



# PSI-3552 Processos e Caracterização de Dispositivos em Nanoeletrônica

Curso de graduação - 2018

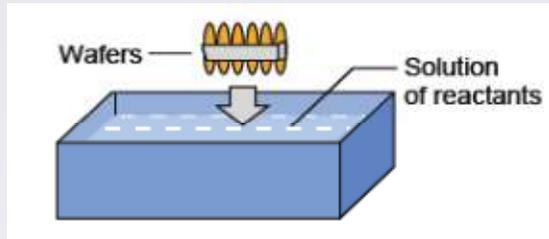
Laboratório de  
Microeletrônica  
Escola Politécnica  
Universidade de São Paulo

Aula – 09 **Corrosão (etching)**  
**Úmida e Seca**

Roberto K. Onmori sala C2-70 (tel. + 55 11 3091 5251)  
Fernando J. Fonseca sala C2-67 (tel. + 55 11 3091 0730)

# Tipos de corrosão

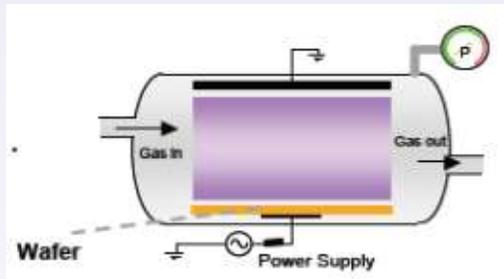
## - CORROSÃO ÚMIDA



Única até a década de 80.

Decapagem por processos químicos úmidos (reagentes líquidos)

## - CORROSÃO SECA



Início na década de 80.

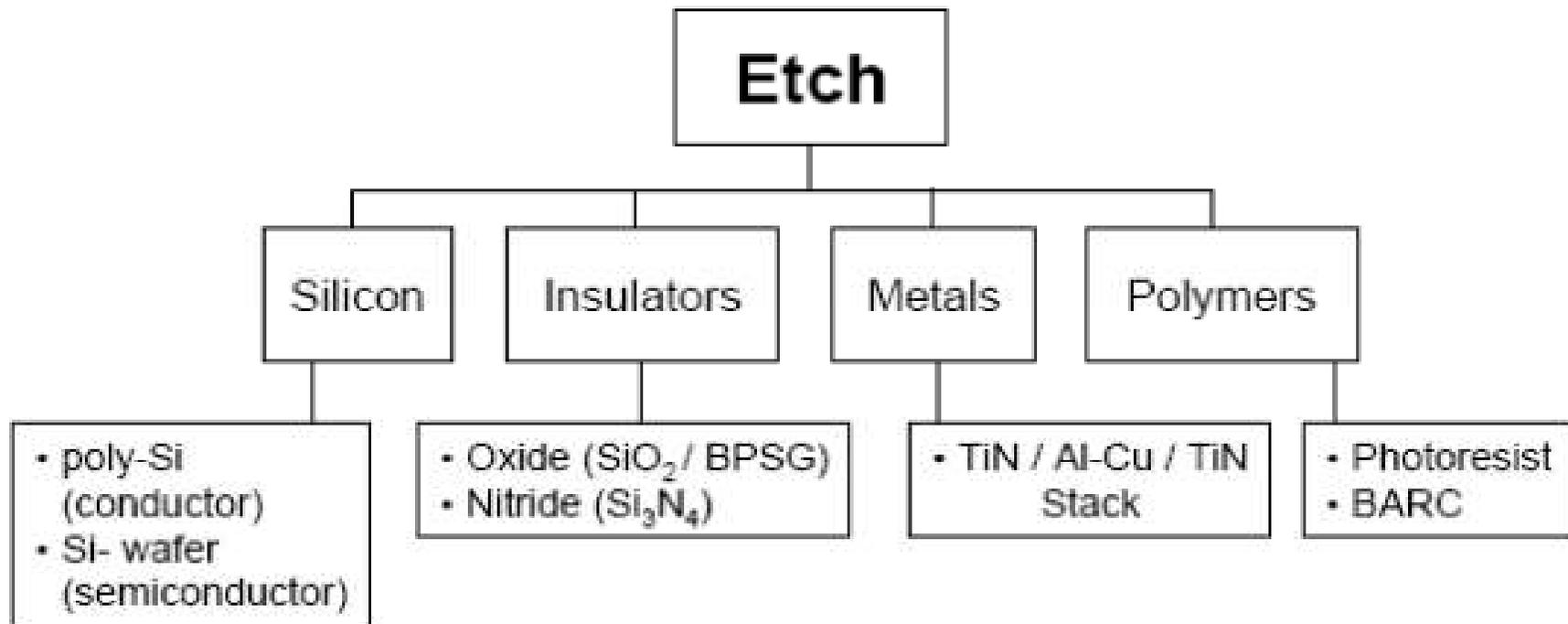
Principal método atualmente.

Processo de decapagem por fase gasosa (“dry etching”)

Normalmente utiliza-se a corrosão **ÚMIDA** ou **SECA** para a remoção PARCIAL de material.

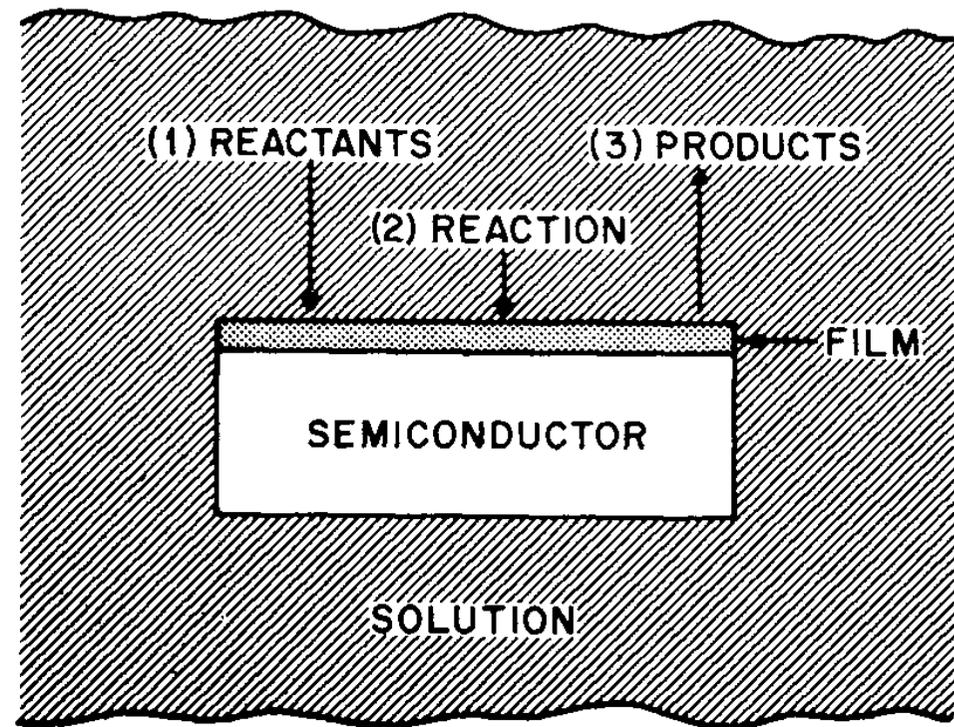
Quando utiliza-se os mesmos processos para remoção TOTAL do material a etapa é denominada “STRIPING”.

# Materiais



# Parâmetros da Corrosão

## Seletividade



Basic mechanisms in wet chemical etching.

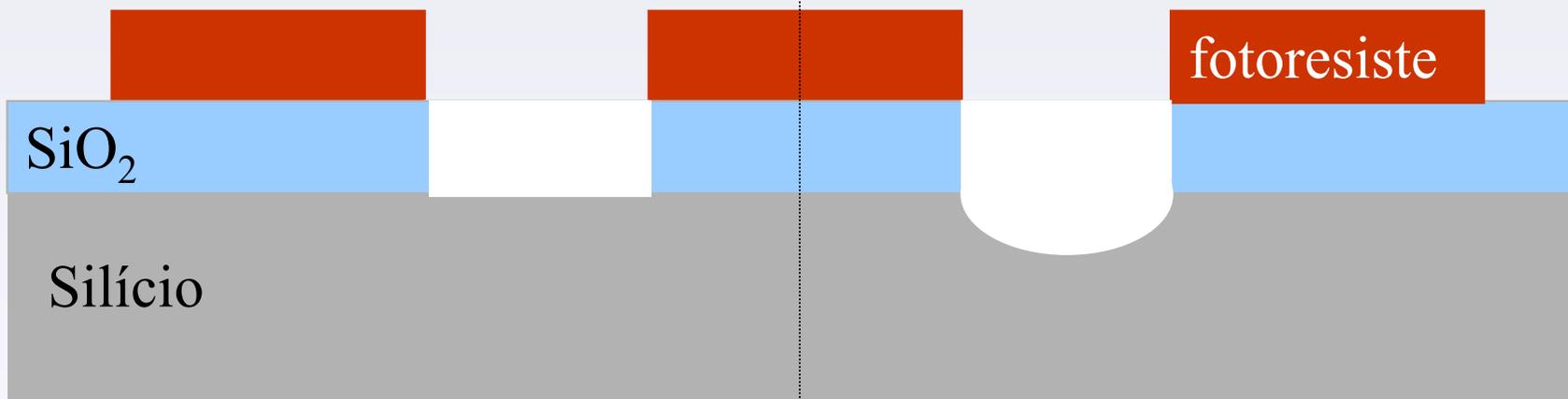
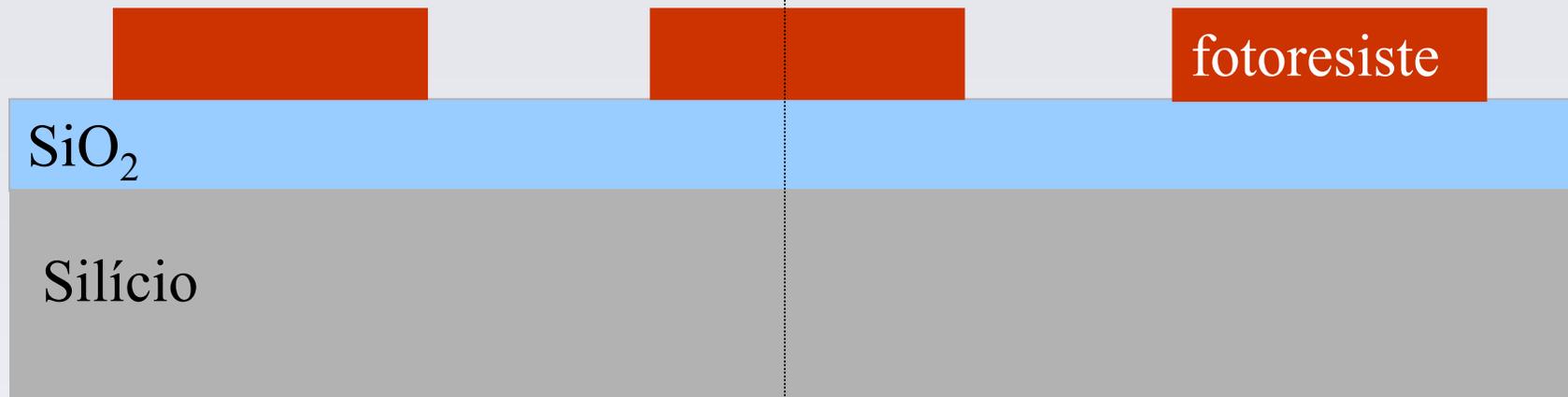
É a relação entre a taxa de corrosão do filme a ser removido e da camada seguinte (substrato ou outro filme).

$$S = \text{taxa de corrosão do filme} / \text{taxa de corrosão do substrato}$$

Portanto, o valor de S deve ser o maior possível!



# Seletividade



Seletividade  $\gg 1$   
entre o  $\text{SiO}_2$  e o silício  $\Rightarrow$  bom

Seletividade = 1  
entre o  $\text{SiO}_2$  e o silício  $\Rightarrow$  ruim



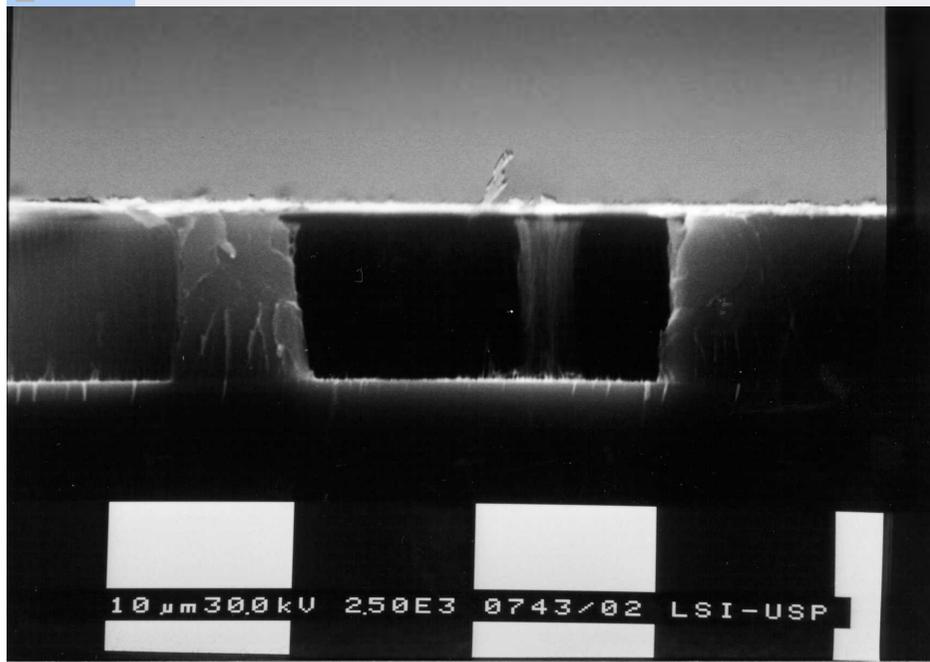
# Parâmetros da Corrosão

## Anisotropia

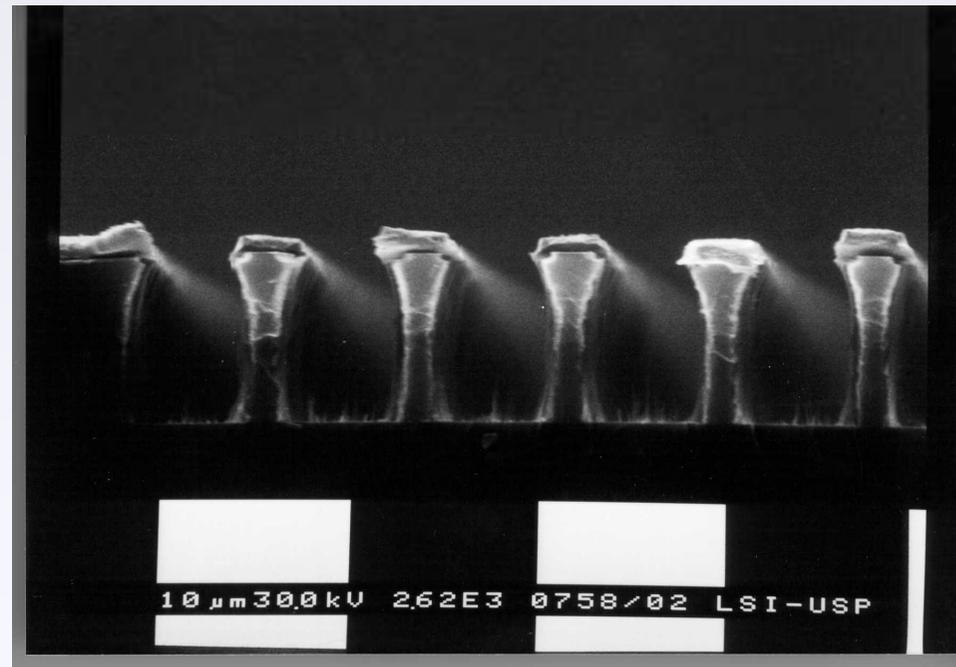
valores de certas propriedades físicas e químicas variam com a direção

É a relação entre as taxas de corrosão horizontal e vertical.

$A = 1$  - taxa de corrosão do filme horizontal/taxa de corrosão do filme vertical



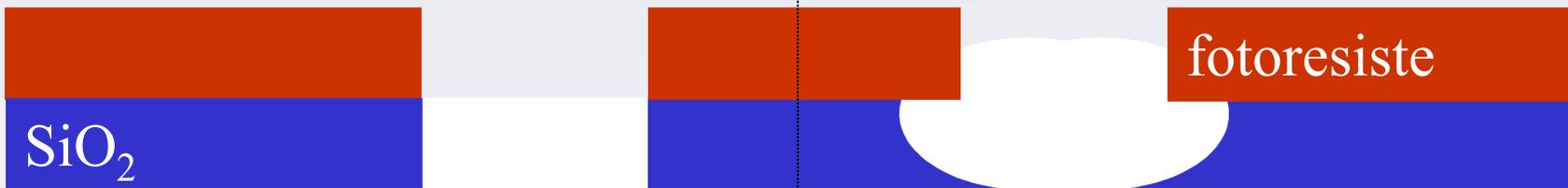
anisotrópica



isotrópica



# Anisotropia



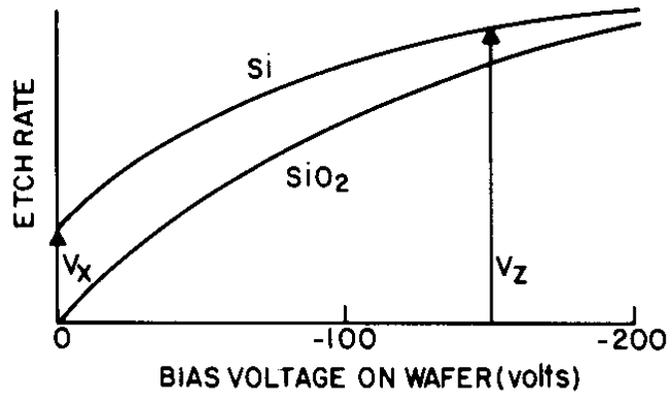
anisotrópico

isotrópico

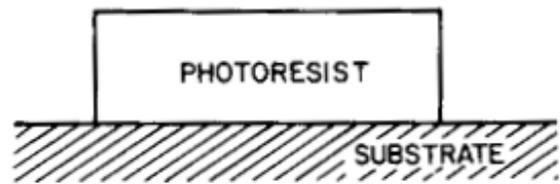
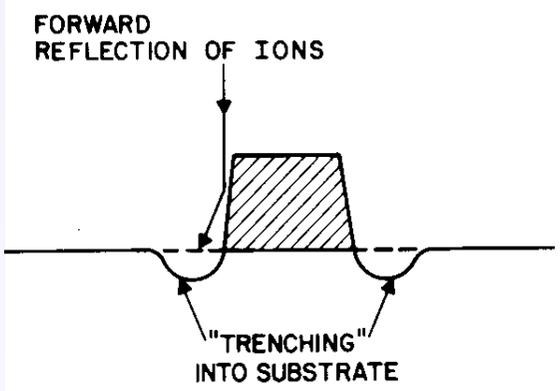
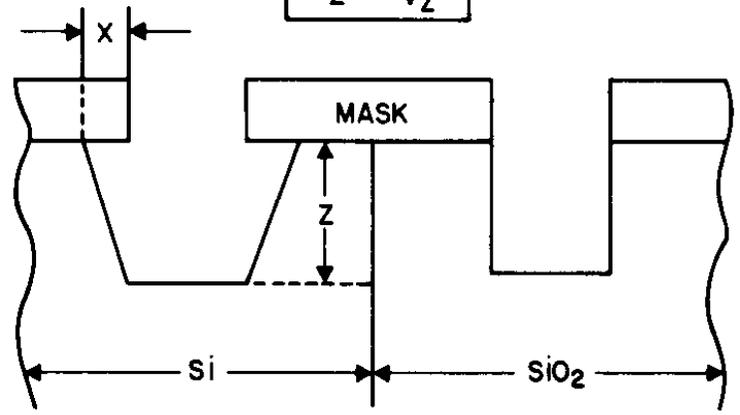
Anisotropia = 1  
no SiO<sub>2</sub> => bom

Anisotropia = 0  
no SiO<sub>2</sub> => ruim

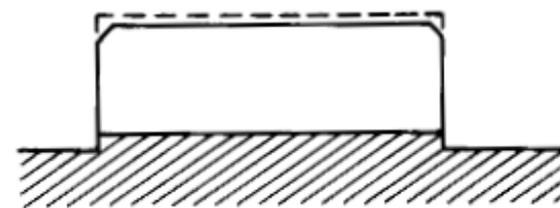




$$\frac{x}{z} = \frac{V_x}{V_z}$$



(a)



(b)



(c)



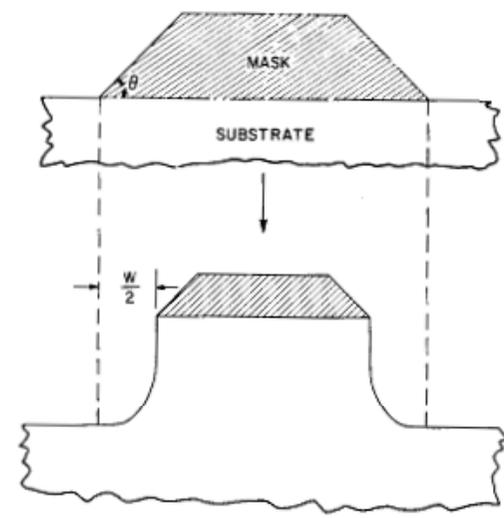
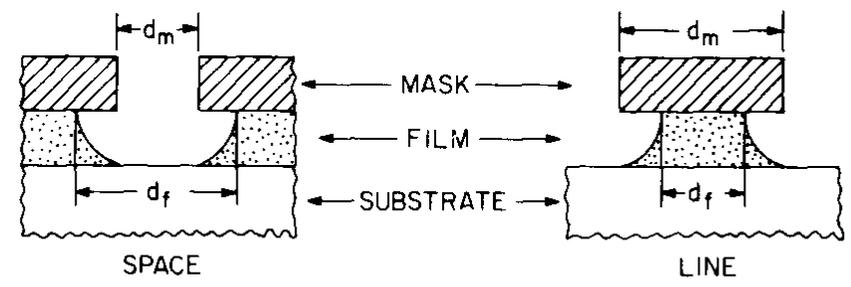
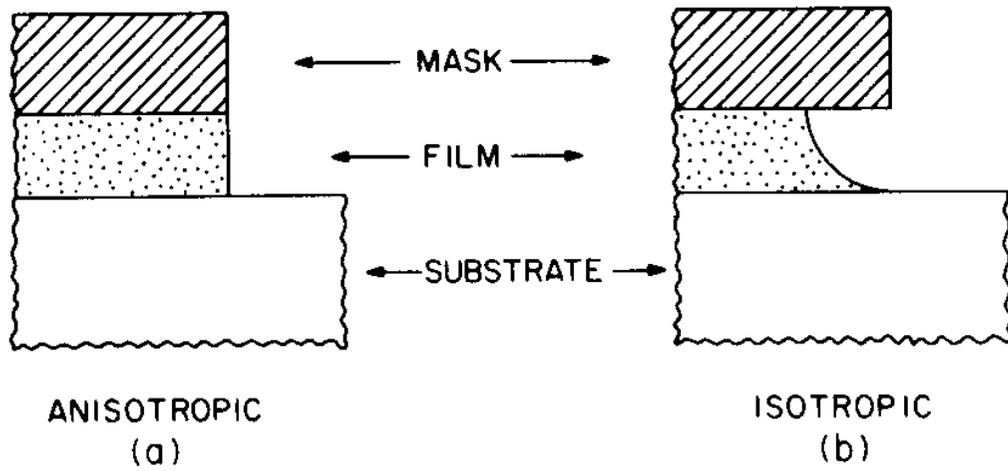
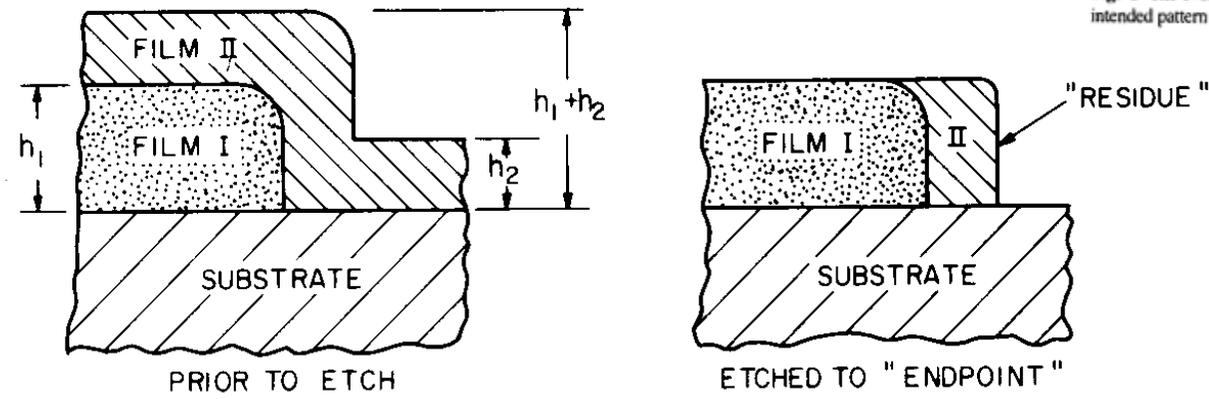
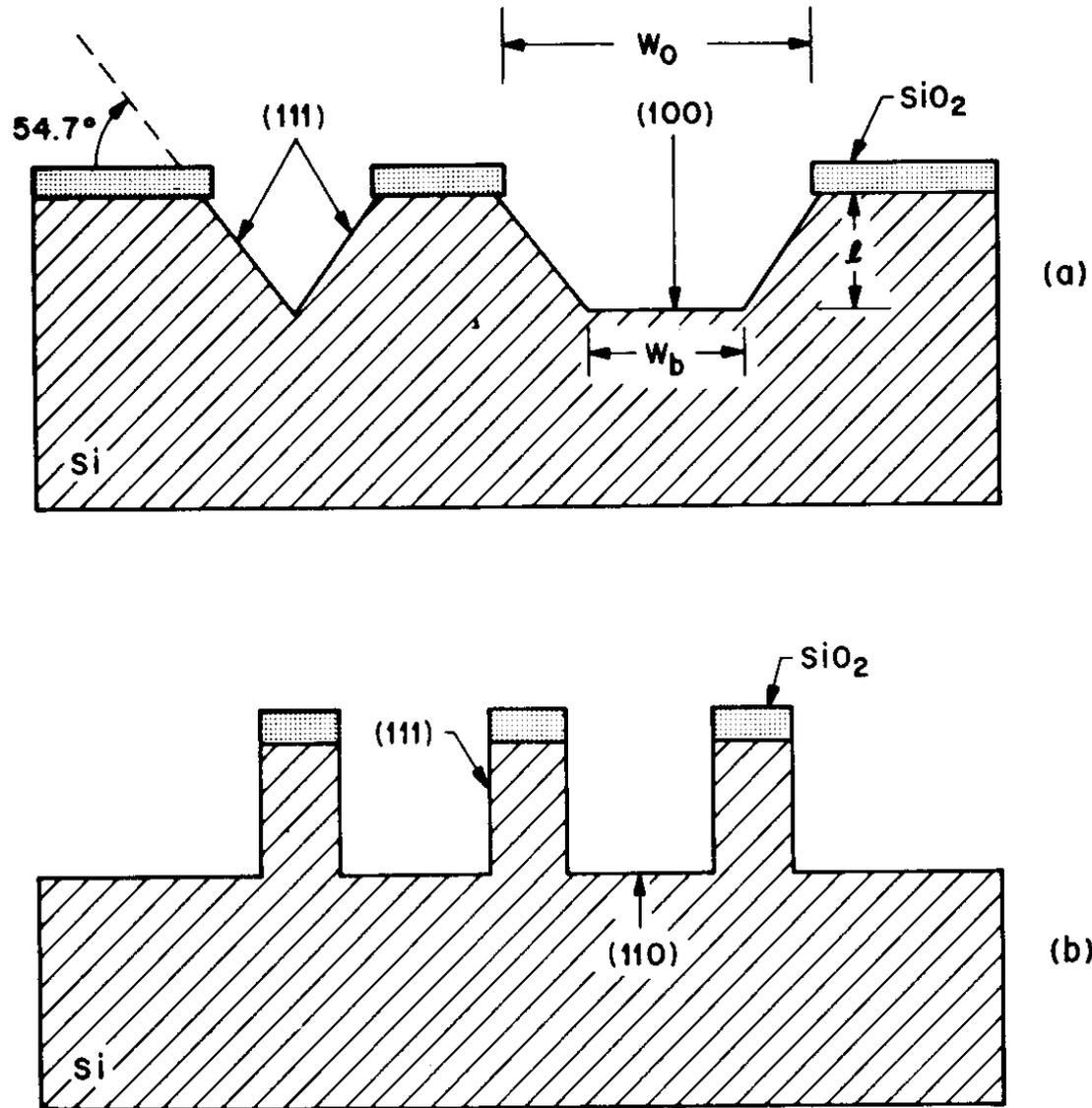


Fig. 5 The evolution of an etched feature when the mask has a finite etch rate. The difference between the intended pattern width and the actual linewidth is  $W$ .





**Fig. 24** Orientation-dependent etching. (a) Through window patterns on  $\langle 100 \rangle$ -oriented silicon. (b) Through window patterns on  $\langle 110 \rangle$ -oriented silicon.<sup>20</sup>



# Corrosão Úmida

**Vantagens:**- Ainda é uma técnica utilizada em processos de baixo custo e alternativa em processos menos críticos;

- Simplicidade;
- Confiabilidade;
- Pode ser muito seletivo;
- isotrópico e anisotrópico;
- utilizado como limpeza de lâminas

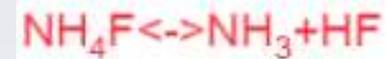
**Desvantagens:** - Falta de Anisotropia;

- Controle difícil durante a operação;
- Gera particulado (sólido);
- Depende da orientação cristalográfica.

# Algumas receitas de corrosões úmidas

## - ÓXIDO DE SILÍCIO (SiO<sub>2</sub>)

Ácido Fluorídrico (HF) com ou sem Fluoreto de Amônia.

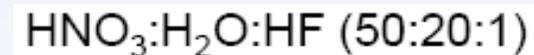


## - NITRETO DE SILÍCIO (Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)

Ácido Fluorídrico (HF) com ou sem Fluoreto de Amônia.  
Ácido Fosfórico aquecido a 195 °C.

## - SILÍCIO MONO E POLICRISTALINO

Ácido Fluorídrico com Ácido Nítrico.



Hidróxido de Potássio.



## - ALUMÍNIO

Ácido Fosfórico com Ácido Nítrico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH).



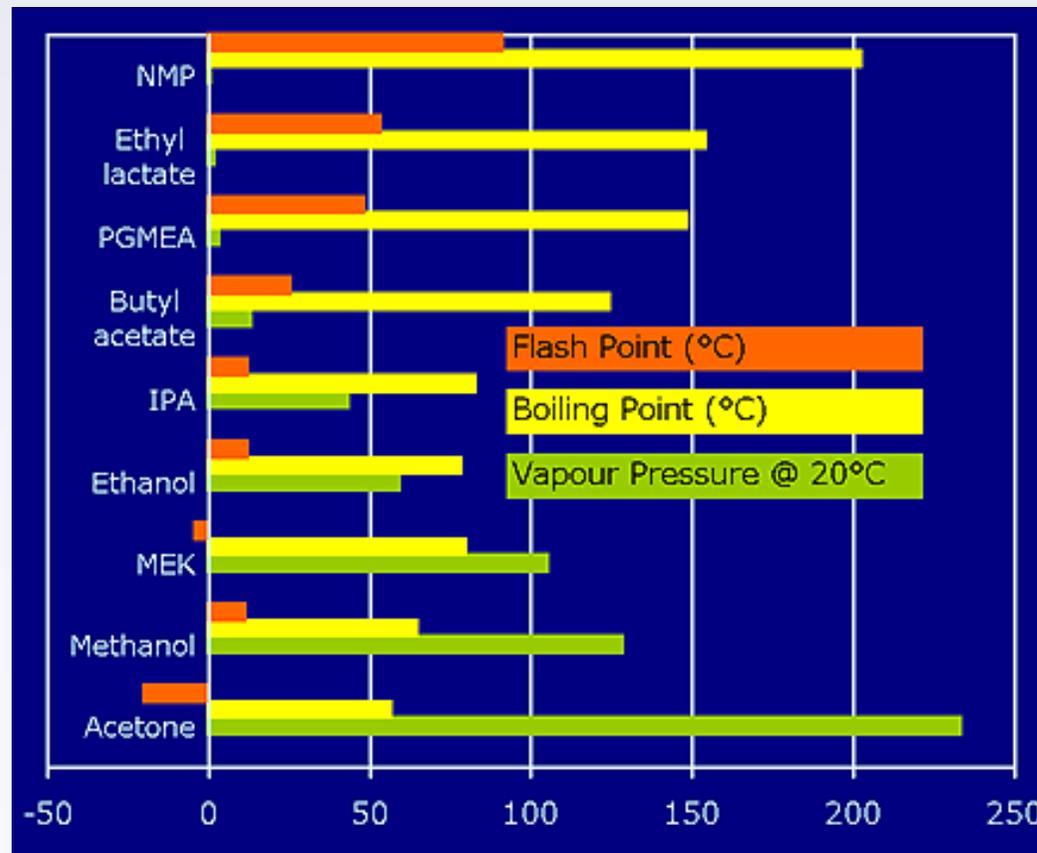
## - CROMO

Ácido Perclórico e nitrato de amônia  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]/\text{HClO}_4$ .

## - OURO

Ácido Nítrico com Ácido Fluorídrico  $(\text{HNO}_3/\text{HF})$ .

## Solventes:





**Table 2** Etchants for Silicon and Gallium Arsenide

Semi-Conductor	Etchant	Purpose	Composition	Etch Rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
Si	CP-4A	Polishing or lapping	3 ml HF 5 ml HNO <sub>3</sub> 3 ml CH <sub>3</sub> COOH	34.8
	CP-8	Polishing	1 ml HF 5 ml HNO <sub>3</sub> 2 ml CH <sub>3</sub> COOH 0.3 g I <sub>2</sub> /250 ml solution	7.4
	Junction-staining etch	Measurement of Junction depth	HF + 0.1% HNO <sub>3</sub>	—
	Orientation-dependent etch	Groove etching	23.4 wt% KOH 13.3 wt% Propyl alcohol 63.3 wt% H <sub>2</sub> O	0.6 for <100> $6 \times 10^{-3}$ for <111>
GaAs	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O System	Polishing	8 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 ml H <sub>2</sub> O	0.8 for <111>-Ga 1.5 for all other
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O System	Polishing	3 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 ml H <sub>2</sub> O	0.4 for <111>-Ga 0.8 for all other





**Table 3** Etchants for Insulators and Conductors

Material	Etchant Composition	Etch Rate
SiO <sub>2</sub>	28 ml HF 170 ml H <sub>2</sub> O 113 g NH <sub>4</sub> F	Buffered HF 1000 Å/min
	15 ml HF 10 ml HNO <sub>3</sub> 300 ml H <sub>2</sub> O	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Buffered HF	5 Å/min
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100 Å/min
Al	1 ml HNO <sub>3</sub> 4 ml CH <sub>3</sub> COOH 4 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	350 Å/min
	1 ml H <sub>2</sub> O	
Au	4 g KI 1 g I <sub>2</sub>	1 μm/min
	40 ml H <sub>2</sub> O	
Mo	5 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2 ml HNO <sub>3</sub> 4 ml CH <sub>3</sub> COOH	0.5 μm/min
	150 ml H <sub>2</sub> O	
Pt	1 ml HNO <sub>3</sub> 7 ml HCl	500 Å/min
	8 ml H <sub>2</sub> O	
W	34 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1600 Å/min
	13.4 g KOH	
	33 g K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	
	H <sub>2</sub> O to make 1 liter	



# Outros Materiais (WET)

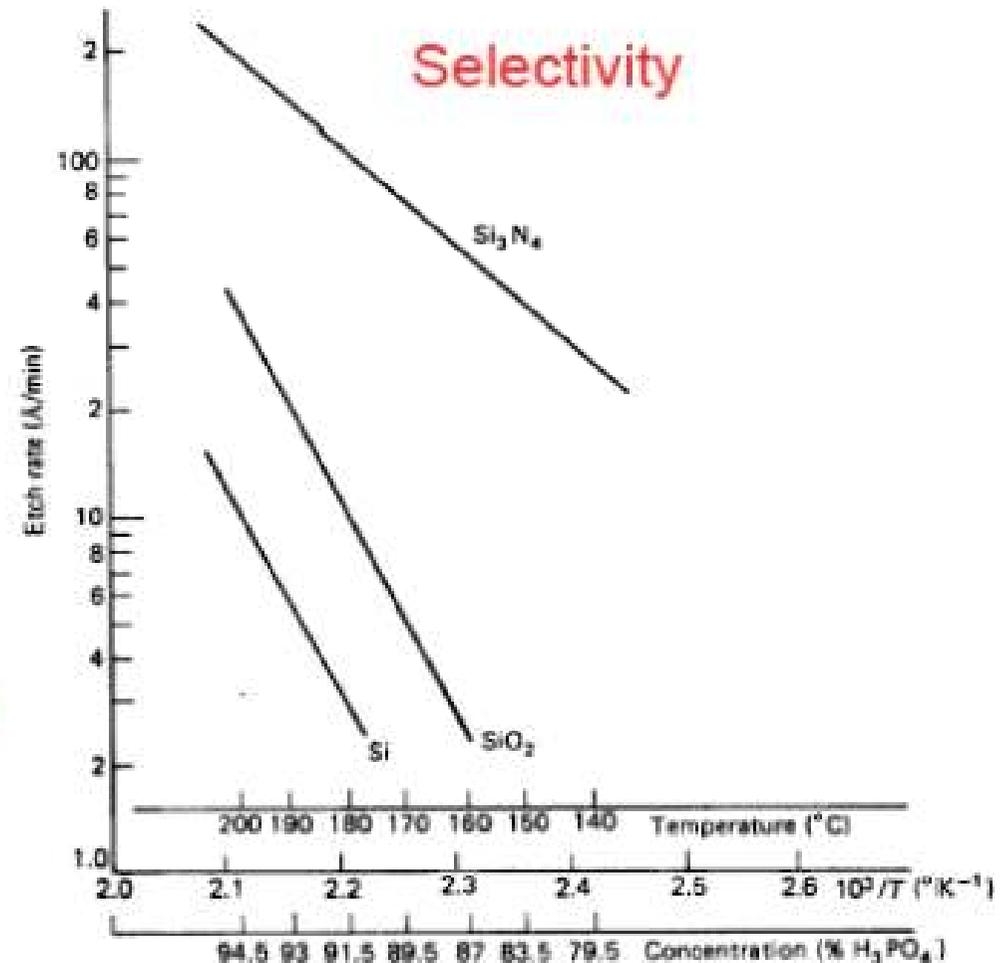
Material	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Al	Ti, TiN	$\text{TiSi}_2$	PR
Etchant	HF	$\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}:$ $\text{HNO}_3:$ $\text{CH}_3\text{COOH}$ (16:2:1:1)	$\text{NH}_4\text{OH}:$ $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5)	$\text{NH}_4\text{F}:$ HF (6:1)	Piranha
or	$\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ (130 - 150 C)				Organic Strippers

# Seletividade

Etch rate depends on temperature, reaction chemistry and concentration

Wet etch is run in the reaction rate (vs. mass transport) limited mode.

Wet Etch is very **selective**





# Corrosão Seca (Dry etching)

O aumento nas aplicações dos processos utilizando plasmas, é devido a redução das dimensões dos dispositivos eletrônicos.

A redução é tão grande, que os dispositivos atuais não podem ser obtidos por corrosão úmida.

É um processo que pode ser puramente químico ou químico mais físico. vai depender do tipo de reator utilizado.



Quando um filme apresenta problemas para ser removido por corrosão úmida, a corrosão seca consegue remover normalmente.

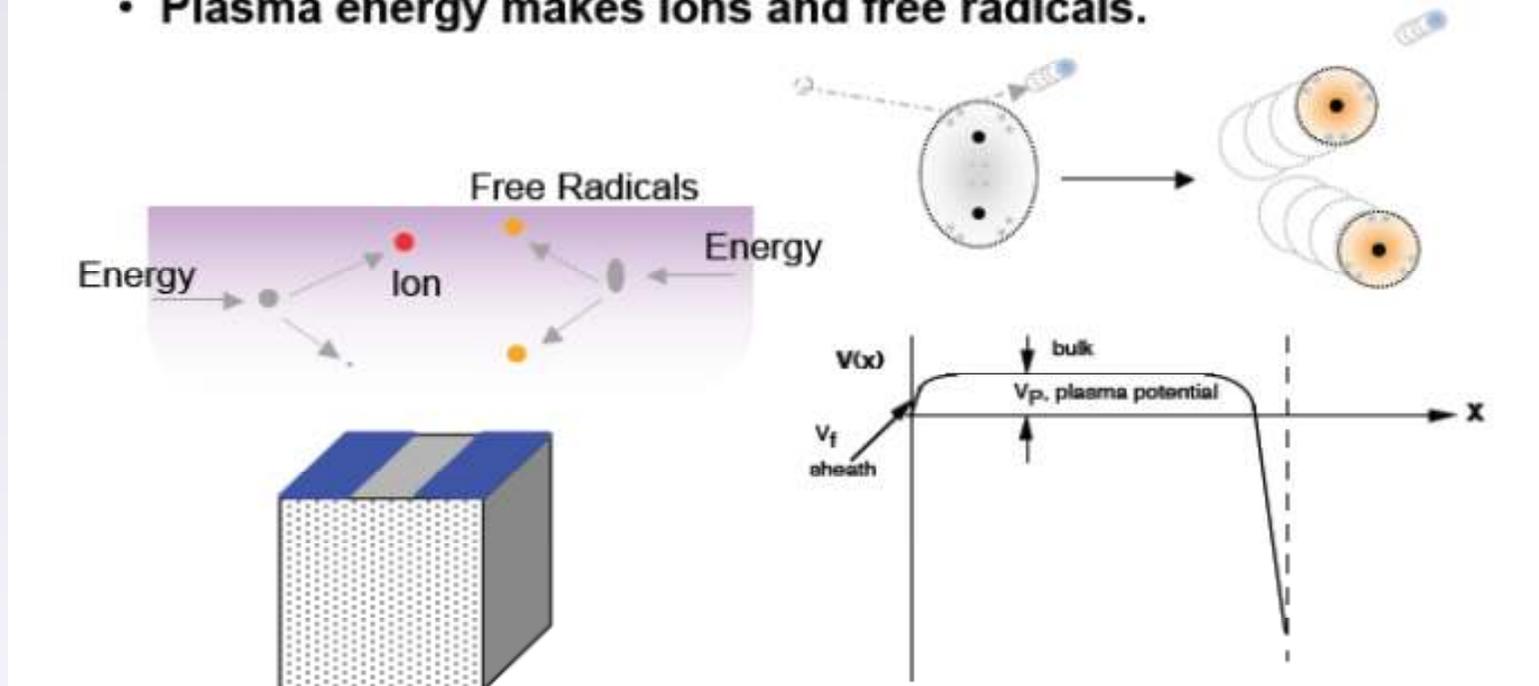
Por exemplo:

- Fotoresiste;
- Silício Policristalino
- Carbono



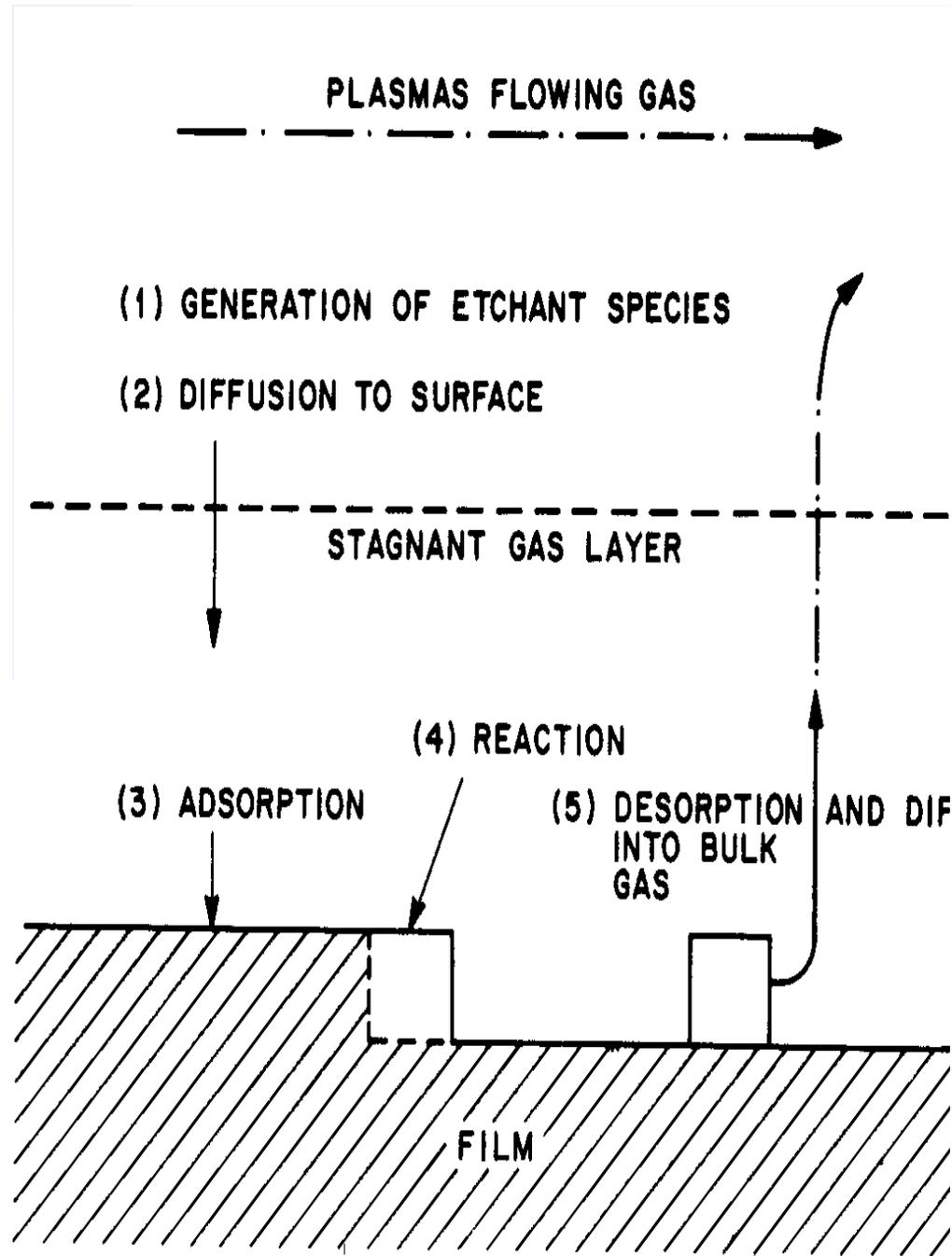
# Plasma Etching

- Plasma energy makes ions and free radicals.

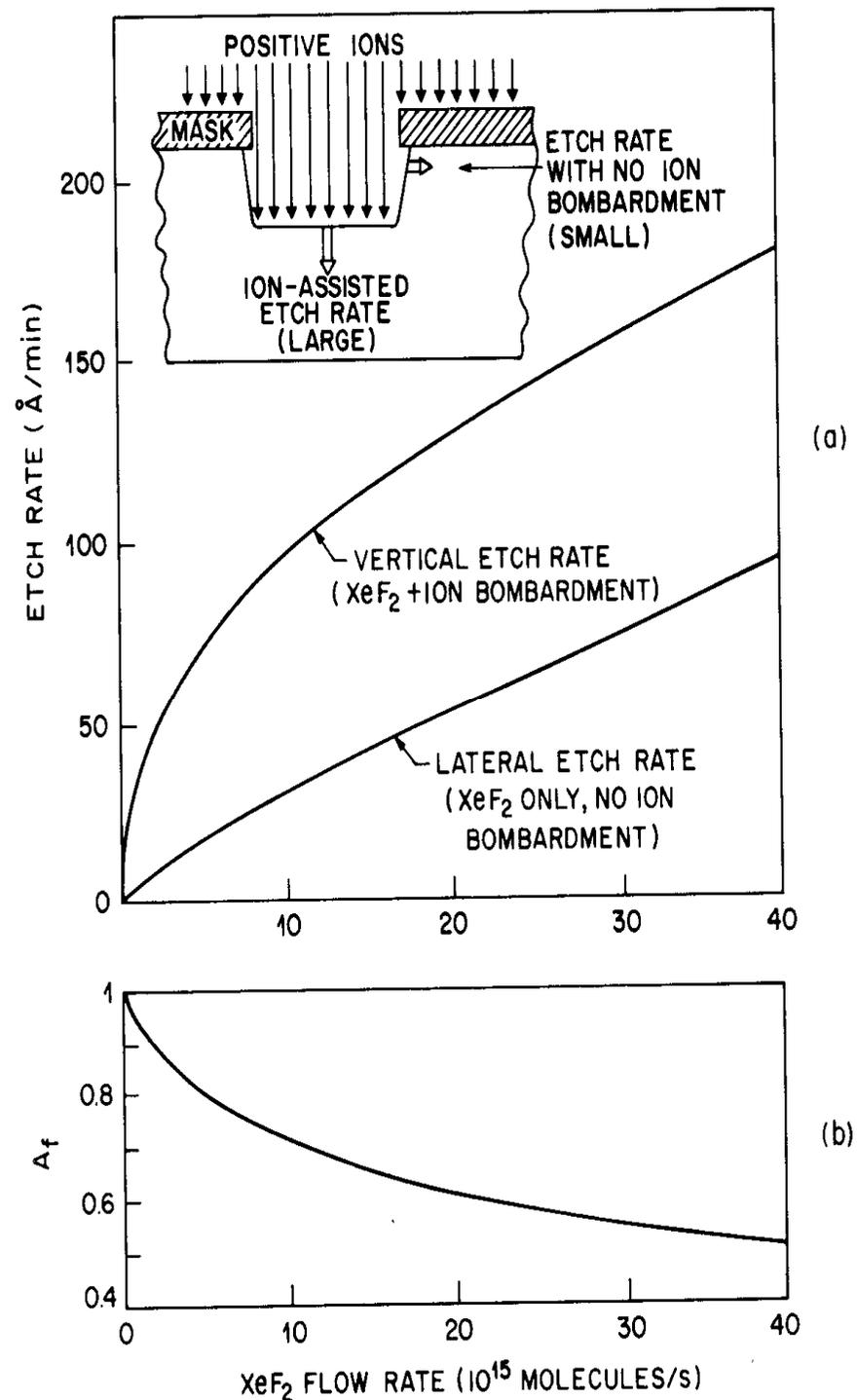


## Parâmetros Importantes

- potência de RF aplicada
- pressão total
- vazão dos gases
- temperatura do eletrodo
- tensão DC no eletrodo



**Fig. 28** Basic steps in a dry-etching processing.<sup>23</sup>





## Vantagens da corrosão **SECA** sobre a **Úmida**:

- menor sensibilidade a variações de temperatura;
- maior facilidade de interrupção do processo;
- melhor repetibilidade;
- mantém estruturas de pequenas dimensões;
- pode ter menor presença de particulados;
- produz menos resíduo químico;
- Independe da orientação cristalográfica.

## **Reatores utilizados na Corrosão SECA**

- PE - PLASMA ETCHING
- RIE - REACTIVE ION ETCHING
- ECR - ELECTRON CYCLOTRON RESSONANCE
- ICP - INDUCTEVELY COUPLED PLASMA





## PLASMA ETCHING - PE

Foi o primeiro reator introduzido na Microeletrônica no início da década de 70.

É baseado em média pressão ( $10^{-1}$  -  $10^1$  torr), baixa potência de geração de plasma, livre caminho médio das espécies no plasma é baixo comparado com o tamanho do reator.

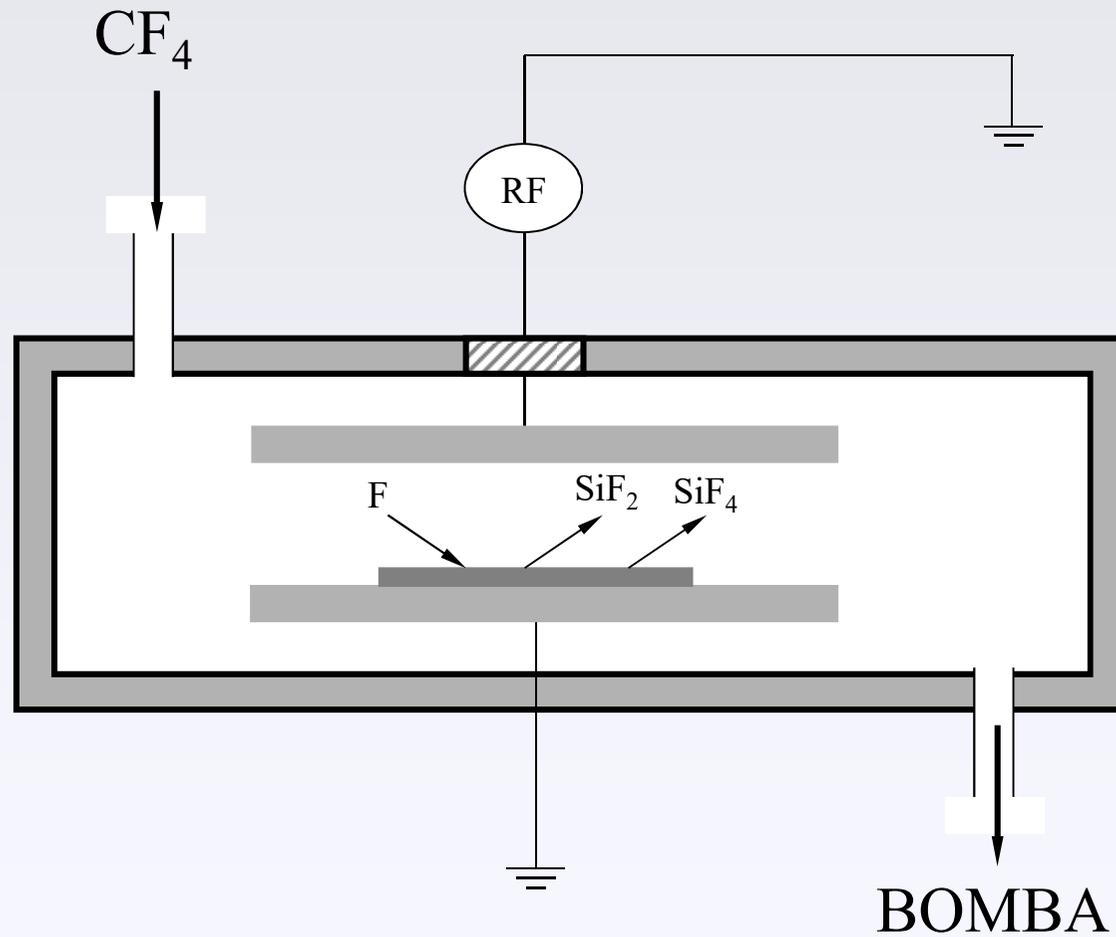
Dessa forma, a corrosão depende primariamente da reação química entre as espécies reativas do plasma do que ataque iônico.

Pode-se dizer que o processo é semelhante à corrosão úmida.

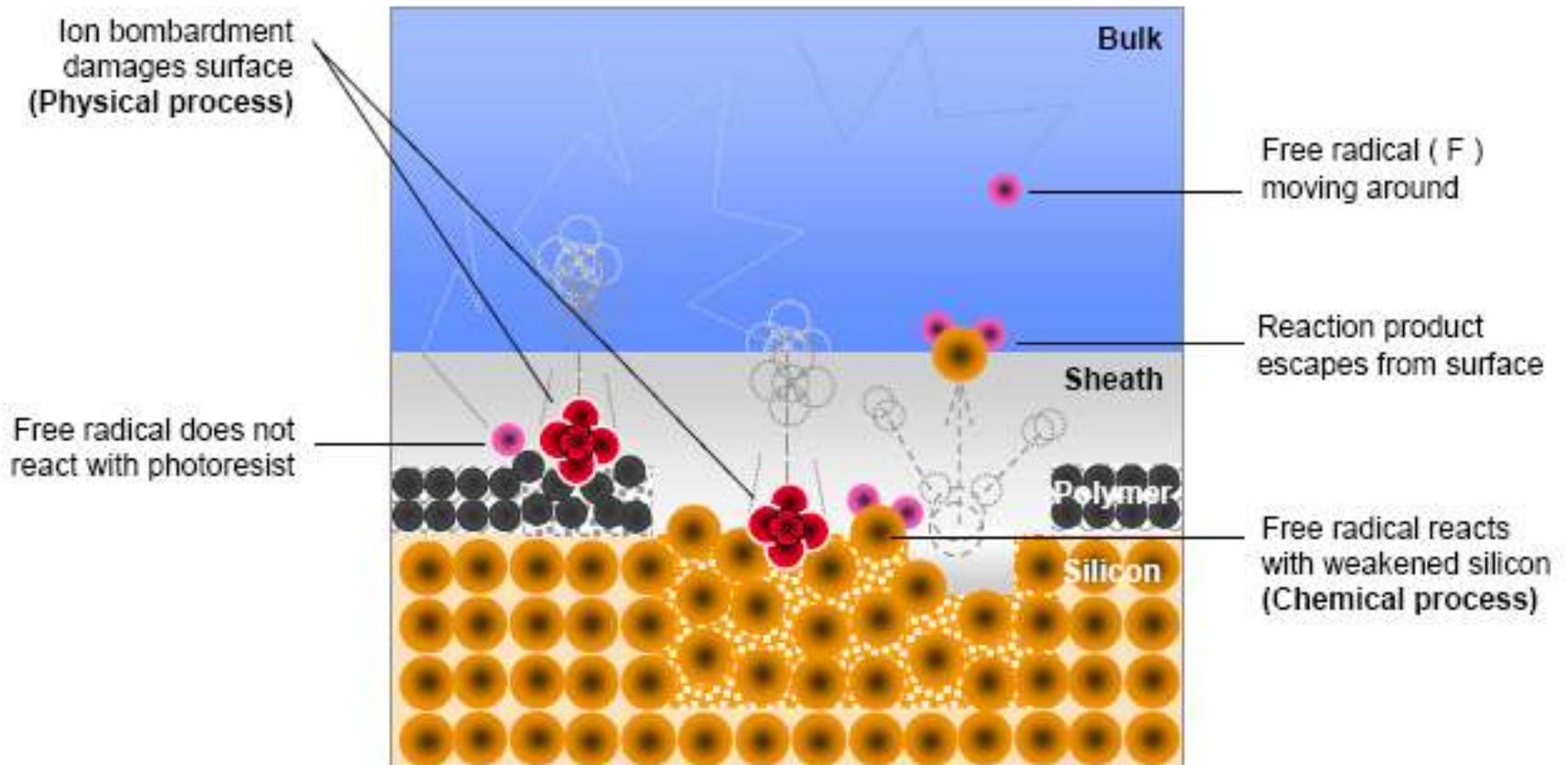
Geralmente é um processo de corrosão isotrópico. (ruim!!)



# Reator para Plasma Etching



# Etch Process: $\text{CF}_4$ Plasma

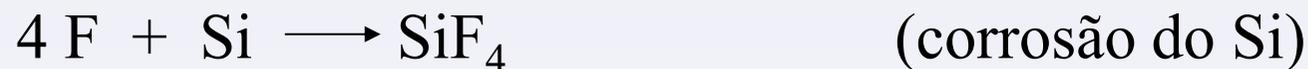
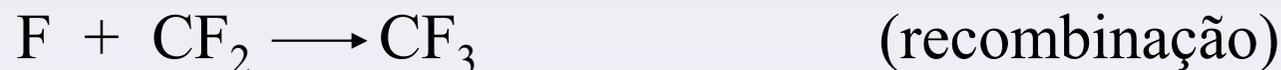




## Mecanismo no PE - Corrosão de silício

A superfície da amostra é atingida por radicais ou átomos.

Íons positivos chegam com **baixa energia** e **não** contribuem para a corrosão.



Dessas espécies, a espécie atômica encontra-se em maior concentração.



# RIE - REACTIVE ION ETCHING

É a técnica mais largamente utilizada em corrosão seca.

É baseada na combinação de **atividade química** das espécies reativas geradas no plasma com **efeitos físicos** causados por bombardeamento iônico.

O bombardeamento iônico ocorre devido a polarização negativa que é gerada no eletrodo da amostra por aplicação de RF. Dessa forma, íons positivos são atraídos com alta energia. **esse efeito é semelhante ao sputtering.**

Os íons possuem alta energia devido às menores pressões utilizadas no RIE, de 10 - 200 mtorr.





# Mecanismo no RIE

No processo RIE, a superfície da amostra está exposta a íons positivos, radicais ou átomos. O efeito dos radicais e átomos é o mesmo que no plasma etching.

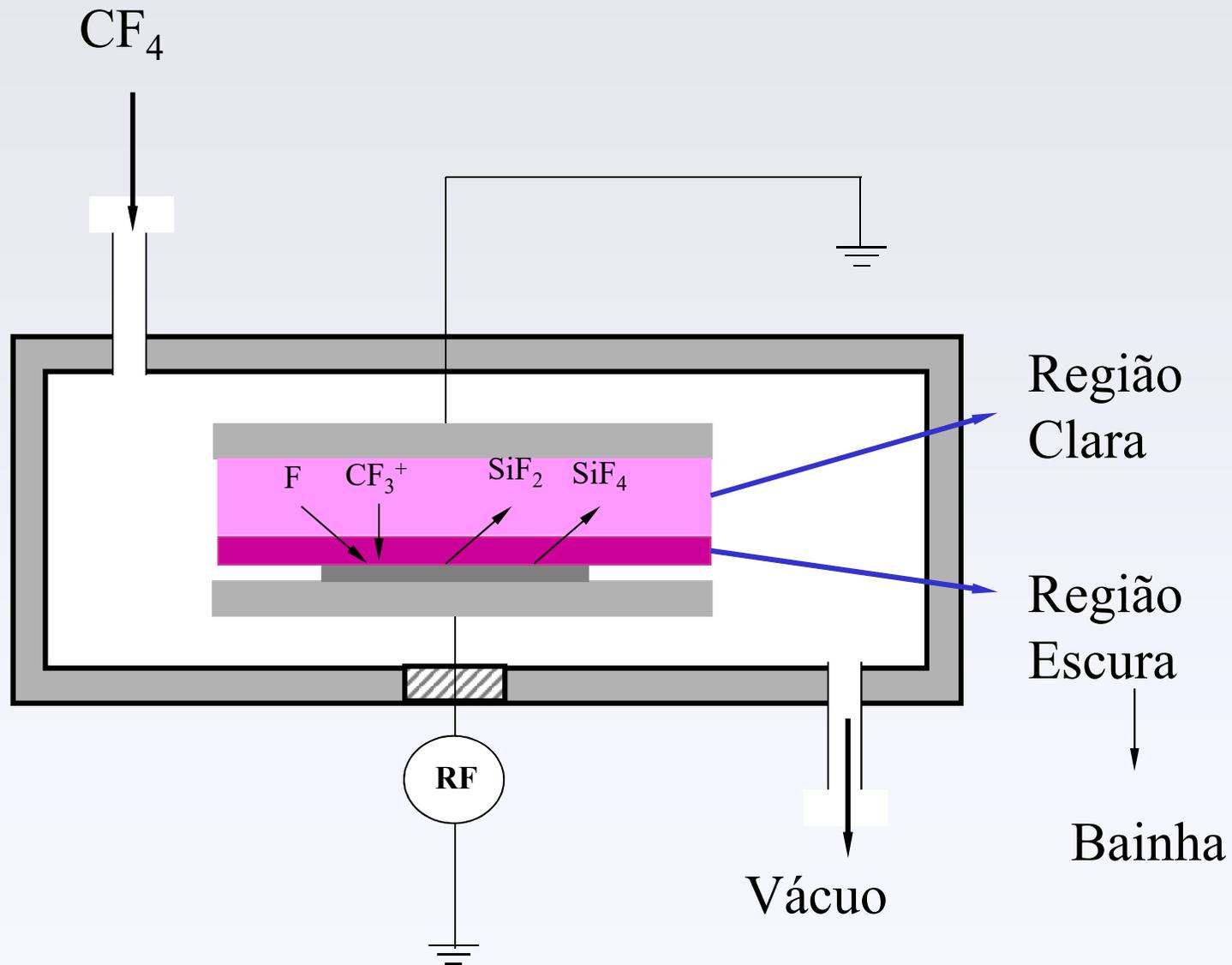
O bombardeamento iônico auxilia a reação química, da ordem de até duas ordens de magnitude.

O bombardeamento iônico ajuda através da:

- formação de ligações incompletas
- criação de “sítios ativos”
- reorganização de moléculas
- remoção de produtos voláteis da superfície

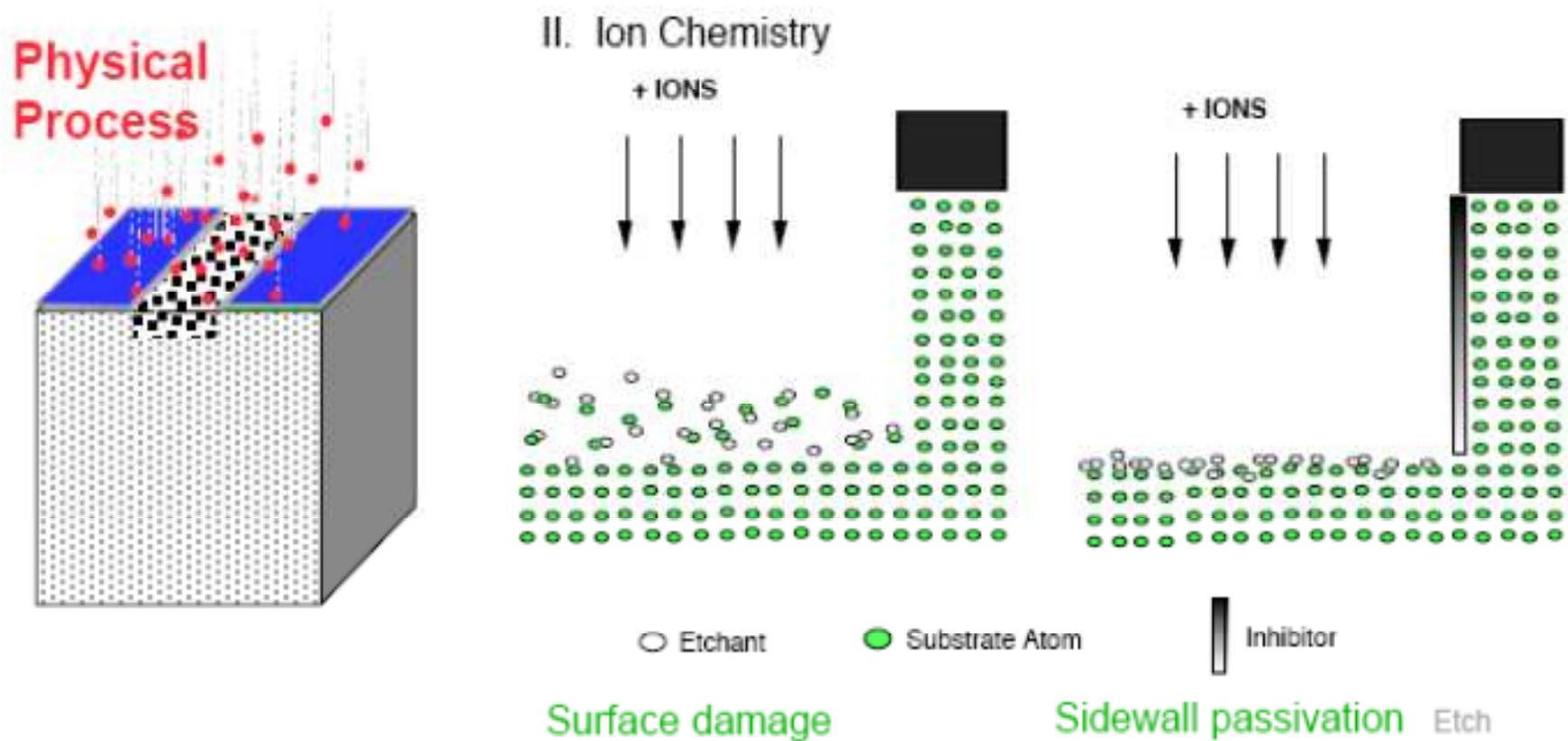


# Reator para Reactive Ion Etching





- Ions bombard the surface. The surface gets damaged (weakened).

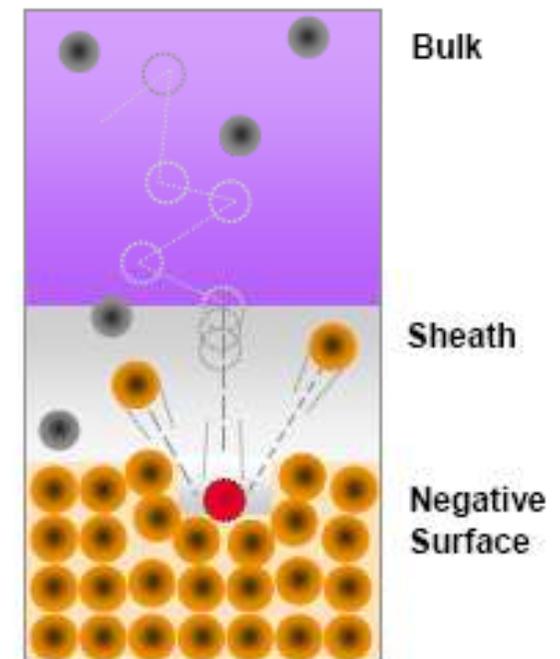




# Ion Bombardment

Ions move around slowly in the bulk of a Plasma. When they reach the sheath, they are strongly attracted to the negative surface. They hit the surface at a very high speed.

- An ion is a heavy species.
- When it hits a surface at high speed it damages the surface. It can also knock off the atoms from that surface.





# Exemplo de reações com RIE

## Corrosão de fotoresiste



Processo químico, por isso não necessita de bombardeamento iônico.

## Corrosão de Óxido de Silício

Em geral a taxa de corrosão do silício é MAIOR do que a do ÓXIDO DE SILÍCIO. Para AUMENTAR a Seletividade é utilizado polímero, gerado durante a própria corrosão, para PROTEGER as paredes do silício.





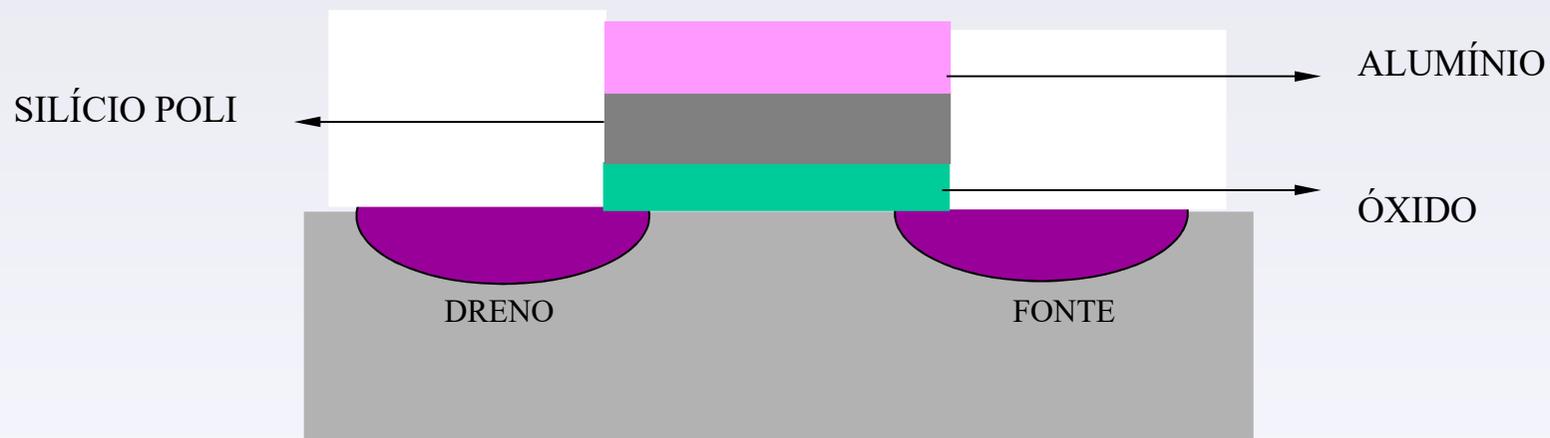
A taxa de deposição de polímero é função da relação C/F, da pressão, da potência, da área exposta de fotorresiste e da taxa de liberação de oxigênio.

Comumente é usado o  $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ , que aumenta a taxa de corrosão do óxido, mantendo a seletividade com o silício.

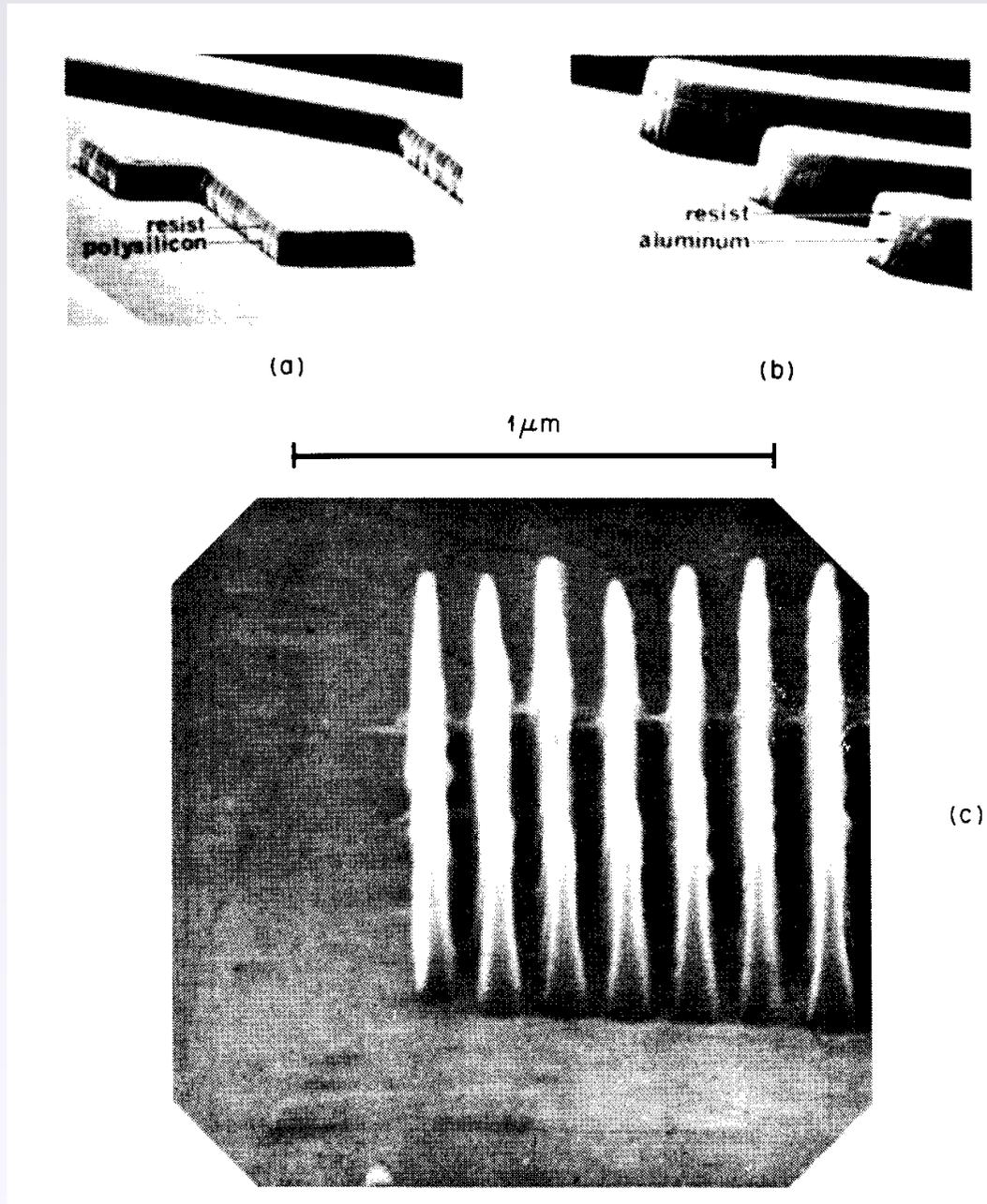


# Corrosão de Silício

Utilizado na corrosão de porta de silício policristalino



Corrosão mais eficiente através da utilização de gases fluorados:  $CF_4$ ,  $SF_6$ .





# Corrosão de Alumínio



Os produtos  $\text{AlF}_3$  E  $\text{AlBr}_3$  não são voláteis, por isso apenas gases clorados podem ser utilizados.

O principal problema deste tipo de corrosão é a remoção do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que é bastante fino mas muito estável, sendo difícil de ser removido.

Problema a ser evitado é a formação de  $\text{HCl}$ , da reação do  $\text{Cl}$  e vapor d'água do ambiente.





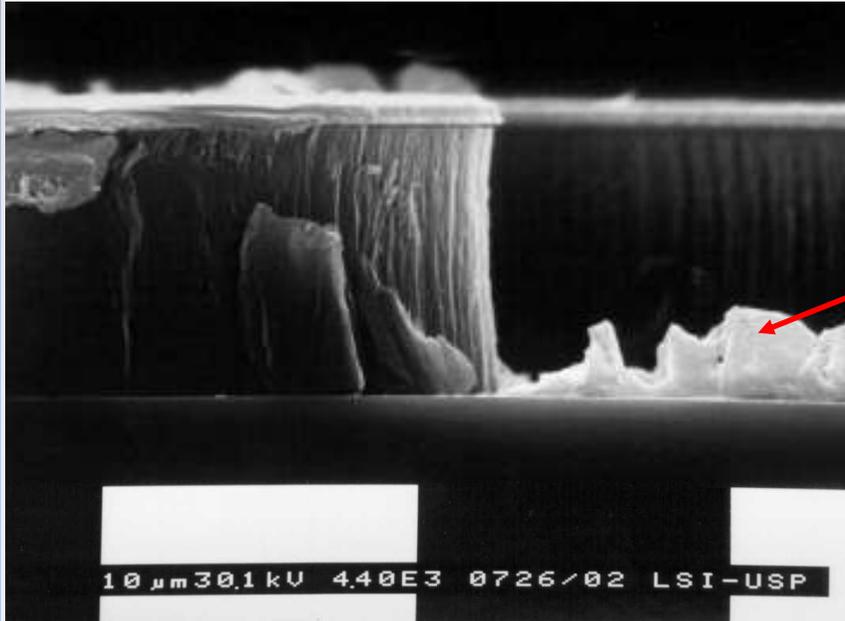
# Caracterização do Plasma

Independente da finalidade do plasma, este pode ser caracterizado por:

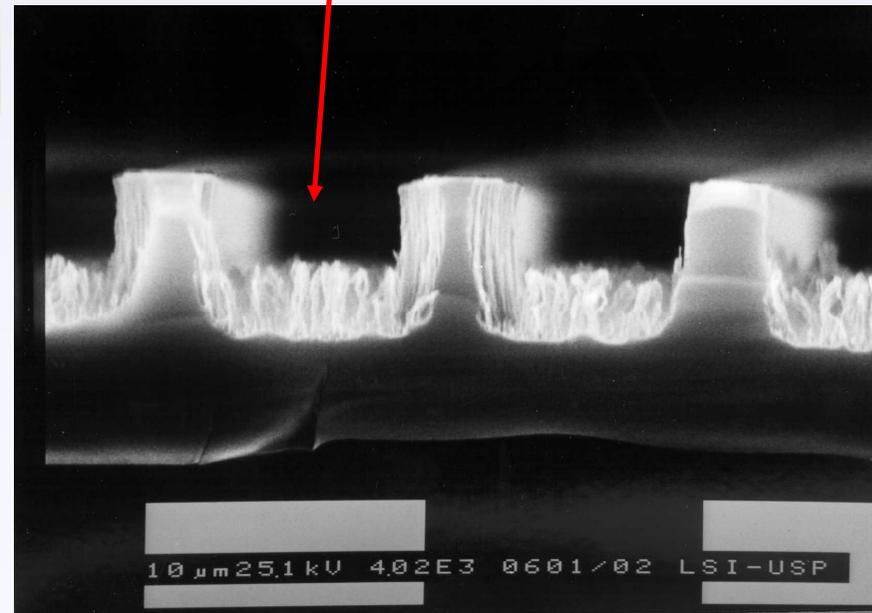
- cor do plasma - visual
- espectrometria de massa
- espectroscopia de emissão
- fluorescência induzida por laser
- sonda de Langmuir



# Problemas com Corrosão Seca



Resíduos???





<p>&lt;100mTorr</p> <p>100 m Torr</p> <p>Alta Pressão</p>	<p><b>SPUTTERING FÍSICO</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Transferências de momento</li> <li>- <u>Decapagem direcionada</u></li> <li>- Baixa seletividade</li> <li>- Possibilidade de danos por radiação</li> </ul>	<p>Energia de Excitação</p>
	<p><b>RIE</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Físico e Químico</li> <li>- Direcional</li> <li>- Seletividade</li> </ul>	
	<p><b>PLASMA ETCHING</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Químico</li> <li>- Isotrópico</li> <li>- Alta seletividade</li> <li>- Baixa possibilidade de danos por radiação</li> </ul>	
<b>SÓLIDO</b>	<b>GÁS</b>	<b>PRODUTOS</b>
Si, SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub> , NF <sub>3</sub>	SiF <sub>4</sub>
Si	Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SiCl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub>
Al	BCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
Sólidos Orgânicos	O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> + CF <sub>4</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HF

