dr. Argemiro S. da Silva Sobrinho	Membro Interno (Suplente)	- ITA
Prof.	Dr. José Leonardo Ferreira	Membro Externo	- UnB
Prof.	Dr. Roberto Katsuhiko Yamamoto	Membro Externo (Suplente)	- FATEC

**ITA**

Dedico este trabalho a minha família e amigos que me auxiliaram direta ou indiretamente para a sua realização.

## Agradecimentos

À Deus pela possibilidade de estar presente neste mundo.

A minha esposa Greice Cristini Heissler Tezani pelo carinho, amor e compreensão no decorrer do trabalho.

Aos meus familiares Elmir S. Leite, Noêmia M. Leite, José C. Tezani, Maria M. Tezani Sue Ellen L. Tezani, Luiz H. Tezani e Esmeralda pela força e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Homero S. Maciel pela orientação.

Aos meus amigos Alessandro Rogério Victor, Thiago Alves Spontoni, Sergio Preza e Ana.

Aos professores do departamento de física do ITA, Dr. Marcos Massi, Dr. Gilberto Petraconi e Dr. Argemiro S. Sobrinho.

A Dra. Lúcia Vieira dos Santos e a MSc Polyana Alves Radi pelo auxílio durante as caracterizações das amostras por perfilometria ótica.

Aos amigos do ITA, Rodrigo Sávio Pessoa, Diego Alexandre Duarte, Julio Cesar Sagás e Shirley M. Wakavaiaichi.

Ao Laboratório de Microfabricação – LNLS por permitir a utilização da infraestrutura necessária à realização dos trabalhos de limpeza e litografia das amostras.

Ao Programa Nacional de Microeletrônica – CNPq pelo suporte financeiro.

A todos que me auxiliaram de alguma forma, muito obrigado.

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

## Resumo

Este trabalho explora a implementação, caracterização e aplicação de um reator construtivo para geração de um jato de plasma de hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) operado em alto vácuo para corrosão de silício. Este sistema possibilita uma alta fragmentação do gás de trabalho ocasionando em uma alta concentração de flúor atômico (F) no volume da descarga. Tal densidade de F foi medida com auxílio da técnica de espectroscopia ótica de emissão através do método de actinometria. As análises foram realizadas para diferentes fluxos de  $\text{SF}_6$  e suas misturas como os gases  $\text{O}_2$  e Ar e distâncias entre a fonte do jato de plasma e o porta substrato (1-10 cm), para valores fixos de pressão na câmara de expansão (3,2 mTorr), campo magnético (7,2 mT) e potência de radiofrequência (150W). Estas análises visam o estabelecimento de condições ótimas de processo onde a concentração de F é máxima. Posteriormente as amostras de Si foram corroídas e caracterizadas quanto a taxa de corrosão, anisotropia, uniformidade e rugosidade através do uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e perfilometria ótica.

Os resultados obtidos pela espectroscopia ótica indicaram altas intensidade de flúor para os plasmas gerados com as misturas de gases  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  e  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  para distancia de 1 cm, sendo que a mistura  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  produziu valores mais elevados, da ordem de  $1.4 \times 10^3$  u.a. Através do método de actinometria foi determinada a densidade de F que variou de  $(0,6 - 2,5) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  (correspondente a 6-25% do volume total dos gases na descarga) para os parâmetros de plasma investigados. Este resultado é comparável com as tecnologias atuais de corrosão como o ICP. As análises de perfilometria indicaram altas taxas de corrosão, que variaram de  $(0,2-1,4) \mu\text{m}/\text{min}$ . possibilitando uma profundidade de corrosão igual a 10  $\mu\text{m}$  para algumas condições em um tempo de  $\approx 7$  minutos, tempo bem abaixo dos registrado em corrosões de Si com reatores convencionais como o RIE. As análises também indicaram bons valores de

anisotropia ( $>0,85$ ), boa uniformidade (0,01-0,14) e baixa rugosidade (25-372) utilizando-se plasmas de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Tais características não foram alcançadas com a mistura de Ar no plasma de  $\text{SF}_6$ .

## Abstract

This work explores the implementation, characterization and application of a constrictive reactor to generate a plasma jet of sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) operated in high vacuum to make silicon etch. This system enables a high fragmentation of the working gas resulting in a high concentration of atomic fluorine (F) in the discharge volume. Such densities of F were measured with the use of the optical emission spectroscopy technique plus actinometry method. The analysis was realized for different  $\text{SF}_6$  gas flow and their mixtures with the  $\text{O}_2$  and Ar gas and various distances between the plasma jet and the substrate (1-10) cm, it was kept constant the pressure in expansion chamber (3.2 mTorr), the magnetic field intensity (7,2 mT) and radiofrequency power (150 W). These analyses are intended to establish the optimal process conditions where the F concentration is maximum. Subsequently the Si samples were etched and characterized as a function of the etching rate, anisotropy, uniformity and surface roughness by using the scanning electron microscopy and optical profilometry techniques.

The results obtained by optical spectroscopy shows high fluoride peak intensity to the plasmas generated with mixtures of gases  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  and  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  for a distance of 1 cm and  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  mixture, of the order of  $1.4 \times 10^3$  u.a. Using the actinometry method was determined that the density of F ranged from  $(0.6-2.5) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  (corresponding to 6-25% of the total volume of the gases in the discharge) for plasma parameters investigated. This result is comparable with current etching technologies such as ICP. The analysis of profilometry indicated high etch rates, which ranged from  $(0.2-1.4) \mu\text{m}/\text{min}$  providing a etching depth equal to  $10 \mu\text{m}$  for some conditions in a time of  $\approx 7$  minutes, well below the recorded time in etching of Si with conventional reactors such as RIE. The analysis also showed good values of anisotropy ( $> 0.85$ ), good uniformity (0.01-0.14) and low roughness (25-372) using

plasmas  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Such features have not been achieved with the mixture of Ar in the  $\text{SF}_6$  plasma.

## Sumário

Lista de Abreviaturas e Siglas .....	xiv
Lista de Símbolos .....	xvi
1. Introdução .....	18
1.1 Considerações Iniciais .....	18
1.2 Objetivos deste Trabalho .....	21
1.3 Estrutura da Tese .....	22
2. Revisão Bibliográfica .....	24
2.1. Corrosão de Silício: Aspectos e parâmetros .....	24
2.2. Corrosão Úmida.....	30
2.3. Corrosão a Plasma .....	30
2.4. Definição e Geração de Plasmas Frios .....	32
2.5. Interação Plasma – Superfície .....	36
2.6. Mecanismo de Corrosão de Silício por Plasma de SF <sub>6</sub> .....	38
2.6.1. Efeito da Adição de Argônio .....	40
2.6.2. Efeito da Adição de Oxigênio .....	41
2.7. Descarga Constritiva: Jato de Plasma em Baixa Pressão .....	42
2.7.1. Região de Catodo Oco.....	44
2.7.2. Região Constritiva .....	46
2.7.3. Região de Expansão.....	48

3. Técnicas de Análise do Plasma e do Material Corroído.....	49
3.1 – Análises do Plasma Fluorado .....	49
3.1.1. Espectroscopia Óptica de Emissão .....	49
3.1.2. Actinometria .....	51
3.2. Análise do Material Corroído .....	55
3.2.1. Perfilometria .....	55
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
4. Materiais e Métodos .....	58
4.1. Reator Constrictivo .....	58
4.1.1 - Sistema de Vácuo .....	60
4.1.2 - Sistema Elétrico .....	62
4.2. Caracterização do Jato de Plasma.....	62
4.3. Substrato de Silício.....	63
4.3.1. Limpeza do Substrato de Silício .....	64
4.3.2. Deposição do Filme de Alumínio.....	65
4.3.3. Transferência de Padrão pelo Processo de Litografia .....	65
4.3.4. Corrosão do Silício por Jato de Plasma.....	67
4.3.5. Caracterização dos Substratos Corroídos .....	69
5. Resultados e Discussão.....	70
5.1. Caracterização do Plasma.....	70
5.1.1. Comparação dos Espectros nas Regiões de Catodo Oco e de Jato de Plasma .....	70
5.1.2. Comparação dos Espectros Medidos para os Plasmas de SF <sub>6</sub> +Ar e SF <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> .....	72

5.1.3. Avaliação dos Parâmetros de Processo Sobre as Intensidades das Espécies F, O e Ar .....	74
5.1.3.1. Efeito da Adição de Ar e O <sub>2</sub> no plasma de SF <sub>6</sub> .....	74
5.1.3.2. Efeito da Distância Axial.....	76
5.1.4. Determinação das Densidades das Espécies Neutras (F e O).....	78
5.1.4.1. Efeito do Campo Magnético.....	79
5.1.4.2. Efeito da Concentração de Oxigênio .....	80
5.1.4.3. Efeito da Distância do Jato de Plasma.....	82
5.2. Corrosão de Si no Reator Constrictivo.....	83
5.2.1. Corrosão de Si com Adição de O <sub>2</sub> em Plasma de SF <sub>6</sub> .....	83
5.2.2. Influência da Potência em Plasma de SF <sub>6</sub> (8 sccm)/O <sub>2</sub> (2 sccm) .....	89
5.2.3. Influência da Concentração de Ar em Plasma de SF <sub>6</sub> +Ar.....	90
5.2.4. Influência da Distância Axial sobre a Corrosão de Si.....	94
6. Conclusão .....	100
7. Trabalhos Futuros .....	102
Referências Bibliográficas.....	103
Apêndice A.....	107

## Lista de abreviaturas e siglas

AP	atividade de plasma
Ar	relativo ao gás argônio
CC	corrente contínua
CD	camada dupla
CF <sub>4</sub>	relativo ao gás tetrafluorcarbono
ECR	reator de plasma por efeito ciclotônico
EOE	espectroscopia óptica de emissão
F	relativo ao flúor atômico
ICP	reator a plasma por acoplamento indutivo
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LPP	Laboratório de Plasmas e Processos
MENS	microssistemas eletromecânicos
MEV	microscópio eletrônico de varredura
O	relativo ao oxigênio atômico
O <sub>2</sub>	relativo ao gás oxigênio
Pot.	potência
RF	radiofrequência
RIE	reator de corrosão a plasmas por íons energéticos
SF <sub>6</sub>	relativo ao gás hexafluoreto de enxofre
Si	relativo ao silício

UL            ultravioleta

## Lista de símbolos

A	anisotropia
B	campo magnético
E	energia média de elétrons
$E_{Ar}$	energia do átomo de argônio
$E_F$	energia do átomo de flúor
$E_o$	energia do átomo de oxigênio
f	número de grau de liberdade
h	profundidade corroída
$h_{fil}$	profundidade corroída do filme protetor
$h_1$	menor profundidade corroída
$h_2$	maior profundidade corroída
$I_A$	intensidade da espécie A
$I_X$	intensidade da espécie X
K	constante de proporcionalidade (actinometria)
$K_b$	constante de Boltzmann
$m_i$	massa do íon
nF	densidade de flúor atômico
ngás	densidade do gás
$p_1$	pressão câmara fonte
$p_2$	pressão câmara de expansão
S	seletividade
t	tempo de corrosão
Tc	taxa de corrosão

$T_{c_{fil}}$	taxa de corrosão do filme protetor
$T_H$	taxa de corrosão horizontal
$T_V$	taxa de corrosão vertical
UC	uniformidade de corrosão
$v$	espessura corroída.
$v_B$	velocidade de Bohm
$\beta$	constante de proporcionalidade entre seções de choques
$\sigma$	seção de choque
$\nu$	frequência
$\rho$	densidade média de elétrons
[A]	densidade da espécie A
[X]	densidade da espécie X

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações Iniciais

Desde a confecção do primeiro transistor em 1947 na Bell Labs e o desenvolvimento do circuito integrado em 1959 na Fairchild [1], a microeletrônica tem se desenvolvido exponencialmente [2]. Desde então, as tendências principais são em obter dispositivos com dimensões menores com um maior número de componentes por unidade de área, mais rápidos e de menor custo [1, 3]. O desenvolvimento das técnicas de microfabricação para microeletrônica tem permitido o desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos voltados para aplicações em diferentes segmentos da indústria e da ciência como: automobilística, aeroespacial, comunicação, instrumentação, biomedicina e microbiologia [4]. Estas técnicas vêm sendo aplicadas mais e mais na fabricação de microssistemas eletromecânicos - MEMS (sensores, atuadores, micromáquinas e microestruturas diversas), circuitos integrados optoeletrônicos, circuitos integrados fotônicos, montagem de placas e integração de sistemas [5].

Atualmente a construção de microdispositivos é quase que totalmente baseada nas etapas de litografia, deposição e corrosão, sendo o conjunto destas etapas denominado de “Tecnologia Planar”, que utiliza o próprio material semicondutor na forma de “wafer” como substrato.

O silício (Si) é o semicondutor mais utilizado na indústria microeletrônica por se tratar de um material que pode ser encontrado em larga escala na natureza; é o 2º elemento mais abundante (em massa), perdendo apenas para o oxigênio. Para sua aplicação, o silício é manufacturado sob a forma de substratos cristalinos, condição estrutural que lhe fornece significantes vantagens elétricas e mecânicas, veja tabela 1.1 [6]. As aplicações atuais do silício são: construção de membrana para sensor de pressão [7], dispositivos MEMS [8], células solares [9], pontas de cantilever [10], dentre outras. Apesar de outros materiais

venham sendo desenvolvidos para substituir o silício, como cerâmicas, vidros, polímeros e compostos semicondutores do grupo de elementos III e V, o seu uso está longe de terminar, devido às características anteriormente apresentadas.

Tabela 1.1: Propriedades elétricas e mecânicas do silício [5].

Propriedades	Valor
Condutividade Elétrica ( $10^3 \text{ Ohm.m})^{-1}$	1,00
Condutividade Térmica ( $10^3 \text{ mK})^{-1}$	1,48
Densidade ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )	2,33
Afinidade Eletrônica ( $10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )	1,33
Modulo de Elasticidade (10 GPa)	4,70
Dureza ( $10^9 \text{ kg/m}^2$ )	0,85
Expansão Térmica ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	2,33

Para os padrões atuais de construção de dispositivos microeletrônicos baseados em silício faz-se necessário o controle rigoroso das etapas de processo. Relativo ao processo de corrosão as principais características a serem controladas são: taxa de corrosão, seletividade entre a máscara e o silício, controle do perfil de corrosão (isotrópico ou anisotrópico) e baixos danos a superfície do material. A resolução requerida pela microeletrônica nas últimas 2 décadas ( $< 10 \mu\text{m}$ ) exigiu o desenvolvimento de técnicas de microfabricação que possibilitassem um controle fino dos padrões a serem construídos sobre a superfície do semicondutor, uma vez que a tecnologia de corrosão úmida é limitada a resoluções maiores que  $10 \mu\text{m}$ . Uma destas técnicas que vem permitindo grande evolução dos processos de microfabricação é a chamada “Tecnologia de Plasmas” [6].

Basicamente, o processo de corrosão por plasmas se dá pela interação de partículas reativas (íons e radicais neutros) gerados a partir de gases inicialmente inertes com a superfície do Si. Estas espécies do plasma interagem quimicamente com a superfície do Si promovendo sua corrosão através da formação de produtos voláteis, que são removidos pelo sistema de vácuo. Porém, do ponto de vista científico, tais interações são complexas e ainda não são totalmente bem compreendidas, fato pelo qual diversos estudos básicos ainda vem sendo realizados.

A evolução na tecnologia de corrosão do Si por plasmas nos últimos anos vem com a modernização das ferramentas utilizadas para a geração do plasma – tal como geometria de reatores e fontes de excitação do plasma. No final da década de 70 começou a utilizar reatores do tipo Reactive Ion Etching (RIE) [11]. Esse reator trabalha em pressões da ordem de  $10^{-2}$  a 1 Torr o que torna o processo, na maioria das vezes, isotrópico devido as inúmeras colisões entre as partículas contidas no plasma e a conseqüente perda de direcionalidade, comprometendo assim o padrão das estruturas que requerem um tempo de processo maior. Por este motivo houve a necessidade de se produzir equipamentos capazes de gerar plasmas em pressões menores que  $10^{-2}$  Torr. Porém, o processo de corrosão em baixa pressão diminui a taxa de corrosão pela redução de agentes reativos, aumentando assim o tempo de processo e o custo do produto final. Para sanar tais problemas foram desenvolvidos os reatores ICP (Inductively Coupled Plasma) e ECR (Electron Cyclotron Ressonance). Tais equipamentos possuem uma pressão de operação da ordem de  $10^{-3}$  Torr reduzindo assim 2 ordens de grandeza a pressão de operação comparado com o reator RIE. Esses reatores possuem a característica de gerar plasmas com altas densidades de flúor da ordem de  $10^{18}$   $m^{-3}$ , proporcionando assim uma alta taxa de corrosão em baixa pressão. Apesar do sucesso do ICP e ECR, seu uso se torna inviável na maioria das vezes devido ao elevado custo de construção.

Por este motivo formas alternativas de geração do plasma em baixa pressão estão sendo desenvolvidas.

Embora reatores do tipo jato de plasmas sejam frequentemente utilizados para processos de deposição de materiais, se ajustados, podem também realizar o processo de corrosão [12]. Seu uso proporciona altas taxas de corrosão, perfis anisotrópicos e baixos danos a superfície do substrato devido à alta dissociação do gás fonte o que proporciona a produção de plasmas densos em pressões da ordem de 1 - 10 mTorr e uma boa direcionalidade do fluxo de partículas ao substrato sem a necessidade de polarização do mesmo [6].

Neste trabalho, propomos o uso de um sistema de jato de plasma operando a baixa pressão de gases ( $< 10^{-3}$  Torr) para realizar a corrosão de substratos de Si(100). Estudos foram realizados no intuito de investigar o plasma gerado, o resultado do processo de corrosão e entender a correlação plasma-superfície. Este trabalho, financiado pelo Programa Nacional de Microeletrônica - PNM promovido pelo CNPq e que está enquadrado nas linhas de pesquisa “Caracterização de plasmas” e “Síntese e modificação de materiais por meio de plasmas frios” do Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) situado no departamento de física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), tem como principal contribuição o avanço das pesquisas de jatos de plasmas em baixa pressão voltado para processamento de materiais elétricos.

## **1.2. Objetivos**

O objetivo geral deste projeto insere-se no estudo do processo de corrosão do Si(100) em alto vácuo através do uso de um reator construtivo para geração de um jato de plasma. Tal objetivo foi alcançado através de estudos da composição química de plasmas gerados a partir do gás hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) e sua mistura com os gases argônio (Ar) ou oxigênio ( $\text{O}_2$ ).

Para isso, os seguintes objetivos específicos são destacados:

1. Investigar as propriedades químicas do plasma de  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_6+\text{Ar}$  e  $\text{SF}_6+\text{O}_2$  através do uso da técnica de espectroscopia óptica de emissão, correlacionando-as com os resultados do processo de corrosão no intuito de melhor entender as interações plasma-superfície;
2. Promover o processo de corrosão dos substratos de silício em diferentes parâmetros experimentais: intensidade do campo magnético, composição dos gases e distância entre a fonte do plasma e o substrato, visando o aperfeiçoamento da técnica de corrosão por jato de plasma;
3. Caracterizar os substratos corroídos quanto à profundidade, anisotropia, seletividade e características morfológicas, visando à formação de trincheiras em Si com boa anisotropia e baixa rugosidade no canal formado. Estas características são fundamentais para os processos atuais de microfabricação e também para classificar um dado sistema de corrosão quanto a sua capacidade de processamento.

### **1.3. Estrutura da tese**

Esta tese de mestrado está dividida em capítulos, nos quais se encontram todas as informações referentes à sua realização/desenvolvimento.

No capítulo 2 é apresentado o levantamento bibliográfico relativo ao estado-da-arte do trabalho. O capítulo inicia-se com uma abordagem sobre os aspectos estruturais bem como as características que governam a corrosão do silício. A seguir é dada uma breve definição do plasma, do seu processo de geração e da interação deste com uma superfície, bem como o mecanismo de corrosão por plasmas de  $\text{SF}_6$  e sua mistura com Ar e  $\text{O}_2$ . Por fim é apresentado um tópico descrevendo a física de reatores constritivos para a formação de jato de plasma.

O capítulo 3 refere-se às técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, tanto quanto a caracterização do plasma como dos substratos corroídos. O capítulo inicia-se com a técnica de análise de gases fluorados por espectroscopia óptica e sua utilização através do método de actinometria para determinação da concentração de flúor atômico no plasma fluorado. Em seguida são abordadas as técnicas de caracterização do substrato corroído: perfilometria óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O capítulo 4 é dedicado à apresentação dos equipamentos e dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho. Aqui é apresentado o detalhamento do reator construtivo como suas partes, os sistemas acoplados (sistema elétrico e de vácuo) e as condições de operação para sua caracterização/processo de corrosão. Em seguida são apresentadas as amostras utilizadas, suas características, bem como os procedimentos de preparação das amostras.

No capítulo 5 serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos neste trabalho, este se inicia com os resultados referentes à caracterização do plasma de expansão através da técnica de espectroscopia óptica de emissão, em seguida serão apresentados os resultados referentes ao processo de corrosão do substrato de silício.

No capítulo 6 são apresentados as conclusões do trabalho.

O capítulo 7 é destinado a algumas sugestões para trabalhos futuros.

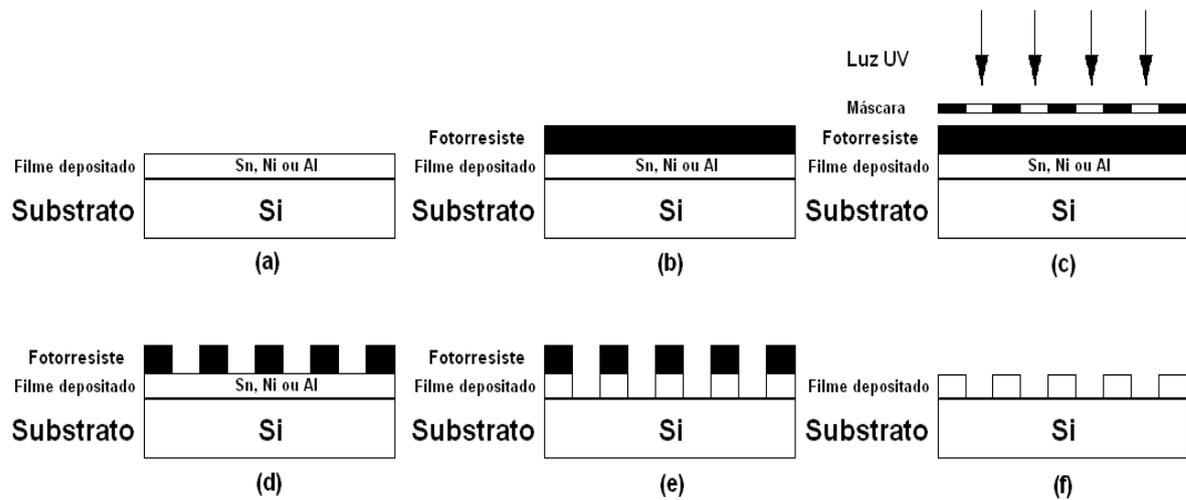
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado o estado-da-arte deste trabalho. O capítulo inicia-se com um breve comentário sobre a importância da corrosão de silício na indústria microeletrônica, posteriormente serão discutidos os mecanismos, aspectos, características e processos de corrosão de materiais. Na sequência é apresentada uma breve definição de plasma, do processo de geração deste e da interação do plasma com a superfície do material. No tópico posterior é apresentada uma descrição do processo de corrosão de silício por plasmas de SF<sub>6</sub> e sua mistura com os gases Ar e O<sub>2</sub>. Por fim, é apresentado um tópico sobre a física de descargas geradas em reatores de geometria constritiva.

### 2.1. Corrosão de Silício: Aspectos e parâmetros

O substrato (frequentemente denominado como “wafer”) de silício é amplamente utilizado na indústria microeletrônica para confecção de dispositivos microeletrônicos tais como transistores, circuitos integrados e dispositivos MEMS. Tal fabricação é realizada através de várias etapas de processo como, por exemplo, deposição e a corrosão de materiais [3]. Relativo ao processo de corrosão, esta deve ser seletiva, ou seja, deve ser realizada em determinados locais previamente delimitados por máscaras, que pode ser fotorresiste ou filmes finos de materiais metálicos (ex.: estanho, níquel ou alumínio), dependendo da profundidade a ser atingida.

Para se obter uma corrosão seletiva do substrato de silício são empregadas etapas de deposição de filmes finos, fotolitografia e corrosão, deixando exposta apenas a superfície onde a corrosão será realizada. As etapas para se definir um padrão estão ilustradas na figura 2.1[13].



**Figura 2.1:** Transferência de padrão para fabricação de trincheiras em silício: (a) deposição de filme fino, (b) deposição do fotorresiste, (c) exposição do fotorresiste mascarado em radiação UV, (d) revelação do fotorresiste, (e) transferência do padrão de corrosão para o filme e (f) remoção do fotorresiste sobressalente [13].

- (a) Nesta etapa um filme metálico é depositado na superfície do silício. Na indústria microeletrônica é utilizada uma fonte de plasma para a deposição do filme fino metálico, pois a deposição por plasmas proporciona como resultado um filme mais uniforme e com maior controle de espessura [14]. Tais filmes devem possuir uma espessura que vai de dezenas até centenas de nanômetros dependendo do material que será depositado;
- (b) Uma camada de fotorresiste é depositada sobre a superfície do filme depositado. Este material possui a característica de dissolução em solventes específicos alterados quando exposto a radiação ultravioleta;
- (c) É nesta etapa em que ocorre a transferência de padrão. Tal transferência ocorre quando o fotorresiste é exposto à radiação ultravioleta, através de uma máscara com o padrão desejado;
- (d) O fotorresiste é removido através da imersão do substrato em solução aquosa ou por plasma que reage com a região modificada pela radiação;

- (e) Nesta etapa o fotorresiste que não foi removido na etapa anterior funcionará como uma máscara, então ocorre à transferência de padrão do fotorresiste para o filme metálico. Esta corrosão pode ser realizada através de soluções líquidas ou por plasmas, dependendo da dimensão do dispositivo a ser construído;
- (f) Após a transferência do padrão da máscara, o fotorresiste é inteiramente removido, deixando apenas uma máscara de filme metálico.

Após as etapas para se transferir os padrões da máscara, o substrato está pronto para ser corroído. A corrosão do silício pode ser realizada através de dois diferentes tipos de processo, denominados de úmido e seco [15], os quais serão descritos nos próximos dois tópicos.

Resumidamente a corrosão de silício se dá através da interação entre partículas reativas provenientes de uma solução aquosa ou plasma e as espécies da superfície do silício formando, em seguida, produtos voláteis. O processo de corrosão pode ocorrer através de três mecanismos denominados de corrosão química, corrosão física ou uma mistura destes [6]:

1. **Corrosão química:** Este mecanismo envolve a produção de espécies reativas que interagem quimicamente com o silício e formando produtos voláteis, tal mecanismo pode ocorrer tanto em processos úmidos quanto secos, a corrosão química propicia uma alta taxa de corrosão, alta seletividade entre o filme e o silício e baixos danos a superfície corroída. Porém este mecanismo de corrosão é tipicamente isotrópico, pois as espécies neutras reativas se difundem em todas as direções, favorecendo tanto a corrosão vertical quanto a horizontal, danificando as estruturas criadas.
2. **Corrosão física:** conhecido como pulverização catódica ou “sputtering”, neste mecanismo íons energéticos são gerados em uma descarga elétrica e interagem com a superfície do substrato removendo átomos de sua superfície devido às colisões. Este mecanismo promove corrosões anisotrópicas, devido à direcionalidade dos íons energéticos, que chegam perpendicularmente à superfície do substrato. Porém, este

mecanismo é não seletivo (todos os materiais são corroídos sob mesma taxa), causa altos danos à superfície do material e possui uma baixa taxa de corrosão.

3. **Corrosão físico-química:** Tal mecanismo (característico em corrosões a plasma) ocorre através da interação de partículas neutras e íons com a superfície do substrato, promovendo sua corrosão. Este mecanismo possibilita uma corrosão anisotrópica controlada pela energia dos íons incidentes e elevadas taxas de corrosão. Porém tal mecanismo não é seletivo devido às interações entre íons e superfície.

O tipo de mecanismo de corrosão é responsável direto pelo resultado final do processo.

A transferência de padrão entre a máscara e o silício deve ser alcançada com o controle dos seguintes aspectos estruturais:

(a) a inclinação das estruturas corroídas deve ter um ângulo específico desejado;

(b) a corrosão por baixo da máscara deve ser controlada, de forma a não danificar as estruturas formadas.

Além dos aspectos de corrosão é muito importante o controle dos parâmetros que caracterizam o processo de corrosão, tais parâmetros são descritos a seguir [16, 17].

**Taxa de corrosão ( $T_c$ ):** É a velocidade com que o material silício é corroído.

$$T_c = h/t \quad 2.1$$

onde,  $h$  é a profundidade de corrosão e  $t$  é o tempo de corrosão.

**Seletividade ( $S$ ):** Como dito anteriormente, o padrão da máscara é estabelecido por um filme fino que também sofre ataque do meio onde o silício está sendo corroído, e a seletividade é a razão entre a taxa de corrosão entre o filme e o silício.

$$S = \frac{T_c}{T_{c_{fil.}}} = \frac{h}{h_{fil.}} \quad 2.2$$

Sendo que  $T_c$  é a taxa de corrosão do silício,  $T_{c_{fil}}$  a taxa de corrosão do filme utilizado como máscara,  $h$  a profundidade do silício corroído e  $h_{fil}$  é a profundidade corroída no filme. Quando  $T_c$  é maior que  $T_{c_{fil}}$ , o processo é dito seletivo, enquanto que para  $T_c$  menor ou igual a  $T_{c_{fil}}$ , o processo é dito não seletivo, é importante mencionar que quanto maior a taxa de corrosão do silício em comparação com o filme utilizado, maior pode ser o tempo de processo, podendo ter uma profundidade de corrosão do silício muito maior. Um exemplo é quando se compara a taxa de corrosão do silício com a taxa de corrosão de um filme de alumínio expostos em um mesmo ambiente de plasma, tal relação promove uma seletividade igual a 100, este valor de seletividade proporciona corrosão de silício de até  $20 \mu m$  sem que o filme de alumínio seja inteiramente corroído.

**Uniformidade da corrosão (UC):** Este parâmetro refere-se a manter a uniformidade da taxa de corrosão em qualquer ponto do substrato, com uma boa uniformidade é possível corroer toda a superfície do silício igualmente deixando assim a superfície corroída sempre plana.

$$UC = 1 - \frac{h_1}{h_2} \quad 2.3$$

onde,  $h_1$  e  $h_2$  é a menor e a maior profundidade de corrosão ao longo da amostra

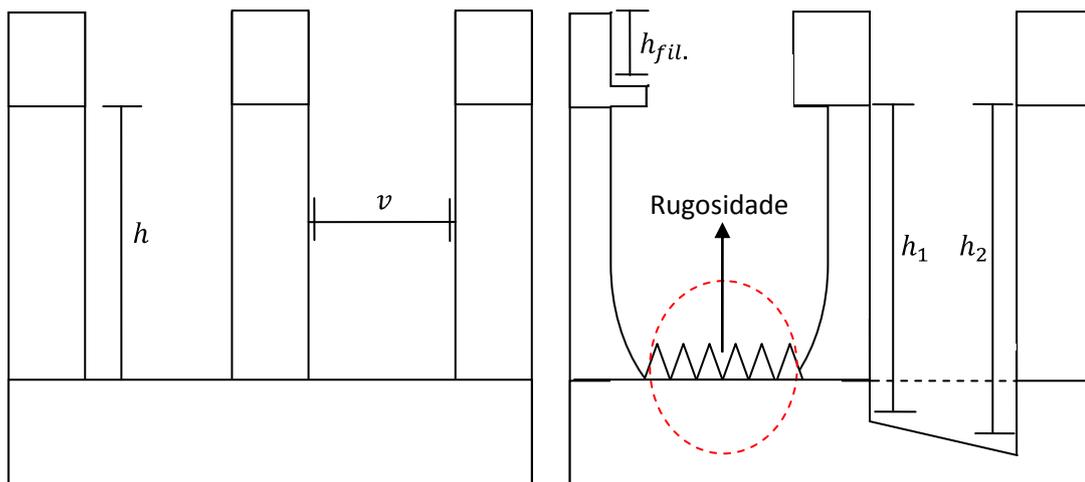
**Anisotropia (A):** Uma corrosão é dita anisotrópica quando não há corrosão em todas as direções, apenas na direção vertical. Tal fator se torna preponderante com a diminuição das dimensões dos dispositivos microeletrônicos, uma vez que corrosões horizontais podem danificar as estruturas formadas no processo.

$$A = 1 - \frac{T_H}{T_V} = 1 - \frac{h}{v} \quad 2.4$$

onde,  $T_H$  é a taxa de corrosão horizontal e  $T_V$  a taxa de corrosão vertical e  $v$  é a espessura corroida.

**Rugosidade:** Os danos formados a superfície do silício dependem de vários fatores como a temperatura, bombardeamento de íons, reagentes e orientação cristalina das lâminas. Tais danos ou irregularidades na superfície do silício são denominados por rugosidade. A rugosidade compromete a eficiência dos dispositivos microeletrônicos devido às distorções formadas na superfície dos substratos.

Todos os parâmetros anteriormente mencionados podem ser visualizados na figura 2.2, onde temos uma corrosão com nenhum defeito sobre a superfície e nem no filme protetor figura 2.2 (a), enquanto que na figura 2.2 (b) temos algumas irregularidades em sua superfície decorrentes do processo de corrosão, tais defeitos ocorreram devido às condições extremas de processo onde a interação de partículas do plasma ou da solução líquida com os átomos da superfície do silício foi realizada de maneira não uniforme.



**Figura 2.2:** Tipos de perfis de corrosão obtidos no silício (a) ideal, sem nenhum defeito e (b) defeito possíveis em uma corrosão.

## 2.2. Corrosão Úmida

A corrosão úmida foi a primeira técnica utilizada para realizar a corrosão do silício, esta técnica teve seu auge até meados da década de 70, quando as dimensões das estruturas eram maiores que 10  $\mu\text{m}$ . Com o passar do tempo, houve a necessidade de se construir componentes eletrônicos cada vez menores mais confiáveis e de menor custo. Foi neste sentido que a corrosão úmida perdeu espaço, pois ao se utilizar reagentes líquidos a corrosão é tipicamente isotrópica.

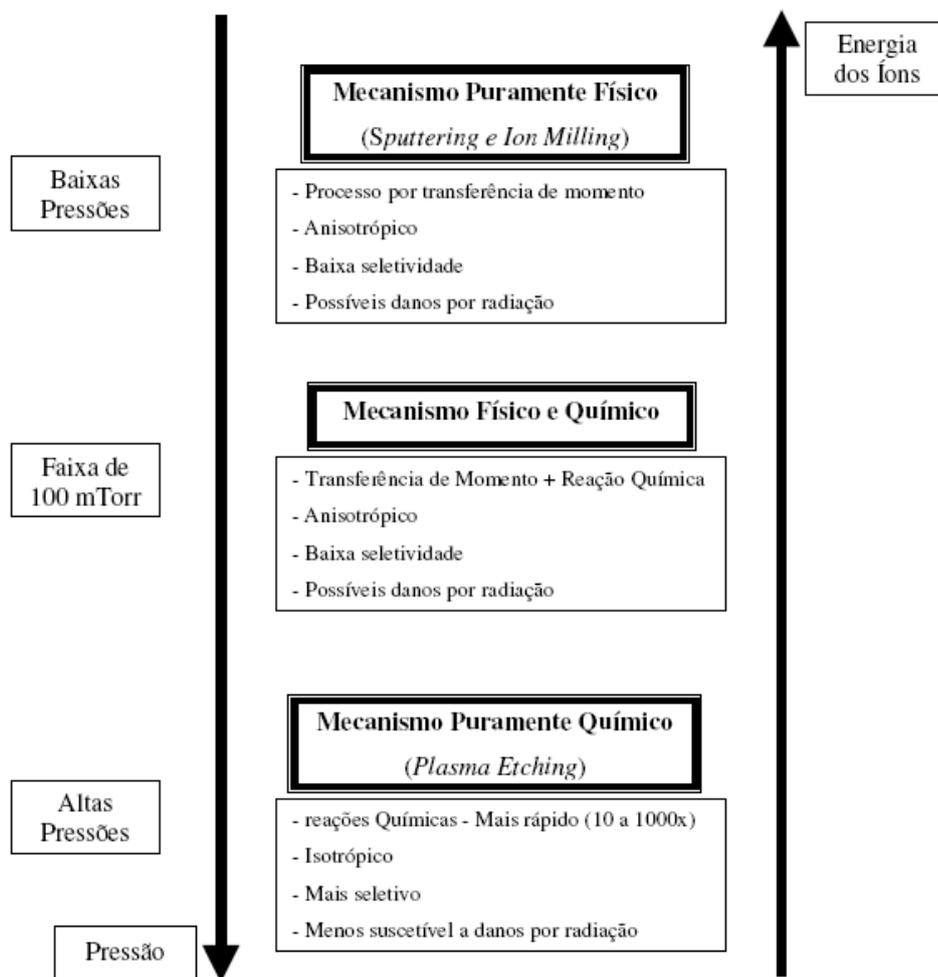
A corrosão úmida do silício ocorre com a formação de produtos voláteis, originados das interações entre partículas reativas contidas em uma solução líquida (ex.: KOH) com a superfície do silício. As vantagens da utilização deste método são: baixo custo, alta produtividade e excelente seletividade entre o silício e o filme protetor [13].

## 2.3. Corrosão a Plasma

Com a necessidade de se obter corrosões mais profundas e com melhores razões de aspecto, houve a necessidade do aprimoramento da técnica de corrosão. Por este motivo passou-se a utilizar a técnica de corrosão seca ou corrosão a plasma, onde um substrato de silício é colocado em contato direto com o plasma, realizando assim a corrosão do material e transferindo o padrão de corrosão com uma melhor fidelidade/resolução [18]. Atualmente, a técnica de corrosão utilizando plasmas para transferência dos padrões de uma máscara para o substrato é a mais frequentemente utilizada.

Através de muitos estudos obteve-se um grande avanço da técnica, porém estudos básicos ainda são extremamente importantes para uma maior compreensão entre as interações das partículas provenientes do plasma e a superfície do material sendo corroído [3].

Em uma corrosão por plasma, existem vários parâmetros que podem influenciar no resultado final da corrosão, tais como: a geometria do reator (o reator é o local onde o plasma é gerado através de uma descarga elétrica), o tipo e o fluxo de gás utilizados na geração do plasma e a pressão (que é responsável direta pela energia das partículas contidas no plasma e dita o mecanismo de corrosão que pode ser físico, químico ou físico-químico) figura 2.3 [2].



**Figura 2.3:** Mecanismos de corrosão seca utilizando plasma [2].

Todo o processo de corrosão de silício inicia-se com a geração de um plasma que interage com a superfície do silício, por este motivo compreender a natureza do plasma que se está utilizando é vital para o estabelecimento de um bom parâmetro de trabalho.

## 2.4. Definição e Geração de Plasmas Frios

Plasma é um gás parcialmente ionizado que possui uma neutralidade de carga macroscópica. Tal definição é válida para os dois tipos de plasmas tecnológicos existentes, o dito plasma quente e o plasma frio [19].

O plasma frio é utilizado para modificações de materiais (deposição de filmes finos, modificações de superfícies e corrosão de materiais), seu uso proporcionou um grande avanço em várias áreas do conhecimento, tais como: física, química, engenharia, biologia e medicina. Este tem como característica a larga diferença entre a energia das partículas que o compõe (íons e elétrons) e o baixo grau de ionização das partículas neutras que é no máximo da ordem de 1%. Neste tipo de plasma a energia dos elétrons é da ordem de 1-10 eV (ou  $10^4$ - $10^5$  K) que é muito maior do que a energia dos íons (que é da ordem de  $10^{-1}$  eV) – tal diferença deve-se a relação entre suas massas, por este motivo o elétron possui uma grande importância na geração e manutenção dos plasmas frios, dissociando e ionizando moléculas e átomos que constituem o gás neutro [3, 6, 13].

A geração de plasmas em reatores de uso na indústria ou no laboratório é um tema que envolve vários fenômenos, tanto de ordens físicas quanto químicas. O processo inicia-se com a inserção de um gás no interior do reator, o gás inicialmente inerte interage com a radiação de fundo ou radiação cósmica. Tal radiação fornece energia suficiente para a ionização de alguns átomos ou moléculas (vide reação 2.5), formando pares de íons positivos e elétrons. Este fato não é suficiente para geração espontânea do plasma, isto ocorre com a aplicação de um campo elétrico externo, que acelera os íons e elétrons fazendo com que ganhem energia suficiente para atingir o estado de plasma, essa energia pode ser transferida através de choques inelásticos com os átomos neutros ionizando-os. Além da criação de espécies

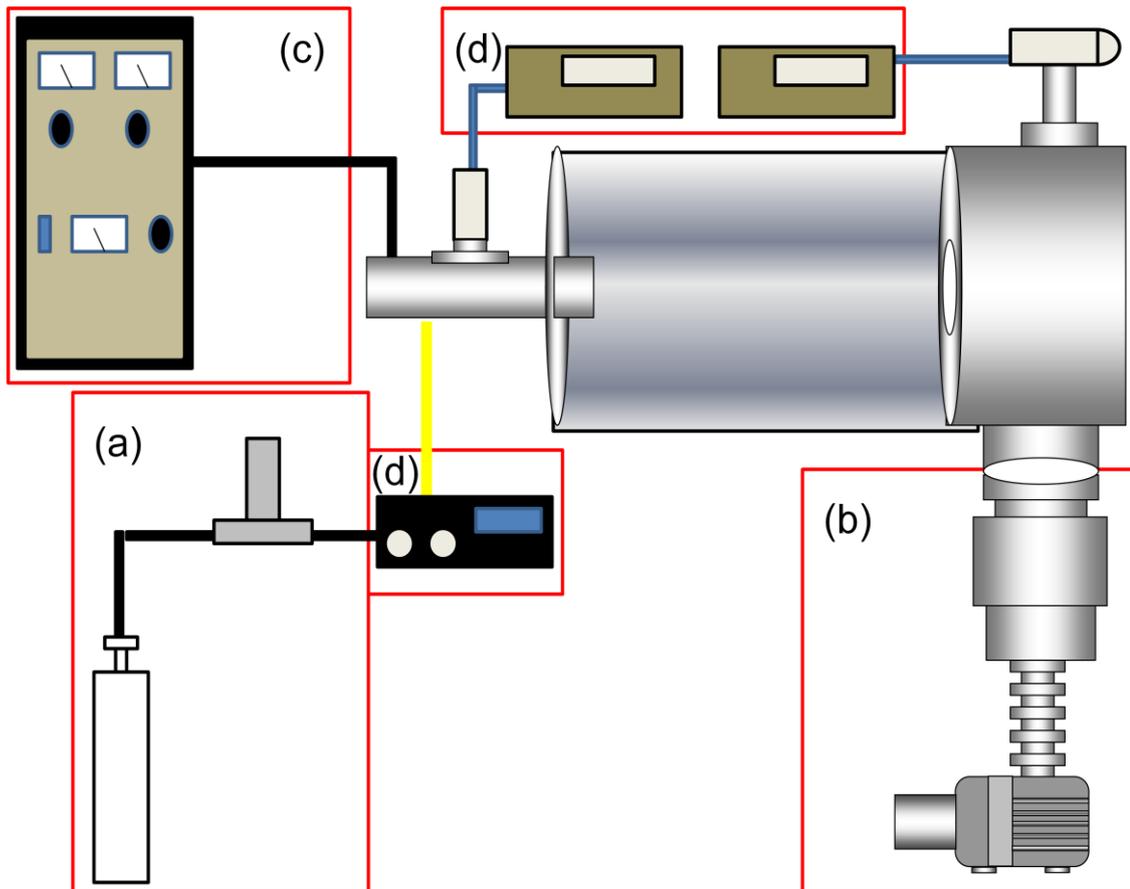
carregadas outros fenômenos (como dissociação, recombinação, etc.) são observados em uma descarga elétrica conforme pode ser observado na tabela 2.1 [19, 20].



**Tabela 2.1:** Principais reações químicas que ocorrem em um plasma frio [6]. Nesta tabela e na equação 2.5, os átomos e radicais são denotados como A e B; as moléculas como AB; as espécies excitadas, em níveis de energia acima do nível fundamental, com o sobrescrito \*; e os íons positivos e negativos com os sobrescritos + e -, respectivamente.

n°	Reação	Tipo do processo
1	$e^- + A \rightarrow A + e^-$	Colisão elástica
2	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	Excitação
3	$e^- + A \rightarrow A^+ + e^-$	Ionização
4	$e^- + A^* \rightarrow A^+ + 2e^-$	Ionização por duas etapas
5	$e^- + A^* \rightarrow A + e^- + h\nu$	Desexcitação
6	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$	Dissociação
7	$e^- + AB \rightarrow A^+ + e^-B + e^-$	Ionização dissociativa
8	$e^- + AB \rightarrow A^- + B$	Captura de elétron com dissociação
9	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	Recombinação no volume

De um modo geral, o processo de geração do plasma acontece no interior de um reator que é constituído basicamente por um sistema de vazão de gases, sistema de vácuo, sistema elétrico de excitação e medidores de pressão e de fluxo de entrada de gases. Cada sistema possui uma função, como pode ser visto na figura 2.4.



**Figura 2.4:** Diagrama esquemático contendo os principais sistemas que compõem um reator de plasma, especificamente utilizado para realizar a corrosão do substrato de silício.

- (a) **Sistema de vazão de gases:** Através deste, gases inicialmente inertes são levados de um cilindro pressurizado até o reator passando por um controlador de fluxo de massa. Em processos de corrosão são utilizados gases que contenham em sua estrutura átomos que possuam uma afinidade química com os átomos do material a ser corroído. Para o caso da corrosão do Si são utilizados gases fluorados como o  $\text{CF}_4$  e o  $\text{SF}_6$ .
- (b) **Sistema de vácuo:** Tal sistema proporciona a diminuição da pressão no interior do reator. Isto propicia uma atmosfera mais limpa para a inserção dos gases de processo, bem como a remoção dos produtos da interação do plasma com a superfície do silício. Existem vários tipos de sistemas de vácuo dependendo do grau

de vácuo que se deseja alcançar, normalmente em corrosão de silício é utilizado um sistema contendo uma bomba turbo molecular (proporciona uma alta velocidade de bombeamento e baixa contaminação da atmosfera no interior do reator) acoplada a uma bomba mecânica, este sistema permite uma pressão de trabalho da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  Torr.

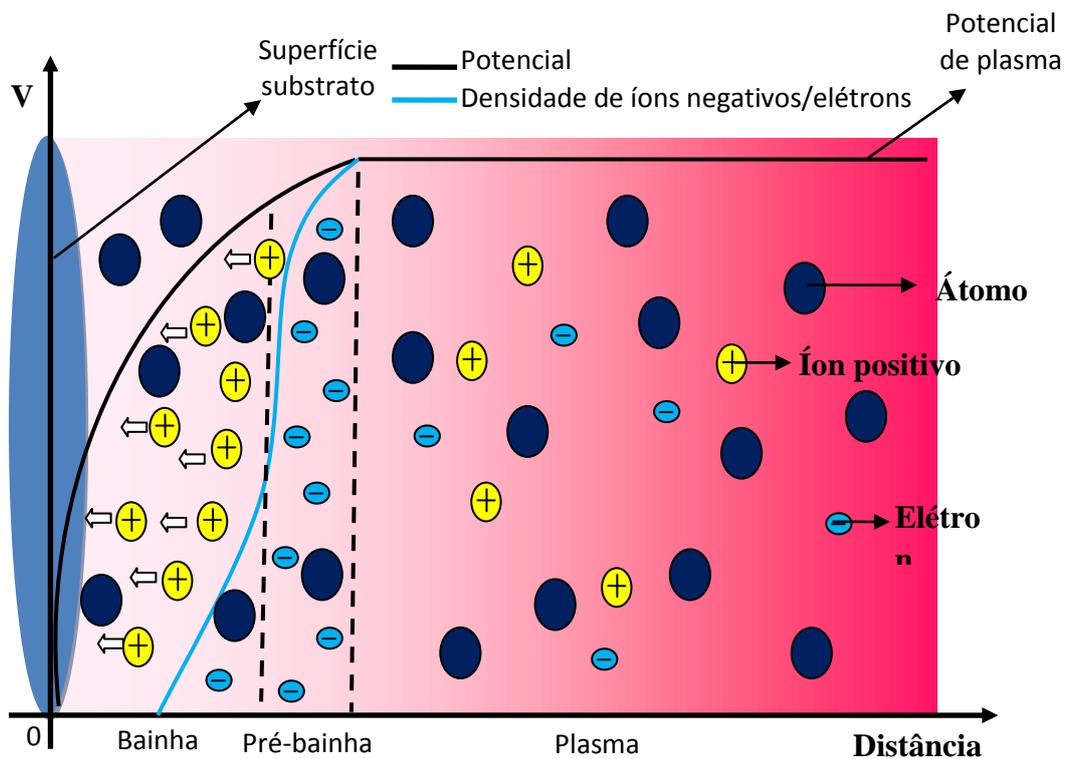
(c) **Sistema elétrico:** O sistema elétrico é composto por uma fonte de tensão e cabos elétricos que conectam a fonte aos eletrodos. Em processos de corrosão de materiais é preferencialmente utilizada uma fonte de radiofrequência (RF). Esta tem a vantagem de gerar plasmas com um ou nenhum eletrodo condutivo, possibilitando assim a diminuição da contaminação do plasma com materiais provenientes dos eletrodos. Além disso, possui maior eficiência de ionização comparadas as fontes de corrente contínua (CC) e podem manter plasmas em pressões mais baixas que os plasmas gerados em CC [21].

(d) **Medidores de fluxo e pressão:** Em um sistema de geração de plasma é essencial o controle da vazão do gás que esta sendo inserido no reator bem como o monitoramento da pressão do sistema, por este motivo, medidores de fluxo de gases e pressão são acoplados ao reator.

Após a formação do plasma no interior do reator, duas regiões são observadas, sendo uma a região de plasma e outra de interface entre o plasma e qualquer superfície posta em seu contato. Tal região de interface é denominada de bainha e tem como característica principal possuir um campo elétrico intenso. É nesta região que ocorrem os principais processos da interação plasma-superfície [22].

## 2.5. Interação Plasma-Superfície

A interação entre o plasma e a superfície do eletrodo e/ou do substrato ocorre devido à chegada de um fluxo de espécies carregadas e neutras à superfície promovendo a corrosão e/ou deposição. Estas partículas são deslocadas no volume do reator até a superfície por difusão no caso das espécies neutras e por deriva no caso dos íons.



**Figura 2.5:** Diagrama esquemático de uma bainha formada em plasma ao longo do eixo da descarga e a distribuição do potencial entre o plasma e a bainha [6].

Esta interação das partículas produzidas no plasma (íons, elétrons, fótons e átomos neutros) e a superfície ocorrem na região de bainha. A bainha é uma região de transição entre o plasma e qualquer superfície posta em seu contato, sua formação inicia-se com um fluxo de elétrons (que possui maior velocidade do que os íons) em direção a qualquer superfície. Esta, que está carregada negativamente começa a repelir os elétrons e acelerar os íons através do campo elétrico formado, com isso o fluxo de íons passa ser igual ao fluxo de elétrons e a

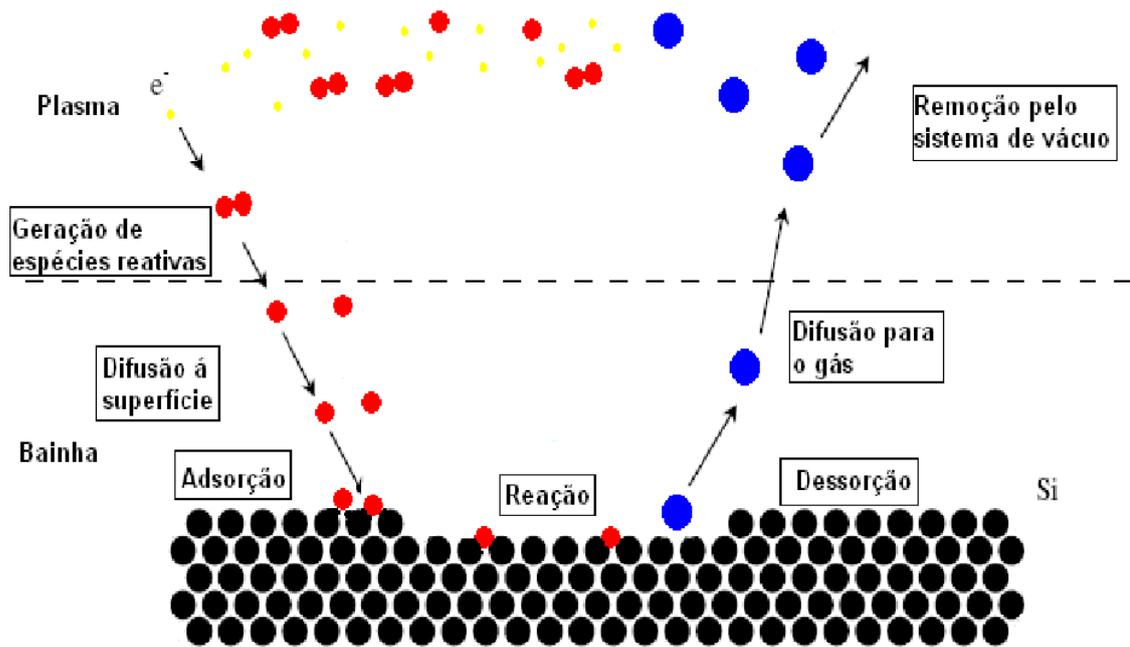
superfície em contato com a bainha passa a ter um potencial negativo em relação ao plasma [23], veja figura 2.5.

Após a formação da bainha, os íons são acelerados em direção ao eletrodo ou substrato, porém nem todos conseguem chegar à superfície, apenas aqueles que possuem uma velocidade maior que a “velocidade de Bohm” (eq. 2.6) antes da entrada na bainha (pré-bainha) conseguem atravessar a bainha [6].

$$v_B = \left( \frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.6$$

Como dito anteriormente a corrosão pode ocorrer através de interações químicas e físicas. O mecanismo de corrosão química é iniciado com a criação de partículas neutras no plasma, estas partículas são direcionadas a superfície do silício por difusão, ao chegarem à superfície as espécies são adsorvidas formando ligações químicas com os átomos de silício, produtos voláteis são formados através de reações químicas (se o produto da interação química entre o átomo e o silício não for volátil é formado um filme em sua superfície que pode inibir a corrosão do silício), tal produto volátil é desorvido da superfície sendo removido pelo sistema de vácuo, o processo pode ser visto esquematicamente na figura 2.6 [2].

A interação dos íons com o silício ocorre através de colisões, que removem o silício e que também é retirado pelo sistema de vácuo. O papel dos elétrons e fótons no processo de corrosão é de ceder energia nas reações químicas que ocorrem em sua superfície de modo a acelerar o processo de desorção de moléculas formadas [2].



**Figura 2.6:** Diagrama esquemático dos processos que ocorrem nas regiões de plasma e bainha durante a corrosão de silício por plasma [2].

As vantagens de se utilizar a corrosão seca é o maior controle do processo, menor manipulação do substrato diminuindo a contaminação, menor contaminação do ambiente uma vez que o uso de reagentes é muito menor que em corrosão úmida. Por este motivo a utilização de plasma nas indústrias microeletrônicas se tornou uma etapa chave na confecção de componentes.

## 2.6. Mecanismo de Corrosão de Silício por Plasma de $SF_6$

Muitas são as químicas de gases utilizados no processo de corrosão a plasma (vide tabela 2.2), porém o uso de gases fluorados se tornou a principal escolha na corrosão do silício, por possuir uma alta afinidade com o átomo de silício e ter baixa toxicidade [3]. Esta alta afinidade proporciona uma elevada taxa de corrosão e corrosões isotrópicas.

O mecanismo de corrosão do Si por plasmas fluorados é apresentado pela figura 2.7 [6].

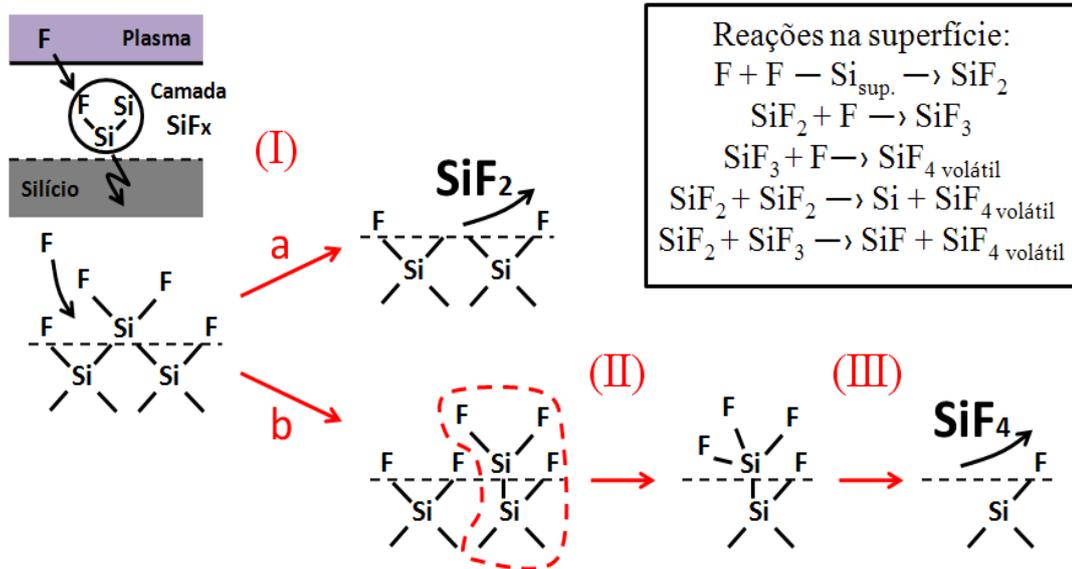
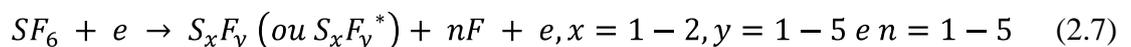


Figura 2.7: Modelo da corrosão de Si por átomos de flúor [5].

No plasma as moléculas de  $SF_6$  são dissociadas seguidamente até que os átomos de flúor estejam livres (eq. 2.7), após este processo os átomos são direcionados por difusão para a superfície do Si, reagindo e formando um filme de flúor contendo de uma a dez camadas atômicas. Com a formação do filme há a interação entre átomos de flúor e Si, então a ligação Si-Si é quebrada formando dois produtos voláteis ( $SiF_2$  e  $SiF_4$ ). Os dois produtos voláteis formados possuem a mesma energia de ativação, porém a formação de  $SiF_4$  em uma corrosão de silício por átomos fluorados é predominante [4, 6].



Plasmas contendo flúor promovem uma corrosão isotrópica do silício, por este motivo vários estudos vêm sendo realizados tentando tornar a corrosão mais anisotrópica. Estudos mostram que a introdução de gases como  $O_2$  e Ar em plasmas de  $SF_6$  melhora a anisotropia do processo, tais gases podem promover um aumento na produção de íons que são acelerados

até a superfície do silício e a formação de uma camada passivadora na superfície do silício, favorecendo assim a anisotropia do processo.

**Tabela 2.2:** Tipos de químicas utilizadas para corrosão de materiais por plasma [3].

<b>Substrato</b>	<b>Gás principal</b>	<b>Gás aditivo</b>	<b>Átomos corrosivos</b>	<b>Produtos voláteis</b>
Si-mono	SF <sub>6</sub> , NF <sub>3</sub> , F <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> ,	CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> ,	F	SiF <sub>4</sub>
Si-poli	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , SiCl <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , BCl <sub>3</sub> , CCl <sub>3</sub> F, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CBrF <sub>3</sub> , HBr	Ar, He	Cl Br	SiCl <sub>4</sub> SiBr <sub>4</sub>
SiO <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar	F F+C	SiF <sub>4</sub> , CO
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar	F	SiF <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>
Resiste	O <sub>2</sub>	-	O	CO
W	SF <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> , Ar	F	WF <sub>4</sub>
Al	SiCl <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , BCl <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	Ar	Cl	AlCl <sub>3</sub>
GaAs	SiCl <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub>	Ar	Cl	AsCl <sub>3</sub>

### 2.6.1. Efeito da Adição de Argônio

Enquanto que em uma descarga de SF<sub>6</sub> a formação de átomos neutros é predominante em relação à produção de íons positivos, com a inserção de argônio há a formação de reações físico-químicas [4], tais reações são responsáveis por vários fenômenos como, por exemplo:

- (a) aumento da densidade de elétrons no plasma;

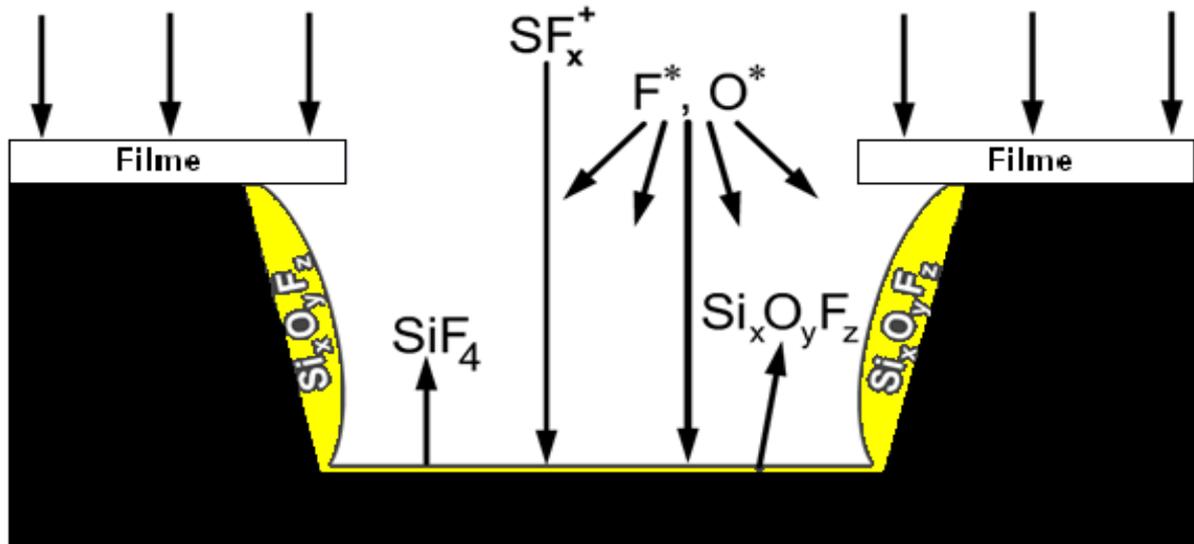
- (b) aumento do número de íons;
- (c) aumento do  $|V_{dc}|$  e;
- (d) aumento do bombardeamento iônico.

O aumento na taxa de corrosão é alcançado com o aumento na produção de íons positivos, que se choca com a superfície do silício, tais colisões promovem a formação de sítios ativos e a redução do filme fluorados na superfície do silício. Pode-se destacar também a melhora no perfil de corrosão devido à direcionalidade de íons positivos a superfície do silício. Porém com o aumento da contribuição dos íons na corrosão favorece o aumento da rugosidade e torna a corrosão não seletiva [4].

### 2.6.2. Efeito da Adição de Oxigênio

Os efeitos da adição de  $O_2$  em plasmas de  $SF_6$  são semelhantes ao da mistura com o gás Ar. Porém, a adição de pequenas quantidades de oxigênio no plasma favorece a formação da reação ( $O + SF_x \rightarrow SOF_{x-1} + F$ ) promovendo um caminho a mais para a formação do flúor atômico. Por outro lado, quando se acrescenta uma quantidade elevada de oxigênio a quimiossorção de radicais de oxigênio na superfície do silício gera a formação de um filme inibidor  $Si_xO_yF_z$ , que protege o substrato do ataque de espécies reativas (veja Figura 2.8) [24-27].

Em síntese, observa-se um crescimento da taxa de corrosão do silício com a adição de uma pequena quantidade de oxigênio na mistura gasosa devido ao aumento da concentração de flúor atômico. No entanto, quando um maior fluxo de oxigênio é adicionado ao sistema, ocorre a formação do filme inibidor  $Si_xO_yF_z$  na superfície do silício, acarretando em uma diminuição em sua taxa de corrosão. Este modelo é conhecido como modelo de quimiossorção de histerese [24].



**Figura 2.8:** Diagrama do mecanismo de corrosão do silício em plasmas de  $\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2$  [2].

## 2.7. Descarga Constritiva: Jato de Plasma em Baixa Pressão

Para corrosão de silício, atualmente existem inúmeros reatores que podem ser utilizados, tais como o RIE (Reactive Ion Etching), o ICP (Inductively Coupled Plasma) e o ECR (Electron Cyclotron Resonance), todos estes possuem qualidades e desvantagens. No ponto de vista industrial, atualmente o ICP possui uma predominância de uso em relação aos demais pelo fato de produzir plasmas densos em pressões da ordem de  $10^{-2}$  Torr. Porém seu uso está limitado, devido ao seu alto custo e dificuldades em sua construção. Por este motivo o LPP desenvolveu a mais de uma década e vem aperfeiçoando um reator construtivo para promover a formação de um jato de plasma aplicado para corrosão de materiais. O grande interesse nesta tecnologia deve-se pela simplicidade, facilidade de construção e manuseio em relação ao ICP e ECR, além de possibilitar a produção de plasmas densos em pressões de trabalho da ordem de  $10^{-3}$  Torr [28, 29].

Do ponto de vista tecnológico, o uso de reatores construtivos na geração de jatos de plasmas em baixa pressão vem sendo cada vez mais utilizado, seu uso pode ser tanto na deposição de filmes finos [30], tratamento de superfícies [31] quanto na corrosão de materiais

[6, 28, 29]. A geração de jato de plasmas em baixa pressão proporciona características interessantes para a etapa de corrosão de silício. Tais características possibilitam a obtenção de elevadas taxas de corrosão, anisotropia controlada e baixos danos à superfície do substrato, uma vez que o processo de corrosão direcional é estabelecido mesmo sem a necessidade de polarização do substrato em altos potenciais [6].

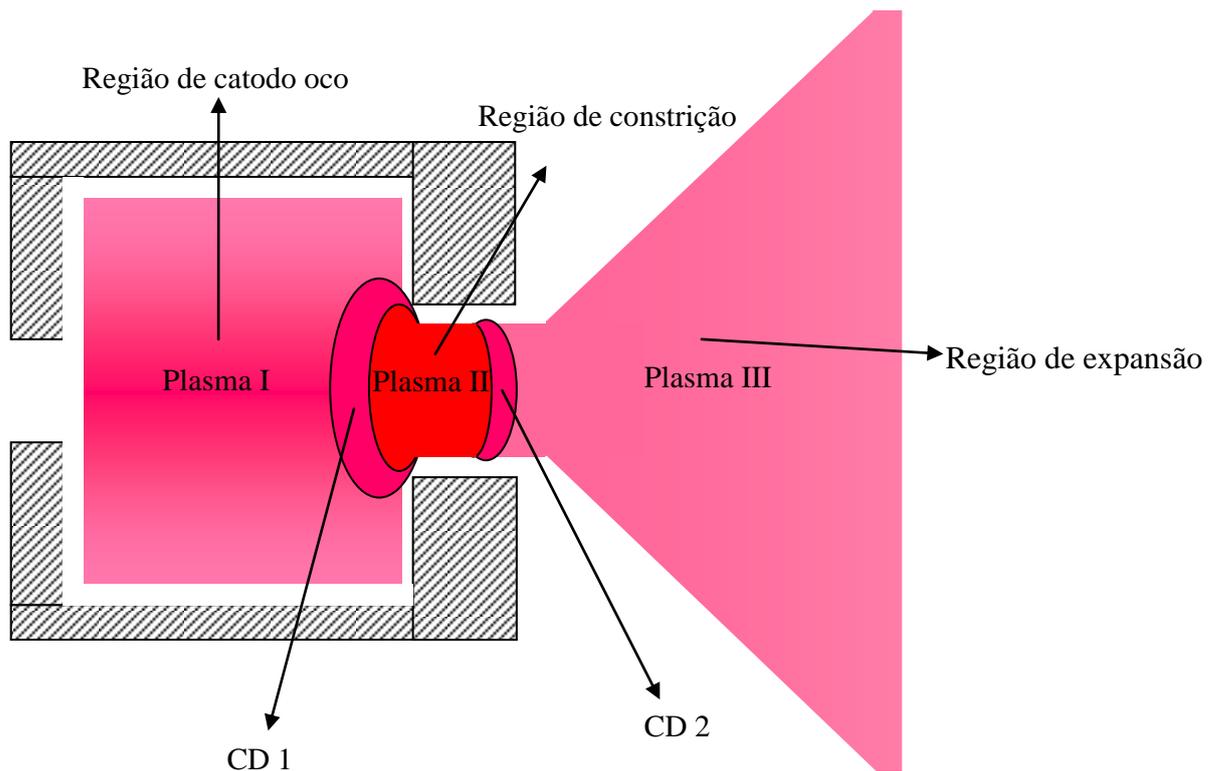
Reatores constritivos possuem a característica de serem formados por duas câmaras e uma barreira constritiva entre elas (vide Figura 2.9). Tais câmaras são denominadas por:

- (a) câmara fonte ou câmara catódica;
- (b) orifício constritivo e;
- (c) câmara de expansão ou câmara anódica.

As câmaras e orifício constritivo possibilitam a formação de três diferentes regiões de plasma,

- I. região de catodo oco;
- II. região de constrição ou de transição e;
- III. região de expansão.

Cada uma destas com diferentes características e funções o qual serão detalhadas nos tópicos a seguir.



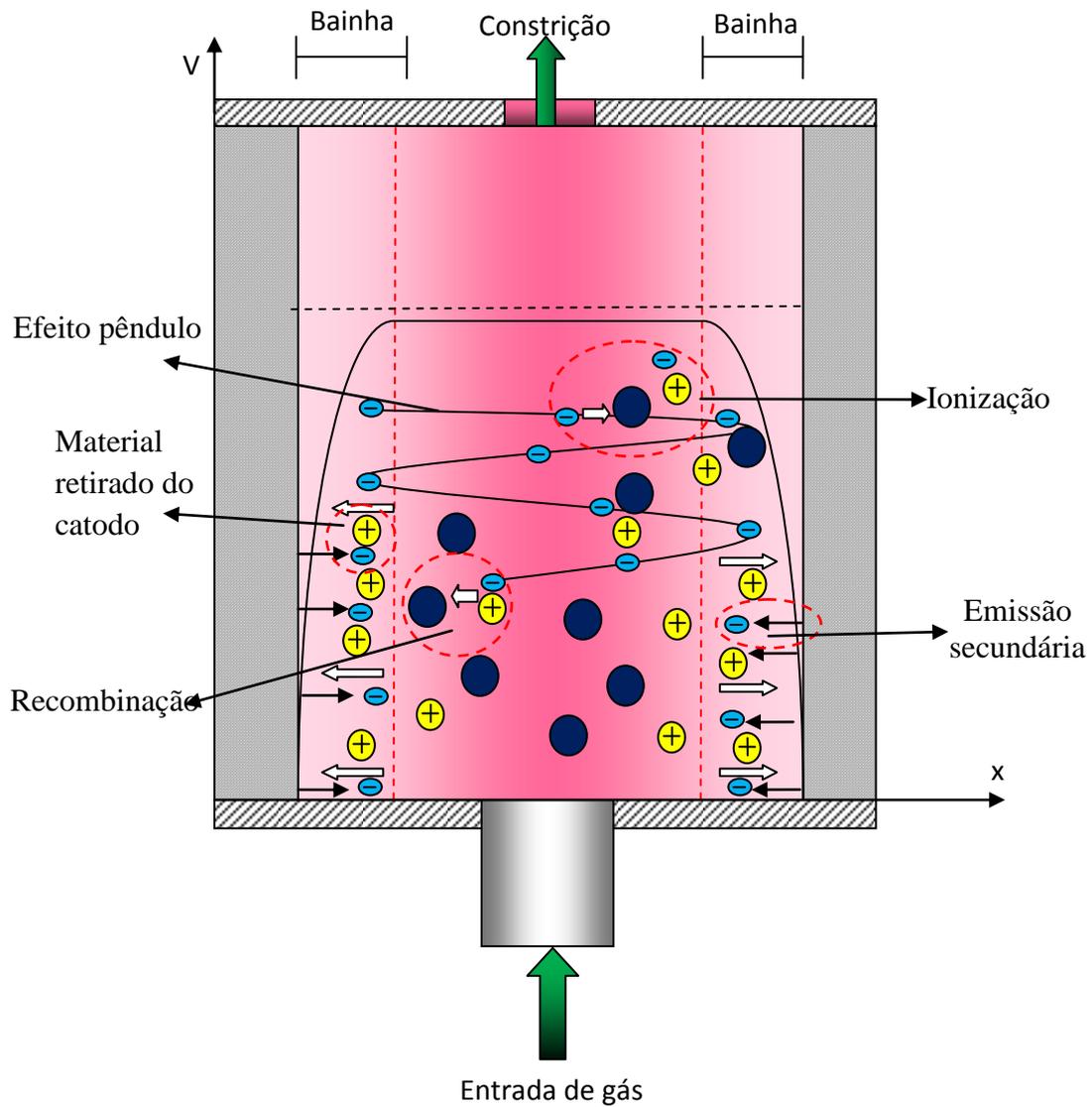
**Figura 2.9:** Regiões de uma descarga constritiva, estas possibilitam a geração de 3 tipos de plasmas: plasma I – catodo oco; plasma II – constritivo; plasma III – de expansão ou jato de plasma.

### 2.7.1. Região de Catodo Oco

A região de catodo oco é formada na câmara catódica de geometria cilíndrica (Figura 2.10). Tal geometria possibilita a formação de uma densidade de corrente elevada em baixos potenciais de descarga, característica esta decorrente do efeito de catodo oco [31]. O efeito de catodo oco é observado em geometrias que formam cavidades, isto é, tanto entre placas paralelas quanto em cilindros polarizadas negativamente. No entanto, sua formação não depende apenas da geometria ou da disposição dos eletrodos, mas sim do produto da pressão pela distância,  $P \cdot d$ , e da potência elétrica cedida ao plasma [32].

A formação do efeito de catodo oco proporciona a geração de plasmas mais estáveis (com pouca flutuação de corrente), possibilitando processos com boa reprodutibilidade e

plasmas mais densos que em uma descarga convencional (catodo – anodo planar) em pressões mais baixas, tal característica é vital em processos de corrosão, pois quanto menor a pressão do sistema, menor será a contaminação do substrato.



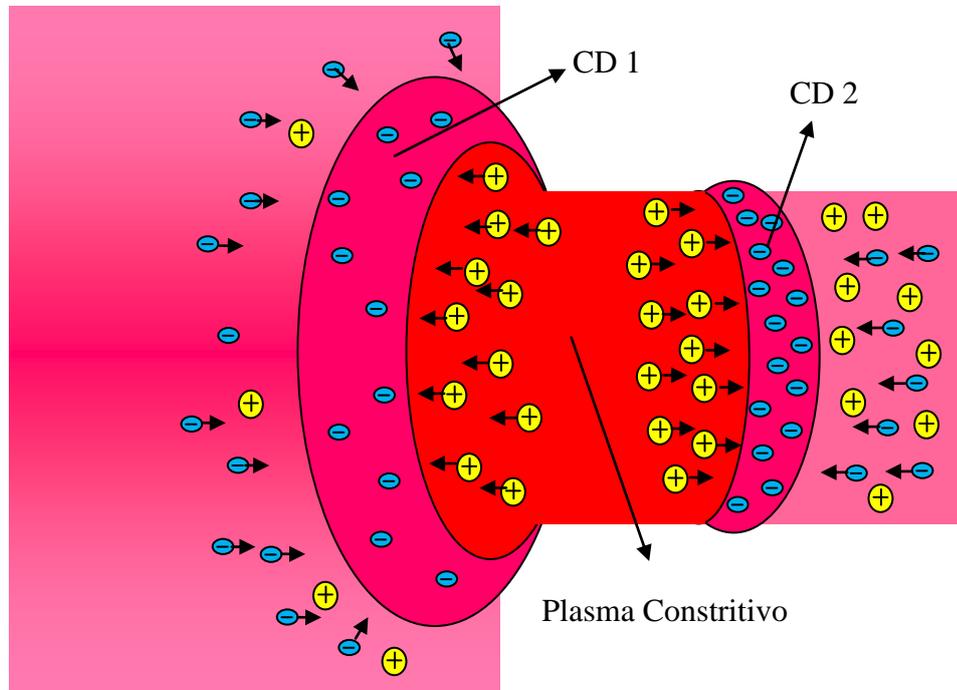
**Figura 2.10:** Fenômenos ocorridos na região de catodo oco. Tais fenômenos conjugados propiciam a formação de plasmas mais densos.

O processo de geração de partículas carregadas, em um reator que possui uma geometria tipo catodo oco inicia-se com o movimento oscilatório dos elétrons entre as paredes polarizadas negativamente, este movimento permite aos elétrons um tempo de vida maior, promovendo um maior número de colisões ionizantes. Este processo de oscilação dos elétrons foi intitulado de “Efeito Pêndulo” por Paschen em 1916 [31]. Nesta geometria a diferença de potencial que recai sobre a bainha catódica acelera os íons contidos no plasma em direção as paredes, fazendo com que partículas neutras e elétrons sejam arrancados de sua superfície (emissão secundária) devido às colisões destes com a superfície das paredes do catodo oco. Este fato promove um intenso aquecimento do eletrodo (ocasionando na emissão termiônica do material), por este motivo um sistema de refrigeração é geralmente acoplado nesta região. O aumento da corrente elétrica ocorre principalmente pela criação de elétrons secundários na região da bainha, onde estes são acelerados em direção a bainha do lado oposto promovendo colisões ionizantes, assim o ciclo de criação do par elétron-íon é realimentado. Tais efeitos conjugados são denominados de “Efeito de Catodo Oco” [32, 33].

### **2.7.2. Região Constritiva**

Nesta região é formado um plasma que fica confinado entre 2 camadas duplas (Figura 2.11). A camada dupla é um fenômeno físico que ocorre em um plasma e consiste de duas camadas de cargas espaciais adjacentes e opostas, que podem surgir próximas à borda de um corpo material, ou no interior de um volume do plasma. O surgimento de camadas duplas tem seu início com um aumento na densidade de corrente além de um valor crítico, que ocorre na câmara fonte. Quanto maior as densidades de correntes mais elétrons se afastam dos íons gerando um diferencial de cargas na região da constrição, tal fato provoca o surgimento da

camada dupla. A camada dupla é formada inicialmente pela ação de um campo elétrico que acelera os íons e elétrons para sentidos opostos [34].



**Figura 2.11:** Distribuição de cargas (elétrons e íons) em camada dupla formada por plasmas triplos, CD 1 camada dupla 1 e CD 2 camada dupla 2.

Em plasmas constrictivos temos a formação de duas camadas duplas, uma que reside no final da região de catodo oco e inicio da região de constrição e outra no final da região de constrição e inicio da região de expansão. Na fronteira do plasmas de constrição, o campo elétrico dentro da camada dupla acelera os elétrons do plasma de catodo oco para dentro do plasma de constrição enquanto que os íons são acelerados na direção contraria. No limite oposto do plasmas de constrição, da mesma forma outro campo elétrico de sentido contrário ao descrito anteriormente, dentro da segunda camada dupla, induzindo elétrons e íons a assumir sentidos de deslocamento contrários ao descrito anteriormente [33, 34].

### 2.7.3. Região de Expansão

Esta região é responsável pela formação do jato de plasma e a interação plasma-superfície. O jato de plasma é gerado pela diferença de pressão entre a câmara fonte e de expansão ( $p_1/p_2$ ), tal diferença é alcançada através do orifício constritivo e do sistema de vácuo que é acoplado na câmara de expansão. Esta região possui tanto partículas carregadas quanto partículas neutras com altas velocidades ( $> 1$  Mach), com uma pressão de trabalho da ordem de  $10^{-3}$  Torr. Estas características são interessantes em corrosão de silício por possibilitarem uma alta dissociação do gás fonte (por exemplo,  $SF_6$ ) e boa direcionalidade de partículas a superfície do substrato. A diferença de pressão rege o regime de escoamento do gás, que pode ser efusivo ou supersônico (neste regime temos que a velocidade das partículas são superiores a 1 Mach), tais características podem ser encontradas através da equação 2.8 [6].

$$\frac{P_1}{P_2} > G \quad 2.8$$

onde  $G = ((Y + 1)/2)^{Y(Y-1)}$ , sendo  $Y = (f + 2)/f$ , com  $f$  sendo o número de grau de liberdade no movimento do átomo ou molécula contida no gás.

### **3. TÉCNICAS DE ANÁLISE DO PLASMA E DO MATERIAL CORROÍDO**

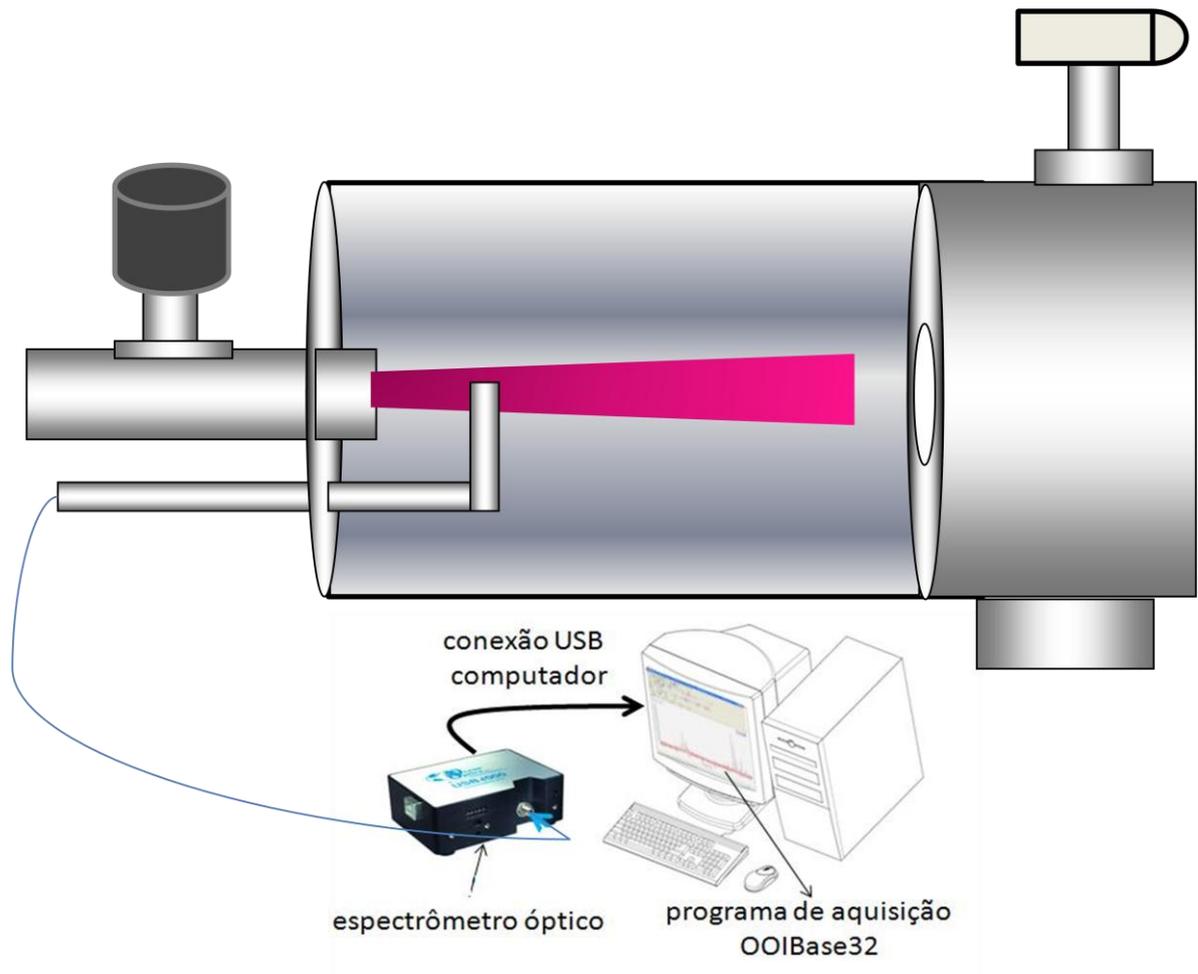
Neste capítulo serão apresentadas as teorias/técnicas utilizadas neste trabalho para a avaliação dos plasmas gerados e da superfície do silício pós-corroído.

#### **3.1 Análises do Plasma Fluorado**

A análise do plasma pode ser efetuada pelo uso de diferentes técnicas: através de sonda de Langmuir (para determinação da densidade dos elétrons e íons, temperatura dos elétrons, etc.), de espectrometria de massa (análise da química das espécies neutras) e/ou por espectroscopia óptica de emissão (análise das espécies neutras e carregadas). O uso de uma ou mais técnicas é justificado pelo objetivo da análise, para o presente trabalho optamos pelo uso da técnica de espectroscopia óptica de emissão uma vez que tal técnica permite a avaliação da capacidade de fragmentação do gás fluorado pelo plasma. Isto é feito através do acompanhamento das intensidades do flúor atômico no espectro de emissão. Ademais, pode-se através desta técnica estimar a densidade do flúor no volume de descarga, permitindo assim investigar a influência de parâmetros de processo como: distância jato de plasma - porta substrato, potência aplicada no plasma, intensidade do campo magnético e pressão dos gases.

##### **3.1.1. Espectroscopia Óptica de Emissão**

O crescente uso da técnica de espectroscopia óptica de emissão (EOE) se dá pela não perturbação do plasma durante a realização das análises, uma vez que os dados são recolhidos externamente ao ambiente de sua formação [3].



**Figura 3.1:** Arranjo experimental para a técnica de espectroscopia óptica de emissão para diagnosticar processos de plasma [6].

O processo de análise da técnica EOE é simples e inicia-se com a captação da luz emitida pelo plasma através de uma fibra óptica, esta é enviada a um espectrômetro óptico que fragmenta a luz em função de suas frequências e medindo sua respectiva intensidade, os dados são enviados a um computador, onde um programa decodifica as informações e forma um espectro óptico. A tabela 3.1 fornece algumas das principais espécies observadas durante a corrosão de silício com plasmas contendo flúor ou cloro [3].

**Tabela 3.1:** Principais gases utilizados no processo de corrosão de silício e seu respectivo comprimento de onda [3].

Material	Gás	Espécies emitindo	Comprimento de onda (nm)
Silício	SF <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub>	F (reagente)	703,7
		SiF (produto)	440,0
	SiCl <sub>4</sub>	SiCl	287
	O <sub>2</sub>	O	845,0
	Ar	Ar	750,4

Com uso da EOE é possível encontrar vários parâmetros do plasma, tais como: temperatura de elétrons, densidade de partículas carregadas e neutras. Sendo a densidade de partículas neutras um parâmetro relevante em processos de corrosão de silício. Por este motivo foi utilizado o “método de actinometria”.

### 3.1.2. Actinometria

Plasmas fluorados são amplamente utilizados no processo de corrosão de Si, porém nem todos os mecanismos de sua formação e a interação plasma-superfície são bem estabelecidos. Como dito anteriormente, plasmas fluorados produzem corrosões químicas, isto ocorre através da interação flúor-silício, por este motivo faz-se necessário um monitoramento da densidade de partículas neutras formadas no plasma. Sendo o método de actinometria uma alternativa para encontrar tal característica.

Esta técnica de diagnóstico do plasma, através do uso do espectro de emissão óptica, permite avaliar a densidade relativa de átomos presentes no plasma [36]. São analisadas as intensidades das linhas de emissão de uma dada espécie X e do actinômetro A, onde o

actinômetro é um gás inerte, geralmente o gás argônio. O princípio do método é baseado nos processos de excitação das duas espécies X e A, quando [37]:

1. o actinômetro não perturbar o plasma (o fluxo de actinômetro deve ser no máximo 10% do fluxo total);
2. ambos os estados fundamentais X, A são excitados aos estados radiativos,  $X^*$  e  $A^*$ , por impacto eletrônico direto;
3. as seções de choque de  $X^*$  e  $A^*$  apresentam formas similares e limiares de excitação próximos e;
4. o processo de perda de estados excitados deve ser preponderantemente a emissão radiativa.

As condições a cima devem então envolver as seguintes relações:



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.

Seja uma dada espécie X, sua intensidade óptica ( $I_x$ ) é única e exclusivamente oriunda de sua concentração em um estado excitado  $X^*$  e de uma constante [37], ou seja.

$$I_x = \alpha_x [X^*] \quad 3.5$$

A concentração de átomos excitados relaciona-se com o estado fundamental através da eficiência de excitação do plasma.

$$[X^*] = \eta_{EX}[X] \quad 3.6$$

Substituindo (3.6) em (3.5), iremos obter.

$$I_X = \alpha_X \eta_{EX}[X] \quad 3.7$$

Temos que a eficiência de excitação no plasma é dada pela seguinte relação.

$$\eta_{EX} = \int_0^{\infty} \sigma_X(E) n_e(E) dE \quad 3.8$$

onde  $n_e dE = \frac{1}{E^2} F(E) dE$  é a densidade média de elétrons com energias entre E e E+dE, F(E) é a função distribuição de elétrons e  $\sigma_X(E)$  é a seção de choque de excitação.

A variação da eficiência de excitação está relacionada com a variação na densidade eletrônica média. Por este motivo torna importante a utilização de um parâmetro chamado de atividade de plasma AP que é definida por:

$$AP = \rho E \quad 3.9$$

onde  $\rho$  é a densidade média de elétrons e E é a energia média de elétrons.

De acordo com as expressões (3.7) e (3.8) a intensidade de uma espécie X e de um actinômetro é dada por:

$$I_X = \alpha_X X \int_0^\infty \sigma_X(E) n_e(E) dE \quad 3.10$$

$$I_A = \alpha_A A \int_0^\infty \sigma_A(E) n_e(E) dE \quad 3.11$$

Se as seções de choque entre a espécie X e A for proporcional com energias de excitação aproximadamente iguais, de forma que as seções de choque sejam diferentes apenas por uma constante  $\sigma_X(E) = \beta \sigma_A(E)$ , se isso ocorrer às eficiências de excitação também será proporcional, através dessas relações podemos escrever a seguinte razão entre as equações (3.10) e (3.11):

$$[X] = K[A] \frac{I_X}{I_A} \quad 3.12$$

sendo  $K = \frac{\alpha_A}{\beta \alpha_X}$  uma constante relacionada com a razão das seções de choque de excitação eletrônica da espécie X e A, tal constante depende das condições da descarga, uma vez que as seções de choque estão ligadas a energia das partículas, que está relacionada com a pressão da descarga. Por este motivo tal constante pode assumir diferentes valores para diferentes condições de trabalho. Neste trabalho foi utilizado o gás argônio como o actinômetro sendo a pressão na câmara de expansão mantida constante em 3,2 mTorr em todos experimentos, o que gerou uma constante de actinometria entre F/Ar de 0,56 e O/Ar de 1.

A densidade do actinômetro [A] é obtida através da equação dos gases ideais, ou seja.

$$[A] = \frac{P_A}{K_b T} \quad 3.13$$

onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $P_A$  a pressão do actinômetro que pode ser encontrada através da seguinte relação:

$$P_A = \frac{\varphi_A}{\varphi_{Total}} P_{Total} \quad 3.14$$

Sendo  $\varphi_A$  o fluxo de actinômetro,  $\varphi_{total}$  o fluxo total de gases e  $P_{total}$  a pressão total do sistema.

Através do espectro óptico é possível determinar a densidade relativa de uma dada espécie com facilidade a partir da técnica de actinometria, pois como visto pela relação (3.12) a determinação da densidade se dá através de parâmetros básicos de uma descarga que são os fluxos e a pressão total.

## 3.2. Análise do Material Corroído

Ao se corroer o silício é necessário avaliar as características da corrosão, tais características são fundamentais para a construção de boas estruturas constituintes dos dispositivos microeletrônicos, por este motivo após a corrosão são empregadas algumas técnicas de análise do perfil corroído e da rugosidade da superfície. As mais comumente utilizadas são a perfilometria e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

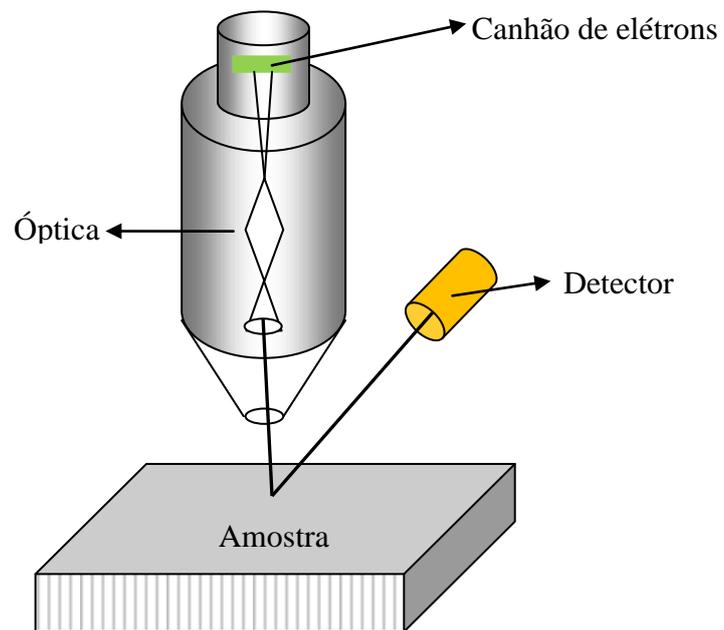
### 3.2.1. Perfilometria

A técnica de perfilometria é a mais indicada para se avaliar a profundidade de corrosão, as análises por esta técnica podem ser realizadas tanto por perfilometria mecânica como por perfilometria óptica.

O mecanismo de caracterização por perfilometria mecânica ocorre com a interação de uma agulha com a superfície do silício, tal agulha se movimenta em sua superfície medindo o degrau formado na corrosão. Já perfilometria óptica é uma técnica de não-contato que permite analisar degraus e rugosidades formados na superfície do silício corroído. O grande diferencial de sua utilização em relação à perfilometria mecânica é a maior precisão e a leitura de uma área e não apenas de uma linha. A perfilometria óptica é baseada no princípio da interferometria onde a luz refletida de um espelho de referência é combinada com a luz que é refletida pela amostra para produzir franjas de interferência, a melhor franja de contraste ocorre o melhor foco. Essa varredura descreve a topografia da amostra tridimensionalmente viabilizando assim a obtenção dos perfis e rugosidade [38].

### **3.2.2. Microscopia Eletrônica de varredura**

O MEV 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, faz do MEV 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. 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 [3].



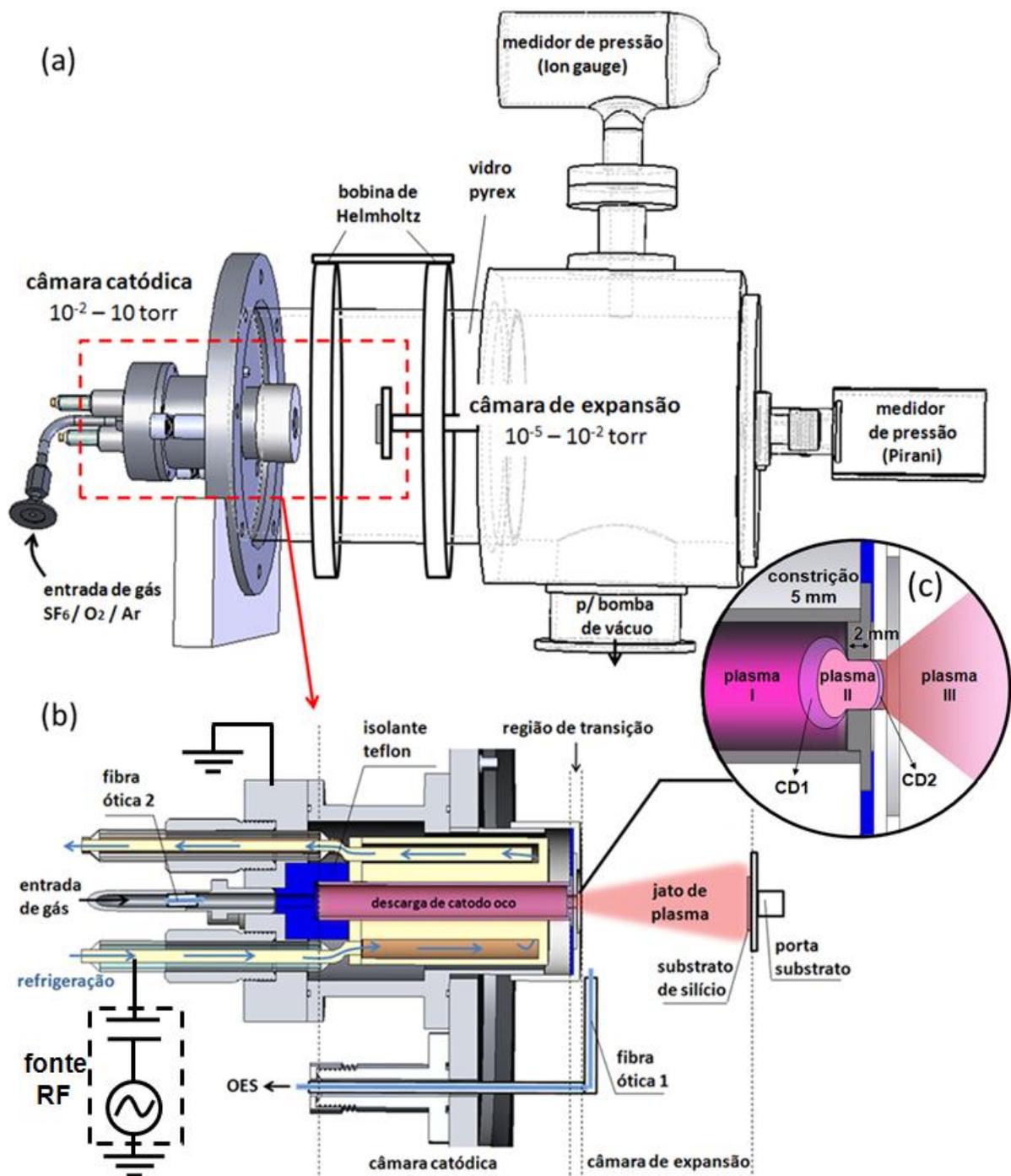
**Figura 3.2:** Representação esquemática do funcionamento de um MEV.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reator Constrictivo

O plasma utilizado neste trabalho foi gerado em um reator constrictivo, que possui a característica de gerar plasmas com altas densidades a baixa pressão [29], possibilitando um ambiente mais limpo e com maior concentração de átomos reativos. O reator constrictivo foi desenvolvido pelo LPP-ITA há mais de uma década e vem sofrendo constantes modificações de modo a aperfeiçoar o sistema de corrosão de materiais [6, 12, 33]. Tal reator é constituído por 3 partes que possuem as seguintes características:

1. ***Câmara fonte ou câmara catódica:*** Esta parte do reator possui a característica de promover a entrada de gás no sistema, tal inserção deve ser controlada de forma a manter a pressão em seu interior adequada para a formação do plasma ( $\approx 2,6 \text{ Torr}$ ). Também possui uma camisa de refrigeração em cobre de forma a manter uma temperatura de operação de  $15^\circ\text{C}$ . A câmara catódica é constituída por um eletrodo oco cilíndrico de aço inox com 10 mm de diâmetro e 70 mm de comprimento.
2. ***Região constrictiva ou de transição:*** Região que se localiza entre o final da câmara fonte e início da câmara de expansão, é responsável direto pela formação do jato de plasma por possibilitar a formação de um forte gradiente de pressão entre as duas câmaras (pressão câmara expansão/pressão câmara fonte =  $10^2$ - $10^4$ ). Tal gradiente é alcançado com uma barreira que possui um orifício constrictivo, que pode ser de vários diâmetros (0,5, 1, 5 ou 10) mm dependendo do grau do gradiente desejado, neste trabalho utilizou-se um orifício de 5 mm de diâmetro, por possibilitar a sustentação do jato de plasma com maior facilidade [6].

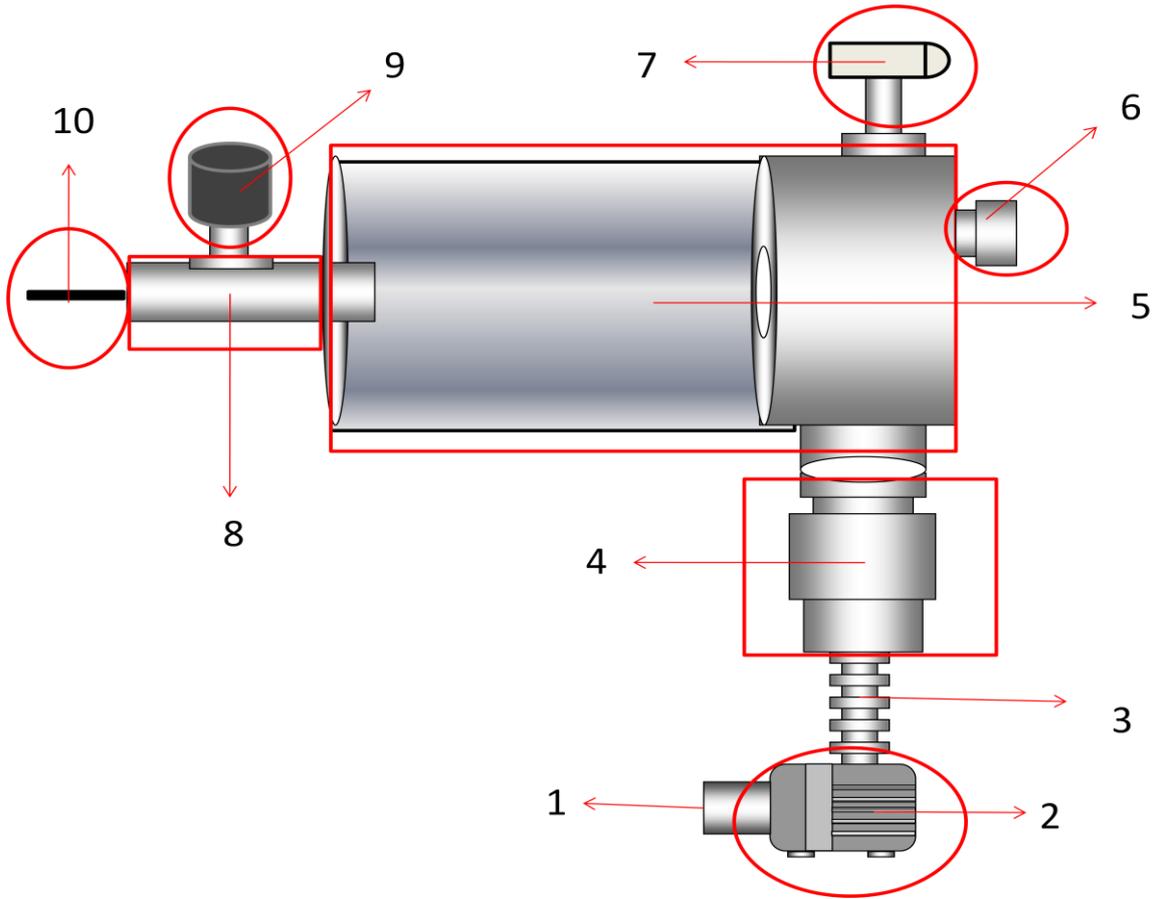


**Figura 4.1:** (a) Representação esquemática do reator que contém a câmara catódica e de expansão. (b) Detalhamento da câmara catódica: esquema da descarga de catodo oco e do jato de plasma fluindo através da constrição gerada pelo orifício entre os eletrodos catodo e o anodo. (c) Detalhamento da região de transição: esquema dos plasmas formados nas 3 regiões: Plasma I – plasma de catodo oco, Plasma II – bola de plasma e Plasma III – jato de plasma. Simbologia: CD – camada dupla [6].

3. *Câmara de expansão ou câmara anódica*: É nesta câmara que o jato de plasma é formado através do efeito de expansão do gás pela região constritiva. Este feixe de partículas origina-se na região de constrição da descarga luminescente de catodo oco, aonde a predominância de cargas espaciais conduzem a formação de potenciais aceleradores (veja camadas duplas 1 e 2 na Figura 4.1) que permitem a continuação da descarga e a formação do jato na câmara de expansão. A câmara de expansão é constituída de partes em vidro pirex e alumínio e tem 150 mm de diâmetro interno  $\times$  320 mm de comprimento. O volume efetivo da câmara é de aproximadamente 5,8 litros. A baixa pressão na câmara de expansão e a alta eletronegatividade do gás SF<sub>6</sub> tornam difícil o confinamento do jato de plasma. A fim de melhorar esse confinamento e a estabilidade do jato de plasma, um campo magnético externo de intensidade 7,2 mT foi aplicado com o uso de uma bobina de Helmholtz (vide Fig. 4.1a).

#### **4.1.1 - Sistema de Vácuo**

O sistema de vácuo é acoplado à câmara de expansão pela sua parte inferior como pode ser observado na figura 4.2. Este é constituído de vários componentes conforme listado na tabela 4.1.



**Figura 4.2:** Representação esquemática do sistema de vácuo do reator jato de plasma.

**Tabela 4.1:** Componentes do sistema de vácuo do reator construtivo e suas funções.

n°	Componente	Função
1	Sistema de exaustão	Proporciona a exaustão dos gases removidos do reator pelas bombas para a atmosfera.
2	Bomba mecânica (E2M – Edwards)	Possibilita a remoção primária de gases no reator chegando a uma atmosfera de $10^{-2}$ Torr, após o vácuo primário sua função é de servir como “back” para a bomba turbo – molecular.
3	Conexão flexível	Conexão que liga a bomba mecânica a turbo – molecular.
4	Bomba turbo - molecular (EXT351 Edwards)	Após a atmosfera do reator chegar em $10^{-2}$ Torr esta bomba é acionada, e proporciona uma pressão de fundo da ordem de $10^{-6}$ Torr e de trabalho da ordem de $10^{-3}$ Torr.

5	Câmara de expansão	Onde o jato de plasma é formado.
6	Válvula de entrada de ar	Tal objeto possibilita a quebra do vácuo no reator.
7	Medidor de pressão tipo catodo quente (Ion gauge MKS)	Tal medidor possibilita a medida de pressão da ordem de $10^{-2}$ a $10^{-8}$ Torr.
8	Câmara fonte	Nesta região o gás é inserido.
9	Medidor de pressão Baratron MKS (fundo de escala 100 Torr)	Tal medidor possibilita a medida de pressões que vão da ordem de $10^{-2}$ Torr a pressão atmosférica.
10	Entrada de gás	A entrada de gás (Ar, O <sub>2</sub> e SF <sub>6</sub> ) é controlada por um controlador de fluxos (MKS), com uma variação de fluxo que vai de (1-50) sccm.

#### 4.1.2 - Sistema Elétrico

O sistema elétrico é composto por uma fonte de radiofrequência 13,56 MHz (fabricante ENI), tal fonte permite aplicar uma potência que pode variar de (1 – 500) W e possui um casador de impedância manual ligado em série com a fonte RF, possibilitando um acoplamento rápido e seguro devido à distância entre o eletrodo polarizado e o aterrado (< 1 mm). A fonte é ligada através de um cabo tipo BNC ao eletrodo interno da câmara catódica, como esquematizado na figura 4.1.

#### 4.2. Caracterização do Jato de Plasma

Inicialmente foi realizada uma caracterização da química do jato de plasma. Tal caracterização foi realizada através da análise dos espectros ópticos obtidos por um espectrômetro óptico de emissão UV-VIS da marca OCEAN OPTICS, modelo USB4000,

com resolução de 1,5 nm, operando na faixa do ultravioleta e do visível (200-850 nm). A coleta da luz emitida pelo plasma foi realizada com o uso de uma fibra óptica de 1 mm de diâmetro de secção transversal. Esta foi inserida na câmara de expansão através de uma peça cilíndrica de alumínio, que é vedada ao vácuo, minimizando assim o contato direto com o plasma. Exterior a câmara, a fibra óptica é acoplada ao espectrômetro óptico que por sua vez é acoplado via conexão USB a um computador PC. Utilizou-se o programa OOIBase32 para a aquisição dos espectros ópticos. Para a identificação das espécies moleculares e atômicas responsáveis pelas várias linhas emitidas foi utilizado o programa Mikropack Specline.

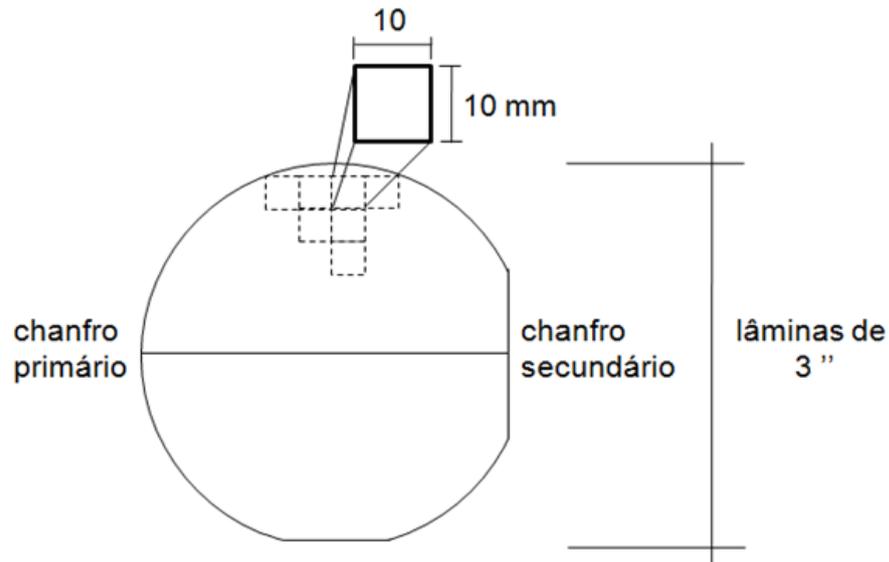
As análises foram realizadas através das seguintes combinações de gases: SF<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> + Ar. O fluxo total de gases foram mantidos constantes em 10 sccm, sendo variado o fluxo dos gases em 1 sccm de cada vez. A pressão do sistema manteve-se constante em todo o experimento (a pressão na câmara fonte e de expansão permaneceu constante em 2,6 Torr e 3 mTorr, respectivamente). A potência cedida pela fonte RF manteve-se em 150 W e o campo magnético produzido pela bobina de Helmholtz manteve se em 7,2 mT. A distância entre o início do jato de plasma e a fibra óptica na câmara de expansão foi variada (1-10) cm.

A análise de todos os plasmas gerados através das variações mencionadas acima servirá para uma análise da química do plasma, mais especificamente da produção de átomos de flúor, elemento responsável pela corrosão do silício.

### **4.3. Substrato de Silício**

Após o conhecimento das espécies geradas no jato de plasma através da espectroscopia óptica de emissão, começou o trabalho de aplicação do reator construtivo na corrosão de silício. Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados lâminas de silício tipo-p com orientação (100), de 3 polegadas de diâmetros. Tais lâminas de silício são

amplamente utilizadas em indústrias eletrônicas para o desenvolvimento de componentes microeletrônicos.



**Figura 4.3:** Representação esquemática de uma lâmina de silício utilizada neste trabalho.

#### 4.3.1. Limpeza do Substrato de Silício

A limpeza das lâminas de Si foi feita realizando o seguinte procedimento (limpeza Piranha):

1. 5 min. em água DI ( $H_2O$  de resistividade  $\rho \approx 18 M\Omega.cm$ ) corrente;
2. 10 min. em solução de ácido sulfúrico:  $1:H_2O_2 + 4:H_2SO_4$ ;
3. 5 min. em água DI corrente; e
4. alguns segundos em solução de ácido fluorídrico:  $20:H_2O + 1:HF$ .

### 4.3.2. Deposição do Filme de Alumínio

As deposições do filme de alumínio sobre as lâminas de silício foram obtidas por plasma em um reator tipo magnetron sputtering, para maior detalhe sobre este reator verifique a referencia [14]. A deposição ocorreu em uma atmosfera de argônio de 5 mTorr por 30 minutos e uma potência de 50 W que foi obtida por uma fonte CC. Através dos parâmetros da descarga foi possível obter filmes com uma espessura de 200 nm com boa homogeneidade.

### 4.3.3. Transferência de Padrão pelo Processo de Litografia

As estruturas de linhas utilizadas neste trabalho foram foto-litografadas utilizando o processo estabelecido no Laboratório de Microfabricação do LNLS. O procedimento fotolitográfico foi o seguinte:

1. Soft Bake (Remoção de água superficial) em placa aquecedora (90°C ou 95°C por 10 min.) seguido de resfriamento a temperatura ambiente;
2. Aplicação de promotor de aderência: HMDS (hexametildisiloxano) através do uso de um spinner (4000 rpm por 30 seg.);
3. Cura em placa aquecedora (90°C ou 95°C por 10 min.) seguido de resfriamento a temperatura ambiente;
4. Aplicação do resiste: AZ 5206, Marca: Hoechst Celonese através do uso de um spinner (4000 rpm por 30 seg.);
5. Cura em placa aquecedora (118°C por 5 min.);
6. Exposição da máscara a luz ultravioleta 300 nm na fotoalinhadora (Potência: 10 mW/cm<sup>2</sup>) durante 40 seg.;

7. Revelação em temperatura ambiente das estruturas da máscara através da imersão em solução contendo 1 parte de água DI : 1 parte de revelador (MIF312, Marca: Hoechst Celanese) durante ~ 20 seg;
8. Hard Bake do resiste em placa aquecedora (118°C por 20 min.);
9. Por fim, o filme de alumínio não protegido pela máscara de resiste foi corroído por uma solução Transene tipo A a uma temperatura de 50°C. Deixamos a amostra imersa nesta solução por aproximadamente 20 segundos, uma vez que a taxa de corrosão é em torno de 10 nm/min.

Esta transferência de padrão possibilitou a obtenção de várias espessuras de linhas, como podem ser vistas na figura 4.4, estas linhas variaram de (4-100)  $\mu\text{m}$ ,



**Figura 4.4.** Micrografia da máscara de alumínio sobre o substrato de Si.

#### 4.3.4. Corrosão do Silício por Jato de Plasma

Após o processo de transferência de padrões o wafer de silício foi dividido em partes de (10x10) mm. Tais pedaços foram expostos ao jato de plasma por 10 minutos cada, com um fluxo total de 10 sccm, uma pressão constante tanto na câmara fonte (2,6 Torr) quanto na câmara de expansão (3,2 mTorr) e campo magnético de 7,2 mT. Inicialmente foi verificada a influência da concentração de O<sub>2</sub> em descargas de SF<sub>6</sub> tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Condições de corrosão de silício realizadas para verificar a influência da concentração de O<sub>2</sub>.

Amostra	SF <sub>6</sub> (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Distância (cm)	Potência (W)
1	10	0	10	50
2	8	2	10	50
3	7	3	10	50
4	5	5	10	50
5	4	6	10	50

Em seguida, os substratos foram corroídos em diferentes valores de potências conforme, vide tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Condições de corrosão de silício realizadas para a variação da potência.

Amostra	SF <sub>6</sub> (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Distância (cm)	Potência (W)
6	8	2	10	50
7	8	2	10	70
8	8	2	10	100
9	8	2	10	120
10	8	2	10	150

Estabelecido a melhor condição de potência, o efeito da concentração de Ar foi avaliado (tabela 4.5).

**Tabela 4.5:** Condições de corrosão de silício realizadas para uma potência de 150 W variando-se a concentração de Ar.

Amostra	SF <sub>6</sub> (sccm)	Ar (sccm)	Distância (cm)	Potência (W)
11	9	1	10	150
12	7	3	10	150
13	5	5	10	150
14	3	7	10	150

Após a verificação da concentração de Ar, foi realizada a variação da distância entre o início do jato de plasma e o substrato (tabela 4.6).

**Tabela 4.6:** Condições de corrosão de silício realizadas para uma potência de 150 W variando-se a distancia entre o início do jato de plasma ao substrato.

Amostra	SF <sub>6</sub> (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Distância (cm)	Potência (W)
15	8	2	10	150
16	8	2	9	150
17	8	2	8	150
18	8	2	7	150
19	8	2	6	150
20	8	2	5	150
21	8	2	4	150
22	8	2	3	150
23	8	2	2	150
24	8	2	1	150

#### 4.3.5. Caracterização dos Substratos Corroídos

Após a corrosão dos substratos de silício, houve a necessidade de se caracterizar as amostras a fim de se observar as características obtidas nos processos. Tais análises foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) situado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), foram realizadas análises de perfilometria ótica (Wyko NT1100 – Veeco) de todas as amostras da tabela a cima figura 4.5 (b), tal investigação possibilitou a obtenção das taxas de corrosão e rugosidade do silício. Para se obter maiores informações sobre as características de perfis (anisotropia, rugosidade e uniformidade de corrosão) das amostras foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-5310) figura 4.5 (a).



**Figura 4.5:** Imagens dos equipamentos utilizados na caracterização das amostras corroídas (a) MEV e (b) perfilmetro óptico.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, este se inicia com os resultados referentes à caracterização do plasma de expansão através da técnica de EOE, em seguida serão apresentados os resultados referentes à corrosão do substrato de silício com o jato de plasma.

### **5.1. Caracterização do Plasma**

Para compreender as interações das partículas reativas do plasma com a superfície do Si faz-se necessário caracterizar o plasma. Aqui, optamos pelo uso da técnica de EOE o qual possibilitou o monitoramento em tempo real da composição química do plasma, em especial do flúor atômico. Através do método de actnometria avaliou-se o efeito dos parâmetros de processo (intensidade do campo magnético, distância jato de plasma - porta substrato, e concentração de gases Ar e O<sub>2</sub>) sobre a densidade de flúor e oxigênio atômico presentes no plasma. Esta caracterização será importante para compreensão dos resultados da corrosão do Si e para melhor entender os mecanismos da interação plasma-superfície.

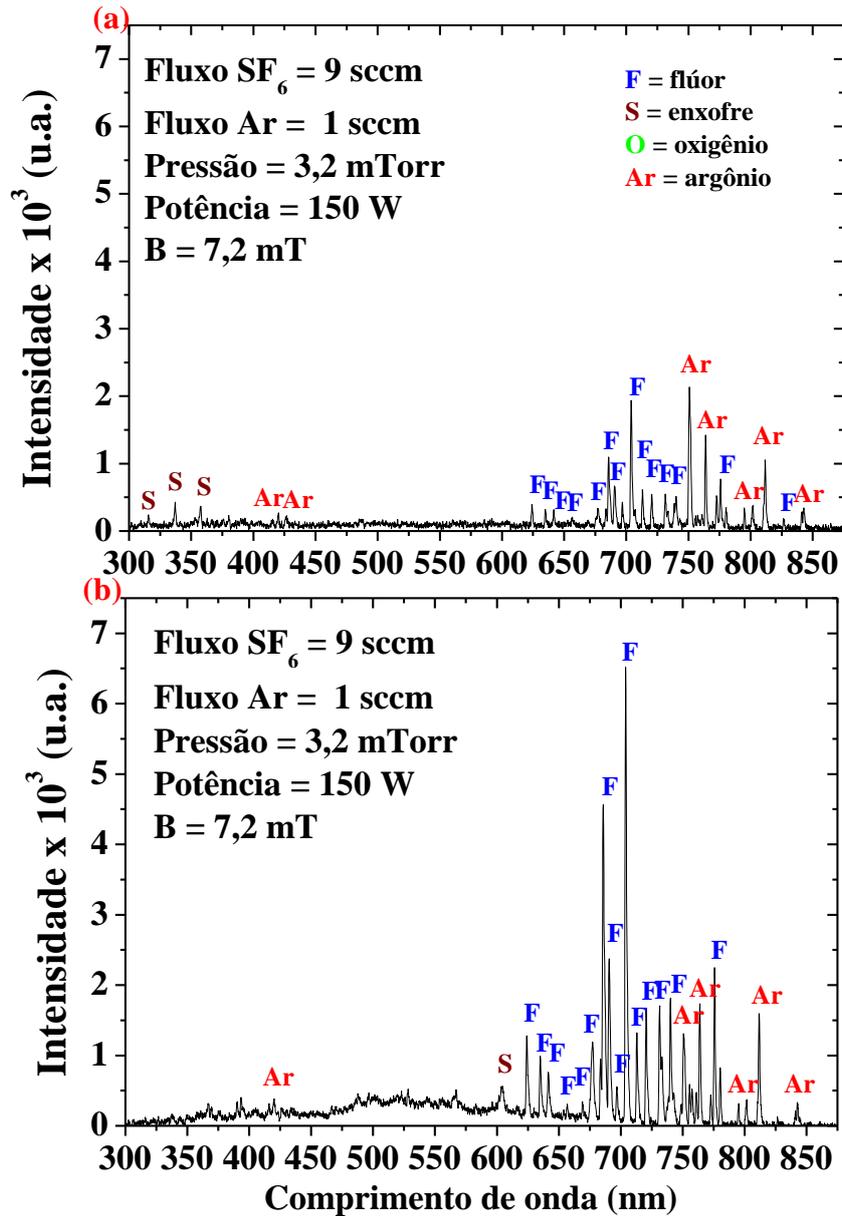
#### **5.1.1. Comparação dos Espectros nas Regiões de Catodo Oco e de Jato de Plasma**

Realizamos aqui a investigação da química dos plasmas gerados no reator construtivo. Para isso, uma fibra ótica foi instalada no interior de cada câmara, a fim de coletar a luz emitida a partir dos dois tipos de plasmas gerados (plasma de catodo oco e jato de plasma), conforme ilustrado no esquema experimental da figura 4.1b. Neste a fibra ótica 1, que é móvel, foi fixada perpendicularmente a 10 mm do início do jato. A fibra 2 foi colocada na

entrada de gás, de modo a coletar a luz emitida pelo plasma de catodo oco. Estas fibras foram conectadas externamente ao espectrômetro ótico.

Na figura 5.1 são ilustrados, como exemplo, os espectros obtidos para a condição de SF<sub>6</sub>(10 sccm)/Ar (1 sccm),  $P_{total}$  de 150 W, e pressão total de 2,6 Torr e 3,2 mTorr na câmara catódica e de expansão, respectivamente. Um fluxo de argônio fixado em 1 sccm foi utilizado para a execução do método actinométrico. Como pode ser visto na figura 5.1, ambos os espectros são dominados por fortes elementos atômicos (basicamente espécies excitadas de flúor e argônio) no intervalo de comprimentos de onda entre 620-850 nm. Para comprimentos de onda menores que 620 nm observou-se uma predominância da emissão das espécies provenientes da molécula do enxofre molecular, S<sub>2</sub>. Enfatizamos a diferença entre as intensidades relativas das espécies S<sub>2</sub> e F para cada região de plasma. A intensidade do pico principal de flúor atômico ( $I_F = 703,7$  nm) é elevada em até três vezes na região de jato de plasma, o que demonstra a elevada capacidade de dissociação do gás neste reator quando o fluxo de gás SF<sub>6</sub> atravessa as regiões de plasma na ordem: catodo oco – transição – jato de plasma. Este resultado confirma os comentários da ref. [40] que sugere que a maior parte dos processos de dissociação/ionização do gás ocorrem na região de transição. Conforme salientado no tópico 2.7.2 esta é uma região onde é formado um plasma intenso que é cercado por camadas eletrostáticas duplas que unem os plasmas de catodo oco e de jato de plasma.

Assim, para os estudos do processo de corrosão do Si, é interessante medir a intensidade  $I_F$  na região de jato de plasma e, através da técnica de actinometria, determinar a  $n_F$  a fim de investigar o efeito dos parâmetros de processo sobre a geração de flúor atômico.



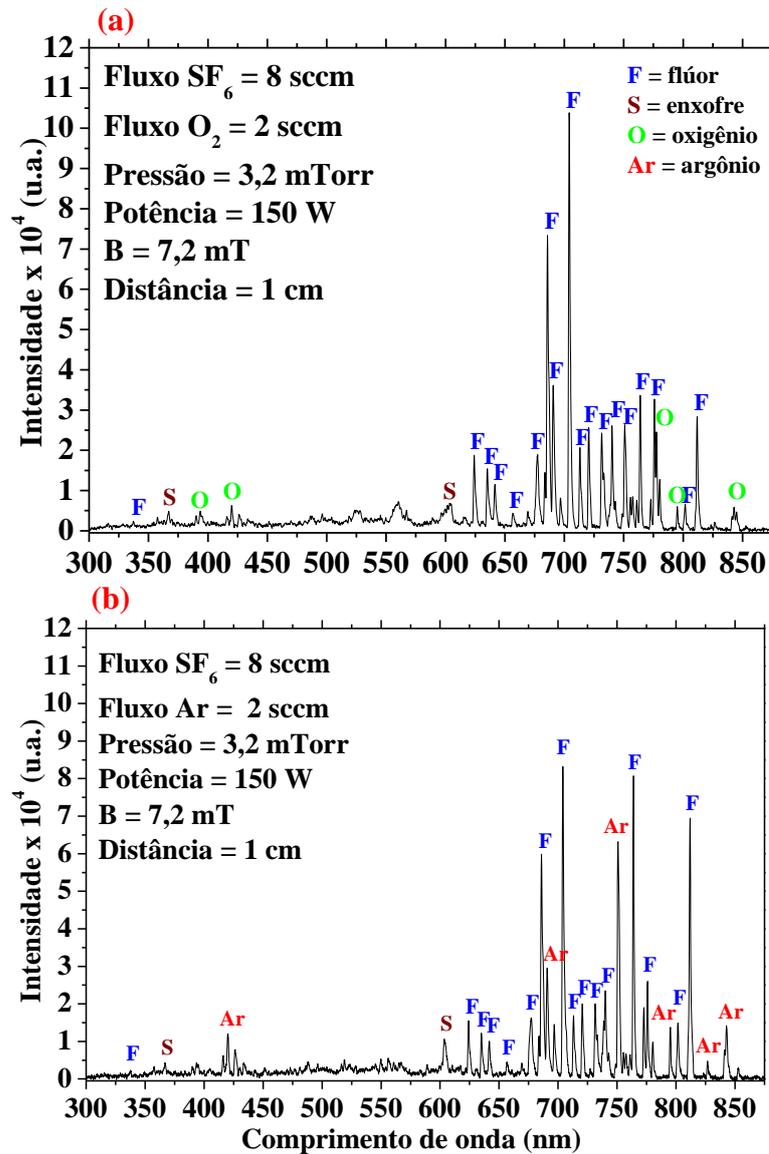
**Figura 5.1:** Espectro óptico obtido para os plasmas de  $\text{SF}_6$  gerados nas câmaras (a) catódica e (b) de expansão.

A  $I_{\text{Ar}(750,4 \text{ nm})}$  mantém-se aproximadamente na mesma ordem, indicando que a quantidade de gás Ar não influencia as características dos plasmas gerados.

### 5.1.2. Comparação dos Espectros Medidos para os Plasmas de $\text{SF}_6+\text{Ar}$ e $\text{SF}_6+\text{O}_2$

Nas figuras 5.2 (a) e 5.2 (b) são apresentados dois espectros medidos para descargas geradas em um fluxo total de 10 sccm de  $\text{SF}_6+\text{O}_2$  e  $\text{SF}_6+\text{Ar}$ , respectivamente. O plasma foi mantido por uma potência de 150 W, distância entre a fonte do plasma e a fibra óptica 1 de 1

cm, pressão na câmara de expansão de 3,2 mTorr e  $B = 7,2$  mT. Pode-se observar da figura 5.2 que os principais picos identificados são referentes às espécies: flúor, enxofre, oxigênio e argônio. É notável a maior produção de flúor atômico no jato de plasma de  $SF_6+O_2$ , tal característica pode ser observada pela grande quantidade de picos de flúor e suas altas intensidades comparadas a outros átomos.



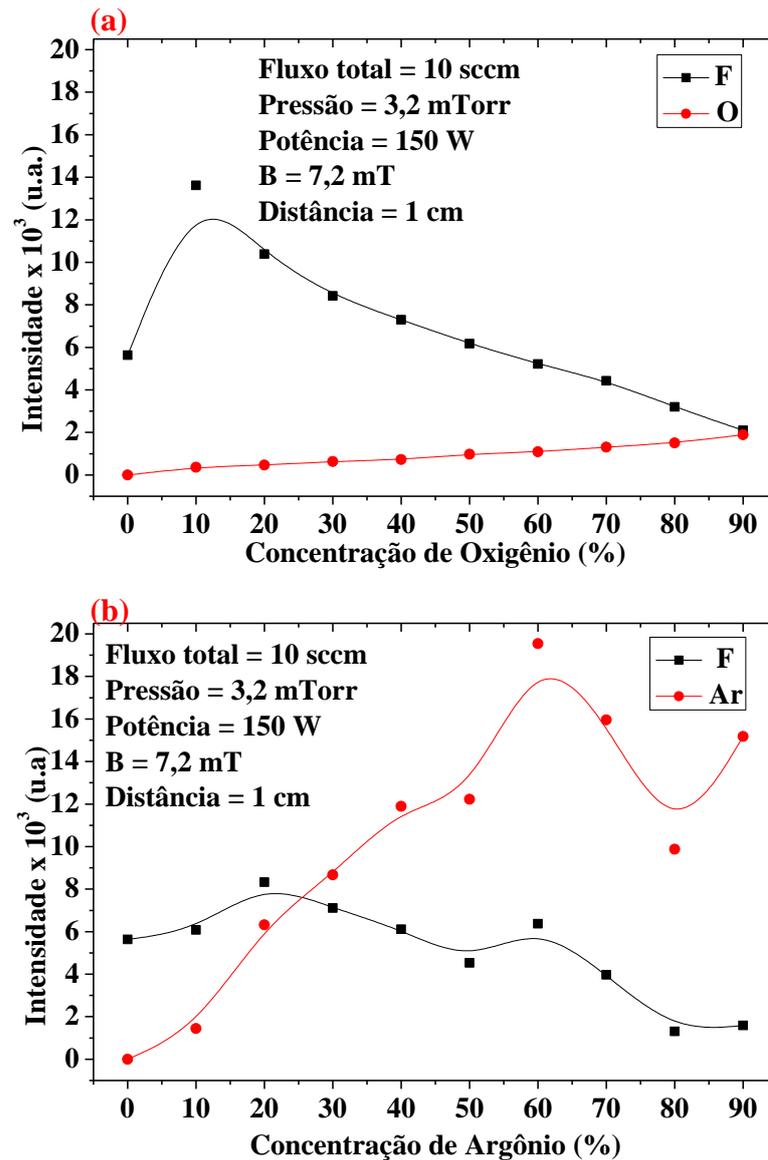
**Figura 5.2:** Espectro óptico obtido para os jatos de plasmas de (a)  $SF_6+O_2$  e (b)  $SF_6+Ar$ .

Como o SF<sub>6</sub> é um gás altamente eletronegativo, ocorre uma diminuição de elétrons no volume do plasma devido à captura de elétrons menos energéticos pelas moléculas do gás. Assim uma redução na dissociação do mesmo é observada, por conseguinte, ocasionando na diminuição a produção do flúor, principal agente da corrosão do silício. Por este motivo, neste trabalho foram realizadas adições de gases como O<sub>2</sub> e Ar em plasmas de SF<sub>6</sub> com o intuito de aumentar a geração de partículas reativas, em especial o F. Como dito na seção 2.6.1 e 2.6.2 a adição de pequenas quantidades de O<sub>2</sub> e Ar favorecem a produção de flúor atômico, por possibilitar uma aceleração na dissociação das moléculas de SF<sub>6</sub>. No caso da adição de argônio o aumento é alcançado com a alta produção de elétrons no plasma através de colisões ionizantes. Já para a adição de O<sub>2</sub> o aumento é obtido através da seguinte reação:  $O + SF_X \rightarrow SOF_{X-1} + F$ .

### **5.1.3. Avaliação dos Parâmetros de Processo sobre as Intensidades das Espécies F, O e Ar**

#### **5.1.3.1. Efeito da Adição de Ar e O<sub>2</sub> no Plasma de SF<sub>6</sub>**

Os estudos dos espectros medidos por EOE foram focados nos picos com intensidades  $I_F = 703,7$  nm,  $I_O = 845,0$  nm e  $I_{Ar} = 750,4$  nm em que as espécies possuem energias limites similares, ou seja,  $E_F = 14,5$  eV,  $E_O = 14,4$  eV e  $E_{Ar} = 13,5$  [3]. Tal similaridade propicia o uso da técnica de actinometria, viabilizando a estimativa da densidade destas espécies presentes no plasma. Neste tópico verificaremos inicialmente a variação das intensidades em função da concentração dos gases Ar e O<sub>2</sub>.



**Figura 5.3:** Intensidade dos picos de F, O e Ar em diferentes concentrações de (a) oxigênio e (b) argônio.

A influência da concentração dos gases  $O_2$  e Ar no plasma de  $SF_6$  sobre a intensidade dos picos de F/O e F/Ar pode ser observada nas figuras 5.3(a) e (b), respectivamente, para um fluxo total mantido constante em 10 sccm. Inicialmente é observado um aumento na intensidade de F em ambos os casos. Porém, com o aumento da concentração dos gases  $O_2$  e Ar em relação ao  $SF_6$  uma diminuição da intensidade de F é observada, assim como um aumento nas intensidades das espécies O e Ar. Estas características ocorrem pela maior concentração de gases adicionados a descarga em relação ao gás fluorado, promovendo assim uma maior produção das outras espécies. No caso do O, o aumento na intensidade é linear,

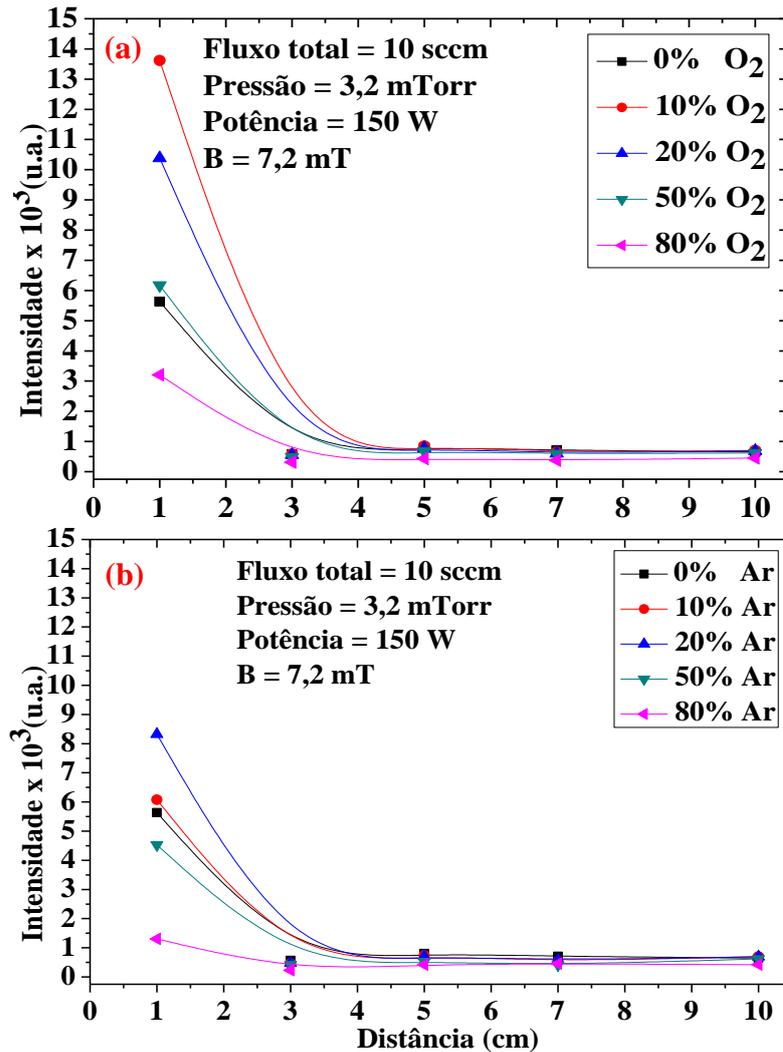
sendo que em nenhuma situação seu valor se sobrepôs a do F, proporcionando várias condições de trabalho para a corrosão de silício, uma vez que o uso de O<sub>2</sub> tem como o intuito principal aumentar a taxa de corrosão por promover uma maior dissociação do gás fonte e de formar uma camada passivadora, minimizando a corrosão das paredes do silício e favorecendo assim a anisotropia do processo. No caso da adição de Ar, nota-se claramente um comportamento irregular tanto no aumento de intensidade de Ar, quanto para a diminuição na intensidade de F na descarga, o interessante nesse caso é que a intensidade de Ar tornou-se maior do que a intensidade de F quando adicionados valores maiores que 3 sccm de Ar, neste caso os íons de Ar possuem um papel fundamental na corrosão do silício, haja vista que a produção de F deve ser menor comparada ao caso da inserção de O<sub>2</sub> na descarga.

#### **5.1.3.2. Efeito da Distância Axial**

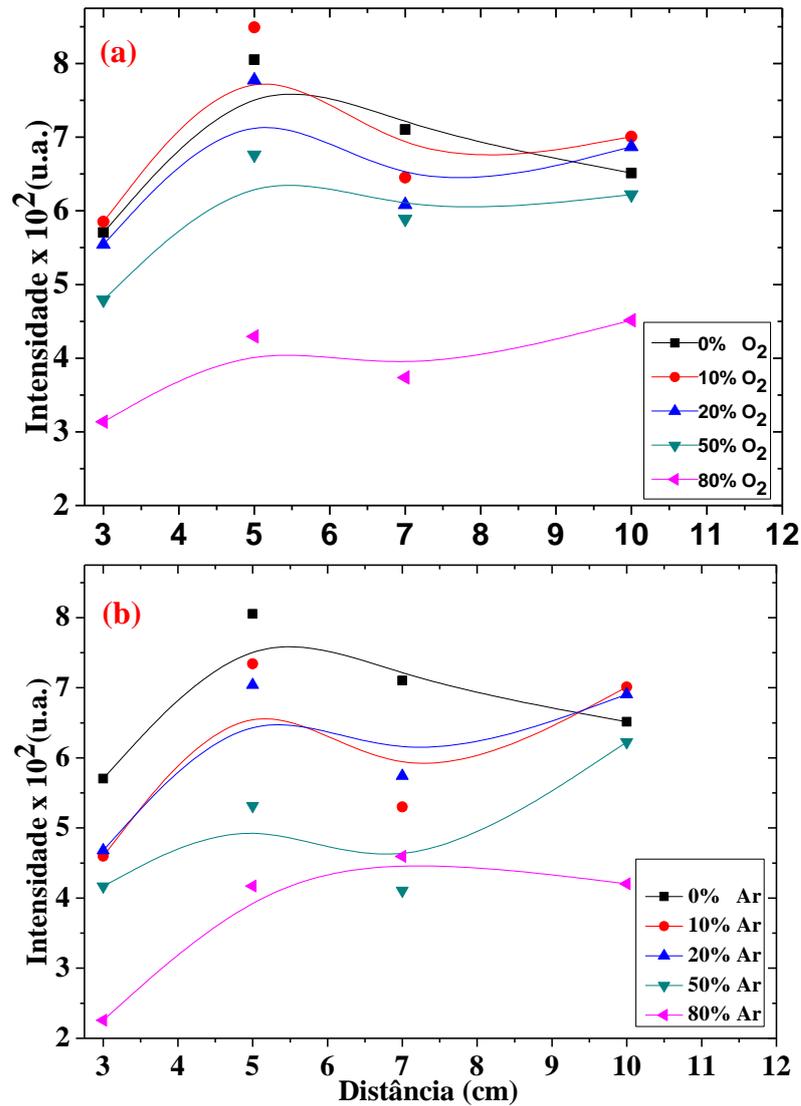
Na figura 5.4 (a) e (b) pode-se ver a variação da intensidade do pico em 703,7 nm do flúor atômico para várias distâncias da fibra 1 em relação ao início do jato (de 1 a 10 cm) em uma descarga com diferentes concentrações de O<sub>2</sub> e Ar, respectivamente. Neste caso é observado que a distância de 1 cm proporciona uma maior I<sub>F</sub> em ambos os casos devido a maior velocidade com que as partículas são ejetadas pela região constritiva, conseqüentemente uma alta dissociação do gás é observada aqui. Para distâncias maiores que 1 cm, uma queda brusca nas I<sub>F</sub> é observada sendo estas praticamente constantes com o aumento da distância. Para a faixa de distância entre 3-10 cm os valores destas mostram-se bastantes próximos independente da concentração de gases. Novamente uma maior intensidade de flúor é obtida quando se adiciona oxigênio no plasma, fato já observado nas figuras 5.2 e 5.3.

Para distâncias maiores que 3 cm ocorre uma pequena diferença de intensidades ( $\approx 200 u. a.$ ), que também é observada quando comparada com várias composições de gases

(SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>/Ar). Esta é melhor ilustrada na figura 5.5. Esta. Por fim, as figuras 5.4 e 5.5 nos mostra que existe similaridades nas I<sub>F</sub> dos plasmas formados por SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>+Ar para diferentes distâncias e que existe uma grande discrepância nos valores de 1 cm para os demais.



**Figura 5.4:** Intensidade do pico com intensidade I<sub>F(703,7)</sub> do flúor atômico em função da distância para diferentes concentrações de (a) O<sub>2</sub> e (b) Ar.



**Figura 5.5:** Detalhe da intensidade  $I_{F(703,7)}$  do pico de flúor atômico em função da distância (3-10 cm) para diferentes concentrações de (a)  $O_2$  e (b) Ar.

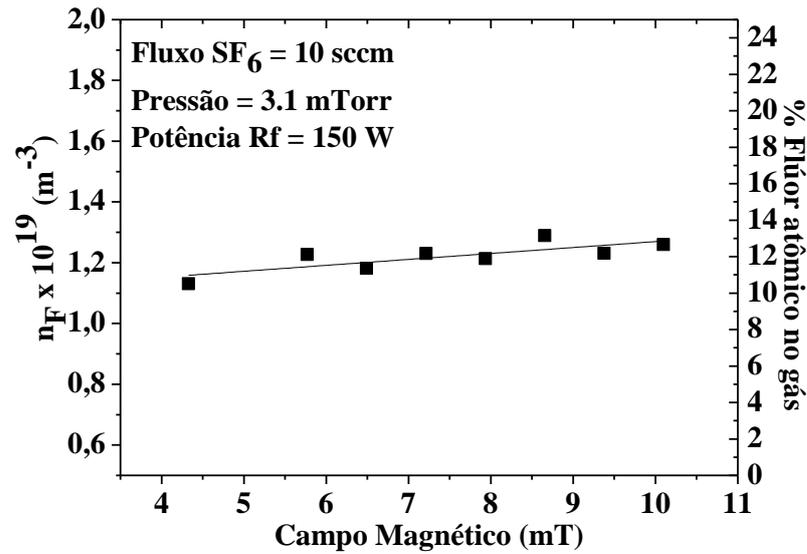
#### 5.1.4. Determinação das Densidades das Espécies Neutras (F e O)

Através das figuras 5.3, 5.4 e 5.5 é possível ter apenas uma idéia de como as intensidades do F, O e Ar variam no plasma para diferentes parâmetros de processo, para se obter mais detalhes da concentração de tais partículas é necessário conhecer suas densidades. Os cálculos utilizados neste trabalho foram realizados através do método de actinometria

(equação 3.12), utilizando o valor de 0,56 para a constante de actinometria do flúor e 1 para o oxigênio, que possibilitou uma estimativa das densidades de partículas neutras a partir dos espectros ópticos.

#### **5.1.4.1. Efeito do Campo Magnético**

Como dito anteriormente descargas contendo SF<sub>6</sub> em sua composição, geram plasmas eletronegativos, diminuindo assim a densidade de elétrons presentes no plasma. Para solucionar este problema foi aplicado um campo magnético externo na região da câmara de expansão com o intuito de aumentar a vida de elétrons menos energéticos. A influência do campo magnético axial sobre a densidade de flúor é mostrada na figura 5.6, assim como é mostrado a percentagem equivalente de  $n_F$  sobre a densidade total de gás ( $\%F = n_F/n_{\text{gás}}$ ). O campo magnético foi variado de 4 a 10 mT, tais valores possibilitaram a geração e a manutenção estável do plasma no período da confecção das amostras (10 min.). Pode-se notar que existe pouca influência do campo magnético aplicado sobre a produção de flúor, tal resultado mostra que apesar do campo magnético confinar elétrons e íons, de forma que estes não sejam direcionados a parede do reator por difusão, a população de radicais neutros não é afetada. Este fato é esperado, uma vez que na região de jato de plasma têm-se largos caminhos livres para os elétrons e, portanto, baixas taxas de ionização/dissociação dos neutros. Destacamos ainda, as elevadas concentrações de F na região de jato de plasma, cerca de 12%, um valor comparável com sistemas ICP quando operados em condições semelhantes.



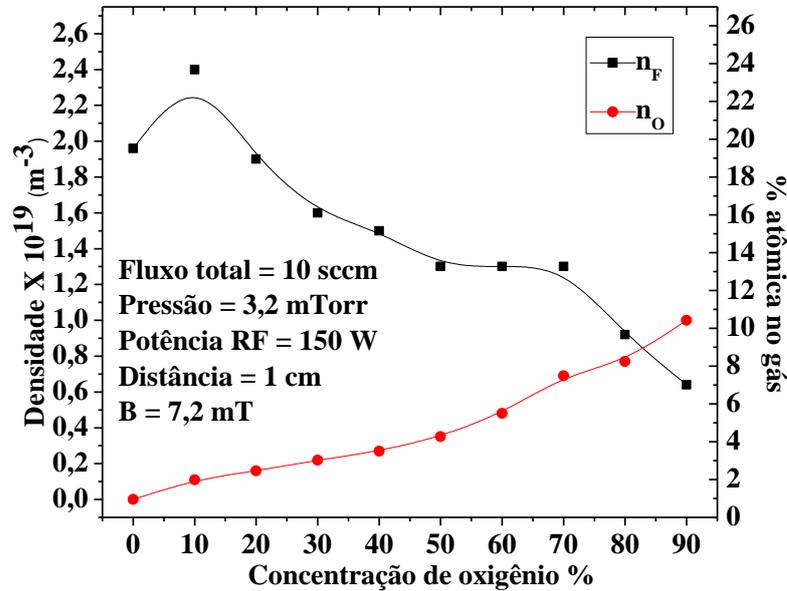
**Figura 5.6:** Estimativa da densidade de flúor atômico em função do campo magnético com fluxo de SF<sub>6</sub> fixado em 10 sccm, pressão de 3,2 mTorr e potência RF de 150 W.

Com uma pequena variação na produção de flúor atômico através da variação do campo magnético, foi possível estabelecer uma única condição de trabalho, que foi de 7,2 mT, tal valor foi escolhido por possibilitar a formação de plasmas estáveis, com boa produção de flúor atômico ( $\sim 12\%$  do volume total) e por não sobreaquecer a bobina de Helmholtz utilizada na geração do campo magnético.

#### 5.1.4.2. Efeito da Concentração de Oxigênio

Através da inserção de oxigênio a produção de F é alterada como visto nos tópicos anteriores, tal modificação pode ser observada na figura 5.7, onde foi gerado um plasma de (SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>) com um fluxo total de 10 sccm, pressão de 3,2 mTorr, distância entre a fonte do jato e a fibra óptica 1 fixada em 1 cm e potência RF de 150 W. Tais condições promoveram uma densidade de F entre  $(0,6-2,4) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , o que corresponde a (7-24)% do volume total de gás neutro presente na descarga. Tais resultados demonstram o alto poder de dissociação das

moléculas de SF<sub>6</sub> associado a baixas concentrações de O<sub>2</sub> no jato de plasma, tornando viável seu uso para a corrosão de silício.

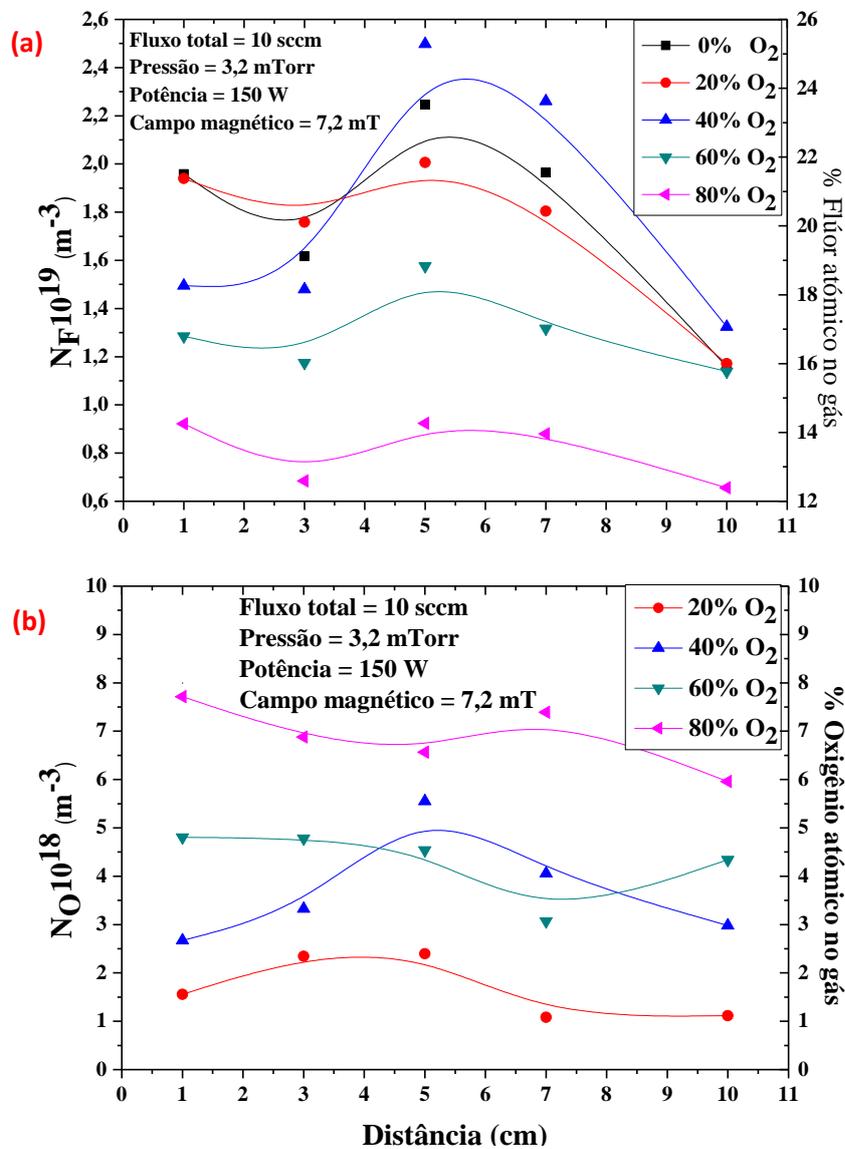


**Figura 5.7:** Influência da concentração de O<sub>2</sub> na densidade de F em um jato de plasma de SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>.

A produção de flúor através da adição de O<sub>2</sub> inicia-se com uma elevação em seu valor, tendo seu valor máximo em 10% de O<sub>2</sub> na concentração total, uma queda na concentração de F é observada com o aumento na concentração de O<sub>2</sub>, tal resultado já era esperado, uma vez que para baixas concentrações de oxigênio favorece a formação da reação ( $O + SF_x \rightarrow SOF_{x-1} + F$ ) promovendo um caminho a mais para a formação do flúor atômico. Por outro lado, quando se acrescenta uma quantidade elevada de oxigênio em relação ao SF<sub>6</sub>, ocorre uma diminuição do gás fonte e assim a produção de flúor é diminuída.

### 5.1.4.3. Efeito da Distância do Jato de Plasma

Através da figura 5.8 (a) e (b) é possível observar o comportamento das densidades de flúor e oxigênio gerados no plasma de expansão, tais densidades foram obtidas através de uma potência de 150 W, pressão de 3,2 mTorr, fluxo total constante (10 sccm) e  $B = 7,2$  mT. Nota-se claramente que a densidade de flúor obtida é extremamente alta, chegando a quase 26% do volume total de gases presentes na descarga, é possível observar o aumento de produção de flúor com a inserção de pequenas quantidades de  $O_2$  (de 20% a 40%).



**Figura 5.8:** Densidade de flúor atômico (a) e oxigênio atômico (b) em função da distância para diferentes concentrações de oxigênio na descarga de  $SF_6 + O_2$ .

Assim como altas densidades de flúor não estão ligadas a bons parâmetros de corrosão de Si, por ocasionarem corrosões tipicamente isotrópicas. Altas concentrações de O não são relevantes no processo, uma vez que promovem a formação de filmes nas laterais e na superfície do silício. Tal característica fornece corrosões anisotrópicas, porém baixas taxas de corrosões são atingidas. Assim sendo a condição de (8/2) sccm de ( $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ) respectivamente se torna mais atrativa, devido à alta densidade de F (16-22)% ao longo da distância axial e baixa concentração de O (1-2)% do volume total.

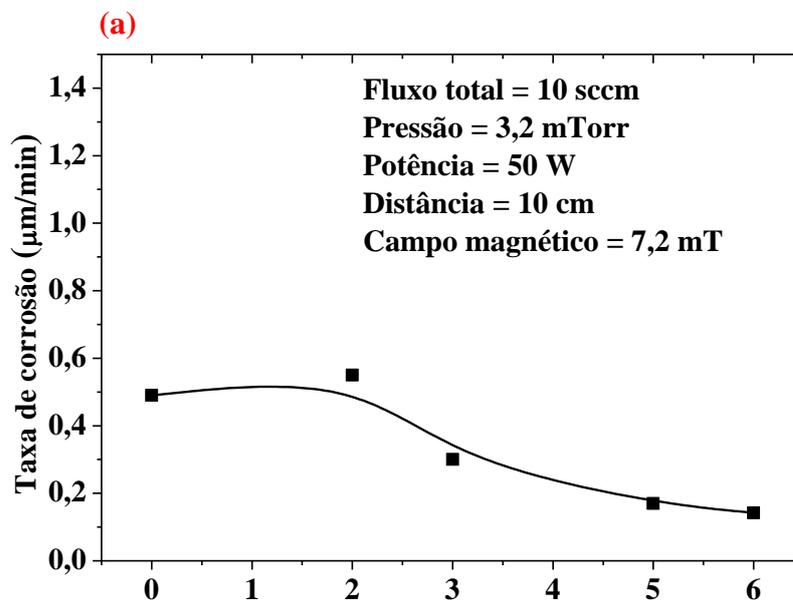
## **5.2. Investigação da Corrosão do Si no Reator Construtivo**

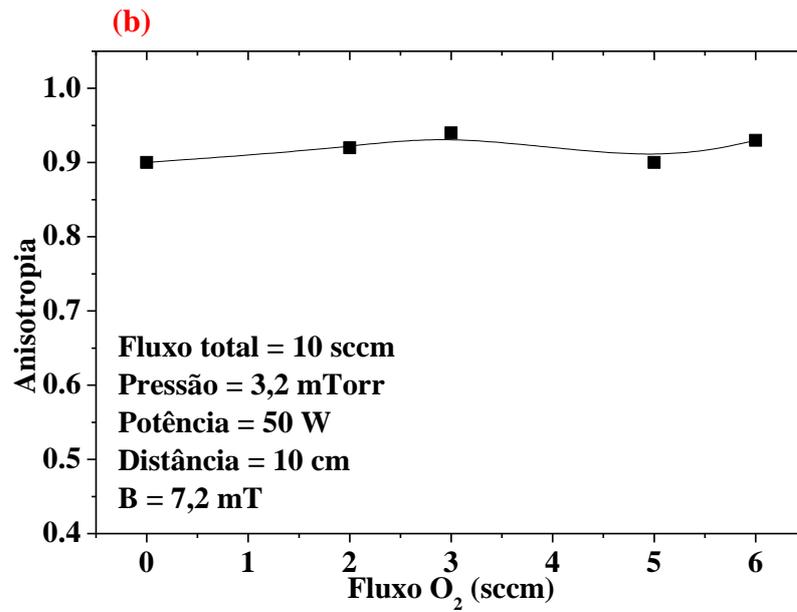
Após a caracterização óptica do jato de plasma gerado no reator construtivo, algumas condições de trabalho foram selecionadas para a realização das corrosões dos substratos. Tais condições têm como finalidade avaliar suas influências sobre o processo de corrosão.

### **5.2.1. Influência da concentração de $\text{O}_2$ no Plasma de $\text{SF}_6+\text{O}_2$**

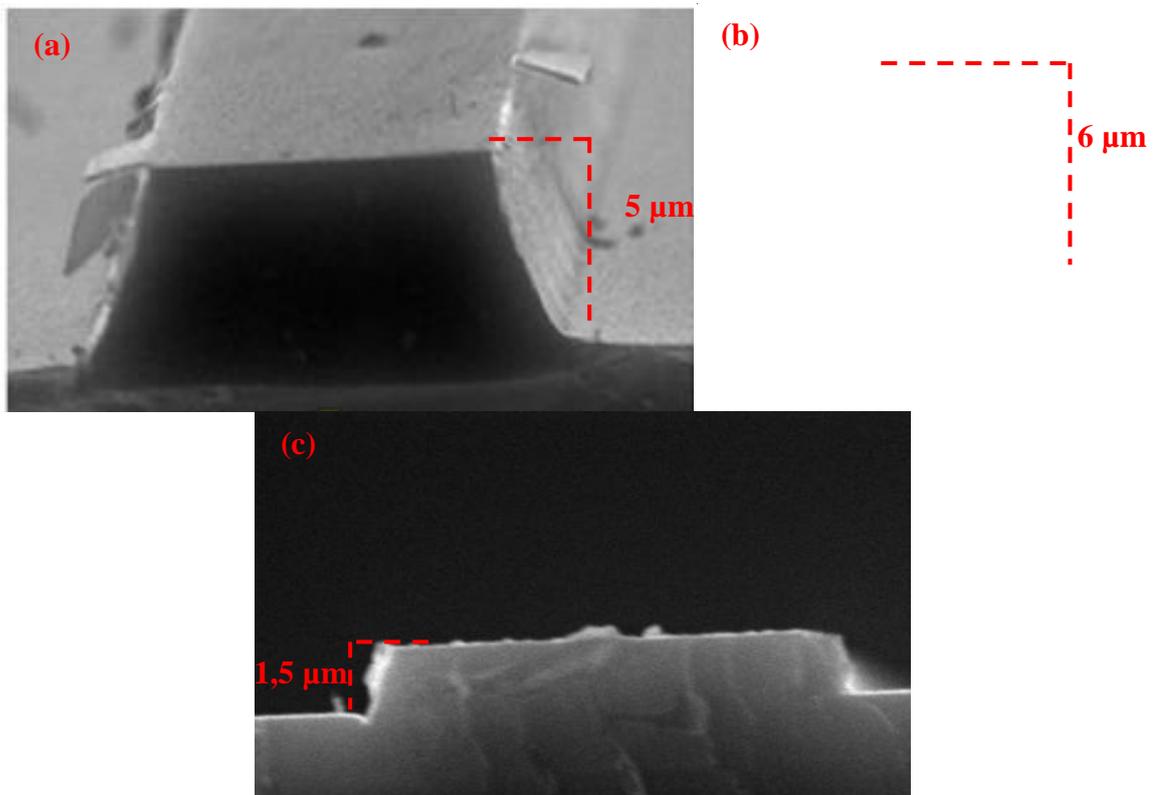
Inicialmente foram realizadas corrosões em substratos de Si com diferentes concentrações de  $\text{O}_2$  na composição do plasma, sendo a potência RF fixada em 50 W, pressão em 3,2 mTorr, distância de 10 cm e  $B = 7,2$  mT, para todas as amostras. A figura 5.9 ilustra as medidas da taxa de corrosão e da anisotropia em função da concentração de  $\text{O}_2$ . A figura 5.10 ilustra as imagens obtidas por MEV do perfil das amostras corroídas. Pode-se notar da figura 5.9 (a) que a taxa de corrosão para uma concentração de 100 % de  $\text{SF}_6$  é de 0,5  $\mu\text{m}/\text{min}$ . (vide perfil na figura 5.10 (a)). Com a inserção de  $\text{O}_2$  na descarga é possível notar um aumento da taxa de corrosão, sendo que para uma concentração de (8/2) sccm de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  possibilitou uma taxa de corrosão de 0,6  $\mu\text{m}/\text{min}$ . (vide perfil na figura 5.10 (b)). Aumentando

a concentração de  $O_2$ , observa-se uma queda na taxa de corrosão, chegando a um valor de  $0,15 \mu\text{m}/\text{min}$ . para uma concentração de 6 sccm de  $O_2$  (vide perfil de corrosão na figura 5.10(c)). Estes resultados eram esperados, pois conforme visto pelas análises de OEO e conforme dito no tópico 2.6.2, adições de pequenas quantidades de oxigênio favorecem a produção de F através da reação  $O + SF_x \rightarrow SOF_{x-1} + F$ , porém, com o aumento na concentração, são obtidas baixas taxas de corrosão, tal resultado deve-se pela maior concentração de outras espécies ( $O$ ,  $O_2$ ,  $SF_6$ ,  $SF_5$ ,  $SF_4$ ,  $SF_3$ ,  $SF_2$  e  $SF_1$ ) em relação ao F atômico responsável pela corrosão química do Si. Na figura 5.9 (b) são apresentados os resultados obtidos para a anisotropia das amostras, pode-se perceber que são geradas amostras com boa anisotropia (figura 5.10) e esta sofre um leve aumento de 0,9 para 0,94 com a elevação da concentração de  $O_2$ . Tal característica deve-se pela formação de uma camada passivadora na superfície do silício ( $SiO_x$ ) inibindo a interação Si-F.





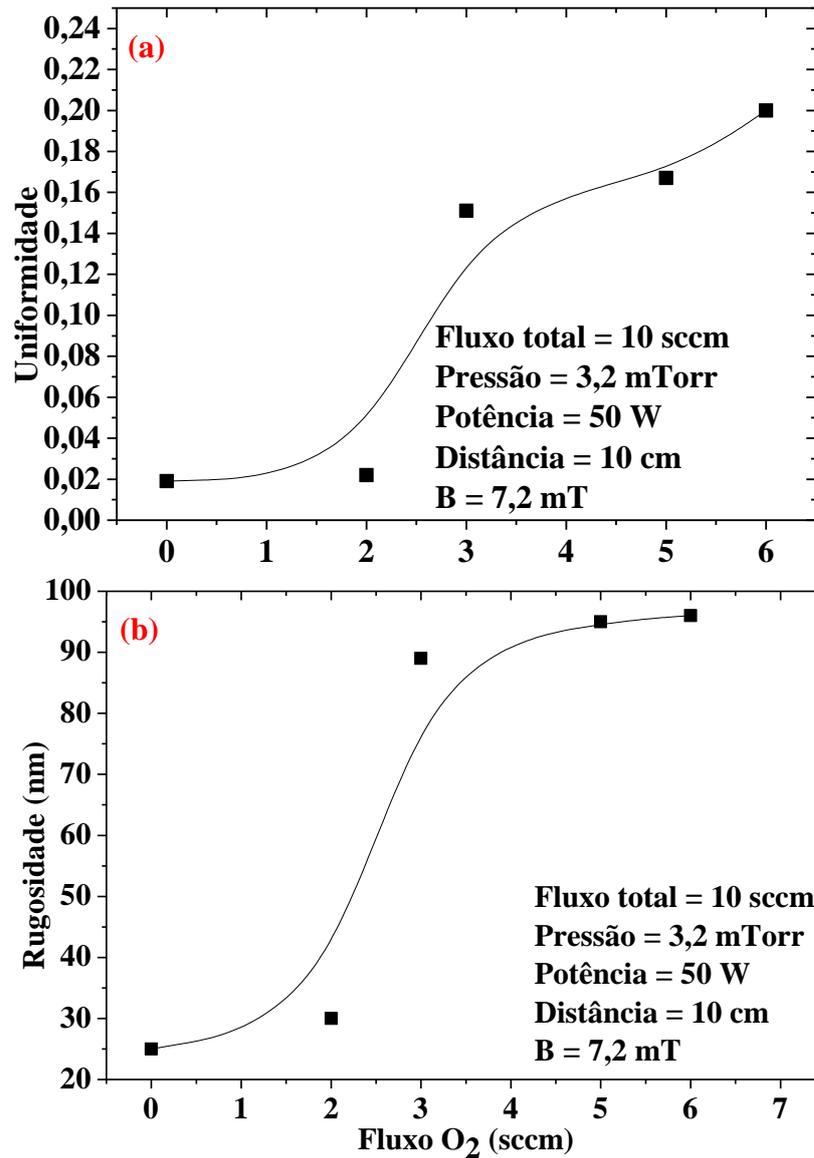
**Figura 5.9:** Estudo dos substratos de Si corroídos por plasma de SF<sub>6</sub> com adição de O<sub>2</sub> (a) taxa de corrosão e (b) anisotropia.



**Figura 5.10:** Imagens de MEV das amostras de Si corroídas para concentrações de O<sub>2</sub>: (a) 10 sccm de SF<sub>6</sub>, (b) (8/2) sccm de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> e (c) (4/6) sccm de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

Em especial, a imagem de MEV da figura 5.10(a) mostra o baixo dano sofrido pela superfície do Si no processo de corrosão e a profundidade alcançada no processo. Pode-se notar aqui que para uma concentração de 100% de SF<sub>6</sub> a superfície é mais lisa em comparação com as demais, isso ocorre porque a corrosão neste caso é tipicamente química, ou seja, existe apenas a interação entre espécies do F com a superfície do Si, o que com a inserção de O<sub>2</sub> não ocorre, pois há a formação de um maior número de íons energéticos, que colidem em maior número com o Si, causando assim maiores danos a sua superfície. Maiores detalhes sobre este fato é dado a seguir.

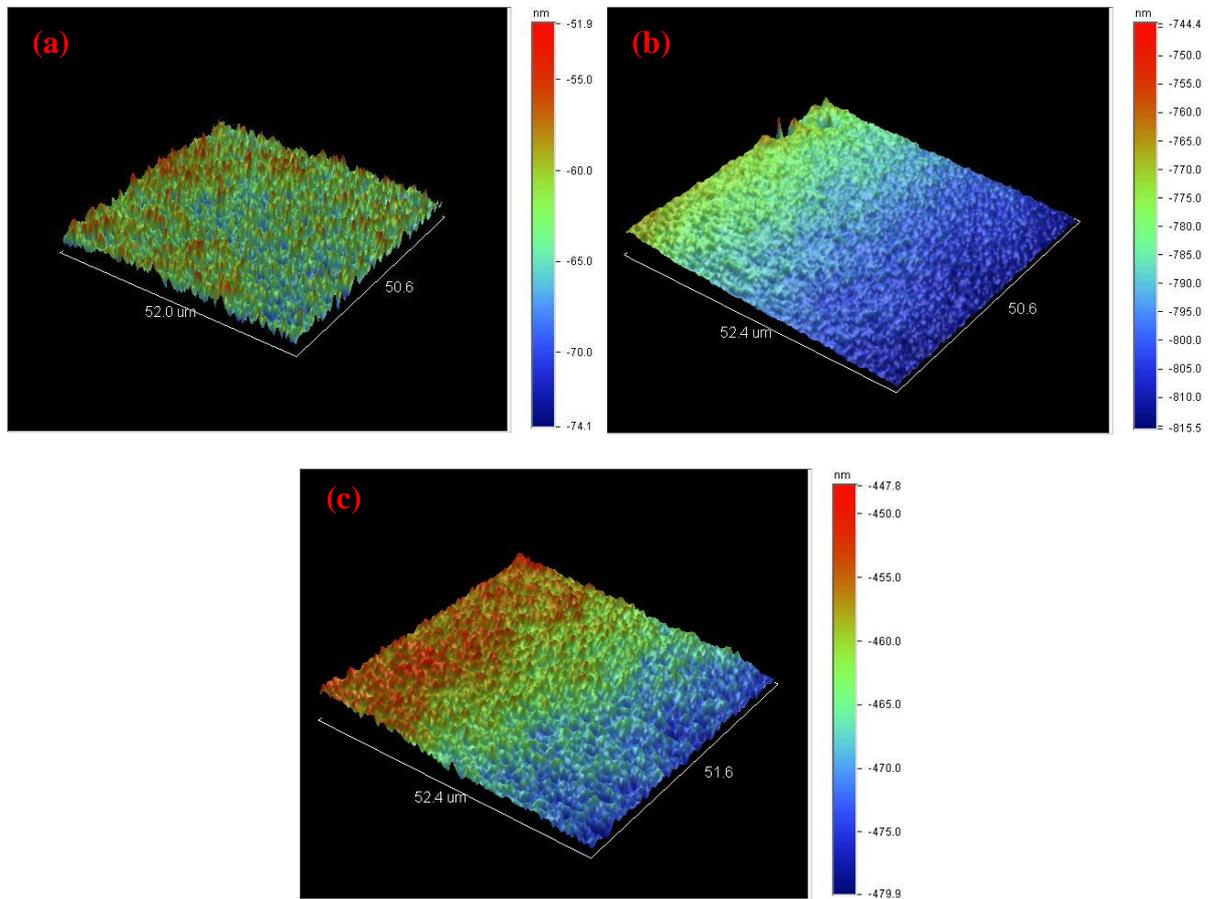
Com o aumento da concentração de oxigênio na descarga, ocorre um aumento na produção de partículas carregadas, como elétrons e íons positivos, sendo os íons positivos acelerados em direção ao substrato, chocando-se com sua superfície, esse bombardeamento iônico provoca a formação de uma superfície mais rugosa e desuniforme tanto no filme protetor quanto na superfície do Si corroído. Tal variação pode ser observada pelas figuras 5.11 (a) e (b), que ilustra a influência da concentração de O<sub>2</sub> sobre a uniformidade e rugosidade no canal corroído das amostras. Inicialmente a uniformidade e a rugosidade são relativamente baixas (0,02 e 25 nm respectivamente), mas com o aumento da concentração de O<sub>2</sub> ocorre um aumento abrupto em ambos os parâmetros, tal característica é ocasionado pelo aumento na produção de partículas carregadas (elétrons e íons positivos), tais partículas carregadas interagem com a superfície do silício, sendo os íons positivos os que a atingem com maior energia devido ao ganho de velocidade (*velocidade de Bohm*) ao passar pela bainha do substrato.



**Figura 5.11:** Estudos da influência da concentração de O<sub>2</sub> em plasmas fluorados nos parâmetros de corrosão: uniformidade (a) e rugosidade (b) do canal corroído.

A rugosidade na superfície do silício foi medida com um perfilmetro óptico (veja figura 5.12). O estudo de tal parâmetro torna-se imprescindível na confecção de dispositivos microeletrônicos, uma vez que danos na superfície das amostras podem comprometer a eficiência dos dispositivos criados. Os resultados obtidos são comparáveis aos resultados obtidos com outros tipos de reatores (ICP e RIE) [2-4]. Com a visualização das figuras 5.12 (a), (b) e (c) torna-se evidente o aumento na rugosidade das amostras com o aumento da

concentração de  $O_2$ , como já mencionado tal característica é resultado da interação dos íons positivos com a superfície do Si.



**Figura 5.12:** Imagens 3D obtidas por perfilometria ótica da superfície do silício corroído por plasmas com diferentes concentrações de  $SF_6/O_2$ : (a) 10 sccm  $SF_6$ , (b) (8/2) sccm de  $SF_6/O_2$  e (c) (4/6) sccm de  $SF_6/O_2$ .

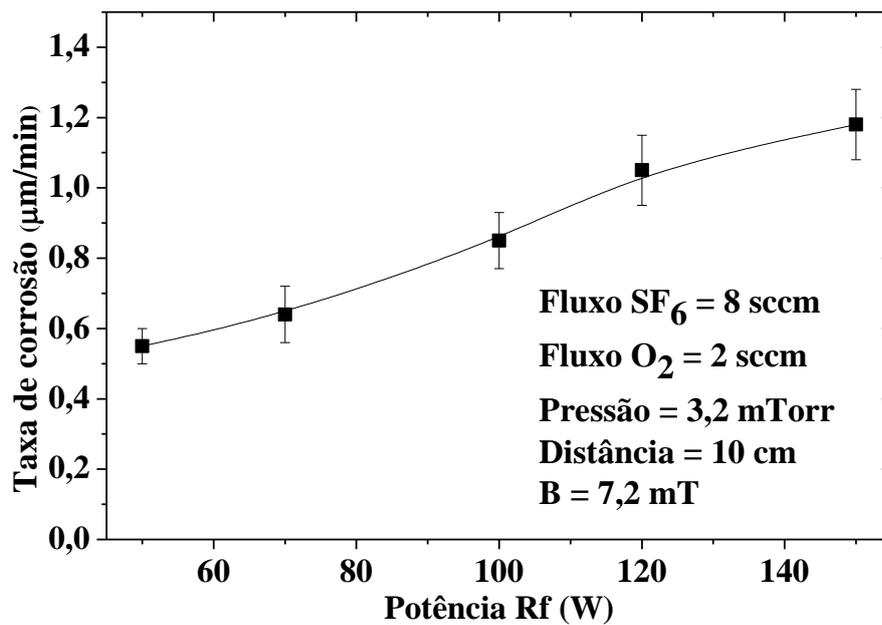
Uma característica interessante deste experimento foi de alcançar taxas de corrosão que chegarão a  $0,6 \mu\text{m}/\text{min}$ . e com boa razão de aspecto das estruturas da máscara utilizando apenas o  $SF_6$  como gás fonte, sem a necessidade da utilização de polarização ou resfriamento do substrato.

Mesmo com taxas de corrosões relativamente baixas ( $< 1 \mu\text{m}/\text{min}$ ), o processo de microfabricação torna-se viável nestas condições, uma vez que para a confecção de dispositivos MEMS a profundidade corroída deve ser igual ou superior a  $10 \mu\text{m}$ , neste sentido

o processo em potência de 50 W e com a variação de  $O_2$  na composição do gás, viabiliza tais profundidades com um tempo de processo que varia (16-66) min., o que torna algumas condições viáveis para tal fim (i.e., concentrações de 0, 1, 2 ou 3 sccm de  $O_2$ ). Tempos bem menores registrados em condições semelhantes nas referências [3, 4].

### **5.2.2. Influência da Potência no Plasma de $SF_6$ (8 sccm)/ $O_2$ (2 sccm)**

Através da análise da figura 5.9 (a) foi possível observar que apenas pequenos fluxos de  $O_2$  são relevantes para a obtenção de altas taxas de corrosões. Como visto na figura 5.7 a condição de (8/2) sccm de  $SF_6/O_2$  propicia uma alta densidade de F e baixa concentração de O, possibilitando uma maior taxa de corrosão. Outro fator que influencia no processo é a potência RF, pois está ligada diretamente com a energia das partículas carregadas. Como pode ser visto na figura 5.13, quanto maior a potência maior a taxa de corrosão. Este aumento em quase 100 % quando aumentada de 50 para 150 W, atingindo um valor de 1,2  $\mu\text{m}/\text{min}$  para a condição de 150 W. Este aumento se deve ao aumento na taxa de dissociação das moléculas  $SF_x$ , produzindo uma maior quantidade de F no plasma, aumentando assim o número de reações do flúor com a superfície do Si.



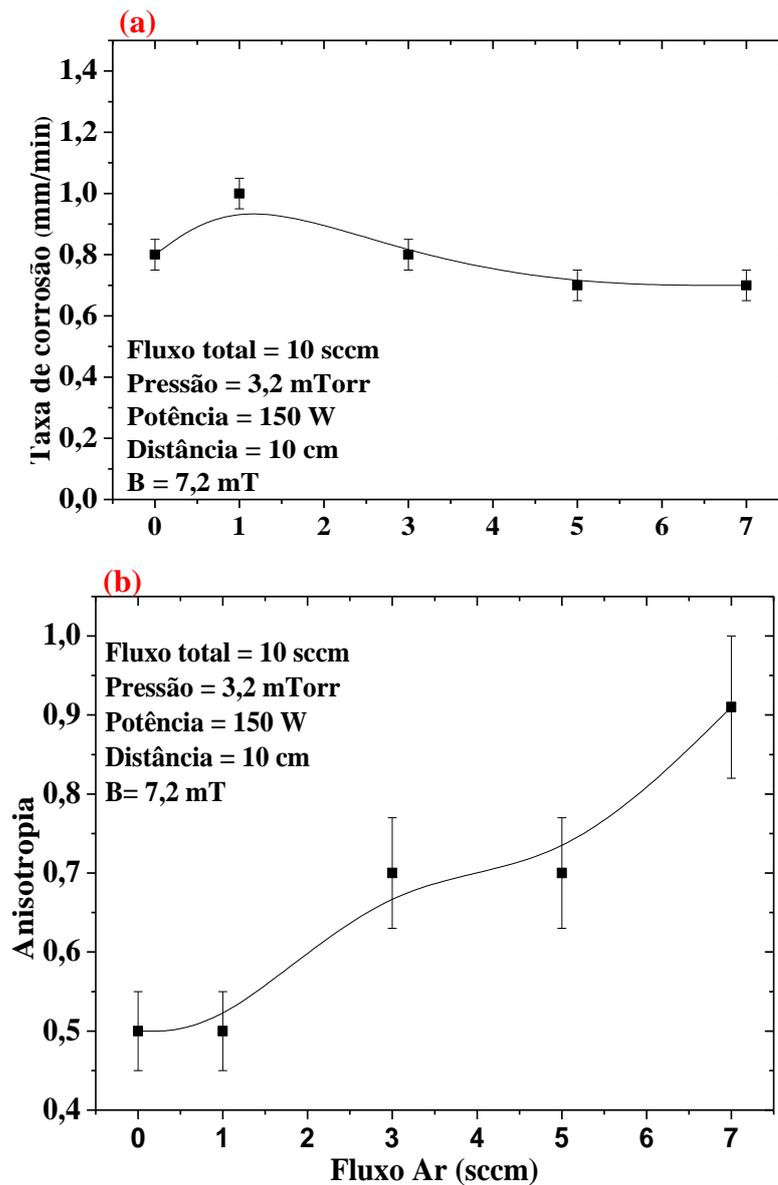
**Figura 5.13:** Estudo da influência da potência na taxa de corrosão de silício.

Através dos resultados obtidos com a figura 5.13, estabeleceu-se a potência de 150 W como a melhor opção para a corrosão de Si com jato de plasma, uma vez que uma alta taxa de corrosão foi atingida nesta condição. Embora não ilustrado aqui, observou-se através de medidas de OEO que para maiores valores de potência RF o sinal de F tende a saturar, indicando que a condição de 150 W é otimizada para a realização do processo.

### 5.2.3. Influência da Concentração de Ar no Plasma de SF<sub>6</sub>+Ar

Neste experimento foi avaliada a influência da variação da concentração de Ar em uma descarga de SF<sub>6</sub> na corrosão do Si. Neste caso a potência utilizada foi de 150 W, pressão de 3,2 mTorr e B=7,2 mT. Como pode ser visto na figura 5.14 (a) a introdução de pequenas concentrações de Ar propiciam altas taxas de corrosão, sendo que para (9/1) sccm de SF<sub>6</sub>/Ar obteve-se o maior valor 1,0 µm (vide imagem MEV da figura 5.15 (a)) e menor valor de anisotropia (0,5), o que torna a amostra inviável para a confecção de dispositivos microeletrônicos, uma vez que corrosões horizontais promovem a deteriorização das

estruturas formadas. Para valores acima de 1 sccm de Ar é observada uma queda na taxa de corrosão, assim como um aumento na anisotropia. Esse resultado é atingido com o aumento da contribuição dos íons positivos na corrosão em relação ao F, sendo a condição com (3/7) sccm de SF<sub>6</sub>/Ar a que resultou em uma taxa de corrosão mais baixa, conseqüentemente uma menor profundidade de corrosão foi atingida (vide imagem MEV da figura 5.15 (b)).



**Figura 5.14:** Estudo dos substratos de Si corroídos por plasma de SF<sub>6</sub> com adição de Ar (a) taxa de corrosão e (b) anisotropia.

As figuras 5.15 (a) e (b) mostram claramente a diferença entre a amostra com 1 sccm e 7 sccm de Ar referente a anisotropia das amostras, tais imagens mostram que a baixa concentração de Ar favorece a isotropia, tal fato se deve pela alta concentração de F no plasma, enquanto que para altas concentração de Ar em comparação com o SF<sub>6</sub> a anisotropia melhora, tal melhora se deve pela baixa concentração de F e aumento da contribuição dos íons positivos na corrosão do Si.

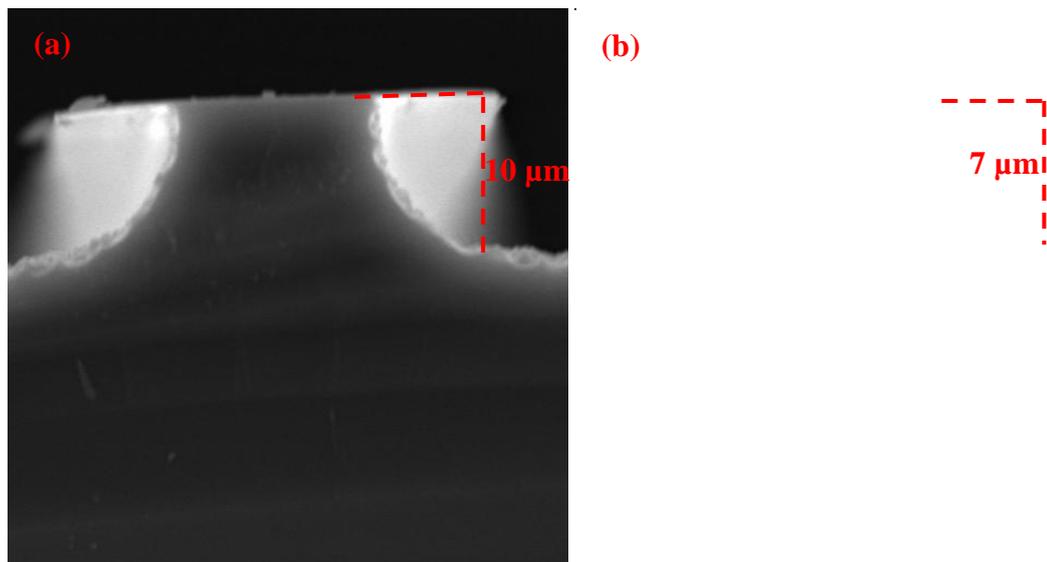
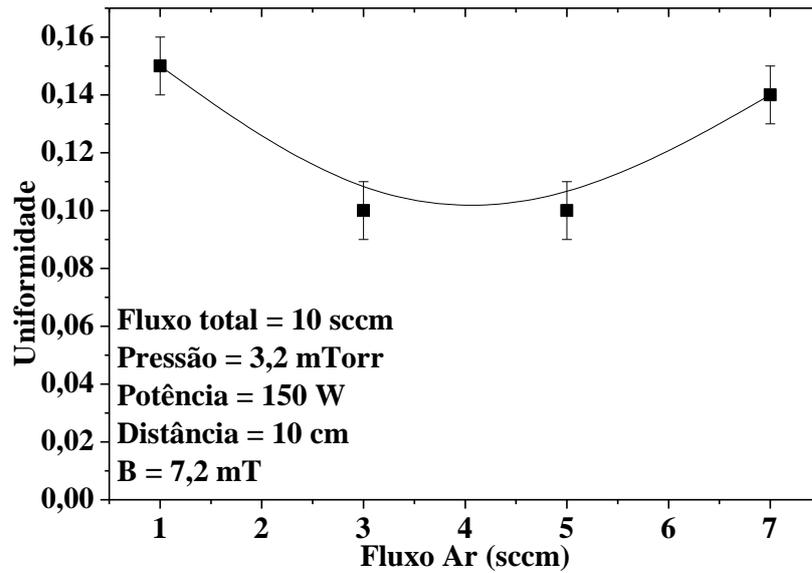


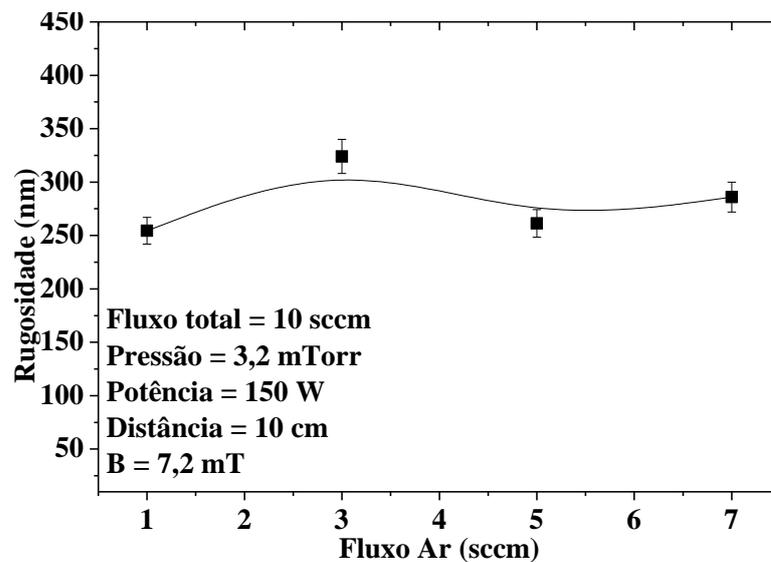
Figura 5.15: Imagens de MEV de amostras realizadas com uma potencia de 150 W, pressão de 3,2 mTorr, 7,2 mT de campo magnético e (9/1) sccm de SF<sub>6</sub>/Ar (a) e (3/7) sccm de SF<sub>6</sub>/Ar (b).

A influência da variação de Ar na uniformidade pode ser vista na figura 5.16, tal parâmetro tem seu ápice em 1 sccm de Ar (0,15), posteriormente seu valor sofre uma diminuição chegando a 0,10 em 3 e 5 sccm de Ar, esta região também observada na anisotropia das amostras para as mesmas condições figura 5.14 (b) é uma região em que a intensidade de flúor e argônio se tornam praticamente constante figura 5.5 (b), assim a produção de espécies reativas tornam-se praticamente constante também.



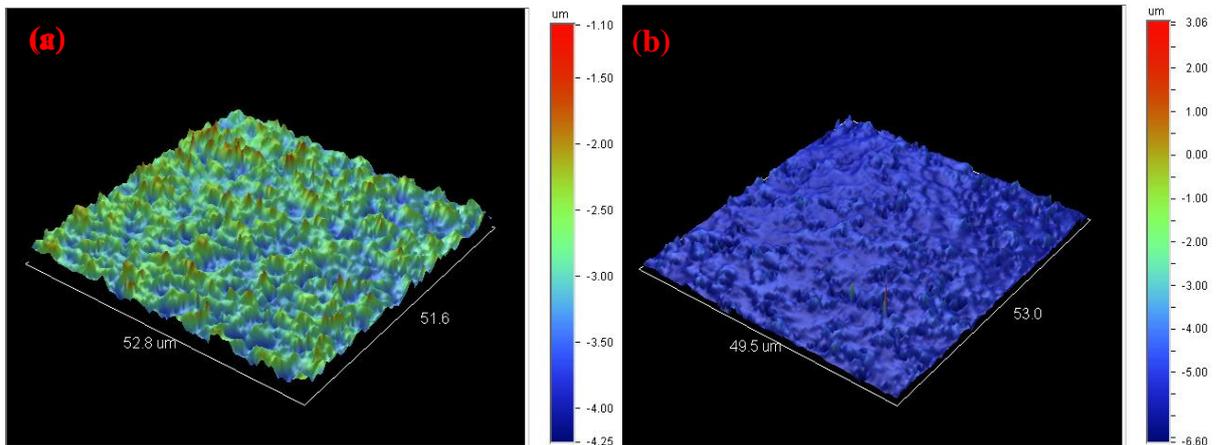
**Figura 5.16:** Uniformidade de amostras de Si corroídas para diferentes concentrações de Ar.

Com o uso de Ar, o plasma gera mais partículas carregadas, por este motivo o uso de plasmas fluorados com adição de Ar tendem a produzir corrosões com altos valores de irregularidades na superfície do Si (rugosidade), tal característica pode ser observada na figura 5.17, onde a análise da rugosidade é apresentada. Nota-se que a rugosidade variou de (250-325) nm, tais valores são bem maiores dos obtidos com a adição de O<sub>2</sub> e com potência de 50 W (vide figura 5.10 (b)).



**Figura 5.17:** Influência da concentração de Ar no plasma de SF<sub>6</sub>+Ar sobre a rugosidade da superfície do perfil corroído.

Os defeitos formados na superfície das amostras podem ser claramente vistos nas figuras 5.18(a) e (b), que apresentam uma análise de perfilometria óptica para a condição de 1 e 7 sccm de Ar, respectivamente.



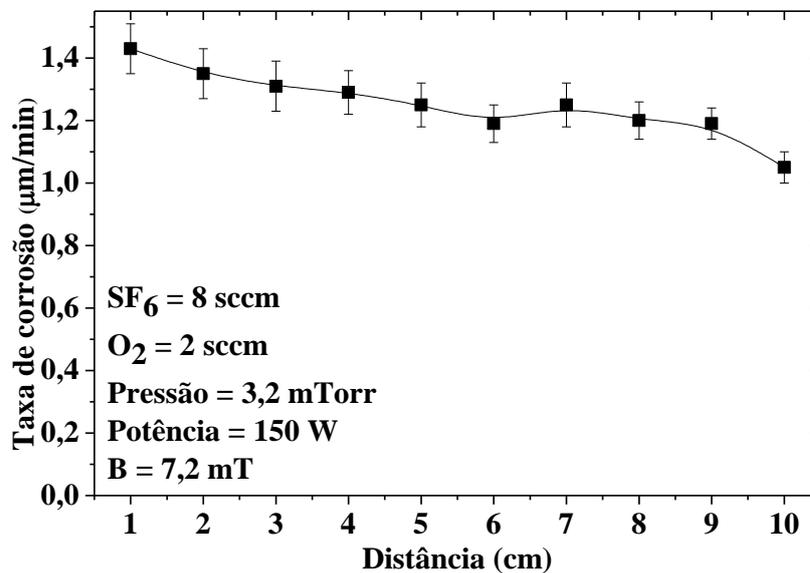
**Figura 5.18:** Imagens 3D obtidas por perfilometria óptica da superfície do silício corroído por plasmas com diferentes concentrações de SF<sub>6</sub>/Ar (a) (9/1) sccm de SF<sub>6</sub>/Ar, (b) (3/7) sccm de SF<sub>6</sub>/Ar.

As amostras com adição de Ar na composição do plasma se mostraram com boas taxas de corrosão para todas as condições, porém com baixos valores de anisotropia o que inviabiliza o uso de tais amostras na confecção de dispositivos microeletrônicos que requerem alta razão de aspecto.

#### 5.2.4. Influência da Distância Axial sobre a Corrosão do Si

O reator constritivo possibilita a variação da distância entre o início do jato de plasma e o substrato, fato que pode influenciar diretamente na quantidade e natureza das espécies provenientes do plasma e o fluxo de gás expelido pela constrição. Por este motivo fez-se necessário uma varredura axial de 1 a 10 cm a partir do início do jato de plasma. Esta variação foi realizada para os plasmas gerados na condição de: (8/2) sccm de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, 150 W

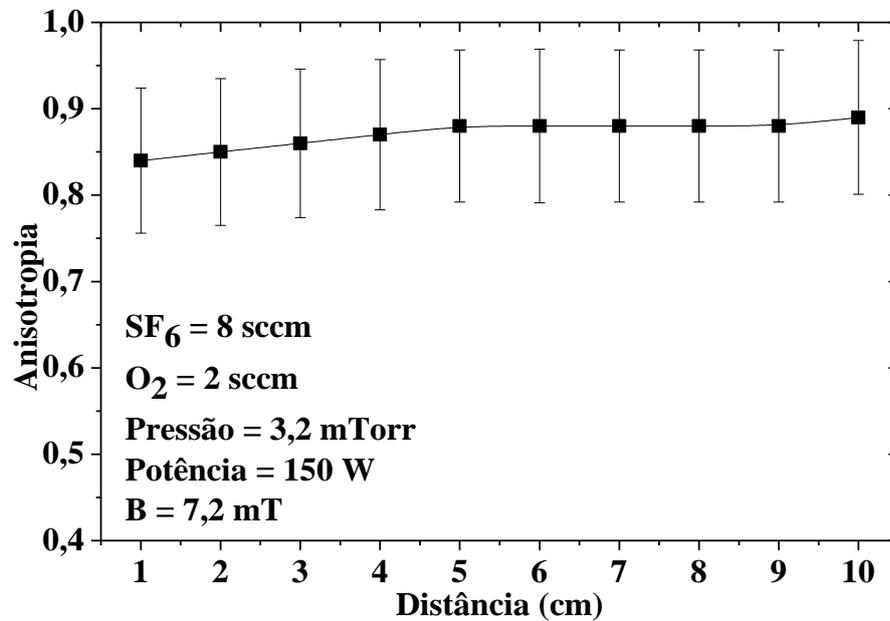
de potência, 3,2 mTorr de pressão e 7,2 mT de campo magnético. A escolha do fluxo se deu pelo estudo da densidade de F e O gerados nestas condições (figura 5.8 (a) e (b)) e pelos resultados obtidos com as corrosões sobre a ação da adição de O<sub>2</sub> e Ar. A densidade de flúor nestas condições pode chegar a 22% do volume total de gás no interior do reator e baixa densidade de O, podendo chegar a 2% do volume total, tal característica possibilitou altas taxas de corrosão ao longo da distancia axial, como pode ser visto na figura 5.19.



**Figura 5.19:** Taxa de corrosão em função da distância axial (1-10 cm) com plasmas gerados a partir de uma potência de 150 W, pressão de 3,2 mTorr, fluxo de SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub> de 8 e 2 sccm, respectivamente, e campo magnético de 7,2 mT.

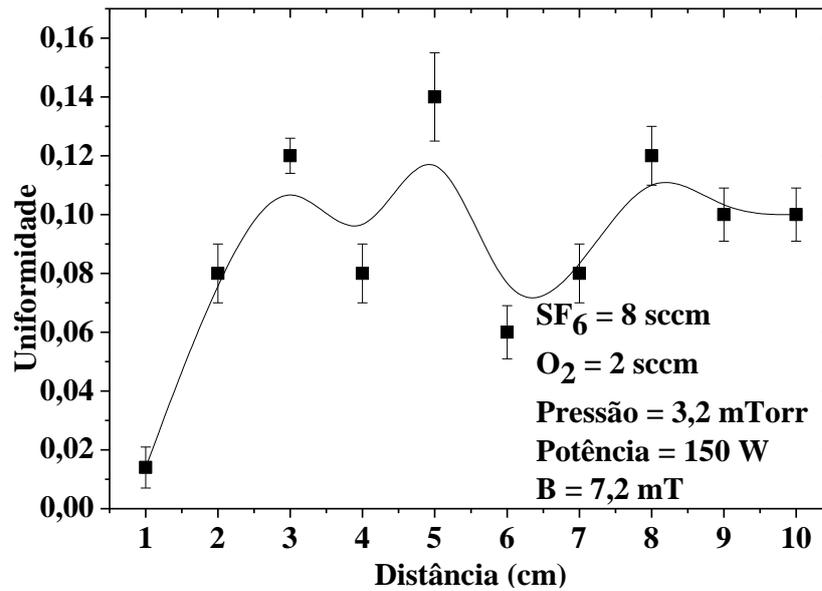
Assim como no caso da adição de Ar, neste caso é observada uma concorrência da taxa de corrosão e da anisotropia (figura 5.20), como já era esperada, a taxa de corrosão decresce com o aumento da distância entre a fonte de plasma e o substrato, no mesmo sentido em que a anisotropia aumenta. Tais características podem ser explicadas com a diminuição da densidade de F durante o afastamento do substrato, tal diminuição se deve pela recombinação dos átomos presentes na descarga (SF<sub>x</sub> ou SOF<sub>x</sub>), o que torna a corrosão mais dependente da ação de íons energéticos que possuem a característica de alcançar a superfície do Si

perpendicularmente, assim a corrosão torna-se direcional e a corrosão torna-se mais anisotrópica ao longo da distância.



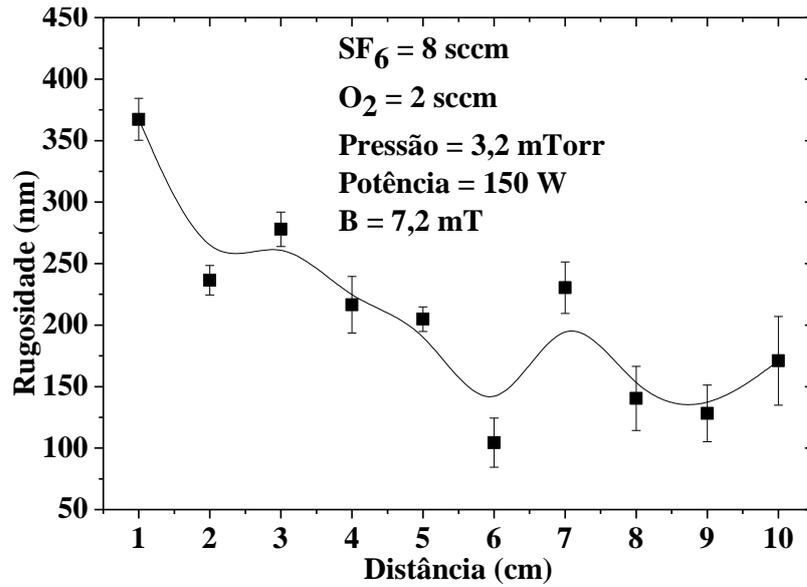
**Figura 5.20:** Anisotropia em função da distância axial (1-10)cm com plasmas gerados a partir de uma potência de 150 W, pressão de 3,2 mTorr, fluxo de SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub> de 8 e 2 respectivamente e campo magnético de 7,2 mT.

A uniformidade das amostras variou com a distância, sendo a que possui o menor valor a de 1 cm (UC = 0,01) – vide figura 5.21 –, tal valor é um indicativo de que a corrosão do silício está sendo realizada através de processos químicos, uma vez que os íons energéticos são os grandes responsáveis pela formação de vales profundos nos processos de corrosão. Com o aumento na distância ocorre um aumento na UC, chegando a um máximo em 5 cm (0,14), já para distâncias maiores que 8 cm a UC entra em um período constante.



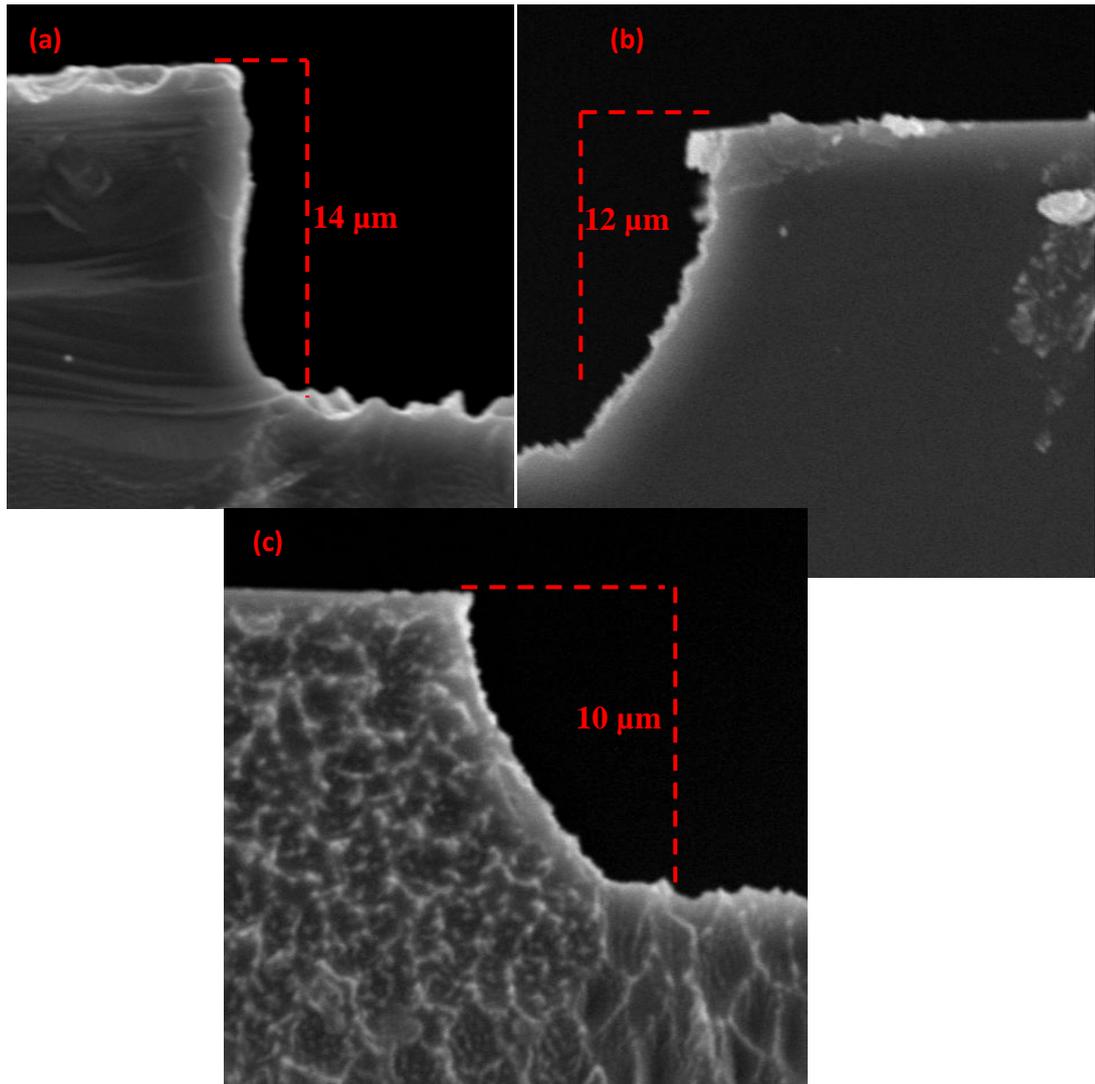
**Figura 5.21:** Uniformidade de corrosão em função da distância axial (1-10 cm) com plasmas gerados a partir de uma potência de 150 W, pressão de 3,2 mTorr, fluxo de SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub> de 8 e 2 sccm, respectivamente, e campo magnético de 7,2 mT.

Neste caso a rugosidade também se mostrou uma função da distância axial figura 5.22, inicialmente (1 cm) a rugosidade é elevada (375 nm), devido a alta energia das partículas na saída da região constritiva e início da câmara de expansão, ao se afastar a rugosidade das amostras diminuíram, tendo o menor valor para a distancia de 6 cm (100 nm).



**Figura 5.22:** Rugosidade em função da distância axial (1-10)cm com plasmas gerados a partir de uma potência de 150 W, pressão de 3,2 mTorr, fluxo de SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub> de 8 e 2 respectivamente e campo magnético de 7,2 mT.

O perfil das amostras pode ser vistas na figura 5.23 (a), (b) e (c), onde são apresentados os resultados referentes às seguintes distâncias: 1, 6 e 10 cm, respectivamente. É notável o perfil anisotrópico alcançado nas amostras.



**Figura 5.23:** Imagens de MEV do perfil do canal corroído para a variação da distancia axial entre o substrato e o inicio do jato de plasma: 1cm (a), 6 cm (b) e 10 cm (c).

A partir dos resultados obtidos neste estudo é possível dizer que todas as condições analisadas podem gerar corrosões profundas de Si, viabilizando assim o uso de tais amostras para a fabricação de MEMS. Lembrando que a condição de Pot. = 150 W, 8 e 2 sccm de SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub>, respectivamente, distância de 1cm, pressão de 3,2 mTorr e 7,2 mT de campo magnético proporcionaram a maior profundidade corroída e melhores características de corrosão.

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho explorou a implementação, caracterização e aplicação de um reator construtivo para geração de um jato de plasma de SF<sub>6</sub> operado em alto vácuo para corrosão de silício. Este sistema possibilitou uma alta fragmentação do gás de trabalho ocasionando em uma alta concentração de flúor atômico F no volume da descarga. Tal densidade de F foi medida com auxílio da técnica de espectroscopia ótica de emissão através do método de actinometria, estas análises estabeleceram condições de processo onde a concentração de F foi elevada ( $10^{19} \text{ m}^{-3}$ ). As amostras de Si foram corroídas e caracterizadas quanto a taxa de corrosão, anisotropia, uniformidade e rugosidade através do uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e perfilometria ótica.

Com a caracterização do plasma através da espectroscopia ótica de emissão foi possível monitorar e analisar a criação de partículas neutras reativas, sendo o foco principal dado ao F. Os estudos indicaram o alto poder de dissociação do reator construtivo. Os estudos indicaram uma produção de flúor atômico da ordem de  $(0,6-2,5) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , o que corresponde a (12-25)% do volume total de gás contido no reator, tais valores são comparáveis a tecnologias atuais como ICP. Sendo a maior produção de F alcançada com baixas concentrações de O<sub>2</sub> cerca de (10-40)%.

A corrosão do silício se mostrou satisfatória na maioria das amostras, pois possibilitaram taxas de corrosão que variou  $(0,2-1,4) \mu\text{m}/\text{min}$ . e com boas características de corrosão, sendo as amostras realizadas através de plasmas de (SF<sub>6</sub>/Ar) as que sofreram um maior dano em sua superfície, inviabilizando seu uso para a construção de dispositivos microeletrônicos. Foi notado que a participação dos íons no processo de corrosão se torna relevante para altas concentrações de O<sub>2</sub> e Ar ( $> 3 \text{ sccm}$ ), devido a diminuição da dissociação

do SF<sub>6</sub>, fato que não ocorre para baixas concentrações de gases em comparação ao SF<sub>6</sub>, em que o principal agente de corrosão é o átomo de F.

A utilização das amostras para a confecção de microdispositivos não está ligado a taxa de corrosão apenas, mas sim com as características de corrosão. Por estes motivos amostras realizadas com misturas de Ar com SF<sub>6</sub> não se tornaram relevantes, uma vez que a anisotropia é relativamente baixa na maioria das amostras (0,5-0,98). Já para a mistura SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> obteve-se amostras com boas taxas de corrosão e boas características de corrosão, tornando assim o uso destas amostras viável na confecção de dispositivos microeletrônicos.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Com a experiência adquirida durante a realização deste trabalho é possível sugerir alguns trabalhos futuros a serem realizados para evolução dos estudos de caracterização e corrosão utilizando o sistema de jato de plasma em alto vácuo:

1. Analisar os parâmetros do plasma de catodo oco e do jato de plasma como: potencial de plasma, potencial flutuante, temperatura de elétrons, densidade de elétrons e função distribuição de energia dos elétrons. O conhecimento destes parâmetros é interessante para uma melhor explicação dos resultados de corrosão aqui obtidos.
2. Determinar uma constante de actinometria K mais precisa, pois ela está ligada a pressão do sistema.
3. Realizar a corrosão do silício com o porta-substrato polarizado em tensões negativas ou positivas.
4. Promover corrosão de outros materiais semicondutores sintetizados no LPP-ITA, tais como o Nitreto de Alumínio (AlN), Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>), Óxido de Silício (SiO<sub>2</sub>) e Carbono tipo amorfo (DLC).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRINKMAN, W. F.; HAGGAN, D. E.; TROUTMAN, W. W. A History of the Invention of the Transistor and Where It Will Lead Us, **IEEE Journal of Solid-State Circuits**, v. 32(12), p. 1858-1865, dez. 1997.
- [2] FISCHER, C. **Corrosão Anisotrópica e Formação de Superfície Nanoestruturada de Si Utilizando Plasma de Alta Densidade**. 2009. 204p. Tese de doutorado – Universidade de Campinas, Campinas.
- [3] BETANZO, C. R. **Corrosão por Plasma para Tecnologia CMOS e Microsistemas**. 2003. 179p. Tese de doutorado – Universidade de Campinas, Campinas.
- [4] MANSANO, R. D. **Corrosão de Silício por Plasma para Aplicação em Microcanais**. 1998. 153p. Tese de doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [5] SOARES, G. V. **Propriedade Físico-Químicas e Características Elétricas de Estrutura Dielétrico/SiC**. 2008. 228p. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre
- [6] PESSOA, R. S. **Estudos de Plasmas Fluorados Aplicados em Corrosão de Silício Usando Simulação de Modelo Global e Diagnósticos Experimentais**. 2009. 230p. Tese de doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [7] HESCHEL, M.; MÜLLENBORN, M.; BOUWSTRA, S. **Fabrication and characterization of truly 3-D diffuser/nozzle microstructures in silicon**, *Journal of Microelectromechanical Systems*. v. 6, (1), p. 41-47, mar. 1997.
- [8] FAN, Q. H. et al. Simulation of a-Si/a-SiGe thin film tandem junction solar cells, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 43, 6p., jan 2010.
- [9] MADOU, J. M. **Fundamentals of Microfabrication**, 2º edição, New York, CRC Press., 1997. 757p.

- [10] ROOJ, N. **Microfabrication technologies for microsystems in micromachining and microfabrication process technology**. 3ª edição, CRC Press., 2004; 658p.
- [11] COBURN, J. W. Role of ions in reactive ion etching, **J. Vac. Sci. Technol. A**, v 12(4), p. 1417-1424, 1994.
- [12] URRUCHI, W. M. I. **Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de um Jato de Plasma de Baixa Densidade de Corrente**. 1998. 180p. Tese de doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [13] Nunes, A. M. **Corrosão por Plasma de Filme de Silício Policristalino e Nitreto de Silício para Tecnologia MEMS e CMOS**. 2005. 160p. Tese de mestrado – Universidade de Campinas, Campinas.
- [14] TOKU, H. **Produção de Filmes Finos Cristalinos de TiO<sub>2</sub> em Processos Assistidos por Plasma**. 2007. 127p. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [15] JANSEN, H. et al. A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology, **J. Micromech. Microeng**, v. 6, p. 14-28, dez. 1995.
- [16] GOGOLIGES, E.; BOUKORAS, C.; KOKKORIS, G.; TSEREPI, O.; CONSTANTOUDIS, A. Si etching in high-density SF<sub>6</sub> plasmas for microfabrication: surface roughness formation, **Microelectronic Engineering**, v. 73-74, p. 312-318, mar. 2004.
- [17] RANGELOW, I. W. Critical Tasks in High Aspect Ratio Silicon Dry Etching for Microelectromechanical Systems, **J. Vac. Sci. Technol.** v. 21(4), p. 1550-1562, jul. 2003.
- [18] ABE, H.; YOMEDA, M.; FUJIWARA, N. Developments of Plasma Etching Technology for Fabricating Semiconductor Devices, **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 1435-1455, mar. 2008.
- [19] Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**, 2ª edição, New York: Wiley, 2005. 757p.

- [20] Chapman, B. **Glow discharge processes**, 1980, Canada: Wiley, p.49-82.
- [21] KLINE, L. E. Electron and Chemical Kinetics in the Low-Pressure RF Discharge Etching of Silicon in SF<sub>6</sub>, **IEEE Transactions On Plasma Science**, v. 14(2), p. 145-155, abr. 1986.
- [22] CARDINAUD, C.; PEIGNON, M. C.; TESSIER, P. Y. Plasma etching: Principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies, **Applied Surface Science**, v. 164, p. 72-83, 2000.
- [23] Richards, D. F.; Bloomfield, M. O.; Soukame, S.; Cale, T. S. Modeling plasma process in microelectronics, **Vacuum**, v. 59, p. 168-178. 2000.
- [24] MOLOGNI, J. F. **Estudo e Implementação de um Processo de Fabricação de Microponteiras de Si Utilizando Plasma de Hexafluoreto de Enxofre e Oxigênio**. 2004. 88p. Tese de mestrado – Universidade de Campinas, Campinas.
- [25] GOMEZ, S.; et al. Etching of high aspect ratio structures in Si using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma, **J. Vac. Sci. Technol.**, v 22(3), p. 606-615, abr. 2004.
- [26] FIGEROA, R. F.; SPIESSHOEFER, S.; BURJETT, S. L.; SCHAPER, L. Control of sidewall slope in silicon vias using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching in a conventional reactive ion etching tool, **J. Vac. Sci. Technol.**, v. 23(5), p. 2226-2231, set. 2005.
- [27] COBURN, J. W. Mechanisms im plasma-assisted etching, **Physica Scripta.**, v. T23, p. 258-263, 1988.
- [28] FREITAS, F. M.; MACIEL, H. S.; PETRACONI, G.; GRIGOROV, K.; MASSI, M. Plasma etching of dlc films using a constricted hollow cathode, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26(3), p. 131-133, set. 2007.
- [29] PESSOA, R. S. et al. Optical diagnostics of SF<sub>6</sub> low pressure plasma jet applied to silicon etching, **ECS Transactions**, v. 23, p. 181-189, ago. 2009.

- [30] WACHTENDORF, C.; HERWEG, C.; DAEUBER, M.; BENEDIKT, J.; KEUDELLI, A. Thin film growth from a low pressure plasma excited in a supersonic expanding gas Jet, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 42, 7p., mar. 2009.
- [31] DUDEK, D.; BIDINOV, N.; EMGEMANN, J.; AWAKOWIEZ, P. Direct current plasma jet needle source, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v 40, p. 7367-7371, nov. 2007.
- [32] PESSOA, R. S. **Investigações em Plasmas Gerados em Descarga de Catodo Oco Plano**. 2005. 138p. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [33] FREITAS, F. M. **Catodo Oco com Construção para Corrosão de Materiais Eletrônicos em Alto Vácuo**. 2006. 146p. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [34] FILHO, A. C. P. **Confinamento Eletrostático por Camada Dupla em Plasma Triplo**. 2002. 150p. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [35] WACHTENDORF, C. et al. Thin film growth from a low pressure plasma excited in a supersonic expanding gas jet, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 42, 7p. abr. 2009.
- [36] FANTZ, U. Basics of Plasma Spectroscopy, **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 15, p. S137-S147, mar. 2006.
- [37] LEVATON J. Estudo do processo físico-químico das descargas e pós- descargas de  $n_2$  gerados a baixos valores de pressão. 2004. 153p. Tese doutorado UFSC, Florianópolis
- [38] RADI, A. P. **Estudos de fenômenos tribológicos em materiais carbonosos**, 2008. 149p. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [39] Specline offline spectroscopy analysis software, 2009. 60p. **Manual de instalação e operação**. Ocean optics.
- [40] ANDERS, A; KÜHN, M. Characterization of a low-energy constricted-plasma source, **Review of Scientific Instruments**, v. 69(3), p. 1340-1343, mar. 1998.

## APÊNDICE A

### TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos publicados em anais de eventos:

1. TEZANI, L. ; PESSOA, R. S. ; MACIEL, Homero S . Utilização de um Jato de Plasmas a Baixa Pressão para Corrosão de Silício em Gases Fluorados com Adição de Oxigênio e Argônio. In: V Encontro de Verão de Física do ITA, 2010, São José dos Campos. Livro de resumos, 2010. v. 1. p. 21-21.
2. MACIEL, H. S.; TEZANI, L. L.; DUARTE, D. A. ; PESSOA . Study of the Density of Fluorine and Oxygen Radicals Produced in a Low Pressure Plasma Jet. In: XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2009, Campos do Jordão. XXX CBRAVIC, 2009
3. PESSOA ; TEZANI, L. L. ; Massi M. ; MACIEL ; PETRACONI . Low Pressure SF<sub>6</sub> Plasma Jet Applied to Silicon Etching. In: 17th International Colloquium on Plasma Processes, 2009, Marseille. CIP 09, 2009.
4. Pessoa, R.S. ; TEZANI, L. ; MACIEL, Homero S ; PETRACONI FILHO, Gilberto ; MASSI, Marcos. Study of SF<sub>6</sub> plasmas in a hollow cathode reactive ion etching reactor using optical emission spectroscopy and Langmuir probe techniques. In: CIP 2009 - 17th International Colloquium on Plasmas Processes, 2009, Marseille. Abstract book, 2009.
5. Pessoa, R.S. ; MACIEL, Homero S ; PETRACONI FILHO, Gilberto ; ROBERTO, M. ; DASILVASOBRINHO, A ; TEZANI, L. ; WAKAVAIACHI, S. M. . Comparisons of the atomic fluorine density estimated by actinometry and global model in CF<sub>4</sub> RIE

- plasma. In: 10° Encontro Brasileiro de Física de Plasmas, 2009, Maresias. Livro de resumos, 2009.
6. TEZANI, L. L. ; PESSOA ; DUARTE, D. A. ; MACIEL ; PETRACONI . Influence of Axial Substrate Distance on Silicon Etching Rate in a Low Pressure SF6 Plasma Jet System. In: 10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition, 2009, São José dos Campos. PBII & D 2009, 2009.
  7. TEZANI, L. L. ; PESSOA ; DUARTE, D. A. ; MACIEL ; PETRACONI ; Victor A. R. . Optical Studies and Diagnostics of a Low pressure SF6 Plasma Jet Applied to Silicon Etching. In: 10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition, 2009, São José dos Campos. PBII & D 2009, 2009.
  8. PESSOA, R. S. ; D.A. Duarte ; TEZANI, L. ; MACIEL, Homero S ; PETRACONI FILHO, Gilberto ; MASSI, Marcos ; SILVA SOBRINHO, Argemiro S da . Characterization of Low Pressure Plasmas by an Automatic Langmuir Probe System. In: 10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation and Deposition (PBII&D 2009), 2009, São José dos Campos. Abstract Book, 2009. p. 151-151.
  9. Massi M. ; DUARTE, D. A. ; DA SILVA SOBRINHO ; TEZANI, L. L. ; L. C. Fontana . Optical diagnostics of hollow cathode magnetron discharge aiming growth of nanocrystalline titanium oxide thin films. In: XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2009, Campos do Jordão. XXX CBRAVIC, 2009.
  10. PESSOA, R. S.; TEZANI, L. L. ; FREITAS ; DA SILVA SOBRINHO ; MACIEL ; PETRACONI ; SANTOS . Electron Energy Distribution Function Measurements in a Low Pressure Plasma Jet. In: XXIX Congresso brasileiro de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2008, Joinville. XXIX CBRAVIC, 2008.

Trabalhos publicados em revistas:

1. PESSOA, R. S. ; TEZANI, L. ; MACIEL, Homero S ; PETRACONI FILHO, Gilberto ; MASSI, M . Study of SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas in a hollow cathode reactive ion etching reactor using Langmuir probe and optical emission spectroscopy techniques. Plasma Sources Science & Technology, v. 19, p. 025013, 2010.
2. PESSOA ; TEZANI, L. L. ; Wakavaiachi M.S ; MACIEL ; PETRACONI . Optical Diagnostics of SF<sub>6</sub> Low Pressure Plasma Jet Applied to Silicon Etching. In: 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2009, Natal. Microelectronics Technology and Devices. Pennington: ECS Transactions, 2009. v. 23. p. 181-189.
3. DUARTE, D. A. ; Massi M. ; DA SILVA SOBRINHO ; TEZANI, L. L. ; L. C. Fontana ; MACIEL . Influence of Electronegative Gas on the Efficiency of Conventional and Hollow Cathode Magnetron Sputtering Systems. In: 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2009, Natal. Electroch. Soc. Trans. Pennington : The Electrochemical Society, 2009. v. 23. p. 143-148.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)