

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação
Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica

**CORROSÃO POR PLASMA DE FILMES DE SILÍCIO
POLICRISTALINO E NITRETO DE SILÍCIO PARA
TECNOLOGIA MEMS E CMOS**

Autor: Alcinei Moura Nunes

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

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

Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Microeletrônica.

Banca examinadora

José Alexandre Diniz, Dr.DSIF/FEEC/Unicamp
Ioshiaki Doi, Dr.DMCSI/FEEC/Unicamp
Furio Damiani, Dr.DSIF/FEEC/Unicamp
Marcelo de Jesus R. Monteiro, Dr.CCS/Unicamp

**Campinas, SP
Maio / 2005**

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

N922c Nunes, Alcinei Moura
Corrosão por plasma de filmes de silício policristalino e nitreto de silício para tecnologia MEMS e CMOS / Alcinei Moura Nunes. -- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientadores: Peter Jürgen Tatsch, Stanislav A. Moshkalyov
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Nitreto se silício. 2. Bombardeio iônico. 3. Anisotropia. 4.
Rugosidade de superfície. I. Tatsch, Peter Jürgen. II. Moshkalyov,
Stanislav A. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Titulo em Inglês: Plasma etching of polysilicon and silicon nitride films for MEMS and CMOS
technology

Palavras-chave em Inglês: Silicon nitride, Bombardment, Ion, Anisotropy, Surface roughness

Área de concentração: Microeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: José Alexandre Diniz, Ioshiaki Doi, Furio Damiani, Marcelo de Jesus R.
Monteiro.

Data da defesa: 13/05/2005

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha querida esposa, Ana Paula Trindade, e à minha maravilhosa família, Nei Nunes, Maria Terezinha Moura Nunes e Aline Moura Nunes.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq
Programa Nacional de Microeletrônica – PNM/SBMICRO
Centro de Componentes Semicondutores – CCS/UNICAMP
Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação – DSIF/FEEC/UNICAMP
Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do Instituto de Física “Gleb Wataghin” – LPD/DFA/IFGW/UNICAMP
Laboratório de Óptica do Instituto de Física “Gleb Wataghin” – LO/DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela oportunidade de estar vivenciando este momento. Por ter me concedido terminar este trabalho com saúde, força, coragem, ânimo e entusiasmo.

Em segundo lugar à minha esposa e minha família pelo amor e pelos votos de perseverança.

Ao professor Fregosi da UNILINS por ter me entusiasmado em fazer esse mestrado na área de Microeletrônica.

Ao professor Dr. Peter Jürgen Tatsch pela orientação, oportunidade, amizade e confiança no decorrer deste trabalho.

Ao professor Dr. Stanislav A. Moshkalyov pela orientação, dedicação e por me incentivar sempre no sentido de conseguir melhores resultados.

Aos professores Drs. José Alexandre Diniz e Ioshiaki Doi pelas discussões e sugestões no decorrer deste trabalho.

Aos professores Drs. Jacobus W. Swart e Lucila Cescato pela colaboração acadêmica.

Aos colegas Cleber Biasotto e Ricardo Cotrin pela ajuda na deposição dos filmes de nitreto e silício policristalino, respectivamente.

À todos os colegas do LPD pela ótima convivência e ajuda nos trabalhos, em especial aos colegas Antônio Celso, Carla Veríssimo, José Lino e Antônio Augusto.

À todos os funcionários e colegas do CCS pela amizade e ajuda nos trabalhos, em especial ao Godoy, Regina e Mara, pela ajuda nos procedimentos do laboratório.

À todos os funcionários e colegas do Laboratório de Óptica pela amizade, confiança e ajuda no manuseio do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS), Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF/FEEC/UNICAMP), Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD/DFA/IFGW/UNICAMP), Laboratório de Óptica (LO/DFMC/IFGW/UNICAMP) e Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), pelos equipamentos utilizados e pela caracterização de amostras.

Por fim, gostaria de agradecer todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o término deste trabalho.

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados e as discussões dos mecanismos de corrosão por plasma de filmes de silício policristalino e nitreto de silício para aplicações em dispositivos MEMS e CMOS. A corrosão foi feita em um reator convencional de corrosão por plasma em modo RIE (*Reactive Ion Etching*).

Para aplicação em MEMS, corrosões de silício policristalino com perfis anisotrópicos e seletividade maior que 10 para óxido de silício foram obtidos. As misturas gasosas utilizadas na corrosão foram: SF₆/CF₄/CHF₃ e SF₆/CF₄/N₂. Processos híbridos, utilizando duas etapas de corrosão em condições diferentes, num mesmo processo, foram feitos para possibilitar a obtenção de perfis altamente anisotrópicos, com seletividade elevada. Para avaliar melhor a evolução do perfil de corrosão, foram utilizadas amostras com filmes espessos de silício policristalino (>3μm).

Para aplicação em eletrodo de transistores CMOS, afinamento de linhas de 5μm para 1μm de largura foram obtidos com perfil anisotrópico (A~0,95) em processos híbridos, utilizando uma primeira etapa de corrosão com condições de maior bombardeio iônico e menor seletividade, e uma segunda etapa com menor bombardeio iônico e maiores seletividades para o óxido e fotorresiste.

Corrosões de nitreto de silício (SiN_x), com seletividade elevada são imprescindíveis para aplicação em tecnologia LOCOS. Resultados de corrosões e filmes de nitreto de silício para esta aplicação foram feitas utilizando as seguintes misturas gasosas: CF₄/O₂/N₂, CF₄/H₂, SF₆/CF₄/N₂ e CHF₃/O₂. As maiores seletividades obtidas foram de aproximadamente 10 para óxido e aproximadamente 7 para o substrato de silício.

Os filmes foram caracterizados com vários equipamentos. Um Perfilômetro foi utilizado para medir a profundidade das corrosões, e por conseguinte, calcular a taxa de corrosão através da divisão pelo tempo. Um Elipsômetro foi utilizado para medir as espessuras e índices de refração dos filmes utilizados. O FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foi utilizado para caracterizar a composição do filme de nitreto de silício após o tratamento térmico. Imagens SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

dos filmes corroídos foram feitas para analisar o perfil e mecanismo de corrosão para cada mistura.

Abstract

This work presents the results and the discussion about mechanisms of plasma etching of polysilicon and silicon nitride films for applications in MEMS and CMOS devices. The etching was performed in a conventional reactor of plasma etching in a RIE mode (Reactive Ion Etching).

For application in MEMS, polysilicon etching with anisotropic profile and high selectivity (>10) for silicon oxide was obtained. The mixtures used in etching were $SF_6/CF_4/CHF_3$ and $SF_6/CF_4/N_2$. Hybrid processes, using two etching stages in different conditions, in the same etching process, were done as possible solutions for highly anisotropic profiles with elevated selectivity. The evolution of the etching profile is better evaluated using polysilicon thick films ($>3\mu m$).

For application in CMOS transistors electrode, $5\mu m$ to $1\mu m$ thinning was obtained with anisotropic profile ($A\sim 0,95$) in hybrids processes, using the first stage in conditions with elevated ionic bombardment and reduction selectivity, and the second stage with reduction ionic bombardment and elevated selectivity to the oxide and photorresist.

Highly selective silicon nitride etching (SiN_x) is necessary for application in LOCOS technology. Results of the etching and silicon nitride films for this application was performed using the following mixtures: $CF_4/O_2/N_2$, CF_4/H_2 , $SF_6/CF_4/N_2$ and CHF_3/O_2 . High selectivity was obtained for silicon oxide (>10) and silicon substrate (~ 7).

The films were characterized by various equipment. The Profiler was used to measure the etching depth, and herewith, the etching rate was evaluated. The Elipsometer was used to measure the refractive index and width of the films. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) was used to characterize the composition of the nitride film after the thermal treatment. SEM (Scanning Electron Microscopy) images of the etched films were done to analyse the profile and the etching mechanism for each mixture.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Objetivo do Trabalho	3
1.3. Desafios do Trabalho	4
2. PROCESSO DE CORROSÃO	5
2.1. Introdução	5
2.2. Corrosão Úmida	6
2.2.1. BHF	7
2.2.2. Ácido Fosfórico aquecido	8
2.2.3. KOH	9
2.3. Corrosão Seca	12
2.3.1. Plasmas	14
2.3.2. Plasmas AC	18
2.3.3. Interação entre Plasmas e Filmes	21
2.4. Definição dos parâmetros de Corrosão	24
2.4.1 Taxa de Corrosão	24
2.4.2. Seletividade	24
2.4.3. Anisotropia	25
2.4.4. Rugosidade	26
2.4.5. Repetibilidade e Uniformidade	27
2.5. Equipamentos para Corrosão Seca	27
2.5.1. Reator Barril	28
2.5.2. Reatores com Placas Paralelas	28
2.5.3. Sistema de Corrosão por Plasmas de Alta Densidade	31
2.5.4. Comparação entre os sistemas HDP e RIE	34
2.6. Filmes utilizados neste trabalho	35
2.6.1. Silício Policristalino (Si-poli)	36
2.6.2. Óxido de Silício (SiO ₂)	37
2.6.3. Nitreto de Silício (Si ₃ N ₄)	38

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
3.1. Descrição Geral	41
3.2. Detalhamento das etapas	43
3.2.1. Etapa 1 - Limpeza I	43
3.2.2. Etapa 2 - Limpeza II	44
3.2.3. Etapa 3 - Crescimento Térmico	45
3.2.4. Etapa 4 - Deposição de Nitreto de Silício e Si-poli	48
3.2.5. Etapa 5 - Fotogravação dos Filmes	55
3.2.6. Etapa 6 - Corrosão por RIE	58
3.2.7. Etapa 7 - Caracterização dos Filmes	60
3.2.7.1. Silício Policristalino	60
3.2.7.2. Nitreto de Silício	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1. Silício Policristalino	67
4.1.1. Análise sobre variação do Fluxo, Pressão e Potência	68
4.1.1.1. Plasma de SF ₆ /CF ₄ /CHF ₃	69
4.1.1.2. Plasma de SF ₆ /CF ₄ /N ₂	75
4.1.2. Perfis Anisotrópicos para Tecnologia MEMS	79
4.1.3. Processos Híbridos e Tecnologia de Afinamento para eletrodo de Transistor MOS	90
4.1.4. Uniformidade de Corrosão	97
4.2. Nitreto de Silício	102
4.2.1. Corrosão de SiN _x antes da Oxidação Úmida do processo LOCOS	106
4.2.1.1. Plasma de CF ₄ /O ₂ /N ₂	106
4.2.1.2. Plasma de CF ₄ /H ₂	108
4.2.1.3. Plasma de SF ₆ /CF ₄ /N ₂	110
4.2.1.4. Plasma de CHF ₃ /O ₂	112
4.2.2. Corrosão de SiN _x após a Oxidação Úmida do processo LOCOS	114
4.2.2.1. Plasma de CF ₄ /O ₂ /N ₂	118
4.2.2.2. Plasma de CF ₄ /H ₂	120

4.2.2.3.	Plasma de SF ₆ /CF ₄ /N ₂	123
4.2.2.4.	Plasma de CHF ₃ /O ₂	125
4.2.3.	Comparação entre as corrosões de SiNx após a Oxidação Úmida	128
5.	CONCLUSÃO	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
	ANEXOS	143
	Anexo A – Transferência de Padrões	143
	Anexo B – Equipamentos de Caracterização	147
	B1 – Microscópio Óptico	147
	B2 – Elipsômetro	147
	B3 – Perfilômetro	148
	B4 – Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)	149
	B5 – FTIR	150

I. Introdução

1.1. Considerações Gerais

Desde a introdução do Processo Planar para a fabricação de CI (Circuito Integrado) por J. Hoerni na *Fairchild Company* em 1959, as etapas de microfabricação vem tendo constante evolução. Na Tecnologia Planar utiliza-se o próprio material semicondutor como substrato, no qual se fabricam os transistores e os componentes como resistores e capacitores de um sistema eletrônico ou circuito, interconectados e isolados [1,2].

A Tecnologia Planar compõe-se basicamente de uma seqüência de processos de deposição, crescimento, alteração e remoção de filmes de diversos materiais que formam um dispositivo, em áreas específicas do substrato. Um exemplo de processo é a transferência de padrões de uma máscara para um filme, denominado fotolitografia, apresentado na Fig. 1.1 [1].

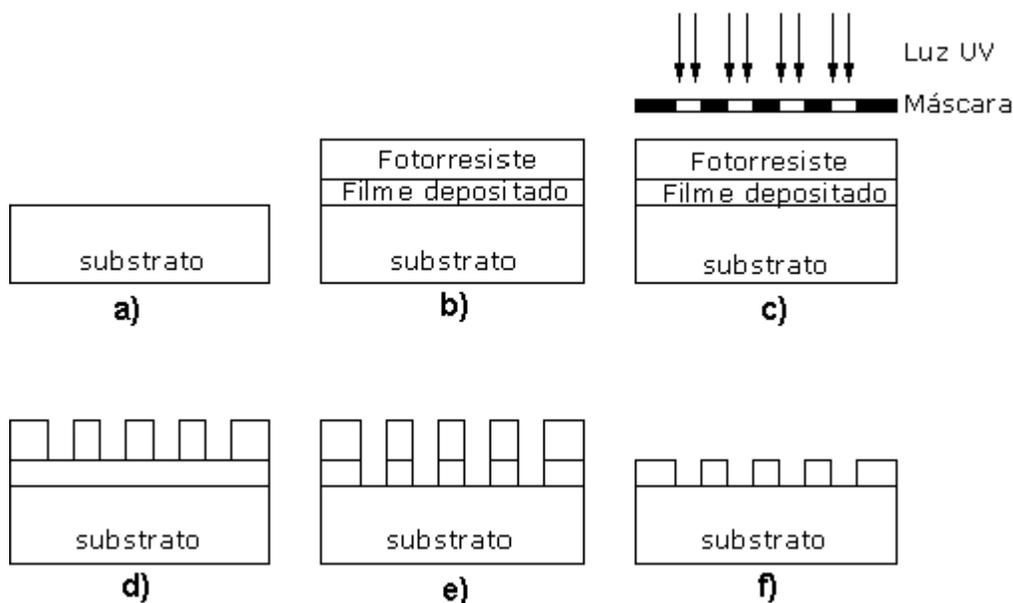


Figura 1.1. Etapas do processo de fotolitografia.

Na etapa representada pela Fig. 1.1.a, um substrato de semicondutor monocristalino, como o silício, servirá para a confecção dos circuitos na superfície.

Na etapa da Fig. 1.1.b, ocorre uma deposição do filme desejado sobre o substrato, por exemplo, Si-poli, Si_3N_4 , SiO_2 e alumínio. Acima deste filme, um material fotossensível é depositado, chamado de fotorresiste, que tem suas propriedades de dissolução em solventes específicos alteradas quando exposto à radiação ultravioleta.

Na etapa da Fig. 1.1.c, ocorre a litografia, que consiste da transferência de padrão de uma máscara para um fotorresiste através da exposição à luz ultravioleta. Existem vários métodos de litografia; o mais usado atualmente utiliza uma fonte de luz de lâmpada de mercúrio (Hg), que emite luz em diferentes comprimentos de onda, variando de 436nm (*g-line*) à 248nm (DUV, *Deep UV line*) [3]. A luz, ao passar pelo campo claro da máscara, atinge e sensibiliza o fotorresiste, transferindo o padrão da máscara para o fotorresiste.

Na etapa da Fig. 1.1.d, é feita a remoção do fotorresiste sensibilizado através da imersão em uma solução aquosa, que reage com a região modificada pela luz removendo-a.

Na etapa da Fig. 1.1.e, o filme de fotorresiste não sensibilizado protege o filme abaixo. O fotorresiste servirá como máscara para a etapa de corrosão do filme exposto e deverá suportar ataques químicos (corrosão úmida ou por plasma) ou físicos (bombardeio iônico em um plasma). A escolha do método de corrosão deverá ser conforme o requerimento da aplicação, que serão discutidos nos capítulos posteriores.

Na etapa da Fig. 1.1.f, é feita a remoção do fotorresiste (*ashing*) após ter cumprido seu papel. Nesta Fig., mostra-se o esquemático do aspecto final da amostra, com o padrão da máscara transferido ao filme [4].

Os avanços da Tecnologia Planar foram imensos, considerando que sua história tem aproximadamente 45 anos. Com o passar dos anos, devido à maior densidade de integração, os CIs ficaram mais baratos, mais confiáveis, com menor consumo de energia e maior velocidade de operação [5, 6].

A evolução da tecnologia levou atualmente ao desenvolvimento de microssistemas eletromecânicos, também chamados de IMEMS (*Integrated Micro-Electro-Mechanical Systems*), que reúnem num mesmo chip um circuito integrado,

microsensores e microatuadores. Sensores são dispositivos eletromecânicos que convertem um estímulo físico ou químico em um sinal elétrico que é processado pelo circuito eletrônico [7].

Sensores semicondutores, normalmente, têm baixo custo por unidade, tamanho reduzido, baixa potência e podem ser integrados a um circuito eletrônico. Podem-se fabricar milhares de sensores idênticos em uma única corrida de processo, melhorando a relação custo/benefício. Em crescente evolução, tem aplicações em diversas áreas como agricultura, transporte, saúde e monitoramento ambiental [7].

1.2. Objetivo do Trabalho

Dentre os processos de microfabricação que vivem uma constante evolução, com novas técnicas e equipamentos, está a corrosão de filmes.

Até final dos anos 70 utilizava-se a corrosão úmida na fabricação. Na corrosão úmida, soluções de reagentes na forma líquida são utilizados na remoção de material. A vantagem da corrosão úmida é a seletividade. Os reagentes podem remover seletivamente filmes de materiais diferentes. No entanto, a corrosão é geralmente do tipo isotrópica, ou seja, é igual em todas as direções. Isto não é interessante para as atuais estruturas sub-micrométricas, pois corrosões laterais por baixo de uma máscara podem causar a destruição das estruturas, como mostra a Fig. 1.2.

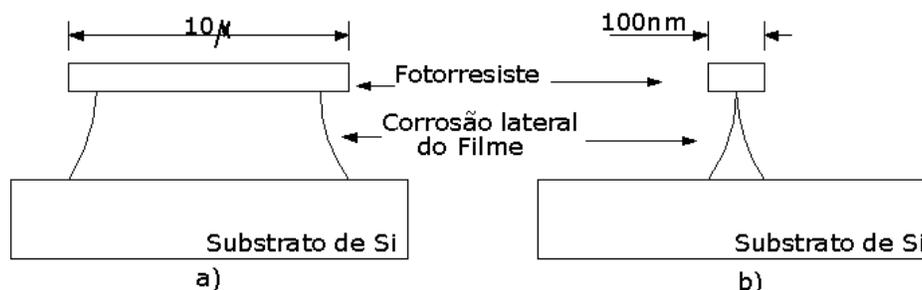


Figura 1.2. Corrosão lateral na evolução do tamanho das estruturas. (a) Padrão de estruturas de dimensões grandes (entre os anos de 1970 e 1980). (b) Padrão de estruturas de dimensões reduzidas (~2000) [3, 8,9,10].

Para estruturas acima de 10 μ m (Fig. 1.2a), a corrosão lateral é desprezível, o que não ocorre para estruturas na escala nanométrica (Fig. 1.2b). Sendo assim, foi necessário o desenvolvimento de novas técnicas de corrosão, surgindo a corrosão seca. A corrosão seca, que utiliza um plasma, tem como principal característica a anisotropia: a corrosão é direcional. Com a corrosão por plasma consegue-se obter estruturas sub-micrométricas com paredes verticais. Isto se deve principalmente à velocidade dos íons que removem o filme ao se chocarem com a superfície.

O processamento por plasma é uma tecnologia chave e bastante crítica, essencial na produção dos dispositivos microeletrônicos avançados e na produção de CI ULSI (*Ultra Large Scale Integration*). Não seria possível, por exemplo, fabricar memórias de computador sem a corrosão por plasma, pois apenas com ela consegue-se corroer linhas submicrométricas com paredes verticais no silício, em metais e dielétricos [9, 11].

O objetivo deste trabalho é estudar a corrosão de filmes de nitreto de silício e silício policristalino usados nas etapas de microfabricação de dispositivos MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) e CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) desenvolvidos no CCS (Centro de Componentes Semicondutores) – UNICAMP e estabelecer um processo de corrosão seletiva e anisotrópica. As corrosões foram efetuadas em um reator RIE (*Reactive Ion Etching*) convencional, com plasma de baixa densidade de compostos de Flúor.

1.3. Desafios do Trabalho

- 1) Corroer o nitreto de silício com seletividade alta para óxido de silício após tratamento térmico, devido à sua modificação quando submetido à ambiente oxidante em altas temperaturas para aplicação na Tecnologia LOCOS.
- 2) Corroer o silício policristalino com perfil anisotrópico e alta seletividade para o óxido de silício para aplicações em eletrodo de porta de transistores CMOS e em dispositivos MEMS.

II. Processo de Corrosão

2.1. Introdução

O objetivo do processo de corrosão é a remoção de filmes não protegidos por uma máscara. O filme usado como máscara é usualmente o fotorresiste, mas podem ser usados outros filmes finos como óxido de silício (SiO_2), nitreto de silício (Si_3N_4) ou metais (níquel, alumínio, estanho, etc.).

A corrosão pode ser feita por dois processos, denominados úmido e seco.

A corrosão úmida usa agentes reativos na forma líquida. As amostras são imersas numa solução corrosiva adequada e o filme exposto é retirado por reação química.

A corrosão seca envolve o uso de gases na forma de plasma, o qual será detalhado no tópico 2.3.1. Quando o substrato entra em contato com o plasma, a parte exposta do filme é removida por uma combinação de processos físicos e químicos [12].

Em um processo de corrosão podemos ter dois tipos de perfis de corrosão; isotrópico e anisotrópico, como mostrado na Fig. 2.1.

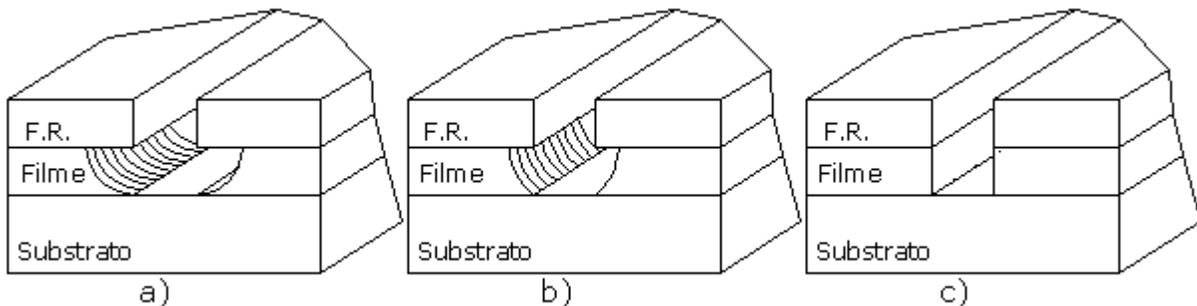


Figura 2.1. Perfis de corrosão.

- a) Perfil Isotrópico
- b) Perfil Parcialmente Anisotrópico
- c) Perfil Totalmente Anisotrópico

Um perfil resulta em isotrópico quando a corrosão é igual em todas as direções como mostra a Fig. 2.1.a, ou seja, temos uma corrosão vertical e uma

corrosão lateral do filme, por baixo do material usado como máscara, no caso fotorresiste, F.R.. Esta característica ocorre na corrosão úmida. Um perfil resulta em anisotrópico quando a corrosão é mais intensa na direção vertical, como mostram as Figs. 2.1.b e 2.1.c. Esta característica ocorre na corrosão seca. Percebemos que as Fig. 2.1.b e 2.1.c, são diferentes; isto se deve ao fato de que em uma corrosão por plasma ocorrem normalmente os processos químicos, com reação química entre o plasma e a superfície, e físicos, quando íons de alta energia removem o filme devido ao bombardeio sobre a superfície. Isto pode resultar em corrosão parcialmente anisotrópica, ou seja, ocorre uma certa corrosão lateral, por baixo do material usado como máscara (Fig. 2.1.b). O resultado depende da composição do plasma, dos fluxos dos gases, da pressão e da potência. A corrosão lateral está associada à processos químicos, envolvendo as espécies reativas geradas no plasma, enquanto que a corrosão vertical está associada aos efeitos físicos causados pelo bombardeamento dos íons.

Além da vantagem de conseguirmos perfis anisotrópicos com a corrosão seca, a corrosão úmida sofre da desvantagem de depender da orientação do cristal e utilização de dois níveis de máscara com estruturas de alta relação de aspecto, isto é, alta relação da profundidade pela largura, para obtenção perfis anisotrópicos, por exemplo utilizando a solução de KOH [13], a qual será detalhada no tópico 2.2.3.

A direcionalidade é freqüentemente desejada em um processo de corrosão. A seletividade é também um requerimento, pois, deseja-se corroer o filme em taxas muito maiores que o material usado como máscara ou camadas abaixo do filme. Outros requerimentos são: uniformidade de corrosão, alta taxa de corrosão e geração de poucos defeitos superficiais (baixa rugosidade) [14].

2.2. Corrosão Úmida

O primeiro método de corrosão usado na indústria de circuitos integrados foi o de corrosão úmida, que foi desenvolvida para todas as etapas do processo de microfabricação de CI. Devido à isotropia, a corrosão úmida torna-se inadequada

para definição de linhas menores que 3 μ m. Entretanto, para padrões de linhas maiores que 3 μ m, ela continua sendo uma tecnologia viável [15].

As vantagens da corrosão úmida são: baixo custo, alta produtividade e, normalmente, excelente seletividade para máscara e substrato.

Muitos processos de corrosão úmida envolvem uma ou mais reações químicas. A Tabela 2.1 mostra materiais utilizados na fabricação de CI's e os respectivos reagentes para corrosão.

Tabela 2.1. Alguns reagentes mais comuns para Corrosão Úmida [16].

Materiais	Soluções para Corrosão
SiO ₂ (térmico* ou depositado)	BHF (<i>Buffered Hydrofluoric Acid</i>)
Si ₃ N ₄	H ₃ PO ₄ (<i>Hot Phosphoric Acid</i>)
Silício Policristalino	KOH (<i>Potassium Hydroxide</i>)
Alumínio	PAN (<i>Phosphoric, Acetic, Nitric Acids</i>)

*Térmico é o obtido por oxidação.

Os reagentes empregados na corrosão úmida dos materiais utilizados neste trabalho (SiO₂, Si₃N₄ e Si-poli) são descritos a seguir.

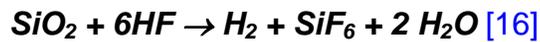
2.2.1. BHF

BHF, também chamado de BOE (*Buffered Oxide Etch*), é usado para corroer SiO₂ (óxido de silício) e SiN_x (nitreto de silício). Em geral, é mais comum para a corrosão de SiO₂ em temperatura ambiente com alta seletividade para o Si e o fotorresiste, o reagente da solução é o HF (ácido fluorídrico). Agentes renovadores são adicionados à solução de HF para manter a taxa de corrosão constante como, por exemplo, NH₄F (fluoreto de amônia – *ammonium fluoride*). Por isto o nome “*Buffered HF*”. O NH₄F, é chamada de solução tampão, além de ajudar renovando a solução, mantendo a taxa de corrosão constante, também melhora a seletividade para o fotorresiste [16].

O BOE corroe o óxido de silício em uma taxa de aproximadamente 100nm/min e o nitreto de silício rico em silício em uma taxa de aproximadamente 0,05nm/min [2].

Quando composto por 9 partes de NH₄F (40%) e 1 parte de HF (49%) em volume, remove-se nitreto de silício a taxas maiores. Estudos recentes mostram que o nitreto de silício depositado por ECR à 90°C, sendo corroído em uma solução à 25°C por 25% de BHF e 75% de H₂O, apresenta uma taxa de corrosão de aproximadamente 140nm/min [17].

Os mecanismos de corrosão de SiO₂ e Si₃N₄, obedecem às seguintes reações químicas:



A corrosão altamente seletiva, é isotrópica. O perfil resultante de uma corrosão é mostrado na Fig. 2.2.

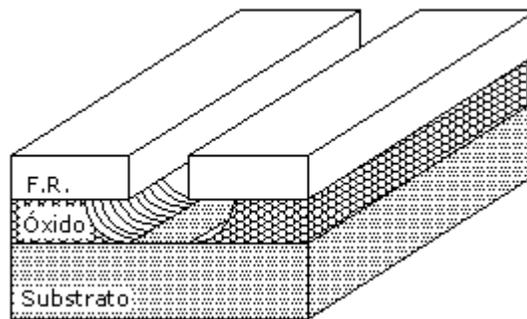


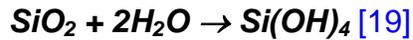
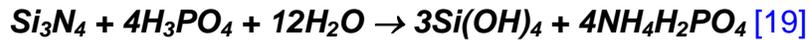
Figura 2.2. Perfil de corrosão utilizando o BHF.

2.2.2. Ácido Fosfórico aquecido

Nitreto de silício pode ser corroído em solução com 85% do volume de ácido fosfórico em 180°C. Suas aplicações incluem corrosão de camadas sacrificiais em micromáquinas e corrosão seletiva na oxidação local de óxido de silício (tecnologia LOCOS).

A corrosão deve ter alta seletividade para máscara de óxido de silício. Experiências realizadas com máscara de fotoresistivo indicam que este não suporta a solução em temperaturas elevadas. Posteriormente mostraremos o resultado dessa corrosão.

O composto de duas moléculas de ácido fosfórico (H_3PO_4), é formado adicionando-se três moléculas de água para uma molécula de pentóxido de fósforo (P_2O_5) [18]. As reações químicas que ocorrem na remoção de filmes de nitreto e óxido são:



Para a utilização desta solução é necessário um sistema de controle que identifica quando a solução está no ponto de ebulição e libera automaticamente gotas de água DI (deionizada, resistividade de 18 M Ω .cm) dentro do recipiente de corrosão, compensando a perda da água por evaporação. Temperaturas típicas de utilização para esta solução variam de 150°C à 180°C. Para uma solução aquosa com concentração de 85% de H_3PO_4 em pressão atmosférica o ponto de ebulição é de aproximadamente 154°C. Para lâminas de 200 mm e 300 mm de diâmetro, a taxa de corrosão do nitreto é de 4,28 nm/min e 4,25 nm/min, respectivamente [19].

Estudos recentes sobre a corrosão úmida de nitreto de silício depositado por ECR apontam uma taxa de corrosão de aproximadamente 12nm/min [17] a 90°C, enquanto que para o óxido CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a taxa é de somente 2,5nm/min [15]. Filmes de Si_3N_4 obtidos por CVD assistido por plasma tem uma taxa muito maior de corrosão que os filmes de Si_3N_4 obtidos por CVD à alta temperatura [17].

Quando utilizamos a corrosão úmida para a corrosão de nitreto, temos que aumentar uma etapa no processo, pois é necessário a fotogração do filme de óxido que serve de máscara para corrosão. Por isso, corrosão seca torna-se um processo atrativo, pois pode-se utilizar diretamente o fotorresiste.

2.2.3. KOH

O KOH exibe uma taxa de corrosão dependente da orientação do cristal de silício. Os planos {100} e {110} tem átomos com duas ligações voltadas para dentro do cristal e duas ligações expostas. Átomos em planos {111}, tem três ligações

voltadas para dentro do cristal e uma ligação exposta. Mostrou-se experimentalmente que planos $\{111\}$ são corroídos mais lentamente que planos $\{100\}$ e $\{110\}$ [2]. O KOH apresenta uma taxa de corrosão de aproximadamente $20\mu\text{m}/\text{min}$ em 135°C para uma solução de 46% em volume de KOH [23]. Máscaras aceitáveis para a corrosão de silício nessa solução são: óxido de silício e nitreto de silício. O óxido pode ser usado para corrosões com tempos curtos e o nitreto deve ser usado quando a corrosão exigir um tempo maior.

Como um exemplo, para uma corrosão total de $500\mu\text{m}$ de uma lâmina espessa, que requer 6 horas em uma solução de 20% de KOH à 85°C , seria necessária uma máscara de óxido de silício de 504nm . Alternativamente, a espessura de uma máscara de nitreto de silício, nas mesmas condições, seria de aproximadamente 50nm . A seletividade da corrosão do silício puro para o silício dopado com dopante tipo p (Boro) está entre 10 e 100, dependendo da temperatura de corrosão e proporção de KOH [2].

O KOH é principalmente utilizado na fabricação de sensores. A Fig. 2.3 mostra o aspecto da corrosão com KOH de uma lâmina de silício com orientação $\{100\}$ [13].

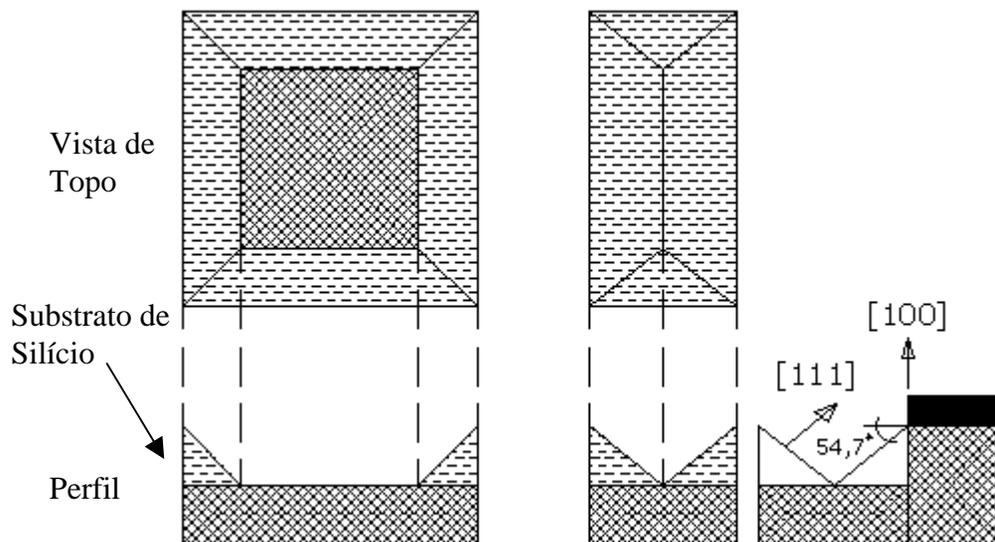


Figura 2.3. Aspecto da corrosão de silício com KOH [15].

Devido ao ataque diferenciado dos planos cristalográficos, as paredes inclinadas formam um ângulo de $54,7^\circ$ com o plano horizontal da lâmina.

Corrosões com KOH podem ser utilizadas na fabricação de pontes suspensas. A Fig. 2.4. mostra uma seqüência do processo de obtenção de uma ponte suspensa utilizando a corrosão com KOH.

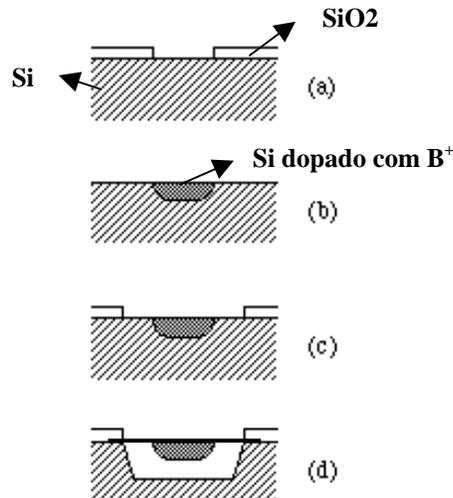


Figura 2.4. Aplicação de KOH na fabricação de ponte suspensa após dopagem forte de silício com boro.

A Fig. 2.4.a, mostra um padrão transferido para uma fina camada de óxido por fotogração e corrosão úmida com BHF.

A Fig. 2.4.b mostra uma dopagem de boro por implantação iônica seguida de difusão térmica e retirada de todo o óxido por corrosão em BHF.

A Fig. 2.4.c mostra uma segunda máscara de óxido por fotogração e corrosão.

A Fig. 2.4.d mostra o resultado da corrosão com KOH do substrato de silício exposto. O KOH ataca fracamente o silício dopado fortemente com Boro [15, 22]. Com isto, podem-se criar vigas e outras estruturas suspensas. Dentre os materiais que podem ser usados para fazer estruturas suspensas têm-se o nitreto de silício, o óxido de silício e o silício policristalino [23, 24, 25].

2.3. Corrosão Seca

Corrosão seca, ou por plasma, é um dos passos básicos usados no processamento de semicondutores para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Com a corrosão por plasma podemos produzir padrões com alta resolução em estruturas sub-micrométricas. Seu uso dentro das etapas de microfabricação, começou no final dos anos 70 e início dos anos 80, quando o tamanho das estruturas gradualmente diminuía, de 6 para 3 μ m, e a área das lâminas aumentava, de 3 para 4 polegadas de diâmetro. Nesta época, começou-se a substituir o nome LSI (*Large Scale Integration*) por VLSI (*Very Large Scale Integration*). Nesta escala, a precisão no controle das dimensões tornou-se um item dominante [26, 27].

Os fenômenos que ocorrem em um processamento por plasma são complexos e não integralmente entendidos. No entanto, com o presente conhecimento dos processos físico e químico que ocorrem, é possível ajustar e controlar a composição das misturas gasosas e dos parâmetros da descarga, a fim de se obter bons resultados no processamento dos materiais.

O conceito básico de corrosão seca é o seguinte: uma descarga elétrica é utilizada para produzir as espécies reativas (átomos, radicais e íons) de um gás molecular, relativamente inerte. O gás para corrosão é selecionado para gerar espécies que reagem quimicamente com o material a ser corroído e cujo produto da reação com o material corroído é volátil. Um processo de corrosão seca está baseado principalmente em mecanismos químicos para a corrosão do material, e pode ser regido por seis etapas [15], como mostra a Fig. 2.5.

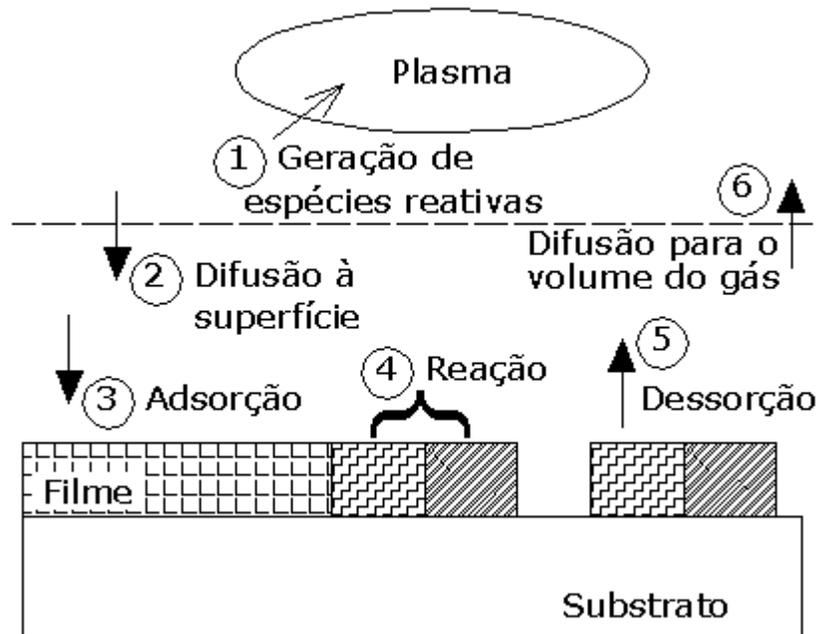


Figura 2.5. Etapas do processo de corrosão seca.

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

No caso de não ocorrer alguma dessas etapas, o ciclo total da corrosão é interrompido. As etapas 1, 2 e 6, ocorrem na fase gasosa e no plasma, e as etapas 3, 4 e 5, por sua vez, ocorrem na superfície do material que está sendo corroído. A reação que ocorre na etapa 1 chama-se reação homogênea, e a reação que ocorre na etapa 4 chama-se reação heterogênea.

2.3.1. Plasmas

Plasma designa um meio condutor elétrico quase neutro, em geral constituído de fótons, elétrons e de átomos ou moléculas, ionizados parcialmente ou totalmente com cargas positivas ou negativas. Plasmas podem existir em sólidos e líquidos mas estão predominantemente relacionados aos gases. Devido às suas propriedades singulares considera-se o plasma como o quarto estado da matéria. É característica a sua interação com campos elétricos e magnéticos, com o ambiente e auto-interação [20].

O comportamento de um gás neutro é descrito pela teoria cinética dos gases, a qual diz que nenhuma força age entre as moléculas do gás, e as partículas se movimentam em linha reta com uma distribuição de velocidades, sendo este movimento controlado pela colisão entre elas e com as paredes do recipiente. Como resultado destas colisões, as moléculas do gás neutro seguem um movimento randômico *Brownian* [71].

Plasma está associado a altas temperaturas como mostrado na Fig 2.6.

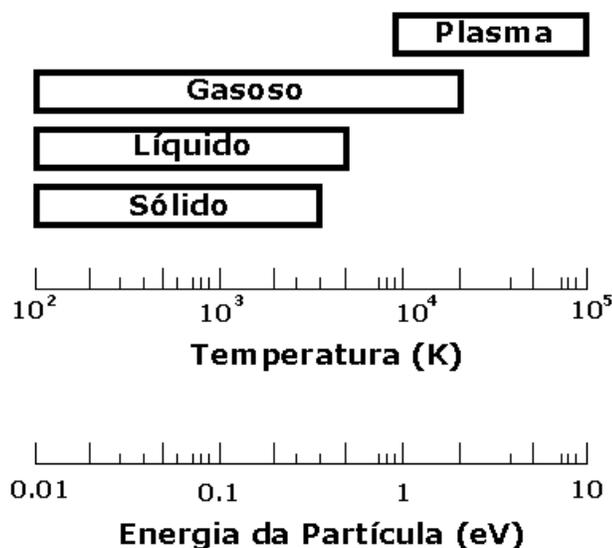


Figura 2.6. Estados da matéria, Temperatura e energia da partícula [28].

Os plasmas para corrosão são geralmente formados aplicando um campo elétrico externo a um gás, mantido à baixa pressão dentro de uma câmara de vácuo. No plasma, os elétrons podem alcançar temperaturas da ordem de $10^4 - 10^5$ °K (1 –

10 eV), enquanto que a temperatura do gás pode ser comparável à temperatura ambiente. Por esta razão, estes plasmas podem ser chamados de plasmas frios.

O comportamento de uma descarga elétrica depende dos vários processos que ocorrem com e entre os componentes do plasma, assim como da interação do plasma com os elementos do recipiente que o confinam. Estes processos são responsáveis pela geração e recombinação de partículas carregadas, emissão e absorção de fótons, pela formação de novas espécies químicas, neutras ou carregadas e pela fragmentação de grupos atômicos e reações químicas.

A interação entre dois elementos constituintes de um plasma é caracterizada pela grandeza denominada seção de choque. A colisão de elétrons livres com outros componentes de um plasma constitui no principal mecanismo de produção de íons em descargas gasosas, a qual depende da energia cinética do elétron, adquirida pela ação do campo elétrico [20].

Os plasmas são usualmente excitados e mantidos eletricamente por: corrente direta (DC), rádio frequência (RF), ou microondas (MW), fornecido a um gás.

Considerando-se uma fonte DC aplicada entre dois eletrodos condutivos estando em contato com um gás em baixa pressão, como mostra a Fig. 2.7, podemos entender os processos que ocorrem em um plasma.

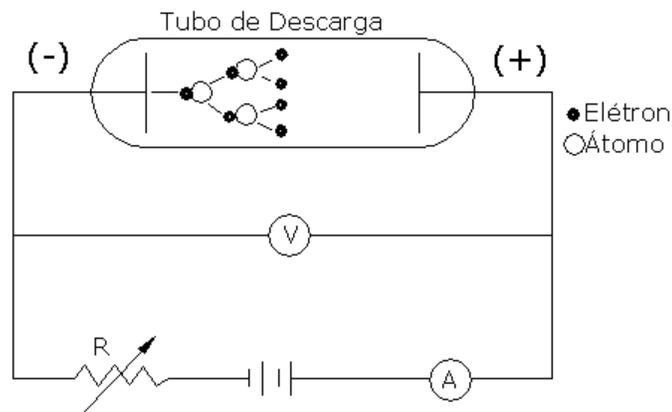


Figura 2.7. Configuração de uma descarga DC.

Uma pequena quantidade de elétrons livres está sempre presente no gás, como um resultado de ionização por radioatividade que ocorre naturalmente ou raios

cósmicos. Elétrons livres podem, também, ser produzidos por fotoionização, que ocorre quando a energia de um fóton é superior à energia de ionização de um átomo ou molécula, ou emissão de campo, que ocorre devido ao campo elétrico intenso, onde há emissão de elétrons por sólidos aquecidos. Aumentando-se gradualmente a tensão aplicada ao gás no tubo de descarga, ou câmara de reação, os elétrons livres existentes são acelerados no campo elétrico, cada vez mais ganhando energia cinética. A energia do elétron no plasma é bem maior que a energia de partículas pesadas, podendo chegar à 5eV. Por sua vez, a energia dos átomos ou moléculas podem chegar à 0,1eV. Inicialmente quando a energia do elétron é também menor para excitar ou ionizar um alvo de colisão (átomos ou moléculas), as colisões necessariamente serão elásticas, ou seja, serão colisões onde há uma fração muito pequena de perda de energia cinética total do elétron, tipicamente 10^{-5} . Entretanto, o elétron continua à ganhar energia entre colisões até reter energia suficiente para causar ionização do alvo nas colisões inelásticas, onde há transferência de energia. Os novos elétrons produzidos no processo de ionização são acelerados pelo campo elétrico e produzem nova ionização por impacto com átomos neutros ou moléculas do gás. Então, um processo de multiplicação de elétrons ocorre. Neste estágio, temos a ruptura do dielétrico do gás, causada por uma tensão constante suficientemente intensa. A descarga atinge a condição autônoma-luminosa, pois há um equilíbrio entre os processos de geração e de perda (recombinação) de elétrons. Na condição autônoma-luminosa, a corrente se torna independente de fontes externas de geração de cargas [28].

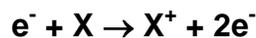
Quando a tensão aplicada alcança a tensão de ruptura dielétrica do gás, um processo de avalanche ocorre como um resultado de três processos simultâneos [28]:

- 1) Íons acelerados pelo campo elétrico se chocam com o catodo com energia suficiente para causar a emissão de elétrons secundários; os elétrons secundários formam mais íons por colisão com átomos neutros do gás.
- 2) Os novos íons formados são acelerados para o catodo onde colisões produzem mais elétrons, os quais produzem mais íons.

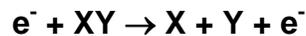
- 3) Em paralelo, elétrons criados em colisões ionizantes e por processos secundários são removidos do plasma por difusão para as paredes, por recombinação com íons positivos, e, em certos gases, por formação de íons negativos. Em pressões menores, que poucos mTorr, a recombinação ocorre principalmente nas paredes do reator.

As colisões de elétrons (primários ou secundários) com átomos ou moléculas do gás (X) podem gerar diversos produtos [15, 29], tais como:

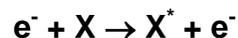
- ❖ **Ionização:** Formação de uma molécula ou átomo positivamente carregado.



- ❖ **Dissociação:** Separação de uma molécula (XY) em fragmentos menores, com ou sem ionização.



- ❖ **Excitação:** Absorção de energia por uma molécula ou átomo, incorporando estados eletrônicos excitados.



Os íons, fragmentos moleculares e as moléculas excitadas são altamente reativos. As reações removem energia, elétrons, íons e radicais do plasma, que devem ser continuamente restabelecidos. A energia dissipa-se também com a emissão de fótons, dando ao plasma a sua característica descarga luminosa. A luminosidade emitida pelo plasma é devida principalmente aos processos de recombinação (desexcitação), ou seja, o retorno de elétrons excitados ao seu estado fundamental [15].

Em nosso trabalho, daremos ênfase ao plasma formado por ação de uma fonte RF, utilizada no reator RIE.

2.3.2. Plasmas AC

Quando se aplica um potencial alternado aos eletrodos, os processos de ionização predominantes podem diferenciar-se dos potenciais constantes. Os eventos dependem do gás ou mistura gasosa e sua pressão.

Em frequências menores que 100Hz, a polaridade dos eletrodos varia lentamente. Se a intensidade do campo durante o pico de tensão, for suficiente para desencadear o processo de ruptura dielétrica do gás, a mobilidade das partículas permite que se complete a descarga antes da reversão do campo. A descarga é essencialmente idêntica à de campo constante, exceto que os eletrodos se alternam na função de catodo e anodo em cada semiciclo [20, 28].

Em frequências entre 1MHz e 100MHz, os elétrons livres são capazes de acompanhar as variações do campo elétrico aplicado e, podem ganhar energia considerável, da ordem de dezenas de eV (*elétron-volts*). Nesta faixa de frequência, o movimento dos íons (cargas pesadas positivas) é menor influenciado pelo campo elétrico, ou seja, sua energia vem principalmente da energia térmica do ambiente e é da ordem de 0,01eV. O tempo dos íons para se moverem entre os eletrodos torna-se maior que a metade do período do campo elétrico. Em tais frequências, a carga espacial positiva é parcialmente retida entre as duas metades dos ciclos do campo elétrico alternado e facilita o reinício da descarga [14,16, 20, 28].

Considerando-se a Fig. 2.8, uma tensão alternada é aplicada ao eletrodo de área menor, através de um capacitor em série, denominado capacitor de bloqueio.

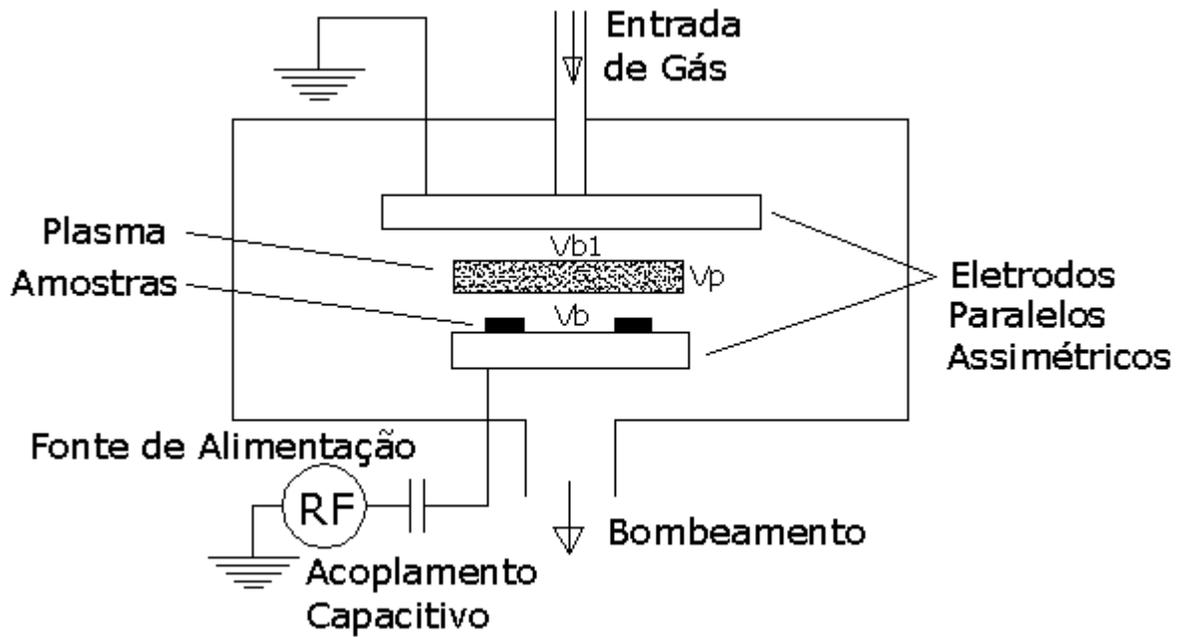


Figura 2.8. Esquemático do reator assimétrico RIE.

O reator apresentado na Fig. 2.7 é um reator de corrosão por plasma em modo RIE. Podemos verificar entre os eletrodos assimétricos (tamanhos diferentes), a formação do plasma com os três potenciais (V_p , V_b e V_{b1}) estabelecidos após a estabilização da descarga (ruptura dielétrica do gás) devido à fonte RF de alimentação.

Quando ocorre a formação da descarga auto-sustentável, temos uma região escura, onde a quantidade de elétrons é desprezível, que separa do plasma todas as superfícies dentro da câmara (eletrodos, paredes, etc.), chamada de bainha do plasma. As tensões V_b e V_{b1} são chamadas de potencial de bainha.

Uma relação importante proposta para explicar a relação entre estas tensões e áreas dos eletrodos é conhecida como teorema de área [72].

$$\frac{V_E}{V_A} = \left(\frac{A_A}{A_E} \right)^4$$

V_E é a tensão de bainha do eletrodo inferior energizado (V_b);

V_A é a tensão de bainha do eletrodo superior aterrado (V_{b1});

A_A é a área do eletrodo aterrado; e

A_E é a área do eletrodo energizado.

Com esta relação, podemos verificar que quanto menor a área do eletrodo energizado (inferior), maior o potencial de bainha, V_b , do eletrodo inferior.

Os potenciais que se desenvolvem nos vários pontos da descarga são formados por uma componente alternada somada a uma componente contínua no tempo.

As componentes contínuas são decorrentes da grande diferença entre as mobilidades eletrônica e iônica. Quando um eletrodo encontra-se no semiciclo positivo da tensão alternada aplicada, uma corrente de elétrons relativamente elevada flui em sua direção, causando uma depleção de cargas negativas na região do plasma. Por outro lado, quando a polaridade inverte, uma corrente de íons de mobilidade bem menor, flui ao eletrodo. A corrente líquida transitória, carrega o capacitor com uma carga negativa; o eletrodo a ele acoplado assume uma componente contínua V_b , negativa em relação ao potencial do plasma V_p , como mostra a Fig. 2.9 [15, 28].

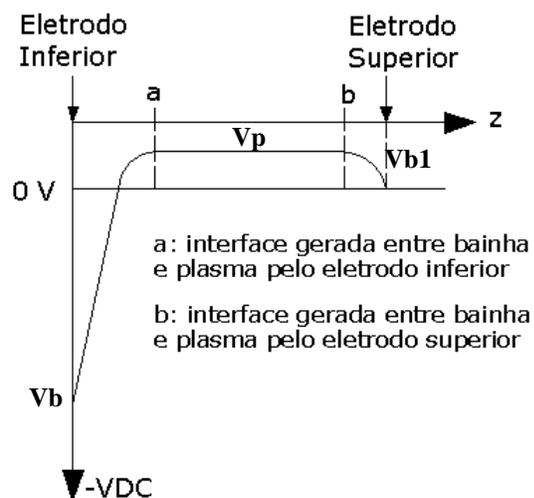


Figura 2.9. Tensão DC num reator de plasma em modo RIE.

À medida que o capacitor se carrega, a corrente de elétrons diminui e a dos íons aumenta pela ação da força eletrostática exercida pelas cargas acumuladas no

capacitor. O carregamento do capacitor cessa quando a corrente líquida, de um ciclo completo de tensão, se anula.

A componente contínua e positiva V_p do potencial do plasma é gerada pela região de carga espacial, formada pelos íons positivos, lentos, distribuídos no plasma com menor densidade de elétrons.

Como os íons não respondem ao campo de alta frequência, são apenas as tensões contínuas desenvolvidas nas regiões de sombra (bainhas) que estabelecem o seu comportamento. As tensões determinam tanto a extração dos íons positivos do plasma como a sua energia cinética ao atingir a superfície dos eletrodos. Os parâmetros que influenciam na magnitude destas tensões são a composição e a pressão do gás, o valor de pico a pico da tensão alternada aplicada e a estrutura da câmara de descarga [15, 20, 28].

2.3.3. Interação entre Plasmas e Filmes

Ao colocarmos a superfície de uma amostra em contato com o plasma, as espécies energéticas interagem com esta superfície e, se os produtos da reação forem voláteis, ocorrerá remoção do material da superfície, ou seja, uma corrosão seca.

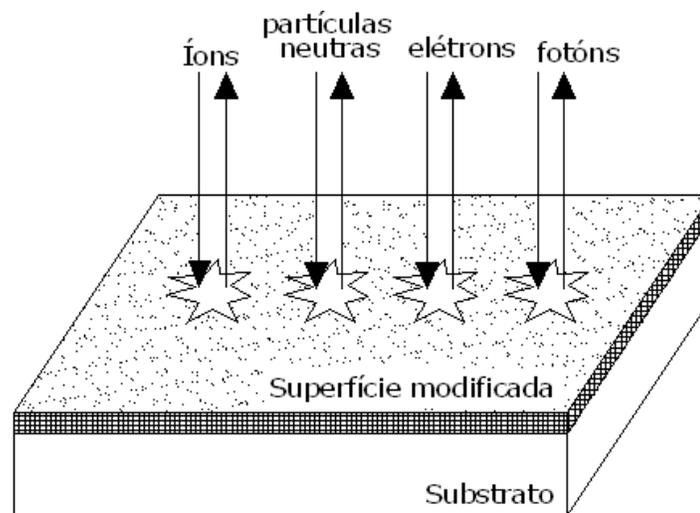


Figura 2.10. Diagrama esquemático do fluxo de partículas incidentes e de saída em uma superfície em contato com um plasma de corrosão em baixa pressão.

Íons, elétrons, partículas neutras e fótons, interagem com a superfície (Fig. 2.10) [14,30]. Em processamento por plasma, a amostra fica com potencial negativo em relação ao plasma, então os íons positivos têm um papel muito importante nas interações superfície-plasma. Os íons transferem energia para a superfície da amostra, podendo reagir quimicamente (dessorção de produtos, podendo ser voláteis ou não) ou remover diretamente (*sputtering*). *Sputtering* consiste de uma erosão catódica, que é uma extração por mecanismo físico, ou seja, remoção do material da superfície por bombardeio de íons.

A corrosão química depende da natureza das espécies do plasma que alcançam a superfície do filme. A evolução dos reagentes é governada não somente pela energia e pela densidade de elétrons, mas sim pelo tempo de residência dos gases e do número de colisões que induzem uma reação. O bombardeio físico é governado pelas propriedades da bainha do plasma e dos íons que participam do bombardeio, variando conforme as variáveis controláveis, que são: pressão, potência e fluxo dos gases.

Uma corrosão requer a formação de produtos voláteis que devem se afastar da superfície e serem bombeados para fora da câmara. A volatilidade dos produtos dependerá dos reagentes, pressão e temperatura do ambiente. Em muitos plasmas, resíduos são também formados e podem causar a interrupção do processo de corrosão. Em alguns casos, a formação de resíduos sobre a superfície e parede do filme, melhora a anisotropia do processo, como mostra a Fig. 2.11. [30].

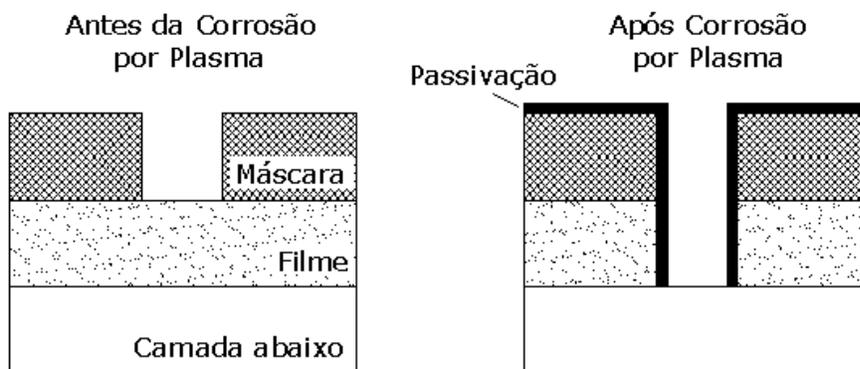


Figura 2.11. Diagrama esquemático mostrando como é possível conseguir transferência de padrão ideal em processo de corrosão por plasma com formação de camadas de passivação sobre superfície horizontal e vertical.

A passivação de parede vertical é um resultado da formação sobre a parede lateral da estrutura corroída de um filme, a qual então inibe a corrosão lateral. Por exemplo, adicionando oxigênio a um plasma de cloro, um filme pode crescer sobre a parede lateral da estrutura que não está exposta ao bombardeio iônico, enquanto o crescimento é impedido na base da estrutura pelo bombardeio iônico. A corrosão continua entretanto somente na base da estrutura, resultando na formação de paredes verticais.

O bloqueio da parede lateral pode ser alcançado na ausência de oxigênio, utilizando gases contendo carbono que polimerizam e formam um filme protetor que impede a corrosão. A taxa de corrosão de espécies contendo carbono é fortemente enriquecida pelo bombardeamento energético dos íons. O bombardeio iônico sobre a base da superfície inibe a formação de filme de polímero, e a corrosão ocorre da mesma forma, enquanto que a corrosão lateral é interrompida [13, 28]. Para estes processos, é necessário um controle afinado entre deposição e corrosão [14].

A passivação de paredes é principalmente utilizada em plasmas que tem o flúor como fonte de gás para corrosão, pois devido à sua alta reatividade com o silício, sua corrosão possui características isotrópicas. Por isto, gases contendo carbono são utilizados para passivar as paredes do filme que está sendo corroído.

Em plasmas utilizando o SF₆, como fonte de flúor, e CHF₃ como fonte de carbono, o hidrogênio produzido pela dissociação de CHF₃ reduz a superfície de silício exposta para plasma de flúor e inicia a polimerização de radicais de CF₃ [73].

Usando a passivação da parede lateral, o perfil de corrosão pode ser controlado satisfatoriamente; no entanto, um passo de limpeza adicional é requerido no final do processo de corrosão para remover o filme da parede lateral, antes de processamentos futuros [28].

De fato, não é possível prever com precisão, o que acontece realmente em um processo de corrosão. Uma análise detalhada (específica de um certo reator) pode mostrar algum resultado e tendência básica. Mas, em geral, os processos de plasma necessitam ser caracterizado não somente para cada processo, mas sim para cada tipo de reator .

2.4. Definição dos Parâmetros da Corrosão

2.4.1. Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão, TC, é definida como sendo a razão entre a profundidade da corrosão, h, pelo tempo de corrosão, t.

$$TC = \frac{h}{t}$$

Taxa de corrosão alta é desejável, mas em alguns casos uma alta taxa de corrosão torna-se um problema para o controle da corrosão lateral. A uniformidade da taxa de corrosão é um requerimento importante, ou seja, a profundidade de corrosão deve ser igual em pontos diferentes da amostra [15, 16].

2.4.2. Seletividade

Seletividade, S, é um dos parâmetros mais importantes em um processo de corrosão. É a relação da taxa de corrosão de diferentes materiais. Um processo de corrosão possui uma boa seletividade quando corroe apenas o filme desejado, sem corroer o material usado como máscara ou a camada abaixo do filme a ser corroído. A seletividade para a máscara e camada abaixo é importante devido às variações da taxa de corrosão, por plasma não uniforme, e da espessura do filme a ser corroído, por deposição não uniforme. O processo de corrosão necessita ser continuado até que o filme seja completamente removido em todas as áreas onde se deseja. Onde o filme é menos espesso a camada de baixo é atingida antes, ficando exposta ao plasma. Se a seletividade não for boa, a camada de baixo também será corroída. Este tempo de corrosão adicional para remover o filme de todas as regiões é chamado de *overetch* [31]. A seletividade é expressa por:

$$S = \frac{TC_1}{TC_2}$$

TC₁ é a taxa de corrosão do material 1 (desejado), e

TC_2 é a taxa de corrosão do material 2.

Quanto maior a corrosão do material 1 e menor a corrosão do material 2 em um determinado tempo, maior a seletividade. Deve-se encontrar as condições nas quais a taxa de corrosão aumente para o material 1 e diminua para o material 2. É comum utilizar gases promotores de polimerização, a fim de polimerizar um material mais do que outro para impedir a corrosão [15, 16].

2.4.3. Anisotropia

Anisotropia, A , é o parâmetro que mede o quanto um perfil de uma corrosão é vertical. Corrosão com perfil de parede vertical é um requerimento básico atualmente, pois as dimensões das estruturas estão cada vez menores. A anisotropia é medida pela seguinte expressão:

$$A = 1 - \left(\frac{TC_L}{TC_V} \right)$$

A é o fator de anisotropia;

TC_L é a taxa de corrosão lateral do filme (isto é, por baixo do material usado como máscara);

TC_V é a taxa de corrosão vertical do filme.

Um processo é perfeitamente anisotrópico, ou seja, com parede lateral vertical quando $A=1$, portanto $TC_L=0$. Isto ocorre quando temos somente mecanismo físico de corrosão. Quando temos a relação TC_L/TC_V diferente de zero, o material do filme é corroído lateralmente por baixo do material usado como máscara e este efeito é chamado de *undercut* [15].

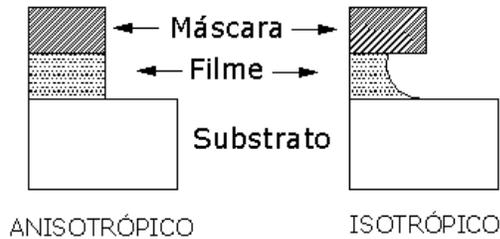


Figura 2.12. Perfil de corrosão sem undercut (anisotrópico) e com undercut (isotrópico).

A fim de se conseguir perfis bem anisotrópicos, em geral, são adicionados gases promotores de polimerização para impedir a corrosão lateral.

A direcionalidade da corrosão é alcançada com potências elevadas e pressões baixas, devido ao aumento de Tdc (tensão de auto-polarização, ou potencial de bainha). Isto faz com que a espessura da bainha aumente, aumentando a energia dos íons que bombardeiam a superfície da amostra (processo físico) [14, 15].

2.4.4. Rugosidade

Rugosidade é um parâmetro de corrosão indesejável para a maioria das aplicações. Define-se rugosidade como danos causados à superfície após um processo de corrosão, devido principalmente ao forte bombardeio iônico da superfície da lâmina com remoção não uniforme de material ou possíveis redepósitos de produtos não-voláteis, até mesmo deposição de metais do material da câmara e eletrodos. A deposição transitória de resíduos sobre a superfície da lâmina funciona como mascaramento local da corrosão, causando a rugosidade. Gases contendo hidrogênio são excelentes promotores de polimerização, capazes de produzir perfis altamente anisotrópicos, mas podem provocar uma rugosidade muito alta. Superfície menos rugosa é obtida com potência baixa e pressão alta, ou seja, o processo de corrosão deve ser predominantemente químico [14, 16].

2.4.5. Repetibilidade e uniformidade

Repetibilidade e uniformidade são requisitos básicos para tornar um processo robusto, ou seja, confiável, sem alteração, mantendo as mesmas condições do plasma e da corrosão. Os fatores que podem influenciar a uniformidade e a repetibilidade de um processo de corrosão seca são:

- *Exposição da câmara de corrosão ao ambiente da sala.* Se a câmara de corrosão é periodicamente exposta ao ambiente da sala onde se encontra, a repetibilidade pode ser ruim, pois a superfície da câmara pode absorver umidade que poderá afetar o ciclo de corrosão do próximo processo.
- *Distribuição e taxa de fluxo dos gases.* O fornecimento de espécies reativas e a remoção dos produtos das reações devem ser constantes e uniformes para que a taxa de corrosão seja igual sobre toda a amostra.
- *Efeito de carregamento (loading effect).* A reação de corrosão é diretamente proporcional à área da superfície de corrosão exposta; a taxa de corrosão diminui quando aumentamos o número de lâminas ou a área para ser corroída. Isto ocorre devido à depleção de espécies reativas durante a corrosão do material.
- *Detecção do ponto final.* Após um ciclo de corrosão ser completado, é necessário terminar a ação da corrosão, prevenindo corrosão insuficiente ou demasiada.
- *Efeitos referentes ao eletrodo.* Dependendo da configuração e material do eletrodo, efeitos de não-uniformidade na taxa de corrosão podem ocorrer [15].

2.5. Equipamentos para Corrosão Seca

Existem vários tipos de reatores de corrosão por plasma, sendo que cada um possui uma certa vantagem ou desvantagem sobre o outro dependendo da aplicação.

Basicamente, os equipamentos de corrosão por plasma consistem de um sistema de manipulação de gases com controladores de fluxo de massa, um sistema

de vácuo que compreende bombas e controlador de pressão, câmara de reação e fonte de alimentação.

2.5.1. Reator Barril

O reator barril foi o primeiro reator de plasma desenvolvido. Ele tem esse nome devido ao seu aspecto. Seus eletrodos são cilíndricos, como mostrado na Fig. 2.13, e as lâminas são colocadas verticalmente em um suporte. Após a evacuação do sistema, gases são introduzidos e uma potência RF é fornecida aos eletrodos. O plasma é gerado e os reagentes químicos difundem do plasma em direção às lâminas. A corrosão é puramente química, resultando em alta seletividade, com poucos danos à superfície da amostra. A produtividade é muito boa, podendo processar muitas lâminas por rodada. A uniformidade não é boa e a corrosão é isotrópica [16].

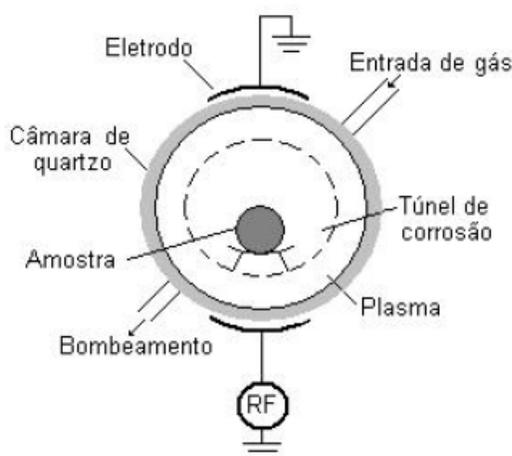


Figura 2.13. Diagrama de um reator barril [29].

2.5.2. Reatores com Placas Paralelas

Um reator com placas paralelas, mostrado anteriormente na Fig. 2.8, consiste de uma câmara de reação, dois eletrodos paralelos, um acoplamento capacitivo e

uma fonte RF. Os reatores podem ser montados de duas formas: uma com a potência aplicada no eletrodo superior e outra com a potência aplicada no eletrodo inferior. Pode-se ainda escolher o eletrodo que suportará as amostras que serão corroídas.

Quando as amostras são colocadas no eletrodo aterrado, o reator está na configuração PE - *Plasma Etching*; quando colocadas no eletrodo da fonte RF, o reator está na configuração RIE – *Reactive Ion Etching*, também chamado de *RSE* – *Reactive Sputter Etching*.

No modo PE, os eletrodos são de áreas iguais e o eletrodo inferior sobre o qual as lâminas se localizam está aterrado juntamente com a câmara de reação, aumentando seu tamanho efetivo e a probabilidade de *sputtering* das paredes da câmara. Ambos os componentes de corrosão, físico e químico, ocorrem neste modo; a corrosão altamente direcional é difícil alcançar.

No modo RIE, o eletrodo inferior é menor que o superior, aumentando o potencial de aceleração dos íons e portanto a componente física da corrosão com maior bombardeamento dos íons sobre a superfície da lâmina. Neste modo, a tensão DC entre o plasma e os eletrodos está na faixa de 100 à 700V, muito maior que a tensão DC do modo PE, que pode variar entre 10 e 100V [15, 16, 32].

O reator utilizado neste trabalho é um reator de placas paralelas, trabalhando no modo RIE. As amostras são montadas no eletrodo inferior, o qual está ligado à fonte. Um esquema desse reator é mostrado na Fig 2.14. Na região entre os eletrodos mostra-se a região do plasma, e entre o plasma e o eletrodo inferior mostra-se a região da bainha.

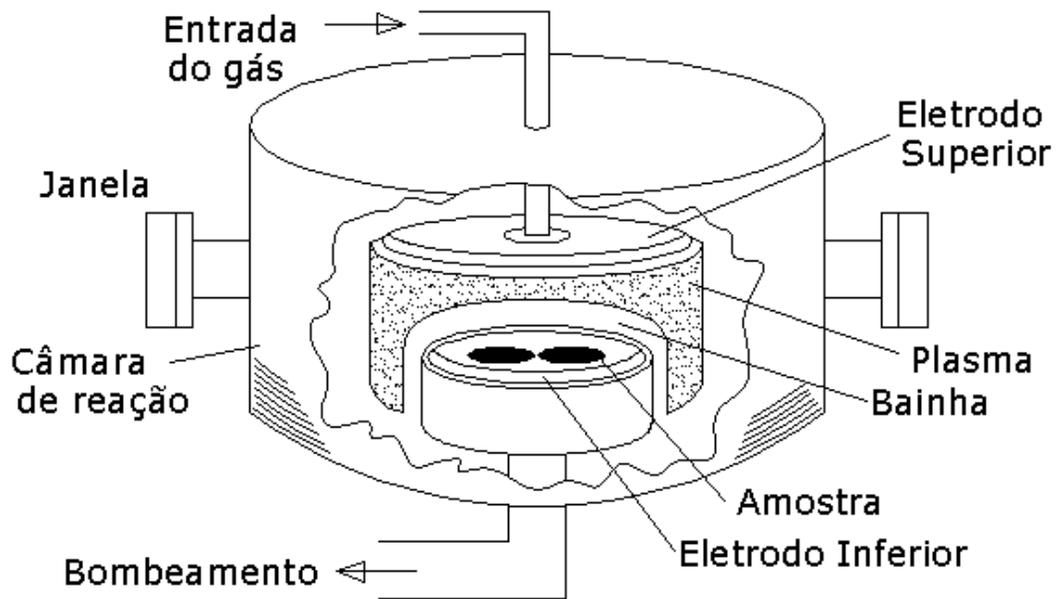


Figura 2.14. Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE.

A formação do plasma nesses reatores é da seguinte maneira: aplica-se um sinal RF, geralmente de 13,56 MHz, na mistura gasosa entre os eletrodos. Nos primeiros poucos ciclos, devido à maior mobilidade dos elétrons (partículas leves), eles seguem as variações do campo elétrico em direção aos eletrodos e parede da câmara, mais rapidamente que os íons (cargas pesadas). Com isso, os eletrodos ficam carregados negativamente e o plasma positivamente. Um campo elétrico DC é formado entre o plasma e os eletrodos, chamado de potencial de bainha. Isto faz com que os íons positivos que se encontram (casualmente) na periferia do plasma, sejam extraídos em direção à superfície da amostra, reagindo com o filme exposto [14,16, 28].

Para corrosão anisotrópica, pressões típicas estão entre 10 e 100mTorr e densidade de potência entre 0,1 e 1 W/cm². A densidade de plasma é relativamente baixa, na faixa de 10⁹ – 10¹¹ cm⁻³, e, a temperatura do elétron é da ordem de 3V. Energias de aceleração dos íons (potencial de bainha – Tdc) são maiores que 200V. O grau de dissociação de moléculas em espécies reativas pode variar sobre uma ampla faixa, 0,1% à 100%, dependendo da composição do gás e condições do plasma. Para deposição e aplicação de corrosão isotrópica, utilizam-se pressões

maiores, bombardeio iônico menor e a frequência pode ser menor que a comumente usada de 13,56MHz [21].

No processo de corrosão ocorrem simultaneamente reações químicas entre as espécies reativas existentes no plasma e efeitos físicos, decorrentes do bombardeio iônico sobre as paredes da câmara, eletrodos e lâminas. Perfis com alta anisotropia e razoável seletividade, são possíveis de se conseguir, mas requer bastante teste e análise dos resultados.

Contaminação por impurezas metálicas incluindo Fe, Ni, Na, Cr, K, Al, e Zn depositadas sobre a superfície da lâmina durante o processo de corrosão, ocorrem, por causa do *sputtering* de eletrodos, paredes da câmara e acessórios em contato com o plasma [33].

Reatores em modo RIE são extensivamente usados na indústria de circuitos integrados. São principalmente utilizados quando o requerimento da corrosão é perfil de parede vertical com altas taxas de corrosão e razoável seletividade, como em dispositivos MEMS.

2.5.3. Sistema de Corrosão por Plasma de Alta Densidade

Sistemas HDP (*High-Density Plasma*) diferem do reator de placas paralelas acoplado capacitivamente devido ao tipo de fonte que é usado para gerar o plasma. As fontes podem ser de ressonância ciclotrônica do elétron (ECR – *Electron Cyclotron Resonance*) e por acoplamento indutivo (ICP – *Inductively Coupled Plasma*) [30].

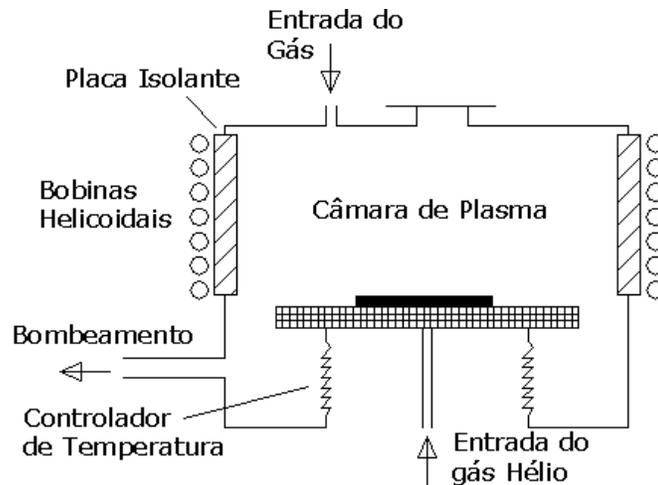


Figura 2.15. Esquemático de um reator ICP.

O reator ICP é um dos equipamentos de corrosão por plasma mais utilizado atualmente, devido principalmente à sua simplicidade. Neste reator, o sinal de RF, usualmente de 13,56MHz, é aplicado a uma bobina que pode ter uma configuração planar ou helicoidal. Na configuração planar a bobina se localiza acima da câmara de plasma, separada por uma placa de material isolante, normalmente de quartzo. Na configuração helicoidal, como mostra a Fig 2.15, a bobina envolve lateralmente a câmara. No eletrodo onde se localiza a amostra temos outra fonte RF de 13,56MHz que serve para controlar, independentemente, a energia do bombardeamento dos íons sobre a amostra [34, 35, 36]. Normalmente a amostra é mantida em uma temperatura abaixo de 80°C, injetando He na face posterior da amostra. Pressões bases típicas de processo são na faixa de 10^{-7} Torr. Devido às potências elevadas e um acoplamento mais eficiente, a densidade de plasma desses reatores pode chegar à 10^{12} elétrons/cm³. Com o ICP é possível conseguir perfis anisotrópicos com boa seletividade [13, 16, 32, 37, 38].

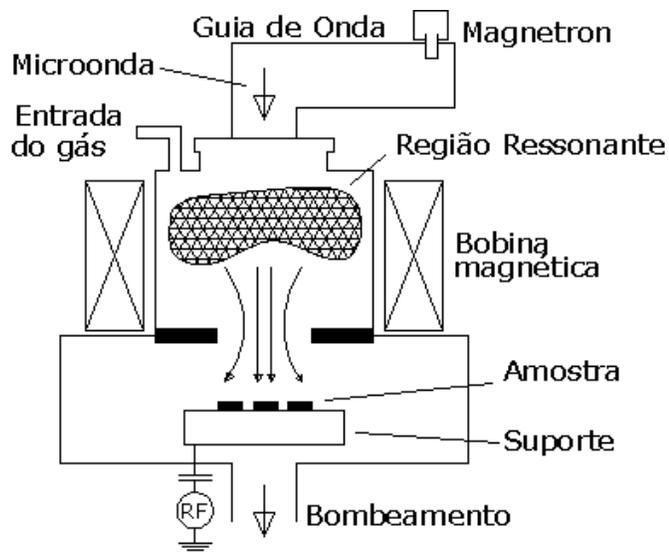


Figura 2.16. Esquemático de um reator ECR.

O ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) é um reator de corrosão e deposição de filmes por plasma de alta densidade. No ECR, mostrado na Fig 2.16, ocorrem processos químicos e bombardeio iônico caracterizado por baixas energias, mas alto fluxo de íons. Com isso, conseguimos alta seletividade e estruturas de paredes verticais.

O plasma é produzido por uma descarga de microondas, normalmente de 2,45 GHz, é gerada por um magnetron e introduzida dentro da câmara por um guia de onda. Os elétrons do plasma seguem as linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais com uma certa frequência que depende da intensidade do campo:

$$F_{ce} = \frac{q \cdot B}{2 \cdot \pi \cdot m}$$

F_{ce} é a frequência ciclotrônica do elétron;

m é a massa do elétron;

q é a carga do elétron; e

B é o fluxo magnético.

Na ressonância entre a frequência do elétron e a frequência de microondas, os elétrons absorvem energia criando um plasma de alta densidade. Os elétrons produzidos na região de plasma alcançam o eletrodo mais rapidamente que os íons,

criando um campo elétrico, o qual impulsiona os íons na direção do eletrodo. Como no reator ICP, ao ECR pode-se adicionar uma fonte RF para polarizar o eletrodo das amostras, controlando a energia do bombardeamento dos íons. A energia dos elétrons varia de 3 à 5 eV. Devido à alta densidade do plasma e a facilidade de trabalhar com pressões abaixo de 10mTorr, que aumenta o caminho livre médio dos elétrons e íons, temos um acúmulo maior de energia cinética para interação dos íons com a superfície da lâmina, promovendo perfis de corrosão com paredes verticais.

Se a energia incidente dos íons for abaixo de 20 eV e a corrosão proceder por reação química, temos algumas vantagens como resultado final, tais como: alta seletividade, baixa rugosidade da superfície da amostra e baixa contaminação [16,32, 39].

2.5.4. Comparação entre os sistemas HDP e RIE

Nos sistemas HDP, uma densidade de plasma muito alta é produzida, comparado com a densidade nos sistemas convencionais RIE. No RIE, um aumento na potência aumenta a densidade de plasma que, por conseqüência, aumenta também taxa de corrosão, a tensão de bainha (Tdc) e a energia dos íons, o que causa danos à superfície da amostra. Para aumentar a densidade de plasma pode-se aumentar a pressão, mantendo a energia dos íons baixa, mas isto conduziria a perfis isotrópicos, devido às colisões na bainha. Já nos sistemas HDP, muitos íons podem ser produzidos em baixas pressões com baixo bombardeio iônico; por isso, obtêm-se: poucos danos a superfície, alta taxa de corrosão, e boa anisotropia [16].

Para baixa taxa de corrosão e baixa relação de aspecto, o equipamento padrão RIE pode tipicamente ser usado. Entretanto, quando corrosão profunda anisotrópica com alta relação de aspecto e alta taxa de corrosão é necessária, equipamentos de pressão baixa de alta densidade (*HDLP – High Density and Low Pressure*) são mais aceitáveis [40].

É importante ressaltar a existência de equipamentos de alta densidade, que trabalham em modo ICPRIE (*Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etch*), o qual

pode também gerar plasma de alta densidade. Nesta configuração, temos duas fontes RF de 13,56MHz, sendo uma conectada à espira, para produção de plasma de alta densidade, e outra acoplada capacitivamente ao eletrodo inferior que mantém a amostra, para promover um controle independente sobre o bombardeio iônico [41].

A Tabela 2.2 mostra parâmetros relacionados a cada tipo de reator, placas paralelas e HDP.

Tabela 2.2. Faixa de parâmetros para reatores de placas paralelas e HDP [21].

Parâmetros	RIE ou PE	HDP
Pressão (mTorr)	10 – 1000	0,5 – 50
Potência (W)	50 – 2000	100 – 5000
Frequência (MHz)	0,05 – 13,56	0 – 2450
Volume (L)	1 – 10	2 – 50
Área (cm ²)	300 – 2000	300 – 500
Campo magnético (kG)	0	0 – 1
Densidade de Plasma (cm ⁻³)	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ¹⁰ - 10 ¹²
Temperatura do Elétron (V)	1 – 5	2 – 7
Tdc (V)	200 – 1000	20 – 500
Ionização Fracional	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹

Contudo, ambos os sistemas são capazes de conseguir corrosão direcional e seletividade razoável. A utilização de um ou outro equipamento dependerá do compromisso de cada aplicação em termos de taxa de corrosão, seletividade, anisotropia e qualidade da superfície.

2.6. Filmes utilizados neste Trabalho

Para cada filme utilizado na fabricação de CI's existem várias misturas gasosas que podem ser usadas para compor o plasma para corrosão. Alguns dos filmes mais importantes, utilizados para a fabricação dos modernos dispositivos, em

MEMS e CMOS, e utilizados neste trabalho, são: óxido de silício, silício policristalino e nitreto de silício. Conforme o tipo de aplicação, temos que escolher os melhores gases e condições de processo que tenham o melhor compromisso entre taxa de corrosão, seletividade, anisotropia e rugosidade.

2.6.1. Silício Policristalino (Si-poli)

Silício policristalino é freqüentemente usado como porta de transistores MOS, principalmente por possibilitar o auto-alinhamento de fonte e dreno. A corrosão de Si-poli deve exibir excelente controle da largura de linha e alta uniformidade de corrosão. Além disso, alto grau de anisotropia é também um requerimento para as etapas posteriores de implantações iônicas de fonte e dreno e do próprio Si-poli. *Overetch* é necessário para remover os resquícios de material na base das paredes. Portanto, boa seletividade em relação ao óxido é necessária, pois as regiões de junção rasa de fonte e dreno podem ser rapidamente corroídas pelo processo.

O Si-poli normalmente é corroído por plasmas de compostos de flúor e cloro. Plasmas baseados em flúor, apresentam um controle difícil da anisotropia devido à alta reatividade com o Si. Processos baseados em cloro, utilizando Cl_2 , HCl ou SiCl_4 [43], são preferidos para obter perfis anisotrópicos, mas a taxa de corrosão é muito baixa. Também, a volatilidade dos subprodutos é menor para o Cl em relação ao F.

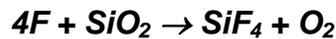
Para se conseguir perfil anisotrópico, gases promotores de polimerização como H_2 ou CHF_3 são freqüentemente empregados em processos baseados em flúor com SF_6 , CF_4 , ou CF_4/O_2 . Mas isto faz com que aumente a taxa de corrosão do SiO_2 relativamente ao Si, devido à formação de polímero sobre o Si. Isto é ruim quando alta seletividade é requerida em relação ao SiO_2 [15, 16].

Processos híbridos são possíveis soluções para se conseguir um perfil altamente anisotrópico com boa seletividade para o óxido; sendo o primeiro processo com potências maiores, pressões menores e alto fluxo de CHF_3 , e o segundo processo com potências menores, pressões maiores e fluxo menor ou nenhum de

CHF₃. Outra solução, é trabalhar com gases a base flúor como SF₆, acrescentando uma pequena porcentagem de gases contendo cloro como SiCl₄ [16].

2.6.2. Óxido de Silício (SiO₂)

A química baseada em flúor é freqüentemente usada para corrosão de óxido de silício, por causa da alta volatilidade do SiF₄. A corrosão de SiO₂ por radicais livres de flúor obedece a seguinte reação:



A taxa de corrosão depende de vários fatores, como pressão, potência, composição dos gases e característica do filme. O filme de óxido, crescido termicamente, corroe mais fracamente que o depositado por CVD, e sua taxa de corrosão depende da dopagem. Utilizando CF₄ [44], pode-se adicionar O₂, o que aumenta a taxa de corrosão significativamente devido ao aumento de radicais livres de F e torna o perfil mais isotrópico. Muito oxigênio pode causar a diminuição da taxa de corrosão devido à diluição e redeposição de óxido [16, 28].

A chave para a corrosão do óxido de modo anisotrópico é diminuir a porcentagem de radicais livres de F e aumentar a porcentagem de gases contendo carbono. Para reduzir a quantidade de radicais livres podemos adicionar H₂ ao gás CF₄, o hidrogênio reage com flúor para formar HF.

Gases contendo carbono como o CHF₃, são soluções para aumentar a polimerização sobre o Si, fazendo com que reduza a relação F/C e, por conseguinte, aumente a seletividade do óxido para o Si [45]. Mas deve-se tomar cuidado com o aumento de gases promotores de polimerização, pois pode cessar a corrosão devido à formação de uma camada espessa de polímero. Sendo assim, é imprescindível a adição de O₂ para reagir com carbono e reduzir a formação de polímero. Tensão DC (potencial de bainha) alta é freqüentemente usada na corrosão de SiO₂; na faixa de

400 à 500V. É normal *overetch* ou tratamento com O₂ ou CF₄ após a corrosão completa para a remoção de resíduos remanescentes de polímeros [16].

2.6.3. Nitreto de Silício (Si₃N₄)

Filmes finos de nitreto de silício são amplamente usados como isolamento, dielétricos, camadas de passivação ou coberturas ópticas em vários dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. São também usados como dielétricos de porta em dispositivos MOS. Eles têm encontrado aplicações como máscaras de difusão e encapsulamento para recozimento térmico. Na fabricação de dispositivos MEMS, são utilizados como camadas de parada de corrosão (*etch stop layers*).

O processo de oxidação local de silício (LOCOS) usa o nitreto de silício como máscara. Esta aplicação será discutida com mais detalhes posteriormente nos procedimentos experimentais deste trabalho. Uma das técnicas usadas para deposição de filmes de nitreto é a técnica de PECVD-ECR, que é uma deposição por plasma de alta densidade, utilizada neste trabalho. O índice de refração do nitreto de silício depositado é de aproximadamente 2,01, e este valor muda com a composição do nitreto [2]. A resistividade em temperatura ambiente depende da composição do filme, temperatura de deposição, e da quantidade de impurezas.

Nitreto de silício pode ser corroído, em processo úmido, com ácido fosfórico aquecido. Também soluções de HF concentrado aquecido a temperaturas entre 30°C e 50°C pode corroer o nitreto. No entanto, o HF concentrado aquecido corroe o óxido de silício substancialmente muito mais rápido que o nitreto de silício. O ácido fosfórico (H₃PO₄) em elevadas temperaturas permanece como a solução mais comum para corrosão de nitreto de silício, com seletividades de até 40 para filmes de óxido [15]. Na corrosão por plasma utilizam-se os mesmos gases da corrosão de nitreto, óxido e silício; geralmente gases que contém flúor. Portanto, é necessário adicionar outros gases formadores de polímero na mistura para promover a seletividade. Basicamente os gases que corroem nitreto são: CF₄/H₂, C₂F₄/H₂, CHF₃,

CHF_3/O_2 . A corrosão ocorre por íons energéticos e possui boa seletividade para silício [16].

Neste trabalho, as corrosões foram feitas utilizando as seguintes misturas: $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, CF_4/H_2 , $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ e CHF_3/O_2 .

III. Procedimentos Experimentais

3.1. Descrição Geral

Os substratos utilizados neste trabalho, representados na Fig. 3.1, foram lâminas de silício tipo-n com orientação {100}, de 3 e 4 polegadas de diâmetro.

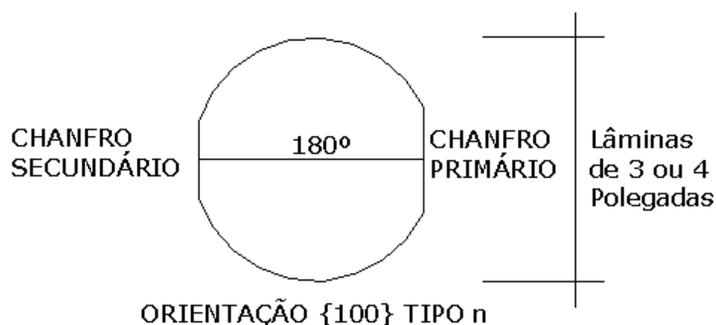


Figura 3.1. Característica da lâmina.

Iniciaram-se as etapas de desenvolvimento do trabalho, com a limpeza das lâminas. Essa limpeza foi diferente dependendo da finalidade da lâmina. Nas lâminas com destino ao plasma foi utilizada a Limpeza II (detalhada posteriormente); nestas amostras foram feitas deposições de nitreto diretamente sobre o substrato. Nas lâminas com destino ao forno foi utilizada a Limpeza I; nestas amostras foram feitos 3 processos diferentes em etapas diferentes, sendo: oxidação de óxido de almofada para deposição do nitreto, oxidação espessa para deposição de silício policristalino, e oxidação de campo para tecnologia LOCOS. Após o crescimento do óxido e deposição dos filmes, foram feitas a fotografação das amostras com o fotorresiste AZ5214, onde utilizamos a mesma máscara de linhas com larguras diferentes para todas aplicações. Com isso, nas amostras de Si-poli fizemos a corrosão objetivando duas aplicações: uma para tecnologia MEMS, com o requerimento de anisotropia, e outra para afinamento de eletrodo de transistor CMOS, com requerimento de perfil anisotrópico e alta seletividade para o óxido; e nas amostras de nitreto fizemos as corrosões objetivando alta seletividade para o óxido e/ou silício.

A Tabela 3.1 mostra uma apresentação geral das etapas, dos equipamentos e das aplicações/funções dos filmes utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1. Apresentação Geral dos procedimentos desse trabalho.

Etapas/ Materiais		Equipamento/ Infra-estrutura	Aplicação/ Função
1. Limpeza I		Capela de Manuseio de Produtos Químicos	Limpeza de lâminas com destino ao forno
2. Limpeza II		Capela de Manuseio de Produtos Químicos	Limpeza de lâminas com destino ao plasma.
3. Crescimento Térmico	Óxido de “almofada”	Fornos Térmicos com Temp. de 1000°C	Óxido fino (35nm) para minimizar os efeitos de tensão do filme de SiNx.
	Óxido de Campo		Oxidação espessa para tecnologia LOCOS, isolamento entre dispositivos.
	Oxidação Espessa		Barreira para corrosão de Si-poli.
4. Deposição	Nitreto De Silício (SiNx)	Por Plasma, ECR-CVD	Aplicação em tecnologia LOCOS; filmes depositados sobre Si (SiNx/Si) e sobre SiO ₂ (SiNx/SiO ₂).
	Silício Policristalino (Si-poli)	LPCVD, reator vertical tipo pankake	Aplicação em tecnologia CMOS e MEMS
5. Fotolitografia	Si-poli e Nitreto	Litografia por contato, Karl Suss	Utilizou-se a mesma máscara de linhas para os dois filmes.
6. Corrosão	Nitreto de Silício	RIE	1ª Corrosão (antes da oxidação de campo): SiNx/SiO ₂ – corrosão seletiva para óxido de “almofada”. SiNx/Si: corrosão seletiva para Si. 2ª Corrosão (após a oxidação de campo): SiNx/SiO ₂ – corrosão seletiva para óxido de “almofada” e de campo. SiNx/Si: corrosão seletiva para óxido de campo e para Si.
	Silício Policristalino	RIE	Aplicação em MEMS: Perfil altamente anisotrópico; Aplicação em eletrodo de porta (CMOS): Perfil anisotrópico e seletivo para o óxido.
7. Caracterização		FTIR	Análise da composição do filme de SiNx após tratamento térmico para LOCOS.
		SEM	Análise do perfil de corrosão dos filmes de Si-poli e SiNx.
		Elipsometria	Análise de Espessura e Índice de refração dos filmes

Importante ressaltar que, para as corrosões utilizamos cacos de 0,5cm x 0,5cm, localizados no centro do eletrodo inferior. Para a corrosão de nitreto, conduzimos ao reator RIE três amostras diferentes, sendo: nitreto, silício (acompanhamento) e óxido (acompanhamento); isto foi feito para podermos analisar as seletividades. Para a corrosão de Si-poli, conduzimos ao reator RIE duas amostras diferentes, sendo: Si-poli e óxido (acompanhamento); para verificarmos a seletividade do Si-poli em relação ao óxido.

A seguir, detalharemos cada etapa apresentada na Tabela 3.1.

3.2. Detalhamento das Etapas

3.2.1. Etapa 1 - Limpeza I

Todas lâminas foram limpas antes de qualquer processo. A Limpeza I foi realizada nas lâminas que foram para o forno, ou seja, antes do crescimento do óxido de almofada (*pad oxide*) e da oxidação espessa para deposição de si-poli. Nesta Limpeza I utilizamos as soluções “piranha” e HF/H₂O, seguida da Limpeza RCA completa [46], como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Limpeza I

Etapa	Solução/Proporção	Temperatura	Tempo
1	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ (4:1), solução “piranha”	80°C	10 minutos
2	HF/H ₂ O (1:10)	Ambiente	10 segundos
3	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1:1:5)	80°C	10 minutos
4	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1:1:5)	80°C	10 minutos

Entre uma solução e outra as lâminas foram enxaguadas em água deionizada (DI), resistividade de 18 MΩ.cm, durante aproximadamente 1 minuto. A secagem foi feita com jato de nitrogênio. O Grau de pureza dos reagentes utilizados é o CMOS, de 99,9999%.

A função de cada solução é:

1- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$: ácido sulfúrico + água oxigenada → retira toda gordura e alguns metais da lâmina.

2- $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$: ácido fluorídrico + água → remove o óxido químico e/ou nativo de Si com uma taxa de 100nm/min, pela seguinte reação química: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

3- $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: amoníaco + oxigenada + água → retira alguns metais deixados pelo ácido sulfúrico e metais dos grupos IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd).

4- $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: ácido clorídrico + oxigenada + água → retira cobre, remove óxido, e outros metais como ouro, prata, que não foram removidos com o amoníaco, dissolvem-se também os íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+3} da superfície do substrato.

3.2.2. Etapa 2 - Limpeza II

A Limpeza II foi realizada nas lâminas que foram para a deposição de SiNx no plasma ECR. Nesta limpeza, utilizamos apenas as etapas 3 e 4 da Limpeza I. A Limpeza II foi também utilizada em amostras após a 1ª Corrosão de SiNx, ou seja, antes da oxidação de campo para LOCOS, a fim de preservar o SiNx com o padrão transferido após a 1ª Corrosão. Em seções posteriores entraremos em maiores detalhes sobre este processo.

A Tabela 3.3 mostra a seqüência das soluções empregadas nesta limpeza [46].

Tabela 3.3. Limpeza II

Etapa	Solução/Proporção	Temperatura	Tempo
3	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1:1:5)	80°C	10 minutos
4	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1:1:5)	80°C	10 minutos

A função das etapas 3 e 4, são idênticas às funções das etapas 3 e 4 da Limpeza I.

3.2.3. Etapa 3 - Crescimento Térmico

Os parâmetros de processo utilizados na oxidação térmica dependeram da aplicação. Para o crescimento do *pad oxide*, fizemos uma oxidação seca com 1% de TCE (tricloroetileno). A função desse óxido é diminuir os efeitos de tensão no filme de SiN_x que será depositado posteriormente. Oxidação seca é tipicamente usada quando óxido de alta qualidade é requerido, ou seja, oxidação lenta, sem a presença de hidrogênio. A Tabela 3.4. mostra as etapas para o crescimento do *pad oxide*.

Tabela 3.4. Procedimento para óxido de almofada antes da deposição de SiN_x.

Etapas	Ambiente	Tempo (min)
1	N ₂	> 3
2	N ₂	5
3	O ₂	5
4	O ₂ + 1% TCE	10
5	O ₂	5
6	N ₂	20
7	N ₂	> 3

Forno de oxidação, T = 1000 °C

A função de cada etapa é:

- 1- N₂: entrada das lâminas com fluxo de 1 l/min → deve-se empurrar vagarosamente a barqueta de quartzo com as lâminas para não causar choque térmico.
- 2- N₂: durante 5 min → para a lâmina atingir equilíbrio térmico.
- 3- O₂: oxidação seca → desliga-se o N₂, e liga-se o O₂ com fluxo de 1 l/min.
- 4- O₂ + 1%TCE: oxidação seca com passivação de cargas → a função do tricloroetileno é introduzir Cl no óxido para imobilizar carga móvel (Q_m), tais como sódio e potássio.
- 5- O₂: oxidação seca → desliga-se o gás TCE e liga-se o O₂, a fim de impedir a formação do gás cinza que é letal.
- 6- N₂: recozimento do óxido crescido (*annealing*) → desliga-se o fluxo de O₂ e liga-se a linha de N₂, com fluxo de 1 l/min. Neste passo ocorre uma reestruturação e densificação do filme de óxido crescido, ou seja, o oxigênio não ligado é consumido.
- 7- N₂: saída das lâminas com fluxo de 1 l/min → faz-se uma retirada lenta da barqueta de quartzo com as lâminas, evitando choque térmico.

Nestas condições, obtivemos um filme de ~35nm de espessura e ~1,46 de índice de refração, medidos pelo elipsômetro.

Para o crescimento do óxido espesso e óxido de campo, utilizamos o mesmo processo: oxidação úmida. Para as aplicações em tecnologias MEMS e eletrodo de transistores CMOS, fizemos esta oxidação a fim de verificar a seletividade do si-poli para o óxido; isto foi feito, principalmente, para barrar a corrosão de si-poli após o passo de *overetching*, que será detalhado posteriormente. Para a oxidação de campo para tecnologia LOCOS, este óxido espesso serve de isolamento entre regiões ativas de transistores MOS.

A oxidação úmida é usada quando se requer o crescimento de um óxido espesso, o qual pode chegar a valores acima de 1,5μm. Na Tabela 3.5, apresentamos as etapas da oxidação úmida.

Tabela 3.5. Procedimento para oxidação úmida antes da deposição de Si-poli.

Etapas	Ambiente	Tempo (min)
1	N ₂	> 3
2	N ₂	30
3	O ₂	10
4	O ₂ + H ₂ O	180 / 240
5	N ₂	10
6	N ₂	> 3

Forno de oxidação, $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Com exceção das etapas 4, 5 e 6, todas as demais (1, 2 e 3) são idênticas às etapas do crescimento do *pad oxide* descritas anteriormente. As funções destas etapas são:

4- O₂ + H₂O: oxidação úmida → foi feita em ambiente de O₂ e vapor d'água. Não é um óxido tão bom quanto o seco, mas cresce a uma taxa bem maior.

5- N₂: recozimento do óxido crescido (*annealing*) → desliga-se o sistema borbulhado O₂/H₂O e liga-se a linha de N₂, com fluxo de 1 l/min. Neste passo ocorre uma reestruturação e densificação do filme de óxido crescido, ou seja, o oxigênio não ligado é consumido e o hidrogênio em excesso é evaporado.

6- N₂: saída das lâminas com fluxo de 1 l/min → faz-se uma retirada lenta da barqueta de quartzo com as lâminas, evitando choque térmico.

Para a oxidação de campo, utilizamos dois tempos diferentes em processos diferentes no forno, sendo alguns de 180 minutos e outros de 240 minutos, e para a oxidação espessa antes da deposição de Si-poli, utilizamos o tempo de 180 minutos. Com o tempo de 240 minutos, o óxido apresentou uma espessura de ~1,1μm e índice de refração de ~1,47, e com o tempo de 180 minutos, apresentou uma espessura de ~0,75μm e índice de refração de 1,46. Estas medidas foram feitas utilizando o elipsômetro.

Após o crescimento do *pad oxide* e da oxidação espessa, foram feitas as deposições dos filmes de nitreto de silício e silício policristalino.

Para a oxidação de campo, que é um passo realizado após a deposição, fotogração e corrosão do filme de nitreto, utilizamos 4 tipos de amostras, sendo duas de SiN_x depositado sobre o óxido e duas de SiN_x depositado sobre o substrato. Para o SiN_x depositado sobre o óxido, conduzimos ao forno um caco de aproximadamente 5cm x 5cm sem fotogração, NOF, e outro padronizado pela 1ª corrosão do SiN_x por RIE, NOLO. Para o SiN_x depositado sobre o substrato, conduzimos ao forno um caco de aproximadamente 5cm x 5cm sem fotogração, NNF, e outro padronizado pela 1ª corrosão do SiN_x por RIE, NNLO. Os cacos NOF e NNF, foram fotograçados após a oxidação, a fim de verificarmos a taxa de corrosão do filme de nitreto após o tratamento térmico, e os cacos NOLO e NNLO, foram utilizados para a 2ª corrosão por RIE para retirada do nitreto sobre a região ativa, onde será fabricado o transistor.

A Fig. 3.2, apresenta um esquemático das oxidações realizadas em cada etapa de cada processamento.

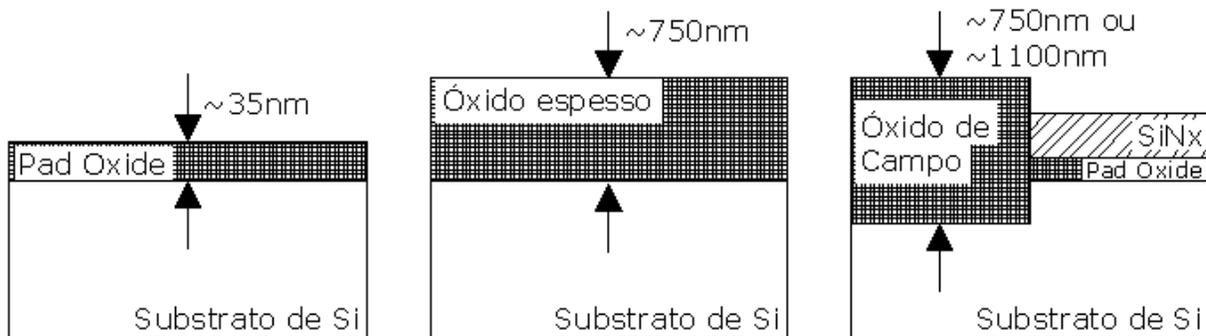


Figura 3.2. Esquemático das espessuras dos filmes após cada processo de oxidação.

3.2.4. Etapa 4 - Deposição de Nitreto de Silício e Si-poli

Deposição de Nitreto de Silício

As deposições de nitreto de silício (SiN_x) foram feitas tanto sobre óxido de silício quanto sobre o substrato de silício, para estudar os defeitos causados pelo nitreto depositado diretamente sobre o substrato de silício. Para o caso da criação de

“poucos” defeitos na estrutura cristalina do silício, poderia ser evitada a etapa de oxidação para almofada. As amostras de SiN_x depositado sobre o óxido foram identificadas por 9NO, e as amostras de SiN_x depositado sobre o substrato por 1NN.

A deposição foi feita em um reator ECR-CVD [47, 48, 49] em temperatura ambiente. As vantagens desse sistema são: alta qualidade do filme, baixa incorporação de H, excelente uniformidade, boa estabilidade, alto grau de dissociação de moléculas do gás SiH_4 e alta taxa de deposição [24].

O SiN_x foi depositado da mesma forma em todas amostras e os passos detalhados do processo são apresentados abaixo.

Antes de iniciarmos as rodadas do processo de deposição, fizemos uma limpeza da câmara de reação seguida por duas limpezas longas em plasmas de NF_3 e Ar, como segue:

- Limpeza manual da Câmara aberta com esponja e isopropanol;
- Limpeza em plasma de NF_3 (120 min)
 - Fluxos (sccm) e gases: $9\text{NF}_3/50\text{N}_2+40\text{Ar}/50\text{O}_2$
 - Pressão: 10mTorr
 - Pot_{ECR} : 500W
 - Pot_{RF} : 50W
- Limpeza em plasma de Ar (120 min)
 - Fluxo (sccm) e gás: 40Ar
 - Pressão: 10mTorr
 - Pot_{ECR} : 750W
 - Pot_{RF} : 20W

Feita esta limpeza, iniciamos um processo repetitivo de deposição de SiN_x . Este processo consiste basicamente de 3 passos, que são: deposições de SiO_2 e SiN_x , sem amostra, que tem a finalidade de passivar a câmara; deposição propriamente dita dos filmes nas amostras; e limpeza com plasmas de NF_3 e Ar, sem amostra. O detalhamento dos parâmetros dos 3 passos do processo é mostrado a seguir.

- Deposição de SiO₂ (5 min) – sem amostra
 Fluxos (sccm) e gases: 40O₂/20Ar/200SiH₄
 Pressão: 15mTorr
 Pot_{ECR}: 1000W
 Pot_{RF}: 3W
 Temperatura: 20°C
- Deposição SiNx (5 min) - sem amostra
 Fluxos (sccm) e gases: 20Ar/200SiH₄/5N₂
 Pressão: 5mTorr
 Pot_{ECR}: 1000W
 Pot_{RF}: 5W
 Temperatura: 20°C
- Deposição SiNx (13 min) – processo principal (com amostra)
 Fluxos (sccm) e gases: 20Ar/200SiH₄/5N₂
 Pressão: 5mTorr
 Pot_{ECR}: 1000W
 Pot_{RF}: 5W
 Temperatura: 20°C
- Limpeza NF₃ (30 min) – sem amostra
 Fluxos (sccm) e gases: 9NF₃/50N₂+40Ar/50O₂
 Pressão: 10mTorr
 Pot_{ECR}: 500W
 Pot_{RF}: 50W
- Limpeza Ar (15 min) – sem amostra
 Fluxo (sccm) e gás: 40Ar
 Pressão: 10mTorr
 Pot_{ECR}: 750W
 Pot_{RF}: 20W

Os filmes de nitreto depositados apresentaram uma espessura de ~170nm e um índice de refração de ~1,9, medidos pelo elipsômetro.

Na fabricação de dispositivos ativos, milhões de modernos integrados de *chips* CMOS se encontram lado-a-lado em um mesmo substrato de silício. Os projetos realizados devem assumir que cada dispositivo execute sua função, seja lógica ou analógica, sem que haja uma interação entre dispositivos vizinhos, exceto aqueles que são interconectados. Sendo assim, são necessárias técnicas avançadas para garantir as repostas do dispositivo somente por seus estímulos elétricos e não por interferência de potenciais vizinhos ou ausência de correntes elétricas provenientes de outros dispositivos pelo material semiconductor. Uma das técnicas utilizadas para isolamento entre regiões ativas de dispositivos é a tecnologia LOCOS (Local Oxidation of Silicon) [15, 70].

Essa tecnologia consiste do crescimento de uma camada de óxido espessa entre cada região ativa do dispositivo. Região ativa é o nome dado à região que se localiza entre as camadas de óxido espesso, onde serão construídos os transistores. Com isso, é necessário que algum filme proteja essa região e suporte a temperatura do forno de 1000°C para o crescimento do óxido durante aproximadamente 300 minutos. Este filme é o nitreto de silício, Si_3N_4 .

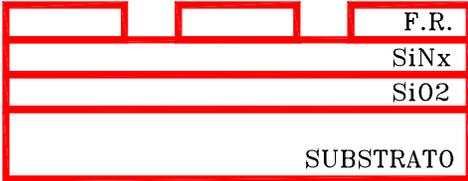
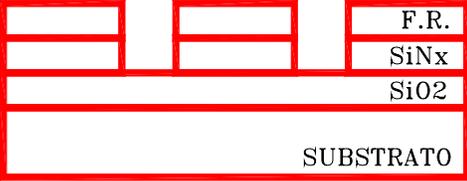
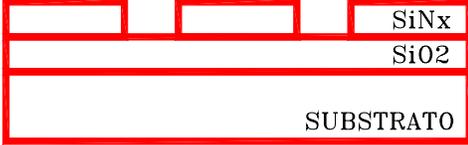
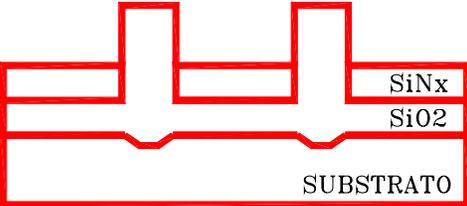
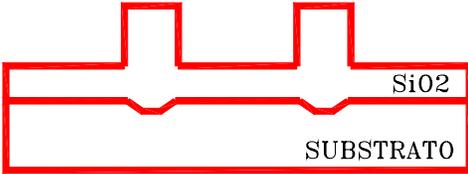
A tecnologia LOCOS, na fabricação de um transistor CMOS, apresentada esquematicamente na Tabela 3.6, segue os passos seguintes [2, 15].

- a) remoção de todo o óxido da superfície com a limpeza (Limpeza II);
- b) oxidação do Si para obter uma fina camada de SiO_2 (~35nm) de almofada (*pad oxide*) para acomodar o filme de nitreto;
- c) deposição do filme de Si_3N_4 (~120nm) por processo ECR-CVD;
- d) fotogração do fotorresiste previamente depositado;
- e) corrosão do filme de nitreto, sendo que as regiões ativas dos transistores nMOS e pMOS permanecem protegidas;
- f) etapas de fotogração e implantação iônica para aumentar a dopagem superficial das regiões de campo *p*; repetir a mesma seqüência para regiões de campo *n*;

- g) realização de oxidação térmica para obter um filme espesso (0,8 a 1,2 μ m) de óxido de silício. Esta oxidação dar-se-á apenas nas regiões não protegidas por nitreto. Nesta etapa, temos a ocorrência de um efeito chamado de *bird's beak*, que é uma extensão lateral do óxido de campo dentro da região ativa do dispositivo, a qual se junta com o *pad oxide* levantando a borda do nitreto.
- h) corrosão do filme de nitreto.

Na Tab. 3.6, mostramos um esquemático simplificado de um processo de isolamento entre dispositivos através da técnica LOCOS.

Tabela 3.6. Passo-a-passo do Processo LOCOS.

<p>a) Amostra de Si(100) limpa por Limpeza RCA completa.</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" representing a clean silicon substrate.</p>	<p>b) Deposição do óxido de "almofada".</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" with a thin layer of SiO₂ deposited on top.</p>
<p>c) Deposição de SiN_x por ECR-CVD.</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" with a layer of SiO₂ and a layer of SiN_x deposited on top.</p>	<p>d) Fotogravação do Fotorresiste (F.R.) previamente depositado.</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" with layers of SiO₂ and SiN_x. A photoresist (F.R.) layer is patterned on top.</p>
<p>e) 1° Corrosão do Filme de SiN_x antes do Forno (etching)</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" with layers of SiO₂ and SiN_x. The photoresist (F.R.) is still present. The SiN_x layer is being etched away.</p>	<p>f) Remoção do Fotorresiste (Ashing).</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" with layers of SiO₂ and SiN_x. The photoresist (F.R.) has been removed.</p>
<p>g) Oxidação Úmida para LOCOS.</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" with layers of SiO₂ and SiN_x. The SiN_x layer is being oxidized to SiO₂ in the field regions.</p>	<p>h) 2° Corrosão de SiN_x com alta seletividade para o óxido após tratamento térmico.</p>  <p>A rectangular box labeled "SUBSTRATO" with layers of SiO₂ and SiN_x. The SiN_x layer is being etched away, leaving SiO₂ in the field regions.</p>

As etapas de corrosão (*e* e *h*) são críticas. No passo *e*, o objetivo é remover o nitrato sem atacar o óxido de "almofada". No passo *h*, o objetivo é remover o filme de nitrato com alta seletividade para o óxido de campo.

Um problema que existe ainda nesta última etapa é que o nitrato, quando posto no forno a altas temperaturas pode perder hidrogênio para o ambiente,

tornando o filme altamente compactado e possivelmente oxidado; isso é um complicador na hora da corrosão.

O fluxograma das etapas seguidas e as características das amostras de SiN_x utilizadas são apresentados na Fig. 3.3.

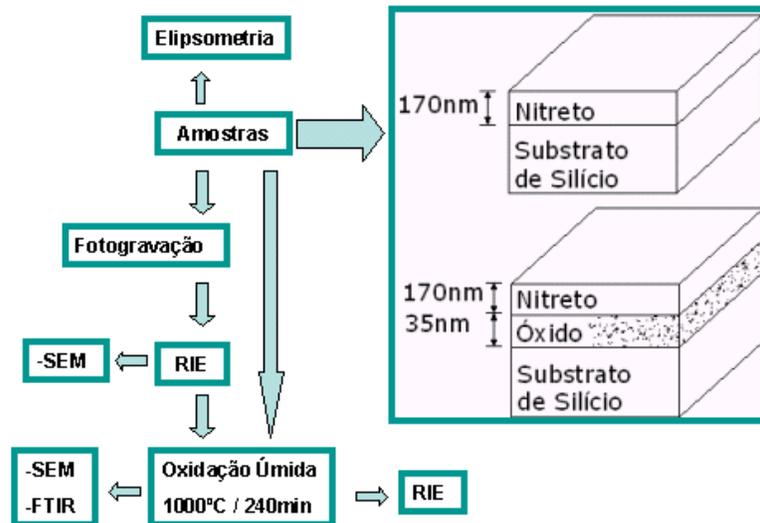


Figura 3.3. Fluxograma com as etapas seguidas pelas amostras de SiN_x .

Deposição de Silício Policristalino (Si-poli)

A deposição do Si-poli foi feita sobre um óxido espesso de aproximadamente $0,75\mu\text{m}$, em um reator vertical tipo *pancake*, projetado para epitaxia e adaptado para LPCVD da marca PMC200 *Phoenix Materials Corporation* [50]. A caracterização do Si-poli foi feita basicamente para duas aplicações, que são: dispositivos MEMS (micromáquinas de superfície) e eletrodo de transistores MOS.

As condições na qual o Si-poli foi depositado são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Característica do processo de deposição do Si-poli.

Mistura	SiH₄/H₂
Fluxo	40/4800 sccm
Pressão	5Torr
Temperatura	800°C
Tempo	12-42-60 min
Espessura Medida	2-3-5 μm

Esta espessura de 5μm foi para possibilitar uma melhor caracterização da parede vertical do perfil de corrosão. Para fazer um ajuste mais fino do processo foram feitas algumas deposições de 3 e 2μm correspondentes aos filmes utilizados para tecnologia MEMS e porta de transistores CMOS.

A Fig. 3.4 apresenta um esquemático das amostras de Si-poli que foram corroídas.

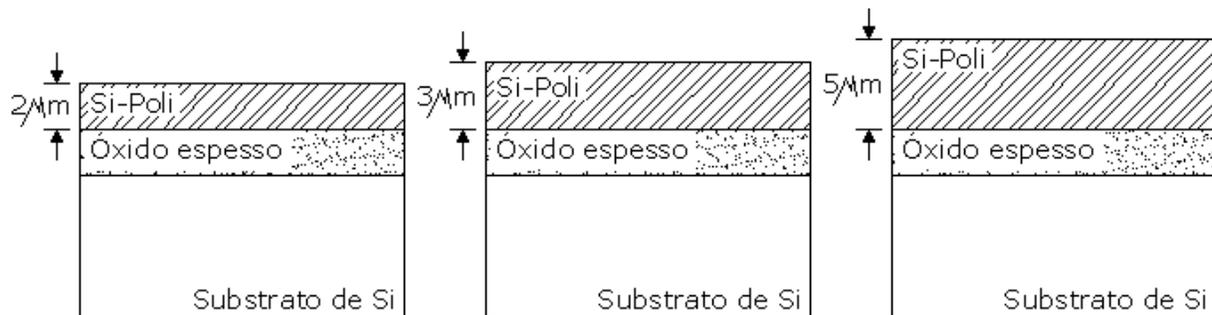


Figura 3.4. Esquemático das amostras de Si-poli após deposições.

3.2.5. Etapa 5 - Fotogração dos Filmes

A fotogração foi igual para todos os filmes estudados. Foi utilizada uma máscara de linhas com larguras variando de 125 à 5μm, esquematizada na Fig 3.5.

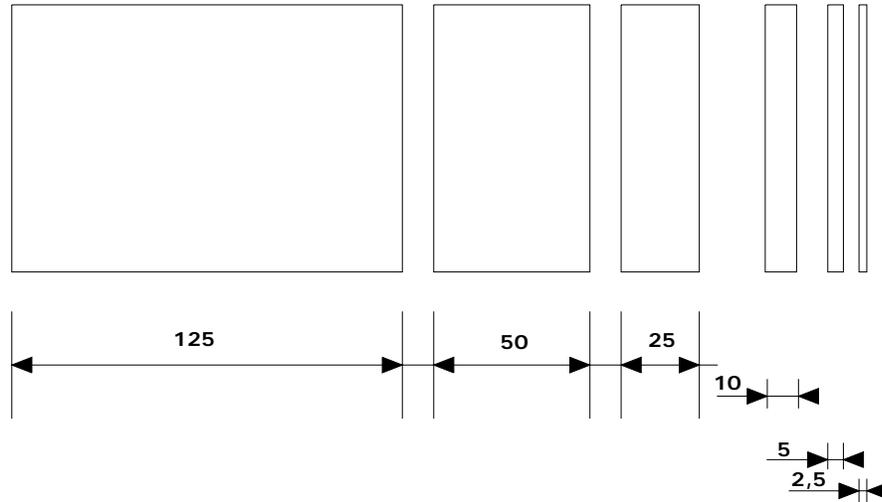


Figura 3.5. Máscara de linhas, medidas em μm .

A fotoalinhadora utilizada foi uma Karl Suss MBJ3 que utiliza a técnica de litografia óptica por contato. O detalhamento da técnica de litografia por contato se encontra no anexo A. As condições utilizadas para a fotogração são apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Característica do processo de fotogração.

Temperatura Ambiente da sala	$\approx 23^{\circ}\text{C}$
Umidade do ar	$\approx 50\%$
Rotação do <i>Spinner</i>	5500 rpm , 30 segundos
Pré-cura (<i>soft-bake</i>)	118°C, 2 minutos(hot plate)
Tempo de Exposição U.V.	15 segundos
Tempo de Revelação	30 segundos
Pós-cura (<i>hard-bake</i>)	118°C, 5 minutos(hot plate)

O fotorresiste utilizado foi o AZ5214 positivo e o revelador o MIF312. Este fotorresiste foi escolhido por ser resistente ao plasma mesmo com espessuras menores.

A Fig. 3.6 apresenta a seqüência das etapas litográficas. A seguir, o detalhamento de cada uma delas é apresentado.

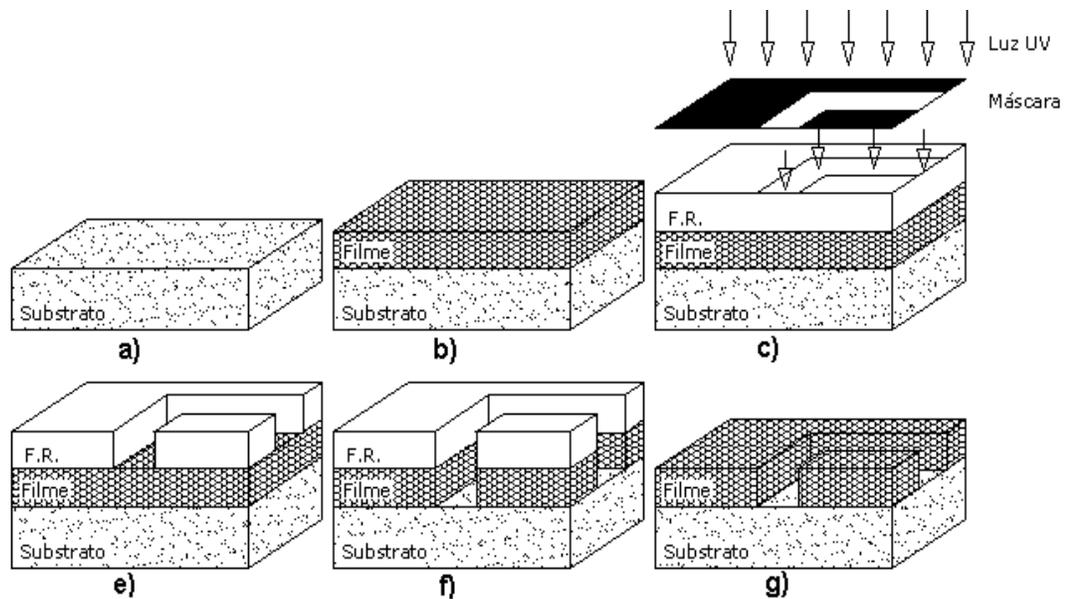


Figura 3.6. Seqüência das etapas de transferência de padrão ao filme.

- a) Substrato de silício tipo-n com orientação (100);
- b) Deposição ou crescimento do Filme (SiN_x , Si-poli ou SiO_2)
- c) Fotogração do padrão da máscara para o fotorresiste. Neste passo a lâmina foi coberta pelo fotorresiste positivo AZ5214, que é sensível à luz U.V. Após a deposição é feita a cura do fotorresiste, chamada de pré-bake, que serve para evaporar o solvente, aumentando a aderência do fotorresiste ao filme. Uma máscara contendo o padrão para o nível apropriado (neste trabalho 1 nível apenas) entra em contato com o filme de fotorresiste, que é exposto pelo tempo de 15 segundos à um feixe colimado de luz U.V. A luz ao passar por campos claros da máscara, sensibiliza o fotorresiste nesta região.
- d) Revelação do fotorresiste. Após a exposição, temos regiões com fotorresiste sensibilizado e não-sensibilizados. Quando colocamos a amostra em uma solução reveladora (MIF 312), o filme de fotorresiste sensibilizado é removido, transferindo o padrão da máscara para o fotorresiste.
- e) Corrosão por plasma RIE do filme exposto.
- f) Remoção do fotorresiste não sensibilizado pela luz.

3.2.6. Etapa 6 - Corrosão por RIE

Nesta seção, apresentaremos as características do reator utilizado e as variações realizadas nos processos de corrosão para cada aplicação, bem como, os fluxos, as pressões e as potências utilizadas.

O Reator RIE utilizado tem eletrodos paralelos, acoplamento capacitivo assimétrico e foi implementado pelo DSIF/UNICAMP no Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD) do IFGW/UNICAMP [51].

Este reator proporciona, através de condições adequadas de processo, forte bombardeamento iônico, o que o torna vantajoso para aplicações que requerem perfil anisotrópico.

As amostras para corrosão, clivadas em cacos de aproximadamente 5mm x 5mm, foram localizadas no centro do eletrodo inferior. A fim de verificarmos as diferenças nas taxas de corrosões para cada material, utilizamos em todos processos amostras de acompanhamento de óxido e/ou silício, fotogravadas.

As pressões e potências para cada aplicação são mostradas nas Tabelas 3.9 e 3.10, as características do reator são apresentadas na Tabela 3.11 e a configuração dos controladores de fluxo de massa é apresentada na Tabela 3.12.

Tabela 3.9. Processos de corrosão de SiNx.

	Misturas	Fluxos, sccm	Pressão, mTorr	Potência, W
Corrosão de Nitreto de Silício	SF ₆ /CF ₄ /N ₂	3-7/10-20/10-20	60, 100, 150	30, 50, 70
	CF ₄ /O ₂ /N ₂	10-20/32-40/20-40	90, 120, 150	30, 50, 70
	CHF ₃ /O ₂	5-20/15-25	50, 100, 150	30, 50, 70
	CF ₄ /H ₂	10-20/7-15	42, 60, 80	30, 50, 70

Na Tabela 3.9, mostramos as condições que foram realizadas a corrosão do nitreto antes da oxidação de campo, chamada de 1ª corrosão. Para cada gás em cada mistura, foram feitas as corrosões para 3 fluxos diferentes para mesma pressão e potência, e mantendo as mesmas condições de fluxo, foram feitas as corrosões para 3 pressões e 3 potências. Após a oxidação de campo escolhemos uma melhor

condição com melhor compromisso entre taxa de corrosão e seletividade para a 2ª corrosão do nitreto. No capítulo 4, apresentaremos os resultados com as variações realizadas em cada processo.

Tabela 3.10. Processos de corrosão de Si-Poli.

	Misturas	Fluxos, sccm	Pressão, mTorr	Potência, W
Corrosão de Si-Poli	SF ₆ /CF ₄ /N ₂	5-10/5-15/5-20	60, 80, 150	50, 70, 85
	SF ₆ /CF ₄ /CHF ₃	3-10/2-10/2-10	50, 100, 150	30, 50, 70

Na Tabela 3.10, apresentamos as variações para o estudo da corrosão de Si-poli, sendo que para cada gás de cada mistura, utilizamos 3 fluxos diferentes mantendo a mesma pressão e potência, e para a mesma condição de fluxo para cada mistura, variamos 3 pressões e 3 potências. No capítulo 4, apresentaremos os resultados com as variações realizadas em cada processo.

Tabela 3.11. Característica do Reator RIE.

Modo de operação	Corrosão Iônica Reativa (RIE)
Fonte de potência de RF	até 200W
Frequência	13,56 MHz
Eletrodo conectado à fonte (eletrodo inferior)	Material: Alumínio Diâmetro: 12 cm
Distância entre eletrodos	6 cm
Pressão base	< 5 mTorr
Pressões de Operação	20 – 200 mTorr

Tabela 3.12. Configuração do sistema de controlador de fluxo de massa.

Mass Flow	1	2	3	4	5	6
Gases	O ₂ /H ₂	CH ₄ /SF ₆	Ar	CF ₄	CHF ₃ /SiCl ₄	Purga
Fluxo máximo de N₂	50 sccm	100 sccm	50 sccm	50 sccm	100 sccm	200 sccm
Fator de conversão acionado	0,5	0,26	0,65	0,21	0,28*	1

*Este *mass flow* está calibrado para o fluxo de SiCl₄, por isto, se iniciarmos o controlador com 10, então teremos passando fluxo de 18 sccm. Se formos repetir estas receitas em outros reatores, devemos multiplicar o valor do fluxo de CHF₃ por 1,8. Portanto, o fluxo máximo de SiCl₄ é 28 sccm e o de CHF₃ é ~50 sccm.

3.2.7. Etapa 7 - Caracterização dos Filmes

Foi utilizado um elipsômetro da marca *Rudolph – Auto EL Technologies Inc*, para medir índice de refração (IR) e espessura dos filmes de nitreto e Si-poli. Para os filmes de nitreto as medidas foram feitas antes e após a oxidação de campo. Nas medidas após a oxidação de campo, não foi possível obter um valor preciso devido à alta rugosidade da superfície dos filmes que sofreram uma certa oxidação no forno.

No entanto, para verificar a composição do filme após o processo de oxidação de campo de uma amostra de acompanhamento de nitreto depositado sobre o substrato, utilizamos o FTIR.

Para análises de anisotropia do perfil e rugosidade da corrosão dos filmes, utilizamos o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *JEOL JSM-5410*.

Utilizamos o perfilômetro da marca *Dektak ST Profiler*, após cada processo de corrosão, para medirmos a profundidade de corrosão. Com isso, dividindo esse valor pelo tempo de corrosão, obtemos a taxa de corrosão do material.

O microscópio óptico foi utilizado também para verificar a coloração e aspecto das amostras após os processos de fotografação e corrosão.

3.2.7.1. Silício Policristalino

A Tabela 3.13 mostra as espessuras e índice de refração dos filmes de Si-poli e óxido realizados por elipsometria.

Tabela 3.13. Medidas de elipsometria dos filmes de Si-poli e óxido.

Filmes	Tempo de Deposição (min)	Espessura (µm)	Índice de Refração
Si-poli	12	2	4,15
	42	3,7	4,14
	60	5	*
Óxido Espesso	180	~0,75	1,449

** Não foi possível tirar o índice de refração pelo elipsômetro devido ao filme ser bastante espesso.*

As imagens SEM dos perfis de corrosão do Si-poli serão detalhadas no capítulo 4.

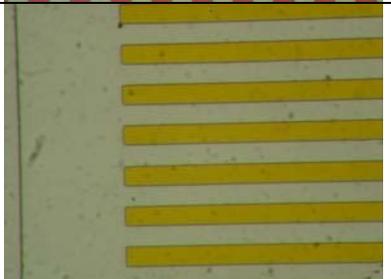
3.2.7.2. Nitreto de Silício

Caracterizamos o filme de nitreto quanto a cor (após deposição e corrosão), índice de refração (IR), espessura, análise por FTIR, imagens SEM e taxa de corrosão.

Antes da Oxidação de Campo

A Tabela 3.14, mostra a diferença em relação às cores dos filmes de nitreto após sua deposição, antes do tratamento térmico. Com esta análise podemos verificar a uniformidade da amostra e espessura do nitreto.

Tabela 3.14. Análise através da cor de cada amostra de Nitreto após deposição e corrosão.

Amostra	Cor	Foto por Microscópio Óptico
9NO	Vermelho intenso	
1NN	Amarelo Dourado	

Os resultados das medidas de espessura e índice de refração do óxido (*pad oxide*) e nitreto de silício medidos pelo elipsômetro, são apresentados nas Tabelas 3.15 e 3.16, respectivamente.

Tabela 3.15. Medidas da espessura e IR do pad oxide.

Amostra	Espessura (nm)	Índice de Refração
30A	33,7	1,465

Tabela 3.16. Medidas da espessura e IR dos filmes de nitreto.

Amostras	Espessura (nm)	Índice de Refração
9NO	171	1,88
1NN	173,6	1,93

Após a Oxidação de Campo

Nesta seção apresentaremos as mudanças ocorridas no SiN_x após oxidação úmida em 1000°C para formação do óxido de campo (isolação entre dispositivos – LOCOS), em amostras de acompanhamento (não padronizadas) e amostras padronizadas (após a 1ª corrosão do nitreto).

Os fenômenos ocorridos na oxidação aparentemente foram diferentes nos dois tipos de amostras, tanto nas amostras de acompanhamento (NOF e NNF), quanto nas amostras com o padrão transferido ao filme (NOLO e NNLO). Sendo assim, tivemos uma provável mudança no IR e espessura, mas não foi possível obter um resultado dessa medida, devido à alta rugosidade da lâmina, como mostra Fig. 3.7.

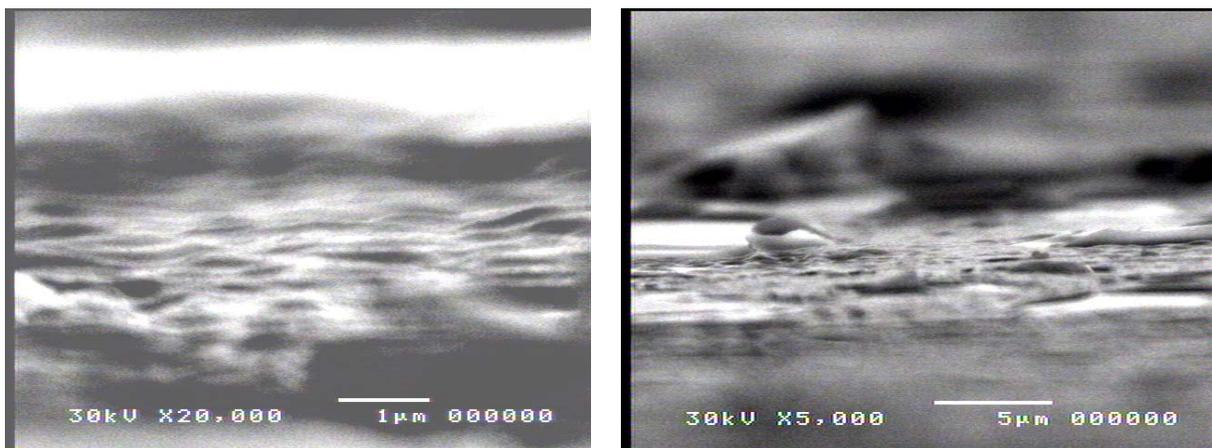


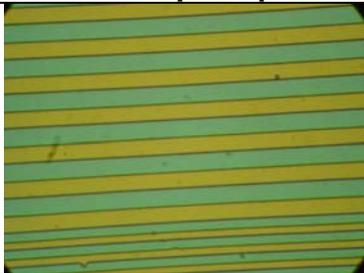
Figura 3.7. Imagens SEM do filme de nitreto (NNF, amostra de acompanhamento) depositado sobre substrato após tratamento térmico.

As amostras de nitreto de acompanhamento (NOF e NNF) sofreram quebras e formação de óxido de campo no meio do filme com a mesma espessura do óxido de campo das regiões não protegidas pelo filme de nitreto. Nas amostras padronizadas, para linhas menores que 10 μ m, não tivemos a quebra do filme de nitreto, mas estas também sofreram uma certa oxidação, comprovada pela corrosão dessas linhas; isto será discutido com maiores detalhes no capítulo 4.

Este efeito de quebra do nitreto foi verificado com maior intensidade sobre amostras de nitreto depositado diretamente sobre o substrato, sendo menor sobre amostras de nitreto depositado sobre o óxido. Com o tratamento térmico, o filme perdeu hidrogênio para o ambiente (devido à alta temperatura), tornando-se mais compactado e oxidado.

A Tabela 3.17 mostra a intensidade de cor de cada filme após a oxidação de campo.

Tabela 3.17. Análise através da cor de cada amostra de Nitreto após Forno (1000°C).

Amostra	Cor	Foto por Microscópio Óptico
NOLO	Amarelo Fosco	
NNLO	Amarelo Laranja	

Podemos verificar através das imagens de microscopia óptica, que as colorações dos filmes mudaram em relação às cores antes da oxidação. O nitreto depositado sobre o *pad oxide*, aparentemente suportou as condições da oxidação. O nitreto depositado diretamente sobre o substrato de Si não suportou o tratamento à

1000°C para linhas maiores que 10µm de largura. As Figs. 3.8 a e b mostram esse fenômeno.

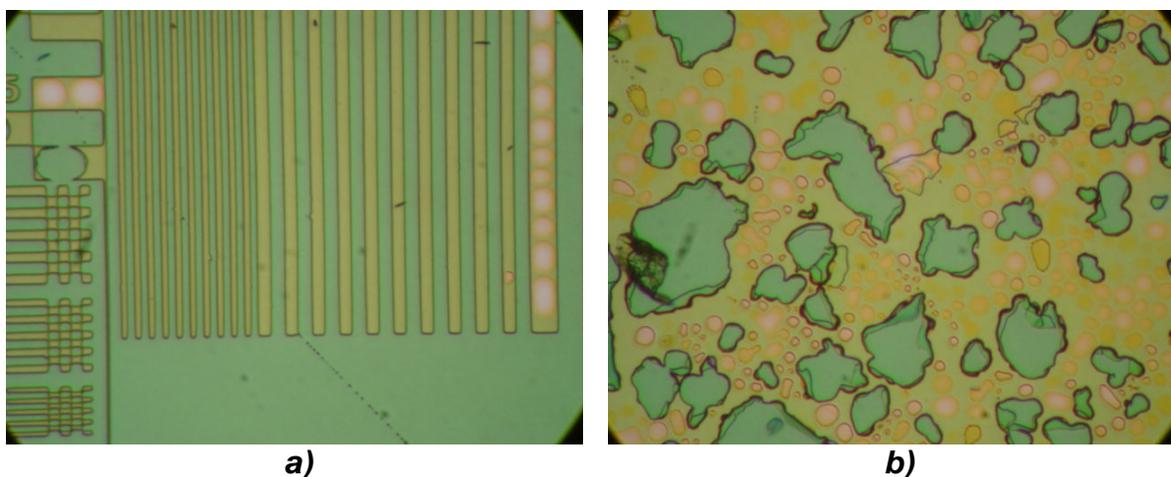


Figura 3.8. Aspecto da amostra de SiN_x depositado sobre o substrato após tratamento térmico. a) Amostra padronizada; b) Amostra de acompanhamento (NNF).

Na Fig 3.8.b, podemos verificar os aglomerados de óxido (verde) que cresceram no meio do nitreto devido ao seu rompimento quando submetido à 1000°C. O espectro FTIR dessa amostra (Fig. 3.8.b) é mostrado na Fig. 3.9.

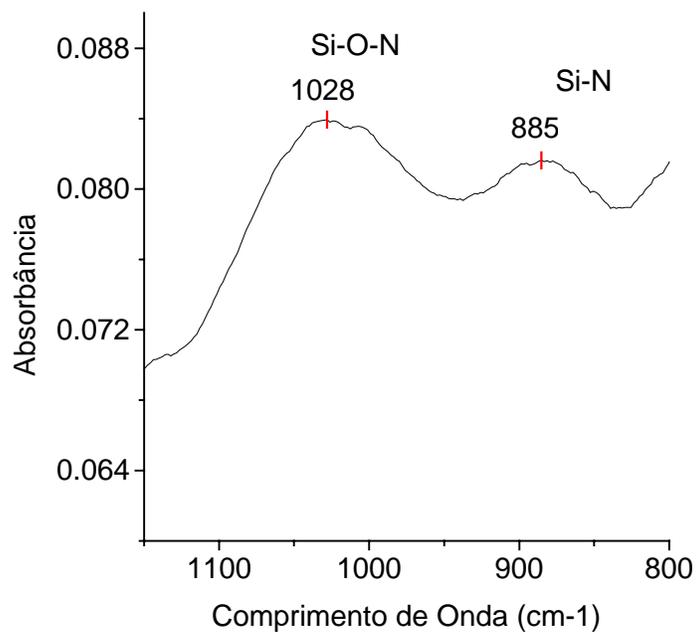


Figura 3.9. FTIR da amostra 1NN após o tratamento térmico.

Ligações Si-O-Si situam-se na faixa de 1100 à 1080 [52] cm^{-1} e ligações Si-N-Si apresenta um pico principal em 850 cm^{-1} [49]; com isso, os dois picos mostrados na Fig. 3.8, indicam uma alteração do filme para oxinitreto de silício (pico de 1028 cm^{-1}). Posteriormente, analisaremos esta alteração com maiores detalhes através da dinâmica de corrosão deste filme, e apresentaremos a comprovação de duas camadas, sendo uma na superfície de oxinitreto de silício e outra logo abaixo de nitreto de silício.

As Figs 3.10 a e b, mostram imagens SEM da corrosão de SiN_x com seletividade para o óxido, após tratamento térmico. As Figs. mostram ainda a diferença entre a corrosão de linhas com largura abaixo (Fig. 3.10.a) e acima de $10\mu\text{m}$ (Fig. 3.10.b).

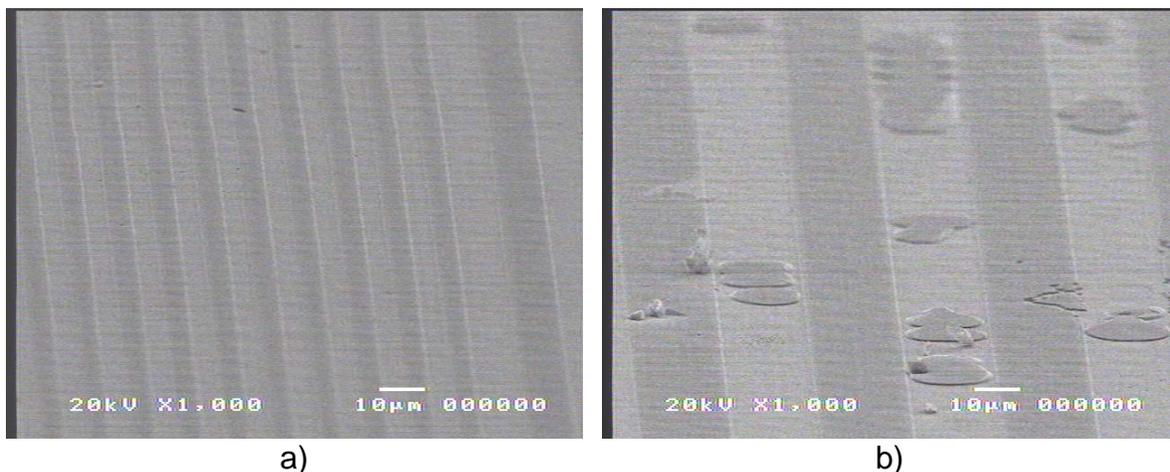


Figura 3.10. Imagens SEM da corrosão das linhas de SiN_x em amostras 1NN fotografadas e submetidas ao forno. a) Linhas menores; b) Linhas maiores.

Nas linhas menores que $10\mu\text{m}$ de largura (Fig. 3.10.a), podemos notar que o nitreto não se rompeu, e portanto a corrosão seguiu normalmente. Porém, nas linhas maiores que $10\mu\text{m}$, percebemos que os aglomerados de óxido que se formaram no meio do nitreto, permaneceram com a mesma espessura do óxido de campo após a corrosão seletiva.

Aparentemente, este efeito mostrado na Fig 3.10 para o nitreto depositado diretamente sobre substrato, não ocorreu para nitreto depositado sobre o *pad oxide*, provavelmente devido à menor tensão do filme.

A imagem SEM após o tratamento térmico de nitreto depositado sobre o Si foi mostrado anteriormente (Fig. 3.7) com alta rugosidade. Neste filme tentou-se fazer uma fotogração para estudar sua corrosão, mas devido à rugosidade, não foi possível obter linhas contínuas de fotorresiste. No nitreto depositado sobre o óxido conseguimos fotografar o fotorresiste, fazendo as corrosões com os vários gases ($\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, CF_4/H_2 , $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ e CHF_3/O_2). Os resultados serão mostrados no capítulo 4 (tópico 4.2.3).

As imagens SEM da fotogração do fotorresiste sobre as lâminas de acompanhamento de SiN_x , depositado sobre *pad oxide* sem fotogração, que foram submetidas ao forno, são mostradas na Fig. 3.11.

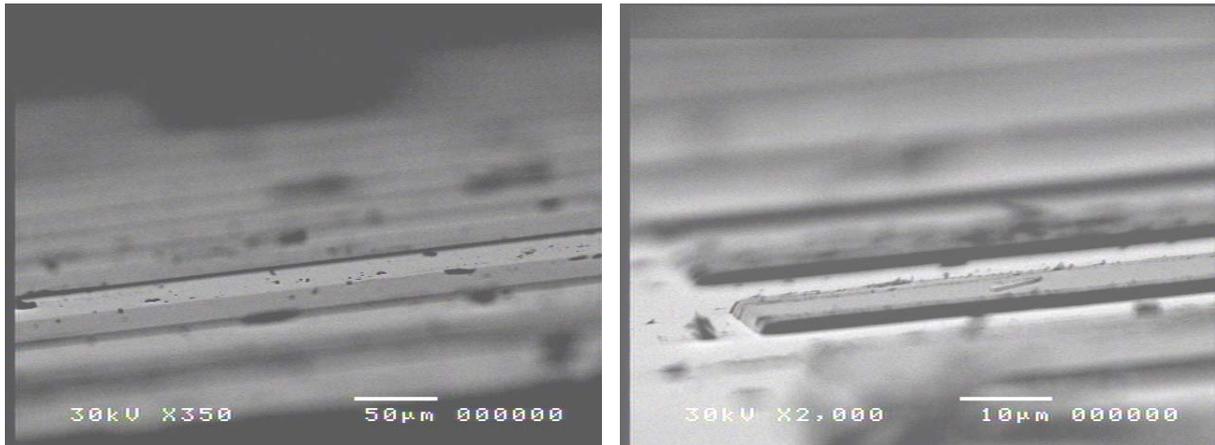


Figura 3.11. Imagens SEM da fotogração do fotorresiste sobre o filme de SiN_x depositado sobre o óxido, após tratamento térmico.

Em comparação com a Fig. 3.7, observamos que o SiN_x depositado sobre *pad oxide*, suportou o forno a altas temperaturas, mas ainda possivelmente foi oxidado.

IV. Resultados e Discussões

Tendo apresentado o motivo e a maneira pela qual os filmes de silício policristalino e nitreto de silício foram depositados, apresentaremos os resultados experimentais e análises das corrosões dos filmes. O filme de nitreto de silício foi corroído com os requerimentos necessários para a Tecnologia LOCOS, ou seja, alta seletividade para o substrato de silício ou óxido de silício. Já o filme de silício policristalino foi corroído em vista de duas aplicações: dispositivos MEMS de superfície (*surface micromachining*) e porta de transistores CMOS. Para aplicação em MEMS, o requerimento básico foi corrosão com perfil anisotrópico e a seletividade com o fotorresiste. Para a aplicação em transistores MOS, os principais requerimentos foram a corrosão seletiva para o óxido e o perfil anisotrópico.

Os resultados das melhores condições de corrosão dos filmes, em suas respectivas aplicações, serão apresentados neste capítulo com: tabelas, gráficos e inspeções por microscopia SEM.

4.1. Silício Policristalino

Para se conseguir perfis altamente anisotrópicos utilizando um reator RIE são necessárias, basicamente, alta potência e baixa pressão. Misturas contendo gases como cloro e bromo são preferidas para se obter um perfil anisotrópico, pois inibem fortemente a corrosão lateral [43, 53, 54]. Entretanto, gases contendo flúor são ainda utilizados devido à sua simplicidade tecnológica, pois a corrosão de silício se dá espontaneamente com alta volatilidade do SiF_4 formado. Com a utilização de flúor como fonte para corrosão, é necessário o uso de gases contendo oxigênio ou carbono para inibir a corrosão lateral [13, 40].

Conseguimos perfis anisotrópicos utilizando o SF_6 como fonte de flúor, CF_4 e CHF_3 , como fonte de carbono (promotor de polimerização), pressões baixas e potências elevadas [42]. Algumas das limitações do processo são: danos à superfície

e baixa seletividade para o fotorresiste e SiO_2 . Por isto, é necessário determinar as condições que forneçam o melhor compromisso entre seletividade, anisotropia, com baixa rugosidade da superfície corroída. Uma possível solução, para se obter perfis anisotrópicos e alta seletividade, é o processo híbrido, que utiliza duas condições de plasma diferentes seqüencialmente em um mesmo processo. Em uma primeira etapa utilizamos pressão média e potência elevada, e numa segunda etapa pressão alta e potência menor. Este processo foi escolhido para obtermos no início uma maior anisotropia e no final uma maior seletividade para o óxido e fotorresiste. No segundo ciclo fazemos um chamado *soft-landing* do processo, para diminuir a rugosidade.

4.1.1. Análise sobre variação do Fluxo, Pressão e Potência

A corrosão do silício policristalino é feita com plasmas de gases à base de flúor, cloro e bromo, os quais geram as espécies reativas, F, Cl e Br, que reagem com o silício formando produtos voláteis, SiF_4 , SiCl_4 e SiBr_4 , respectivamente. Neste trabalho, fizemos corrosões com flúor. Utilizamos o gás SF_6 como fonte de flúor e os gases CF_4 e CHF_3 como fonte de polímero (camada de passivação).

Durante o processamento, temos constantemente uma concorrência entre deposição de polímero e corrosão do silício. Portanto, um ajuste fino dos parâmetros do processo é necessário para se ter um controle sobre a taxa de deposição e a taxa de corrosão.

A seguir, serão apresentados os resultados da corrosão de Si-poli, utilizando basicamente duas misturas, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ e $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$.

4.1.1.1. Plasma de SF₆/CF₄/CHF₃

Tabela 4.1. Resultados da corrosão de Si-poli usando plasma de SF₆/CF₄/CHF₃.

Mistura	Nº	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC, nm/min	TC, nm/min	S
						Si-poli	SiO ₂	S _{1,2}
SF ₆ /CF ₄ /CHF ₃	1	3/10/10	150	50	160	112	15	7.5
	2	3/10/10	100	50	220	133	18	7.5
	3	3/10/10	50	50	339	161	32	5.06
	4	3/10/10	100	30	81	63	6	11.3
	5	3/10/10	100	70	260	190	35	5.5
	6	3/5/10	100	50	160	117	15	7.8
	7	3/2/10	100	50	170	100	14	7
	8	5/10/10	100	50	176	165	15	11.2
	9	10/10/10	100	50	111	247	14	17.8
	10	3/10/5	100	50	155	230	14	16.5
	11	3/10/2	100	50	136	358	13	27.5

Os principais parâmetros que devem ser analisados em um processo de corrosão são: anisotropia, seletividade, taxa de corrosão e rugosidade.

Na Tabela 4.1, apresentamos os resultados da TC (taxa de corrosão), Tdc e da seletividade (S), variando a potência RF, pressão e composição da mistura de gases. Nas seções seguintes deste capítulo, analisaremos a anisotropia e a rugosidade.

A profundidade h da corrosão é medida em um perfilômetro. A taxa de corrosão é calculada pela expressão:

$$TC = \frac{h}{t}$$

h = profundidade de corrosão

t = tempo de corrosão

A seletividade, $S_{1,2}$, é a relação da taxa de corrosão entre diferentes materiais e é definida como:

$$S_{1,2} = \frac{TC_1}{TC_2}$$

TC_1 = Taxa de corrosão do Si-poli.

TC_2 = Taxa de corrosão de óxido.

Neste trabalho $S_{1,2}$ será a seletividade do filme a ser corroído (SiN_x ou Si-poli) em relação ao óxido.

Conforme podemos ver na Tabela 4.1, a variação da pressão, potência e fluxo de CF_4 , não teve muita influência sobre a taxa de corrosão e seletividade. Contudo, podemos notar que com a diminuição da pressão há um ligeiro aumento na taxa de corrosão e uma diminuição na seletividade. Aumentando a potência, aumenta-se a taxa de corrosão e diminui-se a seletividade. Aumentando o fluxo de CF_4 , aumenta-se a taxa de corrosão e a seletividade (comparando os 2,6,7).

Quando aumentamos a potência e diminuimos a pressão, temos um aumento no bombardeamento de íons sobre a lâmina. Percebemos isto pelo aumento da tensão de auto-polarização (T_{dc}). Devido ao aumento da potência, temos um aumento do campo elétrico externo aplicado e após a formação de plasma auto-sustentável temos um maior potencial na região da bacia.

Apesar de ser um gás promotor de polimerização, nesta mistura específica o CF_4 não tem a mesma influência sobre os parâmetros analisados que o CHF_3 . Por isto, podemos afirmar que o CHF_3 (2,10,11) polimeriza em cima do silício mais que o CF_4 (2,6,7), considerando as mesmas proporções.

Para esta mistura verificamos fortemente que dois parâmetros favorecem o aumento da seletividade: aumento do fluxo de SF_6 e diminuição do fluxo de CHF_3 , como mostram as Figs 4.1 e 4.2, respectivamente.

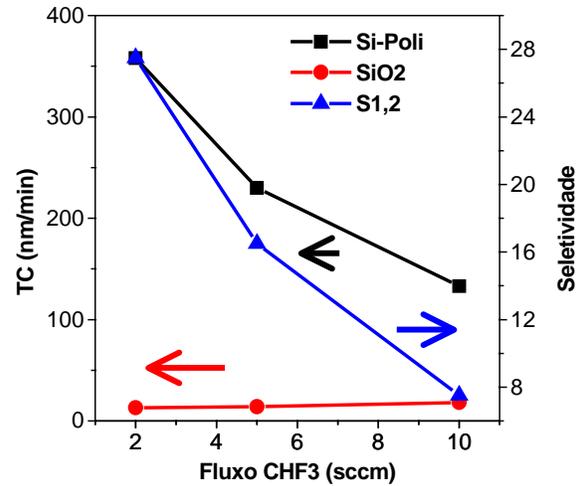
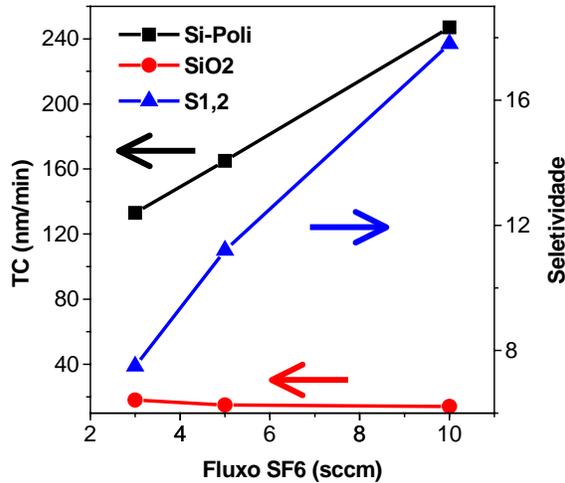


Figura 4.1. TC e S vs. Fluxo SF₆ em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições do processo: Fluxo CHF₃=10sccm e CF₄=10sccm, 100mTorr, 50W, 111-220V. **Figura 4.2.** TC e S vs. Fluxo CHF₃ em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições do processo: Fluxo SF₆=3sccm e CF₄=10sccm, 100mTorr, 50W, 136-220V.

Na Fig 4.1, mostramos um aumento na seletividade de ~2,5x (comparando 2 e 9, Tab. 4.1) quando triplicamos o fluxo de SF₆. A taxa de corrosão para o óxido praticamente não teve alteração, mas a taxa de corrosão para o Si-poli dobrou.

Na Fig 4.2, verificamos que quanto menor a proporção do gás promotor de polimerização CHF₃, maior a taxa de corrosão. Com a diminuição de 10 para 2 sccm de CHF₃, tivemos um aumento de 8 para 28 na seletividade, ou seja, aumentou três vezes. Aparentemente, isto ocorre devido à menor quantidade de carbono para formar CO₂ com o óxido.

Os perfis dos processos das Figs 4.1 e 4.2, são apresentados nas Figs 4.3 e 4.4, respectivamente.

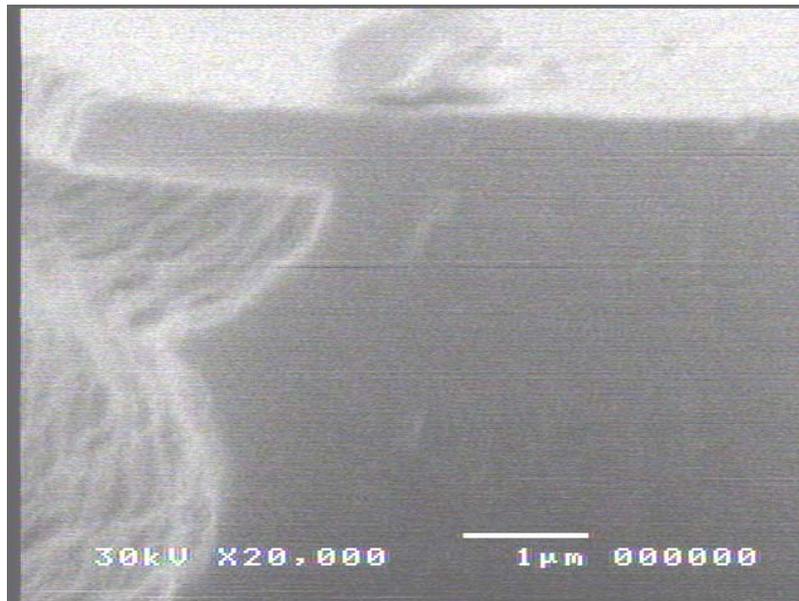


Figura 4.3. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 1/1/1, fluxo total de 30 sccm, 100mTorr, 50W, 213V, 20min, TC=213nm/min, S=18

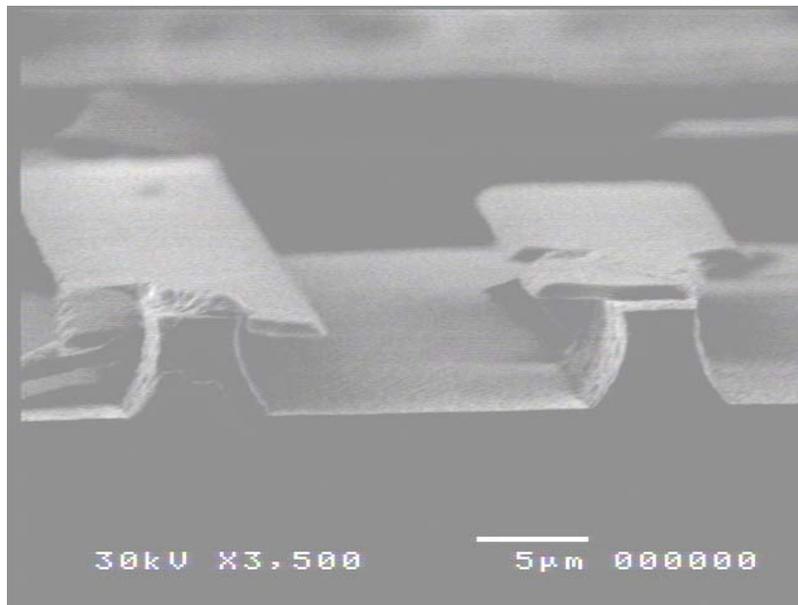


Figura 4.4. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 1,5/5/1, fluxo total de 15 sccm, 100mTorr, 50W, 130V, 15min, $TC=358nm/min$, $S=28$.

A Fig 4.3, mostra um perfil de corrosão com 33% de SF_6 e 33% de CHF_3 , e a Fig 4.4, mostra um perfil de corrosão com 20% de SF_6 e 13% de CHF_3 . Para os dois casos verificamos um perfil isotrópico de corrosão.

Importante observar que no caso de maior proporção de SF_6 , acontece uma forte corrosão por baixo do resiste (*undercut*). Isto provavelmente se deve ao transporte de flúor atômico (principal reagente) ao longo da superfície do resiste, em condições de polimerização reduzida.

Para as aplicações propostas por este trabalho, estes perfis não seriam aproveitados, apesar de apresentarem excelentes valores de seletividade. Posteriormente, as condições de processo apresentados na Fig 4.4 serão utilizadas como segunda etapa para processos híbridos, devido à boa seletividade.

Fizemos várias análises do perfil de corrosão obtido e chegamos à algumas condições que são necessárias para um perfil anisotrópico com razoável seletividade, ou seja, melhor compromisso entre os parâmetros. Essas condições são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Condições para se obter um perfil anisotrópico usando plasmas SF₆/CF₄/CHF₃.

Parâmetros	Requerimento
Pressão (mTorr)	$50 \leq P \leq 100$
Potência (W)	$50 \leq Pot \leq 80$
Fluxo CHF ₃ (%)	$40 \leq Fluxo \leq 50$
Fluxo SF ₆ (%)	$13,33 \leq Fluxo \leq 20$

Analisando a Tabela 4.2, podemos verificar que as condições de processo utilizadas nas Figs 4.3 e 4.4 não estão dentro desses requerimentos. A Fig 4.3, mostra um perfil obtido com pressão e potência que podem ser utilizados, mas a proporção de SF₆ em relação à CHF₃ não está dentro do requerimento, pois os fluxos dos três gases são iguais e representam 33%. A Fig. 4.4, mostra basicamente uma condição com uma proporção de CHF₃ (13%) muito abaixo da faixa apresentada na Tabela 4.2, tornando baixa a passivação da parede lateral e permitindo a maior corrosão lateral.

Os valores de pressão e potência especificados na Tabela 4.2, não são utilizados pelos extremos contrários de cada condição. Por exemplo, utilizando uma pressão de 50mTorr e potência de 80W, podemos causar um forte bombardeio iônico, proporcionando uma alta rugosidade e uma baixa seletividade para o óxido e fotorresiste; isto ocorre devido ao aumento do potencial de bainha, aumentando a energia dos íons. Outro exemplo, seria a utilização de 50 W de potência e 100 mTorr de pressão; isto causaria uma corrosão com maior reação química e poucos efeitos físicos, proporcionando uma tendência à *undercut*. Idealmente utilizamos, por exemplo, pressão de 100mTorr com potência de 70W, ou pressão de 50mTorr com potência de 50W.

A Fig 4.5 é um exemplo de corrosão adequada que corresponde aos requisitos da Tabela 4.2.

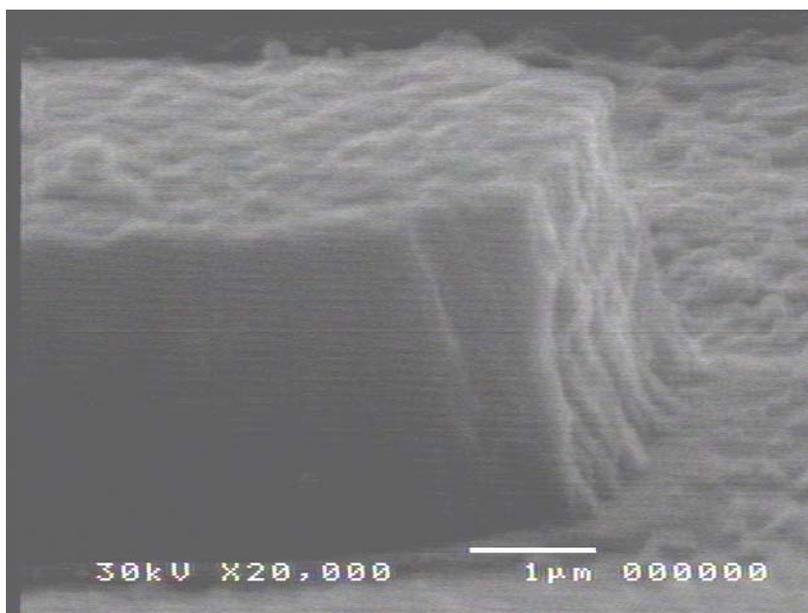


Figura 4.5. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 1,5/5/5, fluxo total de 23 sccm, 50mTorr, 50W, 339V, 20min, TC=178nm/min, S=7,5.

O perfil é anisotrópico, a espessura do filme de Si-poli é de $\sim 3\mu\text{m}$. Notamos boa anisotropia e razoável rugosidade. Pode-se fazer o passo de *overetch* para melhorar a rugosidade. *Overetch* é basicamente uma continuação do processo, imediatamente após atingir o óxido, usado para garantir a remoção do material em toda a lâmina, devido à variação espacial da taxa de corrosão.

Quando utilizamos misturas com alta seletividade (>10), não nos preocupamos muito com o tempo de corrosão, pois alguns minutos a mais não surtirão efeito, uma vez que o óxido barra a corrosão. O problema de se trabalhar com seletividades menores, é o controle exato do tempo de processo, pois alguns minutos a mais podem resultar em maior corrosão do óxido.

4.1.1.2. Plasma de $SF_6/CF_4/N_2$

Esta mistura foi utilizada com o intuito de aumentar a taxa de corrosão e melhorar a seletividade para o óxido, substituindo CHF_3 por N_2 . Portanto, como fonte de flúor utilizamos o gás SF_6 , como fonte de gás promotor de polimerização

utilizamos apenas o CF_4 , e como gás para diluição usamos o N_2 que tem a função de intensificar os processos de dissociação/ionização dos outros gases.

Em plasmas de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ discutido anteriormente, apresentamos algumas restrições que tornam o perfil isotrópico. Sendo assim, para conseguirmos perfis anisotrópicos, apresentamos como requerimento menor fluxo de SF_6 e maior fluxo de CHF_3 , ou seja, baixa relação F/C, a fim de inibir a corrosão lateral. Em plasmas de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, aumentamos o valor da relação F/C e conseguimos maiores taxa de corrosão e seletividade em relação ao plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$. A Tabela 4.3 mostra os resultados dessa corrosão.

Tabela 4.3. Resultados da corrosão de Si-poli usando plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$.

Mistura	Nº	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC, nm/min	TC, nm/min	S
						Si-poli	SiO_2	$\text{S}_{1,2}$
$\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$	1	10/15/20	80	70	170	424,4	26	16
	2	10/15/20	80	85	210	529	35,6	14,9
	3	10/15/20	80	50	60	273,9	16	16,9
	4	10/15/20	150	50	56	272,8	10,5	26
	5	10/15/20	60	50	78	279,6	18,5	15
	6	15/15/20	60	50	90	281	16,9	16,6
	7	5/15/20	60	50	225	177,5	21,9	8
	8	10/10/20	60	50	170	262	17,6	14,9
	9	10/5/20	60	50	156	263,9	15	17,5
	10	10/15/10	60	50	149	280,4	17	16,7
	11	10/15/5	60	50	137	454,3	15,7	28,9
	12	10/15/20	60	50	155	186,8	57	13,8

Podemos verificar alguma alteração significativa na taxa de corrosão para variações de pressão, potência, fluxo de SF_6 e fluxo de N_2 . Com o aumento da pressão e a diminuição da potência (processos de 1 a 5), temos uma corrosão química; por isso o aumento na seletividade e diminuição na taxa de corrosão. Aumentando a potência de 50W para 85W (comparando 2 e 3), ou seja, aumentando aproximadamente 70% da potência, tivemos um aumento na taxa de corrosão de quase 100% (isto ocorre devido aos efeitos físicos causado pelo aumento do bombardeamento iônico), e a seletividade caiu ~10%.

Com o aumento do fluxo de SF₆ podemos observar um aumento significativo na seletividade (comparando 5,6,7). Ao contrário do fluxo de N₂, que, quanto maior, menor a seletividade. A alta porcentagem de N₂ nesta mistura, aparentemente, se torna necessária para termos um perfil com pouca rugosidade, uma das principais características dessa mistura.

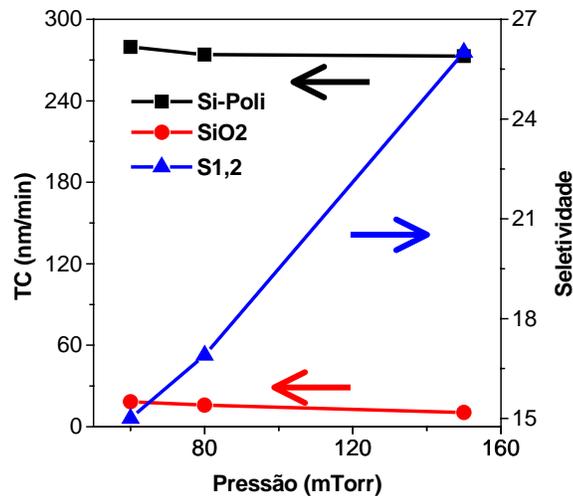


Figura 4.6. TC e S vs. Pressão em plasma de SF₆/CF₄/N₂. Condições do processo: 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 50W, 74-90V.



Figura 4.7. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de SF₆/CF₄/N₂. Condições do processo: 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 150mTorr, 50W, 74V, 15min, TC=273nm/min, S=26.

A Fig 4.6 mostra que com o aumento da pressão de 60 para 150mTorr, aumenta-se a seletividade de 15 para 26. A taxa de corrosão de Si-poli permanece praticamente constante em relação às variações de pressão. A Fig 4.7 mostra o perfil da corrosão de Si-poli com pressão alta e potência menor.

O perfil triangular apresentado na Fig 4.7, aparentemente não encontra nenhuma aplicação na microeletrônica, mas devido à alta seletividade, este processo é aceitável como segunda etapa em processos híbridos.

Foram feitas várias análises dos perfis de corrosão obtidos por esta mistura. Algumas exigências são necessárias para se obter perfis com tendências anisotrópicas e boa seletividade. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Condições para se obter um perfil anisotrópico usando plasmas SF₆/CF₄/N₂.

Parâmetros	Requerimento
Pressão (mTorr)	$40 \leq P \leq 80$
Potência (W)	$50 \leq Pot \leq 85$
Fluxo CF ₄ (%)	$33,33 \leq Fluxo \leq 50$
Fluxo SF ₆ (%)	$11 \leq Fluxo \leq 22$

Basicamente, as mesmas considerações feitas em relação a Tabela 4.2 para plasmas de SF₆/CF₄/CHF₃, valem para a Tabela 4.4, para plasmas de SF₆/CF₄/N₂.

Percebemos que o perfil de corrosão da Fig 4.7 não se encaixa nessas exigências devido à pressão de 150mTorr, que torna o processo de corrosão quase que puramente químico, com o *undercut* evidente.

A Fig 4.8 mostra um perfil de corrosão com características anisotrópicas para esta mistura.

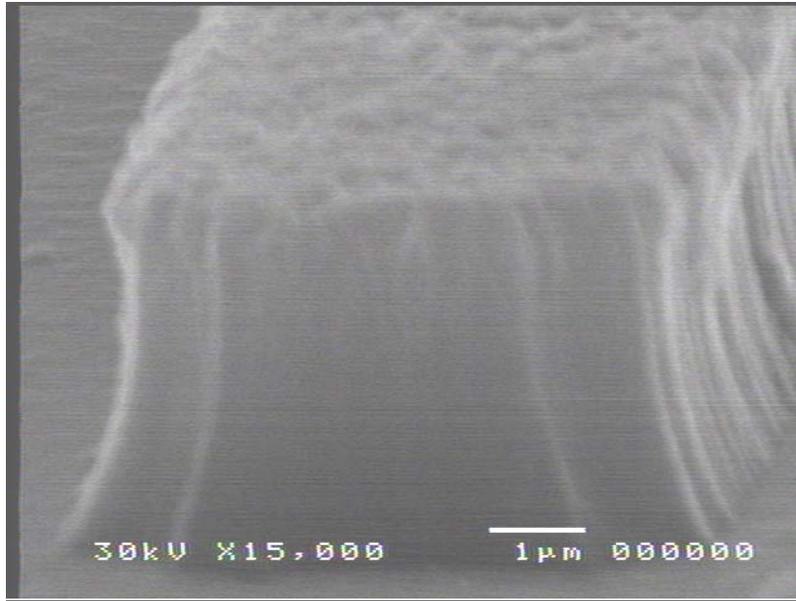


Figura 4.8. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de SF₆/CF₄/N₂. Condições do processo: 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 60mTorr, 50W, 155V, 18min, TC=187nm/min, S=14.

O perfil é razoavelmente anisotrópico com alta seletividade e baixa rugosidade. A rugosidade não foi medida neste trabalho, mas podemos perceber uma superfície lisa na base do perfil. Esta corrosão possui tendência de perfis côncavos. Passos de *overetch* podem ser prejudiciais.

4.1.2. Perfis Anisotrópicos para Tecnologia MEMS

Os requerimentos básicos da corrosão de Si-poli para tecnologia MEMS foram perfil anisotrópico e baixa rugosidade. Pode-se utilizar em aplicações como: micromáquinas de chaveamento de circuitos e osciladores [55].

Como mostramos nas seções anteriores, existem faixas de operações das condições de processo que podem resultar em melhores compromissos entre os parâmetros do processo. Esta faixa de operação ótima, não pode ser considerada ideal para todas as aplicações. Neste caso específico, estamos fornecendo uma faixa que apresenta um melhor compromisso entre anisotropia, seletividade e rugosidade, conforme resultados obtidos em experimentos (Tabelas 4.2 e 4.4).

Perfis anisotrópicos foram obtidos utilizando condições de processo para as duas misturas propostas, $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ e $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$. Em geral, melhores resultados foram obtidos pela mistura $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$.

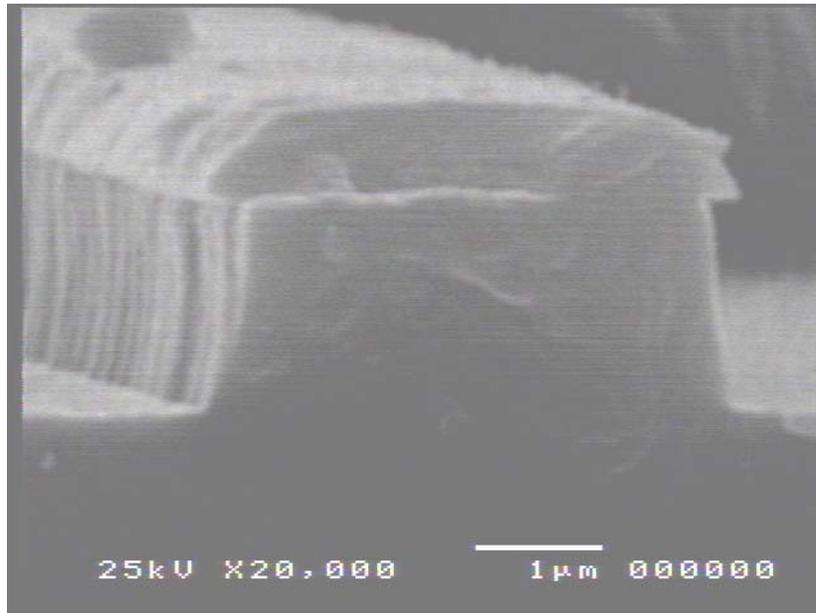


Figura 4.9. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$. Condições do processo: 1,5/3/4, fluxo total de 42,5 sccm, 60mTorr, 50W, 207V, 8,5min, $\text{TC}=235\text{nm}/\text{min}$, $S=12$.

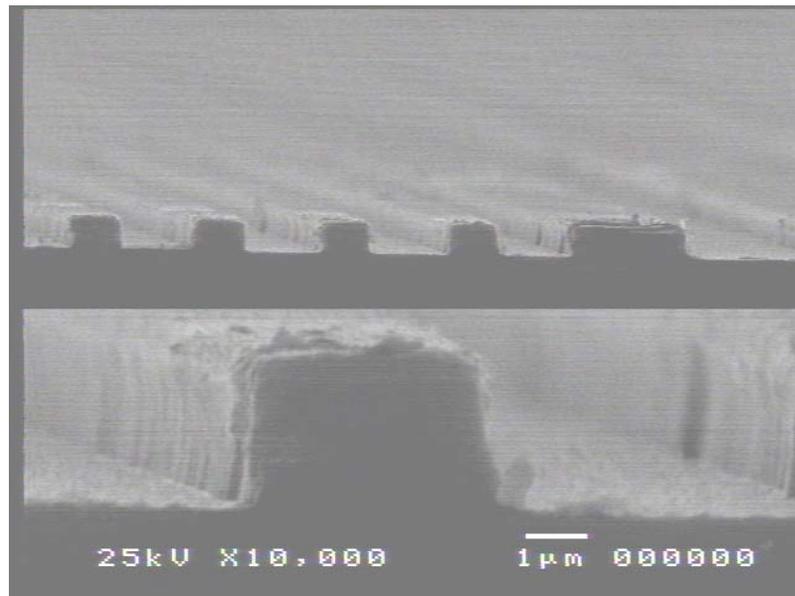


Figura 4.10. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$. Condições do processo: 1,5/3/4, fluxo total de 42,5 sccm, 60mTorr, 50W, 207V, 10min, $\text{TC}=235\text{nm}/\text{min}$, $S=12$.

As Figs 4.9 e 4.10 mostram condições que proporcionam perfil altamente anisotrópico da corrosão de Si-poli de 2 μm de espessura. A Fig 4.10 mostra as mesmas condições da Fig 4.9, mas com 1,5 minuto de *overetch*. Percebemos que, devido à boa seletividade do processo e reduzida corrosão lateral, o perfil se manteve anisotrópico e aparentemente com a mesma profundidade, ou seja, o óxido serviu de barreira para corrosão. As características dessa condição são: perfil altamente anisotrópico, altas seletividades para óxido (~ 12) e fotorresiste, e baixa rugosidade.

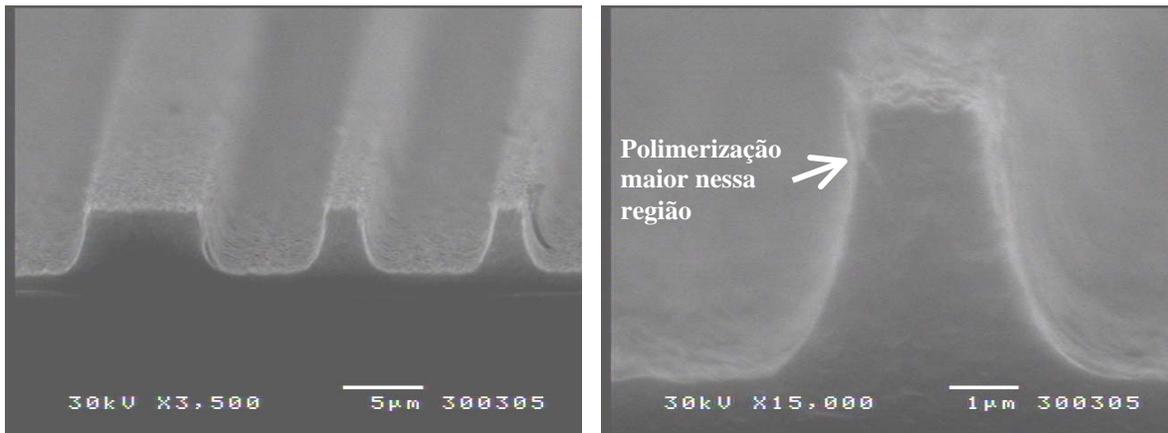


Figura 4.11. Imagens SEM dos perfis de si-poli após corrosão em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$. Condições do processo: 1,5/3/4, fluxo total de 42,5 sccm, 60mTorr, 50W, 225V, 16min, TC=235nm/min, S=12.

A Fig. 4.11 apresenta as mesmas condições de processo das Figs 4.9 e 4.10, mas neste caso a espessura do Si-poli utilizado foi de 5 μm . Podemos observar que o fotorresiste depositado de modo convencional (AZ5214) não suportou o tempo de corrosão. Sendo assim, seria necessário o uso de outro fotorresiste ou aumentar sua espessura (acima de 2 μm).

A espessura de Si-poli corroída neste processo foi de $\sim 3,8\mu\text{m}$, ou seja, o processo não terminou. Considerando a taxa de corrosão lateral constante ($\sim 95\text{nm}/\text{min}$), possivelmente, se deixássemos o tempo necessário para sua corrosão total, a linha de 5 μm de largura (Fig. 4.11, imagem da direita) ficaria com a largura de $\sim 500\text{nm}$.

Corrosões com estas espessuras de filme servem para analisarmos melhor o mecanismo de corrosão. Verificamos que durante a fase principal do processo de

corrosão, o canto inferior é arredondado. Comparando esta Fig. com as Figs. 4.9 e 4.10, percebemos que ao atingir o óxido, o canto protegido por polímero é propenso à desaparecer, tornando o perfil anisotrópico.

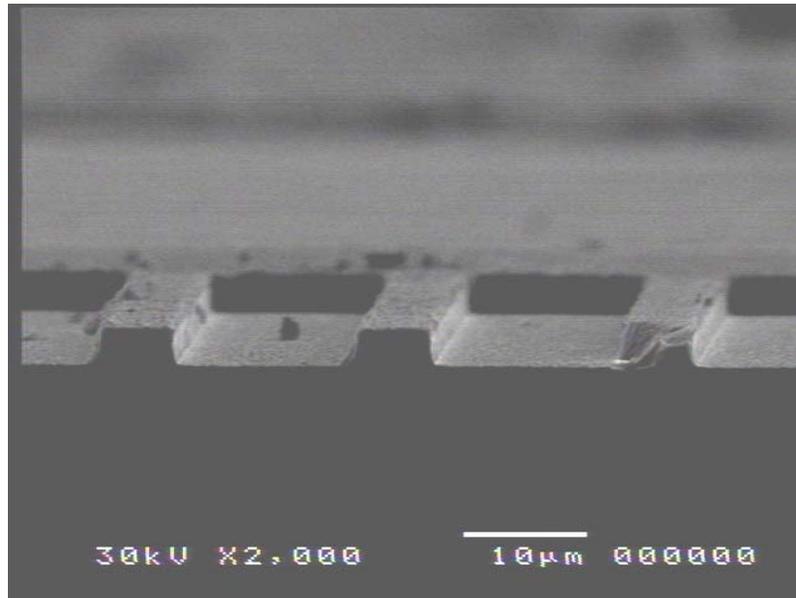


Figura 4.12. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/N_2$. Condições do processo: 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 80mTorr, 85W, 210V, 9min, $TC=529nm/min$, $S=18$.

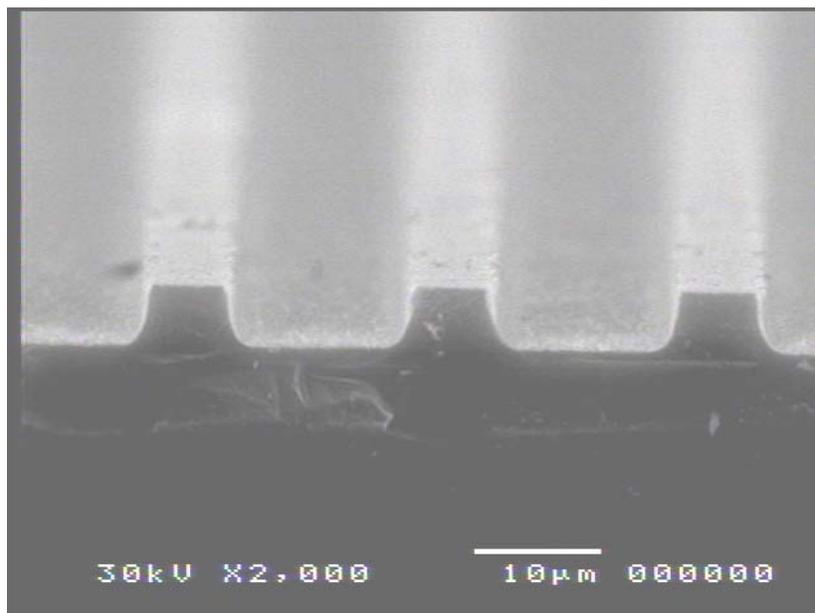


Figura 4.13. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/N_2$. Condições do processo: 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 80mTorr, 85W, 210V, 9min, $TC=529nm/min$, $S=18$.

Nas Figs 4.12 e 4.13 o Si-poli utilizado foi de espessuras de 3 μm e 5 μm , respectivamente. Na Fig 4.12, o processo está terminado (~3 minutos de *overetch*) e na Fig 4.13, a corrosão não atingiu o óxido, ou seja, o processo não terminou. Com isso, no processo terminado, tivemos melhora na anisotropia e rugosidade.

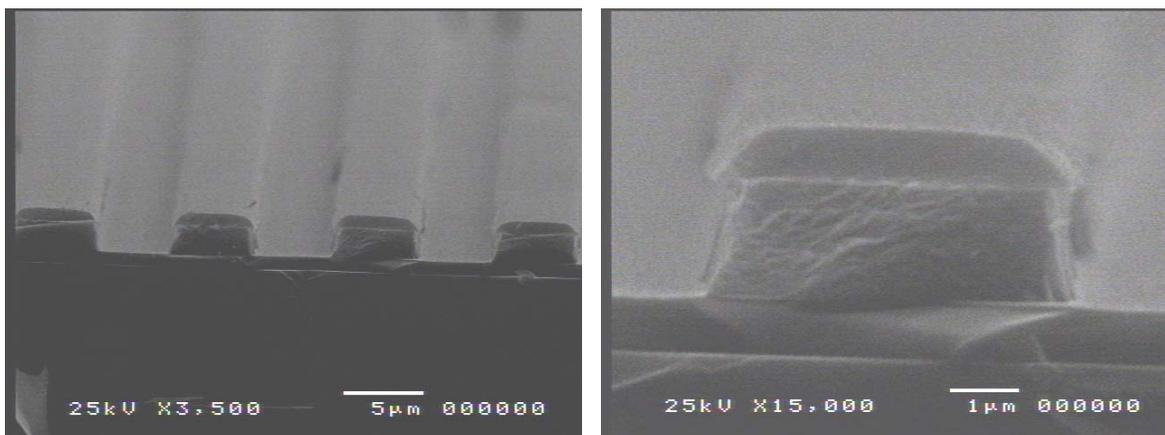


Figura 4.14. Imagens SEM dos perfis de si-poli após corrosão em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$. Condições do processo: 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 80mTorr, 70W, 170V, 4min, $\text{TC}=424\text{nm}/\text{min}$, $S=16$.

A Fig 4.14, mostra outras condições possíveis para um perfil bastante anisotrópico, ($A\sim 0,93$) e baixa rugosidade. A espessura do si-poli utilizado nesta corrosão foi de 2 μm .

Até aqui, apresentamos alguns perfis anisotrópicos obtidos em plasmas de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, a seguir apresentaremos os melhores resultados de corrosão anisotrópica em plasmas de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$.

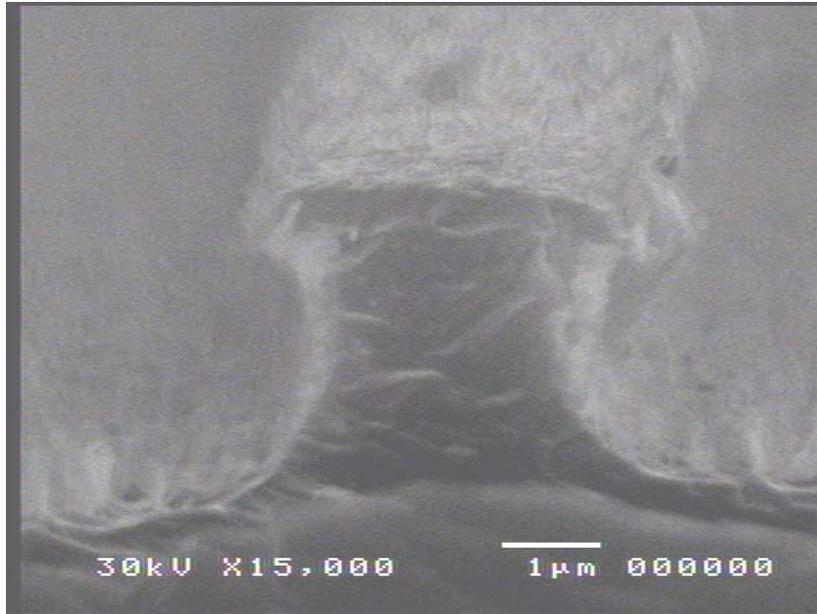


Figura 4.15. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 260V, 15min, TC=190nm/min, S=5,5.

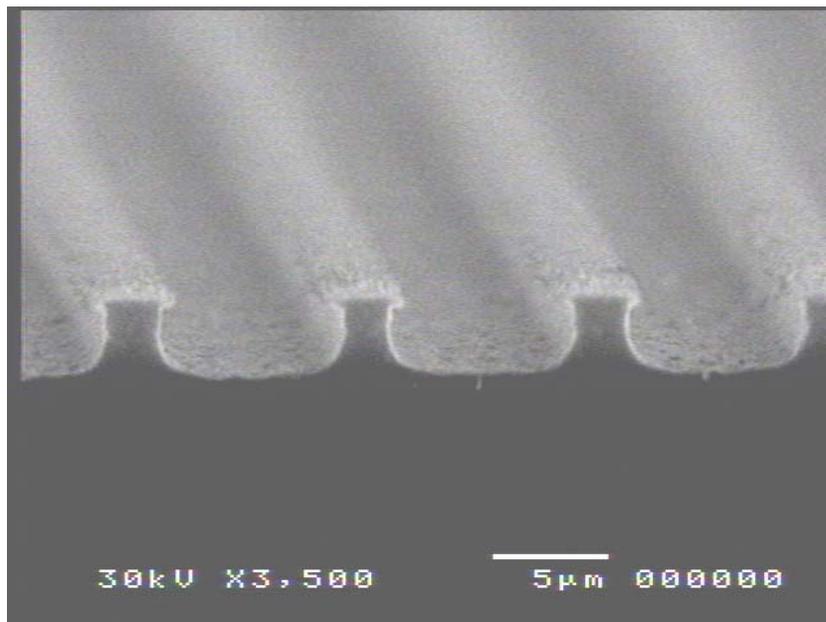


Figura 4.16. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 260V, 20min, TC=190nm/min, S=5,5.

Neste caso, temos uma menor proporção de SF₆ em relação à CF₄ e CHF₃. Nestas condições (Figs 4.15 e 4.16), usamos 13% de gás como fonte de flúor para corrosão (SF₆) e 87% de gases que promovem a polimerização (CF₄ e CHF₃). A rugosidade dessa corrosão é maior que para plasmas de SF₆/CF₄/N₂ já apresentados.

A Fig 4.15 apresenta uma condição de processo com alta rugosidade e baixa seletividade para a máscara. A taxa de corrosão de materiais orgânicos é fortemente enriquecida pelo bombardeamento de íon energético. Em contrapartida, um perfil anisotrópico foi obtido. Na Fig. 4.16, mostramos o tempo de processo para o qual o fotorresiste convencional suporta a corrosão (20 minutos), ou seja, a partir deste tempo, teremos corrosão também do filme protegido. Para estas Figs., a espessura do Si-poli foi de 5µm.

Para os plasmas de SF₆/CF₄/CHF₃ também temos o fenômeno de arredondamento na base da corrosão das linhas, mas isto é resolvido com processos híbridos ou passos de *overetch*.

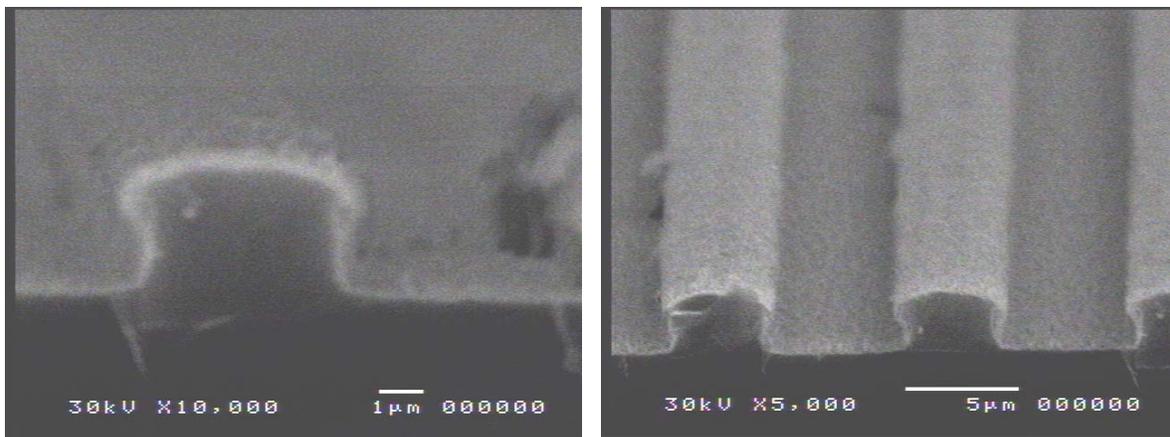


Figura 4.17. Imagens SEM dos perfis de si-poli após corrosão em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições do processo: 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 250V, 10min, TC=200nm/min, S=5,5.

A amostra de Si-poli utilizada no processo da Fig 4.17 foi de 2µm de espessura. Podemos verificar um perfil de corrosão anisotrópico (A~0,95). As seletividades para óxido e fotorresiste não são muito altas e a rugosidade é razoavelmente alta.

Este processo foi interrompido imediatamente após a corrosão total do si-poli. Passos de *overetch* nestas condições devem ser bem controlados devido à baixa seletividade para o óxido ($\sim 5,5$), mas, processos híbridos utilizando uma segunda etapa com alta seletividade podem ser utilizados para garantir uma melhora na rugosidade, como mostra a Fig 4.18.

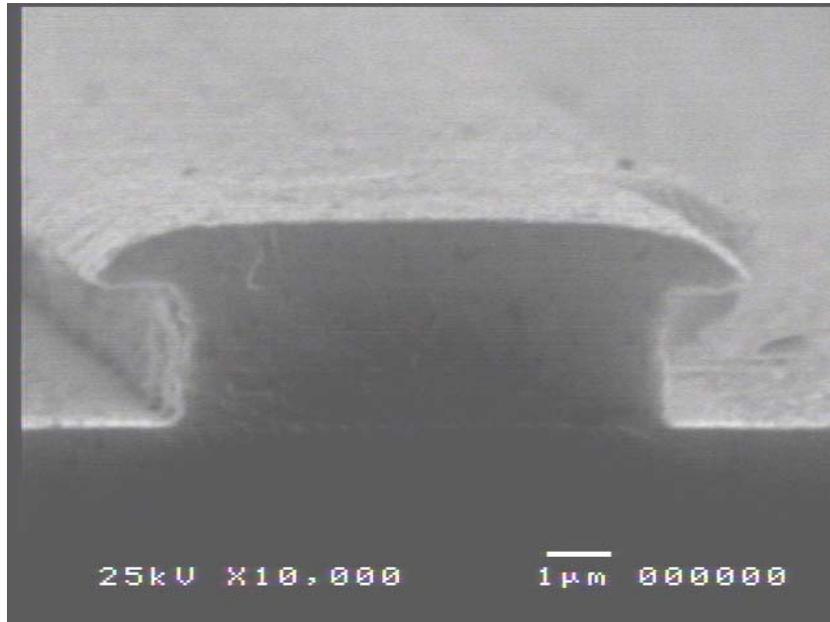


Figura 4.18. Imagem SEM do perfil de corrosão do si-poli. Condições do processo híbrido: 1ª etapa: plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$, 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 260V, 7,5min, $TC=190nm/min$, $S=5,5$; 2ª etapa: plasma de SF_6/Ar , 1/2, fluxo total de 15 sccm, 10mTorr, 50W, 113V, 1min, $TC=633nm/min$, $S=40$.

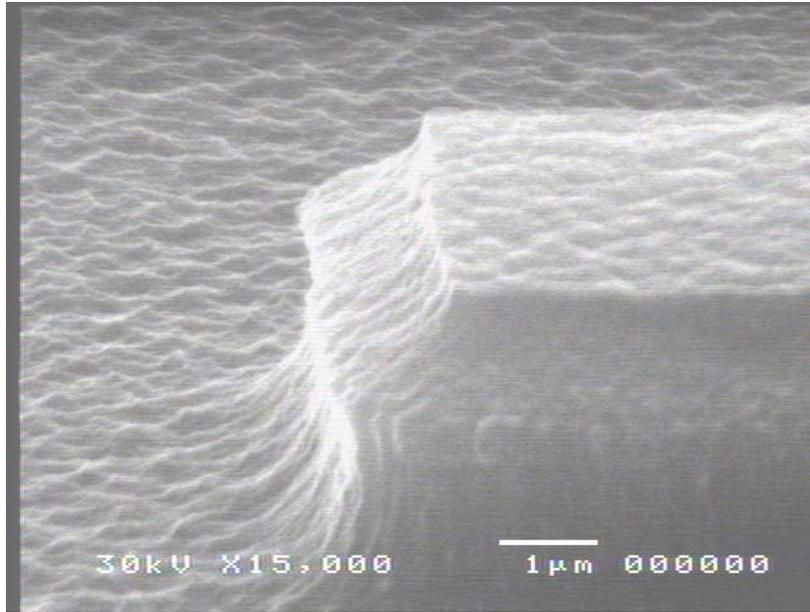
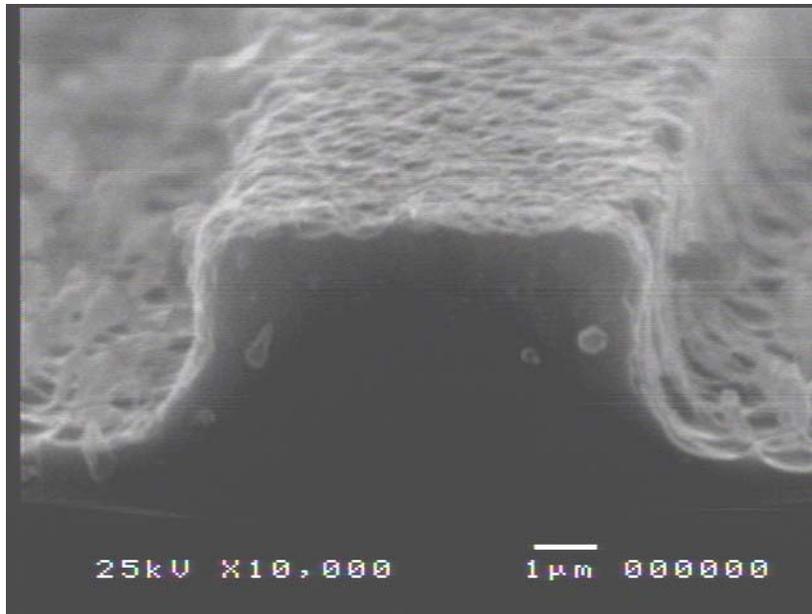


Figura 4.19. Imagem SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de SF₆/Ar. Condições do processo: 1/2, fluxo total de 15 sccm, 100mTorr, 50W, 119V, 5min, TC=633nm/min, S=40.

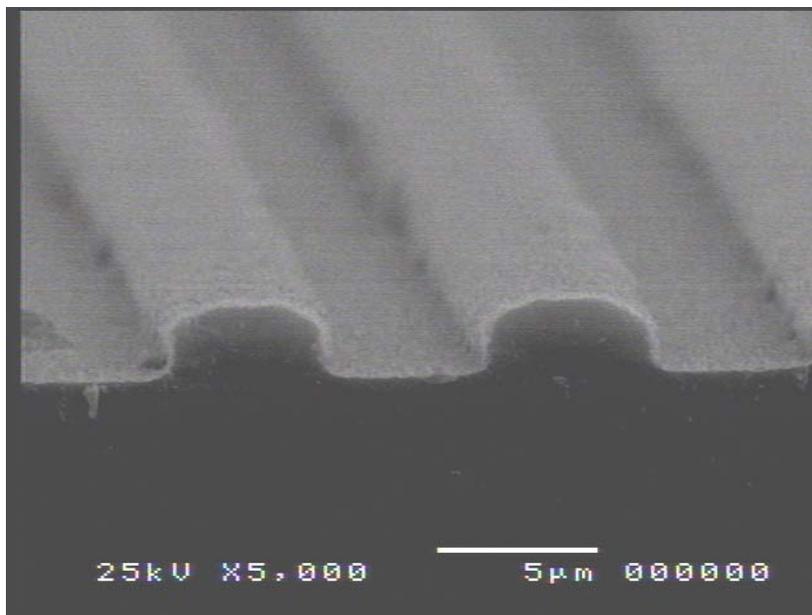
O perfil de corrosão apresentado na Fig. 4.19 é característico de plasmas de SF₆/Ar. Este plasma é utilizado normalmente para limpeza da câmara juntamente com O₂. Fazendo experimentos com plasma de SF₆/Ar, chegamos a uma condição de alta taxa de corrosão e excelente seletividade. Resolvemos então aproveitá-lo como segunda etapa em processos de corrosão de Si-poli. Porém o processo deve ser relativamente curto, para evitar o *undercut*, visível na Fig. 4.19. No caso desta Fig. o fotorresiste foi retirado com acetona e isopropanol, pois a seletividade da mistura para o fotorresiste é maior que 50.

O perfil da Fig 4.18 tem características anisotrópicas, boa seletividade e baixa rugosidade, devido ao processo híbrido utilizado. Verificamos também que isto ocorreu devido à forte passivação da parede por parte da primeira etapa. O tempo utilizado na segunda etapa foi de 1 minuto. Provavelmente, se aumentarmos muito esse tempo, o perfil ficará com o aspecto da Fig 4.19. Por isto, o processo deve ser bem controlado.

Na seção de afinamento de eletrodo para transistores CMOS apresentaremos alguns processos que podem ser utilizados como segunda etapa em processos híbridos.



a)



b)

Figura 4.20. Imagens SEM do perfil de si-poli após corrosão em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$. Condições do processo: 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 50mTorr, 50W, 339V, $\text{TC}=207\text{nm}/\text{min}$, $S=7,5$; a) 28 min; b) 10 min.

O Si-poli utilizado para os processos das Figs 4.20 a e b, apresentam espessuras de $\sim 4\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$, respectivamente. Os perfis de corrosões para as duas condições apresentaram fator de anisotropia de $\sim 0,95$ e alta rugosidade. O processo apresentado na Fig 4.20.a não atingiu o óxido e o da Fig 4.20.b atingiu.

Na Fig 4.20.a percebemos que o tempo de corrosão seria mais que o necessário para atingir o óxido, mas isto não aconteceu. Fazendo outros experimentos verificamos que o mesmo acontece para a condição já apresentada de 100mTorr e 70W (Fig. 4.15), utilizando a mistura SF₆/CF₄/CHF₃. Sendo assim, concluímos que corrosões de filmes de Si-poli com espessuras de até 3μm, apresentam uma menor variação da taxa de corrosão ao longo do tempo do que filmes com espessuras acima deste valor para plasmas de SF₆/CF₄/CHF₃.

Com isto, após vários experimentos em tempos diferentes, traçamos dois gráficos comparando valores calculados (considerando TC constante) e valores práticos para duas condições específicas com plasmas de SF₆/CF₄/CHF₃ (Fig 4.21) e SF₆/CF₄/N₂ (Fig 4.22).

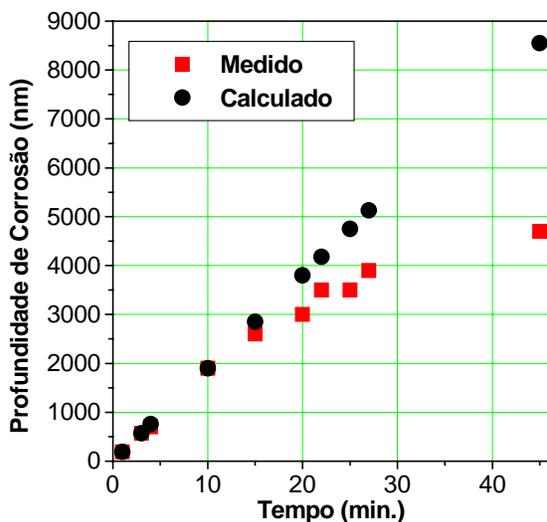


Figura 4.21. Profundidade de Corrosão vs. Tempo de corrosão em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições do processo: 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 250V, TC=200nm/min, S=5,5.

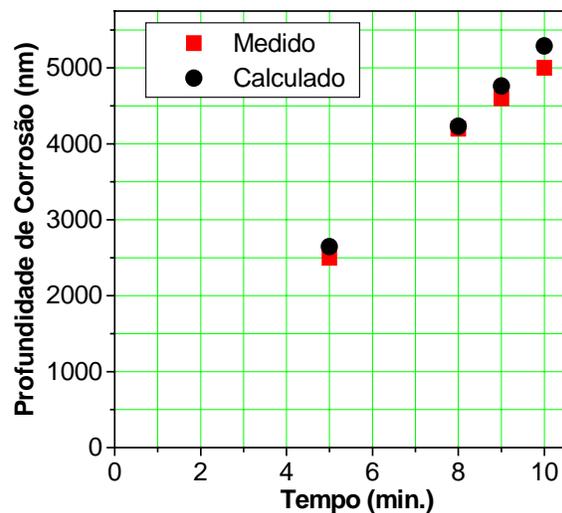


Figura 4.22. Profundidade de Corrosão vs. Tempo de corrosão em plasma de SF₆/CF₄/N₂. Condições do processo: 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 80mTorr, 85W, 210V, TC=529nm/min, S=18.

Nas Figs 4.21 e 4.22, apresentamos duas condições diferentes de corrosão para amostras de 5μm de espessura. Na Fig 4.21 temos uma taxa constante até ~15 minutos. Após esse tempo, a taxa de corrosão, aparentemente, começa a diminuir, por causa de formação de filme de polímero. Utilizando a condição de processo da Fig 4.22, com alta taxa de corrosão, conseguimos melhor linearidade. Isto pode ser

decorrente da mudança de temperatura, que aumenta após um certo tempo de processo devido ao forte bombardeio iônico.

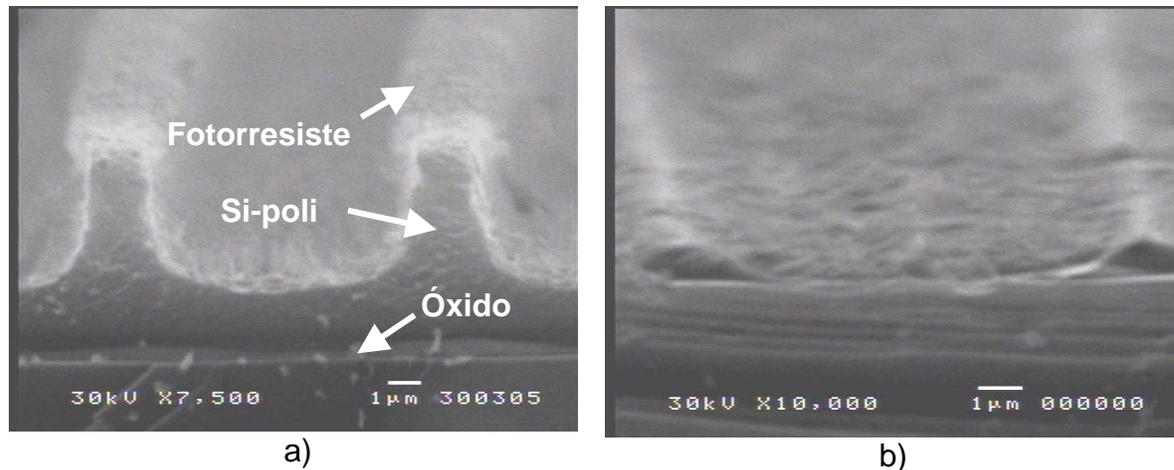


Figura 4.23. Imagens SEM dos perfis de si-poli após corrosão em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 250V, TC=200nm/min. a) 25 min; b) 45 min.

As Figs 4.23 a e b mostram dois instantes diferentes da corrosão de si-poli de 5µm de espessura nas mesmas condições de processo da Fig. 4.21. Na Fig 4.23.a podemos notar que o fotorresiste está na iminência de sair completamente, e também verificamos que para a corrosão atingir o óxido restam 2µm de Si-poli. Na Fig. 4.23.b, temos a corrosão do filme protegido devido à remoção do fotorresiste, e também verificamos que a corrosão não atingiu o óxido; isto se deve ao fato de que, em algum instante durante o processo, a deposição superou a corrosão e houve um micromascaramento da superfície por polímero.

4.1.3. Processos híbridos e tecnologia de afinamento para eletrodo de transistor MOS

Com a evolução dos processos litográficos e a diminuição crescente do tamanho das linhas, tecnologias de afinamento de linhas tornam-se importante, pois ainda existe uma grande quantidade de equipamentos de fotolitografia no mercado

com a resolução máxima de 0,5 μ m. Por isso, mais barato que adquirir equipamentos sofisticados, é melhorar os processos com a infra-estrutura existente.

A corrosão de filmes de Si-poli, com plasmas de gases contendo flúor, como SF₆, ocorre espontaneamente, com isso teríamos perfis isotrópicos de corrosão. Sendo assim, torna-se necessária à introdução de gases promotores de polímero, como CHF₃ e CF₄, para conseguirmos perfis anisotrópicos [13, 40].

As melhores condições de processo, as quais fornecem perfis anisotrópicos, foram discutidos na seção 4.1.2. Basicamente, utilizamos as condições da Tabela 4.5 como primeira etapa e as condições da Tabela 4.6 como segunda etapa, em processos híbridos.

Tabela 4.5. Condições de processo utilizado como primeira etapa em processos híbridos.

Nº	Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC, nm/min	TC, nm/min	S
						Si-poli	SiO ₂	S _{1,2}
1	SF ₆ /CF ₄ /N ₂	10/15/20	80	85	210	529	35	15
2	SF ₆ /CF ₄ /N ₂	7,5/15/20	60	50	150	270	21	13
3	SF ₆ /CF ₄ /CHF ₃	3/10/10	100	70	286	199	28	7
4	SF ₆ /CF ₄ /CHF ₃	3/10/10	50	50	337	200	33	6

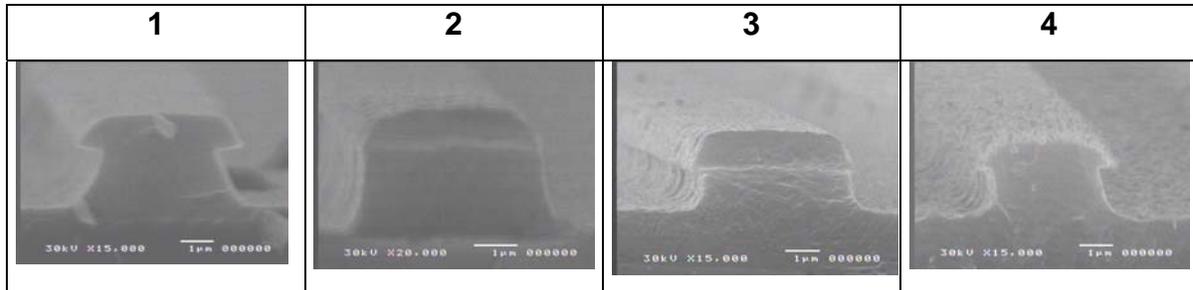
Tabela 4.6. Condições de processo utilizado como segunda etapa em processos híbridos.

Nº	Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC, nm/min	TC, nm/min	S
						Si-poli	SiO ₂	S _{1,2}
5	SF ₆ /CF ₄ /CHF ₃	3/10/2	100	50	163	358	13	28
6	SF ₆ /CF ₄	3/10	150	50	63	300	12	25
7	SF ₆ /Ar	5/10	100	50	113	633	15	42
8	SF ₆ /CF ₄ /N ₂	10/15/20	150	50	56	272,8	10,5	26

Para podermos comparar os processos de corrosão de cada condição, utilizamos uma corrosão de ~90% da espessura total do filme na primeira etapa, ou seja, como o filme utilizado foi de 2 μ m de espessura, tivemos uma corrosão de aproximadamente 1,8 μ m. A seguir, utilizamos cada condição da Tabela 4.6 em tempos iguais para cada condição da Tabela 4.5.

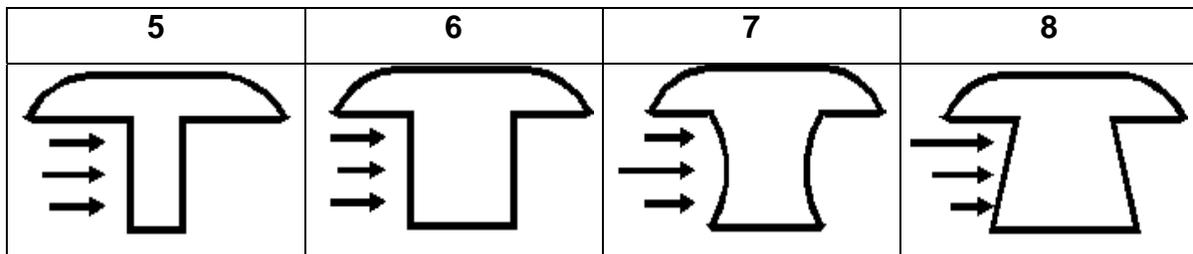
Os perfis de corrosão das primeiras etapas são mostrados na Tabela 4.7. A partir deste ponto identificaremos os processos da Tabela 4.5 pela numeração correspondente de 1 à 4.

Tabela 4.7. Perfis das condições utilizadas como primeira etapa com 90% da corrosão de si-poli.



Tendo apresentado a primeira etapa do processo híbrido de cada condição, apresentaremos na Tabela 4.8 os aspectos da corrosão na segunda etapa conforme condições da Tabela 4.6. As condições serão identificadas pela numeração de 5 à 8.

Tabela 4.8. Esquemáticos dos perfis das corrosões nas condições utilizadas como segunda etapa na corrosão de Si-poli.



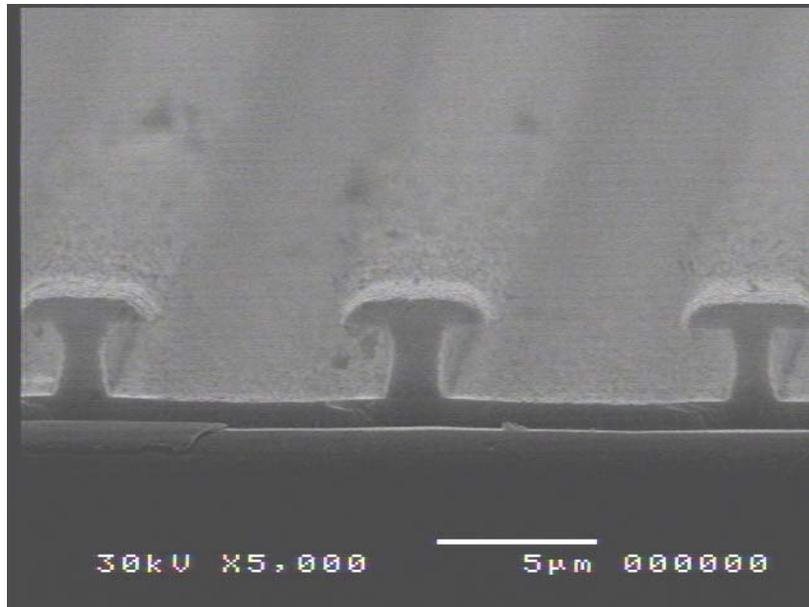
Os esquemáticos mostrados na Tabela 4.8 indicam as tendências dos perfis de corrosão nestes processos. As setas indicam a intensidade com que a corrosão acontece. Nos processos 5 e 6, temos uma ligeira diferença na intensidade da corrosão no centro do perfil, sendo um pouco mais intenso no processo 5 e um pouco menos intenso no processo 6. No processo 7, conforme o tempo de corrosão, podemos ter um perfil côncavo, pois a intensidade é bem maior no centro do perfil. No processo 8, temos a característica de um perfil triangular, com maior intensidade

de corrosão imediatamente abaixo da máscara (fotorresiste). Condições adequadas, de tempo de corrosão, para a primeira e para a segunda etapa podem favorecer um perfil anisotrópico para qualquer um dos quatro processos da Tabela 4.8. Por exemplo, pode-se corroer totalmente o si-poli na primeira etapa e conduzir um passo muito rápido de corrosão na segunda etapa, ou seja, fazer um *overetching* [31].

A seguir, mostraremos algumas imagens SEM do processo híbrido, apresentando perfis anisotrópicos nas condições propostas pelas Tabelas 4.5 e 4.6.



a)



b)

Figura 4.24. Imagens SEM dos perfis de corrosão do si-poli. Condições do processo híbrido: 1ª etapa: a) plasma de $SF_6/CF_4/N_2$, 1,5/2/3, fluxo total de 42,5 sccm, 60mTorr, 50W, 150V, 7,5min, TC=270nm/min, S=13; b) plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$, 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 50mTorr, 50W, 337V, 8,5min, TC=200nm/min, S=6; 2ª etapa: plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$, 1,5/5/1, fluxo total de 15 sccm, 100mTorr, 50W, 163V, 5min, TC=358nm/min, S=28.

Na Fig. 4.24.a, mostramos um afinamento com perfil anisotrópico utilizando, como segundo estágio, alta seletividade na corrosão de Si-poli para máscara e óxido, utilizando pouca porcentagem de CHF_3 (~13%) na mistura. Neste caso, tivemos um afinamento de 80% da largura total, sendo que, para linhas de ~5µm, obtivemos 1µm no final da corrosão da segunda etapa.

Na Fig. 4.24.b, utilizamos a mesma mistura nas mesmas condições da Fig. 4.24.a como segunda etapa, e obtivemos um afinamento de ~70% da largura total. Com isso, podemos concluir que, o primeiro estágio de corrosão usado na Fig. 4.24.a, causa menor passivação da parede do que a primeira etapa da Fig. 4.24.b, pois a corrosão lateral na condição da Fig. 4.24.a, foi maior.

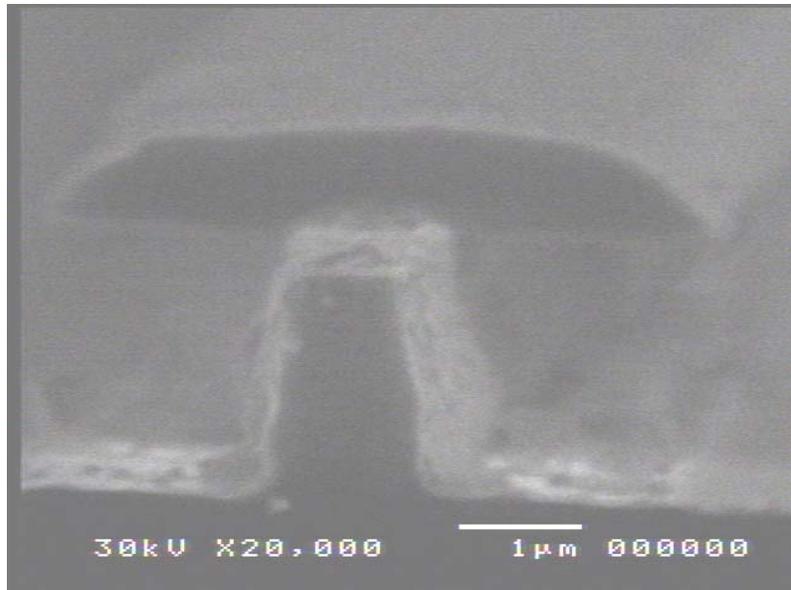


Figura 4.25. Imagem SEM do perfil de corrosão do si-poli. Condições do processo híbrido: 1ª etapa: plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 80mTorr, 85W, 210V, 2,8min, $\text{TC}=529\text{nm}/\text{min}$, $S=15$; 2ª etapa: plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$, 1,5/5/2, fluxo total de 15 sccm, 100mTorr, 50W, 163V, 5min, $\text{TC}=358\text{nm}/\text{min}$, $S=28$.

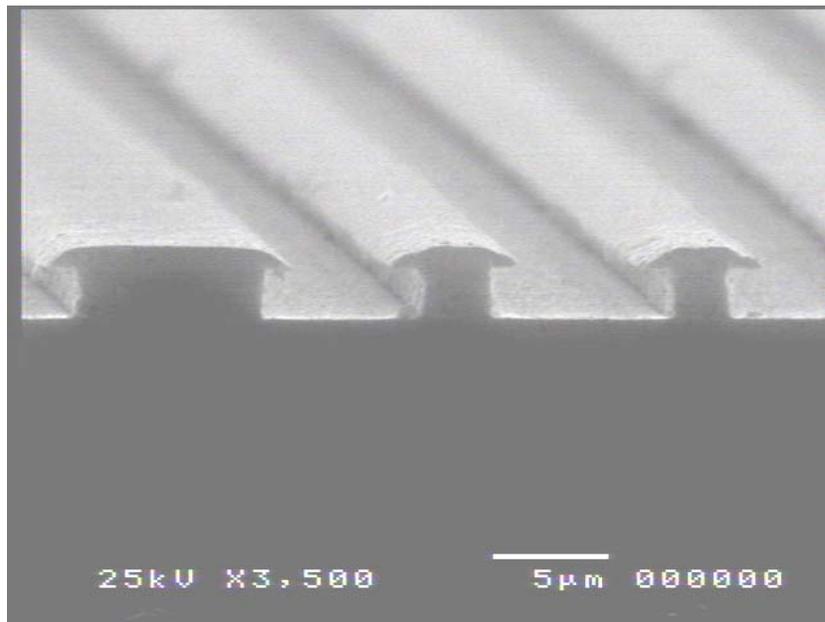


Figura 4.26. Imagem SEM do perfil de corrosão do si-poli. Condições do processo híbrido: 1ª etapa: plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$, 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 294V, 8,5min, $\text{TC}=200\text{nm}/\text{min}$, $S=7$; 2ª etapa: plasma de SF_6/CF_4 , 1,5/5, fluxo total de 13 sccm, 150mTorr, 50W, 65V, 3min, $\text{TC}=300\text{nm}/\text{min}$, $S=25$.

Nas Figs 4.25 e 4.26, mostramos outras condições de afinamento utilizando outras condições para primeira e segunda etapa. Nestas Figs., podemos verificar também um perfil com tendências anisotrópicas.

Na Fig. 4.25, temos um afinamento de ~80%, utilizando 5 minutos para o segundo estágio. Esse segundo estágio é o mesmo das Figs. 4.24 a e b.

Na Fig. 4.26, utilizamos um segundo estágio com a mistura SF₆/CF₄, onde temos alta seletividade para o óxido e fotorresiste, devido principalmente à corrosão ser basicamente química (alta pressão e menor potência) e sem a presença do gás CHF₃.

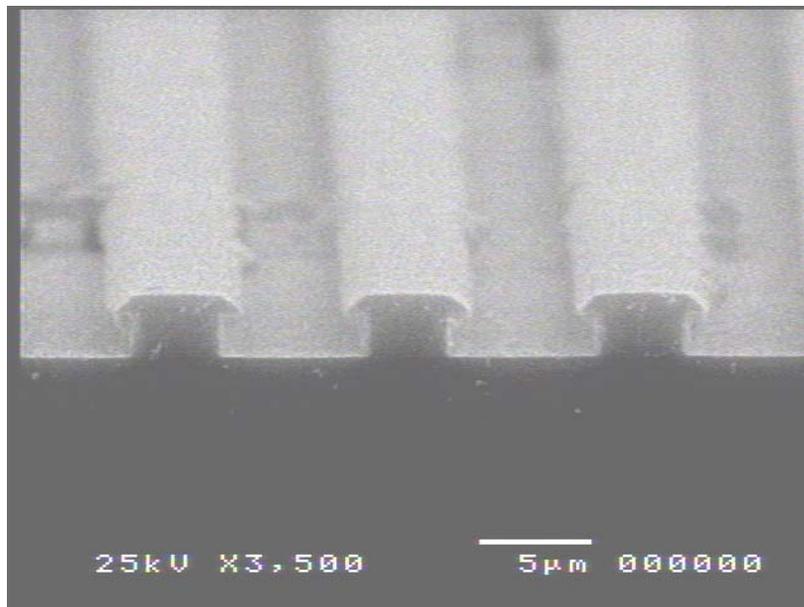


Figura 4.27. Imagem SEM do perfil de corrosão do si-poli. Condições do processo híbrido: 1ª etapa: plasma de SF₆/CF₄/CHF₃, 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 286V, 8,5min, TC=200nm/min, S=7; 2ª etapa: plasma de SF₆/Ar, 1/2, fluxo total de 15 sccm, 100mTorr, 50W, 113V, 2min, TC=633nm/min, S=40.

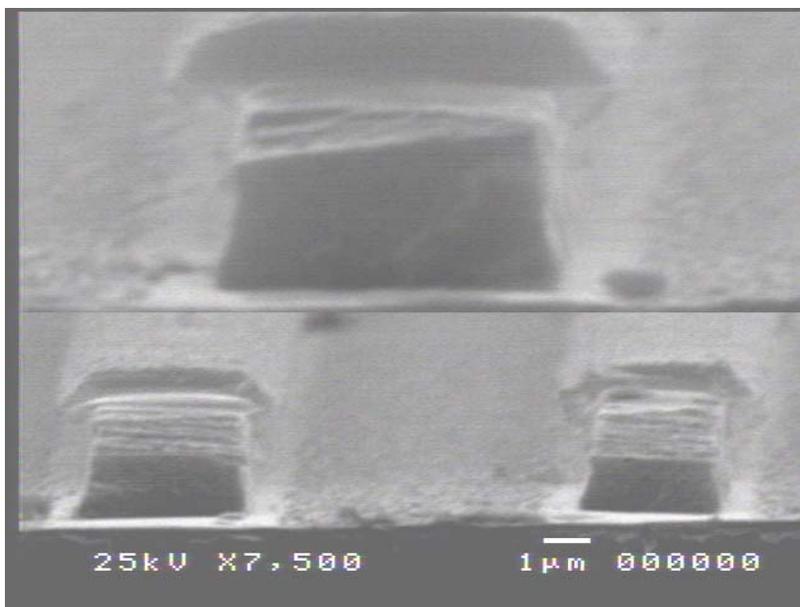


Figura 4.28. Imagem SEM do perfil de corrosão do si-poli. Condições do processo híbrido: 1ª etapa: plasma de SF₆/CF₄/CHF₃, 1/3/3, fluxo total de 23 sccm, 100mTorr, 70W, 286V, 8,5min, TC=200nm/min, S=7; 2ª etapa: plasma de SF₆/CF₄/N₂, 2/3/4, fluxo total de 45 sccm, 150mTorr, 50W, 74V, 5min, TC=273nm/min, S=26.

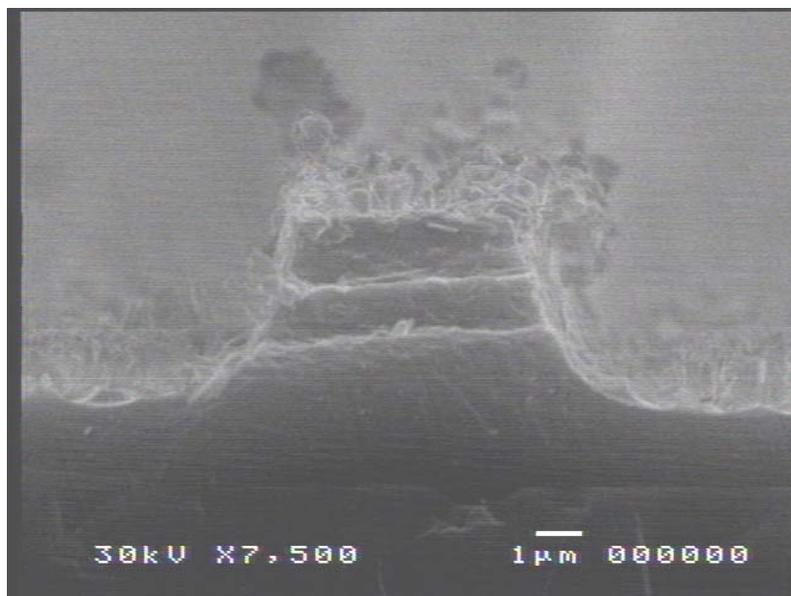
Para a Fig. 4.27, podemos verificar um afinamento de ~20%. O problema de mantermos por muito tempo esse segundo estágio (SF₆/Ar), é que fatalmente teremos um perfil totalmente côncavo de corrosão. No caso da Fig. 4.28, sua tendência (segunda etapa) é de perfil “triangular”, por isso, também é necessário pouco tempo de corrosão dessa condição.

4.1.4. Uniformidade da Corrosão

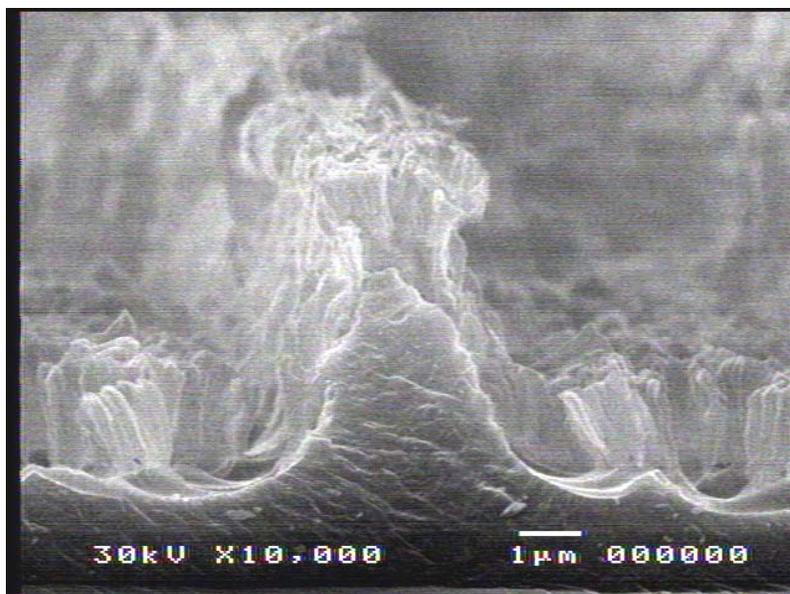
A uniformidade da corrosão no reator utilizado pode depender de vários fatores já apresentados no capítulo 2 (tópico 2-4-5). A metodologia utilizada neste trabalho, devido ao grande número de experimentos, foi de corroer amostras de 0,5cmx0,5cm localizadas no centro do eletrodo. Neste caso, repetindo os processos, pelo menos três vezes cada em dias diferentes, obtivemos os mesmos resultados de taxa de corrosão e perfil, sendo utilizadas as mesmas condições de limpeza da câmara.

Notamos que a corrosão das amostras não é a mesma por todo o eletrodo. Isto pode variar de mistura para mistura. Localizando uma amostra no centro e outra na borda do eletrodo, percebemos que a corrosão é maior no centro do que na periferia do eletrodo, ou seja, a taxa de corrosão diminui no sentido radial do centro para a borda do eletrodo. Vale ressaltar que na maioria dos experimentos não usamos a lâmina de Si para cobrir o eletrodo. Quando se usa a lâmina [29], a taxa de corrosão pode apresentar a tendência oposta: aumentando do centro para à borda. Este efeito é devido ao consumo de flúor pela lâmina de Si, causando *loading effect* ou efeito de carregamento. Porém, na presença da polimerização, que tende a diminuir o consumo de flúor, o efeito de carregamento é menos expressivo, mesmo com a lâmina de Si.

Técnicas de corrosão seca, tal como o RIE, podem causar danos e efeitos de contaminação nos materiais expostos, podendo ser devido ao bombardeio iônico e acessórios (eletrodos, parede da câmara, equipamentos, etc.) que ficam em contato com o plasma na câmara de reação, respectivamente [56].



a)



b)

Figura 4.29. Imagens SEM dos perfis da corrosão de Si-poli em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições do processo: 3/10/10 sccm, 100mTorr, 70W, 26min; a) Amostra de 5mmx5mm localizada no centro do eletrodo; b) Outra amostra de 5mmx5mm localizada na borda do eletrodo.

As Figs. 4.29 a e b, mostram a diferença da dinâmica de corrosão de estruturas localizadas no centro e na borda do eletrodo, respectivamente. A mistura utilizada contém 13% de SF₆, 43,5% de CF₄ e 43,5% de CHF₃, ou seja, gases promotores de polimerização atingem cerca de 87% da mistura. Conforme verificamos na Fig. 4.29b, aparentemente a deposição supera a corrosão após um certo tempo de processo na periferia do eletrodo.

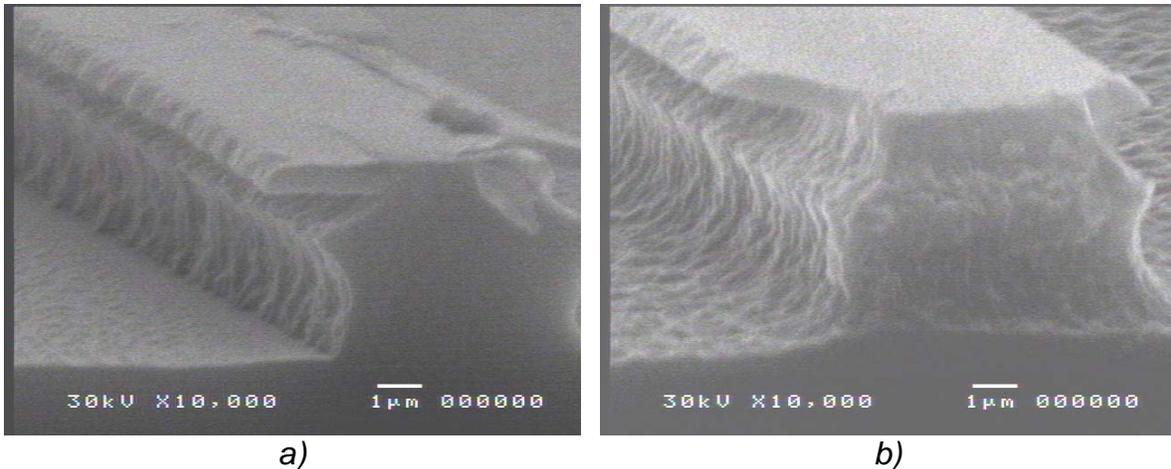


Figura 4.30. Imagens SEM dos perfis da corrosão de Si-poli em plasma de SF₆/CHF₃/Ar. Condições do processo: 5/2/10 sccm, 100mTorr, 50W, 150V, TC=492nm/min, S=29, 9min; a) Amostra de 5mmx5mm localizada no centro do eletrodo; b) Outra amostra de 5mmx5mm localizada na borda do eletrodo.

Para condições de baixa proporção de CHF₃ (Figs 4.30 a e b), conseguimos exemplos em que a uniformidade é melhor. As Figs. 4.30 a e b, mostram que não houve tanta diferença na dinâmica de corrosão de estruturas localizadas no centro e borda do eletrodo, mas notamos que houve um aumento na rugosidade. Neste caso, utilizamos uma menor concentração de gás promotor de polimerização (~12%) comparando com 87% do processo das Figs. 4.29 a e b, e também, o tempo de processo foi cerca de 1/3 menor.



Figura 4.31. Imagem SEM do perfil da corrosão de Si-poli localizado no centro do eletrodo em plasma de $SF_6/CF_4/N_2$. Condições do processo: 10/15/20 sccm, 150mTorr, 50W, ~90V, TC=245nm/min, S=18, 17,5min.

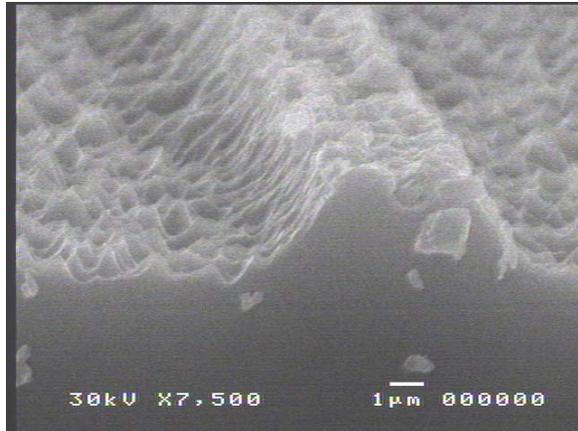


Figura 4.32. Imagem SEM do perfil da corrosão de Si-poli localizado na periferia do eletrodo em plasma de $SF_6/CF_4/N_2$. Condições do processo: 10/15/20 sccm, 150mTorr, 50W, ~90V, TC=245nm/min, S=18, 17,5min.

As Figs. 4.31 e 4.32, mostram a grande diferença na dinâmica de corrosão para outras condições de plasma, de amostras localizadas no centro e na borda do eletrodo, respectivamente. Neste caso, trabalhamos com pressão elevada e potência menor; isto causa uma maior polimerização, devido o processo ser basicamente químico. A porcentagem de CF_4 na mistura é de 1/3 da porcentagem total.

Para as mesmas condições de pressão e potência, o plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$ polimeriza mais do que o plasma de $SF_6/CF_4/N_2$. Isto se deve ao gás CHF_3 , que contém hidrogênio, o qual possui alto poder de polimerização sobre o silício.

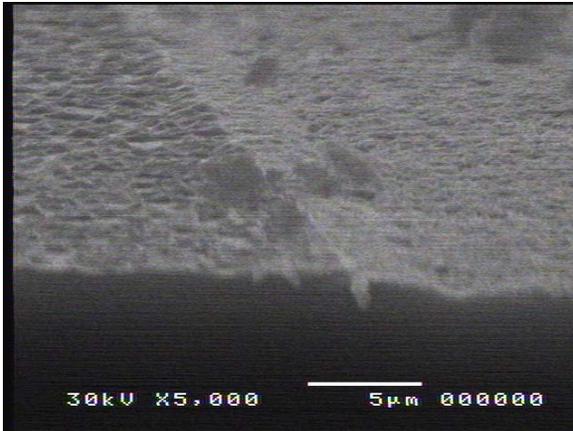


Figura 4.33. Imagem SEM do perfil da corrosão de Si-poli localizado na periferia do eletrodo em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 10/10/10 sccm, 100mTorr, 50W, ~125V, TC=247nm/min, S=18, 19,6min.

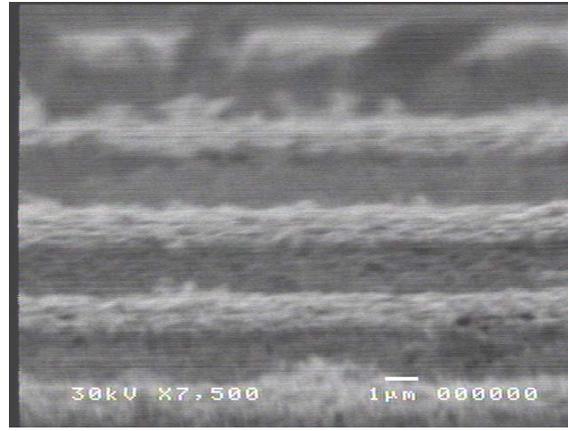


Figura 4.34. Imagem SEM do perfil da corrosão de Si-poli localizado na periferia do eletrodo em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições do processo: 3/10/2 sccm, 100mTorr, 50W, 128V, TC=358nm/min, S=27, 15min.

As Fig. 4.33 e 4.34, mostram outras condições para as quais a corrosão na periferia do eletrodo é menor. Percebemos a alta rugosidade nos dois casos, sendo um com 33% de ambos, SF_6 e CHF_3 , e outro com 20% de SF_6 e 13% de CHF_3 . Em algum momento a corrosão foi interrompida e a deposição superou a corrosão.

Com isto, podemos concluir que o plasma formado por este reator não é uniforme, pois temos uma taxa de corrosão maior no centro e menor na borda do eletrodo. Dependendo das condições utilizadas no processo, principalmente com misturas que contêm hidrogênio e carbono (promotores de polimerização), temos uma forte polimerização na borda do eletrodo, provavelmente devido a menor concentração de radicais de flúor; por isto a taxa de deposição é intensificada. Já no centro do eletrodo, onde temos um plasma mais intenso, temos uma maior geração de espécies reativas (radicais de flúor).

4.2. Nitreto de Silício

Nesta seção, apresentaremos o desenvolvimento das corrosões de filmes de nitreto de silício depositado sobre óxido e sobre silício, antes e após a oxidação de campo. Serão apresentados os melhores compromissos entre taxa de corrosão e

seletividade do SiN_x para o óxido e do SiN_x para o Si. A corrosão do filme de nitreto após as mudanças ocorridas durante o tratamento térmico, foram feitas e serão apresentadas imagens por SEM e microscopia óptica do perfil de corrosão. Uma modelagem para a corrosão da camada de SiN_x modificada será apresentada.

Apenas como comparação, fizemos um processo de corrosão úmida de SiN_x por ácido fosfórico utilizando máscara de fotorresiste, o resultado é apresentado nas Figs. 4.35 a e b.

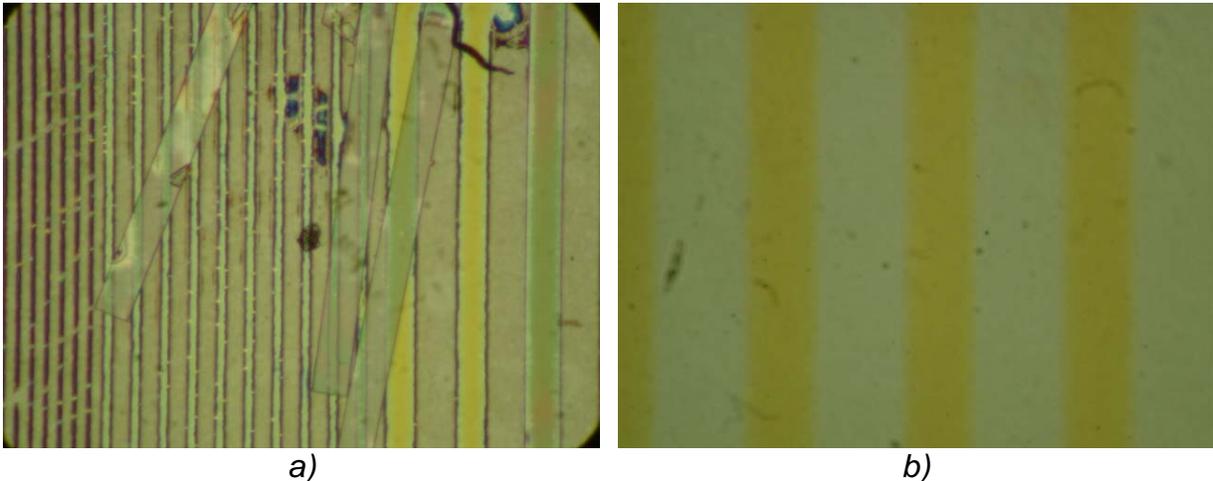


Figura 4.35. a) Foto do fotorresiste (AZ5214) descolando do filme após 3 minutos de solução de 85% de H_3PO_4 . b) Foto do filme de nitreto corroído pelo ácido ortofosfórico após 8 minutos de contato com a solução.

A Fig. 4.35.a mostra a foto da saída do fotorresiste de cima do filme de nitreto, expondo o filme protegido à solução corrosiva. Isto ocorreu mesmo fazendo um *hard-bake* (10 minutos na chapa quente). A solução foi mantida em 150°C . A taxa de corrosão do filme de nitreto foi medida para essas condições $15\text{nm}/\text{min}$. A espessura do nitreto era de 120nm , com isso o tempo necessário para corrosão total do filme era de 8 minutos. A Fig. 4.35.b mostra a foto do nitreto corroído após os 8 minutos. O nitreto apresentou uma espessura final de 12nm , ou seja, o resiste foi removido de cima do filme e a solução começou atacar o filme protegido. Para corrosão de SiN_x com ácido fosfórico é necessário aumentar mais uma etapa no processo, ou seja, fotogração de filme de óxido para máscara da corrosão de SiN_x , pois a seletividade do nitreto para o óxido é bastante alta nessa solução. Por isso, corrosões por plasma tornam-se atrativas para corroer SiN_x com máscaras de fotorresiste.

A corrosão do filme de nitreto foi feita com misturas baseadas em flúor. Entretanto, por causa da alta reatividade entre o flúor e o Si, foi necessária a utilização de gases promotores de filme de polímero ou fonte de oxigênio para obter seletividade de SiN_x para óxido e/ou silício [57].

A Tabela 4.9, apresenta uma visão geral dos tipos de amostras com filmes de SiN_x utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.9. Tipos de amostras de SiN_x para corrosão.

Preparação	Amostra	Descrição	Esquemático da Amostra
-------------------	----------------	------------------	-------------------------------

SiN_x depositado Sobre Si	1NN	Antes do tratamento Térmico	
	NNF	Lâmina de acompanhamento ao forno sem fotogração. A fotogração foi posterior ao forno para verificar a taxa de corrosão do SiN _x .	
	NNLO	Lâmina conduzida ao forno com a fotogração do SiN _x . Utilizamos esta lâmina para fazer a corrosão para LOCOS.	
SiN_x depositado Sobre Pad Oxide	9NO	Antes do tratamento Térmico	
	NOF	Lâmina de acompanhamento ao forno sem fotogração. A fotogração foi posterior ao forno para verificar a taxa de corrosão do SiN _x .	
	NOLO	Lâmina conduzida ao forno com a fotogração do SiN _x . Utilizamos esta lâmina para fazer a corrosão para LOCOS.	

OBS: Nas amostras NNF não foi possível fazer a fotogração do fotorresiste, sendo assim não foi feita corrosão, devido à alta rugosidade da lâmina, possivelmente oxidada.

Na seção 4.2.1, mostraremos os resultados de corrosão das amostras 1NN e 9NO, antes da oxidação térmica do processo LOCOS, na seção 4.2.2, mostraremos

os resultados da corrosão das amostras: NNLO, NOF e NOLO, após a oxidação, e na seção 4.2.3, faremos uma comparação entre as corrosões após a oxidação.

4.2.1. Corrosão de SiN_x antes da Oxidação úmida do processos LOCOS

Nesta seção, serão mostrados os resultados da corrosão dos filmes de nitreto de silício por plasma de várias misturas como SF₆/CF₄/N₂, CF₄/O₂/N₂, CF₄/H₂ e CHF₃/O₂, antes da oxidação úmida do processo LOCOS.

Esses experimentos foram feitos com a finalidade de saber as tendências da taxa de corrosão e da seletividade para cada mistura, e a seguir, utilizá-las para corrosão do nitreto após a oxidação úmida.

4.2.1.1. Plasma de CF₄/O₂/N₂

Iniciamos o processo de corrosão de filme de nitreto de silício usando a mistura CF₄/O₂/N₂. Nesta mistura, utilizamos o CF₄ como fonte de flúor e fonte de carbono para possível polimerização, O₂ como fonte de gás oxidante e N₂ como fonte de gás para diluição.

A corrosão de SiN_x por plasma remoto de alta densidade, mostra que ao adicionar-se O₂ e N₂ ao gás CF₄, tem-se um aumento da taxa de corrosão do nitreto e a corrosão do óxido permanece inalterada; isto ocorre principalmente por causa da presença de NO [58, 59, 60, 61].

Em nosso trabalho, realizado por RIE, podemos notar através da variação do fluxo, pressão e potência, algumas características importantes. Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados. Percebemos que a inibição da corrosão, por causa de oxidação e/ou polimerização, é maior para o silício, diminuindo para o óxido e bem menor para o nitreto, o que tornou esta mistura uma opção atrativa para corroer nitreto depositado diretamente sobre o substrato. S_{1,2} é a seletividade de SiN_x para óxido e S_{1,3} é a seletividade de SiN_x para silício.

Tabela 4.10. Resultados da corrosão de SiN_x por plasma de CF₄/O₂/N₂.

Mistura	Nº	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC (nm/min.)			Seletividade	
						SiN _x	SiO ₂	Si	S _{1,2}	S _{1,3}
CF ₄ /O ₂ /N ₂	1	15/32/30	90	50	368	30	29,5	14	1	2,1
	2	15/32/30	120	50	340	32	27,5	16,5	1,2	1,9
	3	15/32/30	150	50	327	35,5	24,25	15	1,5	2,4
	4	15/32/30	150	30	220	10,5	8,5	3,5	1,2	3
	5	15/32/30	150	70	355	72	43,5	27	1,7	2,7
	6	10/32/30	150	70	388	57	44,5	27	1,3	2,1
	7	20/32/30	150	70	352	80	50	27	1,6	3
	8	15/35/30	150	70	404	71,6	48,9	24	1,5	3
	9	15/40/30	150	70	405	67,7	49,7	29,6	1,4	2,3
	10	15/32/40	150	70	400	67,5	46,5	25,5	1,5	2,6
	11	15/32/20	150	70	390	72,5	46,5	24	1,6	3

Podemos notar o valor 3 como a melhor seletividade desta mistura para o silício. A taxa de corrosão do SiN_x é maior com o aumento da potência e aumento do fluxo de CF₄. As Figs 4.36 e 4.37 mostram os pontos de maior taxa de corrosão e seletividade.

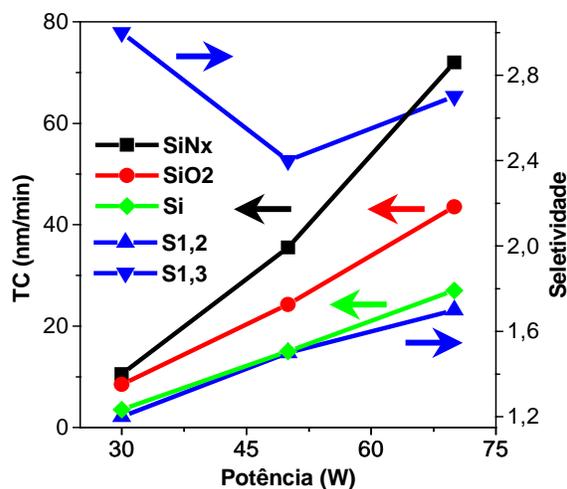


Figura 4.36. TC e S vs. Pressão em plasma de CF₄/O₂/N₂. Condições do processo: 15/32/30 sccm, 150mTorr, 220-355V.

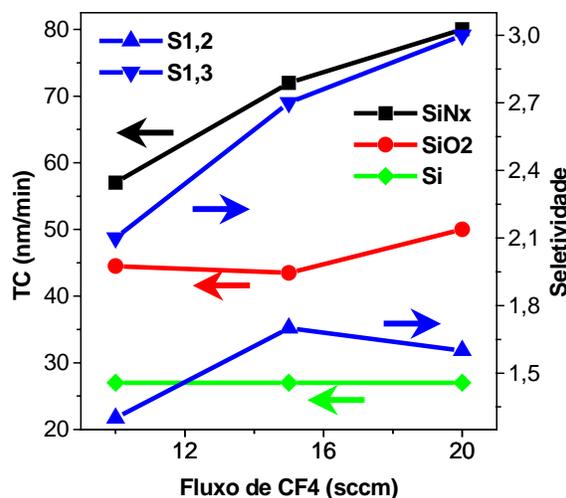


Figura 4.37. TC e S vs. Fluxo de CF₄ em plasma de CF₄/O₂/N₂. Condições do processo: Fluxo O₂=32sccm e N₂=30sccm, 150mTorr, 70W, 352-388V.

Na Fig 4.36, verificamos um aumento da taxa de corrosão de SiN_x, SiO₂ e Si, para potências variando de 30W à 70W (compare 3, 4 e 5, Tab. 4.10), e um aumento em S_{1,2}, possivelmente devido ao aumento da polimerização do óxido em potências

maiores. Para $S_{1,3}$, mudanças com aumento da potência são pequenas. Nas condições utilizadas, as seletividades sofreram poucas alterações.

Na Fig. 4.37, verificamos que a variação de 10 sccm para 20 sccm de CF_4 (compare 6 e 7, Tab. 4.10) causa variações significativas na taxa de corrosão do SiN_x e na seletividade para o silício, fornecendo um aumento de ~30% na taxa de corrosão e na seletividade.

A seletividade com o óxido, também aumenta, porém menos. Estes resultados indicam que a principal causa da seletividade da corrosão (nitreto vs. Si e óxido) é a polimerização seletiva, sendo menor para o SiN_x e maior para o óxido e Si.

O principal problema desta mistura é a baixa seletividade para a máscara de fotorresiste. Neste caso, deve-se utilizar outro material como máscara, por exemplo, um metal.

Esta mistura pode ser utilizada para corrosão de SiN_x depositado sobre Si antes da oxidação. Para o caso da sua utilização após a oxidação, seriam necessários uma oxidação mais espessa e também um controle mais preciso do tempo de corrosão, considerando que o óxido também é corroído, só que em menor taxa que o SiN_x .

4.2.1.2. Plasma de CF_4/H_2

Esta mistura foi utilizada com a finalidade de aumentar a seletividade para o silício. Utilizamos o CF_4 como gás para corrosão de SiN_x e o H_2 como gás promotor de polimerização. Na Tabela 4.11 são apresentados os parâmetros de processo e os resultados da corrosão. Verificamos que a formação do polímero é diferente para cada material. Aparentemente, ela é mais forte sobre o silício, diminuindo para o óxido e menor ainda sobre o SiN_x (a mesma tendência que foi notada para a mistura $CF_4/O_2/N_2$). Um dos problemas encontrados na utilização desta mistura é a formação de filme de polímero depositado sobre a superfície, principalmente de silício, por isso tratamentos posteriores de limpeza são, às vezes, necessários [62, 63, 64].

Tabela 4.11. Resultados da corrosão de SiN_x por plasma de CF_4/H_2 .

Mistura	Nº	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC (nm/min.)			Seletividade	
						SiN_x	SiO_2	Si	$S_{1,2}$	$S_{1,3}$

CF ₄ /H ₂	1	15/12	41,7	50	419	36,4	21,4	7,15	1,7	5,1
	2	15/12	60	50	413	38	23	6,25	1,7	6,1
	3	15/12	80	50	392	39	24	7,5	1,6	5,2
	4	15/12	41,7	30	300	26,5	15,5	~5	1,7	~5
	5	15/12	42	70	504	60	32,3	20	1,9	3
	6	10/12	60	50	418	42	20	7,5	2,1	5,6
	7	20/12	60	50	402	34,5	24	7,25	1,4	4,7
	8	15/7	60	50	400	25	25	~5	1	~5
	9	15/15	60	50	399	37,5	21	7	1,8	5,3

Foi verificada uma razoável seletividade para o silício (S_{1,3}) e baixa seletividade para o óxido, devido ao fato que a corrosão do óxido se favorece da formação dos filmes tipo C_xF_yO_z, onde carbono participa da remoção de oxigênio do óxido e flúor da remoção do silício. Com os valores relativamente altos de S_{1,3}, esta mistura pode ser utilizada para a corrosão de SiN_x depositado sobre o substrato antes e após a oxidação térmica. O problema de usá-la para corroer SiN_x após o tratamento térmico é que, por causa da seletividade baixa para o óxido, a corrosão acontecerá também sobre o óxido de campo, só que em menor intensidade que para o SiN_x. Nestes casos, uma oxidação de campo um pouco mais espessa e um tempo de corrosão bem controlado, resolverá o problema.

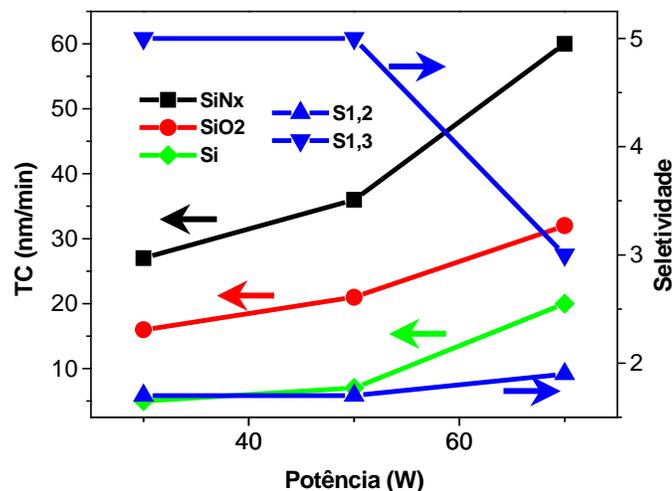


Figura 4.38. TC e S vs. Potência em plasma de CF₄/H₂. Condições do processo: 15/12 sccm, 42mTorr, 300-504V.

O gráfico da Fig. 4.38 mostra um aumento da taxa de corrosão dos três materiais e uma diminuição de S_{1,3} (compare 1, 4 e 5, Tab. 4.11). A seletividade para

o óxido praticamente não sofre alteração. A taxa de corrosão do nitreto dobra, quando aumentamos a potência de 30W para 70W.

Com o aumento de CF₄ de 10 para 20 sccm (compare 6 e 7, Tab. 4.11), podemos verificar uma diminuição na taxa de corrosão de SiN_x e um aumento nas seletividades; isto se deve provavelmente à maior formação de filmes de polímero através do aumento da quantidade de carbono no plasma. Para o óxido e o silício, praticamente não tivemos alteração na taxa de corrosão com o aumento do fluxo.

Os melhores resultados da taxa de corrosão e seletividade para o silício foram 60nm/min e 6 (Tabela 4.11), respectivamente.

4.2.1.3. Plasma de SF₆/CF₄/N₂

Com esta mistura conseguimos maiores valores de seletividade para o óxido e menores para o silício. Isto se deve principalmente à utilização do SF₆ como fonte de flúor, pois ele corroe o silício a uma taxa muito alta e o óxido a uma taxa mais baixa, como mostra a Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Resultados da corrosão de SiN_x por plasma de SF₆/CF₄/N₂.

Mistura	Nº	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC (nm/min.)			Seletividade	
						SiN _x	SiO ₂	Si	S _{1,2}	S _{1,3}
SF ₆ /CF ₄ /N ₂	1	5/20/20	60	50	380	110,6	38,6	40,3	2,9	2,7
	2	5/20/20	100	50	149	114	12	136,8	9,5	0,8
	3	5/20/20	150	50	105	133	16	239	8,3	0,6
	4	5/20/20	100	30	79	61	6	58	10,2	1
	5	5/20/20	100	70	195	210,9	29,14	675,4	7,2	0,3
	6	3/20/20	60	70	382	224,6	65,1	274,3	3,4	0,8
	7	7/20/20	60	70	270	192	43,2	297,6	4,4	0,6
	8	5/10/20	60	70	283	183,6	38,4	414	4,8	0,4
	9	5/15/20	60	70	268	182,4	46,8	240	3,9	0,8
	10	5/20/10	60	70	302	157,7	42,9	414,9	3,7	0,4
	11	5/20/25	60	70	324	183,6	50,4	240	3,6	0,8
	12	5/20/20	60	70	320	190,3	46,3	243,4	4,1	0,8

A melhor seletividade para o silício foi de 2,7 (veja em 1) e para óxido foi de 10,2 (veja em 4). Verificamos que, em quase todas condições, a taxa de corrosão do silício é maior do que a taxa de corrosão do SiN_x. Por isso, esta mistura foi usada basicamente para corrosão de filmes de SiN_x depositados sobre o *pad oxide*. As Figs

4.39 e 4.40 mostram os gráficos das variações da potência e pressão, respectivamente.

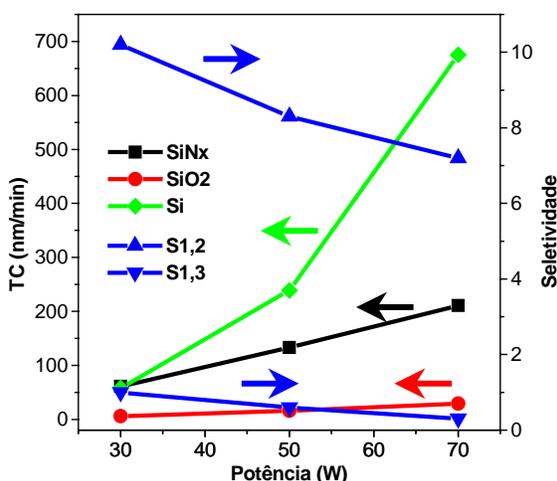


Figura 4.39. TC e S vs. Potência em plasma de $SF_6/CF_4/N_2$. Condições do processo: 5/20/20 sccm, 100mTorr, 79-195V.

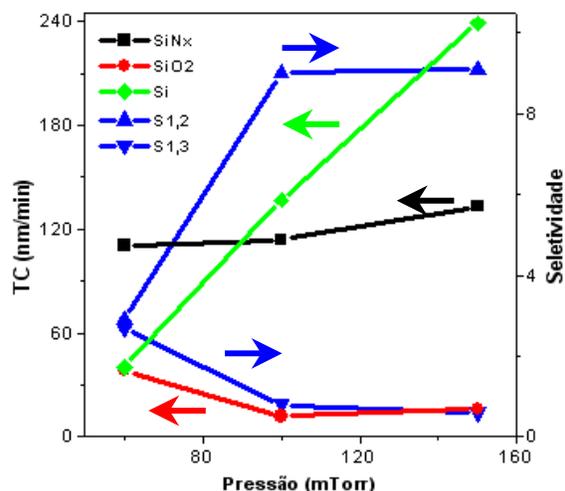


Figura 4.40. TC e S vs. Pressão em plasma de $SF_6/CF_4/N_2$. Condições do processo: 5/20/20 sccm, 50W, 105-380V.

Na Fig. 4.39, verificamos uma acentuada queda nas seletividades ($S_{1,2}$ e $S_{1,3}$) e um considerável aumento na taxa de corrosão do silício quando aumentamos a potência de 30W para 70W (compare 4 e 5, Tab. 4.12). Por isso, o tempo de corrosão para estas misturas deve ser bem controlado. As taxas de corrosão se comportam de maneira diferente com o aumento da potência. Para o silício temos uma taxa de corrosão suave entre 30W e 50W e uma taxa bem acentuada entre 50W e 70W, com um aumento de $\sim 11x$ para a variação de 30W para 70W. Para o nitreto, temos uma corrosão que varia linearmente, com potência. Sendo assim, temos aumento de $\sim 3x$ na taxa quando a potência é aumentada de 30W para 70W. Para o óxido temos um aumento na taxa de $\sim 5x$ para a mesma variação de potência.

Na Fig. 4.40, com o aumento da pressão, a taxa de corrosão cresce fortemente para Si, varia pouco para nitreto e diminui para óxido (compare 1, 2 e 3, Tab. 4.12). O fato da TC do Si crescer indica que a polimerização não é muito forte neste caso (polimerização geralmente aumenta com a pressão). Portanto, o aumento da TC do Si se deve ao aumento da densidade do flúor ativo no plasma. A queda da TC do óxido é devido à diminuição de potencial DC, o fator crítico para corrosão do

óxido, que é induzida por bombardeamento iônico. Como resultado disso, a seletividade é relativamente alta para óxido (>6 para pressões maiores de 90mTorr) e baixa para silício.

4.2.1.4. Plasma de CHF₃/O₂

Nesta mistura o CHF₃ atua como fonte de flúor para corrosão de SiN_x e de carbono para possível polimerização, e O₂ como fonte de gás oxidante.

Corrosão por RIE de nitreto depositado por LPCVD mostra que a utilização somente do gás CHF₃ apresenta uma taxa de corrosão baixa e tende a ser interrompida após um certo tempo devido à forte polimerização e baixa uniformidade [65]. Acrescentando pouca porcentagem de O₂ ou N₂, pode-se obter uma taxa constante e maior seletividade [66, 67].

Em nosso trabalho utilizamos corrosão por RIE de nitreto depositado por ECR-CVD, utilizando plasmas de CHF₃/O₂ e obtivemos altas seletividades para óxido e silício. Os valores alcançados de seletividades para o silício foram maiores que os valores das três misturas anteriores. Um dos problemas para a utilização desta mistura é a baixa seletividade para o fotorresiste [68, 69]. A Tabela 4.13 mostra alguns resultados da corrosão de SiN_x por plasma de CHF₃/O₂.

Tabela 4.13. Resultados da corrosão de SiN_x por plasma de CHF₃/O₂.

Mistura	Nº	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC (nm/min.)			Seletividade	
						SiN _x	SiO ₂	Si	S _{1,2}	S _{1,3}
	1	10/20	50	50	401	30	23	5	1,3	6
	2	10/20	50	50	397	39,3	25,3	12,3	1,6	3,2

CHF_3/O_2	3	10/20	100	50	295	106	26	16	4	6,6
	4	10/20	150	50	260	150	26	16	5,8	9,4
	5	10/20	100	30	237	80	13	10	6,2	8
	6	10/20	100	70	410	187,5	45	25,5	4,2	7,4
	7	20/20	100	50	325	145,2	31,2	21,6	4,7	6,7
	8	5/20	100	50	316	44	22	12,7	2	3,5
	9	10/15	100	50	291	140	28	15	5	9,3
	10	10/25	100	50	308	105	30	16	3,5	6,6
	11	10/15,8	100	30	240	58	10	8	5,8	7,3
	12	10/16	100	70	378	202,5	51	31,5	4	6,4
	13	10/16	100	50	375	68,4	33,6	16,8	2	4
	14	10/16,1	50	50	279	80,4	24	15,6	3,4	5,2
	15	10/16	150	50	310	153,6	30	21,6	5,1	7,1

Verificamos que esta mistura possui boas relações de seletividades. Por isto, podemos utilizá-la para corrosão de filmes de SiN_x depositado tanto sobre óxido quanto sobre silício, antes e após a oxidação térmica. As Figs. 4.41 e 4.42, ajudam à entendermos melhor os mecanismos de corrosão desta mistura.

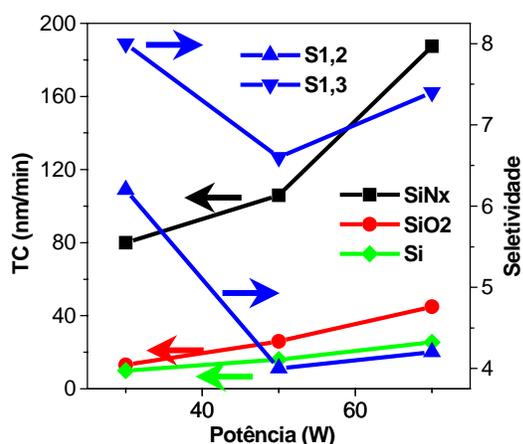


Figura 4.41. TC e S vs. Potência em plasma de CHF_3/O_2 . Condições do processo: 15/20 sccm, 100mTorr, 237-410V.

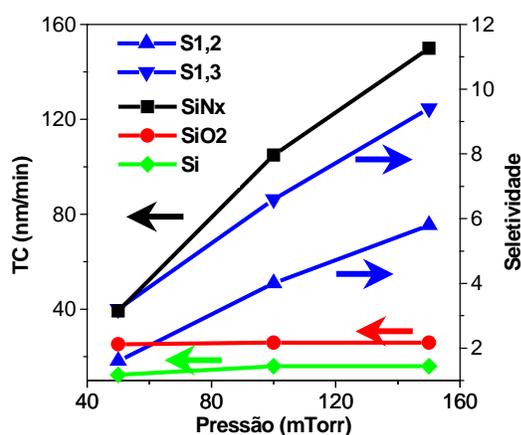


Figura 4.42. TC e S vs. Potência em plasma de CHF_3/O_2 . Condições do processo: 10/20 sccm, 50W, 260-397V.

Na Fig. 4.41, temos um aumento das taxas de corrosão com a potência, evidentemente por causa da maior contribuição iônica no processo de corrosão. Como resultado, queda das seletividades, tanto para $S_{1,2}$, quanto para $S_{1,3}$ (compare 3, 5 e 6, Tab. 4.13).

Na Fig. 4.42, temos um rápido crescimento da taxa de corrosão do SiN_x , provavelmente devido ao aumento da densidade de flúor ativo no plasma. As

variações da taxa de corrosão para o Si e o óxido com a pressão são pequenas (compare 2, 3 e 4), apesar do crescimento da densidade de flúor. Provavelmente, isto é devido ao aumento da polimerização para o óxido e polimerização e/ou oxidação para o Si, por causa do crescimento das densidades de carbono e oxigênio ativo no plasma.

4.2.2. Corrosão de SiN_x após a Oxidação térmica do processo LOCOS

Nesta seção, apresentaremos os perfis das corrosões de SiN_x para LOCOS após a oxidação térmica, para cada mistura da seção 4.2.1.

Temos dois tipos de amostras de nitreto diferentes que foram para o forno no processo de oxidação de campo que podem resultar em corrosões diferentes, sendo: amostra de acompanhamento (sem o padrão transferido), a qual foi fotogravada após a oxidação térmica (apenas NOF, visto que amostras NNF não foram fotogravadas); e amostra com o padrão transferido após 1ª corrosão (NNLO e NOLO).

Os resultados das taxas de corrosão para cada mistura em uma condição específica, antes (1NN e 9NO) e depois (NOF) da oxidação térmica são comparados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Comparação entre as taxas de corrosão antes (1NN e 9NO) e depois (NOF) do tratamento térmico.

Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	Pot, W	Tdc, V	TC (nm/min.)			Seletividade		
					SiN _x	SiO ₂	Si	S _{1,2}	S _{1,3}	
CF ₄ /O ₂ /N ₂	15/32/30	150	70	355	72	43,5	27	1,7	2,7	1NN
CF ₄ /H ₂	15/12	42	70	504	60	32,3	20	1,9	3	1NN
SF ₆ /CF ₄ /N ₂	5/20/20	100	50	149	114	12	136,8	9,5	0,8	9NO
CHF ₃ /O ₂	10/20	100	70	410	187,5	45	25,5	4,2	7,4	1NN
CF ₄ /O ₂ /N ₂	15/32/30	150	70	444	54	47	29,8	~1	1,8	NOF
CF ₄ /H ₂	15/12	42	70	551	41,2	34	22	1,2	1,9	NOF
SF ₆ /CF ₄ /N ₂	5/20/20	100	50	160	18,7	13	194	1,4	0,1	NOF
CHF ₃ /O ₂	10/20	100	70	405	64,7	50	29	1,3	2,2	NOF

Notamos a grande diferença na taxa de corrosão dos filmes de nitreto antes e após a oxidação de campo. As corrosões com TC em negrito foram feitas sobre a amostra de acompanhamento, com SiN_x depositado sobre o óxido, que foi

fotografada após a oxidação de campo. Como foi dito no capítulo 3 (tópico 3.2.7.2), não foi possível fotografar a lâmina de acompanhamento com nitreto depositado sobre o substrato, por causa da alta rugosidade (o SiN_x não suportou a temperatura do forno de 1000°C).

É possível notar que, para a mistura $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, a taxa de corrosão do SiN_x é fortemente diminuída após a oxidação. Para a mistura CHF_3/O_2 , percebemos também uma forte queda na taxa de corrosão do SiN_x . Para as duas outras misturas, CF_4/H_2 e $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, essa queda não foi tão acentuada. A porcentagem da diferença entre a taxa de corrosão do nitreto antes e após o forno, para cada mistura, é mostrado na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Porcentual de diminuição das taxas de corrosões das misturas estudadas para as condições da Tabela 4.14, após o tratamento térmico.

Misturas	Porcentagem
$\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$	~25%
CF_4/H_2	~31%
$\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$	~83%
CHF_3/O_2	~65%

Com as porcentagens da diminuição da taxa de corrosão (antes/depois da oxidação térmica), é possível dizer que o nitreto sofreu alguma oxidação, pois quanto maior foi a seletividade para o óxido, maior foi a queda da taxa de corrosão para o SiN_x com a oxidação.

Sendo assim, com a mistura $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ (a mais seletiva entre as misturas, com $S_{1,2} \sim 10$), obtivemos a maior porcentagem de diminuição da taxa de corrosão do SiN_x após o forno (~83%), e para a mistura $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ (a menos seletiva entre as misturas, com $S_{1,2} \sim 1,7$), obtivemos a menor porcentagem de diminuição da taxa de corrosão do SiN_x após o forno (~25%).

Nesta primeira análise concluímos que o filme de SiN_x após o processo de oxidação de campo, sofreu alguma oxidação (devemos lembrar que estes testes foram feitos em lâminas de acompanhamento fotogravadas após a oxidação).

O problema de fazermos a corrosão para a Tecnologia LOCOS, é que possivelmente o nitreto que foi ao forno padronizado tenha alguma alteração com relação ao nitreto que foi ao forno sem padrão transferido. A Fig. 4.43, mostra com clareza a região que chamamos de modificada, que foi modelada considerando as situações abordadas para as lâminas conduzidas ao forno sem fotogração.

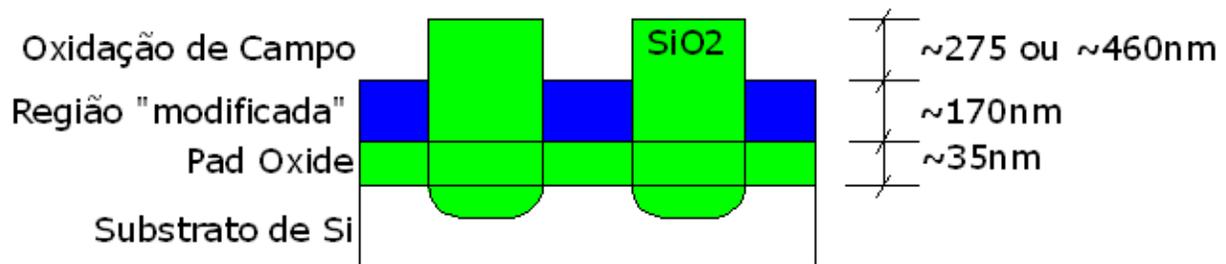


Figura 4.43. Consideração sobre a amostra para as modelagens.

A região modificada pode ser formada por uma camada superior de óxido e outra inferior de nitreto, uma camada de oxinitreto de silício (SiO_yN_x) e outra de nitreto, ou as duas. A camada de oxidação na Fig. foi mostrada com 275nm de espessura ou 460nm , devido às várias amostras trabalhadas, sendo algumas com tempo de oxidação de 180 minutos (espessura menor) e outras com tempo de 240 minutos (espessura maior). Lembramos que algumas corrosões foram feitas em amostras de nitreto depositado diretamente sobre Si, ou seja, sem *pad oxide*. É válido ressaltar (como mostra na Fig. 4.43) que para a modelagem, mantivemos a mesma espessura do SiN_x antes da corrosão, visto que sua espessura pode alterar, mas não tão diferente da anterior (170nm).

A modelagem realizada neste trabalho, teve a finalidade de mostrar o processo de corrosão da região modificada. Isto foi feito, comparando o valor medido pelo perfilômetro após a corrosão e o valor modelado do processo. As considerações tomadas para a modelagem foram:

1) Para cada processo tivemos um tempo de corrosão; com isso tivemos que considerar a corrosão do óxido de campo. Tomamos a taxa de corrosão do óxido (TC_{SiO_2}), multiplicamos pelo tempo de corrosão (t) e subtraímos do valor medido pelo perfilômetro da diferença de altura antes da corrosão entre o óxido de campo e a região modificada ($H_{INICIAL}$), como mostra a equação abaixo.

$$H_{INICIAL} - t \cdot TC_{SiO_2} = P_1$$

2) Para a região modificada utilizamos as taxas de corrosão dos nitretos após a oxidação (TC_{NOF}). Consideramos a espessura da região modificada de 170nm. Devemos considerar as camadas de SiN_x , *pad oxide* (se tiver) e substrato de Si, relacionando o tempo necessário para a corrosão de cada material, uma vez que temos as espessuras do nitreto e *pad*. Para os materiais SiN_x , Si e SiO_2 , consideramos a profundidade das corrosões como sendo $t_1 \cdot TC_{NOF}$, $t_2 \cdot TC_{Si}$ e $t_3 \cdot TC_{pad}$, respectivamente. Sendo assim, somando as três profundidades com P_1 , obtivemos uma outra equação.

$$P_1 + t_1 \cdot TC_{NOF} + t_2 \cdot TC_{Si} + t_3 \cdot TC_{pad} = P_2$$

3) Quando fazemos a oxidação de campo, temos uma camada da oxidação que penetra no silício a uma certa profundidade. Nessa modelagem consideramos que a profundidade foi de 44% ($P_{44\%}$) da espessura total do óxido de campo. Sendo assim, subtraímos desse valor a profundidade da corrosão do substrato de silício, como mostra a equação.

$$P_{44\%} - t_2 \cdot TC_{Si} = P_3$$

4) Com isso, fizemos a comparação entre o valor de P_2 (modelado) e o valor medido pelo perfilômetro, após a corrosão, e calculamos a diferença percentual.

A seguir, serão mostradas as modelagens para cada mistura.

4.2.2.1. Plasma de $CF_4/O_2/N_2$

A corrosão após a oxidação foi feita em uma amostra de nitreto depositado sobre o substrato de silício (NNLO), sendo utilizadas as condições de plasma da Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Condição utilizada para corrosão após a oxidação em plasma de $CF_4/O_2/N_2$.

Mistura	Fluxo, sccm	P, Torr	POT, W	TDC, V
$CF_4/O_2/N_2$	15/32/30	150	70	355

As imagens SEM e por microscopia óptica da corrosão para esta condição, são mostradas nas Figs. 4.44 e 4.45, respectivamente.

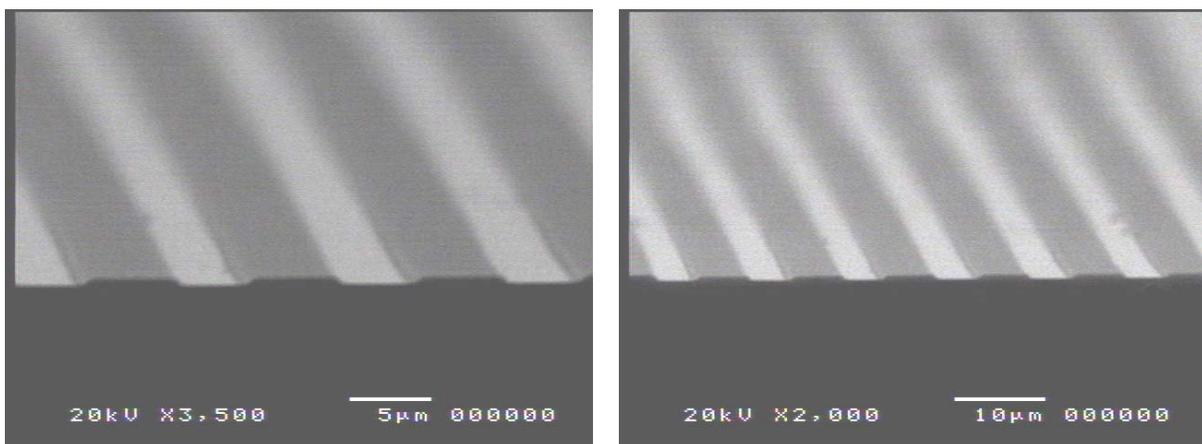


Figura 4.44. Imagem SEM do perfil da corrosão de linhas de SiN_x após a oxidação de campo em plasma de $CF_4/O_2/N_2$. Condições do processo: 15/32/30 sccm, 150mTorr, 70W, 355V, 4min.

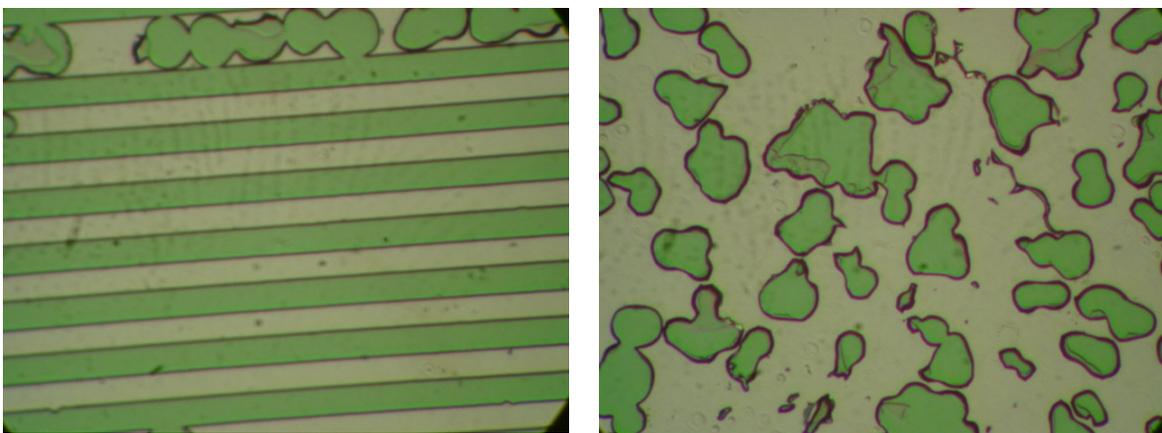


Figura 4.45. Imagem por microscopia óptica da mesma amostra da Fig. 4.44 de linhas abaixo de $10\mu\text{m}$ (esquerda) e linhas acima de $10\mu\text{m}$ (direita).

Os valores medidos das espessuras dos óxidos antes e após o processo de corrosão de 4 minutos da Fig. 4.44, foram de 454nm e 453nm, respectivamente.

Os valores dos parâmetros da modelagem são mostrados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17. Valores dos parâmetros para a modelagem em plasma de $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

H_{INICIAL}	454nm
T	4 min
TC_{SiO_2}	47nm/min
P_1	226nm
t_1	3,15 min
t_2	0,85 min
TC_{NOF}	54nm/min
TC_{Si}	30nm/min
P_2	461nm
$P_{44\%}$	490nm
P_3	465nm

Os resultados da modelagem são apresentados na Fig. 4.46.

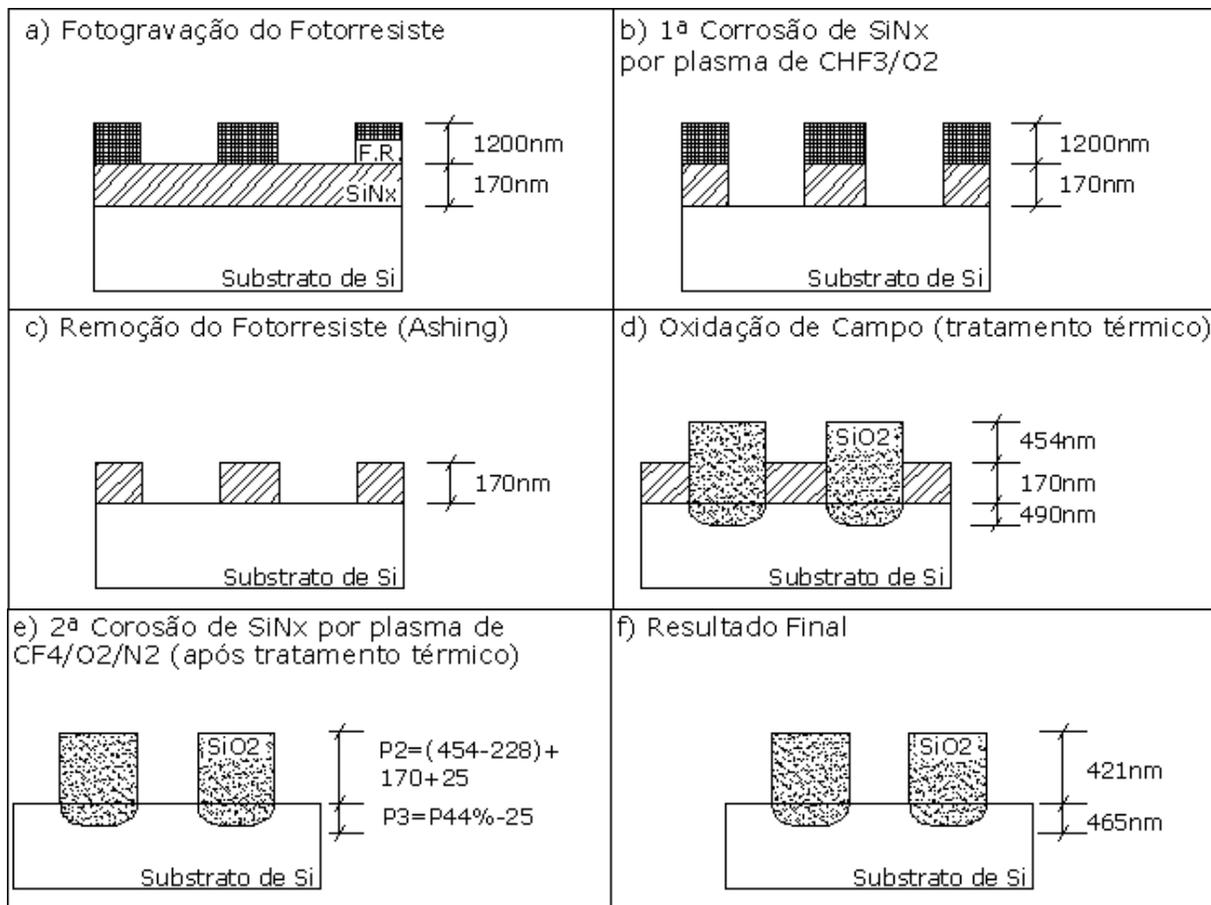


Figura 4.46. Modelagem através da taxa de corrosão do SiN_x após oxidação em plasma de CF₄/O₂/N₂.

Nas próximas modelagens não apresentaremos os passos a e b da Fig. 4.46, por serem os mesmos.

Com a modelagem é possível verificar uma diferença percentual de ~1,7% entre o valor medido (453nm) e o valor modelado (461nm). A discussão deste resultado será feita na última seção deste capítulo (tópico 4.2.3).

4.2.2.2. Plasma de CF₄/H₂

Plasmas de CF₄/H₂ podem ser usados para corroer filmes de nitreto depositado sobre substrato (NNLO), antes e após a oxidação, devido à sua alta seletividade para o fotorresiste e baixa seletividade para o óxido.

A corrosão após a oxidação foi feita em uma amostra de nitreto depositado sobre o substrato de silício. Utilizamos as condições de plasma da Tabela 4.18.

Tabela 4.18. Condição utilizada para corrosão após oxidação em plasma de CF_4/H_2 .

Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	POT, W	TDC, V
CF_4/H_2	15/12	42	70	504

Nas Figs. 4.47 e 4.48, mostramos o perfil da corrosão do nitreto, por microscopia eletrônica (SEM) e por microscopia óptica, respectivamente.

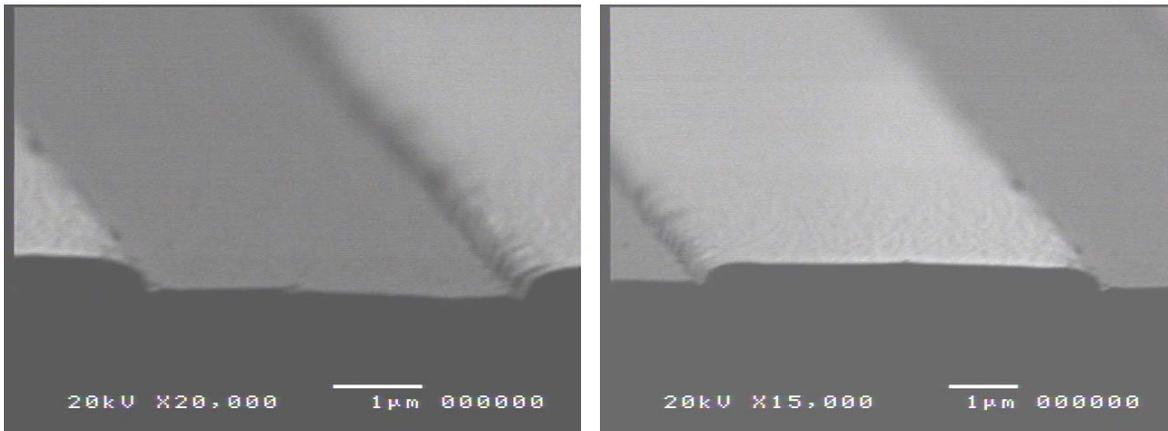


Figura 4.47. Imagens SEM do perfil da corrosão de linhas de SiN_x após a oxidação em plasma de CF_4/H_2 . Condições do processo: 15/12 sccm, 44mTorr, 70W, 495-505V, 4min.

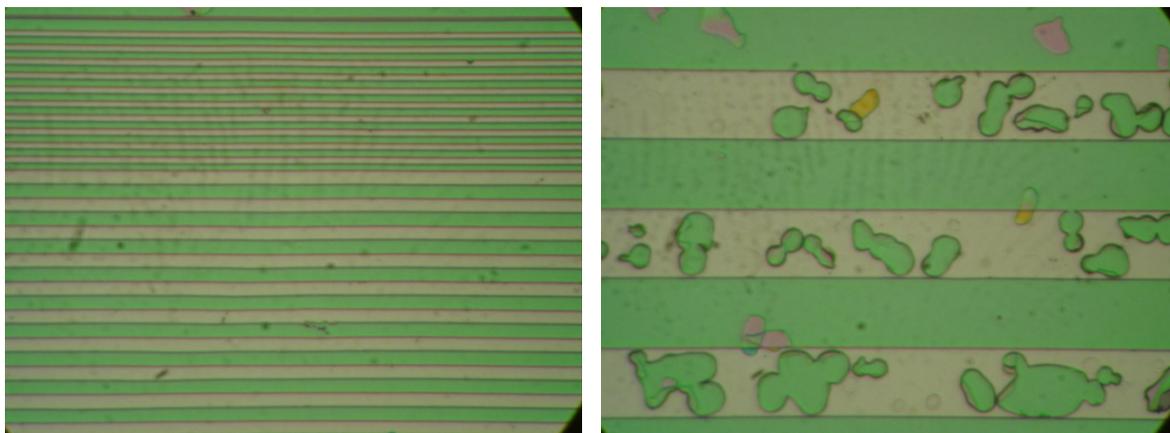


Figura 4.48. Imagens por microscopia óptica da mesma amostra da Fig. 4.47 de linhas abaixo de $10\mu m$ (esquerda) e linhas acima de $10\mu m$ (direita).

Os valores medidos pelo perfilômetro das espessuras dos óxidos antes e após o processo de corrosão de 4 minutos da Fig. 4.47 foram de 306nm e 319nm, respectivamente.

Os valores dos parâmetros da modelagem são mostrados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19. Valores dos parâmetros para modelagem em plasma de CF₄/H₂.

H _{INICIAL}	306nm
T	4 min
TC _{SiO₂}	34nm/min
P ₁	170nm
t ₁	4 min
TC _{NOF}	41nm/min
P ₂	334nm
P _{44%}	374nm
P ₃	374nm

Os resultados da modelagem são apresentados na Fig. 4.49.

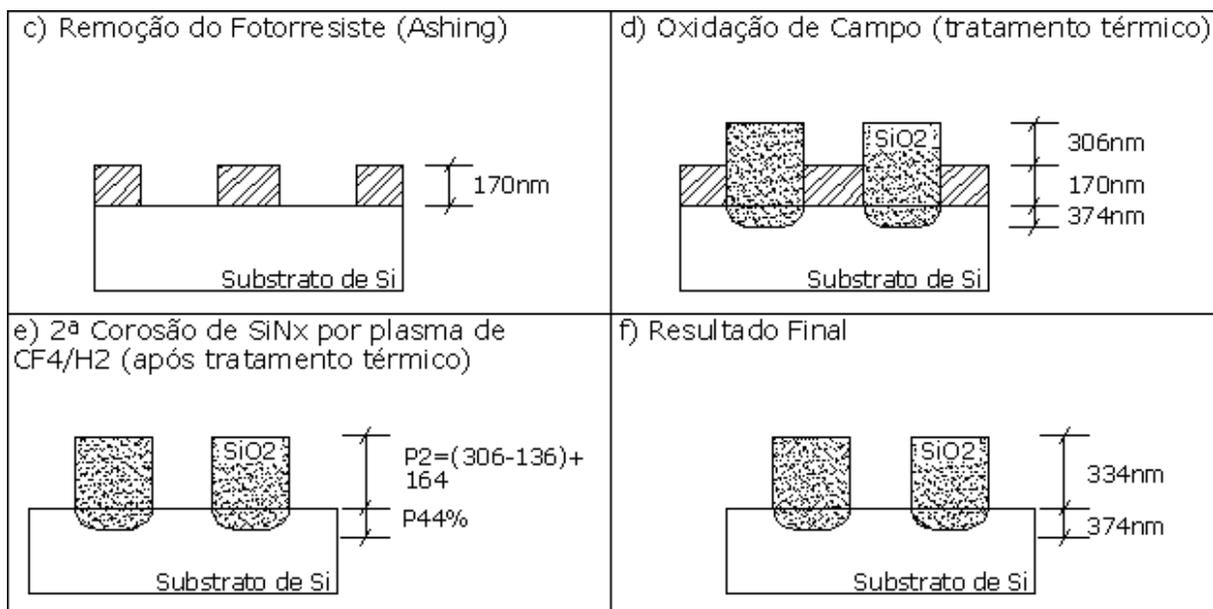


Figura 4.49. Modelagem através da taxa de corrosão do SiN_x após a oxidação em plasma de CF₄/H₂.

Com a modelagem é possível verificar uma diferença percentual de ~4% entre o valor medido (319nm) e o valor modelado (334nm). A discussão deste resultado será feita na última seção deste capítulo (tópico 4.2.3).

4.2.2.3. Plasma de SF₆/CF₄/N₂

Esta mistura apresentou excelentes valores de seletividades para o óxido, tornando-se uma opção atrativa para corroer o nitreto de silício depositado sobre *pad oxide*, antes e após a oxidação.

A corrosão após a oxidação foi feita em uma amostra de nitreto depositado sobre o *pad oxide* (NOLO). Utilizamos as condições de plasma da Tabela 4.20.

Tabela 4.20. Condição utilizada para corrosão após oxidação em plasma de SF₆/CF₄/N₂.

Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	POT, W	TDC, V
SF ₆ /CF ₄ /N ₂	5/20/20	100	50	149

As Figs. 4.50 e 4.51, mostram as imagens SEM e por microscopia óptica do SiN_x corroído, respectivamente.

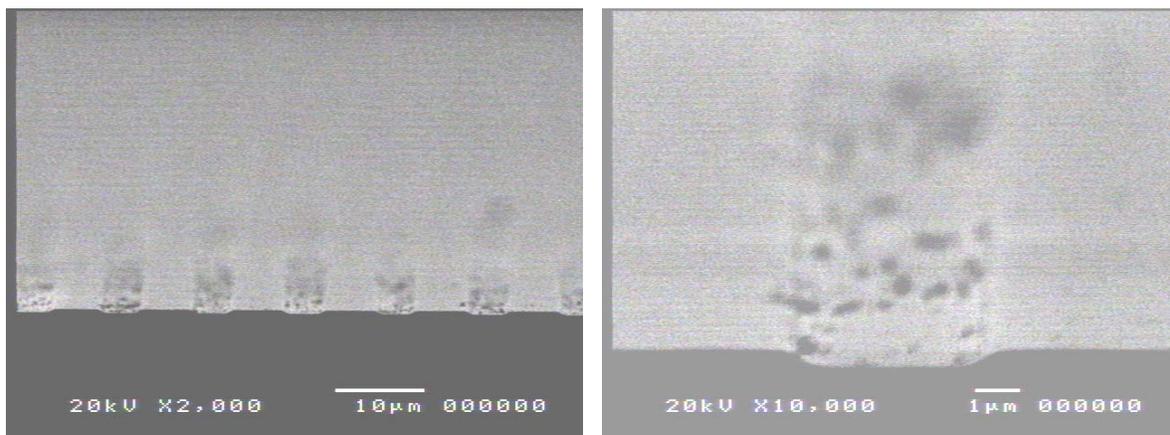


Figura 4.50. Imagens SEM do perfil da corrosão de linhas de SiN_x após a oxidação em plasma de SF₆/CF₄/N₂. Condições do processo: 5/20/20 sccm, 100mTorr, 50W, 130V, 5min.

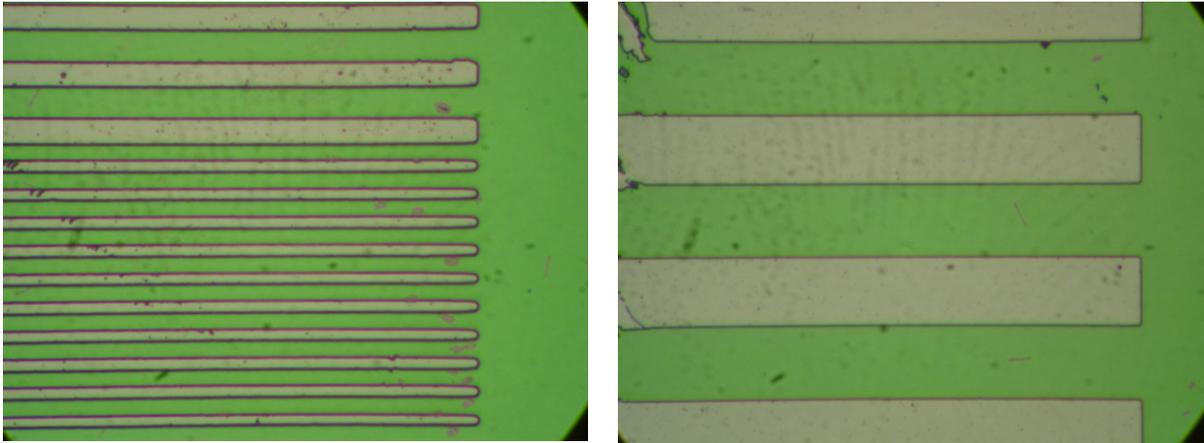


Figura 4.51. Imagens por microscopia óptica da mesma amostra da Fig. 4.50 de linhas abaixo de $10\mu\text{m}$ (esquerda) e linhas acima de $10\mu\text{m}$ (direita).

Os valores medidos pelo perfilômetro das espessuras dos óxidos antes e após o processo de corrosão de 5 minutos da Fig. 4.50 foram de 275nm e 358nm, respectivamente.

Os valores dos parâmetros da modelagem são mostrados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21. Valores dos parâmetros para a modelagem em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$.

H_{INICIAL}	275nm
T	5 min
TC_{SiO_2}	13nm/min
P_1	210nm
t_1	5 min
TC_{NOF}	19nm/min
P_2	305nm
$P_{44\%}$	350nm
P_3	350nm

Os resultados da modelagem são apresentados na Fig. 4.52.

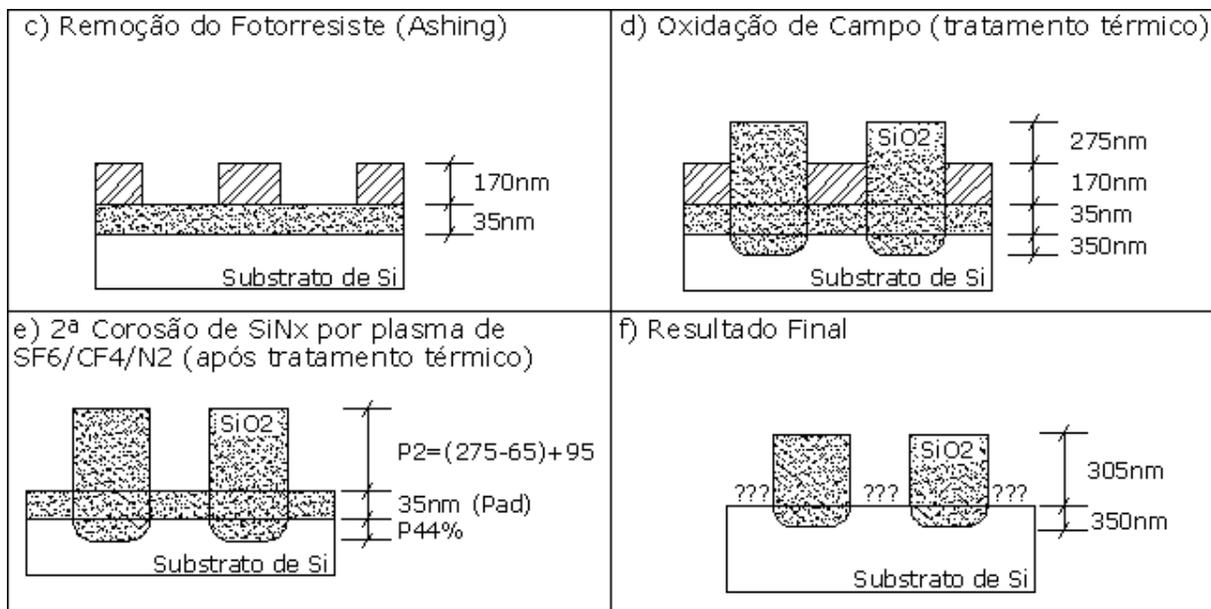


Figura 4.52. Modelagem através da taxa de corrosão do SiN_x após a oxidação em plasma de SF₆/CF₄/N₂.

Com a modelagem é possível verificar uma diferença percentual de ~15% entre o valor medido (358nm) e o valor modelado (305nm). Para este caso, tivemos um valor modelado muito diferente do valor medido. A explicação desta situação será feita com maiores detalhes na última seção deste capítulo.

4.2.2.4. Plasma de CHF₃/O₂

Com esta mistura conseguimos relativamente altos valores de seletividades tanto para o óxido quanto para o silício, que a torna uma das melhores opções para corroer filmes de nitreto depositados sobre o silício e sobre o óxido, antes e após a oxidação. Esta mistura foi a que apresentou uma melhor versatilidade de processo, pois foi com ela que fizemos as primeiras corrosões dessas lâminas antes da oxidação, tanto para SiN_x depositado sobre óxido, quanto para SiN_x depositado sobre Si, visto que as espessuras dos dois SiN_x são iguais (170nm) e as seletividades para o óxido e Si são relativamente altas.

Por apresentar alta taxa de corrosão em algumas condições, essa mistura pode ser utilizada com máscara de fotorresiste, pois apesar da presença do gás O₂,

para esta espessura de SiN_x (~170nm) utilizamos uma condição de corrosão com taxa maior que 180nm/min, ou seja, a corrosão se daria em tempo menor que 1 minuto, não removendo o fotorresiste.

A corrosão após a oxidação foi feita em uma amostra de nitreto depositado sobre o óxido (NOLO). Para esta mistura, utilizamos as condições de plasma da Tabela 4.22.

Tabela 4.22. Condição utilizada para corrosão após tratamento térmico em plasma de CHF_3/O_2 .

Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	POT, W	TDC, V
CHF_3/O_2	10/20	100	70	410

As imagens SEM e por microcopia óptica são mostradas nas Figs. 4.53 e 4.54, respectivamente.

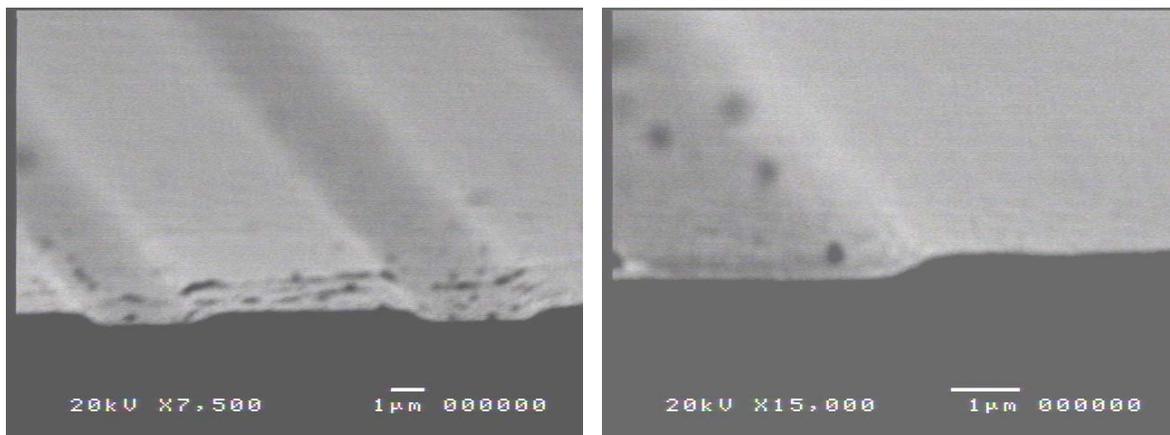


Figura 4.53. Imagens SEM do perfil da corrosão de linhas de SiN_x após a oxidação de campo em plasma de CHF_3/O_2 . Condições do processo: 10/20 sccm, 100mTorr, 70W, 430V, 4min.

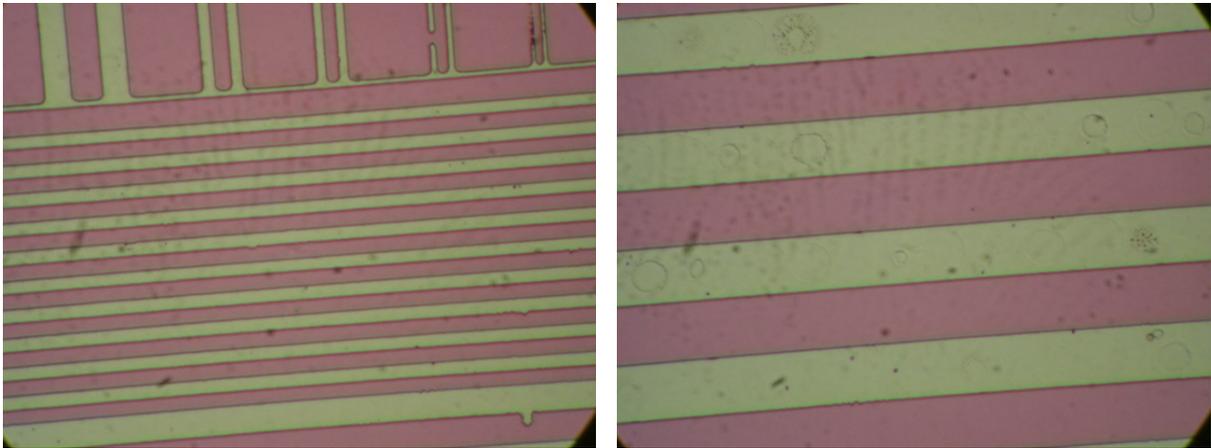


Figura 4.54. Imagens por microscopia óptica da mesma amostra da Fig. 4.53 de linhas abaixo de $10\mu\text{m}$ (esquerda) e linhas acima de $10\mu\text{m}$ (direita).

Os valores medidos pelo perfilômetro das espessuras dos óxidos antes e após o processo de corrosão de 4 minutos da Fig. 4.53, foram de 279nm e 321nm, respectivamente.

Os valores dos parâmetros da modelagem são mostrados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23. Valores dos parâmetros para a modelagem em plasma de CHF_3/O_2 .

H_{INICIAL}	279nm
T	4 min
TC_{SiO_2}	50nm
P_1	79nm
t_1	2,6 min
t_2	0,7 min
t_3	0,7 min
TC_{NOF}	65nm/min
TC_{Si}	29nm/min
TC_{pad}	50nm/min
P_2	303nm
$P_{44\%}$	353nm
P_3	333nm

Os resultados da modelagem são apresentados na Fig. 4.55.

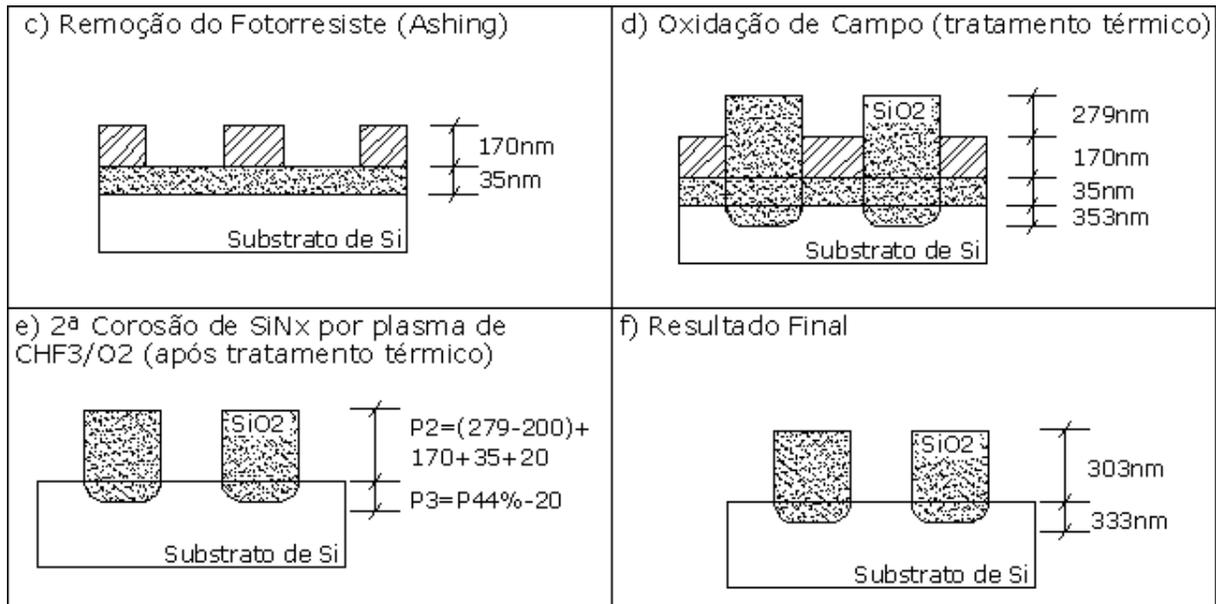


Figura 4.55. Modelagem através da taxa de corrosão do SiN_x após a oxidação em plasma de CHF₃/O₂.

Com a modelagem é possível verificar uma diferença percentual de ~6% entre o valor medido (321nm) e o valor modelado (303nm). A discussão sobre este resultado será feita na próxima seção.

4.2.3. Comparação entre as corrosões de SiN_x após a Oxidação de Campo

Nesta seção estaremos comparando os resultados obtidos nas modelagens. Com maiores detalhes, analisaremos a região modificada pelo processo de oxidação de campo. Basicamente mostraremos os mecanismos de corrosão desta região, comparando os processos de duas misturas, CF₄/H₂ e SF₆/CF₄/N₂, e ainda de duas amostras, NNLO e NOLO.

Com a finalidade de analisar o mecanismo de corrosão montamos a Tabela 4.24, com os valores obtidos para a corrosão do nitreto por plasma de SF₆/CF₄/N₂, para vários tempos diferentes. Os valores medidos pelo perfilômetro foram colocados na coluna 1, os tempos referentes para cada medida na coluna 2, e as colunas 3 e 4

foram calculadas. Multiplicando a taxa de corrosão do óxido para cada valor da coluna 2, obtivemos a coluna 3, a qual indica o quanto foi corroído do óxido de campo. A coluna 4 representa a corrosão apenas da região modificada; isto foi feito subtraindo-se cada valor medido da coluna 1 pelo valor inicial (sem corrosão) e somando com o respectivo valor da coluna 3. Os valores medidos pelo perfilômetro na coluna 1 representam a diferença entre o óxido de campo (LOCOS) e a superfície do nitreto corroída. Para esta consideração, utilizamos amostras de SiN_x depositada sobre o *pad oxide* (amostra NOLO).

Tabela 4.24. Corrosão de SiN_x para LOCOS por plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, nas seguintes condições: 5/20/20 sccm, 100mTorr, 50W e 150V.

Profundidade (nm)	Tempo (min)	Óxido de campo corroído (nm)	SiN_x Modificado
273,83	0	-	-
281,6	0,5	6	13,77
295,2	2	24	45,37
338,63	4	48	64,8
358,13	5	60	144,3
603,66	6	72	401,83

Utilizando os valores da coluna 4 em relação ao respectivo tempo, montamos o gráfico da Fig. 4.56, onde podemos analisar melhor o resultado.

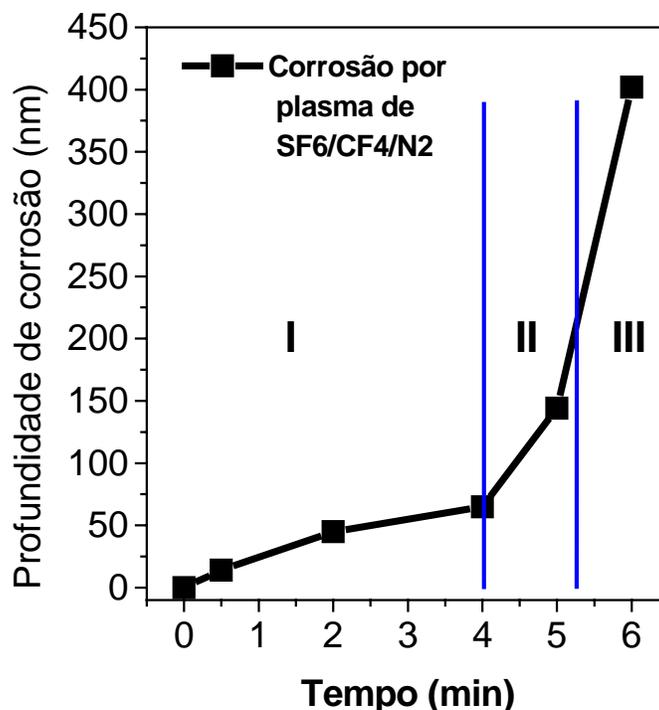


Figura 4.56. Gráfico da Profundidade de corrosão vs. Tempo na corrosão por plasma de $SF_6/CF_4/N_2$ da região modificada após oxidação.

Podemos verificar a presença de três camadas com espessuras diferentes, que chamaremos de camada I, II e III. Para a primeira camada (I), com tempo de corrosão de até ~4 minutos, tivemos uma taxa de corrosão de ~16nm/min. Para a segunda camada (II), entre ~4 e ~5 minutos, a taxa de corrosão foi de ~80nm/min, e para a terceira camada (III), entre ~5 e ~6 minutos, tivemos uma taxa de 250nm/min.

Vale ressaltar que as espessuras exatas das camadas são difíceis de determinar analisando a Fig. 4.56, ainda que as interfaces entre as camadas provavelmente não são bem definidas. Porém, a informação qualitativa sobre a existência de 3 camadas, é o que interessa.

Na primeira camada (I) provavelmente temos um filme de SiN_x oxidado, ou seja, formação de filme de oxinitreto rico em oxigênio. Esta camada é superficial e tem a profundidade de aproximadamente 60nm. Isto pode ser uma consideração razoável, devido à taxa de corrosão do óxido ser 12nm/min e a taxa de corrosão do nitreto ser 114nm/min, visto que a taxa de corrosão nesta região foi de ~16nm/min.

Na segunda camada (II) temos um aumento de pelo menos 3 vezes da taxa de corrosão em relação à primeira camada, definida pela inclinação da curva no

gráfico. Podemos dizer que temos um filme de SiN_x fracamente oxidado ou com nenhuma oxidação, visto que a taxa de corrosão nesta região foi de 80nm/min e a taxa do SiN_x é de 114nm/min. Esta camada apresentou uma profundidade de aproximadamente 80nm.

Na terceira camada (III) podemos dizer que a corrosão atingiu o substrato de Si, devido à maior taxa de corrosão indicada pela maior inclinação da curva no gráfico. Entre 5 e 6 minutos, temos a passagem da frente de corrosão para o substrato, apresentando uma taxa de ~250nm/min. A taxa de corrosão do Si para esta condição de processo é de ~190nm/min (conforme 4.14).

Os resultados das corrosões considerando os materiais SiN_x , SiO_2 e Si, em comparação com as camadas II, I e III, respectivamente, são mostrados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25. Comparação entre as taxas de corrosão antes e após a oxidação, em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$.

Material	Taxa de Corrosão (nm/min)
SiO_2	12
Camada 1	16
SiN_x	114
Camada 2	80
Si	140
Camada 3	250

A mistura $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ apresenta alta seletividade do SiN_x para o óxido e baixa seletividade do SiN_x para o Si. É interessante comparar a dinâmica da corrosão com outra mistura, CF_4/H_2 , que é caracterizada por baixa seletividade do SiN_x para o óxido e alta seletividade do SiN_x para o Si.

A fim de verificarmos, a consideração de três camadas descrita anteriormente, fizemos as medidas de profundidade da corrosão em tempos

diferentes para a mistura CF_4/H_2 . Utilizamos uma amostra com SiN_x depositado sobre o Si. A Tabela 4.26 mostra os resultados.

Tabela 4.26. Corrosão de SiN_x para LOCOS por plasma de CF_4/H_2 , nas seguintes condições: 15/12 sccm, 44mTorr, 70W e 496V.

Profundidade (nm)	Tempo (min)	Óxido de campo corroído (nm)	SiN_x corroído
305	0	0	0
309,5	1,5	45	50
327	2	60	82
323	2,5	75	93
335	3	90	120
319	4	120	134

Utilizando os valores da coluna 4 em relação ao tempo, montamos o gráfico da Fig. 4.57.

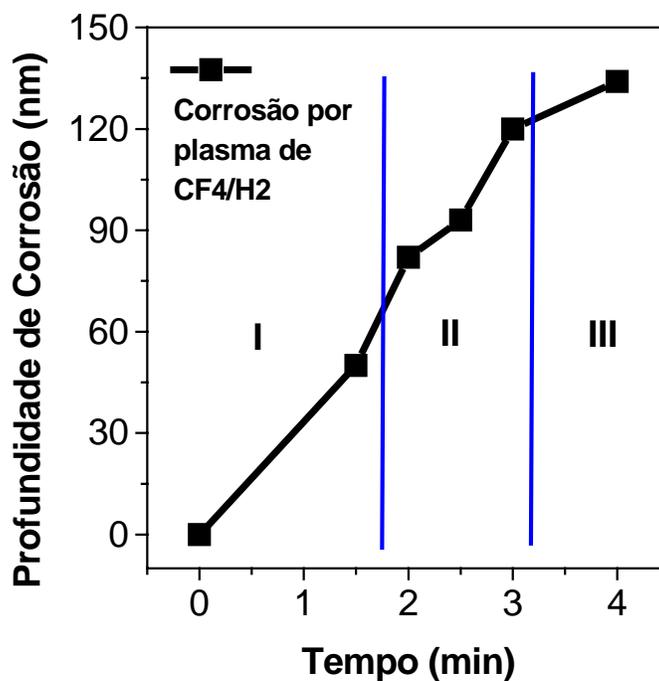


Figura 4.57. Gráfico da Profundidade de corrosão vs. Tempo na corrosão de SiN_x por plasma de CF_4/H_2 , após oxidação.

Na Fig. 4.57, notamos também uma presença possível de três camadas.

Para as condições de processo utilizadas na corrosão, temos uma baixa seletividade para o óxido ($S_{1,2}=1,9$) e relativamente alta seletividade para o Si ($S_{1,3}=3$). Contudo podemos verificar através da Tabela 4.26 que a corrosão de 1,5 minuto chegou à 50nm de profundidade; isto indica uma taxa de corrosão de aproximadamente 33nm/min. A taxa de corrosão do óxido nesta condição de processo é de 32nm/min. A corrosão entre os tempos de 1,5 e 3 minutos acontece com taxa de ~47nm/min, sendo que a taxa de corrosão do SiN_x para esta mistura é de 60nm/min. Por fim, na última camada (III), temos uma taxa de ~14nm/min, sendo que a taxa de corrosão do Si é de 22nm/min. Os resultados das corrosões, considerando os materiais SiN_x , SiO_2 e Si em comparação com as camadas II, I e III, respectivamente, são mostrados na Tabela 4.27.

Tabela 4.27. Comparação entre as Taxas de corrosão antes e após o Forno em plasma de CF_4/H_2 .

Material	Taxa de Corrosão (nm/min)
SiO_2	32
Camada 1	33
SiN_x	60
Camada 2	47
Si	22
Camada 3	14

Comparando os resultados da Tabela 4.27 com os resultados da Tabela 4.25, considerando que temos para a condição da mistura de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ uma alta seletividade para o óxido (~10) e baixa seletividade para o Si (0,8), e para a condição da mistura de CF_4/H_2 uma baixa seletividade para o óxido (1,9) e relativamente alta seletividade para o Si (3), é possível concluir que: as camadas, I, II e III, contêm praticamente as mesmas composições de filmes de SiO_2 , SiN_x e Si, respectivamente.

Outro ponto importante que podemos verificar, é que a espessura do nitreto, se mostrou diferente de 170nm. Ressaltamos também, a diferença das amostras, sendo que para a corrosão por plasma de SF₆/CF₄/N₂, utilizamos amostras de SiN_x depositado sobre o *pad oxide*, e para a corrosão por plasma de CF₄/H₂, utilizamos amostras de SiN_x depositado sobre o Si. Comparando as Tabelas 4.24 e 4.26, notamos que aparentemente a espessura do SiN_x diminuiu após a oxidação.

Com estas conclusões podemos compreender os percentuais de diferença entre os valores modelados e os medidos, sendo que para as modelagens utilizamos basicamente a espessura de 170nm e taxa de corrosão constante do SiN_x (em amostra de acompanhamento) após a oxidação.

A Tabela 4.28, mostra os percentuais de diferença entre os valores modelados e medidos pelo perfilômetro após as corrosões do SiN_x para tecnologia LOCOS.

Tabela 4.28. Percentual de diferença entre as modelagens e os valores medidos para cada mistura.

Misturas	Porcentagem
CF ₄ /O ₂ /N ₂	~1,7%
CF ₄ /H ₂	~4%
SF ₆ /CF ₄ /N ₂	~12%
CHF ₃ /O ₂	~6%

Com isso, podemos concluir que: as diferenças entre os valores, são atribuídas principalmente à não consideração de duas camadas no nitreto modificado pelo forno.

V. Conclusões

Perfis anisotrópicos, para aplicação em MEMS, foram obtidos para filmes de Si-poli com cinco condições diferentes de processos. Com processos híbridos conseguimos um melhor compromisso entre os parâmetros de corrosão, principalmente para plasmas de SF₆/CF₄/CHF₃, pois além de melhorar a seletividade tivemos uma diminuição da rugosidade. Em geral, foram usadas condições de forte bombardeamento iônico na primeira etapa da corrosão, proporcionando perfil anisotrópico e passivando a parede lateral, e processo de corrosão basicamente químico na segunda etapa da corrosão, com intuito de fazer um *soft-landing* do processo, ou seja, elevada seletividade e diminuição da rugosidade.

Plasmas de SF₆/CF₄/N₂, apresentaram melhor desempenho para corroer estruturas de si-poli acima de 3μm de espessura, pois foi possível determinar condições que proporcionaram altas taxas de corrosão (entre ~300 e ~500 nm/min) e seletividade (entre ~13 e ~28), e baixa rugosidade.

Quatro condições diferentes de processo, para aplicação em afinamento de eletrodo de transistores MOS, foram apresentadas. Em processos híbridos, os melhores resultados foram obtidos com a utilização de plasma de SF₆/CF₄/CHF₃, 3/10/2 sccm, 100mTorr e 50W, como segunda etapa da corrosão. Com esta mistura conseguimos um afinamento de 80% da largura, com um perfil altamente anisotrópico.

As corrosões de filmes de nitreto de silício foram feitas com quatro misturas diferentes em condições de processos diferentes. Os melhores resultados foram com as misturas SF₆/CF₄/N₂ e CHF₃/O₂, com seletividades para o óxido de 10 e 6, respectivamente. Com a mistura CHF₃/O₂, conseguimos relativamente alta seletividade também para o silício (~9). Entretanto, devido à baixa seletividade para o fotorresiste, outro material de máscara deve ser utilizado para espessuras de nitreto acima de 170nm.

Portanto, para a primeira corrosão (antes da oxidação de campo para tecnologia LOCOS) de nitreto sobre silício a mistura mais indicada é a CF₄/H₂ e na

segunda corrosão (após a oxidação) a mais indicada é a CHF_3/O_2 , pois esta última apresenta boa seletividade para óxido e para silício. Para nitreto sobre *pad oxide*, a mistura mais indicada é a $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, antes e após a oxidação.

Foi constatada a presença de duas camadas no nitreto modificado após a oxidação de campo, devido a comparação da dinâmica de corrosão entre duas condições diferentes de plasmas. Utilizamos a mistura $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ para a corrosão de nitreto depositado sobre *pad oxide*, e a mistura CF_4/H_2 para a corrosão de nitreto depositado diretamente sobre o substrato, os resultados foram coerentes, considerando que: para a mistura $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, temos alta seletividade para o óxido (~10) e baixa para o Si (~0,8), e para mistura CF_4/H_2 , temos alta seletividade para o Si (~6) e baixa seletividade para o óxido (~1,5). Com esta dinâmica de corrosão, verificamos uma camada na superfície de oxinitreto e outra logo abaixo de nitreto.

Através da análise por FTIR após a oxidação de campo em amostras de SiN_x depositado diretamente sobre o substrato, foi verificada também a presença de oxinitreto e nitreto, comprovando também os resultados obtidos nos processos. Para as amostras conduzidas ao forno com o padrão da máscara transferido ao filme de SiN_x , linhas acima de $10\mu\text{m}$ de largura sofreram quebra, com formação de óxido no meio do filme. Esse óxido crescido no meio, apresentou a mesma espessura do óxido de campo crescido nas regiões não protegidas pelo nitreto. O efeito de quebra do filme foi menos intenso em amostras de SiN_x depositado sobre *pad oxide*.

Referências Bibliográficas

1. W. Brinkman, "A History of the Invention of the Transistor and Where It Will Lead Us", IEEE J. Solid St. Circ., vol 32, 12, 1858-1865, 1997.
2. S. M. Sze, "VLSI Technology", McGRAW-Hill Internacional Editions, 2nd Edition, 1983.
3. P. J. Silverman, "The Intel Lithography Roadmap", Intel Technology Journal, vol. 06, 02, 55-61, 2002.
4. D.V. Morgan, K. Board, "An Introduction to Semiconductor Microtechnology", 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1985.
5. R. A. Levy, "Microelectronic Materials and Processes, Kluwer Academic Publishers, 1989.
6. K. Ng, "A Survei of Semiconductor Devices", IEEE Trans. Electr. Dev., vol. 43, 10, 1760-1765, 1996.
7. S. M. Sze, "Semiconductor Sensors", John Wiley & Sons Inc., 1994.
8. R. D. Isaac, "The future of CMOS technology", IBM J. Res. Develop., vol. 44, 3, 369-378, 2000.
9. A. J. van Roosmalen, J. A. G. Baggerman, S. J. H. Brader, "Dry Etching for VLSI", Plenum Press, New York, 1991.
10. A. N. Broers, A. C. F. Hoole, J. M. Ryan, "Electron beam lithography – Resolution limits", Microelect. Eng., vol. 32, 131-142, 1996.
11. Q. Xu, H. Qian, H. Yin, L. Jia, H. Ji, B. Chen, Y. Zhu, M. Liu, Z. Han, H. Hu, Y. Qiu, and D. Wu, "The investigation of Key Techonologies for Sub-0.1- μm CMOS Device Fabrication", IEEE Trans. Electr. Dev., vol. 48, 7, 1412-1420, 2001.
12. W. Scot Ruska, "Etching", Microelect. Processing, McGraw-Hill, New York, 1987.
13. A. M. Hynes, H. Ashraf, J. K. Bhardwaj, J. Hopkins, I. Johnston, J. N. Shepherd, "Recent advances in silicon etching for MEMS using the ASE process", Sensors and Actuators, vol. 74, 13-17, 1999.
14. C. Cardinaud, M.-C. Peignon, P.-Y. Tessier, "Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano- technogies", Appl. Surf. Sci., vol. 164, 72-83, 2000.
15. S. Wolf, and R. N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI Era", vol.1 e vol. 2, Process Technology. Lattice Press, California, 1986.
16. J. D. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin, "Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling", Prentice Hall, 2000.
17. K. B. Sundaram, R. E. Sah, H. Baumann, K. Balachandran, R. M. Todi, "Wet etching studies of silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance (ECR) plasma enhanced chemical vapor deposition", Microelect. Eng., vol. 70, 109-114, 2003.
18. W. van Gelder and V. E. Hauser, "The Etching of Silicon Nitride in Phosphoric Acid with Silicon Dioxide as a Mask", Solid State Sci., vol. 114, 8, 869-872, 1967.
19. Stephen J. Buffat, Matthew S. Lucey, M. Rao Yalamanchili, and Cory S. Hatcher, "Hot Phosphoric Acid APC for Silicon Nitride etch", Semiconductor International, 57-64, 2002.

20. P. J. Tatsch, "Estudo da viabilidade da oxidação do silício por plasma em reator planar", Tese de Mestrado, DSIF/FEEC/Unicamp, 1988.
21. M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
22. R. Iosub, C. Moldovan, M. Modreanu, "Silicon Membranes fabrication by wet anisotropic etching", *Sensors and Actuators A*, vol. 99, 104-111, 2002.
23. H. Ni, H.-J. Lee, A. G. Ramirez, "A robust two-step etching process for large-scale microfabricated SiO₂ and Si₃N₄ MEMS membranes", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 119, 2, 553-558, 2005.
24. C. Biasotto, B. Monte, R. R. Neli, A. C. S. Ramos, J. A. Diniz, S. A. Moshkalyov, I. Doi, and J. W. Swart, "Suspended Membranes Made by Silicon Nitride Deposited by ECR-CVD", *Sbmicro*, 2004.
25. P. Ekkels, R. W. Tjerkstra, G. J. M. Krijnen, J. W. Berenschot, J. Brugger and M. C. Elwenspoek, "Fabrication of funcional structures on thin silicon nitride membranes", *Microelect. Eng.*, vol. 67/68, 422-429, 2003.
26. M. Armacost, P. D. Hoh, R. Wise, W. Yan, J. J. Brown, J. H. Keller, G. A. I. Halle, K. P. Muller, M. D. Naeem, S. Srinivasan, H. Y. Ng, M. Gutsche, "Plasma-etching processes for ULSI semiconductor circuits", *Plasma Processing*, vol. 43, 1/2, 1-29, 1999.
27. W. N. G. Hitchon, "Plasma processes for semiconductor fabrication", Cambridge University Press, 1999.
28. A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication", IEEE Press, New York, 1994.
29. C. R. Betanzo, "Corrosão por plasmas para tecnologias CMOS e microssistemas", Tese de doutorado, DSIF/FEEC/UNICAMP, Editora Unicamp, Campinas, 2003.
30. G. S. Oehrlein, M. F. Doemling, B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, N. R. Rueger, M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, "Surface science issues in plasma etching", *IBM J. Res. Develop.*, vol. 43, 12, 1999.
31. M. Tuda, and K. Ono, "Observation of Microscopic Nonuniformity during Overetch in Polysilicon Gate Etching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, 518-521, 1997.
32. J. Reece Roth, "Industrial Plasma Engineering", Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, vol. 1, 1995.
33. S. A. Campbell, "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication", Oxford University Press, New York/Oxford, 1996.
34. A. M. Efremov, D.-P. Kim, C.-I. Kim, "Etching characteristics and mechanism of Au thin films in inductively coupled Cl₂/Ar plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol 21, 6, 1837-1842, 2003.
35. H. Sugai, and K. Nakamura, "Diagnostics and control of radicals in an inductively coupled etching reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 13, 3, 887-893, 1995.
36. Y. Hirotsuka, M. Nakamura, and H. Sugai, "Free Radicals in an Inductively Coupled Etching Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, 2157-2163, 1994.

37. E. Quévy, B. Parvais, J. P. Raskin, L. Buchaillet, D. Flandre, and D. Collard, "A modified Bosch-type process for precise surface micromachining of polysilicon", *J. Micromech. Microeng.*, 12, 328-333, 2002.
38. C.-K. Chung, "Geometrical pattern effect on silicon deep etching by an inductively coupled plasma system", *J. Micromech. Microeng.*, 14, 656-662, 2004.
39. T. Sugano, "Applications of Plasma Processes to VLSI Technology", John Wiley & Sons Inc., 1985.
40. S. Aachboun, and P. Ranson, "Deep anisotropic etching of silicon", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, 4, 2270-2273, 1999.
41. Y. S. Song, J. W. Kim, C. W. Chung, "Nanometer-sized patterning of polysilicon thin films by high density plasma etching", *Thin Solid Films*, vol. 467, 172-175, 2004.
42. A. Tserepi, E. Gogolides, C. Cardinaud, L. Rolland, and G. Turban, "Highly Anisotropic Silicon and Polysilicon Room-Temperature Etching using Fluorine-based High Density Plasmas", *Microelect. Eng.*, vol. 41/42, 411-414, 1998.
43. S. Saito, K. Sugita, J. Tonoani, M. Yamage, "Formation of Ammonium Salts and Their Effects on Controlling Pattern Geometry in the Reactive Ion Etching Process for Fabricating Aluminum Wiring and Polysilicon Gate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, 2220-2224, 2002.
44. O. V. Balachova, M. A. R. Alves, J. W. Swart, E. S. Braga, L. Cescato, "CF₄ plasma etching of materials used in microelectronics manufacturing", *Microelect. J.*, vol. 31, 213-215, 2000.
45. F. Gaboriau, G. Cartry, M-C. Peignon, and C. Cardinaud, "Selective and deep plasma etching of SiO₂: Comparison between different fluorocarbon gases (CF₄, C₂F₆, CHF₃) mixed with CH₄ or H₂ and influence of the residence time", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, 4, 1514-1521, 2002.
46. Kern, *RCA Review*, 31, 187 (1970).
47. S. A. Moshkalyov, J. A. Diniz, J. W. Swart, P. J. Tatsch, M. Machida, "Deposition of silicon nitride by low-pressure electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition in N₂/Ar/SiH₄", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 15, 6, 1997.
48. M. A. Pereira, J. A. Diniz, I. Doi, J. W. Swart, "Silicon nitride deposited by ECR-CVD at room temperature for LOCOS isolation technology", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 212-213, 388-392, 2003.
49. C. Biasotto, "Obtenção e caracterização de filmes finos de óxido, nitreto e oxinitreto de silício por deposição ECR-CVD", Tese de Mestrado, DSIF/FEEC/Unicamp, Editora Unicamp, 2005.
50. R. C. Teixeira, "Implementação de um sistema LPCVD vertical para obtenção de filmes finos de silício policristalino", Tese de Mestrado, FEEC/UNICAMP, Editora Unicamp, 2001.
51. A. C. S. Ramos, "Construção e Caracterização de um equipamento de Corrosão Iônica Reativa e sua Aplicação na corrosão de Tungstênio e Fotorresiste", Tese de Mestrado, FEEC/UNICAMP, Editora Unicamp, 1993.
52. R. H. Huddlestone, S. L. Leonard, R. W. P. McWhirter, "Plasma Diagnostic Techniques", Academic Press, New York, 1965.
53. M. Fritze, J. Burns, P. W. Wyatt, C. K. Chen, P. Gouker, C. L. Chen, C. Keast, D. Astolfi, D. Yost, D. Preble, A. Curtis, P. Davis, S. Cann, and S. Deneault, "Sub-100nm silicon on insulator

complimentary metal-oxide-semiconductor transistors by deep ultraviolet optical lithography", J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 18, 6, 2886-2890, 2000.

54. D. Yost, T. Forte, M. Fritze, D. Astolfi, V. Suntharalingam, C. K. Chen, and S. Cann, "Dry etching of amorphous-Si gates for deep sub-100nm silicon-on-insulator complementary metal-oxide-semiconductor", J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 20, 1, 191-196, 2002.

55. F. A. Boscoli, I. Doi, R. C. Teixeira, R. P. Ribas and J. S. Swart, "Comb-drive devices for communications", Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology SEMINATEC 2005.

56. S. J. Fonash, "An Overview of Dry Etching Damage and Contamination Effects", J. Electrochem. Soc., vol. 137, 12, 3885-3892, 1990.

57. T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, "Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 22, 1, 53-60, 2004.

58. B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, J. J. Beulens, and G. S. Oehrlein, "Chemical dry etching of silicon nitride and silicon dioxide using $CF_4/O_2/N_2$ gas mixtures", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 14, 5, 1996.

59. B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, and G. S. Oehrlein, "Remote plasma etching of silicon nitride and silicon dioxide using NF_3/O_2 gas mixtures", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 16, 4, 1998.

60. B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein, R. E. Ellefson and L. C. Frees, "Surface etching mechanism of silicon nitride in fluorine and nitric oxide containing plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 19, 1, 2001.

61. B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, and G. S. Oehrlein, "Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 17, 6, 1999.

62. G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, Y. H. Lee, and E. J. Petrillo, "Study of silicon contamination and near-surface damage caused by CF_4/H_2 reactive ion etching", Appl. Phys. Lett., vol. 45, 4, 420-422, 1984.

63. G. J. Coyle and G. S. Oehrlein, "Formation of a silicon-carbide layer during CF_4/H_2 dry etching of Si", vol. 47, 6, 604-606, 1985.

64. G. S. Oehrlein, J. G. Clabes, P. Spirito, "Investigation of Reactive-Ion-Etching-Related Fluorocarbon Film Deposition onto Silicon and a New Method for Surface Residue Removal", J. Electrochem. Soc., vol. 133, 5, 1002-1008, 1986.

65. H. W. Lehman and R. Widmer, "Profile control by reactive sputter etching", J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 15, 319, 1978.

66. T.C.Mele, J. Nulman, and J.P.Krusius, "Selective and anisotropic reactive ion etch of LPCVD silicon nitride with CHF_3 based gases", J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 2, 4, 684, 1984.

67. Y. X. Li, P. J. French, and R. F. Wolffenbuttel, "Selective reactive ion etching of silicon nitride over silicon using CHF_3 with N_2 addition", J. Vac. Sci. Technol. B, 13, 5, 2008-2012, 1995.

68. C. Zhang, C. Yang, D. Ding, "Deep reactive ion etching of PMMA", Appl. Surf. Sci., vol. 227, 139-143, 2004.

69. C. Zhang, C. Yang, and D. Ding, "Deep reactive ion etching of commercial PMMA in O₂/CHF₃, and O₂/Ar-based discharges", J. Micromech. Microeng., vol. 14, 663-666, 2004.
70. H. Veendrick, "Deep-Submicron CMOS Ics", Kluwer academic publishers, TheNetherlands, 2000.
71. I. Langmuir, Phys. Rev., 33: 954 (1929).
72. H. R. Koenig, L. I. Meissel, IBM J. Res. Dev., 14: 276 (1970).
73. G. S. Oehrlein, J. F. Rembetzki, Plasma-based Dry Etching Techniques in Silicon Technology, IBM RC 16798 (1991).
74. D. K. Schroder, "Semiconductor Material and device characterization", John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.

Anexos

Anexo A – Transferência de Padrões

Após a deposição do filme fino sobre o substrato de silício ou outro filme, damos início à transferência de padrões de estruturas geométricas ao filme, conhecida como Litografia.

Litografia é a etapa principal e mais demorada na fabricação de dispositivos semicondutores, porque ela é usada repetidamente numa seqüência de processo. O processo determina as dimensões finais do dispositivo, que afetam a qualidade do dispositivo [3, 15].

O gráfico abaixo mostra a importância da transferência de padrão inserida nos processos de fabricação de CI.

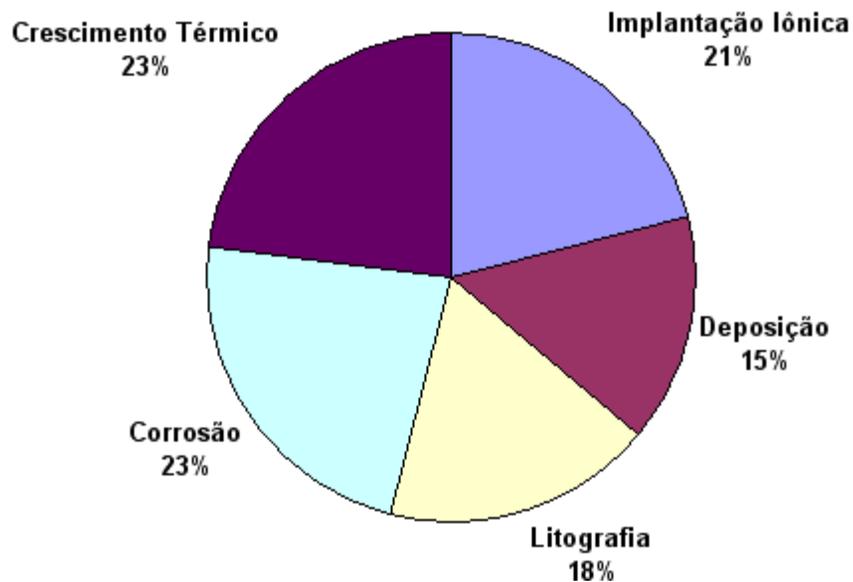


Figura A1. Distribuição da porcentagem de número de processos agrupados por etapas na fabricação de dispositivos CMOS para a tecnologia empregada atualmente no CCS [29].

O método mais utilizado atualmente para transferência de padrões é a fotolitografia. Além da fotolitografia existem vários outros métodos (Fig. A2), tais como: litografia por feixe de elétrons, litografia por feixe de íons e litografia por raio-x.

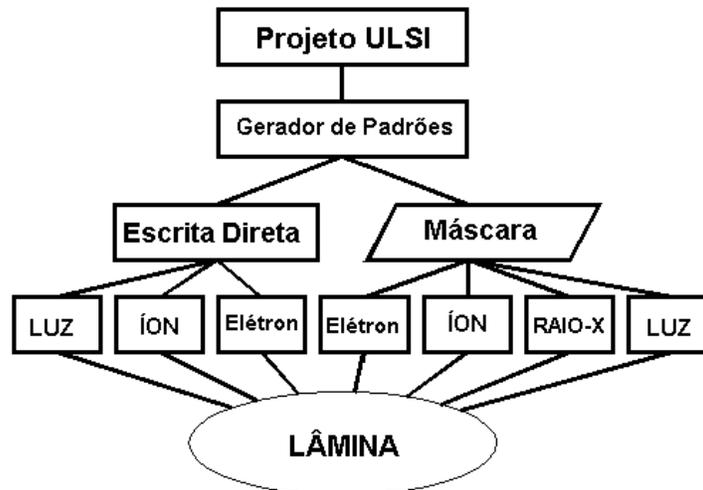


Figura A2. Geração de dispositivos por litografia para VLSI [2].

O método mais comum é o método de litografia por feixe de elétrons (*e-beam*) [10]. Ele consiste da escrita direta usando um feixe focalizado de elétrons, o qual é acelerado e focalizado por lentes eletromagnéticas sobre o substrato ou filme da lâmina (normalmente um fotorresiste específico). A máscara que contém o padrão geométrico das estruturas do circuito é inserida no sistema através de um programa de computador. A litografia por *e-beam* é capaz de resolver linhas de dimensões pequenas devido ao comprimento de onda do elétron ser de aproximadamente 10nm [10]. Esse método não é usado somente para escrita direta, mas tem como principal utilidade a fabricação de máscaras que contém a geometria dos circuitos. Uma grande vantagem da litografia por feixe de elétrons é a alta resolução. Sua desvantagem é a baixa produtividade [1].

Neste trabalho, todas as etapas de litografia foram feitas pela técnica de fotolitografia por contato. Neste caso há um contato da máscara com a amostra (substrato), onde o padrão é gravado com resolução de até 0,5 μ m. A lâmpada utilizada é normalmente de mercúrio com comprimento de onda de 400nm. Devido à não uniformidade do contato, a resolução do padrão pode variar consideravelmente. Um problema que é comum ocorrer nesta técnica é que devido à forte pressão (tipicamente na faixa de 0,05 à 0,3 atm) do contato entre a lâmina e a máscara, a vida útil da máscara diminui comparando com a técnica de fotolitografia por

proximidade, a qual difere da fotolitografia por contato devido ao espaçamento entre a lâmina e a máscara. Além disso, a lâmina pode trincar.

Na Fig. A3, mostramos um esquema da passagem da luz por uma máscara de linha. Esta linha tem uma largura W e está a uma distância g da lâmina (plano da imagem).

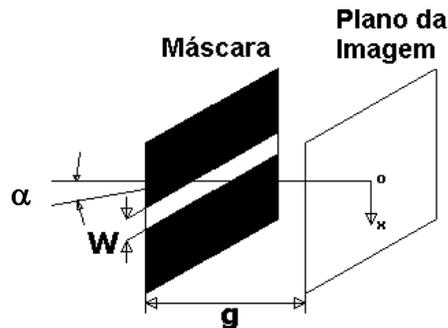


Figura A3. Esquema de fotoalinhadora por proximidade [2].

A formação da imagem na lâmina é uma função somente da combinação particular de λ (comprimento de onda), W e g . A resolução W , é maior para uma menor distância g e para menor comprimento de onda.

O esquemático da Fig. A3 mostra o princípio de uma fotoalinhadora por proximidade. A distância, g , na fotolitografia por proximidade é da ordem de $35\mu\text{m}$, e na fotolitografia por contato, pode chegar até a $15\mu\text{m}$ devido à não uniformidade do contato (ou seja, irregularidade da superfície).

O percurso óptico da luz e os componentes de uma fotoalinhadora, desde a fonte de luz até chegar à máscara são mostrados na Fig. A4.

A resolução da litografia óptica é de grande importância, pois ela é a principal limitação do tamanho dos dispositivos. A qualidade dos elementos ópticos é tão alta que a única limitação é por efeitos de difração, e não pelas aberrações das lentes.

A fotolitografia consiste na aplicação de uma resina fotossensível (fotorresiste) sobre o substrato e sua exposição à luz ultravioleta através de uma máscara. O fotorresiste é sensibilizado somente nas áreas expostas à luz. No caso do fotorresiste ser positivo, ao entrar em contato com uma solução reveladora aquosa, ele é removido. O fotorresiste é composto por três elementos: resina, composto fotoativo e solvente (solúvel); e pode ser de dois tipos: positivo ou negativo.

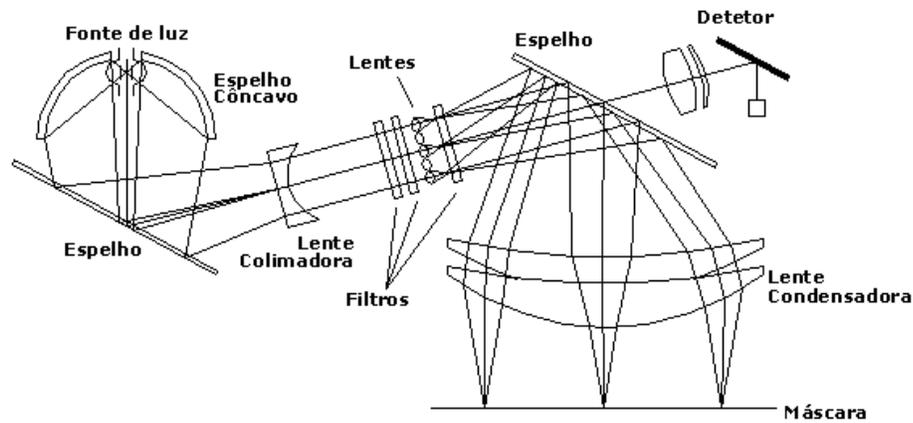


Figura A4. Sistema de iluminação de uma Fotoalinhadora Canon modelo PLA600 [2].

No fotorresiste positivo o composto fotoativo (fotossensível) é insolúvel em soluções reveladoras aquosas. Sob exposição à luz u.v., ocorrem mudanças químicas no fotorresiste que tem como produto final ácido carboxílico, que é solúvel nestas soluções. A solubilidade das regiões expostas à luz u.v. é 100 vezes maior que das regiões não expostas. No fotorresiste negativo o composto fotoativo é solúvel em soluções reveladoras, mas sob exposição à luz u.v., ocorrem redes de ligações moleculares que torna o fotorresiste insolúvel ao revelador. Isto se deve principalmente à fotoreação do nitrogênio de um estado excitado para formar um composto extremamente reativo. A Fig. A5 mostra o que acontece quando o fotorresiste negativo ou positivo é exposto à luz u.v.

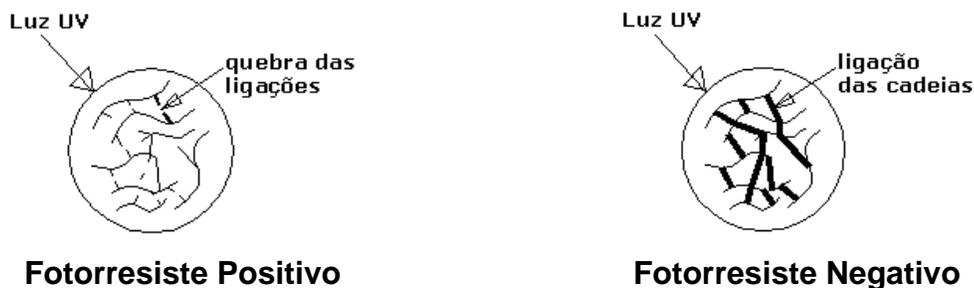


Figura A5. Característica do fotorresiste quando exposto à luz ultravioleta.

O fotorresiste positivo torna-se dominante nas aplicações em VLSI devido à melhor resistência à corrosão seca, melhor estabilidade térmica e maiores resoluções. Apresenta uma resolução melhor devido à não permeabilidade da solução reveladora em regiões não expostas à luz, pois no negativo a solução é permeável às duas regiões (expostas e não expostas à luz u.v.), causando aumento

e distorção no tamanho das estruturas do fotorresiste. As principais vantagens do fotorresiste negativo são: melhor adesão para alguns substratos, maior produtividade (tempo de exposição menor) e menor custo.

Após a transferência do padrão da geometria da máscara para o fotorresiste, fazemos a corrosão por plasma do filme exposto.

As etapas litográficas compreendem: aplicação de fotorresiste, cura do fotorresiste (*pré-bake*), exposição u.v., revelação do fotorresiste sensibilizado, cura do fotorresiste (*pós-bake*), corrosão das áreas descobertas (*etching*) e remoção do fotorresiste (*ashing*). Após o término das etapas litográficas temos o padrão da máscara transferido para o filme ou substrato [2].

Anexo B – Equipamentos de Caracterização

B1. Microscópio Óptico

O microscópio óptico foi utilizado neste trabalho para análise visual das amostras após cada etapa do processo. Os parâmetros mais importantes de um microscópio óptico são: resolução, ampliação, estabilidade mecânica e visão de campo amplo. A sua resolução máxima e limite de ampliação são respectivamente de $1\mu\text{m}$ e 1.000x.

O microscópio óptico não permite visualizar estruturas sub-micrométricas (abaixo de $1\mu\text{m}$). Neste caso, o microscópio de varredura de feixe de elétrons (SEM) pode ser utilizado [74].

B.2. Elipsômetro

A elipsometria é uma técnica não destrutiva para medida de espessura e índice de refração de um filme fino depositado ou substrato. Esta técnica faz uso da mudança do estado da polarização da luz quando ela é refletida na superfície. Quando uma onda de luz é refletida de uma superfície simples, ela geralmente sofre uma redução da amplitude e mudança de fase. Para superfícies de múltiplas

reflexões os vários feixes de reflexão interagem e apresentam máximos e mínimos como uma função do comprimento de onda e ângulo de incidência. Variáveis ópticas são medidas com grande precisão independente da intensidade da luz, reflectância total e sensibilidade do detetor de amplitude. O estado da polarização é determinada pela amplitude relativa das componentes perpendicular e paralela da radiação, e pela diferença de fase entre essas duas componentes. O elipsômetro é capaz de medir espessura e índice de refração entre 4 e 20 segundos, de filmes de 20Å à 60.000Å de espessura. Possui uma precisão entre $\pm 1\text{Å}$ e $\pm 3\text{Å}$ para a medida de espessura e $\pm 0,005$ unidades para o índice de refração [74].

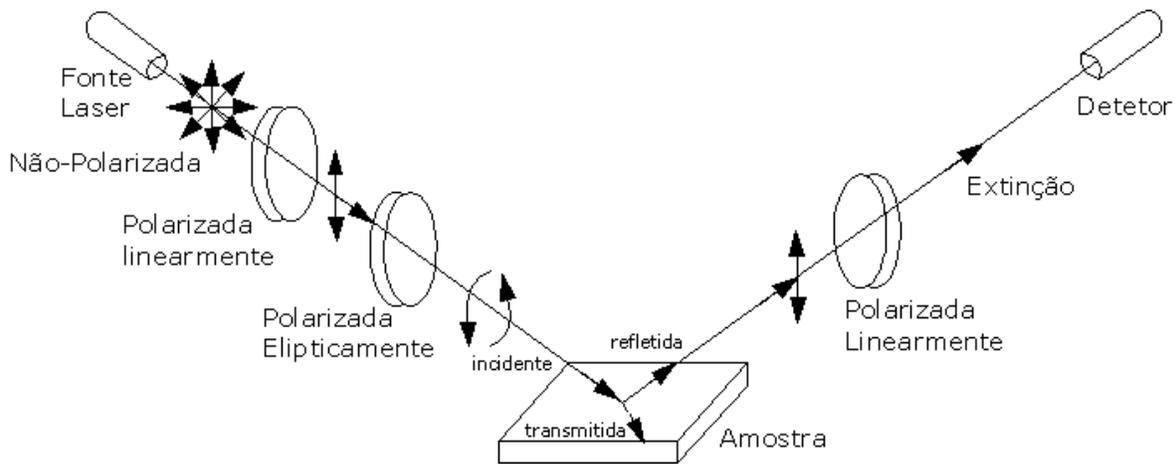


Figura B1. Esquema do Elipsômetro.

B.3. Perfilômetro

O perfilômetro é um equipamento de medida mecânica de perfis ou topologia de filmes. É um método não destrutivo. A medida consiste da passagem de uma agulha sobre o filme, como mostra a Fig. B2, o qual deve ter pelo menos um degrau para a medida ser efetuada. Pode-se medir a altura de um degrau de corrosão e obter a taxa de corrosão com a divisão da medida do degrau pelo tempo de corrosão. Em filmes com janelas abaixo de $10\mu\text{m}$ sua utilização não é recomendada, pois esse método é limitado pela espessura da agulha.

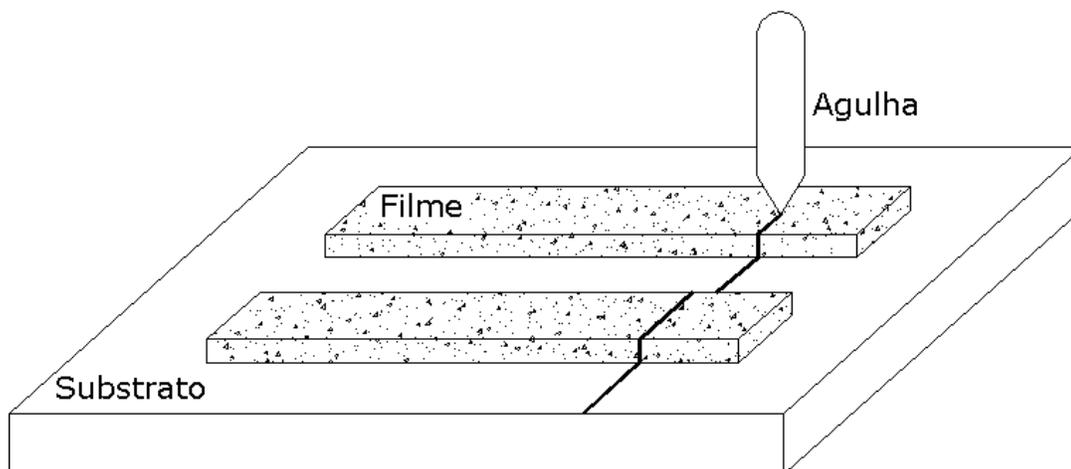


Figura B2. Técnica de Perfilometria para determinar profundidade da corrosão.

B.4. Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)

O microscópio SEM é uma importante ferramenta de análise devido à sua capacidade de possibilitar muito maior ampliação, resolução, e profundidade de campo que o microscópio óptico.

O princípio básico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura, mostrado na Fig. B3, é o seguinte: elétrons são emitidos de um catodo (filamento de tungstênio), acelerados por campo elétrico e focalizados para uma primeira imagem óptica da fonte. O tamanho e aspecto da fonte, aceleração do feixe e corrente são os fatores determinantes primários na resolução de um microscópio eletrônico de varredura. A resolução pode ser maior que 10 Å, a ampliação de 10x à 100.000x e a profundidade de campo de 2 – 4 μm em 10.000x e 0,2 – 0,4mm em 100x [15, 74].

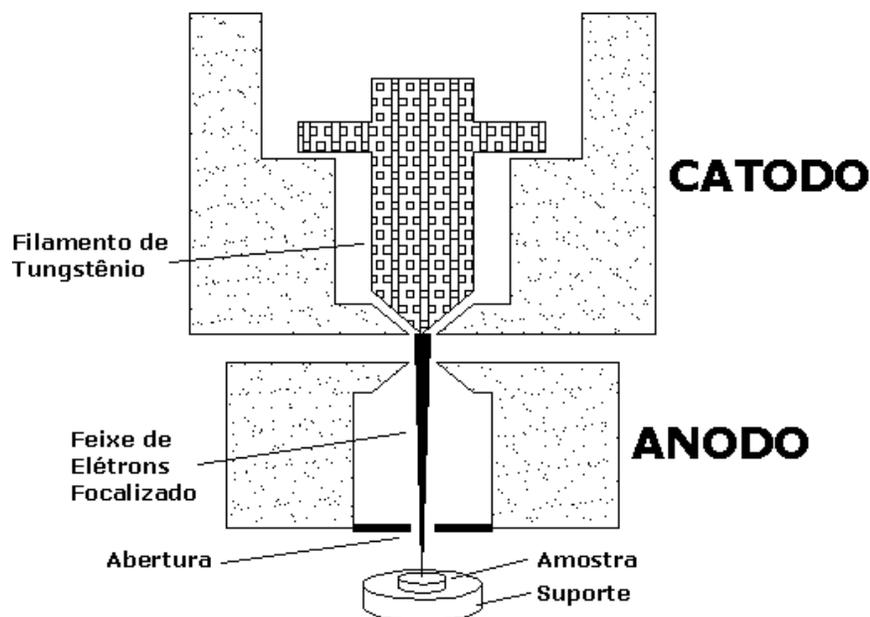


Figura B3. Técnica de microscopia eletrônica de varredura.

B.5. FTIR

FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma poderosa ferramenta para identificar tipos de ligações químicas em uma molécula.

Uma fonte laser de infravermelho é focalizada na amostra e dependendo do comprimento de onda de luz absorvida pela ligação molecular, temos sua característica química em forma de um espectro.

Ligações moleculares vibram em várias frequências, dependendo dos elementos e o tipo de ligação. Há várias frequências específicas nas quais elas podem vibrar. De acordo com a mecânica quântica, essas frequências correspondem a um estado fundamental (frequências menores) e vários estados excitados (frequências maiores). Uma maneira de se causar o aumento da frequência de uma vibração molecular é excitar a ligação pela absorção da energia da luz.

Para qualquer transição entre dois estados de energia, temos a diferença exatamente igual na energia entre os dois estados. A energia correspondente para essa transição entre os estados vibracionais moleculares é geralmente de 1 à 10 Kcal/mol, o qual corresponde à porção infravermelha do espectro eletromagnético. Na Fig. B4, apresenta-se um esquema de um equipamento FTIR [16, 74].

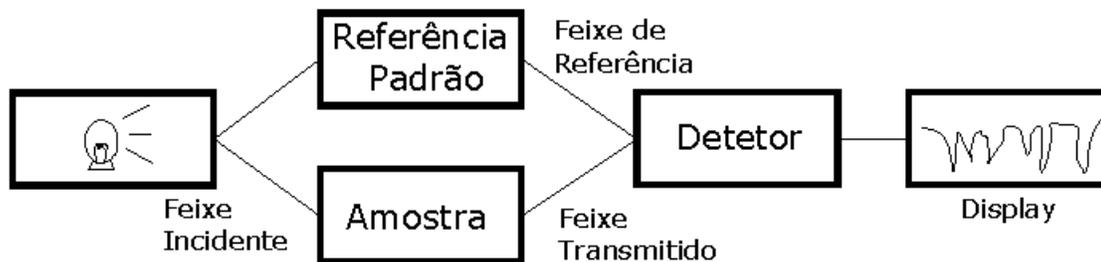


Figura B4. Diagrama esquemático.