

ANTONIO CARLOS SEABRA

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO DE CORROSÃO POR  
PLASMA E SUA APLICAÇÃO NA CORROSÃO DE SiO<sub>2</sub>

Dissertação apresentada à  
Escola Politécnica da USP  
para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Elétrica.

São Paulo, 1990

## SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS .....	i
LISTA DE FIGURAS .....	xi
LISTA DE TABELAS .....	xxiii
1 - INTRODUÇÃO .....	1.1
1.1 Objetivos .....	1.3
1.2 Justificativas para a Utilização da Corrosão a Seco ....	1.4
2 - PRINCÍPIOS DE CORROSÃO POR PLASMA .....	2.1
2.1 Principais Características .....	2.1
2.1.1 Direcionalidade .....	2.1
2.1.2 Taxa de Corrosão .....	2.6
2.1.3 Variação na Uniformidade .....	2.7
2.1.4 Seletividade .....	2.7
2.1.5 Considerações Adicionais .....	2.12
2.2 Fenomenologia Básica do Processo de Corrosão por Plasma.	2.17
2.2.1 Comportamento Elétrico do Plasma .....	2.21
2.2.2 Processos Colisionais .....	2.24
2.2.3 Interações Plasma-Superfícies .....	2.27
2.2.4 Geração de Espécies Ionizadas em Plasmas para Microeletrônica .....	2.36
3 - CONFIGURAÇÕES UTILIZADAS E MÉTODOS DE DIAGNOSE .....	3.1
3.1 Configurações Utilizadas .....	3.1
3.1.1 Reator Tipo Barril ou Tipo Túnel .....	3.5
3.1.2 Reator Efluente .....	3.7
3.1.3 Reator Planar ou de Placas Paralelas .....	3.8
3.1.4 Reatores Cilíndricos .....	3.14

3.1.5	Reatores para Corrosão por Feixe de Íons .....	3.15
3.2	Comparação entre as Diversas Configurações .....	3.18
3.3	Monitoração de Processo e Detecção de Ponto Final .....	3.19
3.3.1	Detecção de Ponto Final .....	3.20
3.3.1.1	Espectroscopia por Emissão .....	3.20
3.3.1.2	Reflexão Óptica .....	3.24
3.3.1.3	Espectrometria de Massa .....	3.27
3.3.1.4	Variação da Impedância .....	3.28
3.3.1.5	Outros Métodos .....	3.29
3.3.1.6	Comparação dos Métodos de Detecção de Ponto Final .....	3.29
3.3.2	Monitoração e Desenvolvimento de Processos .....	3.30
4	- CORROSÃO A SECO DO DIÓXIDO DE SILÍCIO .....	4.1
4.1	Introdução .....	4.1
4.2	Gases de Processo .....	4.4
4.3	Mecanismos de Corrosão do SiO <sub>2</sub> em CF <sub>4</sub> .....	4.5
4.4	Efeitos da Adição de Hidrogênio ao CF <sub>4</sub> .....	4.11
4.5	Efeitos da Adição de Oxigênio ao CF <sub>4</sub> .....	4.16
4.6	A Influência da Pressão, Freqüência e Potência em Descargas de CF <sub>4</sub> .....	4.20
4.7	Contaminantes e Defeitos Introduzidos na Corrosão por Plasma .....	4.27
4.8	Aplicação da Corrosão a Seco do Dióxido de Silício na Formação de Espaçadores .....	4.32
5	- PROJETO DE UM EQUIPAMENTO DE CORROSÃO POR PLASMA .....	5.1
5.1	Escolha da Configuração, Freqüência e Pressão de Trabalho .....	5.1
5.2	Dimensionamento da Câmara de Reação .....	5.4
5.3	Parâmetros Medidos e sua Forma de Controle .....	5.12
5.4	Determinação da Velocidade de Bombeamento Necessária ...	5.17
5.4.1	Velocidade de Bombeamento para Corrosão do SiO <sub>2</sub> ..	5.32

5.4.2	Velocidade de Bombeamento para Corrosão do Si ....	5.34
5.5	Sistema de Admissão de Gases de Entrada .....	5.36
5.6	Sistema de Exaustão de Gases .....	5.38
5.7	Instrumentação de Medida e Controle .....	5.41
5.8	Construção do Equipamento de Corrosão por Plasma .....	5.45
5.9	Conclusão .....	5.50
6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	6.1
6.1	Determinação dos Erros Experimentais Associados às Medi- das das Diversas Grandezas Físicas .....	6.1
6.1.1	Grandezas Físicas Medidas no Equipamento de Cor- rosão por Plasma .....	6.1
6.1.1.1	Medida de Pressão .....	6.2
6.1.1.2	Medidas de Potência Incidente e Refletida	6.4
6.1.1.3	Medidas de Fluxo .....	6.7
6.1.1.4	Medidas de Potencial de Autopolarização e de Pico de RF no Catodo .....	6.10
6.1.1.5	Medida de Temperatura de Catodo .....	6.11
6.1.1.6	Medida do Tempo de Corrosão .....	6.12
6.1.2	Medidas de Espessura .....	6.13
6.1.2.1	Medidas de Espessura por Elipsometria ....	6.14
6.1.2.2	Medidas de Espessura por Perfilometria ...	6.17
6.1.2.3	Medidas de Espessura por Interferometria .	6.19
6.2	Caracterização Preliminar do Equipamento Desenvolvido ..	6.20
6.2.1	Procedimento Experimental .....	6.21
6.2.1.1	Determinação da Curva Limite de Bombeamen- to para Ar e para CF <sub>4</sub> .....	6.22
6.2.1.2	Levantamento da Variação de Uniformidade de Corrosão do SiO <sub>2</sub> para Argônio .....	6.24
6.2.1.3	Levantamento dos Potenciais de RF e de Au- topolarização para Argônio como Gás de Pro- cesso .....	6.25

6.2.1.4 Levantamento da Temperatura de Catodo para Argônio como Gás de Processo .....	6.26
6.2.2 Discussão dos Resultados Obtidos .....	6.26
6.3 Caracterização da Corrosão do Dióxido de Silício .....	6.29
6.3.1 Procedimento Experimental .....	6.30
6.3.2 Determinação da Taxa e da Variação de Uniformidade de Corrosão do SiO <sub>2</sub> em Função de Q <sub>xpxP</sub> para CF <sub>4</sub> ..	6.38
6.3.3 Determinação da Seletividade SiO <sub>2</sub> :AZ1350J e SiO <sub>2</sub> :Si em Função de Q <sub>xpxP</sub> para CF <sub>4</sub> .....	6.43
6.3.4 Determinação da Seletividade SiO <sub>2</sub> :AZ1350J e SiO <sub>2</sub> :Si em Função de Q <sub>xpxP</sub> para CF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> .....	6.46
6.3.5 Discussão dos Resultados Experimentais para a Taxa Uniformidade e Seletividades da Corrosão de SiO <sub>2</sub> .	6.48
6.3.6 Determinação do Grau de Anisotropia para Corrosão de SiO <sub>2</sub> em CF <sub>4</sub> e em CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> .....	6.53
6.3.7 Teste de Aplicação da Corrosão a Seco de SiO <sub>2</sub> para a Obtenção de Espaçadores de Óxido (PSG) .....	6.58
6.4 Comparação dos Resultados Experimentais Obtidos com os Resultados Obtidos em Equipamentos Industriais .....	6.60
6.5 Conclusão .....	6.61
7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	7.1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	R.1

## 2 - PRINCÍPIOS DE CORROSÃO POR PLASMA

O que recomenda a utilização da corrosão a seco como etapa de processo em microeletrônica é a sua habilidade em gerar os traçados finais desejados com extrema fidelidade às dimensões da máscara. O estudo da influência dos parâmetros da etapa de corrosão torna-se assim indispensável para a otimização dos resultados finais. Necessita-se, portanto, compreender os mecanismos envolvidos na corrosão por plasma e como se pode, a partir das variáveis globais de entrada, obter os resultados finais desejados. Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos que tornam mais claras essas relações. Inicialmente serão definidas as características do traçado final que devem ser controladas. A seguir será apresentada a fenomenologia básica envolvida na corrosão por plasma, enfatizando-se os aspectos relacionados às características obtidas.

### 2.1 Principais Características

Quatro características são as mais importantes na avaliação do desempenho da etapa de corrosão: a taxa de corrosão ("etch rate"), a direcionalidade ("anisotropy" ou "directionality"), a seletividade ("selectivity") e a uniformidade ("uniformity"). Estas características serão abordadas em detalhe, sendo que outras características serão examinadas sucintamente.

#### 2.1.1 Direcionalidade

A direcionalidade é conferida ao processo pela sua habilidade em corroer um mesmo material com taxas de corrosão distintas na direção horizontal e na direção vertical, como mostrado na figura 2.1. Assim, se a taxa de corrosão na direção vertical for igual à

horizontal, o perfil avança igualmente em todas as direções, como na figura 2.1a, e a corrosão é dita isotrópica. Caso a corrosão seja anisotrópica mas apresente uma componente lateral de corrosão, obtém-se o perfil da figura 2.1b. Caso a taxa de corrosão na direção horizontal seja nula, obtém-se o perfil da figura 2.1c, onde a corrosão é dita totalmente anisotrópica.

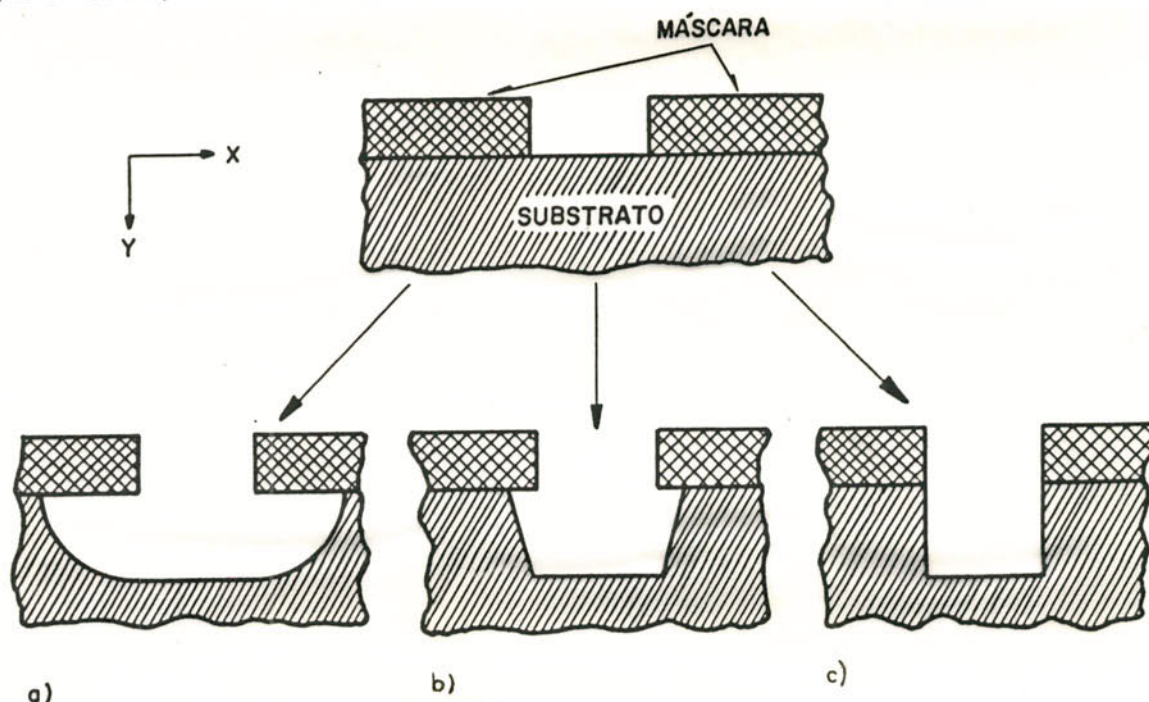


Figura 2.1 a) Perfil corroído isotropicamente; b) e c) Perfis corroídos anisotropicamente [2.1].

Torna-se interessante, neste ponto, analisar as limitações introduzidas na mínima dimensão possível em função do perfil (isotrópico/anisotrópico) obtido. Para tanto, será utilizada a abordagem empregada por C. J. Mogab [2.2], onde define-se um fator A como indicador do grau de anisotropia:

$$A = 1 - \frac{v_1}{v_v} \quad (2.1)$$

onde  $v_1$ ,  $v_v$  são as taxas de corrosão na direção horizontal (lateral) e vertical, respectivamente. Saliente-se que esta não é a única forma de se definir o conceito de anisotropia (confrontar [2.2], [2.3] e [2.4], por exemplo). Logo, se a corrosão for isotrópica

pica, o fator  $A$  assume o valor zero. Caso a corrosão seja totalmente anisotrópica, ela assumirá o valor 1. No entanto, se a corrosão for anisotrópica com uma componente lateral não nula,  $A$  assumirá um valor tal que  $1 > A > 0$ . Um exemplo [2.2] de perfil de corrosão em função do tempo de um filme sendo removido é mostrado na figura 2.2a para uma corrosão isotrópica ( $A = 0$ ) e na figura 2.2b para uma corrosão anisotrópica ( $A = 0,9$ ). Se o filme for corroído exatamente até sua extinção, o perfil para  $A = 0$  será semelhante a um quarto de circunferência, enquanto o perfil para  $A = 0,9$  é praticamente vertical (exceto próximo ao pé da estrutura onde ele é arredondado). Se a corrosão prolongar-se além desse instante, mesmo o perfil com  $A = 0$  poderá tornar-se vertical, embora a corrosão lateral (responsável pela perda de fidelidade com relação à máscara) seja bem maior que para o caso onde  $A = 0,9$ , como mostrado na figura 2.2c. Como salientado por alguns autores [2.3], verifica-se que a apresentação de uma imagem de SEM com paredes verticais não significa que a corrosão tenha sido anisotrópica, é necessário verificar-se também se não houve uma corrosão lateral excessiva.

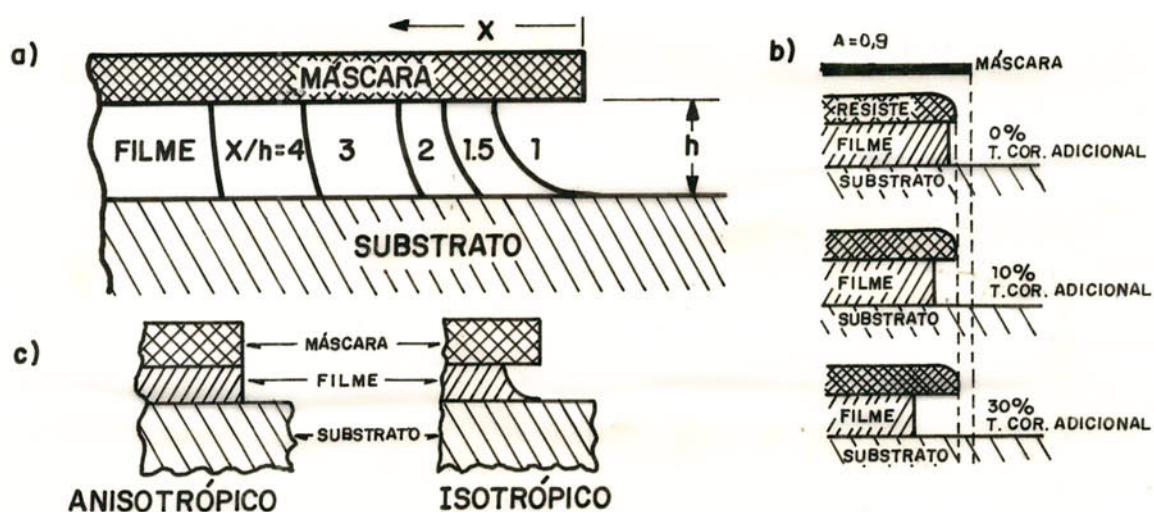


Figura 2.2 Evolução no tempo de perfis corroídos isotropicamente e anisotropicamente considerando-se que exista um tempo adicional de corrosão: a) corrosão isotrópica; b) corrosão anisotrópica; c) perfis ideais, isto é, sem tempo adicional de corrosão [2.5].



Além disso, observando-se a figura 2.3 pode-se definir uma grandeza adicional  $D$  como sendo a diferença entre a largura da abertura no filme ( $l_f$ ) e a largura da abertura na máscara ( $l_m$ ).

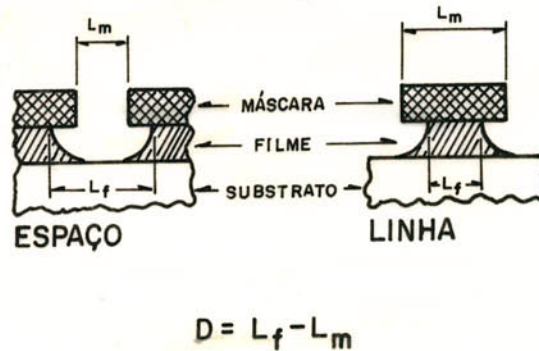


Figura 2.3 Parâmetros utilizados para definir a grandeza  $D$ , diferença entre a largura da abertura no filme ( $l_f$ ) e a largura da abertura na máscara ( $l_m$ ) [2.2].

Onde

$$D = l_f - l_m \quad (2.2)$$

Convém salientar que essa corrosão que se processa por baixo da máscara é chamada normalmente de corrosão por baixo ("undercut").

$$\text{Como } v_i = \frac{D}{2\Delta t} \quad \text{e} \quad v_v = \frac{h_f}{\Delta t}$$

sendo  $\Delta t$  o intervalo de tempo necessário para que o filme seja totalmente corroído e  $h_f$  a espessura do filme.

Substituindo-se  $v_i$  e  $v_v$  na expressão 2.1 e utilizando-se a expressão 2.2, tem-se que:

$$A = 1 - \frac{l_f - l_m}{2h_f} \quad \therefore l_f = 2h_f(1 - A) \quad (2.3)$$

evidenciando a dependência entre largura do filme ( $l_f$ ), largura da máscara ( $l_m$ ), espessura do filme ( $h_f$ ) e grau de anisotropia ( $A$ ).

Admita-se que se deseja definir uma janela de  $1\mu\text{m}$  em um filme

de 500nm de espessura (em um filme de isolamento inter-camadas, por exemplo). Se o grau de anisotropia  $A$  for igual a 1, a largura de abertura na máscara será a mesma da largura de abertura no filme, isto é,  $1\mu\text{m}$ . Se, no entanto, a corrosão for isotrópica, isto é,  $A = 0$ , a largura da abertura na máscara deverá ser igual a zero! Naturalmente, isso é um exemplo fictício, que evidencia a importância de se obter perfis anisotrópicos em determinadas circunstâncias.

Na prática, o grau de anisotropia [2.4] pode ser obtido medindo-se em um microscópio eletrônico de varredura (MEV - SEM) a distância lateral corroída ( $D$ ) quando se consome todo o filme verticalmente, sem que a corrosão se prolongue além desse instante (note-se que caso isso ocorra, pode-se até obter  $A < 0$ ) e garantindo-se que a máscara não seja corroída, de forma a facilitar as medidas.

O caráter eminentemente isotrópico da corrosão líquida torna-a inutilizável em tais casos, associando-se a isso também os problemas de tensão superficial (impossibilitando a troca do reagente líquido em cavidades muito pequenas) [2.5,2.6] e a formação de bolhas [2.6] nessas cavidades.

Esses fatores limitam o emprego da corrosão líquida para aberturas maiores que  $3\mu\text{m}$  [2.7,2.8,2.9] ou, mais especificamente, para filmes com relação de aspecto (largura da abertura/espessura do filme) maiores que 5:1 [2.10]. Esse fato é seguramente um fator limitante em VLSI.

No entanto, a utilização de processos totalmente anisotrópicos não é recomendada para abertura de contatos, pois ao se depositar a camada de interconexão, ela poderá se romper, conforme apresentado na figura 2.4.

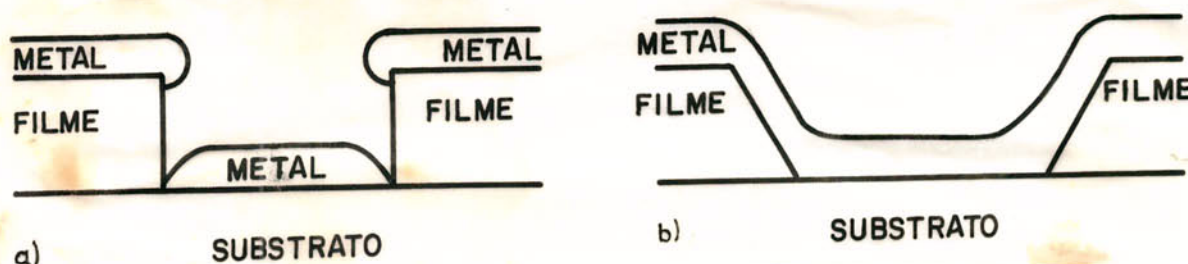


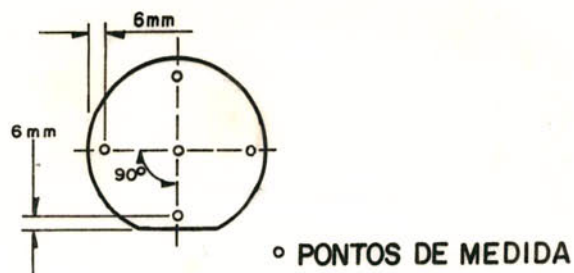
Figura 2.4 Abertura e metalização de contatos: a) Abertura de contato totalmente anisotrópica; b) Abertura de contato com  $A=0,4$  ( $\theta=60^\circ$ ). Observe a descontinuidade do metal em a) e seu afinamento no declive em b).

Neste caso, um perfil com  $60^\circ$  de inclinação é mais recomendado [2.11,2.12] e pode ser obtido por meio de várias técnicas que empregam a corrosão a seco [2.13,2.14,2.15,2.16]. Portanto, o tipo de perfil desejado está intrinsecamente ligado à aplicação, requerendo uma grande flexibilidade da etapa de processo para sua obtenção.

### 2.1.2 Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão ( $T_c$ ) normalmente é fornecida em  $\text{\AA}/\text{min}$ , mas será adotado o Sistema Internacional de Medidas (MKS). A taxa de processamentos de corrosão a seco pode variar entre  $0,5\text{nm}/\text{s}$  ( $300 \text{\AA}/\text{min}$ ) e  $20\text{nm}/\text{s}$  ( $12000 \text{\AA}/\text{min}$ ) aproximadamente.

A taxa de corrosão é obtida através da média aritmética das taxas observadas em cinco pontos distintos da lâmina, conforme a figura 2.5 [2.17,2.18]. Estas cinco taxas são obtidas medindo-se as espessuras do filme em questão antes e depois da etapa de corrosão. Deve-se observar que a velocidade de corrosão durante o processo não é necessariamente constante, fato ignorado por esse procedimento, o que torna o valor obtido um valor médio tanto espacialmente quanto temporalmente.



**Figura 2.5** Posições utilizadas industrialmente para a determinação da taxa de corrosão e da uniformidade [2.17,2.18].

### 2.1.3 Variação na Uniformidade

A variação na uniformidade da taxa de corrosão é normalmente determinada medindo-se a espessura do filme antes e depois de um ataque por plasma em cinco posições sobre a lâmina [2.17,2.18], conforme a figura 2.5. A variação na uniformidade pode ser definida para três casos distintos: a variação na uniformidade dentro da lâmina, a variação na uniformidade lâmina à lâmina (calculada a partir dos 5 pontos por lâmina e empregando-se todas as lâminas da mesma corrida) e a variação na uniformidade corrida à corrida (calculada utilizando-se o valor da taxa de corrosão média para cada uma de 5 corrosões consecutivas).

Nos casos acima, a variação na uniformidade é determinada por:

$$\pm \% \text{ variação na uniformidade} = \frac{T_{cmax} - T_{cmin}}{2 \cdot T_{cm \text{ e } d i o}} \times 100 \% = \phi \quad (2.4)$$

que é a expressão normalmente empregada pelos fabricantes de equipamentos e será, portanto, a adotada. Algumas vezes, emprega-se erroneamente o termo "uniformidade" (que normalmente designa a relação  $T_{cmin}/T_{cmax}$ ) em lugar do termo "variação na uniformidade".

### 2.1.4 Seletividade [2.2]

Anteriormente, apenas as características do filme a ser corroído-

do foram consideradas. Na prática, raramente pode-se considerar a máscara e o substrato como imunes à corrosão, particularmente na corrosão a seco. Assim, deve-se considerar que todo material exposto ao plasma apresentará uma taxa de corrosão.

A seletividade é definida como a relação entre as taxas verticais de corrosão de materiais distintos, notadamente entre o material que se deseja corroer e sua máscara ou entre este material e o seu substrato. Seletividade com relação à máscara está ligada ao controle da largura final da geometria, enquanto a seletividade com relação ao substrato está intimamente ligada a questões de desempenho e rendimento [2.2].

Pode-se determinar a seletividade com relação à máscara necessária para se obter uma determinada largura de linha, conhecendo-se a uniformidade de espessura do filme  $\delta$ , a uniformidade nas taxas de corrosão do filme  $\phi_f$  e da máscara  $\phi_m$ , a inclinação do perfil de borda da máscara  $\theta$ , o tempo total de corrosão  $t_t$ , os graus de anisotropia da corrosão do filme  $A_f$  e da máscara  $A_m$  e a máxima perda permissível na largura da linha  $D$ , como mostra a figura 2.6.

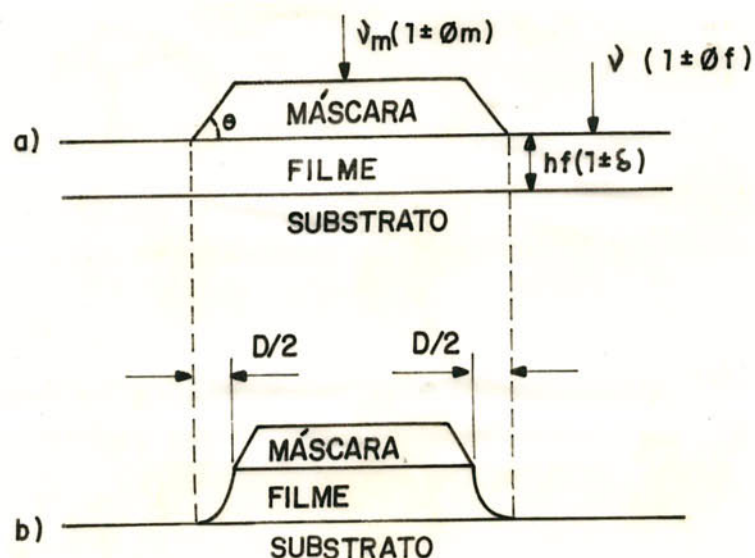


Figura 2.6 Identificação dos parâmetros importantes antes (a) e depois (b) da corrosão para determinação dos requisitos mínimos do processo de corrosão. Baseado na ref. [2.2].

Considere-se um filme de espessura média , podendo ter nos piores casos, espessura  $h_f(1 - \delta)$  ou  $h_f(1 + \delta)$  , onde  $0 \leq \delta \leq 1$  especifica a uniformidade do filme. Suponha-se ainda que a taxa de remoção do filme esteja dentro da faixa  $v_f \cdot (1 \pm \Phi_f)$  , onde  $0 \leq \Phi_f \leq 1$  . Para obter-se a seletividade necessária para garantir que a máxima perda na largura da linha seja D, considere-se o pior dos casos, isto é, a taxa de corrosão da máscara seja máxima, o filme seja o mais espesso possível e sua taxa de corrosão seja mínima. Neste caso, o tempo de corrosão será dado por:

$$t_c = \frac{h_f (1 + \delta)}{v_f (1 - \Phi_f)} \quad (2.5)$$

Normalmente, costuma-se prolongar a corrosão por um tempo adicional para que haja garantia de remoção completa do filme (tempo adicional de corrosão - "overetching") sobre degraus ou outros desníveis no filme. Assim, admite-se que o tempo total de corrosão seja dado por  $t_t = t_c \cdot (1 + \Delta)$  , isto é:

$$t_t = \frac{h_f (1 + \delta)}{v_f (1 - \Phi_f)} \cdot (1 + \Delta) \quad (2.6)$$

A perda total na largura da linha será dada por:

$$\frac{D}{2} = (v_{vm} \cdot \cotag \theta + v_{lm}) \cdot t_t \quad (2.7)$$

desde que  $(v_{vm} \cdot \cotag \theta + v_{lm}) \geq v_{fl}$  . Substituindo-se a expressão 2.6 na expressão 2.7 obtém-se :

$$\frac{D}{2} = \frac{v_{vm}}{v_f} \cdot (\cotag \theta + \frac{v_{lm}}{v_{vm}}) \cdot \frac{(1 + \delta) \cdot (1 + \Delta)}{(1 - \Phi_f)} \cdot h_f \quad (2.8)$$

Como  $v_{ml}/v_{mv} = 1 - A_m$  e assumindo-se o pior dos casos, onde  $v_{mv} = v_m \cdot (1 + \Phi_m)$ , obtém-se:

$$\frac{D}{2} = \frac{v_m}{v_f} \cdot [\cotag \theta + (1 - A_m)] \cdot \frac{(1 + \delta) \cdot (1 + \Delta) \cdot (1 + \Phi_m)}{(1 - \Phi_f)} \cdot h_f \quad (2.9)$$

Mas a seletividade do filme com relação à máscara (S<sub>fm</sub>) é dada

por  $v_f/v_m$ , ou seja:

$$S_{fm} = 2 \cdot [\cot \theta + (1 - A_m)] \cdot \frac{(1 + \delta) \cdot (1 + \Delta) \cdot (1 + \Phi_m) \cdot h_f}{(1 - \Phi_f) \cdot D} \quad (2.10)$$

Admitindo-se, como exemplo, que a uniformidade de corrosão é de 5% para o filme e para a máscara, que a uniformidade na espessura do filme é de 5% e que um tempo adicional de corrosão de 10% é utilizado. Neste caso,  $\Phi_f = \Phi_m = 0,05$ ,  $\delta = 0,05$  e  $\Delta = 0,1$ . Assim:

$$S_{fm} = 26 [\cot \theta + (1 - A_m)] \cdot \frac{h_f}{D} \quad (2.11)$$

Considerando-se os casos onde  $\theta = 45^\circ$  (ângulo natural de facetamento do resiste),  $\theta = 60^\circ$  (impressão por projeção com varredura) ou  $\theta = 90^\circ$  (impressão por contato) e  $A_m = 0$  ou  $A_m = 1$ . Esses casos estão representados na figura 2.7.

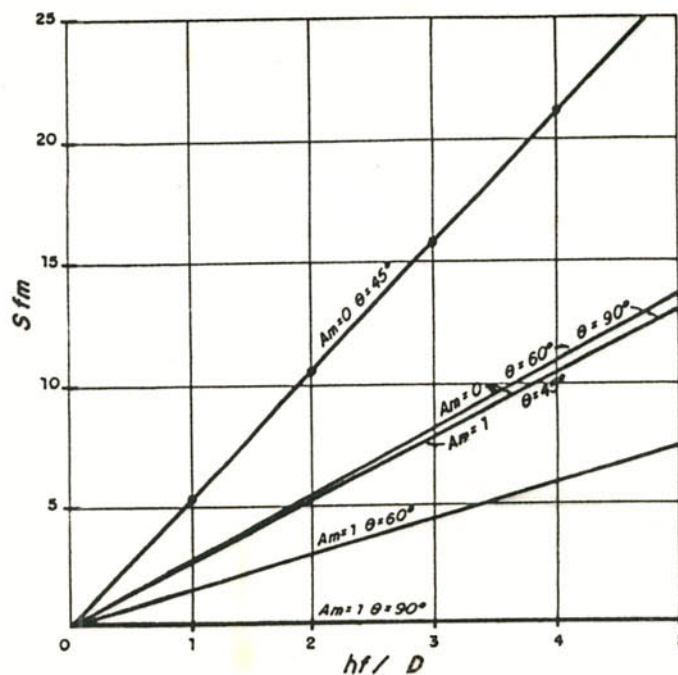


Figura 2.7 Seletividade filme-máscara (S<sub>fm</sub>) mínima em função da relação altura do filme-máxima perda permissível na largura de linha (h<sub>f</sub>/D) para  $\theta = 45^\circ$ ,  $\theta = 60^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ . Baseado na referência [2.2].

Portanto, desejando-se obter uma inclinação de  $80^\circ$  na parede lateral de um filme com  $h_f = 500\text{nm}$ , isto é,  $D = 180\text{nm}$  ( $h_f/D \approx 3,0$ ) e

utilizando-se uma máscara com  $\theta = 45^\circ$  e  $A_m = 1$ , necessita-se de

uma seletividade filme-máscara mínima de 7. Se a inclinação de parede desejada for de  $85^\circ$  para os mesmos parâmetros, então a seletividade filme-máscara mínima necessária será de aproximadamente 15.

Pode-se obter uma expressão análoga para a seletividade filme-substrato,  $S_{fs}$ , supondo-se que a taxa de corrosão do filme é a maior onde a espessura do filme é menor e a taxa de corrosão do substrato é a maior. O tempo total de corrosão é o mesmo dado pela expressão 2.6, sendo que o tempo total que o substrato fica exposto ao plasma será dado por:

$$t_{ts} = t_t - \frac{h_f (1 - \delta)}{v_f (1 + \phi_f)} \quad (2.12)$$

Definindo-se  $h_s$  como a máxima espessura consumível do substrato, ela será igual a:

$$h_s = t_{ts} \cdot v_s \quad (2.13)$$

$$h_s = \left[ \frac{(1 + \delta) \cdot (1 + \Delta)}{(1 - \phi_f)} - \frac{(1 - \delta)}{(1 + \phi_f)} \right] \cdot \frac{h_f v_s}{v_f} \quad (2.14)$$

Utilizando-se as expressões 2.6, 2.12 e 2.14, obtém-se:

$$S_{fs} = \frac{v_f}{v_s} = \frac{h_f}{h_s} \left[ \frac{(1 + \delta)(1 + \Delta)(1 + \phi_f) - (1 - \delta)(1 - \phi_f)}{(1 - \phi_f^2)} \right] \quad (2.15)$$

$$S_{fs} = \frac{hf}{h_s} \left[ \frac{2(\phi_f + \Delta + \delta \cdot \Delta) + \delta \cdot (2 + \Delta) + \Delta}{(1 - \phi_f^2)} \right] \quad (2.16)$$

A figura 2.8 apresenta um circuito hipotético [2.19] com duas camadas de silício policristalino e óxidos isolantes onde pode-se verificar a importância da seletividade e do grau de anisotropia durante uma etapa de corrosão.

Nesse exemplo, para se evitar a extinção do óxido fino isolante no ponto B durante o tempo adicional de corrosão necessário para se consumir todo o silício policristalino no ponto A, necessita-



se, pelo menos, de um processo com  $Sfs = 300$  ( $h_f = 600\text{nm}$ ,  $h_s = 5\text{nm}$ ,  $\Phi_f = 0,05$ ,  $\delta = 0,025$ ,  $\Delta = 0,8$ ,  $A = 1$ ). Se o grau de anisotropia for diminuído, a remoção do silício policristalino no ponto A torna-se mais simples. No entanto, pode ocorrer que a perda na largura da linha definida no ponto C seja excessiva, não permitindo a utilização desse processo.

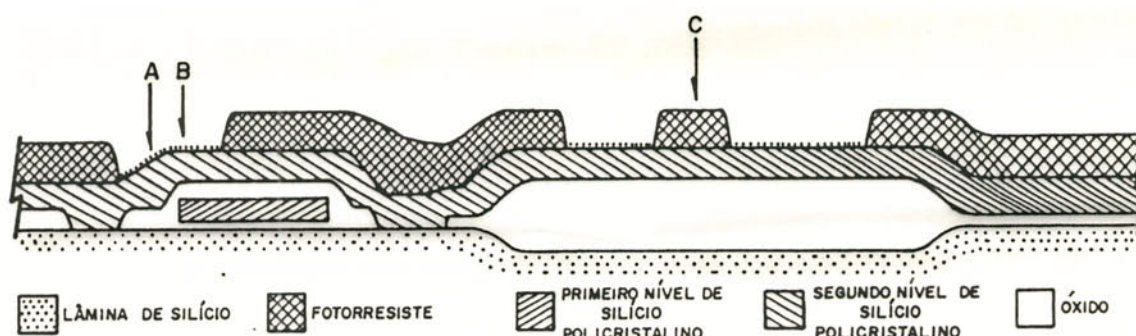


Figura 2.8 Estrutura hipotética mostrando as dificuldades em se ajustar eficientemente um processo de corrosão por plasma (no caso, de silício policristalino) [2.19].

Deve-se mencionar que existem programas computacionais capazes de simular a evolução dos perfis da máscara, filme e substrato durante a etapa de corrosão, sendo que o mais conhecido e divulgado é o SAMPLE (Simulation and Modeling of Profiles in Lithography and Etching) [2.20,2.21,2.22]. Estes programas são muito úteis para se modelar o perfil do filme levando-se em conta a erosão e o perfil da máscara, as seletividades e o resultado final desejado em um conjunto de estruturas como o da figura 2.8, embora deva-se conhecer de antemão as taxas de corrosão para os diversos materiais.

### 2.1.5 Considerações Adicionais

Além das características citadas, algumas outras devem ser mencionadas. A reprodutibilidade ("reproducibility"), ou seja, a

capacidade de se obter as mesmas características de corrosão ao longo do tempo, é um fator muito importante e já inviabilizou por algum tempo a implantação de processos ou equipamentos de corrosão de alumínio, por exemplo [2.23]. A reprodutibilidade é uma das características mais imprevisíveis de um processo de corrosão pois depende da própria confiabilidade das partes integrantes de um equipamento, da sensibilidade do processamento à história prévia do sistema e às variações ambientais, além das próprias variações nas características dos filmes utilizados [2.23,2.24,2.25,2.26].

Quando a taxa de corrosão depende da área da superfície exposta à corrosão, chama-se esse fenômeno de efeito de carga ("loading effect") [2.27]. Ele é uma indicação de que existe uma disponibilidade limitada de espécies ativas na corrosão para atacar o material. Logo, quando elas são consumidas, a corrosão não pode continuar até que novas espécies atinjam a superfície. Algumas das situações onde a ocorrência desse fenômeno é muito evidente são: a) dependência da taxa de corrosão com o número de lâminas presentes na câmara de reação [2.28]; b) dependência da taxa de corrosão com a variação da área exposta durante a evolução da corrosão [2.29]. Isto é, quando o filme é removido em algumas regiões da lâmina e em outras não (seja por desuniformidade na taxa de corrosão, variações na espessura do filme ou variações topográficas) resta apenas uma área residual a ser corroída. Isso implica que mais espécies do plasma ficam disponíveis para atacar essa área residual e para atacar as paredes laterais do filme, o que significa que o grau de anisotropia pode variar durante a corrosão de acordo com as características do filme e das estruturas na lâmina [2.29].

A distribuição de gases no interior da câmara de reação pode

adicionar-se ao efeito de carga de forma a causar desuniformidades na taxa de corrosão. O chamado efeito "olho de boi" ("bullseye effect") muitas vezes observado em corrosões por plasma [2.30], no qual a taxa de corrosão nas bordas da lâmina é maior que a taxa de corrosão no centro da lâmina, é devido a uma depleção de espécies ativas na corrosão no centro da lâmina. Pode-se compreender facilmente esse efeito observando-se que normalmente a renovação dessas espécies nas bordas da lâmina processa-se mais facilmente que no seu centro.

Efeitos na rugosidade final da superfície da lâmina também podem ser observados. Supõe-se que o bombardeamento energético da superfície promove um aumento na rugosidade das superfícies exibindo algumas vezes cones de tamanho sub-micrométrico [2.28]. A formação e o grau de texturização da superfície é dependente dos tipos de plasma a que uma superfície foi previamente exposta e dos tipos de materiais da câmara e de sua qualidade [2.31,2.32].

Além disso, foi constatado que os materiais constituintes da câmara, tais como alumínio [2.33], aço inoxidável [2.32] ou resíduos de carbono do plasma gasoso [2.32] podem ser depositados ou implantados na superfície da lâmina dependendo das condições de processo. Isso sugere que a rugosidade da superfície resulta de pequeníssimas quantidades de impurezas de superfície provenientes das paredes da câmara e que não são atacadas durante o processo. Esse efeito de rugosidade induzida por material redepositado é comumente denominado de micro-mascaramento e por meio dele compreende-se a importância da utilização de materiais que forneçam produtos voláteis quando reagirem com os gases de processo.

Uma superfície policristalina pode também apresentar um grau de rugosidade devido a variações na taxa de corrosão de acordo com a orientação cristalina ou diferenças de composição em uma escala

microscópica. Esse fenômeno torna-se mais pronunciado quando existe um bombardeamento energético direcionado da superfície [2.28].

Outrossim, em alguns casos onde não existe bombardeamento das superfícies, também pode ocorrer um aumento de sua rugosidade [2.28] como evidenciado na figura 2.9. Este é o caso, por exemplo, de superfícies de silício monocristalino submetidas a atmosferas de flúor atômico ou flúor molecular. Neste caso, é interessante notar que a corrosão por átomos de flúor apresenta uma rugosidade mais elevada do que por moléculas de flúor.

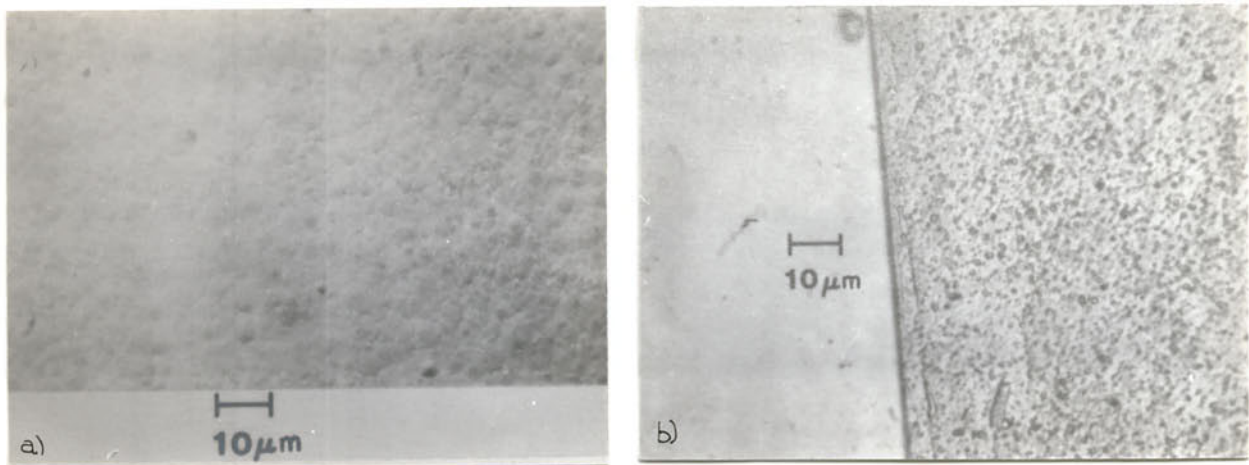


Figura 2.9 Textura da superfície do Si(100) corroído em : a) Uma descarga efluente de  $F_2$  ( $2,7E12$  átomos de flúor/ $mm^3$  a  $23^\circ C$ ); b)  $F_2$  não dissociado ( $2,3E13$  moléculas de flúor/ $mm^3$ ,  $64^\circ C$ ) [2.28].

Dois fenômenos adicionais que podem ocorrer em processos assistidos por bombardeamento iônico e que podem modificar o perfil de corrosão esperado do filme são os efeitos de entrincheiramento ("trenching") e de facetamento ("faceting") [2.34,2.35].

O fenômeno de entrincheiramento é representado na figura 2.10a e advém puramente do maior fluxo de íons na base do degrau devido à reflexão dos íons que colidem com a parede lateral do mesmo, causando um aumento local na taxa de corrosão. O efeito de

facetamento representado nas figuras 2.10b a 2.10d, caracteriza-se pelo surgimento de uma face no perfil do material corroído devido ao bombardeamento da superfície.

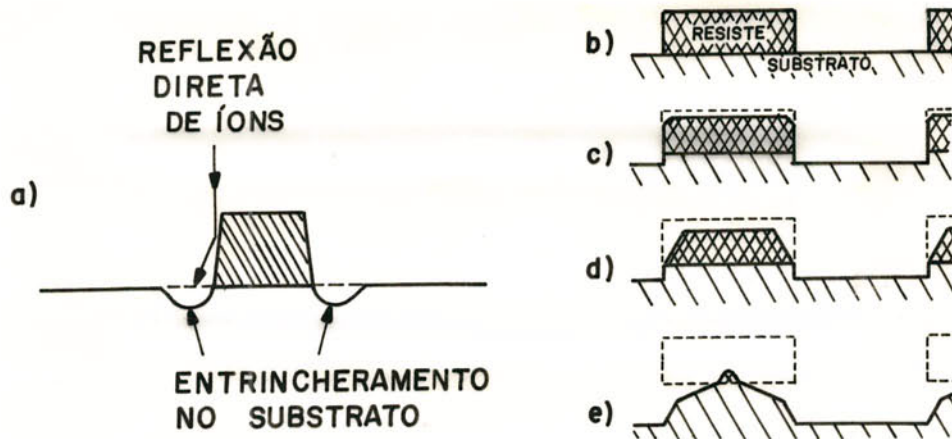


Figura 2.10 Ilustrações mostrando os efeitos de entrincheiramento e facetamento: a) O entrincheiramento resulta do fluxo adicional de íons refletidos para a base da estrutura; b) Antes de uma corrosão a borda do fotorresiste sempre é um pouco arredondada; c) início do facetamento; d) o facetamento evolui até a interface fotorresiste/substrato; e) o substrato forma o seu próprio facetamento [2.36].

Este efeito ocorre devido ao fato do rendimento de espirramento ("sputtering yield") ser função do ângulo entre a superfície do filme e dos íons incidentes, conforme ilustrado na figura 2.11 para diversos materiais. O facetamento (nome emprestado do processo de lapidação de pedras preciosas) inicia-se normalmente nos cantos vivos da estrutura pois esses cantos já apresentam um certo arredondamento. Estando essa face inclinada em relação à direção de íons incidentes do ângulo de máximo rendimento, pode ocorrer que, se houver um tempo suficiente de corrosão, essa face seja indesejavelmente transferida para o filme que se deseja corroer, como apresentado na figura 10e.

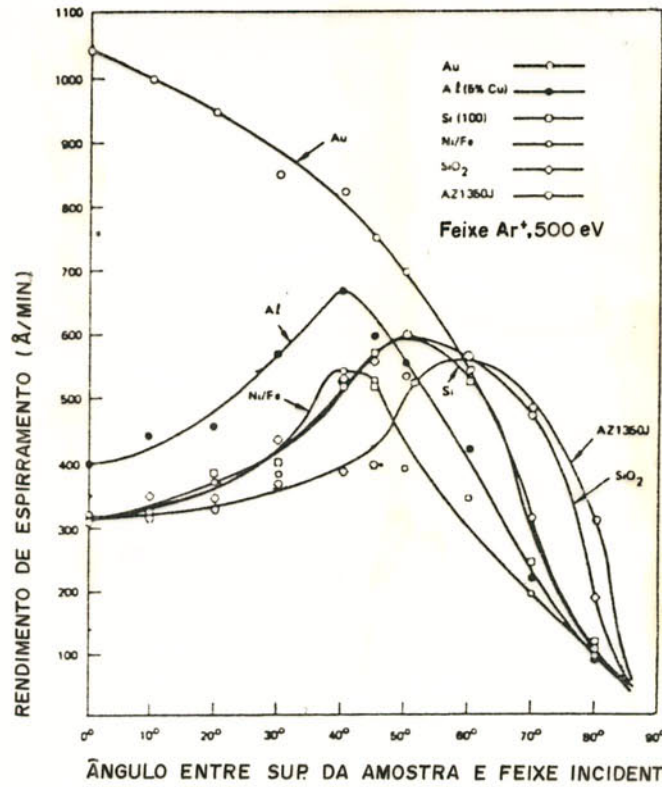


Figura 2.11 Rendimento de espirramento em função do ângulo da superfície do alvo e do feixe incidente ( $\alpha$ ) [2.37].

Muitas vezes, durante a corrosão, formam-se polímeros em certas regiões da lâmina [2.38] que requerem cuidados adicionais para sua remoção [2.39]. Adicionalmente, estando a lâmina em contato com o plasma, ela pode sofrer bombardeamento iônico significativo, implantando-se algumas espécies que devem ser posteriormente desativadas [2.40,2.41], além da contaminação por meio de materiais presentes na câmara como já citado. Pode haver também a introdução de armadilhas positivas ou neutras em óxidos devido à radiação emitida pelo plasma [2.42]. Outros fenômenos inusitados podem ocorrer [2.40,2.41] e devem ser também considerados.

## 2.2 Fenomenologia Básica do Processo de Corrosão por Plasma

Plasma é um gás parcialmente ionizado, com um mesmo número de cargas elétricas positivas e negativas e um número diferente de moléculas ionizadas, totalmente homogêneo, com densidade e

potencial elétrico bem definidos [2.43].

O emprego de plasma em microeletrônica visa aproveitar a existência desses íons, radicais livres e outras espécies excitadas de forma a interagi-los física e quimicamente com superfícies direta ou indiretamente expostas ao seu contato. Em realidade, as descargas luminescentes (luminosas) utilizadas em microeletrônica apenas aproximam-se das condições mencionadas acima. Apesar disso, muitos dos conceitos da teoria de plasmas são de grande valia na compreensão e previsão [2.44] do comportamento das descargas luminescentes, mesmo de uma forma semi-quantitativa. Assim, dentro da microeletrônica, os termos descarga luminescente e plasma têm sido utilizados indistintamente [2.43] mas deve-se sempre ter em mente que as descargas utilizadas não são plasmas ideais.

Além disso, os plasmas empregados em microeletrônica são os chamados plasmas fracamente ionizados, isto é, apenas entre 0,01% e 0,0001% [2.45] das moléculas estão ionizadas, e o restante das moléculas estão neutras, como visto na figura 2.12.

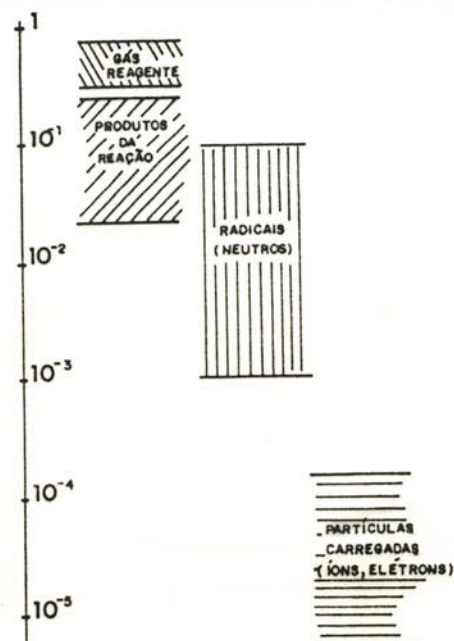


Figura 2.12 Concentração relativa de espécies em descargas luminescentes para corrosão em microeletrônica [2.45].

Para melhor compreender sua formação e comportamento, imagine-

se um tubo preenchido de gás argônio a uma pressão de 13,3Pa (vácuo). Nesta pressão, tem-se aproximadamente  $3,5 \times 10^{12}$  moléculas./mm<sup>3</sup>. Isto é, tomando-se um cubo com 1µm de lado, encontra-se 3500 moléculas em seu interior. Além disso, vale observar também que os átomos de argônio movem-se rápida e aleatoriamente seguindo uma distribuição maxwelliana de velocidades que depende da sua massa e temperatura. No caso do argônio (20°C) a velocidade térmica média é da ordem de 450m/s (1600km/h!) [2.46]. Assumindo-se que todos os átomos locomovam-se com velocidades iguais à velocidade média da distribuição pode-se calcular o caminho livre médio percorrido por um átomo de argônio antes que ele colida com outro corpo. À pressão de 13,3Pa (20°C) um átomo de argônio percorre, em média, 0,1mm antes de uma colisão [2.46]. Introduza-se no interior desse tubo dois eletrodos distanciados de 15cm submetidos a uma diferença de potencial de 1,5kV. Inicialmente, como as moléculas do gás podem ser consideradas neutras, não ocorre passagem de corrente elétrica. Assim, desenvolve-se um campo elétrico constante e uniforme de módulo 10V/mm entre os eletrodos. Se, por alguma razão, um elétron livre é introduzido entre os eletrodos (pode ocorrer pela passagem de um raio cósmico [2.47]) ele será acelerado pelo campo elétrico e, considerando-se o caminho livre médio nestas condições, o elétron certamente não adquirirá de início energia cinética suficiente para arrancar um elétron da última camada de uma molécula do gás [2.47]. No entanto, imaginando-se que o elétron livre possa durante sua jornada adquirir energia cinética (significa dizer que as colisões por ele realizadas são elásticas) [2.47], a partir de um determinado instante ele possuirá energia cinética suficiente para arrancar um elétron de uma molécula (colisão inelástica). Agora tem-se dois elétrons livres que podem repetir o mesmo processo, de tal forma que pode-se estabelecer uma condição de ionização par



cial do gás que, se contar com número suficiente de elétrons para mantê-la, pode ser auto-sustentável. Outros fenômenos podem ocorrer [2.48], como por exemplo o impacto de um elétron com uma molécula que cause a excitação dessa molécula durante um certo intervalo de tempo após o qual ela é de-excitada emitindo um fóton no espectro visível, atribuindo uma cor à descarga luminescente. Quando a condição de ionização (ou ruptura) da descarga é atingida, corrente flui pelo circuito externo evidenciando o estado ionizado do gás. Uma descarga auto-sustentável apresenta algumas características elétricas peculiares. Primeiramente, a tensão entre eletrodos reduz-se e a corrente de descarga desenvolve-se até atingir um valor de equilíbrio onde o balanço de energias seja satisfeito. Além disso, o gás ionizado comporta-se como um corpo condutor de tal forma que a queda de potencial no interior da descarga dá-se apenas nas regiões limitrofes entre gás ionizado (plasma) e eletrodos, como apresentado na figura 2.13.

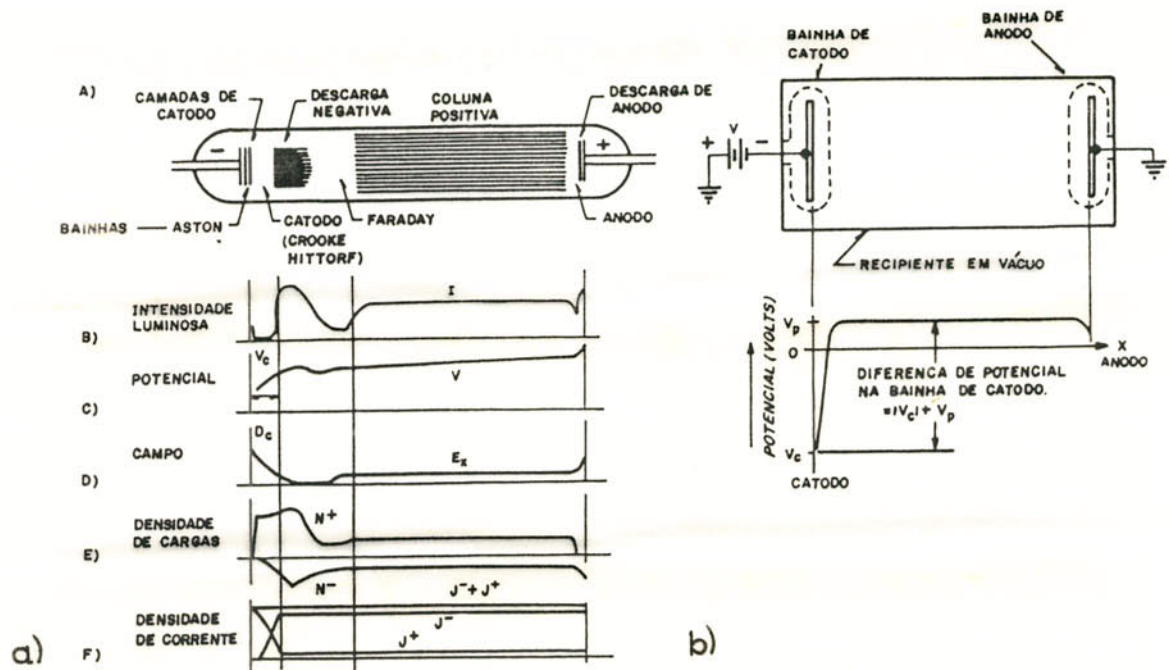


Figura 2.13 a) Descarga luminescente normal em corrente contínua (CC). As regiões luminosas estão sombreadas [2.49]. b) Descarga luminescente CC normal em sua versão simplificada, apresentando apenas a região luminosa de descarga negativa [2.50].

### 2.2.1 Comportamento Elétrico do Plasma

Se, no entanto, for imerso um corpo estranho no interior do plasma [2.51], este será bombardeado por íons e elétrons. Considerando-se que a velocidade térmica média dos elétrons, comparativamente a dos íons, é muito maior [2.51], eles bombardearão o corpo estranho com maior intensidade fazendo com que este carregue-se negativamente em relação ao plasma. Isto implica no surgimento de um campo elétrico na interface plasma/superfície que tende a repelir elétrons e a atrair íons para a superfície de forma a garantir a neutralidade de cargas nesta. Esta região de campo elétrico intenso é chamada de região de bainha ("sheath") ou espaço negro ("dark space"). Assim, pode-se concluir que surge uma distribuição de potenciais como apresentada na figura 2.14 onde a maior parte da d.d.p. entre anodo e catodo desenvolve-se na bainha. Nessa figura, a relação  $n \cdot c / 4$  [2.51] representa o fluxo de partículas em direção a superfície flutuante (índice "e" para elétrons, índice "i" para íons e índice ausente para partículas neutras), onde  $n$  é a densidade de partículas e  $c$  a sua velocidade.

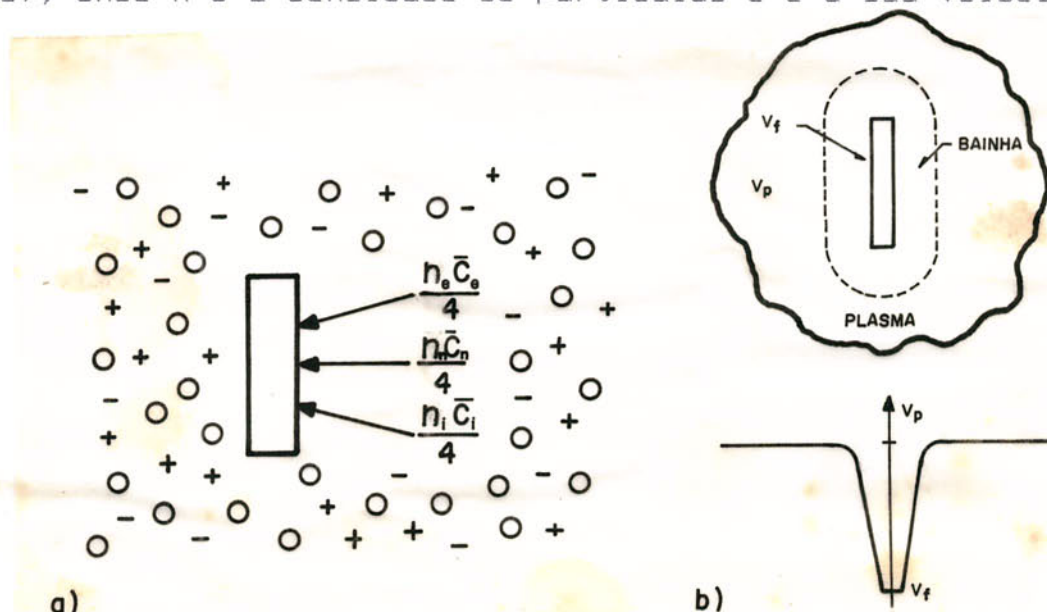


Figura 2.14 Introdução de uma superfície flutuante no interior do plasma: a) Fluxo inicial de partículas em direção à superfície; b) Variação do potencial elétrico nas proximidades da superfície [2.51].

Assim, quaisquer elétrons próximos ao catodo serão, comparativamente, rapidamente acelerados em direção ao plasma devido a sua menor massa comparativamente aos íons. Estes, por sua vez, são acelerados em direção ao catodo, mas com menor velocidade. Assim, na média estes últimos permanecem um tempo maior na região de bainha e em qualquer instante sua concentração nesta região é maior que a de elétrons, como ilustra a figura 2.15.

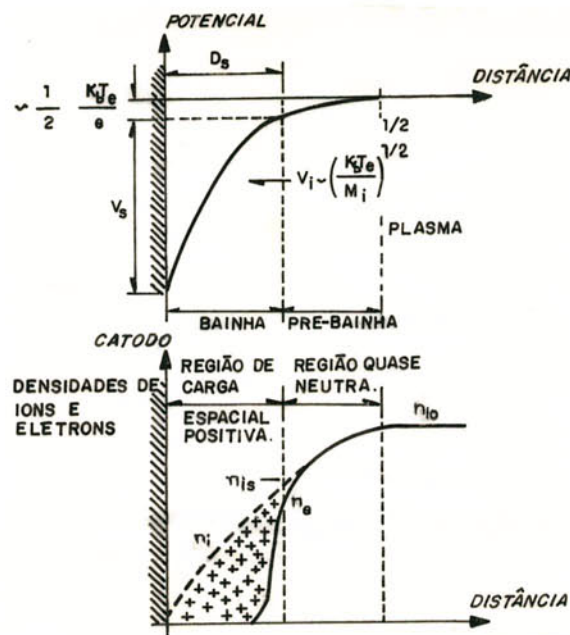


Figura 2.15 Representação esquemática da região de carga espacial positiva (bainha) que surge próxima ao catodo: a) Distribuição de potenciais; b) Distribuição de cargas [2.52].

É interessante fazer uma analogia deste comportamento com o comportamento de um material semiconductor [2.50]. O plasma comporta-se semelhantemente a um material semiconductor tipo n como mostrado na figura 2.16. Em ambos os casos elétrons livres rápidos coexistem com uma rede relativamente fixa de átomos neutros e positivamente carregados. Por causa desses elétrons livres, o plasma ou o material semiconductor não suportará uma queda de tensão no seu volume já que a distribuição de cargas livres se rearranjará de tal forma a reduzir o campo elétrico. Assim, o

campo elétrico passa a existir apenas nas regiões de polarização de cargas que são conhecidas como bainhas (no caso de plasmas) ou como regiões de depleção (no caso de semicondutores). Note-se que a maior mobilidade dos elétrons comparativamente aos íons positivos no interior do plasma garante que sempre o plasma estará a um potencial mais elevado que as superfícies que estejam em contato com ele. Além disso, existem meios de se estimar a d.d.p. entre o plasma e cada uma das superfícies de contato. Isso permite o cálculo da energia com que as partículas do plasma bombardeiam uma superfície, que podem incluir lâminas a serem processadas.

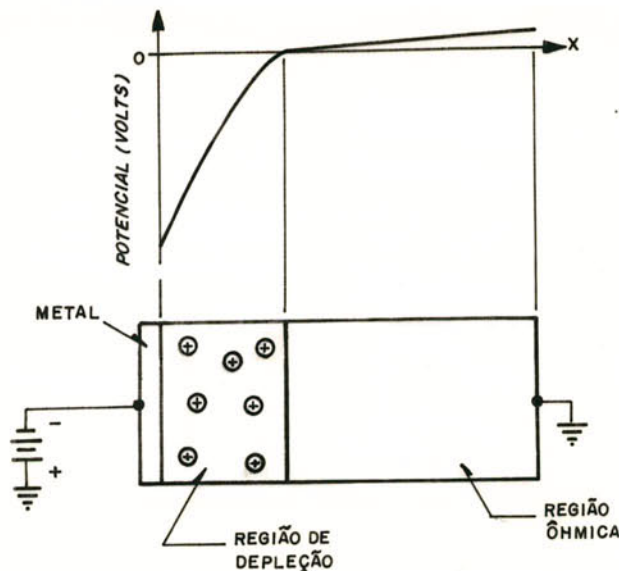


Figura 2.16 Diodo metal-semicondutor reversamente polarizado. A queda da tensão aplicada dá-se quase que inteiramente sobre a região de depleção [2.50].

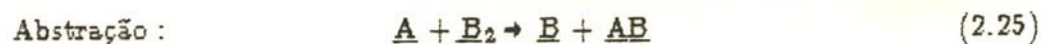
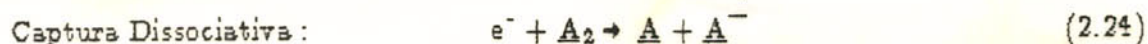
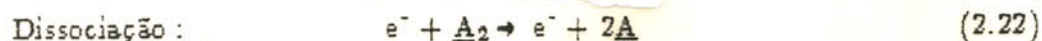
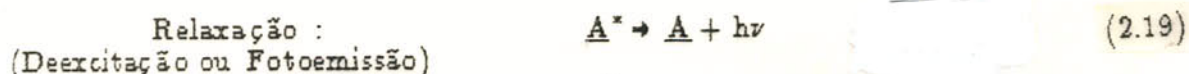
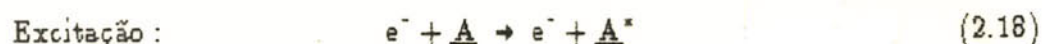
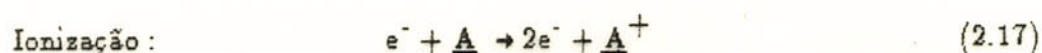
Naturalmente, íons e elétrons livres não podem coexistir indefinidamente pois tenderão a se recombinar. Isto é, plasma é um estado excitado de um gás neutro que, se não perturbado, retornará ao seu estado fundamental, implicando que para sua manutenção íons e elétrons devem ser gerados continuamente por alguma fonte externa de energia.

A luminosidade reduzida da região de bainha é devida ao campo

elétrico intenso dessa região. Como os elétrons são fortemente acelerados nessa região, sua densidade é reduzida diminuindo a probabilidade de colisões. Além disso, quando eles colidem no espaço negro, devido a alta energia adquirida, favorece-se o processo de ionização em relação ao processo de excitação/relaxação e assim poucas colisões elétron-moléculas capazes de gerar emissões luminosas ocorrerão quando comparadas ao corpo do plasma [2.52].

### 2.2.2 Processos Colisionais

A formação e as características do plasma são extremamente importantes para os processos assistidos por plasma. Além do comportamento elétrico já citado, vale salientar os processos colisionais mais importantes e que estão descritos detalhadamente na literatura [2.48]. São eles:



Existe uma probabilidade para que cada um desses processos ocorra [2.44], normalmente expressada como uma secção de choque. No entanto, desde que a secção de choque para cada processo pode ser expressa probabilisticamente, então a chance de qualquer desses processos ocorrer é dada pela soma das probabilidades

individuais. Assim, existe uma secção de choque total que é a soma das secções de choque individuais e é uma medida, por exemplo, da probabilidade de um elétron ser espalhado elástica ou inelasticamente.

Processos em plasma para microeletrônica utilizam a descarga gasosa para criar radicais livres, íons e outra espécies excitadas que reagem com as superfícies expostas [2.44]. Os elétrons acompanham o campo elétrico que criou a descarga, ganhando energia deste campo. Essa energia é transferida ao gás pelas colisões entre elétrons e o gás mencionadas acima. Para a auto-sustentação do plasma, as moléculas do gás devem ser ionizadas a uma taxa igual àquela de perda de elétrons e íons por recombinação no plasma e nas superfícies. As recombinações no plasma são reações envolvendo três corpos que são reduzidas às pressões empregadas na prática, sendo então as recombinações com as superfícies as mais importantes. Os processos de ionização que mantêm a descarga podem ocorrer tanto no corpo do plasma por colisões entre espécies neutras e elétrons como por elétrons secundários emitidos pelas superfícies sujeitas ao bombardeamento iônico.

A taxa com que radicais livres, íons e outros estados excitados formam-se na descarga (por impacto de elétrons) pode ser quantificada em termos de uma expressão para a taxa de reação química:

$$\frac{d[n_j]}{dt} = k_{ij}[e^-][n_i] \quad (2.26)$$

No caso,  $d[n_j]/dt$  é a taxa de formação de espécies  $n_j$  a partir de seus precursores  $n_i$ ,  $[e^-]$  é a concentração de elétrons e  $[n_i]$  é a concentração de espécies neutras precursoras. O coeficiente  $k_{ij}$  pode ser calculado a partir da secção de choque  $\sigma_{ij}(e)$  específica da reação. A secção de choque é função da energia dos elétrons, de

tal forma que:

$$k_{ij} = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \cdot \sigma_{ij}(e) \cdot f(e) \cdot de \quad (2.27)$$

A raiz quadrada é simplesmente a velocidade do elétron e  $f(e)$  é a função distribuição de energia dos elétrons. Portanto,  $k_{ij}$  é igual ao produto da velocidade do elétron, da fração de elétrons a uma dada energia e da seção de choque, integrada em todas as energias possíveis.

A distribuição de energia dos elétrons é, tipicamente, uma função similar à distribuição Maxwell-Boltzman, ou seja, uma grande parte dos elétrons tem energia abaixo do valor médio da distribuição e a fração de elétrons com energia superior à média decai exponencialmente com o aumento da energia. Devido à elevada relação entre massas de moléculas e elétrons, a transferência de energia por troca de momentum durante as colisões elétrons-moléculas é bastante baixa. Dessa forma, os elétrons preservam suas elevadas energias, tipicamente entre 1eV e 10eV. A energia dos elétrons é dissipada primordialmente através de colisões inelásticas com espécies neutras, dando origem às espécies excitadas. Essas espécies excitadas têm menor barreira de energia para as reações químicas que as espécies neutras originais e portanto podem reagir mais facilmente a menores temperaturas. Processos que requerem energias de colisão próximas à energia média dos elétrons, tais como captura dissociativa, são relativamente insensíveis a mudanças na energia média dos elétrons. Os processos que requerem energias mais elevadas, como a ionização, aumentam rapidamente sua participação quando a energia média dos elétrons é elevada. Aumentando-se a potência entregue à descarga aumenta-se (tipicamente) tanto a energia média dos elétrons como sua concentração. Além disso, a composição de

espécies neutras do plasma determina os processos inelásticos através dos quais a maior parcela da energia dos elétrons é dissipada, e portanto influencia fortemente a distribuição de energia dos mesmos.

A ionização pode ocorrer em um única colisão elétron-molécula, mas para moléculas poliatômicas colisões múltiplas são mais significativas para a ocorrência de ionização. Radicais livres normalmente têm menores potenciais de ionização que seus precursores e portanto podem contribuir substancialmente para o processo de ionização. Íons também podem ser criados por processos de transferência de carga onde uma espécie neutra é ionizada durante uma colisão íon-espécie neutra.

### 2.2.3 Interações Plasma-Superfícies

No entanto, não apenas as características da fase gasosa devem ser consideradas, mas também as interações da fase gasosa com as superfícies em contato com o plasma.

Primeiramente, os íons (ou elétrons) que encontravam-se na região de plasma e foram acelerados através da região de bainha em direção ao catodo podem causar o surgimento de elétrons secundários, isto é, elétrons provenientes da superfície do catodo (seja este condutor ou não) que devido ao impacto foram liberados e posteriormente acelerados em direção ao plasma. Esses processos (particularmente a emissão de elétrons secundários por impacto de íons) são extremamente importantes e em alguns casos considerados como a fonte principal de elétrons para a manutenção da descarga [2.53]. Uma vez iniciada, necessita-se apenas de uma quantidade suficiente de elétrons produzidos tanto no corpo do plasma quanto nas regiões limítrofes para a sua manutenção. Na realidade, se o



anodo é gradualmente aproximado do catodo, a coluna positiva da figura 2.13a diminui até extinguir-se completamente. A seguir o mesmo ocorre com o espaço negro de Faraday, gerando algo semelhante ao apresentado na figura 2.13b. Finalmente, uma parte substancial da região de descarga negativa pode ser extinguida antes da produção de íons tornar-se insuficiente para manter a descarga. Na prática, observa-se que a descarga extingue-se quando o espaço negro é da ordem do comprimento da região de descarga negativa [2.49]. Uma forma de contornar-se essa limitação em comprimento mínimo, dado um certo recipiente, é pelo aumento da densidade de íons. Isso pode ser feito elevando-se a d.d.p. entre anodo e catodo.

Aplicando-se tensões suficientemente baixas para que nem toda a superfície do catodo esteja em contato com o plasma, uma descarga com densidade de corrente e potencial contantes é obtida. Aumentando-se progressivamente a tensão aplicada, observa-se um aumento no tamanho da região do catodo que entra em contato com o plasma (e que pode gerar elétrons secundários), porém mantém-se ainda densidade de corrente e potencial constantes. Neste caso ainda trata-se de uma descarga normal. Quando toda a superfície de catodo já está em contato com o plasma e aumenta-se ainda mais a tensão (ou potência) fornecida ao sistema, observa-se que a densidade de corrente não é mais uniforme. Neste caso, tem-se uma descarga anormal ou descarga obstruida. As aplicações em microeletrônica utilizam-se de descargas anormais, apresentando apenas a região de descarga negativa [2.54,2.55].

Outra interação importante entre plasma e superfícies é aquela que resulta no equilíbrio termodinâmico dos diversos processos colisionais citados e que pode ser visto esquematicamente na figura 2.17.

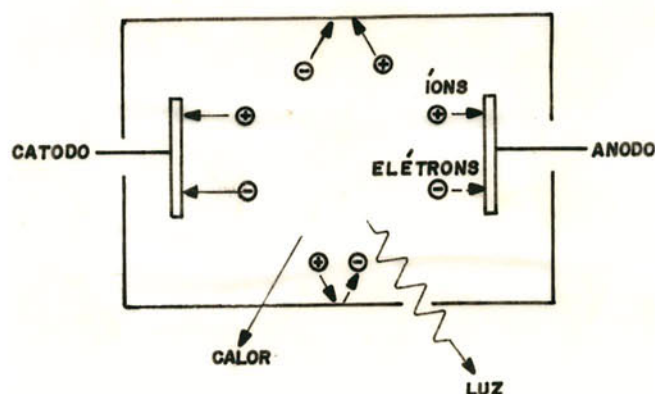


Figura 2.17 Principais processos colisionais e de interação com superfícies que ocorrem no plasma [2.54].

Para os processos de corrosão assistidos por plasma, outra interação importante é a observada entre as espécies neutras existentes no plasma e a superfície da lâmina. O conceito básico da corrosão por plasma é bastante simples. A descarga é utilizada para produzir espécies reativas (átomos, radicais neutros e ionizados) a partir de um gás molecular, muitas vezes não reativo. O gás é selecionado de tal forma que possa gerar espécies que reajam quimicamente com o material a ser atacado e de tal forma que os produtos da reação sejam voláteis nas condições de processo. Assim, um processo de corrosão puramente químico assistido por plasma necessita que oito passos ocorram coordenadamente, como mostrado na figura 2.18: a) admissão (controlada) do gás; b) geração no corpo do plasma de espécies reativas convenientes; c) difusão dessas espécies do plasma para a superfície a ser atacada; d) adsorção dessas espécies sobre a superfície; e) reação das espécies com a superfície formando produtos voláteis; f) dessorção dos produtos voláteis; g) difusão dos produtos para o corpo do plasma; h) exaustão dos produtos voláteis. Se qualquer uma dessas etapas não ocorrer o processo cessa.

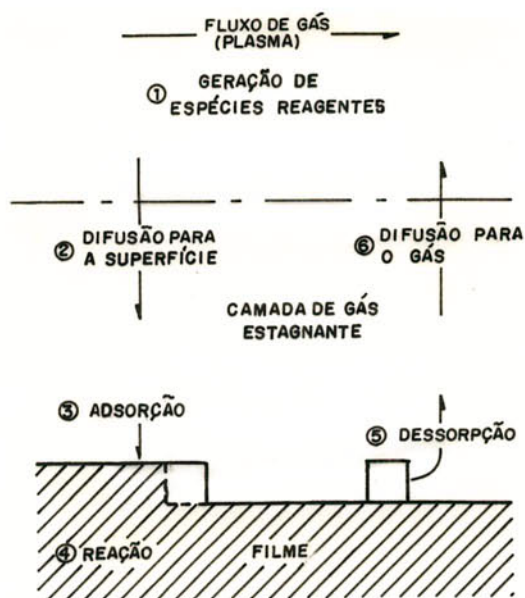


Figura 2.18 Processos primários ocorrendo no processo de corrosão assistida por plasma. Baseado na referência [2.56].

A admissão do gás deve ser feita com a instrumentação adequada, para obter-se um perfeito controle sobre a quantidade admitida. Em alguns casos a geração de espécies convenientes no corpo do plasma é feita em microeletrônica por meio de descargas de corrente alternada (CA) devido à baixa eficiência de ionização e à impossibilidade de se trabalhar com materiais isolantes visto que estes não permitem o fluxo de corrente elétrica contínua. Assim, opta-se pela utilização de descargas de corrente alternada (CA), notadamente em rádio-freqüências (RF) e em microondas [2.50]. Além disso pode-se também aumentar a eficiência de ionização com a utilização de campos magnéticos [2.57].

As etapas de b) a g) da figura 2.18 estão intrinsecamente ligadas aos mecanismos físico-químicos encontrados no plasma. Pode-se considerar dois casos distintos na corrosão por plasma: a corrosão espontânea e a corrosão induzida por bombardeamento de íons. O primeiro caso resulta da interação da superfície com as espécies neutras reativas e manifesta-se durante uma etapa de

corrosão pela existência da corrosão lateral por baixo da máscara, que indica a corrosão na ausência de bombardeamento. O segundo caso evidencia a interação entre superfície e espécies neutras que ocorre (a níveis práticos) apenas na presença de bombardeamento iônico. Estes dois casos são apresentados na figura 2.19.

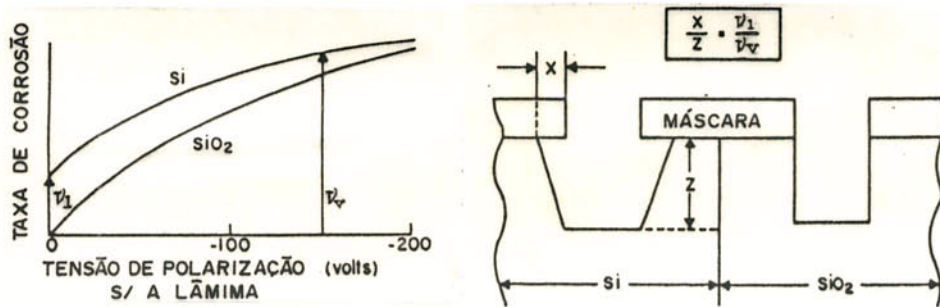


Figura 2.19 Exemplo hipotético ilustrando o caso da reação espontânea (Si) e da reação induzida por bombardeamento (SiO<sub>2</sub>), mostrando a variação da taxa de corrosão com a energia de bombardeamento (processos assistidos por bombardeamento de íons).  $v_l$  e  $v_v$  são, respectivamente, as taxas de corrosão lateral e vertical [2.58].

Preocupando-se apenas com o aspecto da difusão de espécies até a superfície, deve-se considerar primeiramente que o tempo de vida dessas espécies deve ser suficientemente longo para permitir a sua reação antes da recombinação no plasma. Não por acaso, as principais espécies responsáveis pela corrosão são espécies metaestáveis (ms-1s) [2.59] com tempos de vida suficientemente longos para viabilizar a reação com a superfície. Por outro lado, deve-se garantir também que o tempo de permanência dessas espécies na câmara de reação seja suficientemente longo para permitir a reação. A figura 2.20 ilustra essa necessidade [2.60]. A primeira porção da curva mostra uma limitação pelo fato de, embora as espécies difundirem-se eficientemente, sua densidade ser baixa, evidenciando a falta de gás reagente. Já a segunda porção da curva mostra que, embora a quantidade de gás reagente seja suficiente, pode-se produzir uma situação onde a velocidade de bombeamento é

tão elevada que as espécies não têm oportunidade de reagir.

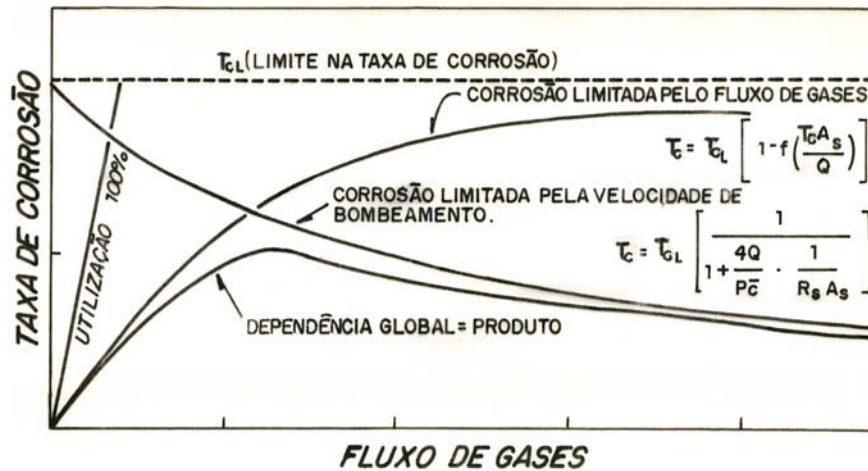
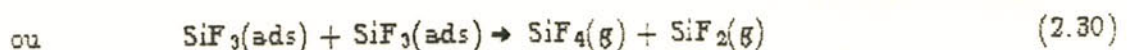
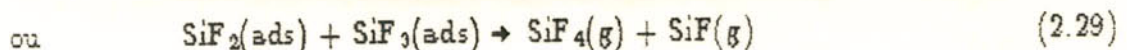
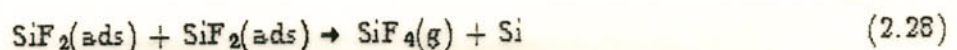


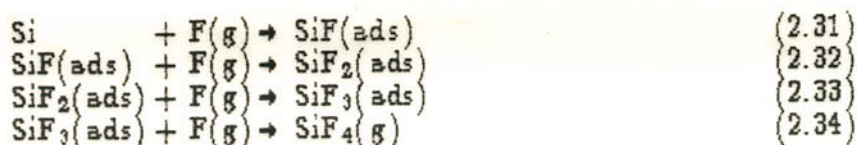
Figura 2.20 Modelamento da taxa de corrosão em função do fluxo de gás de entrada para pressão de operação constante. Note-se as limitações na taxa de corrosão por falta de gás reagente ou por excesso de velocidade de bombeamento [2.60].

Os processos de adsorção, no caso de espécies halogenadas adsorvendo-se sobre o silício, em hipótese ocorrem primeiramente em sítios nos quais seus vizinhos estejam desocupados, devido a existência de fortes interações repulsivas [2.61]. Uma segunda hipótese sugere também que além dessa preferência, os átomos adsorvidos na superfície rearranjam-se de tal modo a criar um ordenamento na superfície. O estudo desses mecanismos é importante uma vez que estão intrinsecamente ligados às reações químicas das superfícies em estudo. No caso particular do silício, na presença de gases que contêm flúor, prevê-se que as reações mais prováveis seriam:



ao invés do processo de fluoração sucessiva proposto inicialmente

[2.62]:



Como visto acima, os possíveis mecanismos de reação envolvidos nesses processos são objeto de intenso estudo e um breve resumo será apresentado no capítulo 4 especificamente para o caso do SiO<sub>2</sub> em gases fluorados.

O processo de dessorção é extremamente importante e para que ele seja realizado é necessário que pelo menos um produto da reação seja volátil e estável termodinamicamente. Isso significa que as condições de pressão e temperatura devem ser propícias para que haja a formação e não a dissociação do produto volátil.

Radicais livres têm altos coeficientes de adsorção ("sticking probability") sobre a maioria das superfícies e rapidamente (tipicamente) quimiossorvem e reagem com as superfícies em contato. Uma das funções básicas do plasma é evitar as altas barreiras de energia encontradas na adsorção dissociativa de moléculas relativamente inertes. Por exemplo, CF<sub>4</sub> não adsorve em muitas superfícies mas os radicais F° e CF<sub>x</sub>° (x < 4) produzidos na descarga adsorvem e reagem facilmente. CF<sub>2</sub>° pode polimerizar em superfícies como o Si formando um filme que inibe a corrosão por átomos de flúor. Na corrosão do SiO<sub>2</sub>, no entanto, acredita-se que o CF<sub>2</sub>° seja tanto uma fonte de flúor atômico para volatilizar o silício como uma fonte de carbono que reage com o oxigênio do SiO<sub>2</sub> formando produtos voláteis. As energias de ativação observadas para reações com radicais livres são tipicamente de décimos de elétron-volt, e portanto essas reações freqüentemente seguem o comportamento da equação de Arrhenius, ou seja, a taxa varia exponencialmente com a quantidade  $-E_a/k_b.T$ , onde  $E_a$  é a barreira de energia (energia de ativação),

$K_b$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta.

Para uma reação espontânea nesse tipo de sistema observa-se que a única espécie volátil possível é o  $\text{SiF}_4$  [2.61]. Já no caso onde ocorre bombardeamento, observa-se também a presença de radicais  $\text{SiF}_x^\circ$  ( $0 < x < 4$ ) devido tanto ao efeito de espirramento quanto ao efeito de evaporação induzida [2.61].

Uma conclusão definitiva, mesmo para um sistema específico, ainda não pôde ser formalizada. Não obstante, vários modelos [2.61,2.62,2.63,2.64] procuram contribuir para a elucidação dos mecanismos envolvidos.

No entanto, pode-se simplificar o problema procurando simplesmente distinguir o tipo de mecanismo que esteja ocorrendo sobre a superfície da lâmina. Uma forma bastante adequada de fazê-lo é classificando-se os mecanismos em quatro grupos distintos [2.65]: a) mecanismo puramente físico; b) mecanismo puramente químico; c) mecanismo físico-químico e d) mecanismo foto-químico. Eles estão representados na figura 2.21.

O mecanismo puramente físico é baseado na remoção de material apenas por bombardeamento físico, como mostrado na figura 2.21a. Esse mecanismo é altamente direcional mas pouco seletivo, uma vez que todos os materiais podem ser removidos por bombardeamento.

O mecanismo puramente químico, apresentado na figura 2.21b, é o oposto, sendo altamente seletivo e não direcional (embora possa seguir orientações cristalográficas em alguns casos).

O mecanismo físico-químico é uma combinação dos dois anteriores que, no entanto, produz resultados bastante distintos. A maneira pela qual eles interagem varia de acordo com as condições de processamento. Em geral, a combinação é sinérgica devido a: a) um espirramento físico facilitado quimicamente (ligações fracas geradas quimicamente facilitam o espirramento); b) uma reatividade

química maior devido a criação de defeitos na superfície; c) um espirramento químico (o bombardeamento físico fornece energia para a realização das reações químicas). Qualquer um desses mecanismos gera uma maior taxa de corrosão nas regiões expostas ao bombardeamento comparativamente às regiões não expostas, como ilustra a figura 2.21c. Além disso, esse mesmo processo físico-químico pode tornar-se mais complexo ao envolver a formação de uma camada protetora sobre certas regiões da superfície, dependendo das reações químicas envolvidas. Essa camada protetora (ou passivante) pode ser vantajosa ao formar-se sobre regiões não expostas ao bombardeamento, resultando em um bloqueio das reações químicas sobre elas e a um conseqüente aumento de anisotropia, como observa-se na comparação entre as figuras 2.21c e figura 2.21d. Além disso, essa camada pode formar-se sobre materiais específicos mesmo que eles estejam submetidos a bombardeamento. Dessa forma pode-se aumentar a seletividade do processo.

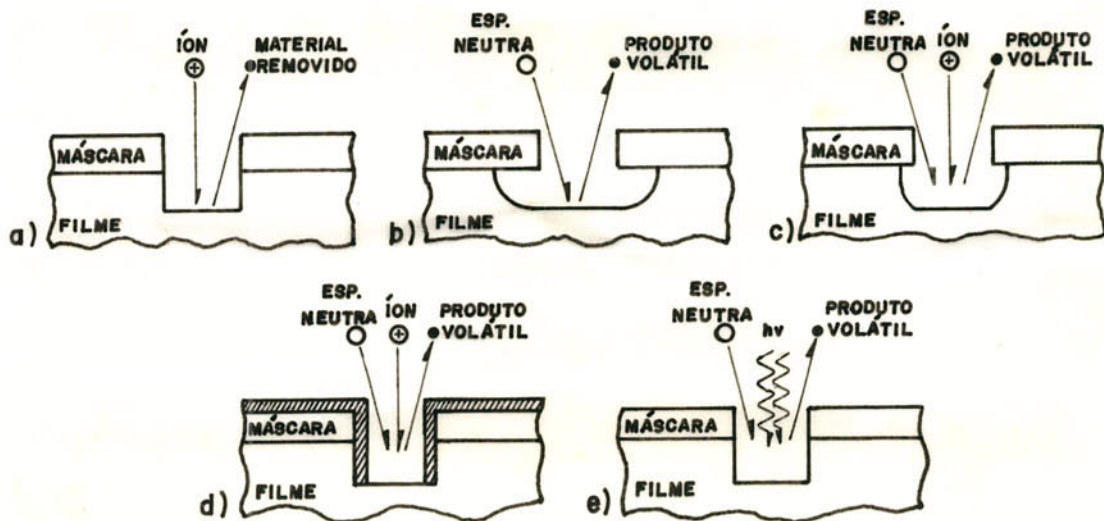


Figura 2.21 Mecanismos básicos envolvidos na corrosão por plasma. a) Mecanismo puramente físico de corrosão; b) Mecanismo puramente químico de corrosão; c) Mecanismo físico-químico sem a formação de camadas protetoras; d) Mecanismo físico-químico com a formação de camadas protetoras e e) Mecanismo foto-químico. Baseado na referência [2.65].



O quarto processo, designado por foto-químico, é semelhante ao físico-químico só que as reações são estimuladas por fótons, possibilitando a obtenção de um processo com elevado grau de anisotropia e boa seletividade, como mostrado na figura 2.21e.

#### 2.2.4 Geração de Espécies Ionizadas em Plasmas para Microeletrônica

Como já foi dito, a utilização de descargas CC sofre um inconveniente muito sério: a impossibilidade de corroer materiais dielétricos. Pode-se eliminar esse problema com a utilização de descargas CA de forma que a carga positiva acumulada durante uma porção do ciclo do sinal CA possa ser neutralizada pelo bombardeamento de elétrons no próximo ciclo. Infelizmente, freqüências da ordem da freqüência de rede não são uma boa solução porque o tempo que o material dielétrico necessita para carregar-se é muito menor que a freqüência de oscilação e portanto durante uma boa parte do tempo a descarga não ocorrerá. Assim, em baixas freqüências tem-se uma série de descargas de curta duração com os eletrodos alternando-se consecutivamente como catodo e anodo. Estima-se qual deva ser a mínima freqüência de utilização [2.66] para que a descarga torne-se estável simplificando-se o problema e supondo-se a corrente constante. A carga acumulada em  $t$  segundos será:

$$Q_a = i t \quad (2.35)$$

ou como

$$C = \frac{Q_a}{V} \quad (2.36)$$

$$t = \frac{C \cdot V}{i} \quad (2.37)$$

Utilizando-se um exemplo prático [2.66], um alvo de quartzo de

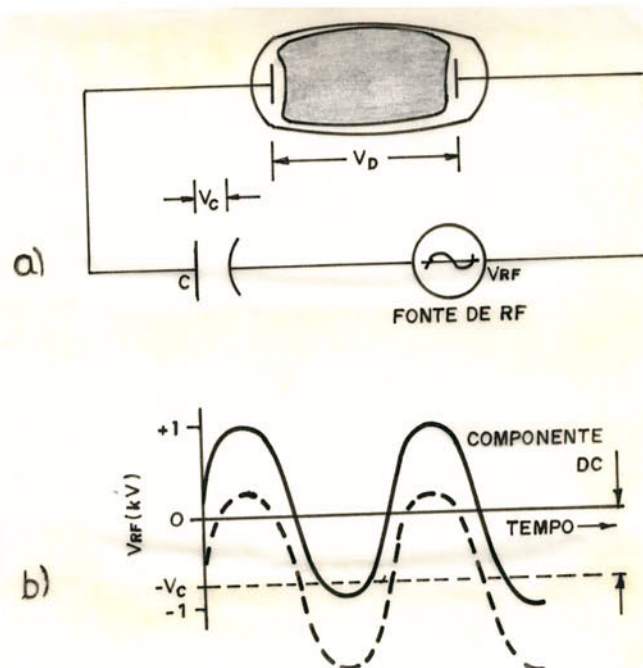
3,175mm de espessura tem uma capacitância aproximada de

$0,01\text{pF}/\text{mm}^2$ . Supondo-se  $V = 1000\text{V}$  e a densidade de corrente (típica) de íons da ordem de  $0,01\text{mA}/\text{mm}^2$  tem-se  $t \approx 1\mu\text{s}$ . Isto é, pode-se produzir uma descarga praticamente contínua para frequências iguais ou superiores a  $1\text{MHz}$ .

Na prática, uma descarga pode ser mantida continuamente a partir de  $100\text{kHz}$  [2.67]. Porém, neste caso, cada eletrodo servirá continua e alternadamente como anodo/catodo, o que não é muito eficiente nem em pulverização nem em corrosão por plasma.

A partir de determinada frequência, conhecida como frequência de oscilação de íons [2.68,2.69], os íons não mais acompanharão as oscilações do sinal CA embora os elétrons ainda possam acompanhar tais oscilações. Isso ocorre devido a diferença de mobilidades apresentadas por eles.

Se, para frequências em que essa diferença de mobilidades é observada, um capacitor for colocado em série com a descarga, como na figura 2.22a, um novo fato torna-se evidente.



**Figura 2.22** Autopolarização CC em uma descarga RF. Devido a maior mobilidade de elétrons comparativamente aos íons, em rádio-frequências, o capacitor externo  $C$  carrega-se negativamente em relação ao plasma [2.70].

Neste caso, observa-se que o capacitor não se descarregará suficientemente rápido durante o ciclo de condução de íons para remover totalmente a carga acumulada durante o ciclo de condução de elétrons (o que pode ocorrer em baixas frequências). Essa carga residual do capacitor adicionará uma componente CC à forma de onda CA, como ilustra a figura 2.22b.

Esse fenômeno pode ser descrito eletricamente por meio de um circuito equivalente da descarga [2.71], como o da figura 2.23.

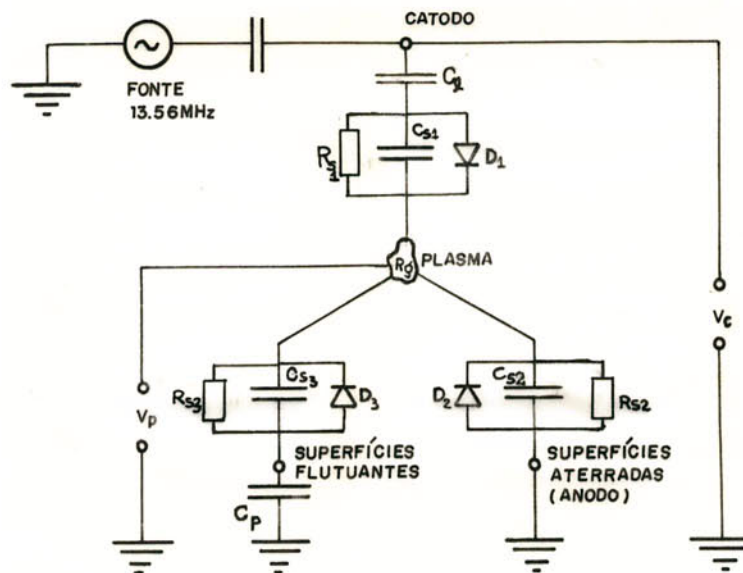


Figura 2.23 Circuito equivalente aproximado de uma descarga RF com eletrodos planares [2.71].

Nesse circuito, a resistência  $r_g$  representa o plasma (é praticamente nula) e está em série com o modelo da região de bainha, cujas propriedades assemelham-se às de um diodo  $D$  (que representa a assimetria da corrente de íons e elétrons através da bainha) em paralelo com um capacitor  $C_s$  (representando a região de carga espacial) e com um resistor  $R_s$  (representando as perdas por colisão na região de bainha), este normalmente desconsiderado. Além disso, se o alvo (ou lâminas) é isolante, então suas capacitâncias  $C_t$  ( $C_1$ ) devem ser consideradas, assim como as

capacitâncias para as paredes do reator  $C_p$ . Em uma análise simplificada basta apenas considerar-se  $r_g$ ,  $D$  e  $C_s$ . O comportamento de diodo na região de bainha pode ser representado por uma relação corrente-tensão (I-V) como da figura 2.24. É importante lembrar que este comportamento de diodo é representativo apenas para frequências suficientemente elevadas de tal forma que os íons não possam seguir as rápidas variações do campo elétrico. Como isso ocorre na faixa de centenas de kHz a alguns MHz, costuma-se identificá-las como rádio-frequências (RF). A frequência mais utilizada para esse fim é de 13,56MHz, que está alocada internacionalmente para aplicações industriais.

Já foi citado que nestas frequências o capacitor externo da figura 2.22a acumulará uma tensão CC (figura 2.22b). Essa tensão CC será adicionada à tensão RF reduzindo a tensão total (CC+RF) do eletrodo ligado ao capacitor durante o semiciclo positivo (elétrons fluindo para o eletrodo). Considerando-se que, neste caso, os íons provenientes do plasma serão submetidos a um campo elétrico mais intenso durante o semi-ciclo negativo e os elétrons serão submetidos a um campo elétrico mais fraco durante o semi-ciclo positivo, o fluxo total de íons para o eletrodo aumentará, enquanto o de elétrons diminuirá.

A carga do capacitor aumentará até que o fluxo total de corrente durante um ciclo completo de RF torne-se nulo. Isso pode ser ilustrado no diagrama I-V da figura 2.24 como um deslocamento (no ponto de operação do diodo) para tensões negativas de tal forma que a carga total transferida, numericamente igual à área sob a curva  $i(t)$ , seja zero. Essa tensão, chamada de tensão de autopolarização ("self-bias voltage"), depende enormemente das condições da descarga.

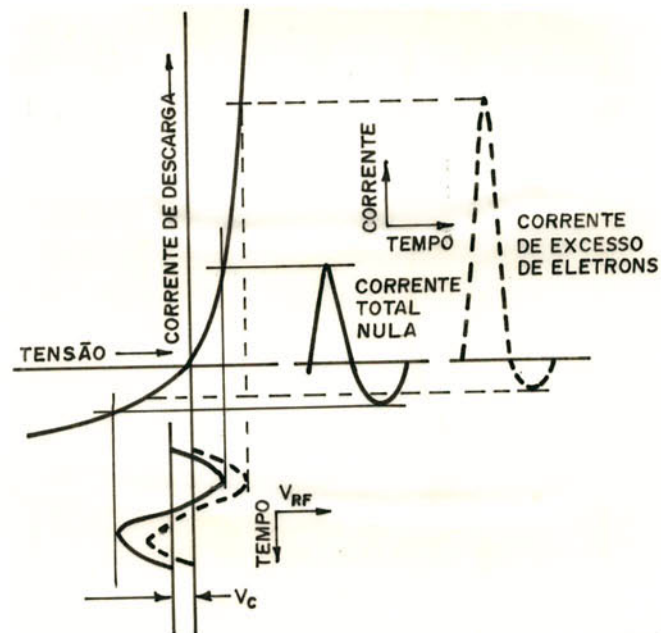


Figura 2.24 Desenvolvimento de uma tensão CC de autopolarização em uma descarga RF. Inicialmente, elétrons em excesso deixam uma carga negativa no capacitor, correspondendo a uma tensão  $V_c$  negativa no eletrodo. A tensão no eletrodo vai tornando-se negativa de tal forma que a corrente de elétrons diminua e a corrente de íons aumente até chegar-se a um equilíbrio (fluxo total nulo) [2.70].

Um material isolante comportar-se-á exatamente como o modelo discutido acima, possibilitando sua corrosão ou pulverização. Muitas vezes essa característica pode-se tornar um problema formidável, como constatado em alguns experimentos [2.72,2.73,2.74], onde a d.d.p. que surge entre metal e substrato em uma estrutura MOS sobre a lâmina pode causar a ruptura do óxido dielétrico.

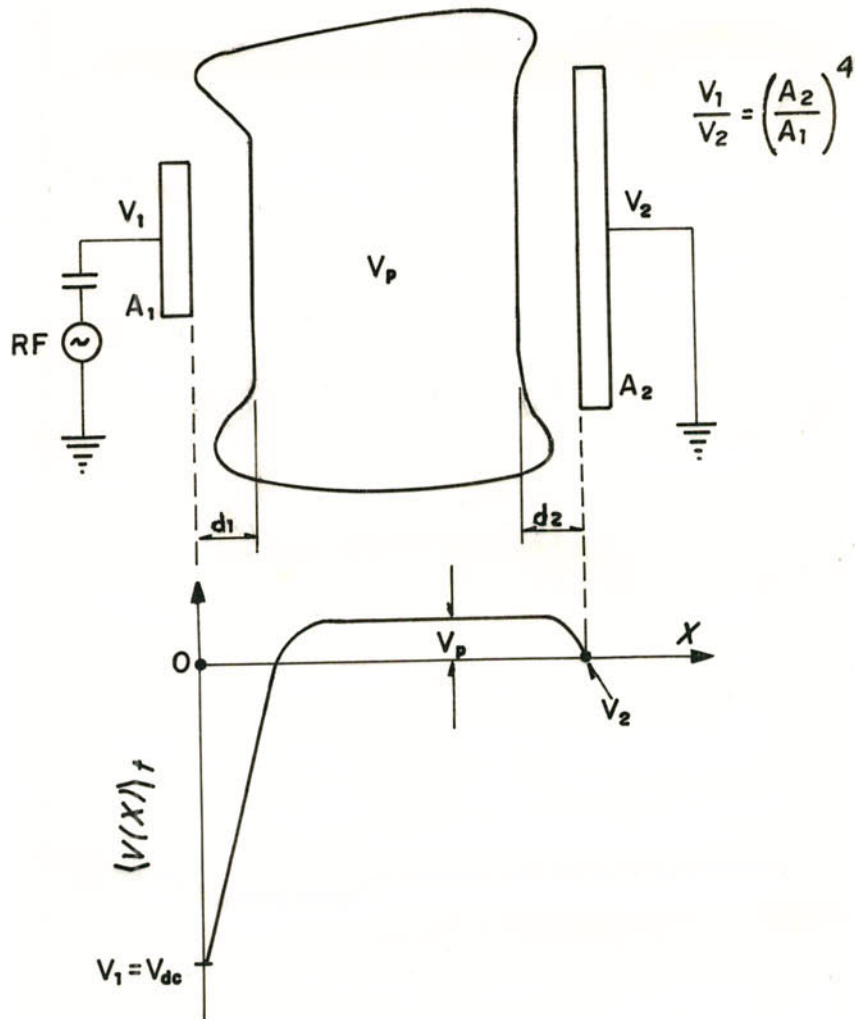


Figura 2.25 Distribuição de tensões em uma descarga RF com capacitor de bloqueio e eletrodos assimétricos. A tensão de autopolarização CC desenvolve-se nas regiões de bainha segundo a relação inversa das áreas dos eletrodos elevada à quarta potência, isto é,  $V_1/V_2 = (A_2/A_1)^4$ . Assim, tensões CC elevadas desenvolvem-se em eletrodos menores [2.50].

A distribuição de tensões em uma descarga RF é altamente dependente de fatores geométricos, como pode ser constatado se for modelado o processo de transporte de íons através da região de bainha da forma proposta por Koenig-Maissel [2.71]. Baseando-se na figura 2.25 e considerando-se as simplificações implícitas no modelo proposto, onde a bainha é suposta isenta de colisões, a densidade de corrente de íons é suposta uniforme e igual em ambos

os eletrodos, tem-se que:

$$j_i = \frac{k \cdot V^{3/2}}{m_i \cdot T^{1/2} \cdot d^2} \quad (2.38)$$

onde  $V$  é a queda de tensão através da bainha,  $d$  é a espessura da bainha,  $m_i$  é a massa do íon e  $k$  uma constante. Como assume-se que  $j_{i1} = j_{i2}$ , tem-se:

$$\frac{V_1^{3/2}}{d_1^2} = \frac{V_2^{3/2}}{d_2^2} \quad (2.39)$$

Modelando-se a região de bainha como um capacitor em paralelo com um diodo em aberto, com capacitância proporcional à área do eletrodo em questão e inversamente proporcional a  $d$ , tem-se:

$$C_s = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (2.40)$$

E considerando-se que a tensão RF será capacitivamente dividida entre as duas regiões de bainha:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} \quad (2.41)$$

que fornece, combinando-se a expressão 2.40 e a expressão 2.41:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{A_2 d_1}{A_1 d_2} \quad (2.42)$$

Substituindo-se a expressão 2.39 na expressão 2.42:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left[ \frac{A_2}{A_1} \right]^4 \quad (2.43)$$

Assim, a bainha próxima do menor eletrodo sofrerá a maior d.d.p. e a razão entre as quedas de tensão é fortemente dependente da razão de áreas entre eletrodos (na prática verifica-se que o fator 4 é exagerado, sendo em média menor que 2 e variando entre 1,0 e aproximadamente 4 [2.75,2.76]). É importante notar que estabelece-se um princípio geral em que para se aumentar a d.d.p. entre eletrodo e plasma deve-se reduzir a área desse eletrodo.

Em realidade, este modelo foi desenvolvido para sistemas de

deposição por RF operando em pressões de décimos de pascal, sendo que sua generalização para maiores pressões deve levar em conta os efeitos de colisão na região de bainha. Além disso a razão de áreas deve ser sempre considerada como entre as áreas efetivas dos eletrodos, isto é, as porções dos eletrodos vistas pelo plasma. Finalmente, a hipótese de que as densidades de corrente em ambos os eletrodos é igual é questionável [2.77]. Um tratamento mais rigoroso, considerando as variações temporais e assumindo-se o modelo de Langmuir concluiu que essa relação é melhor aproximada por [2.6]:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left[ \frac{A_2}{A_1} \right]^3 \quad (2.44)$$

Esta relação, como visto, aproxima-se mais dos dados experimentais.

Através dessa relação, conclui-se que quando se deseja um bombardeamento efetivo da lâmina, o que pode ocorrer em processos de corrosão por plasma, a lâmina deve ser colocada sobre o menor eletrodo. Muitas vezes, o maior eletrodo pode ser a própria parede da câmara de reação que representa uma grande área comparativamente à área do eletrodo. Nesse caso costuma-se aterrar as paredes da câmara e a d.d.p. plasma/paredes será pequena enquanto a d.d.p. plasma/eletrodo será elevada. Esse resultado é muito semelhante ao sistema CC, como mostrado na figura 2.26b. Há um grande bombardeamento por íons do menor eletrodo enquanto no maior o bombardeamento é pequeno. A perfeita similaridade entre os sistemas RF e CC evidencia-se também pelo fato que o eletrodo menor é chamado de catodo, em uma clara alusão ao similar CC (simplesmente pelo fato dele estar a um potencial CC mais negativo). A figura 2.26a mostra um caso onde a área do anodo é muito maior que a área de catodo de tal forma que  $V_p=0$ . Caso os eletrodos sejam de mesma área tem-se a distribuição de potenciais da figura 2.26c.



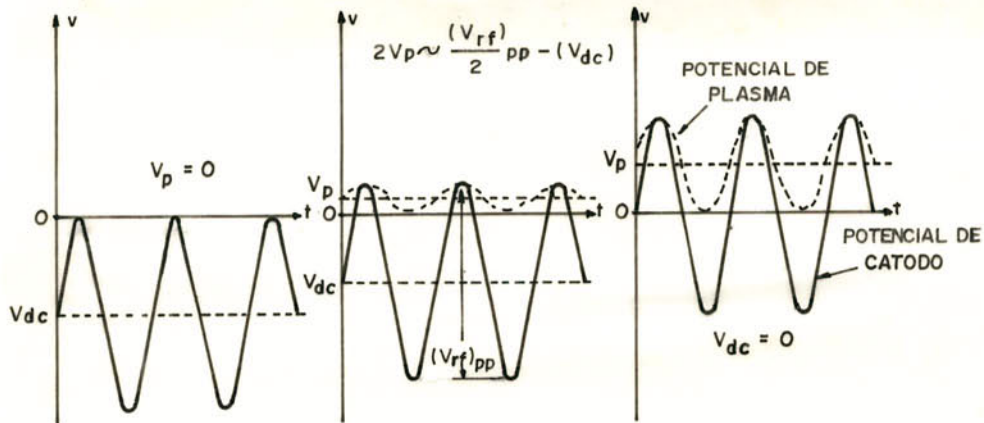


Figura 2.26 Potencial médio aproximado em função do tempo para uma descarga planar RF: a) Com área de anodo (paredes) muito maior que a área de catodo (eletrodo); b) Com área de anodo relativamente maior que a área de catodo; c) Com área de anodo igual à área de catodo [2.75].

Além de permitir o bombardeamento de superfícies isolantes, a descarga RF é mais eficiente em termos de ionização que a sua equivalente CC. Isso pode ser observado experimentalmente. À baixas freqüências o comportamento é muito semelhante à descarga CC com limitações semelhantes, particularmente com relação à mínima pressão de operação (em torno de 5Pa [2.78]). Mas, aumentando-se a freqüência de operação a mínima pressão reduz-se, atingindo valores em torno de 0,1Pa em 13,56MHz [2.79]. Nestas circunstâncias, parece haver algum mecanismo adicional ocorrendo ou, então, uma fonte adicional de ionização por elétrons. Outra manifestação do mesmo efeito é que, a uma dada pressão, a impedância da descarga diminui com o aumento da freqüência, tal que a uma dada tensão obtém-se uma maior corrente através da descarga.

Essas observações, no entanto, carecem de explicações conclusivas [2.76]. Uma provável fonte de ionização adicional seriam os elétrons secundários emitidos pelas paredes do reator

através de um fenômeno de ressonância, onde o campo elétrico invertendo-se no instante exato leva a um maior efeito de ionização [2.79]. Outra suposição é de que o campo de RF modula tanto a tensão de bainha como sua espessura. Assim, pode ocorrer que um elétron aproximando-se da região de bainha adquira energia dessa oscilação de bainha e é arremessado de volta ao interior do plasma com energia adicional [2.79]. Além disso, sabe-se que no caso de descargas CC os elétrons tendem a ficar confinados no interior do plasma devido às quedas de potencial nas bainhas. No caso de descargas RF presume-se que este efeito seja maior, já que durante a maior parte do ciclo de RF a barreira para escapar do plasma é muito maior que no caso CC [2.79].

Um aumento maior na eficiência de ionização pode ser obtido aumentando-se ainda mais a frequência [2.80]. Por esse motivo, em alguns casos, opera-se na faixa de microondas (mais especificamente 2,45GHz). Com isso pode-se obter graus de ionização muito elevados sem contudo criar-se uma d.d.p. entre plasma e eletrodo exageradamente elevada. Neste caso o mecanismo aceito como responsável pelo maior grau de ionização é aquele em que um elétron realiza uma colisão elástica em um tempo adequado com respeito à fase do campo elétrico, de tal forma que sua velocidade e energia aumentam [2.79]. Idealmente, um elétron deveria fazer uma colisão elástica com um átomo e mudar o sentido de seu movimento no instante em que o campo também inverte o seu sentido. Dessa forma um elétron pode obter energia de ionização a partir de campos elétricos relativamente fracos [2.79].

Outra forma bastante utilizada de se aumentar a eficiência de ionização é evitando-se que elétrons secundários emitidos pelo catodo e que ainda não tenham se recombinado na descarga venham a ser coletados pelo anodo e perdidos pela descarga. Isso pode ser feito garantindo-se que suas trajetórias tenham seu comprimento

aumentado ou então que elas sejam alteradas de tal forma que os elétrons tendam a retornar ao catodo. Assim, o tempo que os elétrons permanecem no volume do plasma e conseqüentemente a probabilidade de ionização são aumentadas. O encurvamento das trajetórias pode ser obtido aplicando-se um campo magnético acima e paralelamente à superfície do catodo. O movimento dos elétrons secundários resultante da existência de um campo elétrico  $\vec{E}$  (direção  $\vec{y}$ ) e um campo magnético  $\vec{B}$  (direção  $\vec{z}$ ) perpendiculares entre si é apresentado na figura 2.27.

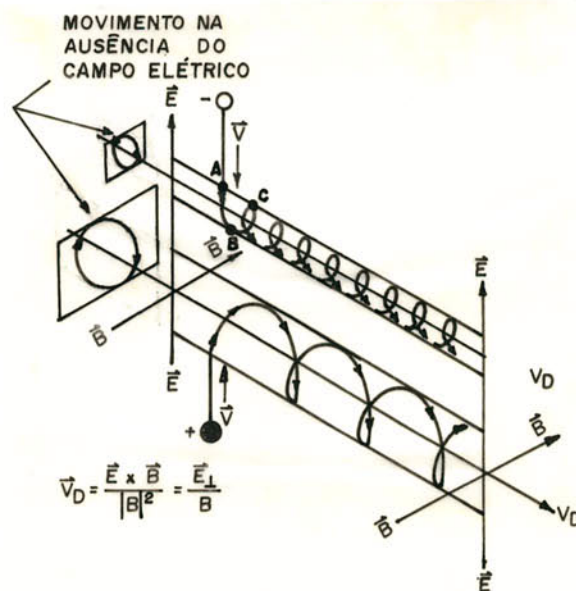


Figura 2.27 Movimento de partículas carregadas quando submetidas a um campo elétrico  $\vec{E}$  perpendicular a um campo magnético  $\vec{B}$ . As partículas adentram a região de campo eletromagnético com velocidade  $\vec{v}$  perpendicular aos mesmos [2.70].

Pode-se descrever o movimento de um elétron neste caso supondo-se que ele, ao ser ejetado do catodo, possui velocidade nula. Logo a força magnética que atuará sobre ele é nula ( $F_m = e\vec{v} \times \vec{B} = 0$ ). Baseando-se na figura 2.27, nota-se que ele será acelerado na direção  $\vec{y}$  pelo campo elétrico ( $F_e = e\vec{E}$ ), ganhando velocidade nessa direção e passando a sofrer a ação do campo magnético ( $F_m = e\vec{v} \times \vec{B}$ ) na direção  $\vec{x}$  (se ele estiver presente), conferindo-lhe uma

componente de velocidade paralela à superfície do catodo ( $d\bar{x}/dt = Be \bar{y}/m$ ) (ponto A).

Essa velocidade na direção  $\bar{x}$  produz então uma força magnética na direção  $\bar{y}$  (negativa) que se opõe à força elétrica reduzindo a força total na direção  $\bar{y}$  até que ela torne-se zero (ponto B). Nesse ponto a velocidade é máxima na direção  $\bar{x}$  e o movimento é todo realizado na direção  $\bar{x}$ , paralela à superfície. Uma vez que a força magnética é sempre perpendicular ao vetor velocidade, ela não aumenta a magnitude da velocidade do elétron, apenas afetando sua direção.

A partir do ponto B, a força magnética é orientada na direção do eixo  $\bar{y}$  negativo e o elétron reverte o movimento que inicialmente era em direção ao anodo e dirige-se agora ao catodo. Dirigindo-se ao catodo ele é desacelerado até atingir o ponto C, onde a velocidade é nula. O processo repete-se, apenas levando-se em conta que o elétron movimentou-se na direção  $\bar{x}$ . Esse movimento pode ser representado matematicamente pela equação de uma cicloide no plano x-y [2.70].

Devido a esse tipo de movimento próximo ao catodo (englobando a região de bainha), a eficiência de ionização é aumentada e a impedância da descarga é reduzida em relação ao tipo CC. Isso implica em uma menor d.d.p. na região de bainha para uma dada potência, implicando em ions menos energéticos bombardeando o catodo.

Esse campo magnético pode tanto ser gerado por um magneto permanente (mais comum) como por um eletromagneto. É importante notar que o campo magnético adequado é aquele em que a trajetória dos ions é pouco afetada por ele, enquanto a trajetória dos elétrons é influenciada o suficiente para produzir o efeito magnetron descrito.

Uma terceira forma de aumentar-se o grau de ionização do plasma, que no fundo é uma combinação das duas primeiras, é aquela em que se cria o plasma em baixas pressões (133μPa a 13,3μPa) com o auxílio de uma fonte de microondas ("microwave etching") e de um campo magnético, dando origem à configuração conhecida como ECR [2.81,2.82]. Quando a frequência orbital dos elétrons livres do plasma que estão sujeitos ao campo magnético iguala-se à frequência do sinal de microondas ocorre um fenômeno de ressonância ciclotrônica dos elétrons ("Electron Cyclotron Resonance"-ECR) e eles ganham energia [2.81,2.83]. A frequência ciclotrônica dos elétrons é dada por [2.83]:

$$f_e = \frac{1}{2\pi} \frac{e \cdot B}{m_e \cdot c} \quad (2.45)$$

onde  $f_e$  é a frequência ciclotrônica dos elétrons,  $e$  é a carga do elétron,  $m_e$  a massa do elétron,  $c$  é a velocidade da luz e  $B$  é a intensidade do campo magnético em Gauss. Como a frequência padrão de operação em microondas é 2,45GHz, a expressão 2.45 mostra que para ocorrer ressonância a intensidade do campo magnético deve ser de 875G.

- [1.17] *ibid.*, p.521.
- [1.18] GANDHI, S.K., *op.cit.*, p.497.
- [1.19] FONASH, S.J. Advances in Dry Etching Processes: A Review. *Solid State Technology*, 28(1):150-9, jan., 1985.
- [1.20] BURGGRAAF, P.S., ed. Wet Etching Today. *Semiconductor International*, 6(3):48-53, feb., 1983.
- [1.21] EPHRATH, L.M. & DIMARIA, D.J. Review of RIE Induced Radiation Damage in Silicon Dioxide. *Solid State Technology*, 24(4):182-8, april, 1981.
- [1.22] LU, N.C. et al. A Substrate-Plate Trench Capacitor (SPT) Memory Cell for Dynamic RAM's. *IEEE Journal of Solid State Circuits*, SC21(10):627-34, oct., 1986.
- [1.23] DONNELLY, V.M. et al. Plasma Etching of III-V Compound Semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology*, A1(2):626-8, april/june, 1983.
- [1.24] IBBOTSON, D.E. & FLAMM, D.L. Plasma Etching of III-V Devices: Part I. *Solid State Technology*, 31(10):77-9, oct., 1988.
- [1.25] IBBOTSON, D.E. & FLAMM, D.L. Plasma Etching of III-V Devices: Part II. *Solid State Technology*, 31(11):105-8, nov., 1988.
- [2.1] COBURN, J.W. Plasma Assisted Etching in VLSI: Equipment-Related Considerations. *Anais da Quarta Oficina Brasileira de Microeletrônica*, p.41-82, Campinas, julho, 1983.
- [2.2] MOGAB, C.J. "Dry Etching". In: SZE, S.M., ed. *VLSI Technology*. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.304-12.
- [2.3] CLARK, H.A. Plasma Processing at Moderate Vacuum. *Solid State Technology*, 19(6):51-4, june, 1976.
- [2.4] ALLEN, K.D. et al. The Plasma Etching of Polysilicon with CF<sub>3</sub>Cl/Argon Discharges: Part I. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(11):2315-25, nov., 1986.
- [2.5] WOLF, S. & TAUBER, R.N. *Silicon Processing for the VLSI Era*. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.522-29.
- [2.6] BISSCHOPS, T.J.; HOOG, F.J. On the Plasmaphysics of Plasma-Etching. *Pure & Applied Chemistry*, 57(9):1311-20, sept., 1985.
- [2.7] COBURN, J.W. Pattern Transfer. *Solid State Technology*, 29(4):17-22, april, 1986.
- [2.8] TOLLIVER, D.L. "The History of Plasma Processing". In: EINSBRUCH, N.G., ed. col. *VLSI Electronics: Microstructure Science*. Orlando, Academic Press, 1984. v.8, p.15.

- [2.9] MURRAY, C., ed. Wet Etching Update. **Semiconductor International**, 9(6):80-5, may, 1986.
- [2.10] MOGAB, C.J. & HARSHBARGER, W.R. Plasma Processes Set to Etch Finer Lines with Less Undercutting. **Electronics**, 51(18):117-21, 31 aug., 1978.
- [2.11] TECHNIQUE FOR TAPERING CONTACT WINDOWS. **IBM Technical Disclosure Bulletin**, 28(11):4921-22, april, 1986.
- [2.12] CHANG, J.S. Selective Reactive Ion Etching of Silicon Dioxide. **Solid State Technology**, 27(4):214-19, april, 1984.
- [2.13] CASTELLANO, R.N. Profile Control in Plasma Etching of SiO<sub>2</sub>. **Solid State Technology**, 27(5):203-6, may, 1984.
- [2.14] HULSBOS, D.N. & COLCLASER, R.A. Effect of Photoresist/Plasma Interactions on Poly Etch Profiles. **UGIM University Government Industry Symposium**, IEEE-CH2401(8):161-3, 1987.
- [2.15] NAGY, A.G. Sidewall Tapering in Reactive Ion Etching. **Journal of The Electrochemical Society**, 132(3):689-93, march, 1985.
- [2.16] SAIA, R.J. & GOROWITZ, B. Dry Etching of Tapered Contact Holes Using Multilayer Resist. **Journal of The Electrochemical Society**, 132(8):1954-7, aug., 1985.
- [2.17] APPLIED MATERIALS. AME8100 Etch Systems Technical Specifications. U.S.A., 1982. 15 p.
- [2.18] DRYTEK. The DRIE Plasma Etching Systems Technical Specifications. U.S.A., 1985. 15 p.
- [2.19] LEAHY, M.F. Superfine IC Geometries. **IEEE Spectrum**, 22(2):36-43, feb., 1985.
- [2.20] REYNOLDS, J.L. et al. Simulation of Dry Etched Line Edge Profiles. **Journal of Vacuum Science and Technology**, 16(6):1772-5, nov./dec., 1979.
- [2.21] OLDHAM, W.G. et al. A General Simulator for VLSI Lithography and Etching Process-Part II-Application to Deposition and Etching. **Transactions on Electron Devices**, ED-27(8):1455-9, aug., 1980.
- [2.22] FICHTNER, H. "Process Simulation". In: SZE, S.M., ed. **VLSI Technology**. 2. ed. , Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.428-31.
- [2.23] BERSIN, R.L. Chemically Selective, Anisotropic Plasma Etching. **Solid State Technology**, 21(4):117-21, april, 1978.
- [2.24] LEE, W.Y. & ELDRIDGE, J.M. Reactive Ion Etching Induced Corrosion of Al and Al-Cu Films. **Journal of Applied Physics**, 52(4):2994-9, april, 1981.

- [2.25] FIOR, G.O. et al. High-Selectivity, Silicon Dioxide Dry Etching Process. *Solid State Technology*, 31(4):109-12, april, 1988.
- [2.26] HESS, D.W. & BRUCE, R.H. "Plasma Assisted Etching of Aluminum and Aluminum Alloys". In: WANG, F.F.Y., series ed. *Materials Processing Theory and Practices*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984. v.4, p.15-28.
- [2.27] ENOMOTO, T. Loading Effect and Temperature Dependence of Etch Rate of Silicon Materials in CF<sub>4</sub> Plasma. *Solid State Technology*, 23(4):117-21, april, 1980.
- [2.28] FLAMM, D.L. et al. Basic Chemistry and Mechanisms of Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B1(1):23-30, jan./march, 1983.
- [2.29] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.577-8.
- [2.30] VERDONCK, P. et al. Removal and Patterning of Polymers in an Afterglow Plasma System. *Anais do III Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica*, São Paulo, julho, 1988. v.2, p.176-87.
- [2.31] EPHRATH, L.M. Etching Needs for VLSI. *Solid State Technology*, 25(7):87-92, july, 1982.
- [2.32] ITAKURA, H. et al. Contamination in AlSi Dry Etching. *Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 83(10):331-40, 1985.
- [2.33] DEHRLEIN, G.S. et al. Mechanisms of Silicon Surface Roughening by Reactive Ion Etching. *Surf. and Inst. Anal.*, 8(6):243-6, 1986.
- [2.34] REINBERG, A.R. Perspectives in Dry Etching. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 87(6):1-12, 1987.
- [2.35] MOGAB, C.J. "Dry Etching". In: SZE, S.M., ed. *VLSI Technology*. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.332-34.
- [2.36] WOLF, S. and TAUBER, R.N. , op. cit., p.366.
- [2.37] COMMONWEALTH SCIENTIFIC CORPORATION. Ion Beam Etch Rates. U.S.A., Boletim n.137-78. 4 p.
- [2.38] COBURN, J.W. & KAY, E. Some Chemical Aspects of the Fluorocarbon Plasma Etching of Silicon and its Compounds. *Solid State Technology*, 22(4):117-24, april, 1979.
- [2.39] MATHAD, G.S. Polymer Contamination Studies of a RIE Reactor. *Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 82(6):414-20, 1982.



- [2.40] IKAWA, E. et al. Annealing and Oxidation Effects After CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Dry Etching for Damage Recovery. *Surface Science*, 172:763-72, 1986.
- [2.41] DEHRLEIN, G.S. Reactive Ion Etching Related Si Surface Residues and Subsurface Damage: Their Relationship to Fundamental Etching Mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A5(4):1585-94, july/aug., 1987.
- [2.42] MOGAB, C.J. "Dry Etching". In: SZE, S.M., ed. *VLSI Technology*. 2. ed. , Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.335-36.
- [2.43] CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons, New York, 1980, p.77.
- [2.44] SAWIN, H.H. A Review of Plasma Processing Fundamentals. *Solid State Technology*, 28(4):211-6, april, 1985.
- [2.45] COBURN, J.W. *Plasma Processing*. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Vácuo, julho, 1987. Notas do Curso, 130 p.
- [2.46] CHAPMAN, B. , op. cit., p.2-10.
- [2.47] WOLF, S. & TAUBER R.N., op. cit., p.336.
- [2.48] CHAPMAN, B., op. cit., p.21-48.
- [2.49] *ibid.*, p.79.
- [2.50] HINSON, D.C. Plasmas for Semiconductor Fabrication: Part I. *Microelectronic Manufacturing and Testing*, 9(10):13-6, sept., 1986.
- [2.51] CHAPMAN, B., op. cit., p.51-7.
- [2.52] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.338.
- [2.53] *ibid.*, p.344.
- [2.54] CHAPMAN, B., op. cit., p.95-6.
- [2.55] WOLF, S. & TAUBER, op.cit., p.339-40.
- [2.56] *ibid.*, p.542.
- [2.57] HILL, M.L. & HINSON, D.C. Advantages of Magnetron Etching. *Solid State Technology*, 28(4):243-6, april, 1985.
- [2.58] COBURN, J.W. & WINTERS, H.F. Plasma Etching: A Discussion of Mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(2):391-403, march/april, 1979.
- [2.59] CHAPMAN, op.cit., p.43.
- [2.60] CHAPMAN, B.N. & MINKIEWICZ, V.J. Flow Rate Effects in Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(2):329-32, march/april, 1978.

- [2.61] PELLETIER, J. A Model for the Halogen-based Plasma Etching of Silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 20:858-69, 1987.
- [2.62] FLAMM, D.L. et al.- "Basic Principles of Plasma Etching for Silicon Devices". In: EINSBRUCH, N.G., ed. col. **VLSI Electronics: Microstructure Science**. Orlando, Academic Press, 1984. v.8, p.223-226.
- [2.63] TACHI, S. & OKUDAIRA, S. Chemical Sputtering of Silicon by F+, Cl+, and Br+ Ions: Reactive Spot Model for Reactive Ion Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B4(2):459-67, march/april, 1986.
- [2.64] GRAVES, D.B. Modelling of Plasma Processing. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 87(6):267-88, 1987.
- [2.65] FONASH, S.J. Advances in Dry Etching Processes—A Review. *Solid State Technology*, 28(1):150-8, jan., 1985.
- [2.66] CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons, New York, 1980, p.142.
- [2.67] WOLF, S. and TAUBER, R., op. cit., p.349.
- [2.68] CHAPMAN, op.cit., p.73.
- [2.69] FLAMM, D.L. Frequency Effects in Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):729-38, may/june, 1986.
- [2.70] HINSON, D.C. Plasmas for Semiconductor Fabrication: Part II. *Microelectronic Manufacturing and Testing*, 9(11):43-5, oct., 1986.
- [2.71] KOENIG, H.R. & MAISSEL, L.I. Application of RF Discharges to Sputtering. *IBM Journal of Research and Development*, 14:168-71, march, 1970.
- [2.72] EPHRATH, L.M. & DIMARIA, D.J. Review of RIE Induced Damage in Silicon Dioxide. *Solid State Technology*, 24(4):182-8, april, 1981.
- [2.73] WATANABE, T. & YOSHIDA, Y. Dielectric Breakdown of Gate Insulator Due to Reactive Ion Etching. *Solid State Technology*, 27(4):263-6, april, 1984.
- [2.74] KIM, S.U. & PUTTLITZ, A.F. Plasma Process Induced Device Degradation. *IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, CHMT-8(4):550-5, dec., 1985.
- [2.75] COBURN, J.W. & KAY, E. Positive-Ion Bombardment of Substrates in RF Diode Glow Discharge Sputtering. *Journal of Applied Physics*, 43(12):4965-71, dec., 1972.
- [2.76] HORWITZ, C.M. Rf Sputtering—Voltage Division Between Two Electrodes. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A1(1):60-8, jan./march, 1983.

- [2.77] CHAPMAN, op.cit., p.158-9.
- [2.78] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op.cit, p.350.
- [2.79] CHAPMAN, B., op.cit, p.147-51.
- [2.80] SUGANO, T., ed. & KIM, H.-G., trad. **Applications of Plasma Processes to VLSI Technology**. New York, John Wiley & Sons, 1985. p.125.
- [2.81] SUZUKI, K. et al. Microwave Plasma Etching. **Japanese Journal of Applied Physics**, 16(11):1979-84, nov., 1977.
- [2.82] BURKE, R.R. & POMOT, C. Microwave Multipolar Plasma for Etching and Deposition. **Solid State Technology**, 31(2):67-71, feb., 1988.
- [2.83] VEECO INSTRUMENTS. 22 important questions about ECR plasma sources. U.S.A., 1987. 8p.
- [3.1] REINBERG, A.R. Perspectives in Dry Etching. **Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing**, The Electrochemical Society, 87(6):1-12, 1987.
- [3.2] BERSIN, R.L. & REICHELDERFER, R.F. The DryOx Process for Etching Silicon Dioxide. **Solid State Technology**, 20(4):78-80, april, 1977.
- [3.3] GANDHI, S.K. **VLSI Fabrication Principles**. New York, John Wiley & Sons, 1983. p.475-99.
- [3.4] WOLF, S. & TAUBER, R.N. **Silicon Processing for the VLSI Era**. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.515-38.
- [3.5] EPHRATH, L.M. Dry Etching Applications and Trends. **Proceedings of The First International Symposium on Ultra Large Scale Integration Science and Technology**, The Electrochemical Society, 87(11):247-62, 1987.
- [3.6] BREWER, P.D. et al. Laser Assisted Dry Etching. **Solid State Technology**, 28(4):273-86, april, 1985.
- [3.7] APPLIED MATERIALS. Precision Etch 8300: Specifications. U.S.A., 1985. 13 p.
- [3.8] LAM RESEARCH. Auto Etch 590 Oxide Plasma Etcher: Typical Process Specifications. U.S.A., 1985. 2 p.
- [3.9] TOLLIVER, D.L., op. cit., p.6-9.
- [3.10] LEYBOLD-HERAUS/INFICON, **Solid State Technology**, 29(4):137, april, 1986.
- [3.11] DRYTEK. Drytek Quad System Technical Information. U.S.A., [s.d.]. 2 p.
- [3.12] TOLLIVER, D.L., op.cit, p.2-3.