

ALCINEI MOURA NUNES

**APLICAÇÕES DE CORROSÃO POR PLASMA USANDO
REATORES ICP E RIE PARA TECNOLOGIA MEMS**

**CAMPINAS
2012**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO**

ALCINEI MOURA NUNES

**APLICAÇÕES DE CORROSÃO POR PLASMA USANDO
REATORES ICP E RIE PARA TECNOLOGIA MEMS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Peter Jurgen Tatsch

Co-Orientador: Prof. Dr. Stanislav Alexandrovich Moshkalev

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELO ALUNO ALCINEI MOURA NUNES, E ORIENTADA PELO PROF. DR.
PETER JURGEN TATSCH

**CAMPINAS
2012**

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

N922a Nunes, Alcinei Moura
Aplicações de corrosão por plasma usando reatores ICP e RIE para tecnologia MEMS / Alcinei Moura Nunes. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadores: Peter Jurgen Tatsch, Stanislav A. Moshkalev.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Corrosão. 2. Semicondutores complementares de oxido metálico. 3. Microeletrônica. 4. Engenharia elétrica - Materiais. I. Tatsch, Peter Jurgen, 1949-. II. Moshkalev, Stanislav A.. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Plasma etching applications using ICP and RIE reactors for MEMS technology

Palavras-chave em Inglês: Corrosion, Complementary metal oxide semiconductor, Microelectronics, Electrical Engineering - Materials

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Vicente Idalberto Becerra Sablón, Saulo Finco, Leandro Tiago Manera, Ioshiaki Doi

Data da defesa: 28-08-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

Candidato: Alcinei Moura Nunes

Data da Defesa: 28 de agosto de 2012

Título da Tese: "Aplicações de Corrosão por Plasma usando reatores ICP e RIE para Tecnologia MEMS"

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch (Presidente): *Peter Jürgen Tatsch*

Prof. Dr. Vicente Idalberto Becerra Sablón: *V. Becerra Sablón*

Dr. Saulo Finco: *Saulo Finco*

Prof. Dr. Leandro Tiago Manera: *Leandro Tiago Manera*

Prof. Dr. Ioshiaki Doi: *Ioshiaki Doi*

Dedico este trabalho às duas mulheres da minha vida,
minha mãe Maria Terezinha Moura Nunes e minha esposa
Ana Paula Trindade Nunes e ao meu pai Nei Nunes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Jesus Cristo, que é o Deus, todo poderoso, criador do céu e da terra, e a nossa mãe querida, Maria, que iluminam meus caminhos e de minha família, com saúde, paz e harmonia.

Agradeço a minha mãe, Maria Terezinha, que foi grande incentivadora para conclusão deste trabalho, que com suas perguntas e questionamentos a respeito do andamento da tese, sempre tinha uma palavra de incentivo e apoio para que eu nunca desistisse dos desafios. Ela foi a grande motivadora, juntamente com meu pai, por eu ter escolhido o ramo da Engenharia Elétrica e nunca ter parado de estudar até os dias de hoje.

Agradeço a minha esposa por ter compreendido minhas faltas em casa devido ao trabalho. Ela foi uma companheira sem igual, com muita alegria, vivendo os dias com retidão e honestidade, sempre me apoiando em minhas decisões e colaborou muito para o término do trabalho.

Ao meu orientador e amigo, professor doutor Peter Jürgen Tatsch, que é um dos principais responsáveis por este trabalho ter sido finalizado; auxiliou-me muito, não só na parte técnica do trabalho, mas também com lições de vida que levarei por toda minha vida.

Ao professor doutor Stanislav Moshkalev, que foi o co-orientador deste trabalho, um profissional dedicado em seu trabalho com grande conhecimento na área de plasma, indicou os caminhos a ser seguido para conclusão dos vários processos e auxiliou muito na escrita de artigos. Foi também o grande incentivador do trabalho.

À todos professores do laboratório CCS, pela ajuda e conselhos no decorrer dos trabalhos, em especial aos professores Drs. José Alexandre Diniz e Ioshiaki Doi.

À todos os amigos de jornada na Unicamp, no laboratório CCS e no laboratório LPD, em especial ao Ms. Paulo Zambrozi, Ms. Edmilson Bessler e Dr. Clovis Fischer, pelos conselhos e discussões no sentido de encontrar a melhor solução para cada processo desenvolvido.

“O segredo do sucesso não é fazer 1 coisa 100% melhor, mais sim 100 coisas 1% melhor.
O tamanho do seu sucesso é do tamanho do seu esforço.”

Edmar Clei Lopes

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas cinco aplicações de processos de corrosão por plasmas frios (temperatura ambiente), utilizando reatores dos tipos RIE (Corrosão por Íon Reativo) e ICP (Plasma Acoplado Indutivamente):

- Afinamento de porta de transistor CMOS – métodos convencionais como fotogração, com resolução maior que 2 μm , e corrosão por plasma em um reator RIE com as misturas gasosas $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ e $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$, foram utilizados na obtenção de estruturas sub-micrométricas. A pressão foi variada de 50 mTorr a 150 mTorr e a potência de 30 W a 85 W.
- Corrosão de estruturas GaAs e AlGaAs para aplicação em transistores HEMT – as corrosões foram realizadas em um reator RIE com misturas de gás contendo SiCl_4/Ar para a corrosão e $\text{O}_2/\text{SF}_6/\text{Ar}$ para processo de limpeza da câmara;
- Corrosão de corpo para fabricação de sensores de pressão – foi utilizado um reator ICP e plasma de mistura gasosa SF_6/Ar ;
- Corrosão profunda para separação de patilhas utilizando métodos convencionais – foi utilizado um reator ICP para corrosão profunda dos canais. As misturas gasosas foram SF_6/Ar , com polarização do eletrodo inferior para corrosão de Si (silício), e O_2/Ar para remoção de fotorresiste;
- Teste de resistência de máscaras de Ni-P, Ni-B e SiO_2 em processos de corrosão profunda e do tipo Bosch – as máscaras foram testadas em um reator ICP com plasma de misturas gasosas SF_6/Ar e C_4/F_8 .

Em cada uma das aplicações foi feito um estudo sobre seus principais requerimentos, a fim de se obter o melhor compromisso entre os parâmetros do processo de corrosão.

Palavras-chave: corrosão por plasma, plasma acoplado indutivamente, corrosão por íon reativo, tecnologia MEMS, tecnologia CMOS.

ABSTRACT

This thesis is based on etching processes applications in cold plasmas (room temperature) using RIE (Reactive Ion Etching) and ICP (Inductively Coupled Plasma), as reactors, applied to specific areas of microelectronics and MEMS devices in semiconductors industries and laboratories.

Five applications are presented:

- Thinning gate CMOS Transistor - conventional methods such as photolithography with resolution greater than 2 μm and RIE reactor with gaseous mixtures: $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ and $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2$ were used to obtain structures below 1 μm ;
- GaAs and AlGaAs structures etching for HEMT transistors application - RIE reactor and mixtures containing SiCl_4/Ar for etching and $\text{O}_2/\text{SF}_6/\text{Ar}$ for cleaning were used;
- Bulk etching for pressure sensors - ICP reactor and gas mixture SF_6/Ar were used;
- Deep Si etching for die separating - ICP reactor and gas mixtures SF_6/Ar with bias for channel etching and O_2/Ar for photoresist removal were used;
- Ni-P, Ni-B and SiO_2 masks testing in deep etching processes - ICP reactor and gas mixtures as SF_6/Ar and C_4F_8 were used.

In each applications a study of its main requirements was made, to achieve a better commitment between the parameters of the etching process.

Keywords: *plasma etching, inductively coupled plasma, reactive ion etching, CMOS technology, MEMS technology.*

LISTA DE FIGURAS

Introdução

Figura 0.1.	<i>Esquema de um Transistor de efeito de campo MOS.....</i>	001
Figura 0.2.	<i>Ciclo de Processos de Microfabricação.....</i>	002
Figura 0.3.	<i>Processo de Fotogravação.....</i>	003
Figura 0.4.	<i>Evolução do tamanho mínimo de linhas com o tempo [3].....</i>	005
Figura 0.5.	<i>Comparação dos processadores 486 e Penryn.....</i>	006
Figura 0.6.	<i>Evolução das tecnologias: (i) More Moore; (ii) Beyond CMOS; e (iii) More than Moore [5].....</i>	006
Figura 0.7.	<i>Aspecto da Corrosão Úmida – evolução temporal da corrosão. a) Fotorresiste depositado sobre Filme que receberá o padrão; b) Aspecto da corrosão úmida; c) Corrosão do Filme ao longo do tempo.....</i>	008
Figura 0.8.	<i>Perfis de corrosão.....</i>	009

1. Plasma – Conceitos Gerais

Figura 1.1.	<i>Estados da matéria, temperatura e energias envolvidas [10].....</i>	011
Figura 1.2.	<i>Tipos de Plasma por densidade elétrons e temperatura [10].....</i>	013
Figura 1.3.	<i>Comparação da energia média de elétrons entre as duas distribuições, Druyvesteyn e Maxwell [10].....</i>	018
Figura 1.4.	<i>Temperatura (temperature) dos elétrons e íons em função da pressão (pressure) [10].....</i>	018
Figura 1.5.	<i>Configuração de uma descarga DC.....</i>	022
Figura 1.6.	<i>Tensão de Ruptura DC (DC Breakdown Voltage) como função da pressão do gás, P, e do espaçamento dos eletrodos, d, para sistema de placas paralelas determinadas empiricamente [10].....</i>	024
Figura 1.7.	<i>Plasma RF: (a) Configuração de placas paralelas; (b) Distribuição de potencial de tempo médio aproximado para um sistema de descarga RF planar acoplado capacitivamente.....</i>	026

Figura 1.8. Distribuição de Potencial em reatores de descarga. V_p : potencial do plasma; V_{DC} : tensão induzida no eletrodo catodo; $(V_{RF})_{pp}$: tensão RF de pico-a-pico aplicado ao catodo..... 027

Figura 1.9. Circuito Elétrico equivalente de um plasma RF..... 028

2. Corrosão Por Plasma

Figura 2.1. Fenômenos de corrosão: Físico ou Químico..... 033

Figura 2.2. Diagrama esquemático do fluxo de partículas incidentes e de saída de uma superfície em contato com um plasma em corrosão em baixa pressão..... 034

Figura 2.3. Etapas do processo de corrosão seca..... 035

Figura 2.4. 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..... 037

Figura 2.5. Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE..... 042

Figura 2.6. Esquema de um reator ICP com espiras no formato helicoidal..... 044

Figura 2.7. Esquemático de um reator ICP com espiras no formato planar. Coil – Bobina, Dielectric Window – Janela de Quartzo, Electrode – Eletrodo Inferior, Bias – Potência RF..... 045

Figura 2.8. Estruturas com alta razão de aspecto (15) corroída no Si com plasma de Cl_2/HBr em 20 °C usando TEOS- SiO_2 de 300 nm como máscara, 7,2 μm de profundidade de corrosão, 280nm/min de taxa de corrosão e 25:1 de seletividade [20]..... 047

Figura 2.9. Comparação de sensores de pressão absoluta Bulk- e Surface- Micromachining equipado com elementos piezorresistivos. (Acima) Bulk Micromachining em cristal de Si. (Abaixo) Surface Micromachining com Si-poli [16]..... 049

3. Procedimento Experimental

Figura 3.1. Máscara utilizada na maioria dos processos..... 052

Figura 3.2. Esquema de um transistor NMOS..... 053

Figura 3.3. Perfil de corrosão como exemplo da corrosão lateral (Condições de processo: $7SF_6/3Ar$, 120 mTorr, 30 W, S~200)..... 054

Figura 3.4.	<i>Fluxograma resumido do processamento das amostras.....</i>	055
Figura 3.5.	<i>Banda proibida direta (a) e indireta (b) em semicondutores [62].....</i>	057
Figura 3.6.	<i>Fluxograma resumido do processamento das amostras.....</i>	059
Figura 3.7.	<i>Seqüência do processamento de corrosão de corpo.....</i>	061
Figura 3.8.	<i>Aspecto das amostras de teste para viabilizar o processo de corrosão.....</i>	062
Figura 3.9.	<i>Representação do processo de separação de pastilhas em uma lâmina [69].....</i>	065
Figura 3.10.	<i>Fluxograma resumido do processamento das amostras.....</i>	066
Figura 3.11.	<i>Imagem de microscopia óptica do aspecto da amostra após os riscos feitos na riscadora demarcando as pastilhas.....</i>	068
Figura 3.12.	<i>Imagem de microscopia óptica após etapa de corrosão do Ni-P exposto dos canais.....</i>	068
Figura 3.13.	<i>Fluxograma resumido do processamento das amostras.....</i>	070

4. Resultados e Discussões

Figura 4.1.	<i>Definição do fator de anisotropia, A_p, para processo de afinamento.....</i>	076
Figura 4.2.	<i>Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de processo: Espessura de Si-poli de 4 μm, 100 mTorr, 50 W, 21 min. a) $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 1.5/5/0$, fluxo total de 13 sccm, 103V, $\text{ER}=430 \text{ nm/min}$, $\text{ER}_{\text{LU}}=211 \text{ nm/min}$, $\text{ER}_{\text{LL}}=135 \text{ nm/min}$, $A_t=0.60$, $S\sim 35$; b) $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 1.5/5/2$, fluxo total de 17 sccm, 114V, $\text{ER}=358 \text{ nm/min}$, $\text{ER}_{\text{LU}}=180 \text{ nm/min}$, $\text{ER}_{\text{LL}}=150 \text{ nm/min}$, $A_t=0.86$, $S\sim 30$.....</i>	077
Figura 4.3.	<i>Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: (a) $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{N}_2 = 7,5/15/20 \text{ sccm}$, 60 mTorr, 50 W, 207 V, 4 min, $\text{ER}=235 \text{ nm/min}$, $A=0,85$, $S=13$; (b) e (c) $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 3/10/4 \text{ sccm}$, 100 mTorr, 50 W, 114 V, $S=30$. Duração do Processo: 1 min (b), 2,5 min (c).....</i>	078
Figura 4.4.	<i>Corrosão Lateral Superior (Upper Lateral Etching) e fator de Anisotropia (Anisotropy) vs. pressão (pressure) em plasma de $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3$. Condições: $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 3/10/4 \text{ sccm}$, 50 W, 72-262 V, 8.5 min.....</i>	079
Figura 4.5.	<i>Imagem SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 1.5/5/2$, fluxo total de 17 sccm, 150 mTorr, 50 W, 72 V, 8,5 min, $\text{ULE}=2.8 \mu\text{m}$, $\text{LLE}=2.8 \mu\text{m}$, $A_t=0.98$, $S\sim 40$.....</i>	079

- Figura 4.6.** *Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de processo: SF₆/CF₄/CHF₃ = 1,5/5/2, fluxo total de 17 sccm, 100 mTorr, 50 W, 104 V. a) 3 min, ULE=0,93 μm, LLE=0,5 μm, A_t=0,63; b) 5 min, ULE=1,24 μm, LLE=1,16 μm, A_t=0,85.....* 080
- Figura 4.7.** *Evolução Temporal da corrosão lateral superior e fator de anisotropia em plasma de SF₆/CF₄/CHF₃. Condições: SF₆/CF₄/CHF₃ = 3/10/4 sccm, 100 mTorr, 50 W, 100-114 V.....* 081
- Figura 4.8.** *Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: SF₆/CF₄/CHF₃ = 1,5/5/2, fluxo total de 17 sccm, 100 mTorr, 50 W, 100 V. a) 9 min, ULE=1,31 μm, A_t=0,46; b) 12 min, ULE=1,50 μm, A_t=0,51; c) 27,5 min, ULE=5,6 μm, LLE=5,12 μm, A_t=0,86.....* 082
- Figura 4.9.** *Imagens SEM images do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: SF₆/CF₄/CHF₃ = 1,5/5/2, fluxo total de 17 sccm, 100 mTorr, 50 W, 105 V, 9 min. a) Espessura de 4 μm, ULE=1,31 μm, A_t=0,43; b) Espessura de 1 μm, ULE=2,56 μm, LLE=2,47 μm, A_t=0,92; c) Espessura de 0,7 μm, ULE=2,47 μm, LLE=2,41 μm, A_t=0,92. Note que no ultimo caso, o filme de fotorresiste foi removido.....* 083
- Figura 4.10.** *Imagem SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: SF₆/CF₄/CHF₃ = 1,5/5/2, fluxo total de 17 sccm, 100 mTorr, 50 W, 130 V, 15 min, A_t=0,95, S=30.....* 084
- Figura 4.11.** *Gráfico Taxa de Corrosão vs. Temperatura. Condições de Processo: SiCl₄/Ar=1/2, fluxo total de 15 sccm, 30 mTorr, 50 W, 430-440 V, 60 min.....* 085
- Figura 4.12.** *Imagem SEM do perfil de AlGaAs após corrosão. Condições de Processo: SiCl₄/Ar=1/2, fluxo total de 15 sccm, 30 mTorr, 50 W, 420-445 V, 40 min, 80 °C, AZ3312 Photoresist, Profun. de Corrosão=0,8 μm, ER=20 nm/min.....* 086
- Figura 4.13.** *Taxa de corrosão vs. tempo. Condições de Processo: SiCl₄/Ar=1/2, fluxo total de 15 sccm, 30 mTorr, 50 W, 430-440 V, 80 °C.....* 087
- Figura 4.14.** *Profundidade de Corrosão vs. Tempo. Condições de Processo: SiCl₄/Ar=1/2, fluxo total de 15 sccm, 30 mTorr, 50 W, 429-435 V, 80 °C.....* 088
- Figura 4.15.** *Imagens SEM das amostras de GaAs após corrosão Condições de Processo: SiCl₄/Ar=1/2, fluxo total de 15 sccm, 30 mTorr, 50 W, 445 V. a) 20 min, 20 °C; b) 60 min, 40 °C. Condições de Processo: SiCl₄/Ar=1/2, fluxo total de 15 sccm, 30 mTorr, 50 W, 420-445 V, 60 min, 80 °C. c) com fotorresiste; d) após remoção de fotorresiste.....* 089

Figura 4.16. Imagens SEM dos perfis de AlGaAs e GaAs após corrosão. Condições de Processo: SiCl ₄ /Ar=1/2, fluxo total de 15 sccm, 30 mTorr, 50 W, 420-445 V, 80 °C. a) AlGaAs: AZ3312 fotorresiste, Profundidade de Corrosão=0,8 μm, ER=20 nm/min, Tempo=40 min.; b) GaAs: AZ5214 fotorresiste, Profundidade de Corrosão=2,84 μm, ER=47 nm/min, Tempo=60 min.....	090
Figura 4.17. Gráfico TC _V x Temperatura do eletrodo inferior.....	092
Figura 4.18. Condições de Processo: 10SF ₆ /120Ar, 38mTorr, 525 W _{ICP} , 100 W _{bias} , 50 min., T _{el} =20°C, α = 90°; C _L ~60μm; C _V ~120μm; TC _{Si} =2,4μm/min.....	093
Figura 4.19. Condições de Processo: 10SF ₆ /120Ar, 38 mTorr, 525 W _{ICP} , 100 W _{bias} , 1h 46 min., T _{el} =20-60 °C, α = 90°; C _L ~80 μm; C _V ~215 μm; TC _{Si} =2 μm/min.....	093
Figura 4.20. Condições de Processo: 10SF ₆ /120Ar, 38mTorr, 525 W _{ICP} , 100 W _{bias} , 2h 46 min., T _{el} =30-80 °C, α = 90°; C _L ~100 μm; C _V ~315 μm; TC _{Si} =1,4 μm/min.....	093
Figura 4.21. Condições de Processo: 10SF ₆ /120Ar, 38 mTorr, 525 W _{ICP} , 100 W _{bias} , 1h 46 min., T _{el} =20-60 °C, α = 90°; C _L ~80 μm; C _V ~215 μm; TC _{Si} =2 μm/min.....	093
Figura 4.22. Gráfico TC _V x Fluxo de SF ₆	094
Figura 4.23. Condições de Processo: 13SF ₆ /120Ar, 40 mTorr, 525 W _{ICP} , 30 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _L ~48 μm; C _V ~110 μm; TC _{Si} =3,7 μm/min.....	095
Figura 4.24. Condições de Processo: 18SF ₆ /120Ar, 41 mTorr, 525 W _{ICP} , 30 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _V ~123 μm; TC _{Si} =4,1 μm/min.....	095
Figura 4.25. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42 mTorr, 525 W _{ICP} , 30 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _L ~62 μm; C _V ~137 μm; TC _{Si} =4,7 μm/min.....	095
Figura 4.26. Gráfico TC _V x Potência do Eletrodo Inferior.....	096
Figura 4.27. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42 mTorr, 525 W _{ICP} , 50W _{Bias} , 30 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _L ~48 μm; C _V ~120 μm; TC _{Si} =4 μm/min.....	097
Figura 4.28. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42 mTorr, 525 W _{ICP} , 50W _{Bias} , 30 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _L ~48 μm; C _V ~120 μm; TC _{Si} =4 μm/min.....	097
Figura 4.29. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42mTorr, 525 W _{ICP} , 100 W _{Bias} , 30 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _L ~44 μm; C _V ~119 μm; TC _{Si} =3,9 μm/min.....	097
Figura 4.30. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42 mTorr, 525 W _{ICP} , 100 W _{Bias} , 7 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _L ~5,5 μm; C _V ~28,5 μm; TC _{Si} =4,1 μm/min.....	099
Figura 4.31. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42 mTorr, 525 W _{ICP} , 100W _{Bias} , 18 min., T _{el} =20 °C, α = 90°; C _L ~13 μm; C _V ~72 μm; TC _{Si} =4 μm/min.....	099

Figura 4.32. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42 mTorr, 525 W _{ICP} , 100W _{Bias} , 18 min., T _{el} =20 °C, α= 90°; C _L ~13 μm; C _V ~72 μm; TC _{Si} =4 μm/min.....	099
Figura 4.33. Condições de Processo: 23SF ₆ /120Ar, 42 mTorr, 525 W _{ICP} , 100W _{Bias} , 18 min., T _{el} =20 °C, α= 90°; C _L ~13 μm; C _V ~72 μm; TC _{Si} =4 μm/min.....	099
Figura 4.34. Fluxograma das etapas para separação de pastilhas.....	101
Figura 4.35. Amostra SD_01A - Imagem do Microscópio Óptico após corrosão de Ni-P de 3 minutos por solução de ácido fosfórico (H ₃ PO ₄ – 450 ml) + Ácido nítrico (HNO ₃ – 100 ml).....	102
Figura 4.36. Amostra SD_02 - Imagem do Microscópio Óptico após corrosão de Ni-P de 3 minutos por solução de cloreto de ferro (FeCl ₃ + HCl + H ₂ O).....	102
Figura 4.37. Amostra SD_01B - Imagem do Microscópio Óptico após corrosão de Ni-P de 3 minutos por solução de ácido fosfórico (H ₃ PO ₄ – 450 ml) + Ácido nítrico (HNO ₃ – 100 ml).....	103
Figura 4.38. Amostra SD_01A (1° Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF ₆ /Ar. Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 100W _{Bias} , 30 min., α=90°.....	104
Figura 4.39. Amostra SD_01A (2° Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de O ₂ /Ar. Condições de Processo: 50/111 sccm, 44 mTorr, 500 W, 0 W _{Bias} , 10 min., α=90°.....	104
Figura 4.40. Amostra SD_01B (1° Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de O ₂ /Ar. Condições de Processo: 50/111 sccm, 44 mTorr, 500 W, 0 W _{Bias} , 20 min., α=90°.....	105
Figura 4.41. Amostra SD_02 - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF ₆ /Ar. Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 100 W _{Bias} , 30 min., α=90°.....	106
Figura 4.42. Amostra SD_01B (1° Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF ₆ /Ar. Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 0 W _{Bias} , 15 min, α=90°.....	107
Figura 4.43. Amostra SD_01B (2° Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF ₆ /Ar. Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 0 W _{Bias} , 30 min, α=90°.....	107
Figura 4.44. Imagem SEM da Máscara de Ni sem tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. Espessura de Ni (Th _{Ni}) = 2,0 μm.....	108

Figura 4.45. Imagem SEM da mascara de Ni com tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. $Th_{Ni} = 2,0 \mu m$	108
Figura 4.46. Imagem SEM da mascara de Ni sem tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. $Th_{Ni} = 1,5 \mu m$	109
Figura 4.47. Imagem SEM da mascara de Ni com tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. $Th_{Ni} = 1,5 \mu m$	109
Figura 4.48. Profundidade de corrosão e corrosão lateral vs. Tempo de corrosão.....	109
Figura 4.49. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=5 min, Th_{Ni} =750 nm, Profundidade de Corrosão=16 μm , Cor_Lateral=7 μm	110
Figura 4.50. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=15 min, Th_{Ni} =680 nm, Profundidade de Corrosão=55 μm , Cor_Lateral=30 μm	110
Figura 4.51. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=25 min, Th_{Ni} =690 nm, Profundidade de Corrosão=87 μm , Cor_Lateral=55 μm	111
Figura 4.52. Imagem SEM da parte circulada da Figura 4.51. Dados: Tempo de Corrosão=25 min, Th_{Ni} =690 nm, Profundidade de Corrosão=87 μm , Corrosão Lateral=55 μm	111
Figura 4.53. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=40 min, Th_{Ni} =1.4 μm , Profundidade de Corrosão=153 μm , Cor_Lateral =85 μm	111
Figura 4.54. Imagem SEM da mascara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=40 min, Th_{Ni} =1.4 μm , Profundidade de Corrosão=153 μm , Cor.Lateral =85 μm	111
Figura 4.55. Espessura da Máscara de Ni vs. Tempo de Corrosão.....	112
Figura 4.56. Taxa de Corrosão de Si e Ni vs. Tempo de Corrosão.....	112
Figura 4.57. Seletividade (Si/Ni) vs. Tempo de Corrosão.....	113
Figura 4.58. Perfis de Corrosão, 10SF ₆ /35Ar, 38 mTorr, 525 W_{ICP} , 35 V, 3 minutos, $A_{valv} = 31^\circ$; a) Máscara de Ni-P, t_{TH} ~500 nm; b) Máscara de SiO ₂ , t_{TH} ~710 nm.....	113
Figura 4.59. Perfis de Corrosão, 10SF ₆ /35Ar, 38mTorr, 525 W_{ICP} , 52 V, 100 W_{bias} , 3 min., $A_{valv} = 31^\circ$; a) Mascara de Ni-B; b) Mascara de Ni-P, t_{TH} ~500 nm, c) Máscara de SiO ₂ , t_{TH} ~180 nm.....	114
Figura 4.60. a) Taxa de Corrosão de Si e SiO ₂ vs. Potência de bias; b) Espessura da máscara vs. Tempo de corrosão.....	116
Figura 4.61. Máscara de Ni-B, Processo Bosch. 1º estágio - 10SF ₆ /35Ar, 42 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 62-68 V, 15 segundos; 2º estágio – 7.5C ₄ F ₈ /35Ar, 36 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 58 V, 30 segundos; número de passos: 20; $t_{total} = 15$ min.; $A_{valv} = 31^\circ$	117

Figura 4.62. Condições do Processo Bosch: 1º Estágio - $10SF_6$, 35Ar, 42 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 62-68 V, 15 segundos; 2º Estágio - $7.5C_4F_8$, 35Ar, 36 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 58V, 30 segundos; n° Passos: 20; $t_{total} = 15$ minutos; $A_{valv} = 31^\circ$; a) Máscara de Ni-P, $t_{TH} \sim 500$ nm, $ER_{Ni-P} < 20$ nm/min; b) Máscara de SiO_2 foi completamente removida.....	118
Figura 4.63. Condições do Processo Bosch usando Máscara de Ni-P: 1º Estágio - $10SF_6$, 35Ar, 42 mTorr, 400 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 10 segundos; 2º Estágio - $10C_4F_8$, 35Ar, 38 mTorr, 400 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 10 segundos; (a) n° Passos: 120, $t_{total} = 40$ min; (b) n° Passos: 360, $t_{total} = 2$ horas; $A_{valv} = 31^\circ$, $ER_{Si} \sim 1,2 \mu m/min$	118

Apêndices

A) Ciência de Vácuo

Figura A.1. Sistema de Vácuo mostrando uma pressão de câmara uniforme com fluxo de entrada Q , uma bomba de vácuo, e um tubo de condutância C [13,14].....	133
Figura A.2. a) Esquemático de uma bomba de simples estágio com um pistão e duas válvulas; b) Esquemático da bomba de vácuo de palhetas giratórias.....	135
Figura A.3. a) Bomba Turbomolecular [15]; b) Esquemático de uma Bomba Difusora.....	136

B) Jogo de Máscaras para Fabricação do Dispositivo: Trench Capacitor

Figura B.1. Etapas 1 a 7 para Fabricação do Trench Capacitor.....	138
Figura B.2. Etapas 8 a 14 para Fabricação do Trench Capacitor	139
Figura B.3. Jogo de máscaras para Fabricação do Trench Capacitor.....	139
Figura B.4. Dimensões das estruturas da máscara (medias em μm).....	140
Figura B.5. Máscara 1 – campo escuro – óxido para isolamento.....	141
Figura B.6. Máscara 2 – campo claro – Deposição de Ni-P.....	141
Figura B.7. Máscara 3 – campo escuro – Região dos Contatos.....	141
Figura B.8. Máscara 4 – campo claro – Metalização.....	142

C) Estudo de Caso: Preparação de Amostra para Corrosão por ICP de *Trench Capacitor*

Figura C.1. <i>Imagens das amostras após remoção do fotorresiste sensibilizados.....</i>	145
Figura C.2. <i>Amostras do Capacitor antes da corrosão úmida do Ni-P.....</i>	146
Figura C.3. <i>Amostra Cap 1-4-B: Imagens do Filme de Ni-P sobre o substrato de Si após remoção do fotorresiste (ashing).....</i>	147
Figura C.4. <i>Sequência das etapas para garantia da transferência de padrão fiel das estruturas circulares do capacitor.....</i>	149

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

MOSFET	<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor</i>
NMOS	<i>N-type Metal-Oxide-Semiconductor</i>
CI	circuito integrado (IC – <i>integrated circuit</i>)
UV	Ultra-Violeta
CMOS	<i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i>
VLSI	<i>Very-Large-Scale Integration</i>
MEMS	<i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i>
RF	<i>Radio-Frequency</i>
IMEMS	<i>Integrated Micro-Electro-Mechanical Systems</i>
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
HEMT	<i>High-Electron-Mobility Transistor</i>
DC	<i>Direct Current</i>
AC	<i>Alternating Current</i>
MW	<i>Microwave</i> (MW – microondas);
BV	<i>Breakdown Voltage</i> (Tensão de Ruptura)
PE	<i>Plasma Etching</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
RIBE	<i>Reactive Ion Beam Etching</i>
RSE	<i>Reactive Sputter Etching</i>
HDP	<i>High-Density Plasma</i>
ECR	<i>Electron Cyclotron Resonance</i>
ICPRIE	<i>Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching</i>
ULSI	<i>Ultra-Large Scale Integration</i>
DRIE	<i>Deep Reactive Ion Etching</i>
RCA	<i>Radio Corporation of America</i> – Limpeza padrão de lâmina de silício desenvolvida por Werner Kern em 1965
HF	Fluoreto de Hidrogênio ou Ácido Fluorídrico
Ni-P	Níquel-Fósforo (<i>nickel-phosphorus</i>)

Ni-B	Níquel-Boro (<i>nickel-borus</i>)
SiO ₂	Dióxido de Silício ou Óxido de Silício
Si-poli	Silício-Policristalino (<i>Poly-Si – polysilicon</i> ou <i>polycrystalline silicon</i>)
<i>Sputtering</i>	Remoção de material de um filme através do bombardeamento de espécies
<i>Undercut</i>	Corrosão por baixo do material de máscara

Bulk-micromachining Corrosão de corpo do substrato do semiconductor.

Surface-micromachining Corrosão de superfície do semiconductor.

P	Pressão em Torr ou mTorr;
K	Constante de Boltzmann ($K = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$);
M	Massa de uma particular pesada em g;
W	Energia do elétron em eV;
W _{Tr}	Energia transferida de um elétron para uma partícula em eV;
W _{av}	Energia média dos elétrons em eV;
σ_{ea}	Seção transversal de choque elétron-átomo em cm ⁻² ;
α	Grau de ionização;
α_c	Grau de ionização crítico;
T _e	Temperatura do Elétron em eV ou K;
T _i	Temperatura do Íon em eV ou K;
T _g	Temperatura do Gás em eV ou K;
λ_D	Comprimento de Debye em μm ;
ω_p	Frequência de Langmuir em Hz;
L	dimensões da câmara que contém o plasma em m ³ ;
d	espaçamento entre os eletrodos em cm;
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo em F/m;
V _{DC}	Tensão de Polarização (<i>Bias</i>) em V;
V _p	Tensão do Plasma em V;
V _T	Tensão do eletrodo – catodo em V;
V _{RF}	Tensão Alternada da Fonte em V;
d _T	Espessura de bainha do catodo em cm;

d_p	Espessura de bainha do anodo em cm;
C_{cap}	capacitância em F;
A_{cap}	Área das placas paralelas do capacitor em cm^2 ;
d_{cap}	Distância entre as placas paralelas do capacitor em cm;
C_p	Capacitância do anodo do reator de plasma de placas paralelas em F;
C_T	Capacitância do catodo do reator de plasma de placas paralelas em F;
A_p	Área do anodo de reator de plasma de placas paralelas em cm^2 ;
A_T	Área do catodo de reator de plasma de placas paralelas em cm^2 ;
m_e	Massa do elétron em g;
m_i	Massa do íon em g;
n_i	Densidade de íons em cm^{-3} ;
n	Densidade total de partículas do plasma em cm^{-3} ;
n_e	Densidade de elétrons em cm^{-3} ;
E	Campo elétrico em V/m;
μ_i	mobilidade dos íons em $m^2/(V.s)$;
j_i	densidade de íons em $íons/cm^2$;
q	Carga do elétron ($q=1,6 \times 10^{-19}$ C);
TC	Taxa de corrosão em $\mu m/min$;
h	profundidade de corrosão em μm ;
t	tempo de corrosão em min;
RA	razão de aspecto ($RA = h/l$);
l	largura de uma estrutura ou canal;
TC_v	Taxa de corrosão vertical em $\mu m/s$ ou $\mu m/min$.;
TC_L	Taxa de corrosão lateral em $\mu m/s$ ou $\mu m/min$.;
A	fator de anisotropia, quanto mais próximo de 1, mais vertical é o perfil;
S	seletividade (relação entre corrosão do material principal e material de máscara);
TC_1	Taxa de corrosão do material desejado (principal) em $\mu m/s$ ou $\mu m/min$.;
TC_2	Taxa de corrosão do material de máscara (não-desejado) em $\mu m/s$ ou $\mu m/min$.;
NU	não-uniformidade (quando a superfície do filme não é plana) – $NU = 1 - (h_1/h_2)$;
h_1	profundidade de corrosão 1 em μm ou nm;
h_2	profundidade de corrosão 2 em μm ou nm

A_t ou A_A	fator de anisotropia para processo de afinamento
Δ	variação entre as corrosões laterais, inferior e superior da estrutura final após corrosão em processo de afinamento
ER_{LU}	taxa de corrosão lateral superior (<i>upper lateral etching rate</i>)
ULE	corrosão lateral superior (<i>upper lateral etching</i>)
ER_{LL}	taxa de corrosão lateral inferior (<i>lower lateral etching rate</i>)
LLE	corrosão lateral inferior (<i>lower lateral etching</i>)
H	profundidade de corrosão ou espessura do filme a ser corroído
L_1	corrosão lateral por baixo do material de máscara, ou <i>undercutting</i>

SUMÁRIO

Introdução	001
Objetivo do Trabalho	009
Resumo dos Capítulos	010
1. Plasma – Conceitos Gerais	011
1.1. Plasma na Natureza	011
1.2. Plasma produzido pelo Homem	013
1.3. Parâmetros	014
1.3.1. Grau de Ionização	016
1.3.2. Temperatura das Partículas	016
1.3.3. Comprimento de Debye	019
1.3.4. Frequência de Langmuir	020
1.4. Plasma Tecnológico	021
1.5. Plasma DC	022
1.6. Plasma AC	025
1.7. Plasmas RF vs. DC	029
2. Corrosão Por Plasma	031
2.1. Conhecimentos Gerais	031
2.2. Corrosão e Passivação	033

2.3. Parâmetros da Corrosão	038
2.3.1. Taxa de Corrosão	039
2.3.2. Razão de Aspecto	039
2. 3.3. Anisotropia	039
2. 3.4. Seletividade	040
2. 3.5. Rugosidade	040
2. 3.6. Repetibilidade e Uniformidade	040
2.4. RIE – Reactive Ion Etching	041
2.5. ICP – Inductively Coupled Plasma	043
2.6. Comparativo entre RIE e ICP	045
2.7. Tecnologia MEMS	047
3. Procedimento Experimental	050
3.1. Técnicas de afinamento de Porta de Transistor CMOS – Reator RIE.....	052
3.2. Corrosão de GaAs e AlGaAs para HEMT (<i>High Electron Mobility Transistors</i>) – Reator RIE	057
3.3. Corrosão tipo <i>Bulk Micromachining</i> para aplicação em sensor de pressão – Reator ICP.....	060
3.4. Corrosão profunda de Si – Separação de <i>Pastilhas</i> – Lâminas (111) – Reator ICP	064
3.5. Máscaras para processo de corrosão tipo BOSCH – Reator ICP	068
4. Resultados e Discussões	075

4.1. Técnicas de afinamento de Porta de Transistor CMOS	075
4.2. Corrosão de GaAs e AlGaAs para HEMT (<i>High Electron Mobility Transistors</i>)	084
4.3. Corrosão tipo <i>Bulk Micromachining</i> para aplicação em sensor de pressão.....	091
4.4. Corrosão profunda de Si – Separação de <i>Pastilhas</i> – Lâminas (111)	099
4.5. Máscaras para processo de corrosão tipo BOSCH.....	108
Conclusões	119
Trabalhos Futuros	121
Publicações	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
Apêndices	131
A) Ciência de Vácuo	131
A.1. Teoria Cinética dos Gases	131
A.2. Fluxo de Gás e Condutância	132
A.3. Faixas de Pressão e Bombas de Vácuo	134
B) Jogo de Máscaras para Fabricação do Dispositivo: <i>Trench Capacitor</i>	138
C) Estudo de Caso: Preparação de Amostra para Corrosão por ICP de <i>Trench Capacitor</i>	142

Introdução

Em 1947, a invenção do transistor na Bell Labs por Bardeen, Bratain e Shockley [1], deu início à eletrônica do estado sólido, que recebeu este nome por utilizar materiais semicondutores na fabricação dos dispositivos. A substituição das válvulas (tubos com vácuo em que a corrente elétrica é gerada por emissão termiônica) pelos transistores e o posterior desenvolvimento do circuito integrado planar, CI (onde os componentes são fabricados e interconectados em um mesmo substrato semicondutor), por Noyce e Kilby em 1958, proporcionaram o surgimento da microeletrônica. A microeletrônica refere-se à tecnologia dos circuitos integrados, que podem conter milhões de componentes em um único substrato semicondutor, com área típica de 100 mm² [2]. A grande maioria dos circuitos integrados atuais é fabricada em substratos de silício.

Os componentes de um circuito integrado são formados por multicamadas de diversos materiais, condutores, semicondutores e isolantes, como mostra a Figura 1, que apresenta o esquema de um MOSFET (Transistor de Efeito de Campo de Metal-Óxido-Semicondutor) ideal.

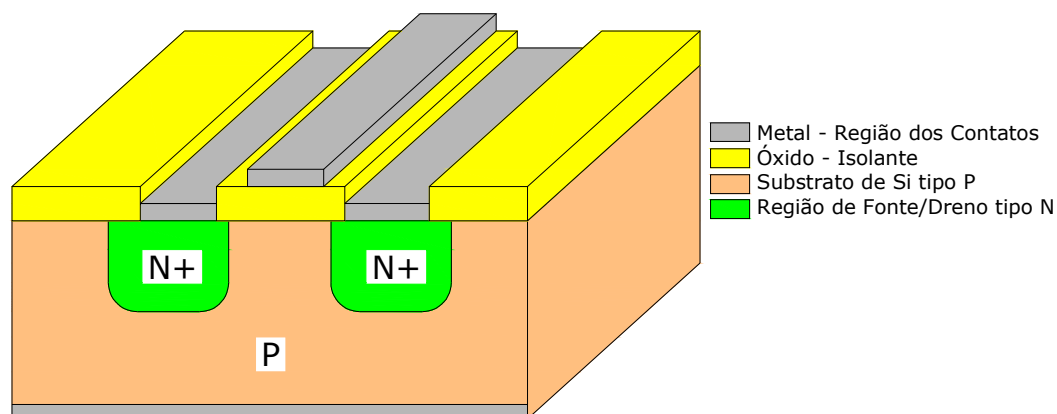


Figura 1. Esquema de um Transistor de efeito de campo NMOS.

A fabricação de um CI envolve um ciclo de etapas repetitivas mostradas na Figura 2. Os filmes que compõe o dispositivo são depositados ou crescidos sobre a superfície de um substrato semicondutor, como o silício. Através de processos denominados litográficos e de corrosão seletiva, *etching*, define-se a estrutura geométrica final de cada filme.

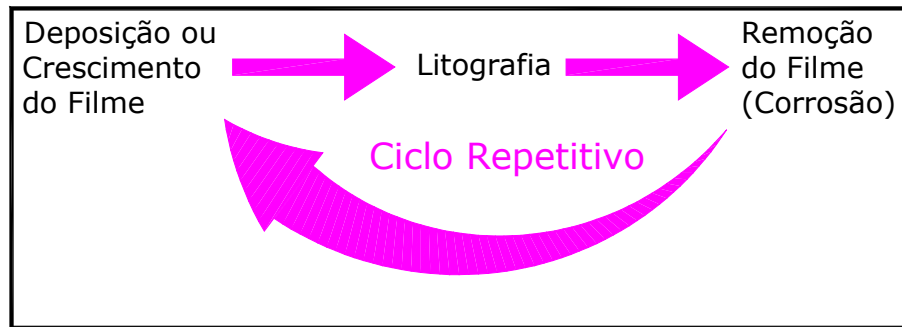


Figura 2. Ciclo de Processos de Microfabricação.

O processo mais comum de litografia utiliza a luz ultravioleta, UV, e é conhecido como fotolitografia ou fotogração. Este processo utiliza um filme de resina sensível à luz UV e uma máscara com o padrão geométrico que se deseja replicar no filme. A resina, denominada fotorresiste, é depositada sobre o filme e é exposta à radiação UV através da máscara. A luz, ao passar pelo campo claro da máscara, atinge e sensibiliza o fotorresiste, transferindo o padrão da máscara para o fotorresiste. Após, é feita a remoção do fotorresiste sensibilizado, pela sua imersão em uma solução aquosa; o solvente reage e remove a região da resina modificada pela luz.

As regiões do filme que ficam expostas, sem a proteção do fotorresiste, são seletivamente removidas por um processo de corrosão. Na seqüência, o fotorresiste restante é removido.

A Figura 3 apresenta as etapas de um ciclo do processo de fabricação, definindo a estrutura de um filme.

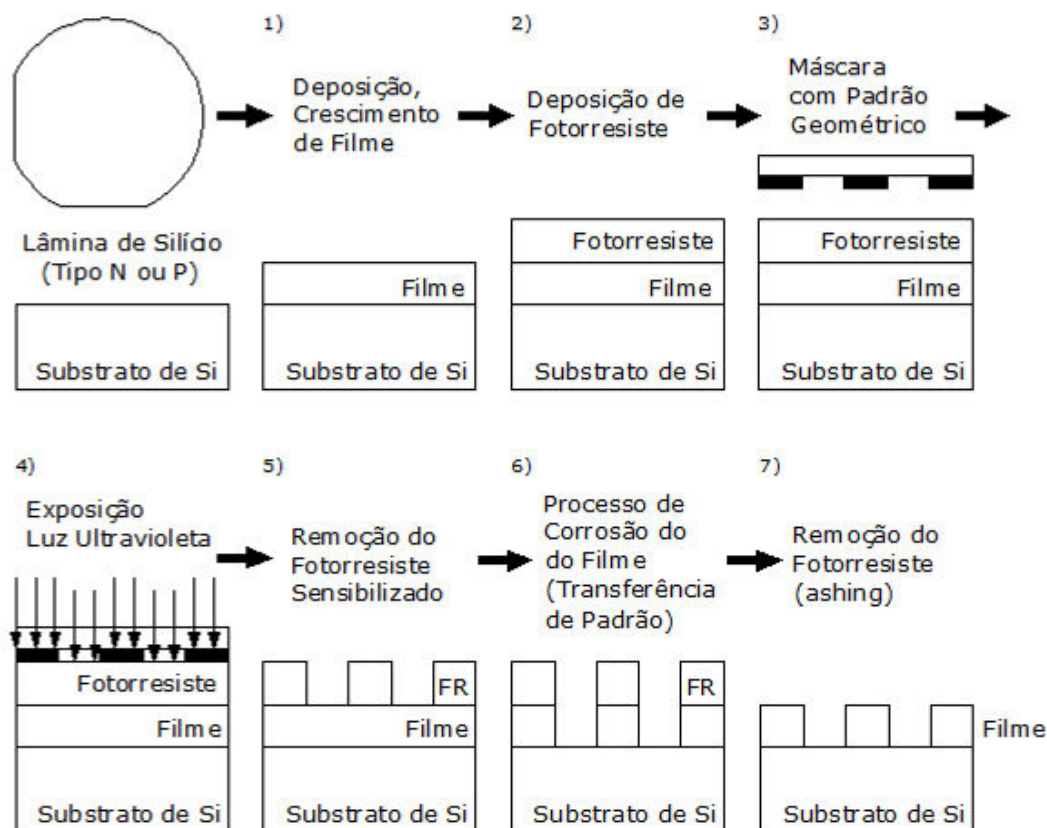


Figura 3. Processo de Fotogravação.

Etapas que compõe um ciclo:

- 1) Deposição ou crescimento do filme sobre o substrato.
- 2) Deposição do fotorresiste através de centrifugação.
- 3) Posicionamento e alinhamento da máscara sobre, e em contato com substrato. Uma máscara, ou foto-máscara, é uma placa de vidro, com um filme de emulsão fotográfica ou metálico, com a forma dos padrões geométricos que devem ser transferidos ao filme.
- 4) Exposição do fotorresiste à luz ultravioleta, durante um tempo determinado. A fonte de luz UV mais utilizada é uma lâmpada de mercúrio que emite vários comprimentos de onda, variando de 436nm, *g-line*, à 248nm, denominada DUV – *Deep UV line* [3].
- 5) Revelação do fotorresiste por um solvente específico para a resina utilizada.
- 6) Corrosão do filme exposto. O fotorresiste não removido pelo solvente atua como máscara no processo de corrosão.
- 7) Remoção do fotorresiste restante.

A escolha do fotorresiste adequado ao processo é muito importante, pois ele servirá como máscara na etapa de corrosão e, portanto, deverá suportar ataques químicos (corrosão úmida ou por plasma) ou físicos (bombardeio iônico em um plasma). A escolha do método de corrosão depende da aplicação desejada.

A evolução do processo litográfico ocasionou a constante miniaturização dos dispositivos, pois é a litografia um dos principais fatores que determina o tamanho mínimo possível das dimensões dos componentes fabricados. A diminuição das dimensões possibilita um aumento da quantidade de componentes por mm^2 em uma única pastilha de CI.

Em 1965, Gordon Moore, da Intel, baseado na observação empírica da diminuição das dimensões mínimas dos dispositivos, sugeriu uma lei que ficou conhecida como Lei de Moore. Esta lei diz que a densidade de componentes em um circuito integrado dobra a cada ano; atualmente considera-se o tempo de dois anos para que isto ocorra [4]. Menores dimensões de dispositivos e maiores densidades implicam em maior velocidade de processamento dos circuitos.

Dimensões mínimas cada vez menores permitiram que tecnologias em silício como a CMOS (Complementar Metal-Óxido-Semicondutor), atingissem, após o ano 2000, a escala sub-micrométrica, chegando-se, assim, à nanotecnologia.

A tecnologia CMOS utiliza um par de transistores MOSFET, sendo um com canal tipo n e outro com canal tipo p. A maioria dos CI's atuais, em VLSI (escala de integração muito alta), são produzidos utilizando esta tecnologia [2].

A Figura 4 mostra o gráfico da evolução, ou diminuição, do tamanho mínimo das linhas e da largura de portas dos transistores CMOS, históricos e previstos, utilizados pela indústria de semicondutores.

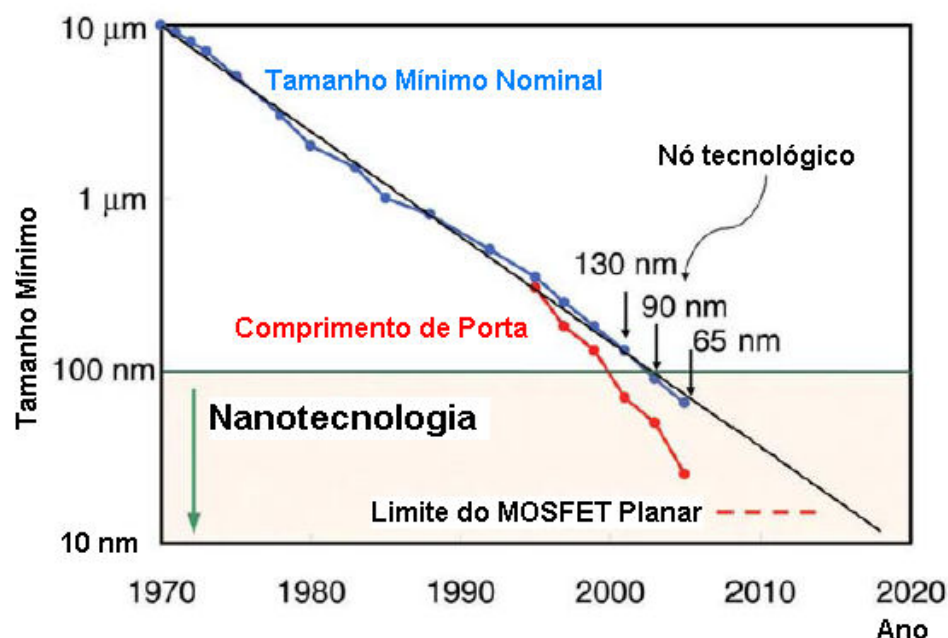


Figura 4. Evolução do tamanho mínimo de linhas com o tempo [5].

O denominado nó tecnológico apresentado na Figura 4 indica a mudança das dimensões micrométricas ($> 0,1 \mu\text{m}$) para dimensões nanométricas ($< 0,1 \mu\text{m}$). Para este nó, com tamanho mínimo das linhas dos circuitos, ou tamanho mínimo nominal, de 130 nm (em azul no gráfico), a indústria incorporou transistores de largura de porta de ~ 70 nm (em vermelho no gráfico). Em 2009, o tamanho mínimo nominal e a largura da porta do transistor CMOS foram reduzidos para 32 nm e 30 nm, respectivamente. Considera-se que o tamanho limite da porta de um transistor CMOS planar é próximo de 20 nm; para comprimentos de porta menores, a tensão de dreno reduz a altura da barreira de potencial na fonte, causando uma diminuição na altura da barreira de potencial da fonte-para-canal, a ponto de provocar fugas inaceitáveis no estado cortado do transistor [5].

A Figura 5 mostra uma comparação entre dois processadores da Intel, sendo um fabricado em 1989 e outro em 2007. Observa-se, por exemplo, um aumento da velocidade de processamento (*clock* 120 vezes maior) e um aumento da densidade de componentes (680 vezes maior) [6].

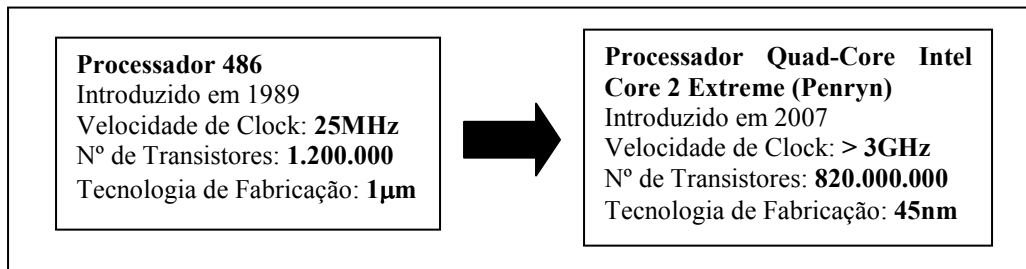


Figura 5. Comparação dos processadores 486 e Penryn.

Com a evolução da tecnologia dos circuitos integrados, outros dispositivos e tecnologias foram desenvolvidos utilizando os mesmos processos. A Figura 6 apresenta os caminhos históricos e as tendências de diferentes tecnologias, paralelos à lei de Moore.

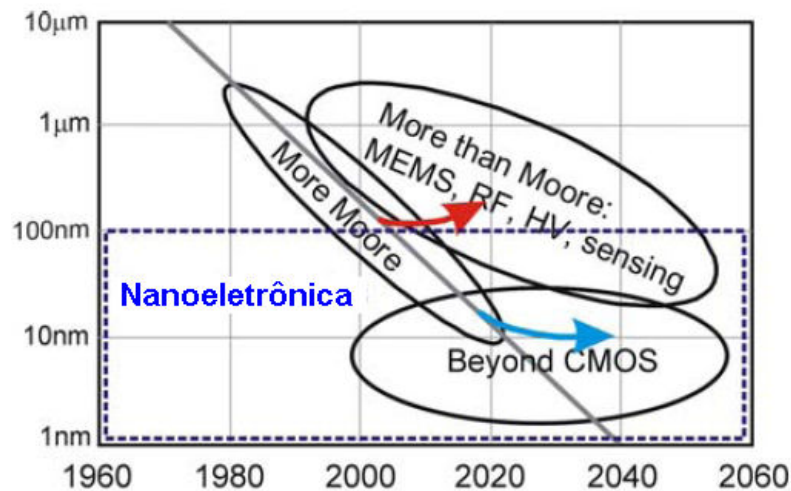


Figura 6. Evolução das tecnologias: (i) *More Moore*; (ii) *Beyond CMOS*; e (iii) *More than Moore* [7].

O domínio *More Moore* trata da tecnologia CMOS tradicional; *Beyond CMOS* explora as tecnologias em escala atômica, que separa a Nanotecnologia da Tecnologia Molecular e, por fim, o domínio *More than Moore* abrange outros dispositivos e tecnologias, e a engenharia dos sistemas complexos, com combinações de várias tecnologias para aplicações específicas em várias áreas. Dentre os principais dispositivos deste último domínio estão: MEMS (Sistemas Micro-Eleto-Mecânico) ou microssistemas eletromecânicos, de RF - rádio-frequência, de HV - alta tensão e os sensores.

Existem várias técnicas utilizadas na fabricação destes dispositivos, como micro-usinagem de superfícies, *surface-micromachining*, e micro-usinagem de volumes ou de corpo, *bulk-micromachining*.

Os dispositivos MEMS, também chamados de IMEMS (MEMS integrado) quando integrados a um circuito, surgiram no início da década 60, com a fabricação de sensores mecânicos de silício [8]. Sensores são dispositivos que convertem um estímulo físico-químico num outro sinal, normalmente elétrico. Atuadores também são dispositivos MEMS, mas que fazem a conversão inversa à do sensor, ou seja, convertem um sinal elétrico em estímulo físico-químico [9]. Estes dispositivos também são fabricados seguindo uma seqüência de processos de deposição ou crescimento, litografia e corrosão ou remoção seletiva dos filmes que compõe sua estrutura.

Muitos dispositivos MEMS podem ser incorporados à tecnologia CMOS em etapas de processos denominadas pós-processamento, realizadas após a conclusão da fabricação do circuito.

Surface Micromachining envolve a deposição de filmes finos sobre a superfície de um substrato e a corrosão ou remoção seletiva de uma ou mais camadas; *bulk-micromachining* geralmente envolve a corrosão anisotrópica das costas do substrato para produzir estruturas como membranas, as quais são principalmente utilizadas na fabricação de sensores de pressão.

Os primeiros dispositivos MEMS foram feitos utilizando a corrosão por reagentes químicos líquidos [10,11]. Este tipo de corrosão é chamado de corrosão úmida, que normalmente apresenta uma característica isotrópica; o reagente químico remove o filme em todas as direções, embora alguns reagentes possam corroer preferencialmente em determinadas direções cristalográficas do material. O processo exige o manuseio de reagentes químicos nocivos à saúde, necessitando extremo cuidado e aparatos apropriados.

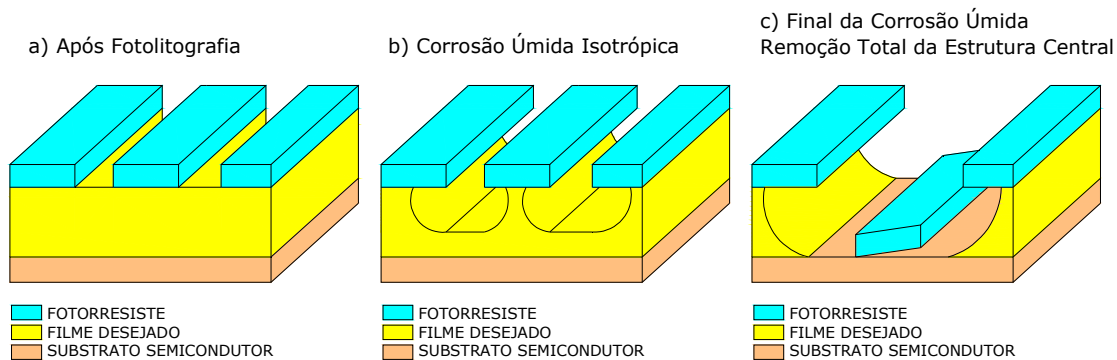


Figura 7. Aspecto da Corrosão Úmida – evolução temporal da corrosão. a) Fotorresistivo depositado e revelado sobre Filme; b) Evolução da corrosão úmida; c) Corrosão excessiva do Filme.

A Figura 7 mostra uma típica evolução de um processo de corrosão úmida. A corrosão úmida pode remover um filme com boa uniformidade, com alta repetibilidade do processo, excelente seletividade, mas de modo isotrópico; em todas as direções. A corrosão lateral, por debaixo do material da máscara, conhecida como *undercut*, é um processo indesejável, pois não replica as dimensões do padrão da estrutura. Isto não é um grande problema para estruturas maiores, com dimensões mínimas de 2 microns, por exemplo. Mas para as geometrias menores, a corrosão lateral pode levar à destruição do dispositivo como mostra a Figura 7c.

Para a corrosão das estruturas menores desenvolveu-se a tecnologia de corrosão seca, ou por plasma. Neste processo a corrosão ocorre em um ambiente de plasma, em baixa pressão. Ela pode, ou não, ser preferencialmente vertical, ou seja, anisotrópica, independentemente da orientação cristalográfica do material que está sendo corroído. O processo seco utiliza uma quantidade pequena de gases reagentes relativamente à quantidade de líquidos utilizados no processo úmido.

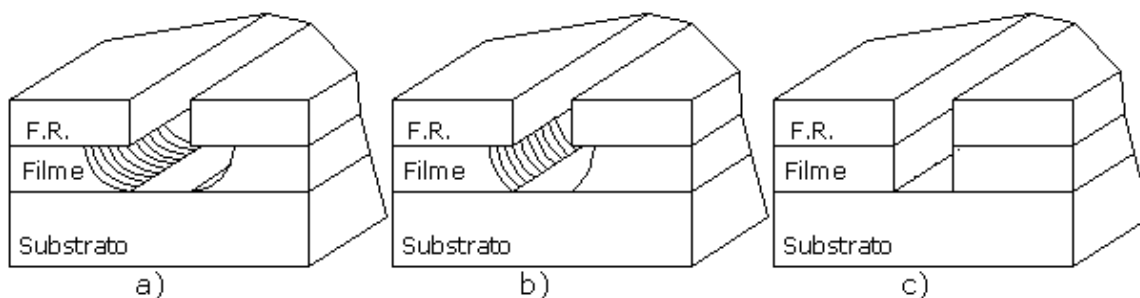


Figura 8. Perfis de corrosão.

A Figura 8 apresenta os resultados dos três tipos de corrosão por plasma, que dependem dos mecanismos de corrosão envolvidos. Estes mecanismos são determinados pelas condições do processo, podendo ter características físicas, químicas ou ambas:

- a) Perfil Isotrópico – Corrosão isotrópica, predominantemente química. A corrosão se processa igualmente em todas as direções.
- b) Perfil Parcialmente Anisotrópico – Corrosão mista, química e física. A corrosão se processa com velocidade maior na direção vertical.
- c) Perfil Totalmente Anisotrópico – Corrosão física. A corrosão se processa na direção vertical.

Objetivo do Trabalho

Este trabalho teve como objetivo desenvolver processos de corrosão por plasma utilizando duas das principais técnicas utilizadas na indústria de semicondutores: RIE (*Reactive Ion Etching*) e ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

Os processos desenvolvidos foram:

- 1) Técnicas de afinamento para fabricação de porta de transistores MOS;
- 2) Corrosão de GaAs e AlGaAs utilizando plasma da mistura SiCl_4/Ar para aplicações em HEMT - *High Electron Mobility Transistors*;
- 3) Corrosão tipo *bulk-micromachining* para fabricação de sensores de pressão;

- 4) Corrosão profunda de Si para aplicação na separação de pastilhas de dispositivos supressores de surto;
- 5) Estudo do comportamento dos materiais Ni-P, Ni-B e SiO₂ (óxido térmico) como máscara no processo de corrosão tipo Bosch.

Resumo dos Capítulos

O Capítulo 1 apresenta aspectos gerais do plasma, bem como: origem, conceitos, parâmetros e sua aplicação na indústria de microeletrônica.

No Capítulo 2 são apresentados os principais parâmetros envolvidos no processo de corrosão. Os valores destes parâmetros em uma corrosão específica dependem diretamente da aplicação. A otimização de um processo de corrosão normalmente resulta num compromisso entre os vários parâmetros envolvidos, uma vez que dificilmente se consegue um valor ótimo simultâneo para todos os parâmetros. Apresentam-se, também, as técnicas híbridas de corrosão, com passos de remoção e passivação de superfícies, que permitem maximizar os efeitos desejáveis e minimizar os indesejáveis do processo, bem como, os equipamentos RIE e ICP utilizados neste trabalho e uma comparação entre os dois sistemas. Uma abordagem geral sobre a Tecnologia de Microsistemas é também apresentada.

No Capítulo 3 é detalhada a preparação das amostras para as várias aplicações utilizando tecnologia de plasma. Motivação, fluxograma das etapas e os procedimentos experimentais foram abordados.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais, quantitativos e qualitativos, das aplicações desenvolvidas e suas conclusões.

CAPÍTULO 1.

PLASMA – CONCEITOS GERAIS

1.1. Plasma na natureza

Um plasma pode ser definido como um gás quase-neutro de partículas carregadas, elétrons e íons, e neutras, caracterizadas por um comportamento coletivo que pode ser modelado pela teoria cinética dos gases (Apêndice A.1). Em termos energéticos, o plasma é considerado o quarto estado da matéria. A Figura 1.1 apresenta os quatro estados da matéria e as correspondentes energias, ou temperaturas, envolvidas [12].

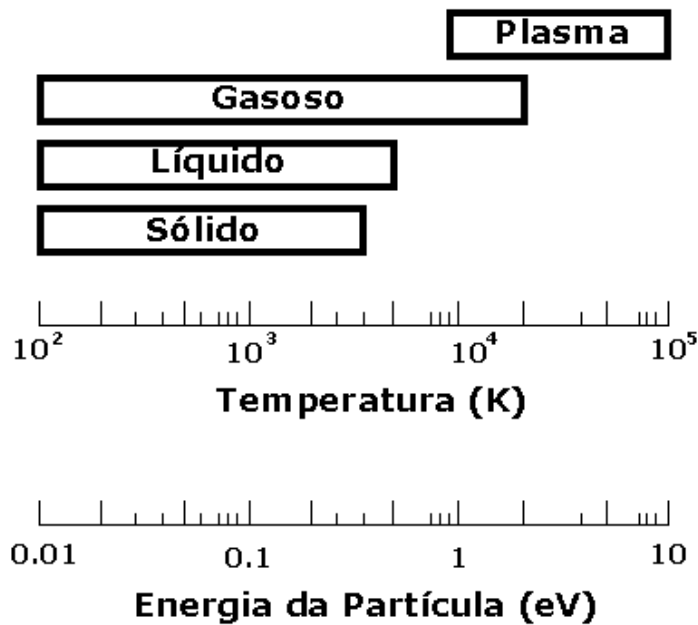


Figura 1.1. Estados da matéria, temperatura e energias envolvidas [13].

Langmuir e seus colaboradores iniciaram o estudo dos fenômenos em plasma por volta de 1920. Em 1929 foram os primeiros a utilizarem o termo plasma para designar gases ionizados.

O estado de plasma existe na natureza ou pode ser criado artificialmente em condições específicas. A temperatura refere-se à energia cinética das partículas e sua unidade é comumente o elétron-volt, eV [14].

A água, por exemplo, pode ser encontrada sob a forma de um dos quatro estados apresentados na Figura 1.1, que se diferenciam pelo nível de energia em que se encontram. Adicionando-se calor ao gelo, a água se liquefaz. Aumentando-se ainda mais a temperatura ela se torna vapor; porém, se adicionarmos mais energia ao vapor suas propriedades serão modificadas substancialmente. As moléculas passam por um processo de ionização, onde elétrons livres e íons são criados, e o gás torna-se um ótimo condutor. Este processo de ionização do gás pode levá-lo ao estado de plasma.

Na natureza o plasma aparece numa larga escala de densidade de elétrons n_e e temperaturas T_e , como mostra a Figura 1.2: 1 a 10^{20} cm^{-3} e 10^{-2} a 10^5 eV, respectivamente. Ventos solares, por exemplo, apresentam $n_e = 5 \text{ cm}^{-3}$ e $T_e = 50 \text{ eV}$ (n_e é a densidade de elétrons e T_e é a temperatura da partícula em termos energéticos); material interestelar contém plasma de hidrogênio com uma densidade de 1 cm^{-3} ; a ionosfera possui um plasma com $T_e = 0,01 \text{ eV}$; estrelas têm temperatura de superfície entre 5000 e 70000 K ($0,5$ a 7 eV), consistindo inteiramente de plasma, com a camada mais externa sendo parcialmente ionizada e o interior quente o suficiente para ser completamente ionizado ($T_{e(\text{sol})} = 2 \text{ KeV}$) [13].

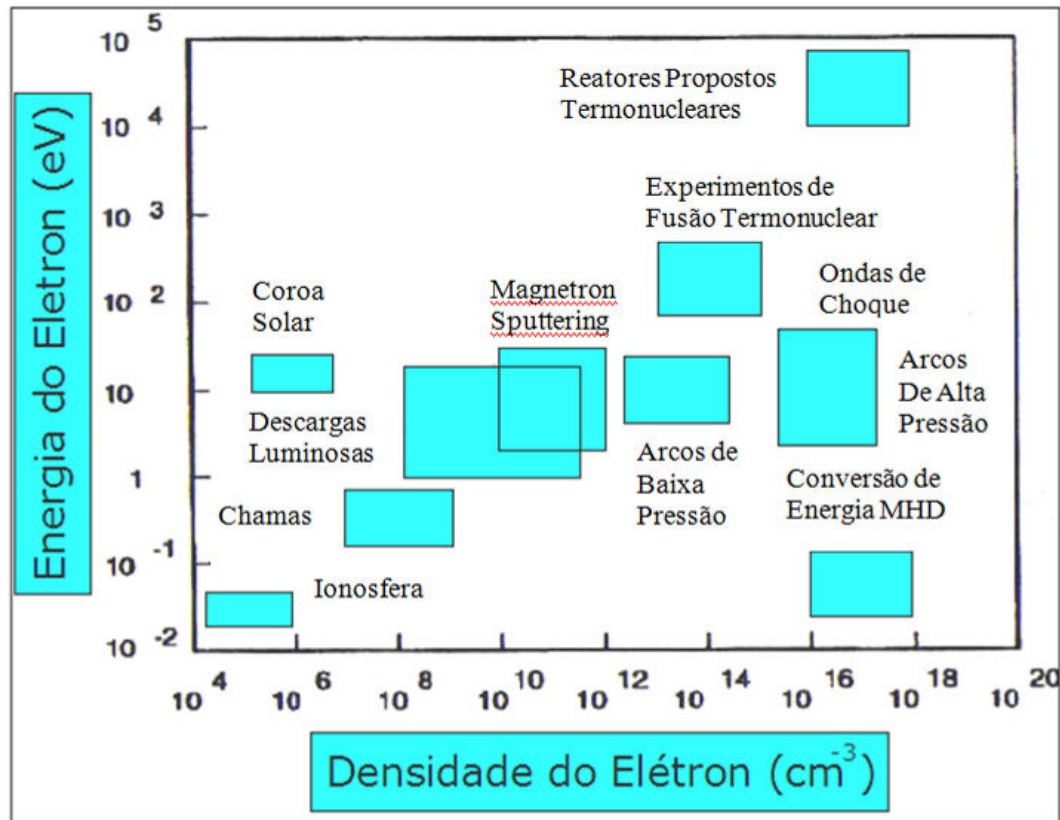


Figura 1.2. Tipos de Plasma por densidade de elétrons e temperatura [13].

1.2. Plasma produzido pelo homem

Para se produzir um plasma é necessário fornecer a um gás uma energia maior que a energia de ionização dos átomos e das moléculas que compõe este gás. A ionização das partículas resulta na formação de íons e elétrons.

O movimento das partículas neutras e carregadas pode causar uma concentração local de cargas elétricas positivas e negativas, criando assim, campos coulombianos que repelem as partículas carregadas de mesmo sinal. A interação leva a um comportamento coletivo, que caracteriza um plasma.

Os plasmas são divididos em duas categorias, térmicos e frios. Plasmas térmicos envolvem temperaturas muito altas tanto dos elétrons como das partículas pesadas, de 4000 K a 20000 K, com níveis elevados de ionização: as partículas estão em equilíbrio térmico. Plasmas frios são compostos por partículas carregadas e neutras com baixas temperaturas, e elétrons com alta temperatura, associados a um baixo nível de ionização. Os elétrons podem alcançar temperaturas de

10^4 K a 10^5 K (1 eV a 10 eV), enquanto que a temperatura do gás, T_g , pode ser menor do que a temperatura ambiente. Os plasmas frios são utilizados na indústria microeletrônica e são conhecidos como plasmas tecnológicos.

Na Figura 1.2 apresentam-se alguns plasmas produzidos pelo homem, para diversas aplicações, tais como: a conversão MHD (magneto-hidro-dinâmica), que consiste de um jato denso de plasma térmico propelido através de um campo magnético para gerar eletricidade, onde a força magnética provoca uma separação entre elétrons e íons, carregando dois eletrodos com diferentes potenciais, estabelecendo assim uma corrente elétrica nos mesmos.

Na fusão termonuclear controlada os plasmas são gerados com temperaturas de elétrons acima 10 KeV e com densidade de íons de até $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

1.3. Parâmetros do Plasma

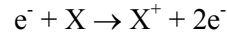
Os parâmetros principais que caracterizam um plasma são: densidade de partículas, grau de ionização, energia ou temperatura das partículas, comprimento de debye e frequência do plasma.

Em um plasma tecnológico um campo elétrico externo fornece energia ao gás confinado em uma câmara, promovendo a geração de elétrons e de íons. Por serem bem mais leves que os íons, os elétrons são mais facilmente acelerados e se tornam os principais responsáveis pela transferência de energia do campo elétrico externo para o plasma. Sua energia é transferida às moléculas ou átomos através de colisões, causando ionização, dissociação e excitação das partículas.

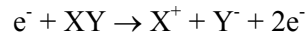
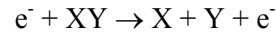
As colisões entre as partículas no plasma podem ser do tipo elástica ou inelástica. No início da aceleração, quando a energia do elétron é insuficiente para excitar ou ionizar um átomo ou molécula, as colisões serão elásticas, ou seja, serão colisões onde há uma fração muito pequena de perda de energia cinética total do elétron, tipicamente de 10^{-5} eV. Entretanto, o elétron continua a ganhar energia entre as colisões até ter energia suficiente para causar ionização nas chamadas colisões inelásticas, onde há transferência de energia, que pode chegar até 5 eV [13].

Nas colisões inelásticas de um elétron e^- com um átomo X, ou molécula do gás XY, ocorrem predominantemente os seguintes processos [15,16]:

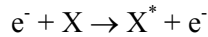
- ❖ **Ionização:** Formação de uma molécula ou átomo positivamente carregado X^+ .



- ❖ **Dissociação:** Separação de uma molécula (XY) em fragmentos menores, carregados ou não. Os fragmentos não ionizados são chamados de radicais.



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



Os íons e os radicais são altamente reativos. Os íons são os átomos ou moléculas carregadas e os radicais são os átomos dissociados ou fragmentos moleculares que possuem estados de ligações incompletas. As reações removem energia do plasma, que deve ser continuamente restabelecida. A energia dissipa-se também com a emissão de fótons, dando ao plasma a sua característica luminosa. A luminosidade emitida pelo plasma é devida principalmente aos processos de recombinação, ou seja, o retorno de elétrons excitados ao seu estado fundamental [15].

Na colisão inelástica entre um elétron de massa m_e e energia W , e uma partícula pesada de massa M , temos a seguinte equação de transferência de energia W_{Tr} :

$$W_{Tr} = 2m_e \frac{W}{M} \quad (1)$$

O ganho de energia dos elétrons através da aceleração pelo campo elétrico é que sustenta o plasma, devido à transferência de energia, por colisões inelásticas, às moléculas do gás neutro. Para colisões inelásticas entre espécies pesadas, tem-se:

$$\frac{W_{Tr}}{M} = \frac{M}{m_{in} + M} \quad (2)$$

sendo m_{in} a massa da partícula que está perdendo energia.

1.3.1. Grau de ionização

Grau de ionização α , é o parâmetro que define a densidade de partículas carregadas no plasma, ou seja, é a relação entre a densidade de íons n_i e a densidade de partículas do plasma n :

$$\alpha = \frac{n_i}{n} \quad (3)$$

No estado quase-neutro, a densidade dos elétrons n_e , e a dos íons n_i , são iguais, ou seja, $n_e = n_i$.

Em um plasma obtido por descargas em baixa pressão, o grau de ionização fica tipicamente entre 10^{-6} e 10^{-3} , podendo chegar até à 10^{-2} ou mais quando ele é confinado em campos magnéticos.

O valor crítico de ionização é dado pela seguinte equação:

$$\alpha_c \approx 1,73 \times 10^{12} \sigma_{ea} T_e^2 \quad (4)$$

sendo σ_{ea} a seção transversal de choque elétron-átomo, em cm^2 . É o mínimo valor que pode assumir o grau de ionização para manter o plasma.

1.3.2. Temperatura das partículas

Um plasma consiste de elétrons e espécies pesadas como íons, átomos, moléculas neutras, radicais ou fragmentos moleculares. Os elétrons ganham energia do campo elétrico e realizam colisões elásticas e inelásticas com as espécies pesadas. Partículas pesadas perdem energia para o exterior através de radiação ou choques com as paredes da câmara de confinamento.

Os elétrons e os íons possuem energias cinéticas ou temperaturas médias T_e e T_i , respectivamente.

A função de distribuição de velocidades $f(v)$ para um sistema de partículas é definida como a densidade de partículas no espaço de velocidade que satisfaz a equação:

$$n = 4\pi \int_0^{\infty} f(v)v^2 dv \quad [\text{cm}^{-3}] \quad (5)$$

sendo v a velocidade de uma partícula e n a densidade de partículas no espaço geométrico.

Assumindo-se isotropia na distribuição de velocidades dos elétrons no plasma, ou seja, considerando-se campo elétrico desprezível e colisões inelásticas como perturbação da isotropia, pode-se descrever a distribuição de energia através da função de distribuição de Maxwell, sendo $T_e \sim T_g$ que é a temperatura do gás.

$$f_e(W) = 2,07W_{av}^{-\frac{3}{2}} e^{\left(\frac{-1,5W}{W_{av}}\right)} \quad (6)$$

W_{av} – energia média dos elétrons, e pode ser dada por:

$$W_{av} = \frac{3}{2} KT_e \quad (7)$$

Aplicando as aproximações feitas na distribuição Maxwelliana [10] em plasmas de baixas pressões, devemos atender as seguintes condições:

- Campo elétrico fraco – despreza-se colisões inelásticas, mas ainda assim $T_e \gg T_i$;
- Campo elétrico com frequência muito menor que frequência de colisões; e;
- A frequência de colisão independe da energia do elétron.

Sob estas condições, a distribuição de Druyvesteyn apresenta uma aproximação melhor que a Maxwelliana. Comparativamente, no caso da distribuição de Druyvesteyn, temos:

$$f_e(W) = 1,04W_{av}^{-\frac{3}{2}} e^{\left(\frac{-0,55W^2}{W_{av}^2}\right)} \quad (8)$$

Na distribuição de Druyvesteyn a energia média do elétron é função de E_0/p , sendo E_0 a intensidade de campo elétrico e p a pressão no plasma.

Considerando um alto grau de ionização, as duas distribuições fornecem uma boa aproximação da distribuição de energia no plasma, como pode ser visto na Figura 1.3.

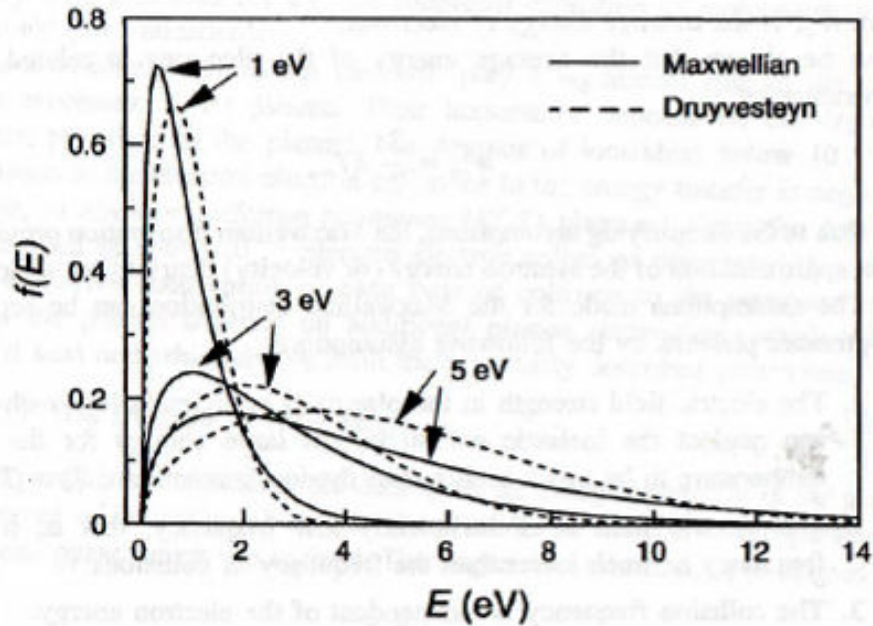


Figura 1.3. Comparação da energia média de elétrons entre as duas distribuições, Druyvesteyn e Maxwell [13].

Quando a interação entre íons e elétrons aumenta, ou seja, em pressões maiores, as temperaturas tendem ao equilíbrio, como pode ser visto na Figura 1.4.

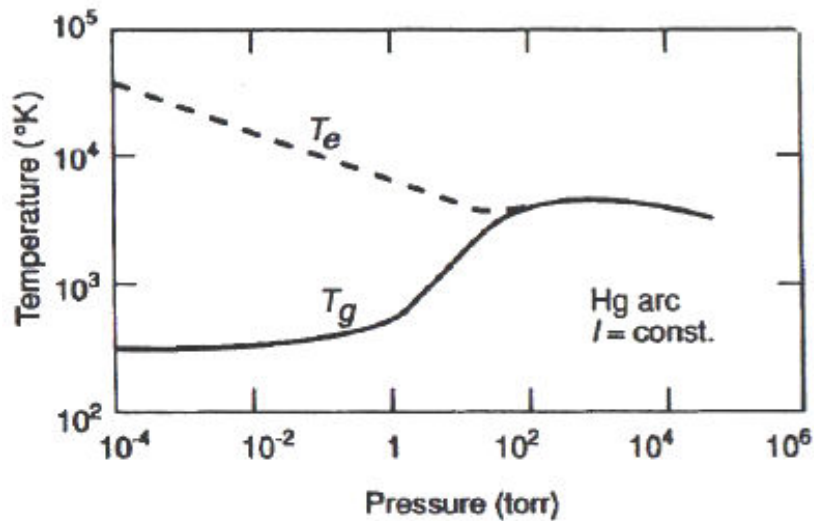


Figura 1.4. Temperatura (temperature) dos elétrons e íons em função da pressão (pressure) [13].

Em baixas pressões ($T_e = 10^4$ K), $T_e \gg T_g$, conforme se aumenta a pressão, aumenta também a transferência de energia dos elétrons para as partículas pesadas, equilibrando as temperaturas, $T_e = T_i$.

Em pressões atmosféricas, tipicamente a densidade dos elétrons no plasma é 10^{10} cm⁻³, em comparação com as partículas no gás de $\sim 2,7 \times 10^{15}$ cm⁻³. Devido à baixa densidade de elétrons e à baixa capacidade térmica, o calor transferido por elétrons para o gás e para as paredes do recipiente é muito pequeno. Por isso o termo plasma frio é utilizado. A temperatura do plasma fica em torno da temperatura ambiente.

Resumidamente, temos:

Baixas pressões (<1Torr):	$T_e \gg T_g$
Para pressões entre 10 e 100Torr:	$T_e = T_g$

1.3.3. Comprimento de Debye

Quando um campo elétrico é criado no plasma, um movimento de partículas carregadas, positivas e negativas, ocorre a fim de reduzir os efeitos do campo. Os elétrons, partículas mais leves, responderão mais rápido. Devido a este deslocamento das partículas, concentrações locais de cargas elétricas positivas e negativas se formarão, criando um campo elétrico que tenderá a cessar o movimento dos elétrons. A resposta das partículas carregadas para reduzir o efeito do campo elétrico local é chamada de blindagem debye (*debye shielding*). Esta blindagem dá ao plasma sua característica de quase-neutralidade [13].

Considerando um potencial elétrico aplicado entre duas superfícies imersas no plasma, estas atrairão quantidades iguais de partículas carregadas de sinais opostos. As concentrações das partículas carregadas próximas às duas superfícies blindarão as superfícies carregadas do volume do plasma, que se manterá neutro. O potencial elétrico aplicado vai, portanto, ficar confinado, principalmente na região próxima das superfícies a uma distância λ_D , denominada comprimento de Debye, dado por:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 K T_e}{n_e e^2}} \quad (9)$$

Sendo ε_0 a permissividade do vácuo, e , e a carga do elétron.

Para que um gás ionizado seja considerado um plasma é necessário que a densidade das partículas carregadas seja grande o suficiente para que $\lambda_D \ll L$, sendo L a dimensão do sistema onde o plasma está confinado. Nesta condição, uma concentração local de cargas elétricas, que pode ocorrer no plasma, será blindada pelo efeito de blindagem de Debye para distâncias menores que λ_D . Para volumes com raios maiores que o comprimento de Debye o plasma é quase-neutro. O comprimento de Debye é, portanto, a dimensão característica de regiões na qual pode ser quebrada a quase-neutralidade do plasma, pela formação local de concentrações de carga.

1.3.4. Frequência de Langmuir

Os elétrons irão responder mais rápido que os íons às forças elétricas geradas pela perturbação da neutralidade. A resposta a estas perturbações será através de oscilações dos elétrons, com uma frequência chamada de Frequência de Langmuir ω_p em Hz , dada por:

$$\omega_p = \sqrt{\left(\frac{n_e e^2}{m_e}\right)} = 18000\pi \sqrt{n_e} \quad (10)$$

Em aplicações tecnológicas, frequências acima de 13,56MHz, são normalmente usadas para sustentar as descargas de rádio-frequência (RF).

A frequência do plasma, ω_p , está relacionada à λ_D por:

$$\lambda_D \omega_p = \sqrt{\left(\frac{K T_e}{m_e}\right)} \approx v_e \quad (11)$$

sendo, K constante de Boltzmann.

Esta equação mostra que os elétrons podem se mover por distâncias maiores que o comprimento de Debye durante o período de oscilações, indicando que se ocorrerem perturbações na frequência, os elétrons respondem rapidamente mantendo a neutralidade.

As condições necessárias para existência de um plasma são:

$\lambda_D \ll L \rightarrow$ comprimento de Debye muito menor que as dimensões da câmara que contém o plasma.

$N_D \gg 1 \rightarrow$ número de elétrons da esfera Debye deve ser grande o suficiente para que ocorra o efeito de blindagem Debye.

$\omega\tau > 1 \rightarrow$ o produto entre o tempo médio entre colisões de partículas carregadas com átomos neutros e perturbações na frequência tem que ser maior que 1.

1.4. Plasma Tecnológico

Um plasma geralmente é obtido quando o fornecimento de energia, tal como de um campo elétrico externo, supera a energia de ionização dos átomos ou moléculas de um gás, formando íons e elétrons. Em paralelo ocorrem processos de recombinação dos elétrons com os íons, formando átomos ou moléculas neutras, gerando emissão de fótons.

O processo de geração do plasma em baixa pressão é denominado descarga luminosa. Dependendo da fonte externa, um plasma pode ser do tipo DC (corrente contínua) ou AC (corrente alternada). No caso AC normalmente são utilizadas fontes de RF (rádio frequência) ou de MW (microondas) [13].

O plasma utilizado em aplicações tecnológicas é o plasma frio. Caracteriza-se por ter temperatura dos elétrons T_e muito maior que das partículas pesadas T_i e da temperatura do gás T_g ; $T_e \gg T_i$ e $T_e \gg T_g$. Os elétrons do plasma podem alcançar temperaturas entre 10^4 K e 10^5 K (1 eV a 10 eV), enquanto que a temperatura do gás se mantém menor que a temperatura ambiente.

Os plasmas frios caracterizam-se por serem gerados em baixas pressões, com poucas colisões das partículas, que, portanto, têm caminho livre médio longo; sendo assim, a transferência de energia não é tão eficiente quanto nos plasmas térmicos, ocasionando diferenças de temperatura das espécies, ou seja, as espécies não estão em equilíbrio termodinâmico. Estes plasmas têm sido desenvolvidos especificamente na sua propriedade de não-equilíbrio e na sua capacidade de

causar reações físicas e químicas no gás, em temperaturas relativamente baixas. São muitas as suas aplicações, desde em diversas áreas da microeletrônica ao endurecimento superficial de metais [14].

O processo químico dos plasmas frios é controlado principalmente pela energia dos elétrons e da temperatura do gás. A escolha de um equipamento ou método específico para produzir as descargas é determinada pelos requerimentos de flexibilidade, uniformidade do processo, custo e taxas do processo. Alguns dos métodos para geração de plasmas frios serão discutidos nos próximos tópicos [13].

1.5. Plasma DC

Considere-se uma tensão DC aplicada entre dois eletrodos, anodo e catodo, de uma câmara, denominada tubo de descarga, contendo um gás em baixa pressão, tipicamente entre 0,001 a 1 Torr, como mostra a Figura 1.5.

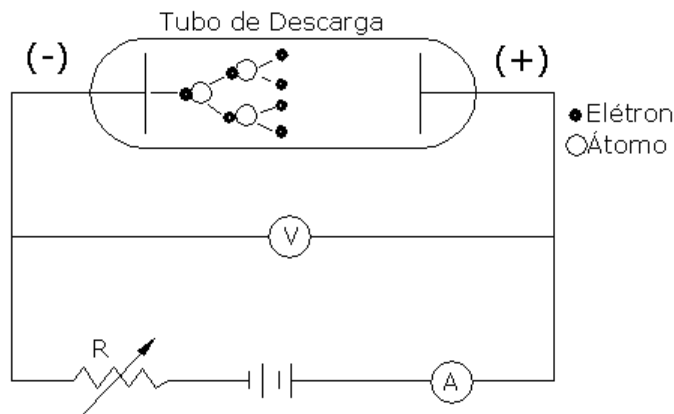


Figura 1.5. Configuração de uma descarga DC.

Ao se aplicar o potencial elétrico, os elétrons livres e os íons gerados por processos naturais, como radiação, são acelerados pelo campo [17].

A energia adquirida pelos elétrons, >5 eV, que são mais leves, é bem maior que a dos íons, $\sim 0,1$ eV, que são mais pesados. No início, quando a tensão é ligada, a energia do elétron não

é suficiente para excitar ou ionizar os átomos ou moléculas, e as colisões são elásticas. Entretanto, o elétron continua a ganhar energia entre colisões até reter energia suficiente para causar ionização em colisões inelásticas.

O grau de ionização do gás depende da taxa de ionização do gás e das taxas nas quais partículas são perdidas por recombinação ou por choques nas paredes da câmara. Quando um alto grau de ionização é atingido tem-se a ruptura dielétrica do gás. A ruptura é decorrente de um processo de avalanche que ocorre como resultado de três processos simultâneos [13]:

- 1) Os elétrons acelerados em direção ao anodo (+) chocam-se inelasticamente com átomos ou moléculas gerando íons e elétrons. Os processos de liberação destes elétrons secundários e a formação dos íons sustentam o plasma.
- 2) Os íons positivos acelerados pelo campo elétrico se chocam com o catodo (-) com energia suficiente para causar a emissão de elétrons secundários; os elétrons secundários acelerados pelo campo formam mais íons por colisão com átomos ou moléculas do gás.
- 3) Elétrons gerados constantemente nas colisões ionizantes e nos 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 que confinam o plasma.

A ruptura dielétrica de um gás é influenciada por vários parâmetros como pressão do gás (densidade de partículas), tipo de gás, campo elétrico e relação superfície por volume do plasma. A tensão de ruptura relaciona-se com a pressão P e o espaço inter-eletródico d pela lei de Paschen. A Figura 1.6 apresenta a curva Paschen e mostra a tensão de ruptura necessária para iniciar a descarga no gás argônio, em função do produto da pressão, constante em 1atm, e o espaçamento d entre os eletrodos.

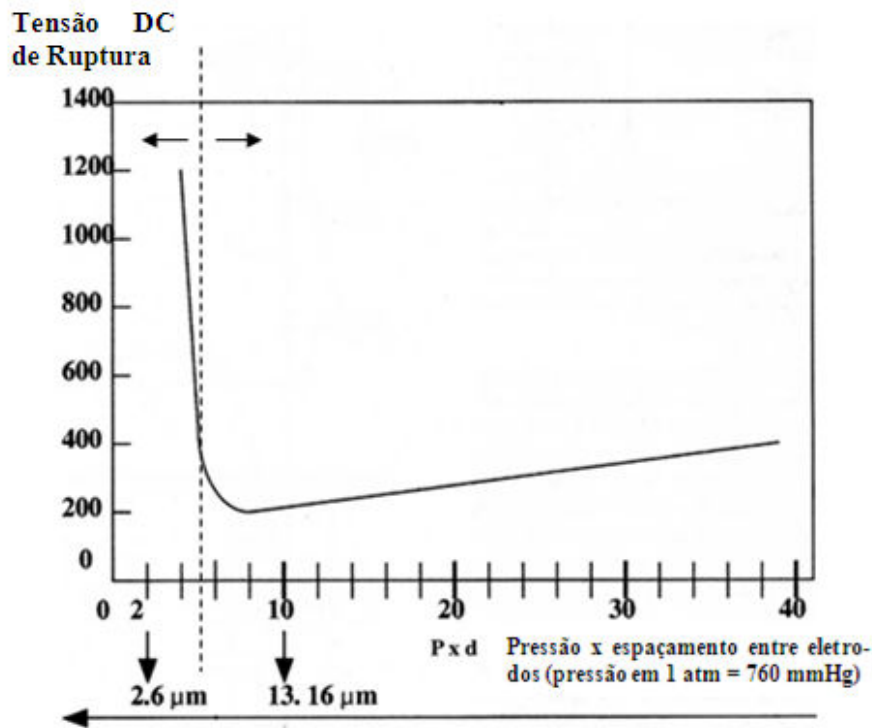


Figura 1.6. Tensão de Ruptura DC (Direct Current Breakdown Voltage) como função da pressão do gás, P , e do espaçamento dos eletrodos, d , para sistema de placas paralelas determinadas empiricamente [13].

Pode-se observar que a tensão de ruptura aumenta a partir da distância $8\mu\text{m}$, enquanto a distância entre os eletrodos aumenta. Com o aumento da distância, aumenta o número de choques dos elétrons (isto também ocorreria se a pressão aumentasse). Ocorre um maior espalhamento dos elétrons. Alguns elétrons voltam na direção do catodo e, ao invés de serem acelerados pelo campo, sofrem desaceleração e não conseguem acumular energia suficiente para atingir a energia de ionização. O lado esquerdo da curva mostra que a tensão de ruptura é maior quanto menor for o espaçamento entre os eletrodos. O livre caminho médio torna-se longo em comparação ao espaço inter-eletródico. O elétron pode ganhar bastante energia, mas ocorrem menos colisões ionizantes. Portanto, uma maior tensão se faz necessária para iniciar o processo de avalanche [15].

No equilíbrio, ou seja, após alcançar a ruptura dielétrica, a região intensa, luminosa, do plasma fica com uma tensão V_p constante e positiva; o fluxo de elétrons é maior e o plasma perde elétrons para as paredes da câmara, tornando-o positivo.

1.6. Plasma AC

Em um plasma AC uma tensão alternada, usualmente de RF com 13,56 MHz, é aplicada aos eletrodos e mantém o plasma pelas oscilações e colisões dos elétrons com as moléculas ou átomos do gás. A sustentação do plasma pode ser obtida em pressões menores que do plasma DC, uma vez que, durante as oscilações do campo RF, os elétrons adquirem energia suficiente para causar ionização.

A tensão de ruptura segue o comportamento *Paschen*, sendo que o espaçamento d é substituído na função pelo livre caminho médio do elétron (Apêndice A).

Considere-se dois eletrodos em uma configuração paralela, sendo um deles acoplado capacitivamente a um gerador RF (com potência típica entre 1 e 2 KV), como mostra a Figura 1.7.a. O eletrodo acoplado capacitivamente desenvolve uma tensão DC induzida negativa e torna-se o catodo em relação ao outro eletrodo. O plasma se estabelece da seguinte forma: ao se ligar a potência, elétrons, sendo mais leves que os íons, carregam negativamente o eletrodo acoplado capacitivamente já que nenhuma carga pode ser transferida pelo capacitor. Forma-se uma tensão V_{DC} entre o eletrodo e o plasma [13, 16, 17, 18]. O outro eletrodo é aterrado e torna-se o anodo com relação ao eletrodo acoplado capacitivamente. A Figura 1.7.b mostra a distribuição do potencial que se desenvolve entre os eletrodos.

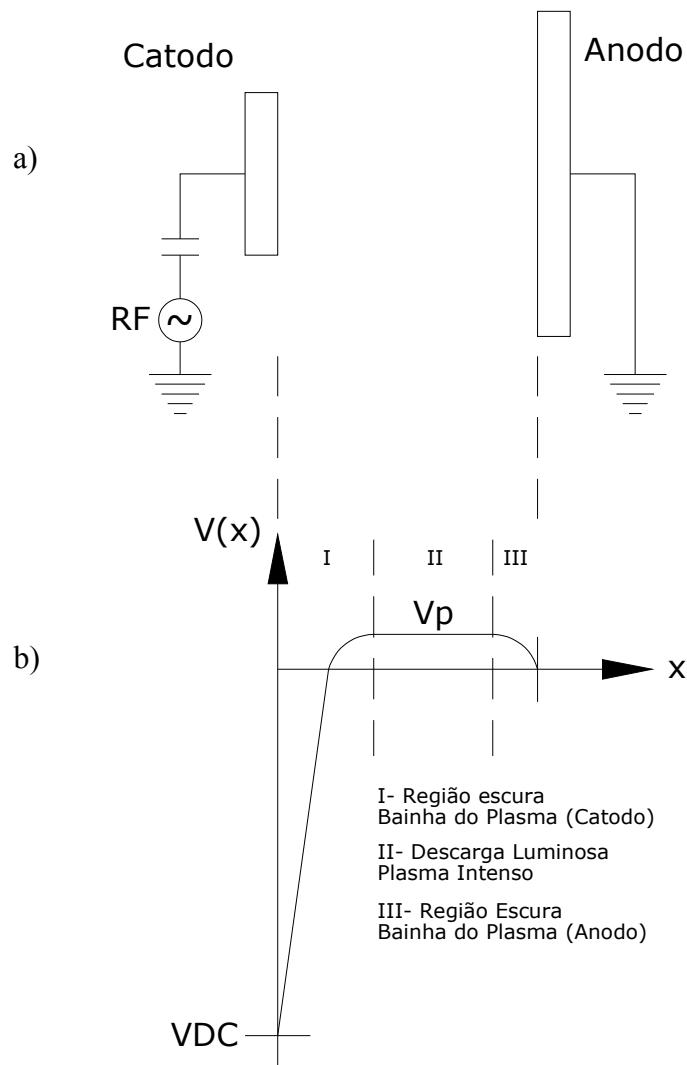


Figura 1.7. Plasma RF: (a) Configuração de placas paralelas; (b) Distribuição de potencial de tempo médio aproximado para um sistema de descarga RF planar acoplado capacitivamente.

A tensão induzida V_{DC} , que isola o eletrodo pelo fluxo de elétron, é dada por:

$$V_{DC} = \frac{KT_e}{2e} \ln \frac{T_e m_i}{T_i m_e} \quad (12)$$

m_e e m_i são as massas do elétron e dos íon, respectivamente, e K a constante de Boltzmann ($K = 8,617 \times 10^{-5}$ eV/K).

A perda de elétrons cria um campo elétrico blindado em frente a qualquer superfície imersa no plasma, como paredes do reator e eletrodos, formando uma região escura, tipicamente com 0,01 a 1 cm, dependendo da pressão do gás, potência e frequência da fonte. Esta região é denominada bainha.

Os potenciais V_p do plasma V_{DC} e V_{RF} da fonte, apresentadas na Figura 1.8, se relacionam através da equação:

$$2V_p \sim \frac{(V_{RF})_{pp}}{2} - |V_{DC}| \quad (13)$$

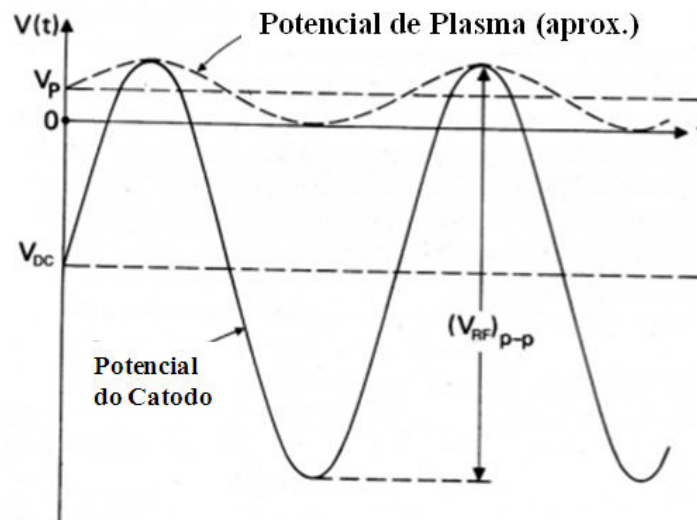


Figura 1.8. Distribuição de Potencial em reatores de descarga. V_p : potencial do plasma; V_{DC} : tensão induzida no eletrodo catodo; $(V_{RF})_{pp}$: tensão RF de pico-a-pico aplicado ao catodo.

A magnitude da tensão induzida V_{DC} depende da amplitude do sinal de RF aplicado aos eletrodos. Na região de plasma encontra-se o potencial V_p , mais positivo que qualquer outra região. Íons positivos desta região são acelerados em direção ao catodo através do campo elétrico com energias na faixa de poucos a vários eV, dependendo das condições de plasma e da construção da câmara. A energia máxima dos íons positivos se chocando com um substrato localizado no catodo será:

$$E_{\max} = e(|V_{DC}| + V_p) = eV_T \quad (14)$$

A energia máxima para um substrato no eletrodo aterrado vale:

$$E_{\max} = eV_p \quad (15)$$

A construção da câmara, especialmente a relação de áreas entre anodo e catodo, influencia na relação V_T/V_p e conseqüentemente na energia dos íons.

A relação entre as espessuras de bainha do catodo e anodo, d_T e d_p respectivamente, e as tensões de catodo e anodo vale:

$$\text{(catodo)} \frac{V_T^{3/2}}{d_T^2} = \frac{V_p^{3/2}}{d_p^2} \text{(anodo)} \quad (16)$$

O plasma se comporta eletricamente como um diodo em paralelo com a capacitância de bainha. O circuito elétrico equivalente de um plasma RF pode ser visto pela Figura 1.9, para eletrodos com áreas iguais.

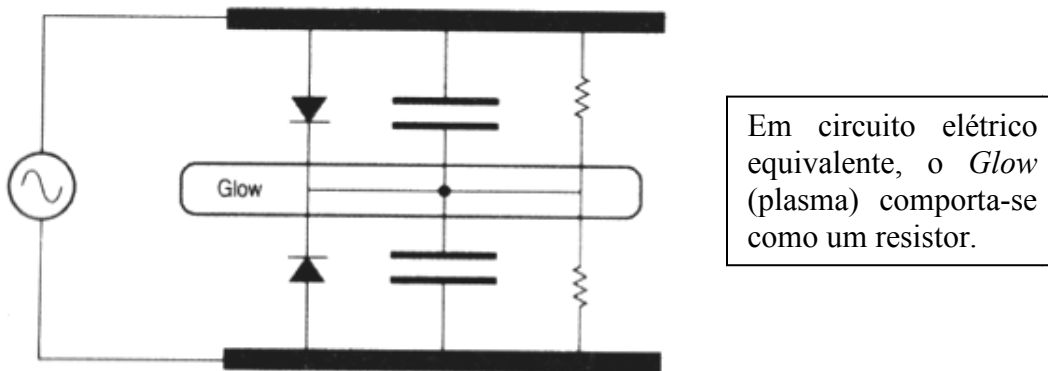


Figura 1.9. Circuito Elétrico equivalente de um plasma RF.

As regiões de bainha, escuras e com espessura d , têm condutividade limitada e podem ser modeladas como capacitores:

$$C_{cap} \sim \frac{A_{cap}}{d_{cap}} \quad (17)$$

C_{cap} é a capacitância, A_{cap} é a área das placas e d_{cap} é a distância entre as placas.

O potencial do plasma é determinado pelas magnitudes relativas das capacitâncias de baixa as quais dependem das áreas relativas do anodo e catodo. Uma tensão RF se separará entre duas capacitâncias em série de acordo com:

$$\frac{V_T}{V_p} = \frac{C_p}{C_T} \quad (18)$$

Rearranjando as equações, temos:

$$\frac{V_T}{V_p} = \frac{A_p}{d_p} \left(\frac{d_T}{A_T} \right) \quad (19)$$

$$\frac{V_T}{V_p} = \left(\frac{A_p}{A_T} \right)^4 = R^4 \quad (20)$$

A_p é a área do anodo e A_T é a área do catodo.

Se os dois eletrodos forem simétricos, ambos bloqueados capacitivamente, *sputtering*, ou erosão dos eletrodos, ocorrerá em ambas superfícies devido ao bombardeio dos íons; no entanto, se a área do catodo for significativamente menor que as outras áreas em contato com o plasma, o potencial de plasma será pequeno e pouco *sputtering* ocorre no anodo [17, 19].

1.7. Plasmas RF vs. DC

O plasma gerado por descarga RF tem certas vantagens em relação ao plasma DC e por isto é mais utilizado.

O plasma RF pode ser obtido e mantido usando tanto eletrodos condutivos como não condutivos, ao contrário do plasma DC que necessita que ambos sejam condutivos.

Na descarga DC os eletrodos devem estar necessariamente em contato direto com o plasma e, portanto, devem se situar dentro da câmara, enquanto que na descarga RF os eletrodos podem ser internos ou externos. O uso de eletrodos externos pode ser necessário quando se quer

garantir que o plasma não seja contaminado pelo material proveniente da sua corrosão ou quando se utiliza gases muito corrosivos.

As descargas RF têm maior eficiência na ionização do gás e pode ser mantido em menores pressões, além de causar menores danos à superfície por íons de alta energia. A energia poder ser controlada por uma polarização negativa.

CAPÍTULO 2.

CORROSÃO POR PLASMA

2.1. Considerações Gerais

A escolha dos parâmetros de um plasma para uma determinada corrosão depende da particular aplicação como, por exemplo, corrosão profunda na fabricação de dispositivos MEMS ou corrosão de filmes finos para tecnologia CMOS. Tipicamente os parâmetros dos plasmas tecnológicos podem assumir valores dentro de uma ampla faixa:

- Energia média do elétron ou Temperatura do Elétron (entre 1 e 10 eV)

$$v_e = K T_e ;$$

- Energia média do íon ou Temperatura do Íon (~0,04 eV)

$$v_i = K T_i ;$$

- Densidade de Elétrons (entre 10^9 e 10^{12} cm^{-3});
- Densidade de Íons (entre 10^8 e 10^{12} cm^{-3});
- Densidade de partículas neutras (entre 10^{15} e 10^{16} cm^{-3});
- Densidade de corrente de íons (entre 1 e 10 mA/cm^2);
- Relação entre Campo elétrico (E) e Pressão (P)

$$K T_{i,e} = E / P.$$

Quando se aumenta a intensidade de campo elétrico E , as velocidades dos elétrons e dos íons aumentam e predominam as colisões inelásticas. Por outro lado, quando se aumenta a pressão P , o caminho livre médio dos elétrons e dos íons diminui, proporcionando mais colisões e, portanto, diminuição de sua energia.

Em um processo de corrosão, a amostra é normalmente localizada no catodo e sofre um maior ou menor bombardeio iônico, dependente dos vários parâmetros acima citados. Quando a espessura da bainha é maior que o caminho livre médio dos íons, estes se chocarão numerosas vezes com outras espécies do gás antes de atravessá-la totalmente, perdendo energia, o que pro-

voca um gradiente de velocidade nesta região. Por outro lado, quando a espessura da bainha for menor que o caminho livre médio, não há perdas de energia significativas nesta região.

O processo de corrosão envolve dois mecanismos, físico e químico.

No mecanismo físico, que ocorre em pressões menores que 10^2 mTorr, os íons incidentes tem alta energia, devido ao maior caminho livre médio, promovendo um bombardeamento fortemente direcional. O material do substrato é removido fisicamente por transferência de momento em uma maneira altamente anisotrópica. Nestas condições podem ser produzidos perfis verticais de corrosão. Porém, este processo não é seletivo, tanto em relação à máscara usada como em relação a outros materiais subjacentes ao filme que está sendo corroído. Outro problema que ocorre durante a corrosão física é a redeposição das espécies removidas. Como consequência, os processos de corrosão puramente físicos não têm uma grande aplicação na fabricação de dispositivos.

Os processos de corrosão que envolve o mecanismo químico, ou reações químicas das espécies do plasma, normalmente ocorrem em pressões muito maiores que 10^2 mTorr. Neste caso não existe praticamente nenhuma contribuição de bombardeamento iônico. Podem apresentar uma seletividade muito elevada em relação à máscara e às camadas subjacentes. Porém, a corrosão puramente química é tipicamente isotrópica. Embora algumas aplicações na fabricação de dispositivos utilizem esse tipo de processo, o problema da corrosão lateral, por baixo da máscara, *undercutting*, pode ser limitante.

A predominância de um ou outro mecanismo é determinada basicamente pela pressão utilizada, já que ela controla a energia dos íons que atingem a superfície da amostra.

A Figura 2.1 mostra, de um modo geral, a relação dos mecanismos físico e químicos que ocorrem em um processo de corrosão, em função da pressão e energia dos íons. Em pressões baixas e altas os mecanismos são físicos e químicos, respectivamente, e misto em pressões intermediárias.

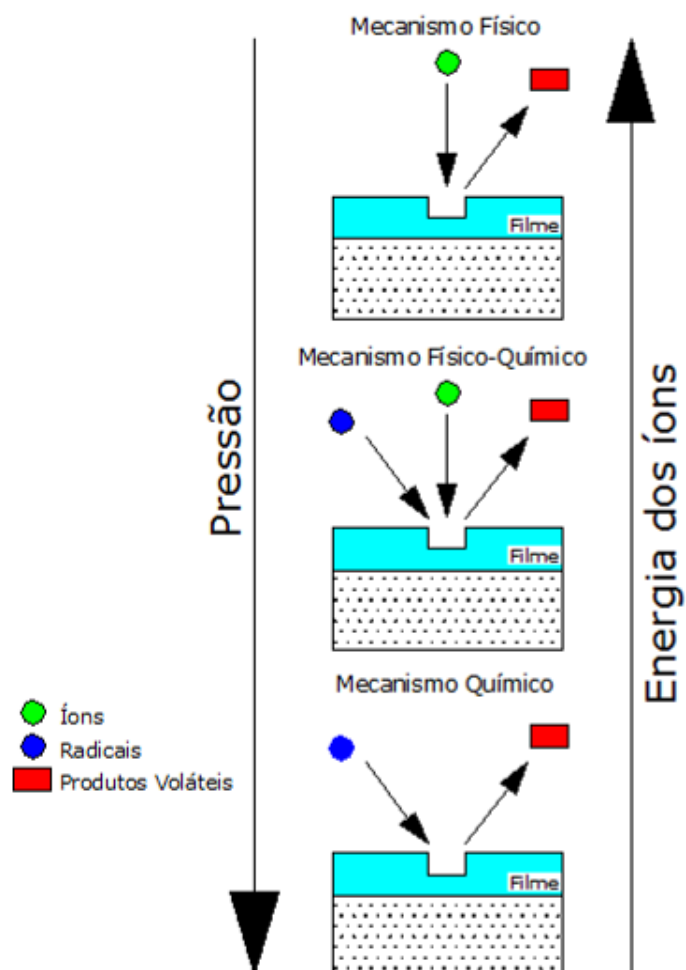


Figura 2.1. Fenômenos de corrosão: Físico ou Químico.

A principal finalidade do uso do plasma na corrosão de filmes utilizados nas indústrias de tecnologia é a reprodução fiel de padrões, isto é, o aspecto final das estruturas corroídas. São importantes os aspectos relativos à seletividade, inclinação das paredes e grau de *undercutting*.

2.2. Corrosão e Passivação

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.

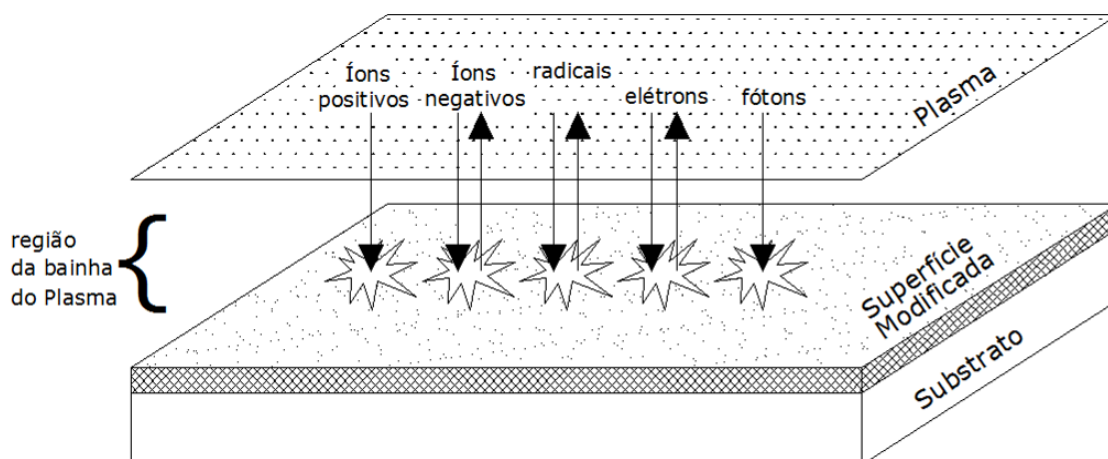


Figura 2.2. Diagrama esquemático do fluxo de partículas incidentes e de saída de uma superfície em contato com um plasma em corrosão em baixa pressão.

Como mostrado na Figura 2.2, os íons, elétrons, partículas neutras e fótons interagem com a superfície [19, 20]. A amostra fica com potencial negativo em relação ao plasma, por isto os íons positivos têm um papel muito importante nas interações superfície-plasma. Os íons transferem energia para a superfície da amostra, podendo reagir quimicamente, produzindo produtos voláteis, ou não, ou remover fisicamente as partículas da superfície (erosão catódica ou *sputtering*).

A Figura 2.3 apresenta as etapas do processo de corrosão que ocorrem na superfície de um filme, em uma corrosão predominantemente química.

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 das partículas, mas também pelo tempo de sua residência na superfície e pelo número de colisões que induzem a reação.

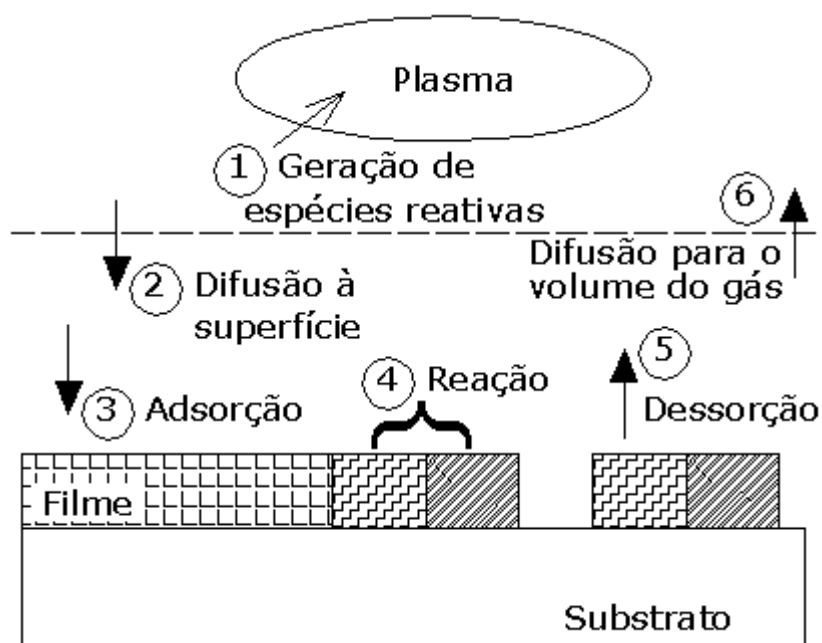


Figura 2.3. Etapas do processo de corrosão seca.

As etapas, seqüenciais, mostradas na figura são:

- 1) As espécies reativas são geradas no plasma;
- 2) Estas espécies se difundem 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 dessorvido da superfície; e
- 6) As espécies dessorvidas 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 prejudicado. 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 corrosão requer a formação de produtos voláteis que devem se afastar da superfície e ser bombeados para fora da câmara. A volatilidade dos produtos dependerá dos reagentes, pressão e temperatura do ambiente.

A corrosão física, decorrente do bombardeio da superfície por íons, é governada pelas propriedades da bainha do plasma e dos íons que participam do bombardeio, variando com os parâmetros pressão, potência e fluxo dos gases. O bombardeamento iônico é importante, por exemplo, quando se deseja aumentar a taxa de corrosão; a corrosão de filmes de dióxido de silício, por exemplo, é altamente dependente do bombardeio iônico.

O bombardeamento é resultante do fluxo de íon j_i , que é dado por:

$$j_i = q n_i \mu_i E \quad (21)$$

sendo E o campo elétrico (V/m), n_i a densidade de íons (cm^{-3}), μ_i a mobilidade dos íons ($\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) e q a carga (C).

No processo de corrosão pode ocorrer redeposição dos produtos gerados na corrosão, tanto sobre a superfície dos substratos como nas paredes dos filmes. Quando um processo de corrosão promove a redeposição de produtos sobre a superfície da amostra, ele pode criar uma camada de resíduo que pode interromper a corrosão; nestas circunstâncias um processo físico é necessário para a remoção destes resíduos .

Processos que combinam os mecanismos químicos e físicos de corrosão envolvem pressões tipicamente da ordem de 10^2 mTorr, e podem favorecer a anisotropia do processo, como mostra a Figura 2.4 [20]. Este processo denomina-se passivação.

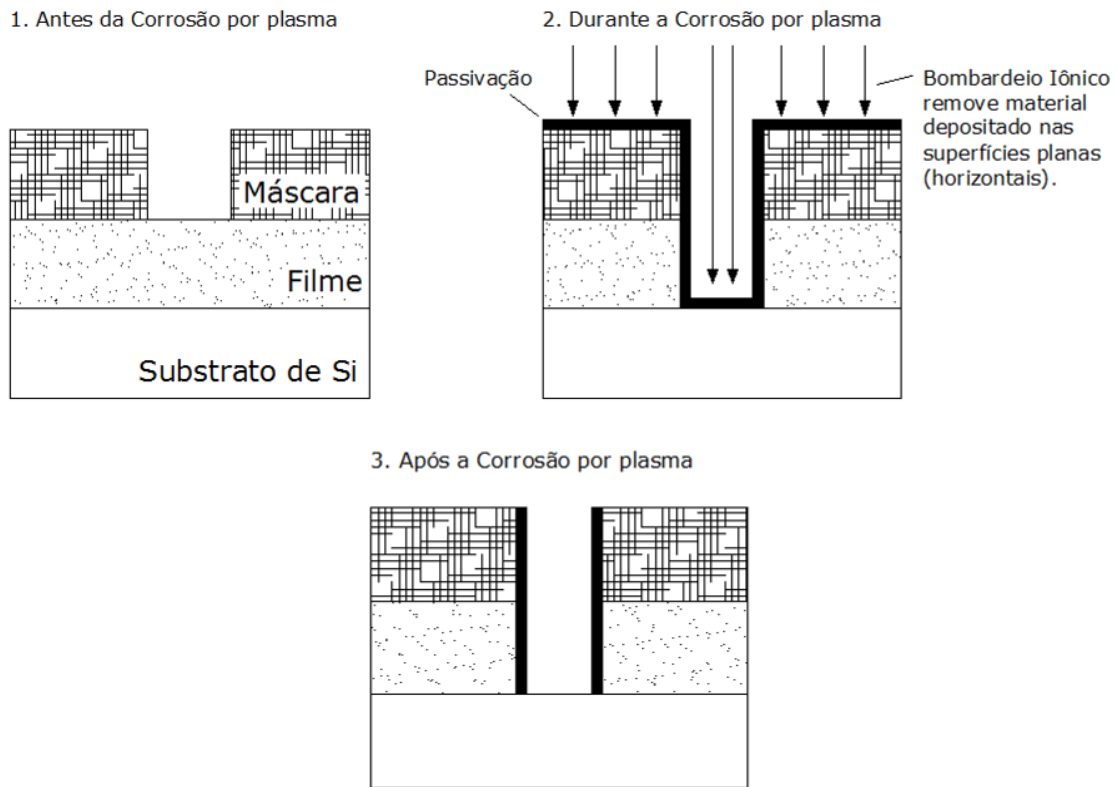


Figura 2.4. Diagrama esquemático mostrando como é possível conseguir transferência de padrão ideal em processo de corrosão por plasma com formação de camadas de passivação sobre superfície horizontal e vertical.

A passivação da parede vertical consiste na deposição de um filme protetor sobre a superfície lateral da estrutura corroída, que inibe a corrosão lateral ou *undercutting*.

Por exemplo, quando se adiciona oxigênio a um plasma de cloro, um filme protetor da corrosão pode crescer sobre a parede lateral da estrutura, que não está exposta ao bombardeio iônico vertical, enquanto que o crescimento é impedido na base horizontal da estrutura pelo bombardeio iônico. A corrosão, portanto, continua somente na base da estrutura, sem filme protetor, 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 da base da superfície inibe a formação do filme de polímero,

enquanto que a corrosão lateral é interrompida [15, 21]. Para estes processos, é necessário um controle afinado entre deposição e corrosão [19].

A passivação de paredes é principalmente utilizada em processos com plasmas que tem o flúor como fonte de gás para corrosão. Devido à sua alta reatividade com o silício, o processo de corrosão com flúor 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 ao plasma de flúor e inicia a polimerização de radicais de CF₃ [22].

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 protetor da parede lateral, antes de processamentos futuros [15].

Os fenômenos que ocorrem em plasmas frios são muito complexos e ainda não totalmente entendidos. De fato, não é possível prever com precisão, o que acontece realmente em um processo de corrosão. Uma análise detalhada, específica de um 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.

Entretanto, é possível, com o presente conhecimento físico-químico do plasma, ajustar e controlar as composições das misturas gasosas e dos parâmetros da descarga para alcançar os resultados requeridos pelo processo.

2.3. Parâmetros da Corrosão

Os principais parâmetros que caracterizam os processos de corrosão são: taxa de corrosão, razão de aspecto, anisotropia, seletividade, rugosidade, repetibilidade e uniformidade [14, 15, 19, 23, 24].

2.3.1. 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 , normalmente em $\mu\text{m}/\text{min}$ [25].

$$TC = \frac{h}{t} \quad (22)$$

Um processo de corrosão ocorre tanto na direção vertical, profundidade, como na lateral. Para aplicações com corrosões profundas, tal como acontece em alguns dispositivos MEMS, alta taxa de corrosão vertical é desejável, com um controle da corrosão lateral quando uma parede vertical é requerida.

2.3.2. Razão de Aspecto

A razão de aspecto RA é definida como a relação entre a profundidade h e a largura l de uma estrutura ou canal, ou a relação entre a profundidade e o diâmetro para uma estrutura ou buraco circular. A unidade de h e a de l são normalmente dadas em μm .

$$RA = \frac{h}{l} \quad (23)$$

2.3.3. Anisotropia

A anisotropia A é definida em termos das taxas de corrosão vertical TC_V e lateral TC_L .

$$A = 1 - \left(\frac{TC_L}{TC_V} \right) \quad (24)$$

A corrosão lateral do filme acontece por baixo do material usado como máscara (*undercut*).

Para $A=1$ o perfil de corrosão apresenta parede vertical alinhada com a parede da máscara, ou seja, $TC_L=0$.

2.3.4. Seletividade

A seletividade S é a relação das taxas de corrosão de dois materiais diferentes, TC_1 e TC_2 , respectivamente, expressa por:

$$S = \frac{TC_1}{TC_2} \quad (25)$$

Para, por exemplo, ocorrer transferência de padrão, o filme que se pretende corroer deve ser preferencialmente corroído com relação ao material da máscara. A seletividade torna-se melhor quanto maior a relação TC_1/TC_2 .

Este parâmetro é particularmente importante quando se deseja garantir a remoção total do filme que se deseja corroer, pela técnica que se denomina *overetching*, uma vez que tanto o material da máscara quanto o material abaixo do filme não pode ser removido.

2.3.5. Rugosidade

Define-se rugosidade como os danos causados à superfície pelo processo de corrosão, devido principalmente ao forte bombardeio iônico, com remoção não uniforme de materiais, ou possíveis redeposições de produtos não voláteis, ou até mesmo deposição de material da câmara e eletrodos. A deposição, mesmo que transitória, de resíduos sobre a superfície que está sendo corroída funciona como mascaramento local da corrosão, causando a rugosidade. A rugosidade é indesejável para a maioria das aplicações.

2.3.6. Repetibilidade e Uniformidade

Não-uniformidade NU refere-se a um valor numérico que representa o quanto a taxa de corrosão variou sobre toda superfície da amostra.

$$NU = 1 - \left(\frac{h_1}{h_2} \right) \quad (26)$$

Sendo h_1 e h_2 as menores e maiores profundidades de corrosão medidas, respectivamente.

Quanto mais os valores h_1 e h_2 se aproximam, melhor a uniformidade da corrosão, ou seja, NU tende a zero.

Repetibilidade caracteriza-se pela variação do resultado da corrosão ao se repetir o processo utilizando o mesmo reator, o mesmo tipo de amostra e a mesma receita de processo.

Repetibilidade e uniformidade são requisitos básicos para tornar um processo confiável.

Os fatores que podem influenciar a uniformidade e a repetibilidade são:

- Exposição da câmara de corrosão ao ambiente: se a câmara de corrosão é periodicamente exposta ao ambiente onde se encontra, a repetibilidade pode se tornar ruim, pois a superfície da câmara pode absorver umidade e partículas que poderão afetar o ciclo de corrosão do próximo processo.
- Distribuição e taxa de fluxo dos gases: o fornecimento das 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 taxa de corrosão depende da área da superfície sendo corroída; a taxa diminui quando aumentamos o número de amostras ou a área para ser corroída. Isto ocorre devido à depleção de espécies reativas durante a corrosão.
- Ponto final da corrosão: após um ciclo de corrosão ser completado, é necessário terminar a ação da corrosão, de modo que a corrosão não seja insuficiente ou demasiada.
- Efeitos referentes ao eletrodo: dependendo da configuração e material do eletrodo, efeitos de não uniformidade na taxa de corrosão podem ocorrer.

2.4. RIE - *Reactive Ion Etching*

Um reator para corrosão por plasma consiste normalmente de uma câmara de reação e dois eletrodos paralelos, sendo um acoplado a uma fonte de RF através de um capacitor e o outro aterrado. O reator pode ser montado de duas formas: com a potência aplicada no eletrodo superior ou 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, diz-se que o reator está na configuração PE (Corrosão por Plasma). Quando colocadas no eletrodo da fonte RF, o reator está na configuração RIE, também chamada de RSE (Corrosão por Sputter Reativo) ou até mesmo de RIBE (Corrosão por feixe de íon reativo).

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; isto aumenta seu tamanho efetivo

e a probabilidade de *sputtering* das paredes da câmara. Ambos os mecanismos de corrosão, físico e químico, ocorrem neste modo; uma corrosão altamente direcional é difícil de ser alcançada.

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. A tensão DC entre o plasma e os eletrodos está na faixa de 100 V a 700 V, muito maior que a tensão DC no modo PE, que varia entre 10 V e 100 V [13, 26].

O reator RIE se caracteriza por uma energia de íon, e é tipicamente usado para alcançar uma alta taxa de corrosão vertical.

O reator utilizado neste trabalho é um reator de placas paralelas, operando no modo RIE. Um esquema desse reator é mostrado na Figura 2.5. 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.

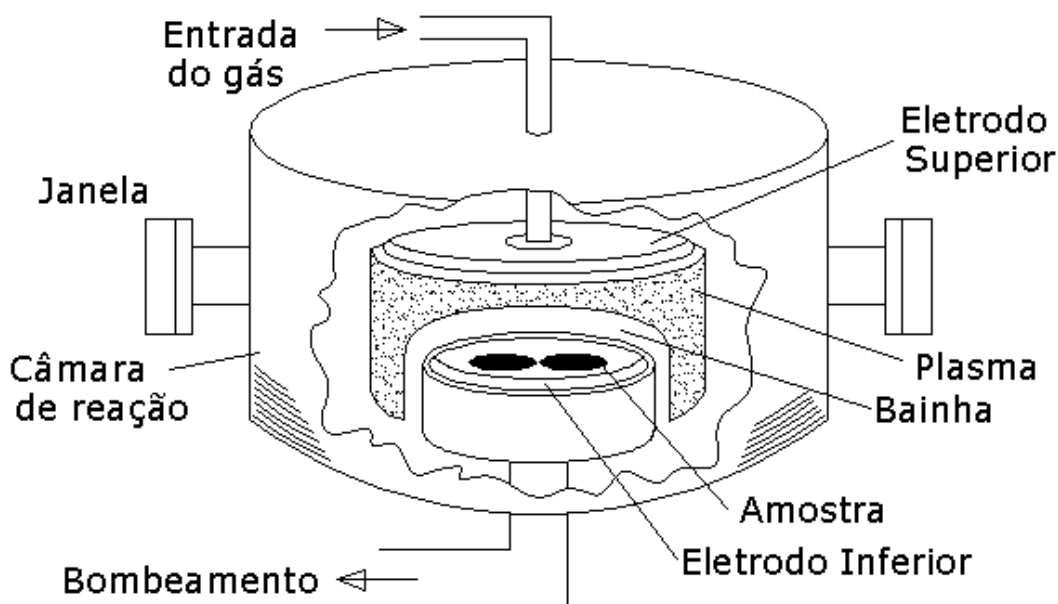


Figura 2.5 Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE.

A formação do plasma nesses reatores ocorre da seguinte maneira: aplica-se um sinal RF, geralmente de 13,56 MHz, à mistura gasosa entre os eletrodos. Nos ciclos iniciais, devido à sua maior mobilidade, os elétrons (mais leves), seguem a variação do campo elétrico em direção aos eletrodos e paredes da câmara, mais rapidamente que os íons (mais pesados). Com isso os eletrodos ficam carregados negativamente e o plasma positivamente. O campo elétrico DC induzido na região da bainha 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 [13, 19, 23].

Para se obter uma corrosão anisotrópica são utilizadas pressões típicas entre 10 e 100 mTorr, e densidade de potência entre 0,1 e 1 W/cm². A densidade do plasma é relativamente baixa, na faixa de $10^9 - 10^{11}$ cm⁻³, e a temperatura do elétron é da ordem de 3 eV. As energias dos íons, pela aceleração no potencial da bacia T_{DC} , são maiores que 200 eV. O grau de dissociação das moléculas em espécies reativas pode variar em uma ampla faixa: 0,1% à 100%, dependendo da composição do gás e das condições do plasma. Na corrosão isotrópica ou deposição de filmes utilizam-se pressões maiores, e, portanto, bombardeio iônico menor, e a frequência pode ser menor que a comumente usada de 13,56 MHz [27,28].

Devido ao *sputtering* dos eletrodos, das paredes da câmara e dos acessórios metálicos em contato com o plasma, pode ocorrer contaminação da superfície da amostra por impurezas metálicas incluindo Fe, Ni, Na, Cr, K, Al, e Zn [29].

Quando se necessita alta resolução na corrosão, como por exemplo, de estruturas com dimensões abaixo de 50nm, outros equipamentos são utilizados tal como o FIB (Feixe de Íons Focado) [30, 31]. Outra opção são os reatores HDP (Plasma de Alta Densidade) como o ICP, com os quais, devido à maior densidade do plasma, atingem maiores taxas de corrosão além de melhor seletividade; são os reatores mais utilizados atualmente na indústria de semicondutores.

2.5. ICP - *Inductively Coupled Plasma*

Reatores HDP diferem do reator de placas paralelas acoplado capacitivamente pelo tipo de fonte que é usado para gerar o plasma. As fontes podem ser de ressonância ciclotrônica do elétron, ECR (Ressonância Ciclotrônica do Elétron), e por acoplamento indutivo ICP [14, 20, 32], utilizado em várias aplicações neste trabalho.

No ICP, duas fontes de RF são utilizadas; uma delas produz o plasma de alta densidade enquanto a segunda controla tensão V_{DC} de polarização, ou *bias*, induzida entre o plasma e o eletrodo que suporta a amostra. Isto possibilita alterar a energia com que os íons atingem a amostra.

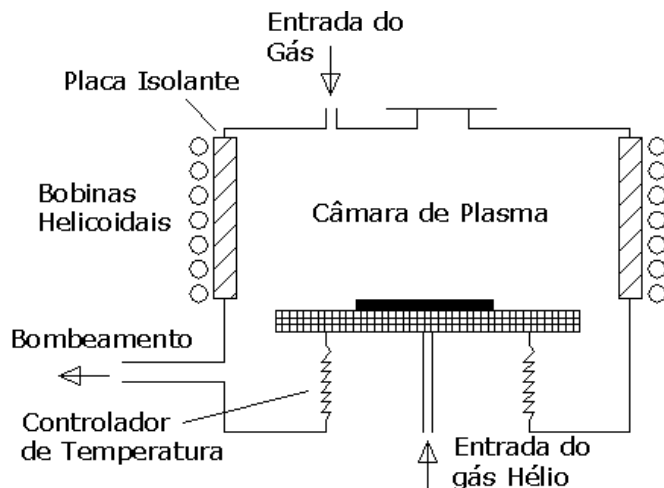


Figura 2.6. Esquema de um reator ICP com espiras no formato helicoidal.

O reator ICP é um dos equipamentos de corrosão por plasma mais utilizado atualmente, devido principalmente à sua simplicidade. Uma fonte RF, usualmente de 13,56 MHz, é aplicada a uma bobina que pode ter uma configuração helicoidal ou planar; é a responsável pelo aumento da densidade do plasma. Na configuração helicoidal, apresentada na Figura 2.6, a bobina envolve lateralmente a câmara. O eletrodo onde se localiza a amostra está acoplado a outra fonte RF de 13,56MHz, que serve para controlar, independentemente, a energia dos íons que atingem a amostra.

Na configuração planar apresentada na Figura 2.7, utilizada neste trabalho, a bobina se localiza acima da câmara de plasma, separada por uma placa de material isolante, normalmente quartzo. As correntes de RF na bobina induzem correntes na camada superior do plasma através de uma fina camada de interação.

Em outra configuração utilizam-se, em conjunto com a bobina, ímãs permanentes em torno da circunferência exterior do plasma, que ajudam melhorar a sua uniformidade e o seu confinamento, aumentando a sua densidade. Devido à elevada densidade, o fluxo de íons e das espécies reativas é também mais elevado. Isto faz com que sejam obtidas altas taxas de corrosão, sendo até cinco vezes maiores que as produzidas em um reator ECR. A energia dos íons depende da tensão de polarização DC e pode variar de 30 a 400 eV [33, 34, 35].

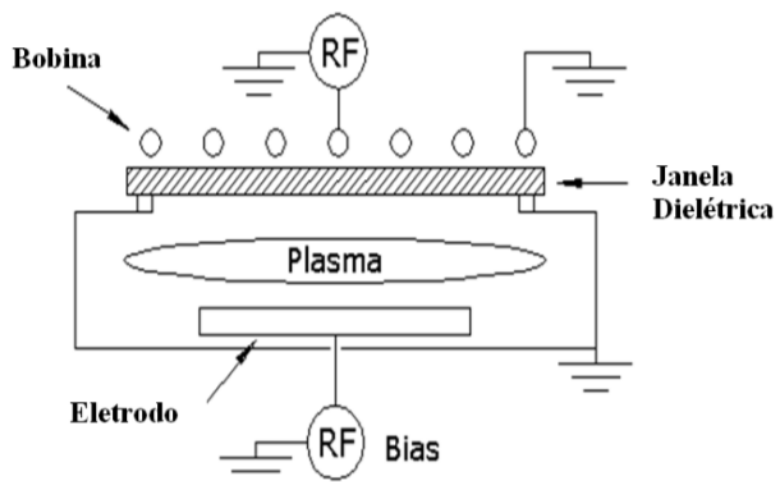


Figura 2.7. Representação de um reator ICP com espiras no formato planar. Coil – Bobina, Dielectric Window – Janela de Quartzo, Electrode – Eletrodo Inferior, Bias – Potência RF.

Normalmente a amostra é mantida em uma temperatura abaixo de 80 °C por um sistema de refrigeração, onde se injeta gás hélio, situado na face posterior da amostra. Pressões de base típicas de processo estão na faixa de 10^{-7} Torr. Devido às potências elevadas e um acoplamento mais eficiente, a densidade do plasma pode chegar a 10^{12} elétrons/cm³. Com o ICP é possível conseguir perfis anisotrópicos com boa seletividade [36,37].

2.6. Comparação entre RIE e ICP

Nos sistemas HDP uma densidade de plasma muito alta é produzida, comparada com a densidade obtida pelos sistemas convencionais RIE. No RIE, um aumento na potência aumenta a densidade de plasma que, por conseqüência, aumenta a taxa de corrosão, aumenta também a tensão de bainha V_{DC} e, portanto, a energia dos íons, o que pode causar danos à superfície da amostra. Para aumentar a densidade de plasma pode-se aumentar a pressão, mantendo a energia dos íons baixa, mas isto conduz a perfis de corrosão 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 alta taxa de corrosão e boa anisotropia, com poucos danos à superfície [23].

Para baixa taxa de corrosão e baixa razão de aspecto o equipamento RIE pode ser usado. Entretanto, para uma corrosão profunda, anisotrópica, com alta razão de aspecto e alta taxa de corrosão, equipamentos de pressão baixa e de alta densidade são mais aceitáveis [38].

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.

É importante ressaltar a existência de equipamentos de alta densidade de plasma que trabalham no modo ICPRIE (Corrosão por Íon Reativo com Plasma Acoplado por bobina Indutiva), que também podem gerar plasma de alta densidade. Nesta configuração têm-se duas fontes RF de 13,56MHz, sendo uma conectada à espira, para produção de plasma de alta densidade, e a outra acoplada capacitivamente ao eletrodo inferior, que suporta a amostra, para promover um controle independente sobre o bombardeio iônico [39]. A Tabela 2.2 mostra as características de cada tipo de reator, de placas paralelas e HDP.

Tabela 2.2. Faixa de parâmetros para reatores de placas paralelas e HDP [27].

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 (T)	0	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 Fraciona	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹

2.7. Tecnologia MEMS

Na tecnologia MEMS, onde corrosões profundas com alta razão de aspecto são desejáveis, defeitos topográficos como *undercut*, *bowing*, que corresponde à curvatura do material da máscara, *microtrenching*, que é a formação de pequenos buracos ou sítios vazios, e rugosidade, podem ocorrer durante a corrosão [40]. A química na fase gasosa, a pressão, o transporte de reagentes até a superfície e o transporte de produtos na superfície tem sido identificados como os parâmetros chave para o controle da uniformidade. Na fabricação de dispositivos MEMS, a combinação das técnicas de fotolitografia e RIE é bastante utilizada. No entanto, o reator ICP vem ganhando espaço e é atualmente um dos mais utilizados nesta área, devido à sua simplicidade e possibilidade de controlar a energia com que os íons atingem a amostra [41].

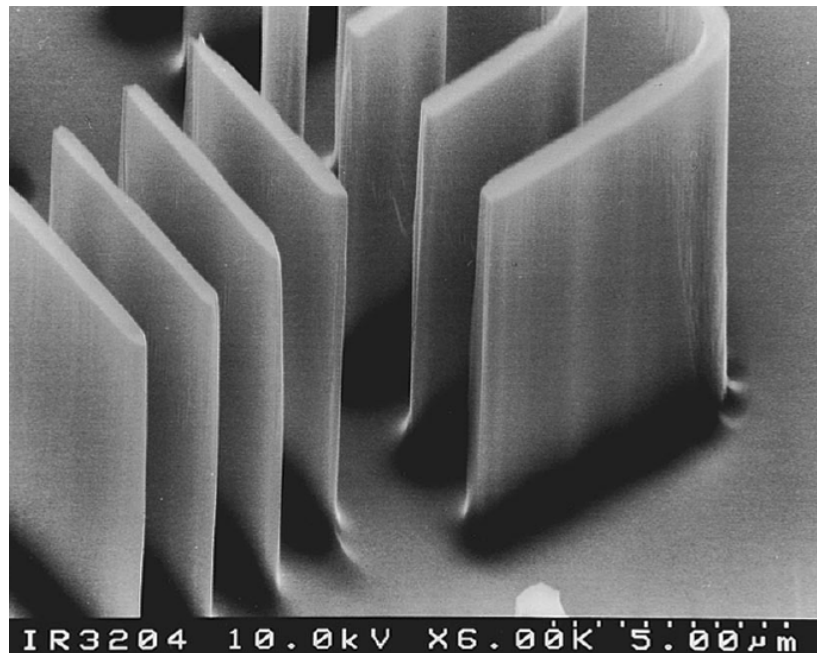


Figura 2.8. Estruturas com alta razão de aspecto (15) corroída no Si com plasma de Cl_2/HBr em $20^\circ C$ usando $TEOS-SiO_2$ de $300nm$ como máscara, $7,2\mu m$ de profundidade de corrosão, $280nm/min$ de taxa de corrosão e $25:1$ de seletividade [21].

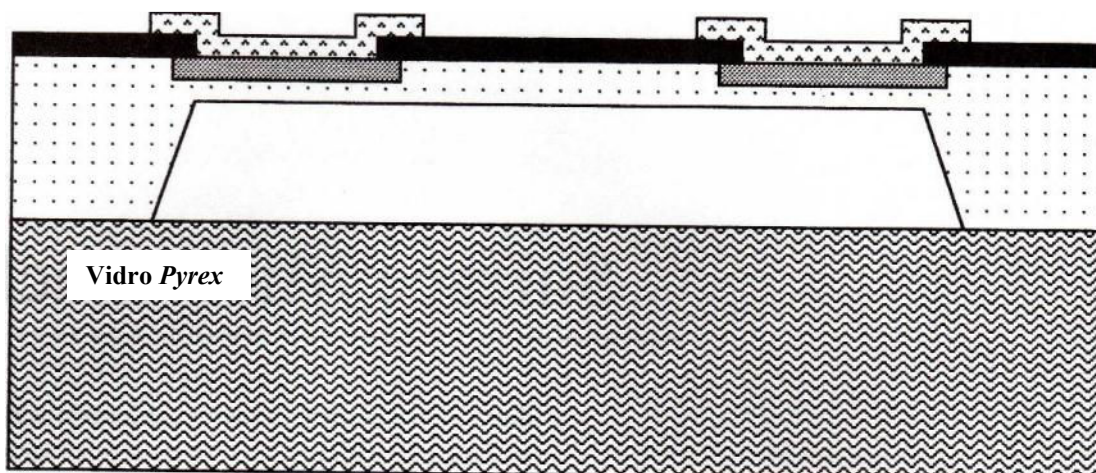
O processo DRIE (Corrosão Profunda por Íon Reativo) de Si, originalmente desenvolvido pela Bosch e a seguir em trabalho de colaboração com a *Surface Technology Systems Plc.* (UK) e *Alcatel Vacuum Technology* utilizando ICP, proporcionou uma nova geração de Si-MEMS, livre das restrições impostas pela tecnologia de corrosão úmida clássica [42]. Os primeiros produtos

produzidos pela Bosch por este processo, em meado de 1997, foram acelerômetros para *airbag's*, com estruturas de camada epitaxial de Si-poli de 10 μ m de espessura [43]. O primeiro giroscópio, feito com uma combinação das tecnologias de *bulk* e *surface micromachining*, com 100 μ m de profundidade da trincheira, foi lançado em meado de 1998 e aplicado em um programa de estabilidade eletrônica para evitar derrapagens e melhorar a segurança dos automóveis.

Outros sensores como medidores de pressão, fluxo de gás, fluídica e sensores térmicos, também aplicam a tecnologia MEMS (DRIE) [44].

Bulk micromachining são estruturas tridimensionais que são formadas através da corrosão do corpo do material cristalino ou não-cristalino. Já na tecnologia *surface micromachining* os dispositivos são construídos camada por camada sobre a superfície do substrato. A corrosão seca define a estrutura da superfície no plano x,y e a corrosão úmida promove a corrosão por baixo do material liberando a estrutura. Em *surface micromachining* as estruturas no plano x,y não estão restritas pela cristalografia do substrato. A Figura 2.9 apresenta um sensor de pressão construído pelos dois métodos, *bulk-* e *surface-* *micromachining* em um cristal de Si [24,25,28].

Sensor de Pressão - Micromáquina de Corpo



Sensor de Pressão Absoluta - Micromáquina de Superfície

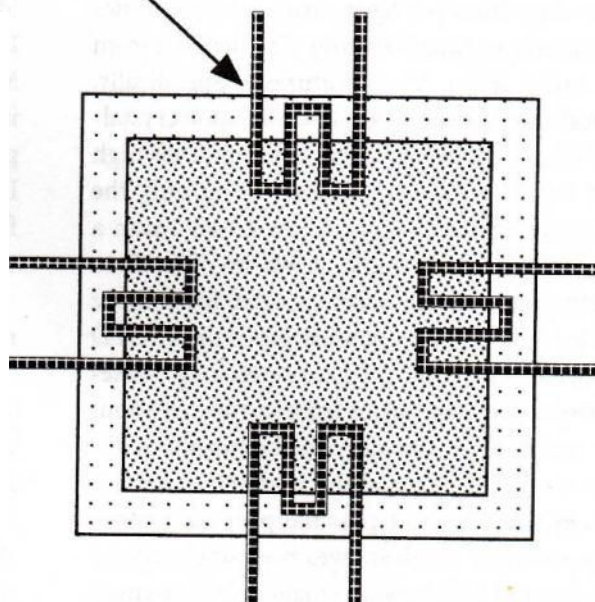
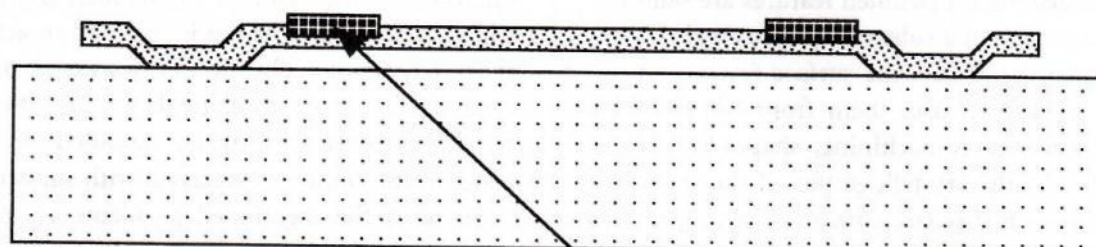


Figura 2.9. Comparação de sensores de pressão absoluta Bulk- e Surface- Micromachining equipado com elementos piezorresistivos. (Acima) Bulk Micromachining em cristal de Si. (Abaixo) Surface Micromachining com Si-poli [17].

CAPÍTULO 3.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho foram desenvolvidos processos de corrosão por plasma, em diversas aplicações, utilizando duas das principais técnicas utilizadas na indústria de semicondutores: RIE - *Reactive Ion Etching* e ICP - *Inductively Coupled Plasma*.

Os processos desenvolvidos foram:

- 1) Técnicas de afinamento para fabricação de porta de transistores MOS;
- 2) Corrosão de GaAs e AlGaAs utilizando plasma da mistura SiCl₄/Ar para aplicações em HEMT - *High Electron Mobility Transistors*;
- 3) Corrosão tipo *bulk-micromachining* para fabricação de sensores de pressão;
- 4) Corrosão profunda de Si para aplicação na separação de pastilhas de dispositivos supressores de surto;
- 5) Estudo do comportamento dos materiais Ni-P, Ni-B e SiO₂ (óxido térmico) como máscara no processo de corrosão tipo Bosch.

Neste capítulo serão apresentados os detalhes de cada processo, com um fluxograma correspondente indicando a sequência das etapas.

Os sistemas utilizados nos processos de corrosão foram:

- Um reator de placas paralelas assimétricas, com eletrodo superior conectado às paredes do reator no potencial de terra (GND), eletrodo inferior de 12 cm de diâmetro acoplado capacitivamente a uma fonte de RF de 13,56MHz, em modo RIE. O espaçamento entre os eletrodos foi de 6 cm.
- Um reator ICP com duas fontes RF de 13,56MHz, como mostrado esquematicamente na Figura 2.7.

Os dados detalhados dos dois reatores, RIE e ICP, utilizados neste trabalho podem ser encontrados em [14] e [16], respectivamente.

A etapa de exposição do fotorresiste na fotolitografia necessária nos processos 1, 2, 3 e 5 foi realizada em um equipamento Karl Suss, modelo MBJ3. A máscara de vidro com níquel-cromo utilizada para caracterização dos processos 1, 2 e 5, é mostrada na Figura 3.1. É constituída de linhas com espaçamentos variando de $2,5\mu\text{m}$ a $125\mu\text{m}$.

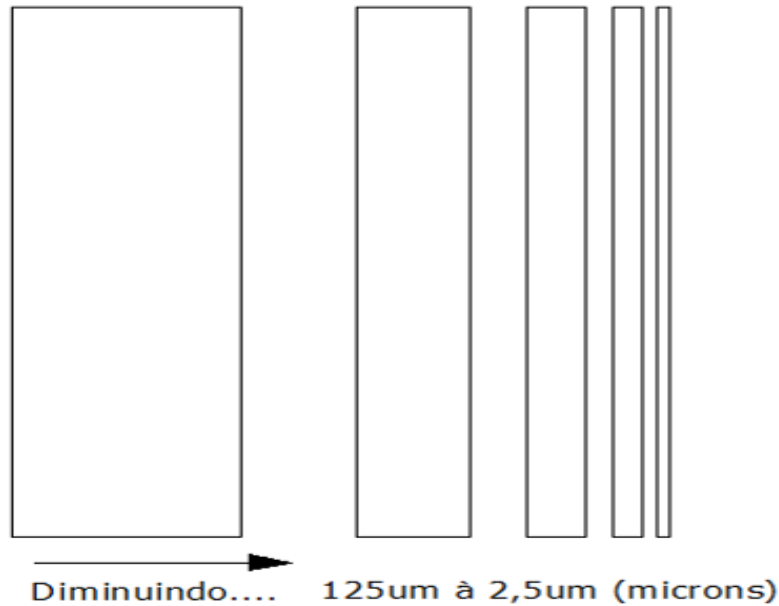


Figura 3.1. Máscara utilizada na maioria dos processos.

Na etapa de caracterização dos processos foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura (SEM - *Scanning Electronic Microscope*) JEOL JSM-5410, um microscópio óptico convencional com câmara e um perfilômetro Dektak ST Profiler.

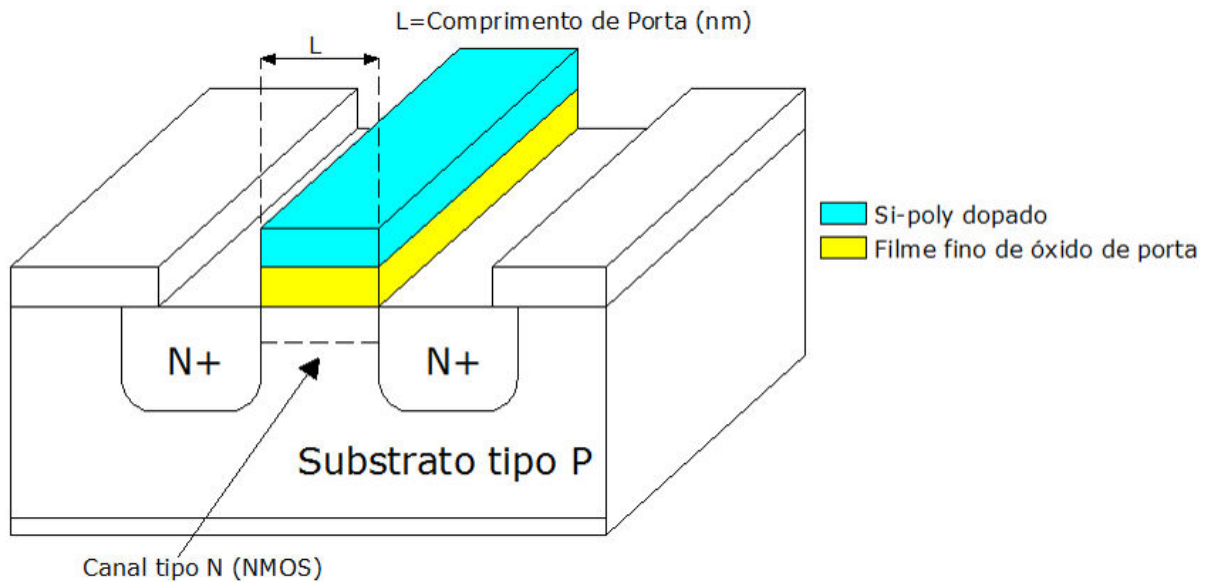
3.1. Técnicas de afinamento para fabricação de porta de transistores MOS – Reator RIE

3.1.1 Descrição

O comprimento de porta L de um transistor MOS, mostrado na Figura 3.2, é um parâmetro fundamental na sua característica. A busca pela diminuição deste comprimento é constante, uma vez que está relacionado diretamente com a velocidade de chaveamento deste componente e, por conseguinte, com sua frequência de operação.

Este processo teve como objetivo propor uma técnica para fabricação de transistores com comprimento de porta submicrométrico, utilizando processos de litografia e corrosão convencionais, através da tecnologia de afinamento de estruturas de silício policristalino dopado, utilizado como material condutor de porta. Além disto, esta técnica pode ser utilizada na fabricação de dispositivos MEMS, como sensores baseados em estruturas suspensas.

A técnica de afinamento consiste na corrosão lateral de um material, no caso *Si-poli*, por baixo da máscara, normalmente de fotorresiste. Portanto, quando não se dispõe de processos litográficos com alta resolução, esta técnica permite, pela corrosão lateral controlada, a fabricação de estruturas menores, $< 1\mu\text{m}$. O processo de corrosão é feito utilizando misturas gasosas em um plasma frio.



Transistor fabricado utilizando porta auto-alinhada com fonte e dreno.

Figura 3.2. Esquema de um transistor NMOS.

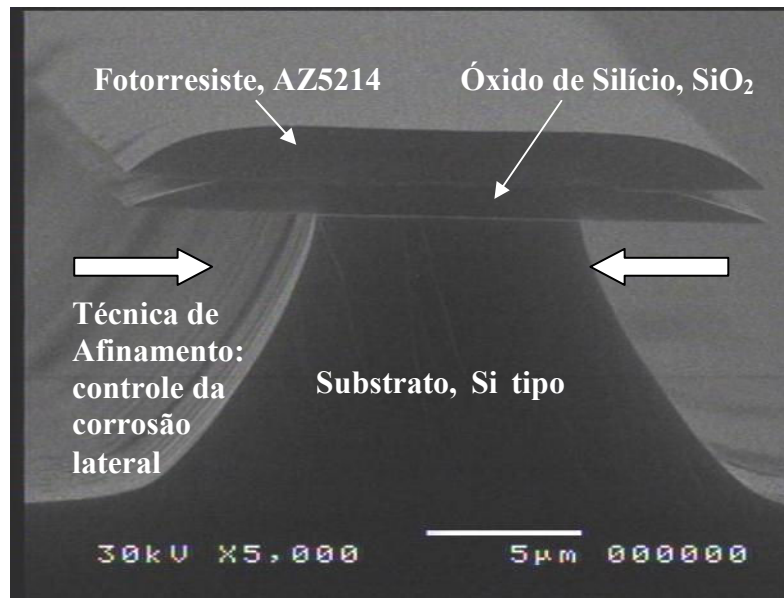


Figura 3.3. Perfil de corrosão como exemplo da corrosão lateral (Condições de processo: $7SF_6/3Ar$, $120mTorr$, $30W$, $S\sim 200$).

A Figura 3.3 mostra um processo de afinamento pela corrosão por baixo da máscara. Pode-se observar a alta seletividade (>200) da corrosão do substrato de Si em relação aos materiais da máscara (fotorresiste e óxido).

Para que seja alcançado um perfil adequado do material a ser corroído, ambos os materiais, o material da máscara (fotorresiste) e o material que servirá de barreira para a corrosão (óxido de silício no caso), possuem papéis fundamentais no afinamento. O material da máscara deve suportar tempos longos de processo para que a corrosão avance nos sentidos laterais. O material da barreira delimita a espessura do material de porta; isto mostra a importância de se obter uma alta seletividade tanto para o material de máscara quanto para o material de barreira.

3.1.2 Etapas do Processo

A Figura 3.4 mostra a seqüência das etapas do processo de afinamento realizadas.

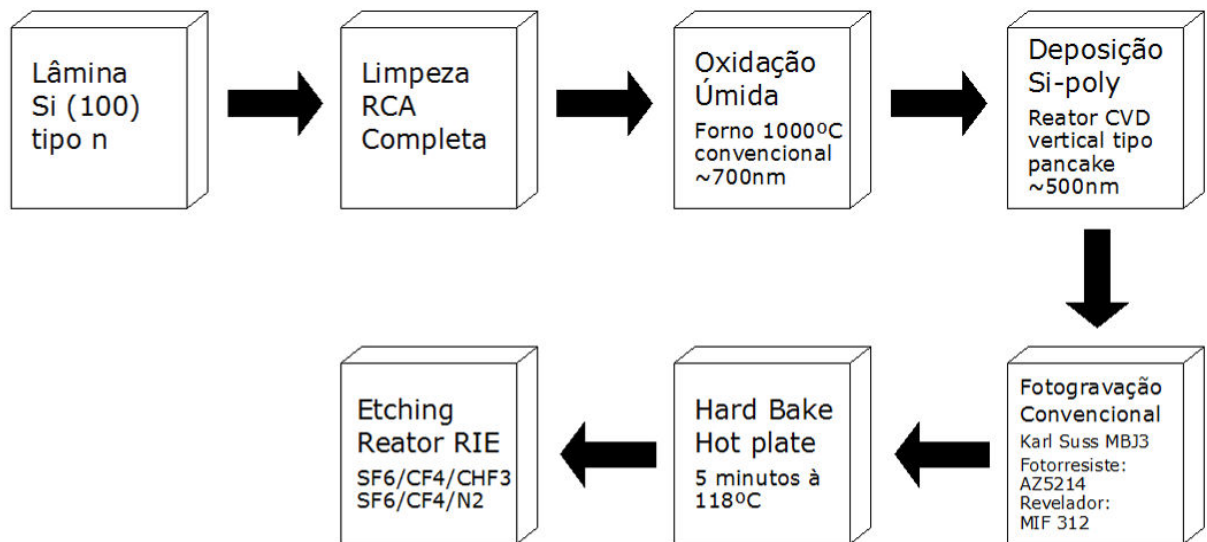


Figura 3.4. Fluxograma resumido do processamento das amostras.

Inicialmente as lâminas foram limpas seguindo o processo RCA completo [45].

Os filmes de *Si-poli* foram depositados em um reator CVD tipo *pancake* vertical, em baixa pressão, sobre filmes de óxido de Si de $0,9\mu\text{m}$ de espessura. Os filmes de óxido foram crescidos termicamente em um forno convencional, na temperatura de 1000°C , sobre lâminas de cristal de Si tipo-n. A seqüência das etapas realizadas para o crescimento do óxido é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. 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	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	180/240
5	N_2	10
6	N_2	>3

Os parâmetros do processo de deposição e as características físicas do filme de *Si-poli* obtido são mostrados na Tabela 3.2. [46].

Tabela 3.2. Parâmetros de Processo e Características do filme de Si-poli.

Mistura	SiH ₄ /H ₂
Fluxo	40/4800 sccm
Pressão	5 Torr
Temperatura	800°C
Tempo	5 – 60 min
Espessura	0.3 – 5µm
Taxa de Deposição	60 – 80nm/min
Índice de Refração	3.9 – 4.15
Tamanho do grão por XRD	~21 nm

Informações como, índice de refração e tamanho do grão, podem ser encontradas em maiores detalhes de suas obtenções em [47].

No processo fotolitográfico foram utilizados o fotorresiste AZ 5214 e o revelador MIF312, e a máscara de linhas. Os parâmetros do processo fotolitográfico são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Parâmetros do processo de fotogração.

Temperatura Ambiente da sala	≈ 23°C
Umidade do ar	≈ 50%
Rotação do <i>Spinner</i>	5500 rpm , 30 s
Pré-cura (<i>soft-bake</i>)	118°C, 2 min (<i>hot plate</i>)
Tempo de Exposição U.V.	15 s
Tempo de Revelação	30 s
Pós-cura (<i>hard-bake</i>)	118°C, 5 min (<i>hot plate</i>)

As amostras foram corroídas no sistema de corrosão RIE. O tamanho das amostras foi de aproximadamente 0,5 x 0,5 cm. As misturas gasosas usadas na corrosão foram SF₆/CF₄/CHF₃ e SF₆/CF₄/N₂. A pressão foi variada de 50 mTorr a 150 mTorr, a potência de 30 W a 85 W e V_{DC} de 6 a 300V.

O equipamento utilizado na caracterização do processo foi o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5410, e os resultados são apresentados no tópico 4.1 deste trabalho.

3.2. Corrosão de GaAs e AlGaAs para HEMT (*High Electron Mobility Transistors*) – Reator RIE

3.2.1. Descrição

O material semiconductor GaAs é usado em várias aplicações na eletrônica e na optoeletrônica. Sendo um semiconductor com banda proibida direta, é empregado comumente quando alta frequência de trabalho (GHz) ou alta velocidade de chaveamento são necessárias. Em particular, esses materiais são usados em transistores bipolares de heterojunção (HBT – *Heterojunction Bipolar Transistors*) e transistores de alta mobilidade de elétrons (HEMT – *High Electron Mobility Transistors*).

A banda proibida representa a mínima diferença de energia em eV entre o pico da banda de valência e o vale da banda de condução. Na maioria dos semicondutores o pico e o vale não coincidem para um mesmo valor de *momentum* do elétron, como mostrado na Figura 3.5.(b); os quais são semicondutores de banda proibida indireta. Em semicondutores de banda proibida direta, o pico da banda de valência e o vale da banda de condução ocorrem para um mesmo *momentum*, como mostra a Figura 3.5.(a) [48, 49].

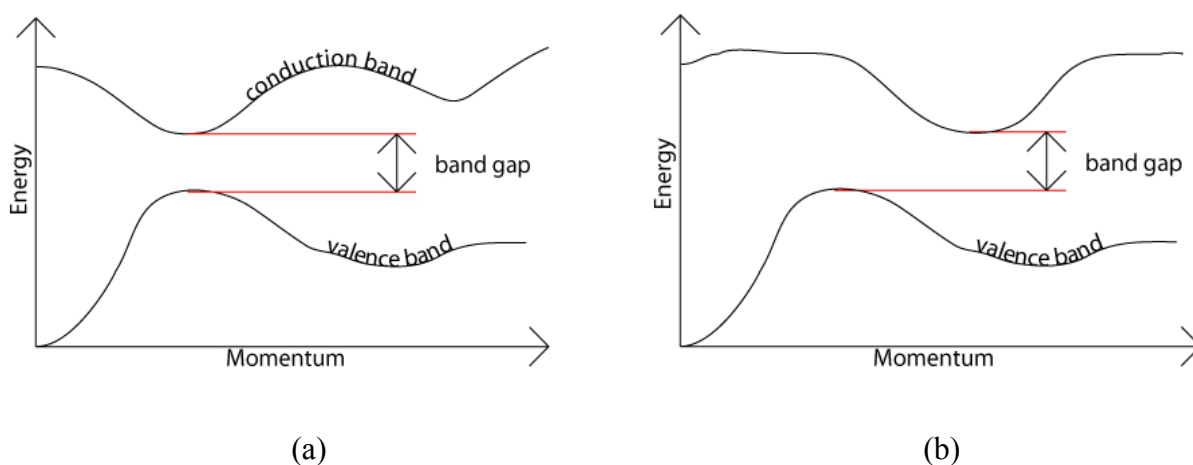


Figura 3.5. Banda proibida direta (a) e indireta (b) em semicondutores [48].

Em semicondutores com banda proibida indireta, um elétron na banda de condução não pode cair diretamente na de valência. Ele necessita de uma mudança de energia e de *momentum*. Um fóton, por sua vez, não pode excitar um elétron diretamente do topo da banda de valência para o vale da banda de condução. A transição ocorre indiretamente através de um defeito ou pela ação de fônons para suprir a mudança do *momentum*.

Nos semicondutores de banda proibida direta, um fóton pode excitar um elétron diretamente do topo da banda de valência para o vale da banda de condução. Estes semicondutores são amplamente utilizados na fabricação de dispositivos ópticos.

Ao contrário de transistores de homojunção, os transistores de heterojunção como os HEMT's possuem interfaces entre vários materiais.

Neste trabalho foi caracterizado o processo de corrosão por plasma dos materiais GaAs e AlGaAs, utilizados em estruturas HEMT, em um reator RIE.

3.2.2. Etapas do Processo

Na Figura 3.6 apresentam-se as etapas do processo desenvolvido. As amostras de GaAs e AlGaAs foram preparadas na USP-Universidade de São Paulo, associadas a um trabalho de doutorado. O processo desenvolvido visou encontrar o melhor compromisso entre os parâmetros de corrosão para fabricação de dispositivos HEMT.

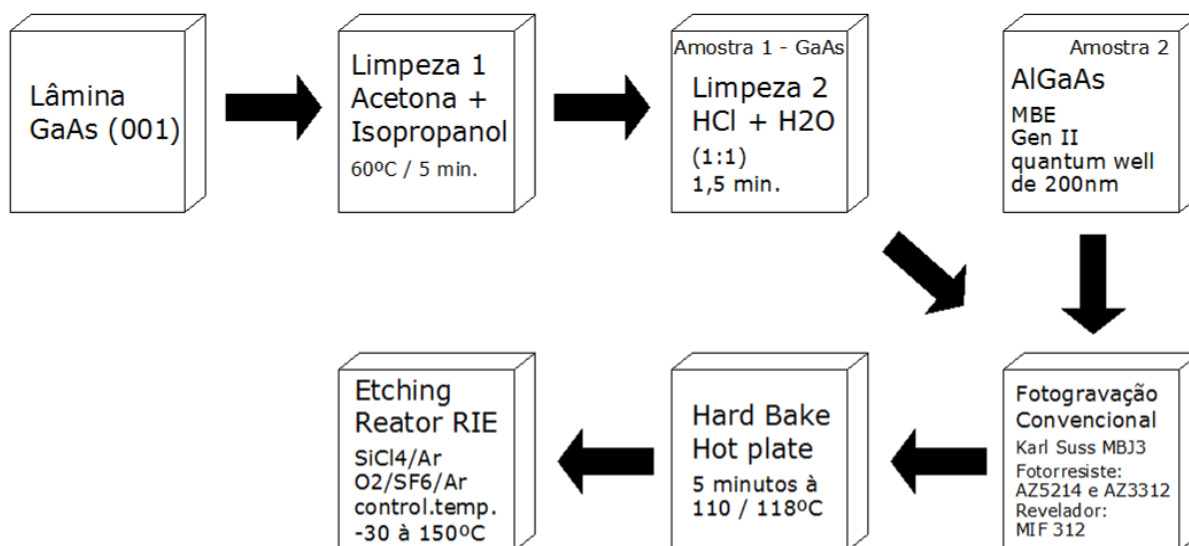


Figura 3.6. Fluxograma resumido do processamento das amostras.

As amostras de GaAs(001) foram limpas em acetona e isopropanol a 60°C, durante 10 min, e em HCL + H₂O (1:1), durante 1,5 min.

Os filmes de AlGaAs com 200nm de espessura foram crescidos sobre substratos de GaAs(001) por MBE-*Molecular-Beam Epitaxy* em um sistema *Gen II*. Os aspectos de preparação das camadas dos filmes de AlGaAs, mais detalhados, podem ser vistos em [50].

No processo fotolitográfico foi utilizada a máscara de linhas e os fotorresistes AZ5214 e AZ3312, e o revelador MIF312. Os parâmetros de processamento do fotorresiste AZ5214 são apresentados na Tabela 3.3 e os do fotorresiste AZ3312 são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Parâmetros do processo de fotogravação usando AZ3312.

Temperatura Ambiente da sala	≈ 23°C
Umidade do ar	≈ 50%
Rotação do <i>Spinner</i>	3000 rpm , 30 s
Pré-cura (<i>soft-bake</i>)	90°C, 4 min (<i>hot plate</i>)
Tempo de Exposição U.V.	15 segundos / modo CI2
Tempo de Revelação	30 s
Pós-cura (<i>hard-bake</i>)	110°C, 5 min (<i>hot plate</i>)

O reator utilizado na corrosão foi o RIE e a temperatura do eletrodo pode variar de -30°C a 150°C; neste trabalho foi controlada entre 20 e 80°C. As misturas gasosas utilizadas foram SiCl₄/Ar para a corrosão, com 5/10 sccm de fluxo, 30 mTorr de pressão e 50 W de potência, e, O₂/SF₆/

Ar no processo de limpeza da câmara, com 30/25/25 sccm de fluxo, 80 mTorr de pressão e 80 W de potência.

Os equipamentos utilizados na caracterização do processo foram o microscópio eletrônico de varredura e o perfilômetro. Os resultados são apresentados no tópico 4.2 deste trabalho.

3.3. Corrosão de corpo (*Bulk Micromachining*) para aplicação em sensores de pressão – Reator ICP

3.3.1. Descrição

Sensores de pressão microeletrônicos são fabricados utilizando tecnologia MEMS, necessitando tanto de corrosões da superfície como do corpo do substrato (*surface* e *bulk-micromachining*) [51, 52 e 53]. O elemento sensor, em geral, pode ser do tipo piezoresistivo ou piezoMOS, fabricados utilizando os mais diversos materiais como nitreto de silício, óxido de silício e silício-policristalino. Normalmente, um dos requisitos principais do sensor é que seja compatível com os processos de fabricação CMOS. No processo planar CMOS, estruturas de filmes são dispostos em camadas de diferentes materiais. Para integrar um elemento sensor ao circuito, é necessária uma etapa de pós-processamento MEMS para promover o aspecto tridimensional de sua estrutura. Como estes sensores são comumente integrados com circuitos de condicionamento de sinais, a etapa de pós-processamento torna-se muito importante, pois é preciso proteger as estruturas que não podem ser afetadas por esta etapa e encontrar o melhor método de processamento específico para cada aplicação.

Neste trabalho será dada ênfase na etapa de pós-processamento, utilizando um reator ICP para a corrosão de corpo, realizada pelas costas da lâmina. Como resultado da corrosão tem-se uma membrana na superfície frontal da lâmina. A detecção da pressão ocorre pelo efeito *piezo-MOS*, o qual está relacionado com a variação da mobilidade dos portadores do transistor MOS com a deformação mecânica da membrana. Os transistores MOS são fabricados sobre a membrana submetida aos esforços mecânicos.

Normalmente essa membrana é feita corroendo-se a parte traseira da lâmina através do processo de corrosão úmida, utilizando solução de KOH. A corrosão úmida apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de proteção da parte superior da lâmina, o controle da temperatura do processo e a falta de precisão no controle da espessura da membrana. Além disso, a

máscara da corrosão deve ser bem maior que o tamanho da membrana devido à corrosão em ângulo do KOH. Isto pode inviabilizar a fabricação de uma membrana em condições geométricas restritas [54].

No processo de corrosão por ICP estes problemas são eliminados, pois a taxa de corrosão pode ser muito bem controlada, a proteção da parte superior da lâmina (onde está o circuito) é feita de maneira mais simples e a corrosão oferece um perfil mais vertical. Estudos anteriores mostraram que o material Ni-P atua com eficiência como máscara.

Os requerimentos principais deste processo são alta taxa de corrosão e perfil vertical.

3.3.2. Etapas do Processo

Na Figura 3.7 apresentam-se as etapas do processo de corrosão de corpo.

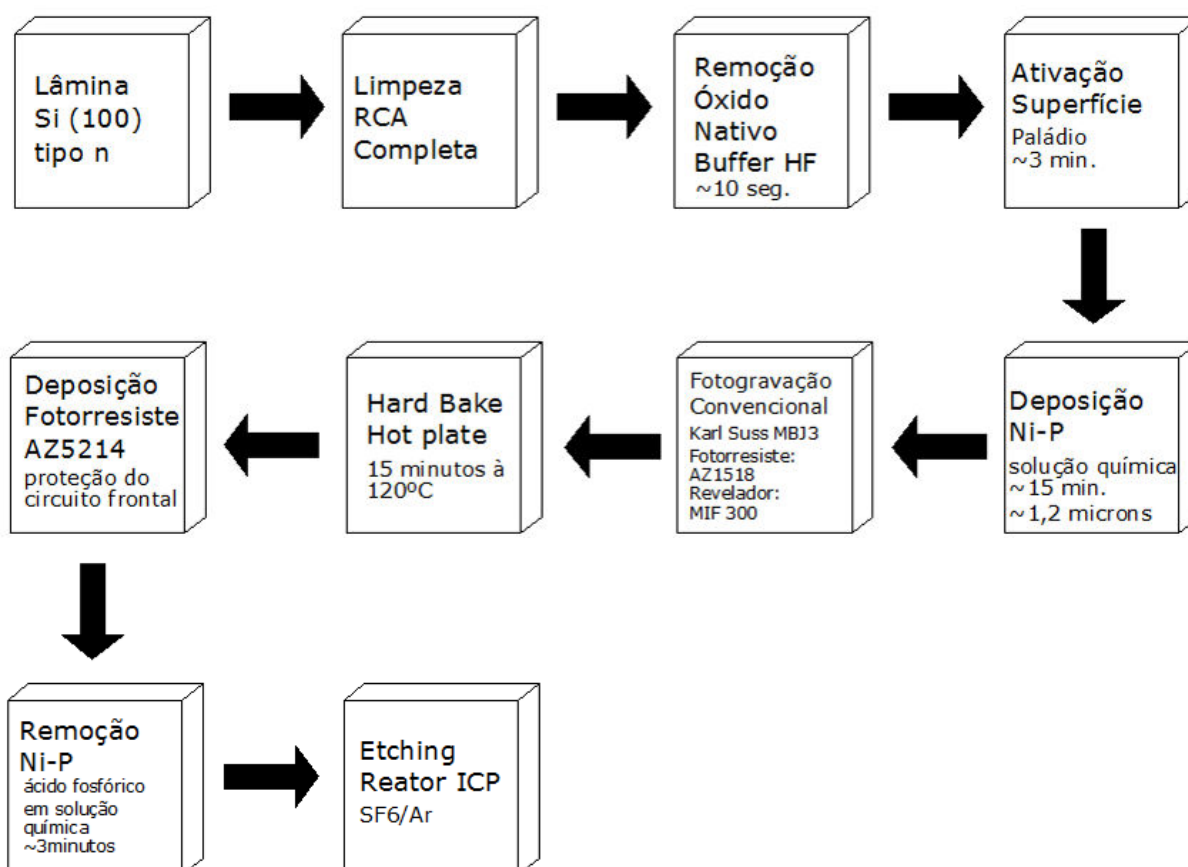


Figura 3.7. Sequência do processamento de corrosão de corpo.

A fim de encontrar um melhor compromisso entre os requisitos desta aplicação, uma sequência de testes foi realizada. Para isto, amostras processadas, com o dispositivo final fabricado na superfície, foram preparadas. Na Figura 3.8, os detalhes da amostra de teste são apresentados.

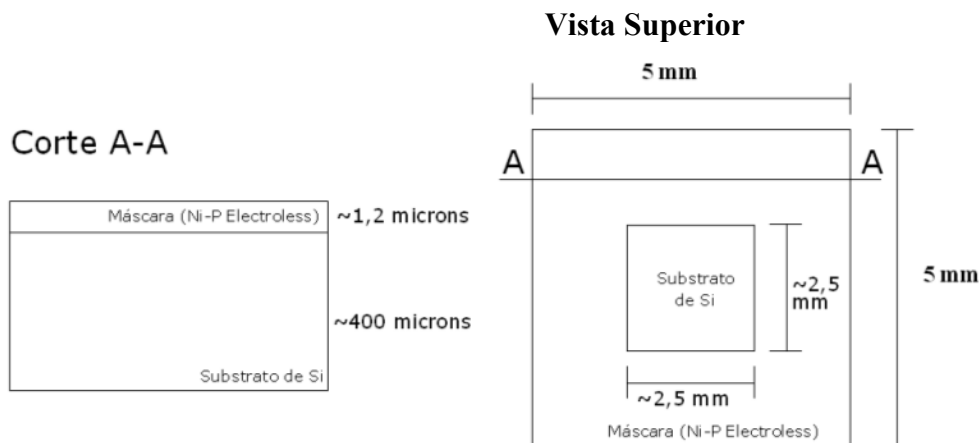


Figura 3.8. Aspecto das amostras de teste para viabilizar o processo de corrosão.

A Figura 3.8 representa as costas da lâmina, onde se deve corroer a janela de Si até sobrar uma membrana de 20 μm à 50 μm . O material utilizado como máscara é o Ni-P depositado por *electroless*.

O banho *electroless* é um processo autocatalítico onde um potencial elétrico é construído sobre o substrato na solução *electroless* que contém uma fonte de íons metálicos, um agente redutor, um agente complexante, entre outros componentes [57, 58, 59 e 60]. Os principais requerimentos para o uso de materiais de máscara na tecnologia MEMS são: alta taxa de deposição e alta resistência à corrosão, habilidade para suportar longos períodos de processamento em plasma, baixa redeposição de subprodutos de corrosão, e habilidade para ser removido facilmente após processamento da amostra. Máscaras de Ni-P depositado por *electroless* é uma interessante alternativa para máscaras convencionais como fotorresistes AZ5214 e SU-8 [61], e filmes de óxido de silício e nitreto de silício.

Neste trabalho, para várias aplicações, o ICP foi usado como reator para corrosão profunda de Si monocristalino e Ni-P como material de máscara, devido principalmente a sua resistência à corrosão. Metais como Ni, Ni-P, Cu e Au podem ser depositados quimicamente por dois processos: eletrolítico e *electroless*. O banho *electroless* tem algumas vantagens sobre um proces-

so eletrolítico, como, por exemplo, não necessita de fonte de corrente externa. A espessura do é filme e a cobertura são uniformes [55, 56].

Para esta aplicação, inicialmente, foi feita a proteção do dispositivo final fabricado na superfície (frente da amostra) por deposição de fotorresiste AZ1518 através de spinner com 7000 rpm / 30 seg e recozimento em *hot plate* à 120°C/15min.; em seguida, Ni-P foi depositado por método *electroless*, conforme Tabela 3.5, nas costas da lâmina. O processo de transferência de padrão do filme de Ni-P, foi feito conforme Tabela 3.6; a máscara utilizada possui o aspecto da Figura 3.8, onde o substrato de Si, a ser corroído, é apresentado em um janela de ~2,5 x 2,5mm.

Tabela 3.5. Preparação da Máscara.

Etapas	Soluções	Tempo
Remoção do Óxido Nativo	Buffer HF	~ 10 s
Ativação da Superfície	HF, NH ₄ F, HCl, PdCl ₂ , H ₂ O	~ 3 min
Deposição de Ni-P	NiCl ₂ , CH ₃ C ₂ OONa, NH ₄ Cl, Pb(NO ₃) ₂ , H ₂ O	15 min

Tabela 3.6. Fotogravação do Ni-P (AZ 1518).

Etapas	Parâmetros
<i>Spinner</i>	7000rpm / 30 s
<i>Bake (hot plate)</i>	100°C / 1 min
Exposição UV	CP mode / 21 s
<i>Hard bake (hot plate)</i>	120°C / 15 min

O fotorresiste e o revelador usados para o processo de fotogravação foram AZ1518 e MIF300, respectivamente. A escolha deste fotorresiste é devido a sua maior resistência a soluções químicas de corrosão em relação ao AZ5214, diferentemente, em ambientes de corrosão seca, este último é preferencialmente escolhido.

A seguir, as amostras foram conduzidas ao banho dos ácidos fosfórico e nítrico (H₃PO₄ – 450 ml + HNO₃ – 100 ml) durante ~3 minutos para corrosão do Ni-P. Na seqüência foi realizada a etapa de remoção do fotorresiste com isopropílico e acetona.

Com isto, ainda faltava uma etapa para proteção do dispositivo final na superfície da lâmina, a qual é apresentada na Tabela 3.7, a fim de, suportar longos processos de corrosão por ICP da janela do substrato de Si nas costas da lâmina.

Tabela 3.7. Proteção da Frente da amostra (AZ 5214).

Etapas	Parâmetros
<i>Spinner</i>	4500rpm / 30 s
<i>Hard bake (hot plate)</i>	100°C / 3 min

Na seqüência uma fita dupla face foi colocada sobre este fotorresiste frontal, com as finalidades de ajudar na proteção e na fixação da amostra na câmara de processo do ICP.

O reator utilizado para esta aplicação foi o ICP e a mistura gasosa foi SF₆/Ar, com o fluxo de SF₆ variando entre 13 e 23 sccm e o de Ar fixado em 120 sccm, a temperatura do eletrodo inferior (onde as amostras foram localizadas) foi variada de 20 à 80°C utilizando *chiller* para controle, a potência de polarização do eletrodo inferior foi variada de 0 a 100 W, e a pressão e a potência do processo se mantiveram estável com 42 mTorr e 525 W, respectivamente. Foram realizados vários testes, a fim de, encontrar um melhor compromisso entre taxa de corrosão e *undercutting* (corrosão por baixo do material de máscara).

Os resultados foram apresentados utilizando o microscópio eletrônico de varredura (SEM - *Scanning Electronic Microscope*) JEOL JSM-5410, e se encontra no tópico 4.3 deste trabalho.

3.4. Corrosão profunda de Si para separação de pastilhas – Reator ICP

3.4.1. Descrição

Várias técnicas e equipamentos são utilizados para a separação de pastilhas (*die's*). Os mais comuns são corte com disco (*saw dicing*) [62], com laser (*laser dicing*) [63, 64] e por corte e clivagem (*scribe and break*) [65]. Estes equipamentos normalmente são automáticos. No entanto, há casos em que se necessita executar uma etapa de afinamento da lâmina (*wafer thinning*) [66] no local do corte. A busca é constante por métodos que reduzam a largura dos cortes (*street*) e que sejam compatíveis com os mais variados materiais e substratos, no sentido de não causar danos ao circuito integrado. A Figura 3.9 apresenta um esquema do processo de separação de pastilhas, seja ele feito por equipamentos a laser, a disco ou por corte e clivagem usando pontas de diamante.

A proposta deste processo é utilizar um novo método, compatível com processos CMOS, capaz de separar as pastilhas ou facilitar sua separação. Particularmente quando não se utilizam lâminas que permitem a clivagem, ou seja, não orientadas em planos cristalográficos preferenciais como orientação (100).

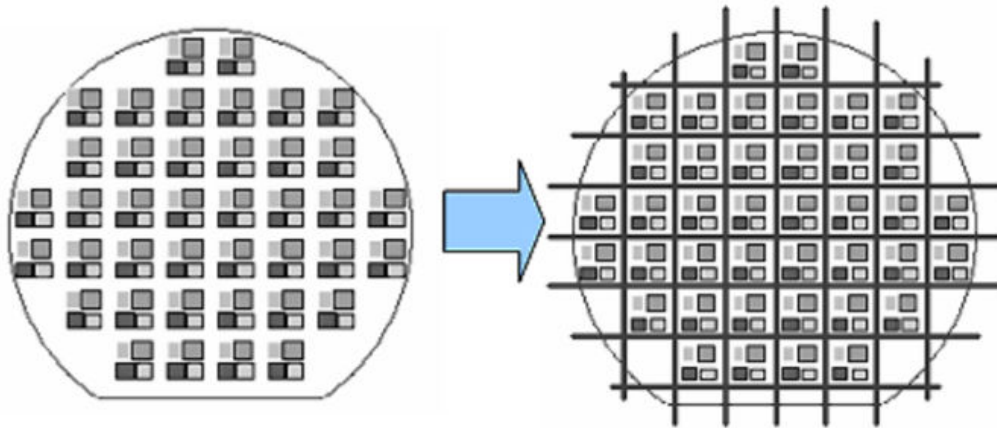


Figura 3.9. Representação do processo de separação de pastilhas em uma lâmina [62].

Os equipamentos utilizados no processo foram: riscadora manual e reator ICP. Como substrato foram utilizadas lâminas de Si tipo-p, orientação (111) de 300 μ m de espessura. Este processo serve como uma alternativa para a separação de pastilhas, de qualquer orientação, quando a produtividade não é um fator limitante.

O processo foi desenvolvido em parceria com a indústria de processamento de semicondutores de potência, Aegis Semicondutores LTDA. Foi realizado com lâminas já processadas pela indústria, que continham uma matriz de tiristores (dispositivos de potência).

3.4.2. Etapas do Processo

Na Figura 3.10 apresentam-se as etapas do processo de corrosão aplicado à separação de pastilhas de uma lâmina.

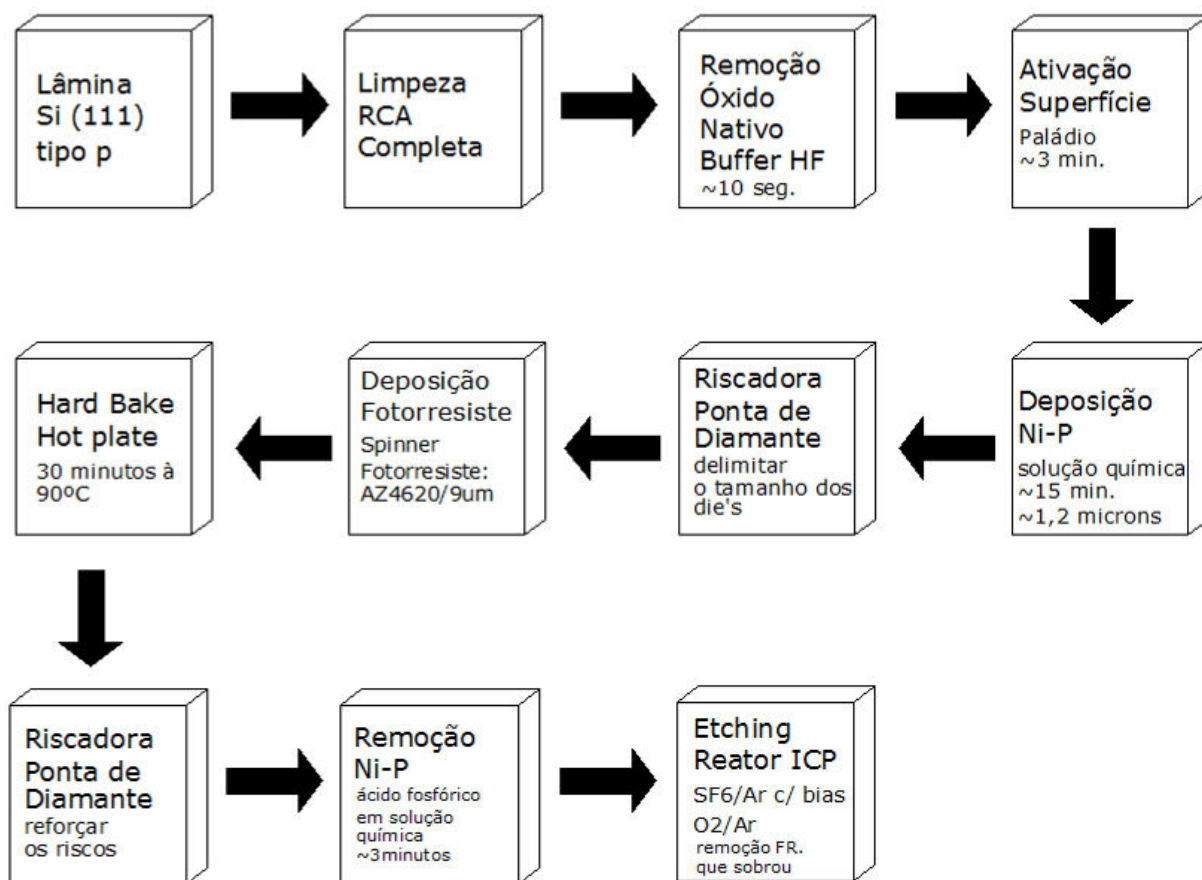


Figura 3.10. Fluxograma resumido do processamento das amostras.

Inicialmente as lâminas passaram por um processo de limpeza RCA completo com remoção do óxido nativo em *buffer* de HF por 10 segundo. A seguir, ativação da superfície e por fim deposição de Ni-P, como mostrado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Preparação da Amostra.

Soluções	Parâmetros
Limpeza - Dip HF	t = 10 s
Ativação - HF, NH ₄ F, HCl, PdCl ₂ e H ₂ O	t = 3 min
Deposição – Ni-P	T=60 °C, Ph=5,3, t = 15 min

Após esta etapa, as amostras são riscadas com ponta de diamante em um equipamento manual, a riscadora, a fim de marcar o local de separação das pastilhas. Em seguida, é realizada a deposição de fotorresiste AZ4620 por *spinner*, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 3.9.

Este fotorresiste caracteriza-se pela sua densidade, apresentando uma espessura de aproximadamente $10\mu\text{m}$, dependendo da velocidade e do tempo da centrifugação.

Tabela 3.9. Deposição de Fotorresiste AZ 4620.

Etapas	Parâmetros
<i>Spinner</i>	4000 rpm / 30 s
<i>Hard bake (hot plate)</i>	90°C / 30 min
Espessura Esperada	$\sim 9\ \mu\text{m}$

Na seqüência, novos riscos são feitos, sobre aqueles riscos realizados na etapa anterior. Estes riscos devem ser feitos em duas etapas, sendo um após deposição de Ni-P e outro após deposição de fotorresiste; caso contrário, se depositarmos o fotorresiste imediatamente após a deposição do Ni-P, torna-se impossível verificar o local exato onde se devem fazer os riscos para formação dos canais de separação. Este local foi visualizado devido à diferença de dopagem das regiões do dispositivo final, provenientes das etapas realizadas antes, isto é, nas etapas de fabricação do dispositivo.

A seguir, as amostras foram conduzidas ao banho dos ácidos fosfórico e nítrico ($\text{H}_3\text{PO}_4 - 450\ \text{ml} + \text{HNO}_3 - 100\ \text{ml}$) durante ~ 3 minutos para corrosão do Ni-P, que sobrou dentro dos canais após realização do risco, sejam eles por pedaços que foram arrastados e caíram no canal ou pela profundidade do canal que não tivesse alcançado o substrato Si. As Figuras 3.11 e 3.12 mostram as amostras antes da corrosão por plasma, após a formação dos canais para demarcação das pastilhas e após a corrosão úmida para a remoção do filme de Ni-P dos canais.

Na seqüência as amostras são conduzidas ao reator ICP para remoção do fotorresiste por plasma de O_2/Ar com fluxos de 50/111 sccm, pressão de 44 mTorr, e potência de 500 W, e posteriormente, corrosão do substrato de Si por plasma SF_6/Ar com fluxos de 20/111 sccm, pressão de 38mTorr e potência de 500 W.

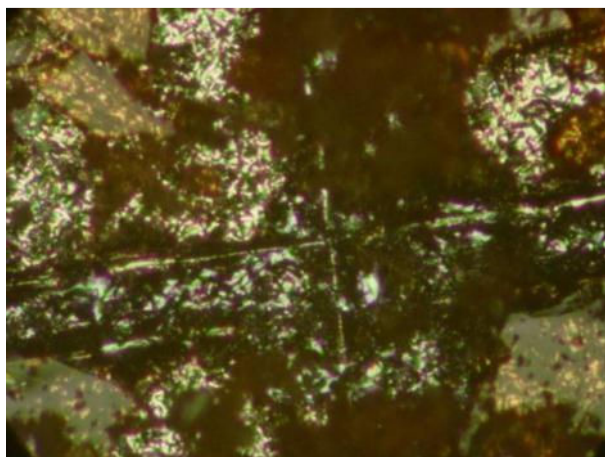


Figura 3.11. Imagem de microscopia óptica do aspecto da amostra após os riscos feitos na riscadora demarcando as pastilhas.

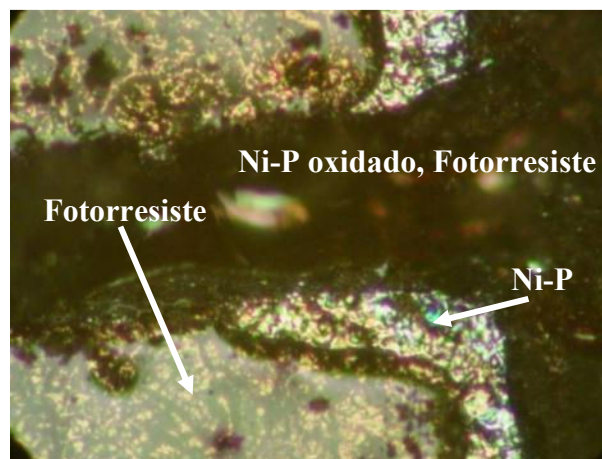


Figura 3.12. Imagem de microscopia óptica após etapa de corrosão do Ni-P exposto dos canais.

O processo foi analisado utilizando microscopia óptica e os resultados são apresentados no tópico 4.4 deste trabalho.

3.5. Máscaras para processo de corrosão tipo *BOSCH*

3.5.1. Descrição

Corrosão profunda de silício é um processo muito utilizado na fabricação de vários dispositivos MEMS. Corrosão por plasma de alta densidade, como ocorre nos reatores ICP, pode ser usada para promover perfis anisotrópicos, com alta taxa de corrosão e boa seletividade em relação ao material de máscara. O processo Bosch, também conhecido como corrosão *gas-chopping*, é amplamente usado para realizar corrosão profunda de silício [67]. Neste processo, duas misturas diferentes de gases são alternadas, seqüencialmente, no tempo. Portanto dois plasmas, com composições diferentes, participam do processo, seqüencialmente. Enquanto um dos gases realiza a corrosão, o outro promove a passivação pela deposição de um polímero. Pode-se utilizar a mistura SF_6/Ar para a corrosão e gases como C_4F_8 ou CF_4 para a deposição de polímero. O polímero se deposita sobre todas as superfícies (paredes laterais e superfícies horizontais) durante o passo de passivação e durante o passo de corrosão somente o polímero e o silício nas superfícies hori-

zontais são corroídos. Portanto a corrosão é vertical. Este processo cíclico de corrosão e deposição pode ser balanceado para promover um controle preciso de anisotropia e proporcionar uma corrosão profunda, com alta razão de aspecto [68].

A durabilidade do material da máscara é um parâmetro essencial no processo. Sua escolha depende da aplicação específica. Na corrosão profunda ($>100\mu\text{m}$), com perfis anisotrópicos, máscaras de metal são amplamente utilizadas. Além de materiais convencionais como o nitreto de silício (Si_3N_4) e o óxido de silício (SiO_2), TiN e Ni, depositado por métodos químicos, são também utilizados [69, 70, 71].

Neste trabalho, foram utilizadas máscaras com três tipos diferentes de materiais: de óxido de silício crescido termicamente, e, Ni-P e Ni-B (*nickel-borus*) por *método electroless*. Foi feito um estudo comparativo entre elas.

3.5.2. Etapas do Processo

Neste processo foi utilizada a máscara de linhas na preparação das amostras com os três materiais.

Na Figura 3.13 apresenta-se a seqüência de etapas do processo para o estudo do comportamento das três diferentes máscaras na corrosão profunda.

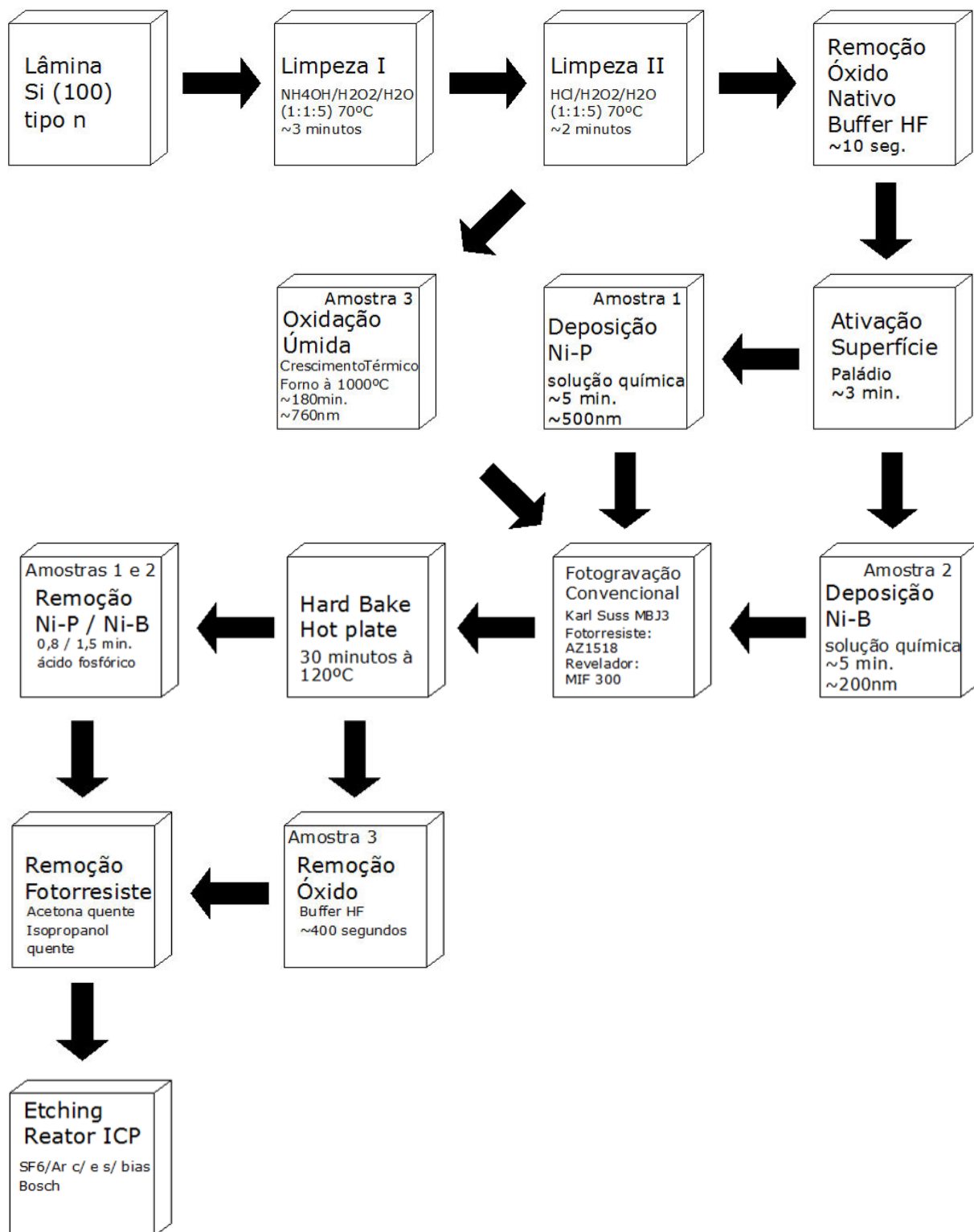


Figura 3.13. Fluxograma resumido do processamento das amostras

As lâminas de Si usadas foram do tipo-n, orientação (100).

Os parâmetros das etapas do processo limpeza estão descritas na Tabela 3.10. Ambas as soluções (sol. I e sol. II) são usadas para remoção de materiais orgânicos e alguns metais da superfície da lâmina.

Tabela 3.10. Procedimento para limpeza da superfície de Si.

Etapas	Solução Química	Relação	Temp.	Tempo
Limpeza Amostra (sol. I)	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	1:1:5	70°C	~ 3 min
(sol. II)	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O	1:1:5	70°C	~ 2 min

A remoção do óxido nativo foi feito em *buffer* de HF por 10 segundos.

Após a limpeza, os processos de fabricação das máscaras foram iniciados. Antes da deposição de Ni-P e Ni-B, a superfície das amostras foi ativada (Tabela 3.11).

Tabela 3.11. Procedimento para Ativação da Superfície de Si.

Etapas	Solução Química	Tempo
Remoção Óxido	Buffer HF	~ 10 s
Ativação	HF, NH ₄ F, HCl, PdCl ₂ , H ₂ O	~ 3 min

Ni-P e Ni-B foram depositados pelo método *electroless* [72, 73, 55, 56, 57, 58, 59 e 60]. As soluções para deposição de Ni-B e Ni-P são mostradas nas Tabelas 3.12 e 3.13, respectivamente.

O óxido de silício foi termicamente crescido em um forno convencional a 1000°C. Parâmetros do processo de oxidação são mostrados na Tabela 3.14.

Tabela 3.12. Condições para deposição química de Ni-B alloy.

Reagentes	Concentração (gl ⁻¹)
NiCl ₂	3 – 9
C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆	10 – 20
C ₂ H ₁₀ BN	1 – 2
PbNO ₃	2.5 ppm
Temperatura (°C)	60 – 80
pH	~ 5
Taxa Deposição esperada	~133 nm/min
Agitação	mecânica
Tempo	5 min

Tabela 3.13. Condições para deposição química de Ni-P alloy.

Reagentes	Concentração (gl ⁻¹)
NiCl ₂ . 6H ₂ O	10 – 30
NaH ₂ PO ₂ . H ₂ O	20 – 35
CH ₃ C ₂ OONa . 3H ₂ O	7.5 – 12
NH ₄ Cl	42 – 54
Pb(NO ₃) ₂	0.5 – 7 ppm
Temperatura (°C)	50 – 70
pH	4.5 – 6.5
Taxa Deposição esperada	~100 nm/min
Agitação	mecânica
Tempo	5 min

Tabela 3.14. Condição para crescimento térmico de SiO₂ em um forno a 1000°C.

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

No processo fotolitográfico foram utilizados o fotorresiste AZ1518 e o revelador MIF300. A Tabela 3.15 mostra os passos do processo de fotolitografia.

Tabela 3.15. Etapas do processo de fotogração.

Etapas	Parâmetros
<i>Spinner</i>	7000 rpm / 30 s
<i>Pre-Bake (hot plate)</i>	100 °C / 1 min
Exposição UV	21 s / modo CP
<i>Hard Bake (hot plate)</i>	120 °C / 15 min

Os filmes de Ni-P e Ni-B, não protegidos pelo fotorresiste, foram removidos em uma mistura de ácidos fosfórico e nítrico ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$) durante 0,8 minutos e 1,5 minutos, respectivamente. As amostras de óxido foram corroídas em uma solução de BHF em 30°C, por 6,5 minutos. Finalmente, para finalizar a preparação das amostras, o fotorresiste foi removido de todos os substratos.

Após a fotolitografia e imediatamente antes da corrosão dos filmes, um *hard bake* de 30 minutos em 120°C foi aplicado a todas as amostras.

A Tabela 3.16 mostra as espessuras finais dos filmes, medidas por um perfilômetro.

Tabela 3.16. Espessura final das Máscaras.

Máscara	Espessura
SiO_2 (<i>Silicon Dioxide</i>)	760 nm
Ni-P (<i>Nickel-Phosphorus</i>)	500 nm
Ni-B (<i>Nickel-Boron</i>)	200 nm

A máscara de Ni-B foi a mais fina. Os filmes de Ni-B foram difíceis para serem obtidos devido às instabilidades do banho na deposição para tempos superiores a 1,5 minutos. Além disso, os filmes obtidos apresentaram porosidade excessiva.

O reator usado na corrosão foi o ICP. Duas receitas foram utilizadas para a corrosão do silício: uma convencional com a mistura SF_6/Ar apenas e a outra do tipo Bosch (com SF_6 para a corrosão e CF_4 para a passivação). As amostras, com um tamanho de 0,5 cm x 0,5 cm, foram colocadas no eletrodo inferior, que possui controle de temperatura.

No sistema ICP, dois geradores de RF são empregados. Um deles produz plasma de alta densidade, enquanto que o segundo controla a tensão V_{DC} induzida entre o plasma e o eletrodo da amostra, e, portanto, controla o bombardeio iônico.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura e os resultados são apresentados no tópico 4.5 deste trabalho.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Técnicas de afinamento de Porta de Transistor CMOS

4.1.1. Definição do Fator de Anisotropia

Para caracterizar o processo de corrosão, normalmente se utiliza o fator de anisotropia, A :

$$A = 1 - L_1 / H \quad (27)$$

sendo L_1 o *undercut* (corrosão lateral abaixo do fotorresiste) e H a profundidade da corrosão. Quando não há passo de *overetch*, os parâmetros L_1 e H são proporcionais às taxas de corrosão horizontal e vertical, respectivamente. No entanto, no caso de processo de afinamento, onde *overetch* é essencial (ver Figura 4.1), a corrosão ocorre fortemente na direção lateral, tornando necessário redefinir o fator de anisotropia, como segue:

$$A_t = 1 - \Delta / H \quad (28)$$

$$ER_{LU} = ULE/t \quad (29)$$

$$ER_{LL} = LLE/t \quad (30)$$

Neste caso, A_t é o fator de anisotropia para processo de afinamento (*anisotropy factor for the thinning process*); $\Delta = ULE - LLE$, sendo ULE a corrosão lateral superior (*upper lateral etching*) e LLE a corrosão lateral inferior (*lower lateral etching*); H é a profundidade da corrosão (espessura do filme de *Si-poli*); ER_{LU} é a taxa de corrosão lateral superior (*upper lateral etching rate*); ER_{LL} é taxa de corrosão lateral inferior (*lower lateral etching rate*); e, t é o tempo do processo de corrosão.

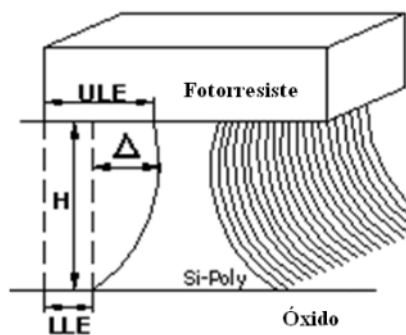


Figura 4.1. Definição do fator de anisotropia, A_b , para processo de afinamento.

4.1.2. Corrosão usando $SF_6/CF_4/CHF_3$

Plasmas de SF_6 são conhecidos para corroer Si muito rapidamente. Por exemplo, em nosso experimento, taxa de corrosão vertical de $1,2 \mu\text{m}/\text{min}$ foi alcançada para uma pressão de 100 mTorr, potência de RF de 50 W e fluxo de SF_6 de 7 sccm. Seletividade de corrosão para o óxido, $S=100$, foi obtida. No entanto, o perfil de corrosão é isotrópico ($A \sim 0,2$) devido a relativamente rápida corrosão lateral. Para melhorar a anisotropia torna-se necessária a adição de gases para polimerização como CF_4 e/ou CHF_3 .

Na Figura 4.2 são mostrados alguns exemplos de perfis de corrosão de um filme de *Si-poli* de $4 \mu\text{m}$ de espessura, obtidos para misturas de SF_6 com CF_4 e CHF_3 durante a fase de *overetch*. Como pode ser visto, comparando Figura 4.2 a e b (com e sem CHF_3 , respectivamente), adição de CHF_3 à mistura provoca a redução da taxa de corrosão lateral e melhora o controle do perfil de corrosão. Notável redução da taxa de corrosão lateral (especialmente para a região superior da estrutura de Si) é observada, indicando forte efeito de passivação do gás CHF_3 . O fator de anisotropia passou de 0,6 para 0,86.

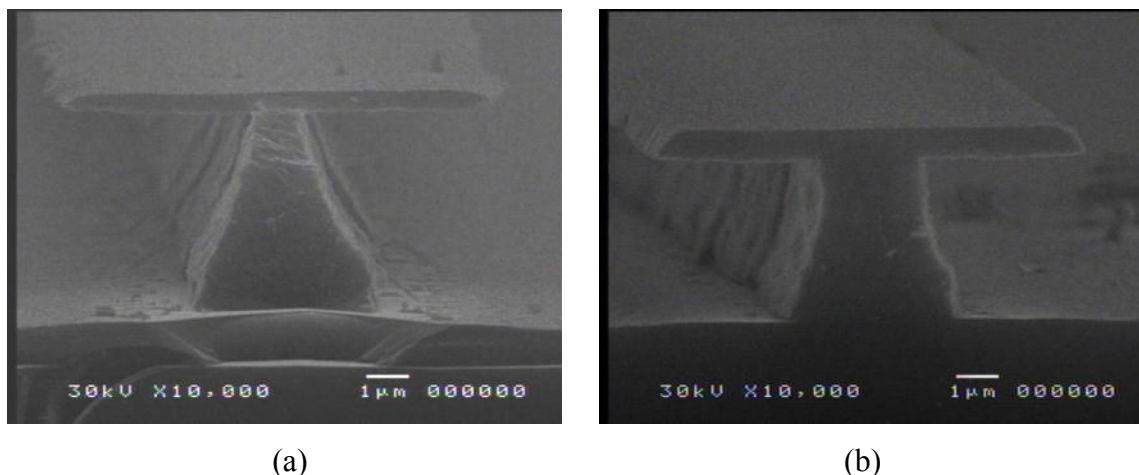


Figura 4.2. Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de processo: Espessura de Si-poli de $4\ \mu\text{m}$, $100\ \text{mTorr}$, $50\ \text{W}$, $21\ \text{min}$. a) $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 3/10/0\ \text{sccm}$, $103\ \text{V}$, $ER=430\ \text{nm/min}$, $ER_{LU}=211\ \text{nm/min}$, $ER_{LL}=135\ \text{nm/min}$, $A_t=0.60$, $S\sim 35$; b) $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 3/10/4\ \text{sccm}$, $114\ \text{V}$, $ER=358\ \text{nm/min}$, $ER_{LU}=180\ \text{nm/min}$, $ER_{LL}=150\ \text{nm/min}$, $A_t=0,86$, $S\sim 30$.

4.1.3. Processos Híbridos

Um melhor controle do perfil corroído pode ser obtido quando se emprega dois passos de corrosão, ou processo híbrido. Ele consiste de dois passos sequenciais: no primeiro passo (corrosão principal, até alcançar o filme de óxido), uma pressão menor e, portanto, maior bombardeio iônico é utilizado, resultando em perfis mais anisotrópicos. No segundo passo (estágio final de corrosão do filme de Si-poli e *overetch*), uma maior pressão é utilizada, conduzindo a uma maior seletividade em relação ao óxido e uma menor rugosidade superficial.

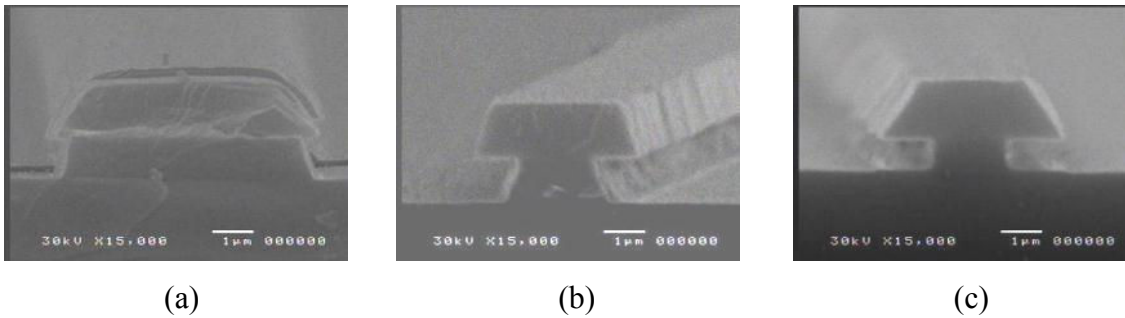


Figura 4.3. Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: (a) $SF_6/CF_4/N_2 = 7,5/15/20$ sccm, 60 mTorr, 50W, 207V, 4 min, $ER=235$ nm/min, $A=0,85$, $S=13$; (b) e (c) $SF_6/CF_4/CHF_3 = 3/10/4$ sccm, 100 mTorr, 50 W, 114 V, $S=30$. Duração do Processo: 1min (b), 2,5min (c).

A Figura 4.3 mostra a evolução do perfil de corrosão (*a* – corrosão principal e *b*, *c* – estágio de afinamento) de um filme de Si-poli de 1 µm de espessura. Melhora gradual do perfil durante o estágio de afinamento pode ser visto nas Figuras 4.3. *b* e *c*, com o fator de anisotropia mudando de 0,80 para 0,93, respectivamente. Nota-se que, devido à alta seletividade, a corrosão do óxido é muito fraca, e isto permite longos tempos de *overetch*.

4.1.4. Efeito da Pressão

Como mostrado na Figura 4.4, os perfis obtidos com a mistura $SF_6/CF_4/CHF_3$, melhoram consideravelmente com a pressão (o fator de anisotropia muda de 0,83 para 0,98 quando a pressão aumenta de 50 para 150 mTorr). Pode-se verificar também que a taxa de corrosão lateral tende a saturar quando a pressão se aproxima de 100 mTorr. Um exemplo de perfil altamente anisotrópico, obtido em alta pressão, é mostra na Figura 4.5.

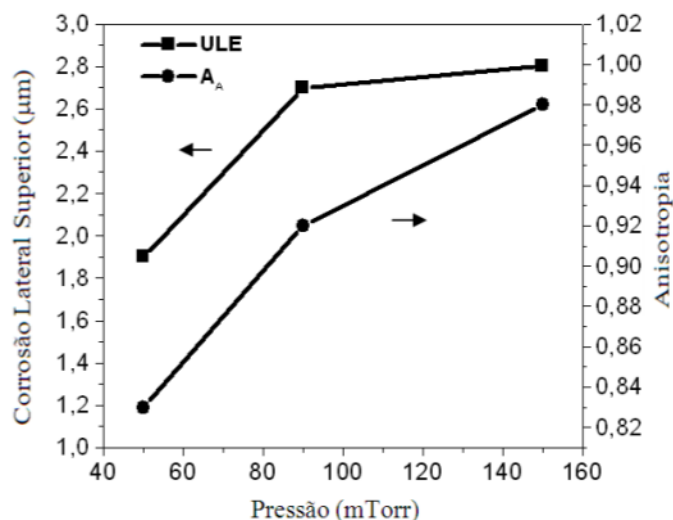


Figura 4.4. Corrosão Lateral Superior (*Upper Lateral Etching*) e fator de Anisotropia (*Anisotropy*) vs. pressão (pressure) em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições: $SF_6/CF_4/CHF_3 = 3/10/4$ sccm, 50W, 72-262 V, 8,5 min.

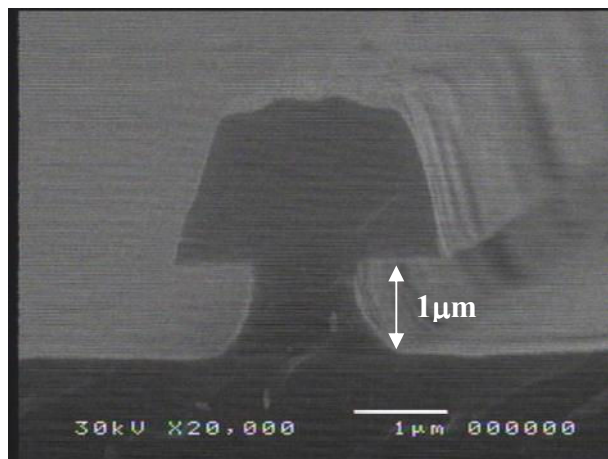


Figura 4.5. Imagem SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: $SF_6/CF_4/CHF_3 = 3/10/4$ sccm, 150 mTorr, 50 W, 72 V, 8,5 min, ULE=2,8 µm, LLE=2,8 µm, $A_t=0,98$, $S \sim 40$.

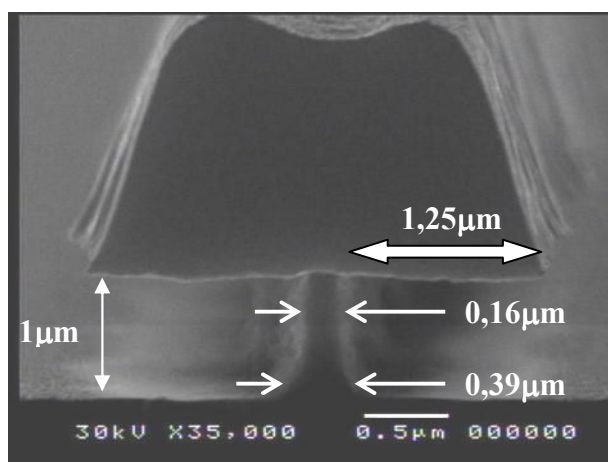
4.1.5. Evolução do Perfil durante estágio de Afinamento

No início do estágio de afinamento, um perfil de corrosão freqüentemente côncavo pode ser observado, como mostra a Figura 4.6.a. São apresentados os resultados para a corrosão do filme de Si-poli de 1µm de espessura ($H =$ altura). Após dois minutos de *overetch*, a estrutura de

Si-poli foi afinada de $2,80\ \mu\text{m}$ para $0,16\ \mu\text{m}$ na região superior e $0,39\ \mu\text{m}$ na inferior (Figura 4.6.b).



(a)



(b)

Figura 4.6. Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de processo: $\text{SF}_6/\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 3/10/4\ \text{sccm}$, $100\ \text{mTorr}$, $50\ \text{W}$, $104\ \text{V}$. a) $3\ \text{min}$, $\text{ULE}=0,93\ \mu\text{m}$, $\text{LLE}=0,5\ \mu\text{m}$, $A_t=0,63$; b) $5\ \text{min}$, $\text{ULE}=1,24\ \mu\text{m}$, $\text{LLE}=1,16\ \mu\text{m}$, $A_t=0,85$.

Mais detalhes sobre a evolução do processo de afinamento foram obtidos na corrosão de Si-poli de $4\ \mu\text{m}$ de espessura.

Na Figura 4.7 apresenta-se a evolução temporal do fator de anisotropia, da corrosão lateral (para região superior da estrutura de Si-poli) e do perfil de corrosão. É possível verificar uma mudança dramática no regime de corrosão no final do estágio da corrosão principal (até atingir o

óxido), correspondendo a aproximadamente 12 minutos de corrosão. Após este tempo, inicia-se a mudança do perfil côncavo para o perfil reto, uma vez que a corrosão na região inferior (LLE) da estrutura de *Si-poli* é notavelmente mais rápida que na região superior (ULE). Isto se deve ao enriquecimento do transporte de espécies reativas ao longo da superfície do óxido. Nota-se que antes da superfície do óxido ser alcançada (estágio principal de corrosão), o transporte das espécies de corrosão (SF_6) pela superfície de *Si-poli* é reduzida, pois os radicais de flúor são adsorvidos e consumidos no processo de corrosão. Como a interação de radicais de flúor com o óxido é muito fraca, sua difusão rápida ao longo da superfície do óxido torna-se possível. Isto resulta na aceleração da corrosão lateral na região inferior da estrutura (de 140 nm/min para 180 nm/min) e uma rápida melhora do fator de anisotropia, observado imediatamente após o início do estágio de *overetch* (de 0,55 para 0,75 em 3 minutos).

Os perfis de corrosão para as diferentes etapas do processo são apresentados na Figura 4.7 e nas Figuras 4.8 *a*, *b* e *c*.

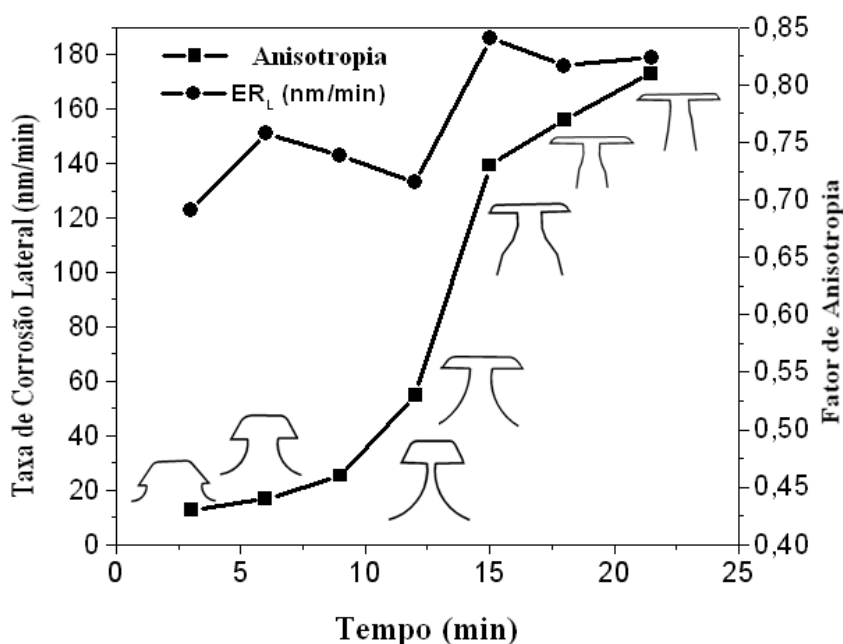
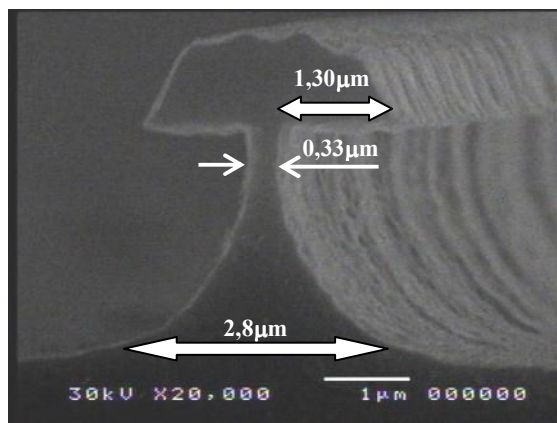
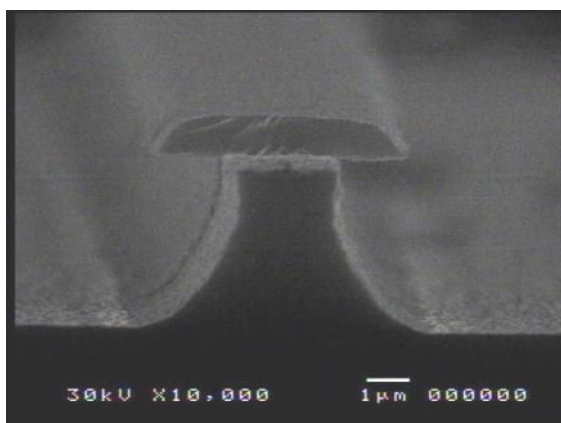


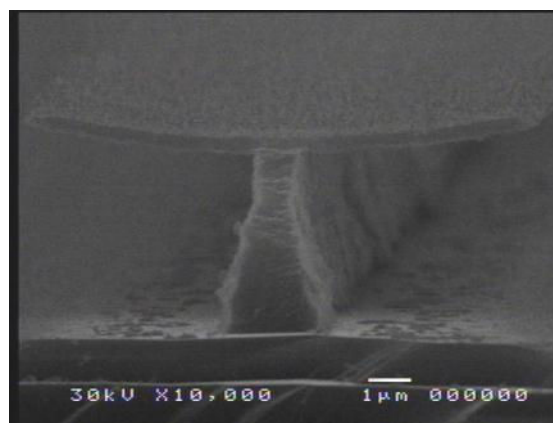
Figura 4.7. Evolução Temporal da corrosão lateral superior e fator de anisotropia em plasma de $SF_6/CF_4/CHF_3$. Condições: $SF_6/CF_4/CHF_3 = 3/10/4$ sccm, 100 mTorr, 50 W, 100-114 V.



(a)



(b)



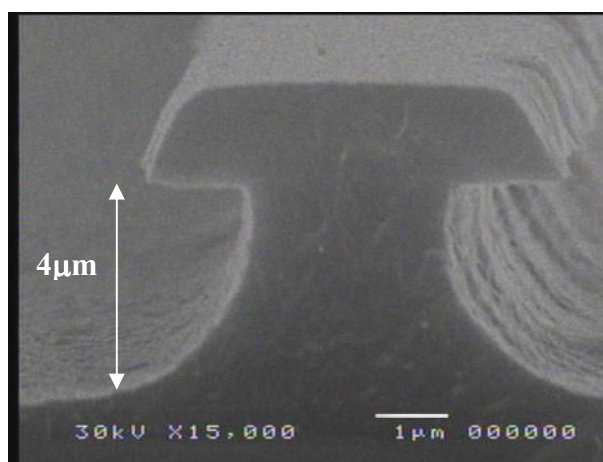
(c)

Figura 4.8. Imagens SEM do perfil de Si-poli após corrosão. Condições de Processo: SF₆/CF₄/CHF₃ = 3/10/4 sccm, 100 mTorr, 50 W, 100 V. a) 9 min, ULE=1,31 μm, A_t=0,46; b) 12 min, ULE=1,50 μm, A_t=0,51; c) 27,5 min, ULE=5,6 μm, LLE=5,12 μm, A_t=0,86.

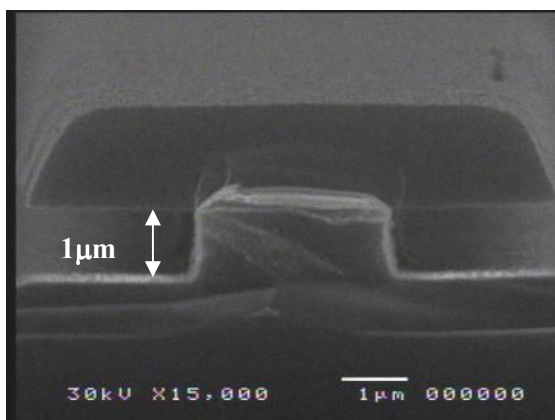
4.1.6. Variação da Espessura (H = altura)

Experimentos adicionais foram feitos para verificar o efeito da espessura da camada de Si-poli sobre a evolução do perfil de corrosão. Para isto foram feitas corrosões de 9 minutos, de três amostras de Si-poli com espessuras diferentes: 4 μm, 1 μm e 0,7 μm (Figura 4.1.9). Como pode ser visto, comparando as Figura 4.1.9 a, b e c, a anisotropia melhora fortemente, após o final do estágio principal de corrosão, para espessuras menores. É importante notar que a taxa de corrosão lateral cresce quando a camada de óxido é alcançada (Figuras 4.1.9 a e b, onde a ULE é igual a 1,31 μm e 2,56 μm, respectivamente). Isto suporta a hipótese de enriquecimento do transporte de

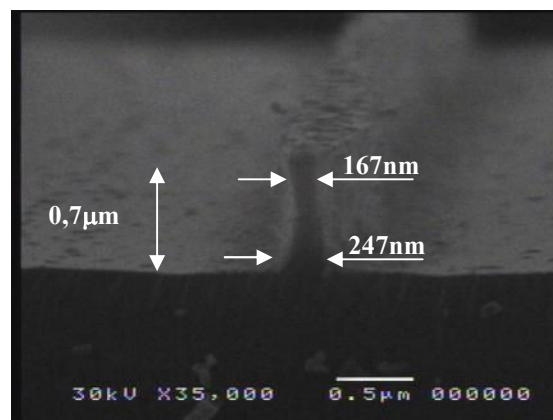
espécies de corrosão ao longo da superfície do óxido. Com a redução da espessura da camada de *Si-poli*, o valor da ULE muda muito pouco (Figuras 4.9 b e c). Nota-se também que para camadas mais finas, a diferença entre a corrosão superior e a inferior da estrutura (ULE e LLE) torna-se muito menor.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9. Imagens SEM do perfil de *Si-poli* após corrosão. Condições de Processo: $SF_6/CF_4/CHF_3 = 3/10/4$ sccm, 100 mTorr, 50 W, 105 V, 9 min. a) Espessura de 4 μm , $U_{LE}=1,31 \mu m$, $A_i=0,43$; b) Espessura de 1 μm , $U_{LE}=2,56 \mu m$, $L_{LE}=2,47 \mu m$, $A_i=0,92$; c) Espessura de 0,7 μm , $U_{LE}=2,47 \mu m$, $L_{LE}=2,41 \mu m$, $A_i=0,92$. Note que no ultimo caso, o filme de fotoresiste foi removido.

4.1.7. Alta Razão de Aspecto de Estruturas de Si-poli

Com as condições de processo de afinamento descritas foi possível obter a reprodutibilidade (pelo menos cinco processos seqüenciais nas mesmas condições) de estruturas de *Si-poli* com largura mínima na faixa de 150 nm a 300 nm. Estruturas mais fina foram obtidas, no entanto com reprodutibilidade menor. Como um exemplo, a Figura 4.10 mostra uma estrutura de *Si-poli* de 1 μm de espessura e de aproximadamente 65 nm de largura mínima (seta 1). Na parte de baixo, uma largura de aproximadamente 200 nm foi observada (seta 2). Esta estrutura apresentou uma razão de aspecto igual a 5.

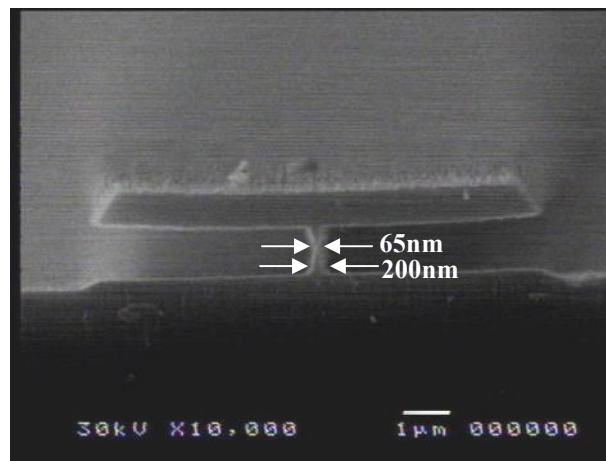


Figura 4.10. Imagem SEM do perfil de *Si-poli* após corrosão. Condições de Processo: $SF_6/CF_4/CHF_3 = 3/10/4$ sccm, 100 mTorr, 50 W, 130 V, 15 min, $A_t=0,95$, $S\sim 30$.

4.2. Corrosão de GaAs e AlGaAs para HEMT (*High Electron Mobility Transistors*)

A maioria dos testes foram feitos com amostras de GaAs para se entender a dinâmica de corrosão deste material. Neste caso, o efeito da temperatura do processo sobre a taxa de corrosão é mostrado na Tabela 4.1 e na Figura 4.11.

Também foi feita a comparação entre GaAs e AlGaAs. Na Tabela 4.1 pode-se observar uma considerável diferença entre as taxas de corrosão para estes materiais: 20 nm/min e 37 nm/min para AlGaAs e GaAs, respectivamente, sob as mesmas condições de plasma.

Tabela 4.1. Profundidade de Corrosão e Taxa de Corrosão vs. Temperatura. Condições de Processo: SiCl₄/Ar = 5/10 sccm, 30 mTorr, 50 W, 430-440 V. Obs.: para duração de corrosão acima de 20 min., limpeza intermediária da câmara foi feita (ver abaixo).

Temp., °C	Profun., µm	ER, nm/min	t, min	Amostra
20	2.20	37	60	GaAs
20	0.7	35	20	GaAs
40	2.45	41	60	GaAs
40	2.26	38	60	GaAs
40	0.7	35	20	GaAs
80	2.84	47	60	GaAs
80	0.73	37	20	GaAs
80	0.8	20	40	AlGaAs

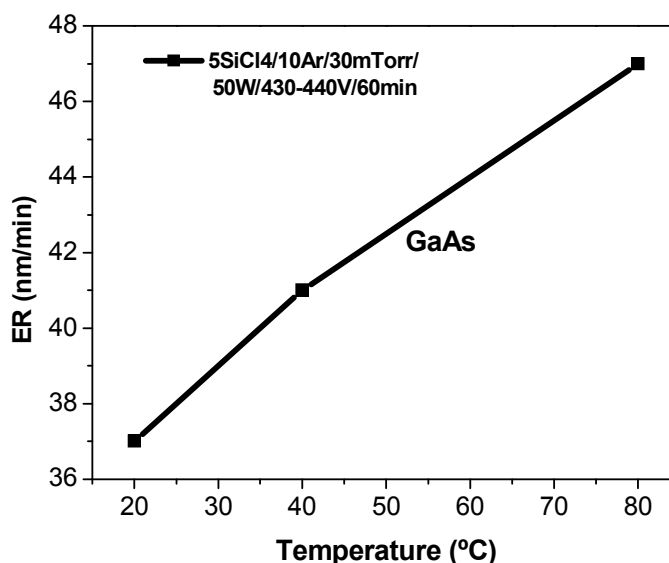


Figura 4.11. Gráfico Taxa de Corrosão vs. Temperatura. Condições de Processo: SiCl₄/Ar = 5/10 sccm, 30 mTorr, 50 W, 430-440 V, 60 min.

Ocorreu um considerável crescimento da taxa de corrosão (30%) para o GaAs quando a temperatura de processo subiu de 20 °C para 80 °C, como se observa na Figura 4.11. Isto se deve a desorção enriquecida dos produtos de corrosão formados sobre a superfície.

A Figura 4.12 mostra a estrutura obtida em AlGaAs.

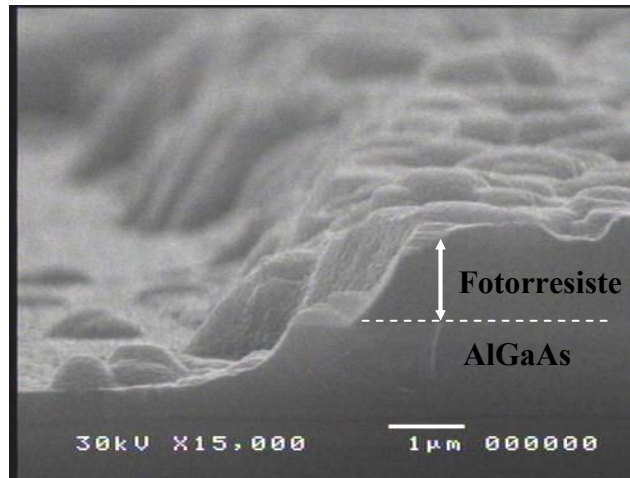


Figura 4.12. Imagem SEM do perfil de AlGaAs após corrosão. Condições de Processo: $\text{SiCl}_4/\text{Ar} = 5/10$ sccm, 30 mTorr, 50 W, 420-445 V, 40 min, 80 °C, AZ3312 Photoresist, Profun. de Corrosão=0,8 μm , ER=20 nm/min.

Para processos longos (>10 min), a taxa de corrosão tende a diminuir consideravelmente com o tempo, como se pode ver na ver Figura 4.13. Este efeito é devido à redeposição dos produtos de corrosão sobre a superfície que está sendo corroída. A formação de um filme fino sobre as paredes da câmara, formado pelos produtos da corrosão, foi observada após 10 minutos a 20 minutos de processo. Provavelmente foi responsável pela redeposição, e, portanto, do micromascaramento da corrosão (aumento de rugosidade na superfície) e, finalmente, pela redução da taxa de corrosão.

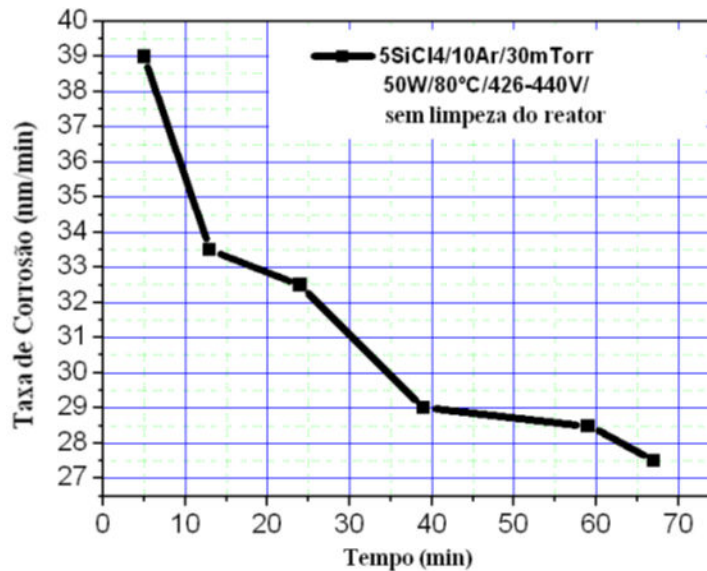


Figura 4.13. Taxa de corrosão vs. tempo. Condições de Processo: $\text{SiCl}_4/\text{Ar} = 5/10$ sccm, 30 mTorr, 50 W, 430-440 V, 80 °C.

A fim de minimizar este efeito foi utilizado um processo de limpeza por plasma, repetidamente, entre os processos principais de corrosão. O plasma usado na limpeza foi de uma mistura de $O_2/SF_6/Ar$. Um teste foi feito para confirmar o efeito da limpeza intermediária sobre a taxa de corrosão.

As etapas do processo foram (Tabela 4.2):

- 1) Limpeza inicial da Câmara por 20 minutos em plasma de $SF_6/O_2/Ar$;
- 2) Três amostras foram colocadas na câmara e corroídas durante 20 minutos;
- 3) As amostras foram retiradas e a limpeza foi repetida;
- 4) Das três amostras somente duas foram colocadas na câmara e corroídas durante 20 minutos;
- 5) As amostras foram retiradas e a limpeza foi repetida;
- 6) Das duas amostras, somente uma foi colocada na câmara e corroída por mais 20 minutos.

Desta maneira, as três amostras foram corroídas em 20, 40 e 60 minutos, com limpeza intermediária da câmara. Como pode ser visto em Tabela 4.2 e Figura 4.14, a taxa de corrosão foi a mesma durante todo o processo (em contraste com os dados da Figura 4.13), confirmando a eficiência do procedimento da limpeza.

Tabela 4.2. Taxa de Corrosão mantém a mesma usando passos de limpeza.

Mistura	Fluxo, Sccm	P, mTorr	Pot, W	V_{DC} , V	t, min	Profun, nm	ER, nm/min	Temp., °C
O ₂ / SF ₆ /Ar	30/25/25	80	80	170	20			80
SiCl ₄ /Ar	5/10	30	50	429	20	695	~35	80
O ₂ / SF ₆ /Ar	30/25/25	80	80	172	20			80
SiCl ₄ /Ar	5/10	30	50	433	20+20	1440	~36	80
O ₂ / SF ₆ /Ar	30/25/25	80	80	190	20			80
SiCl ₄ /Ar	5/10	30	50	435	20+20+20	2110	~35	80

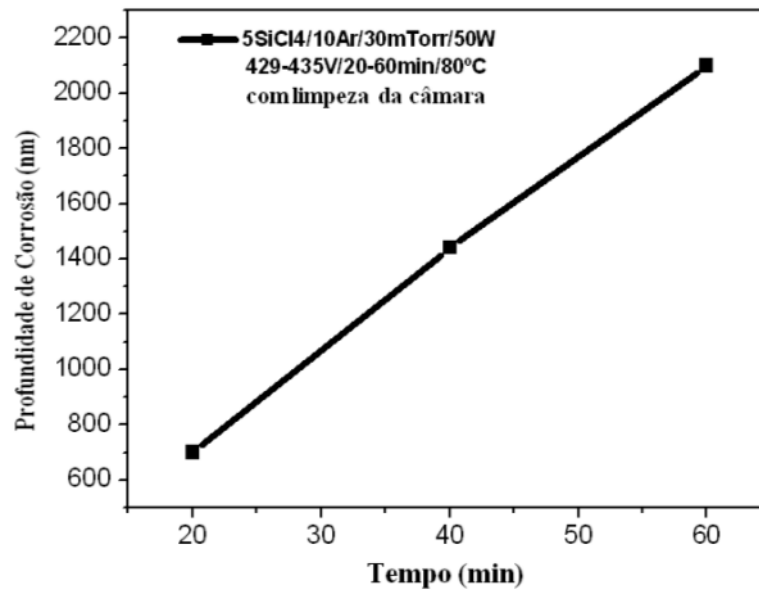


Figura 4.14. Profundidade de Corrosão vs. Tempo. Condições de Processo: SiCl₄/Ar= 5/10 sccm, 30 mTorr, 50 W, 429-435 V, 80 °C.

Outro importante parâmetro do processo é a rugosidade superficial após a corrosão. As Figuras 4.15. *a*, *b*, *c* e *d*, mostram as imagens SEM das superfícies após a corrosão.

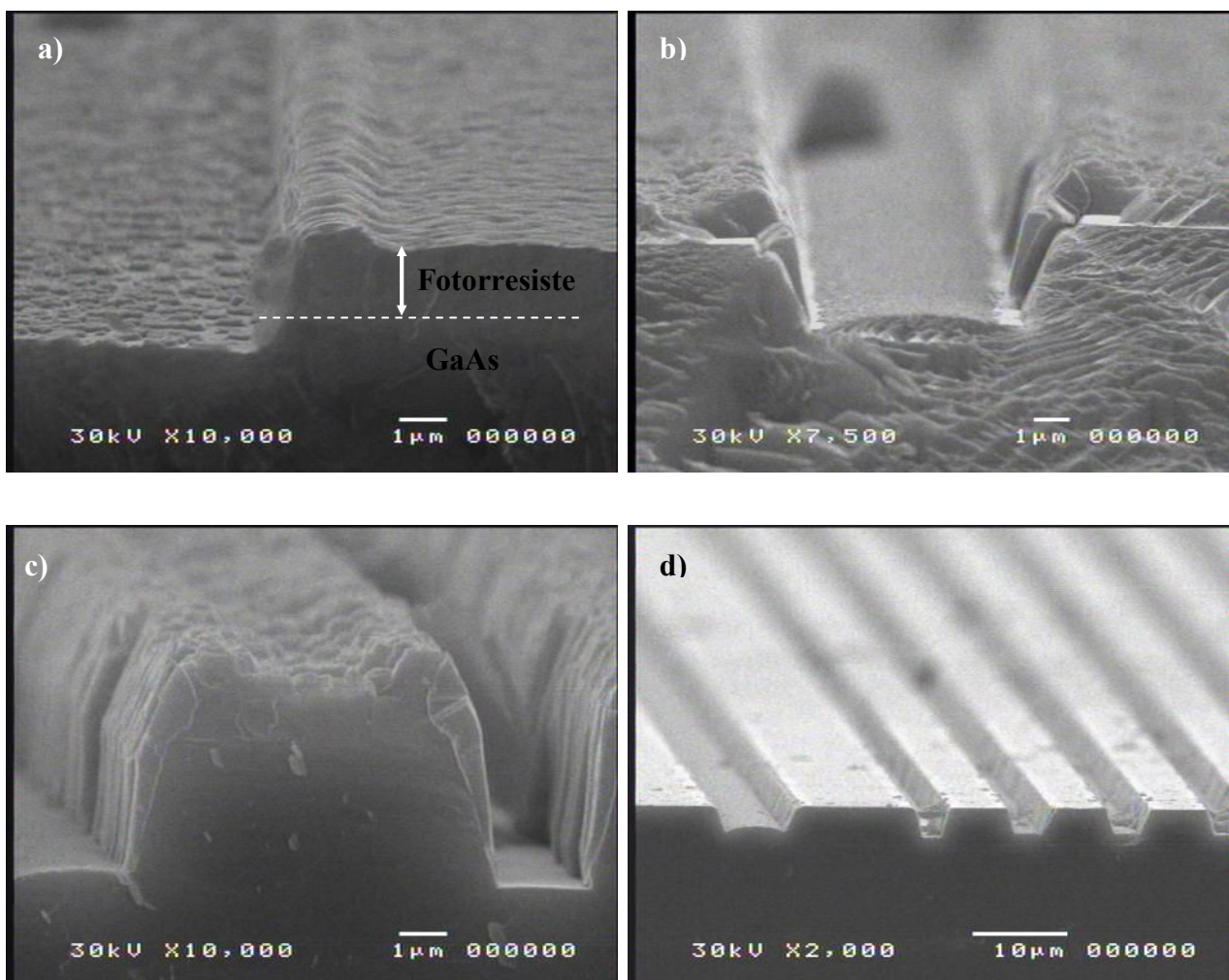


Figura 4.15. Imagens SEM das amostras de GaAs após corrosão. Condições de Processo: $\text{Si-Cl}_4/\text{Ar} = 5/10 \text{ sccm}$, 30 mTorr, 50 W, 445 V. a) 20 min, 20 °C; b) 60 min, 40 °C; c) 60 min, 80 °C, com fotorresiste; d) 60 min, 80 °C, após remoção de fotorresiste.

Como pode ser visto, a rugosidade superficial reduz consideravelmente nos processos de maiores temperaturas (comparando Figuras 4.15 a e b, e Figura 4.15.c). A temperatura foi aumentada de 20 °C para 40 °C e 80 °C, respectivamente. Na Figura 4.15.d, o perfil de corrosão do GaAs possui fator de anisotropia próximo de 1. Após a remoção do fotorresiste uma superfície relativamente lisa foi obtida.

A seletividade da corrosão em relação ao fotorresiste é um importante parâmetro de processo, pois determina a profundidade de corrosão máxima alcançável e a qualidade do perfil de corrosão. A Figura 4.16 mostra que para longos tempos de corrosão (>20 minutos), o fotorresiste (AZ3312 e AZ5214, nas Figuras 4.16 a e b, respectivamente) é parcialmente removido e escoa

para baixo, cobrindo a parede da estrutura. Este efeito do escoamento é mais pronunciado para processos com alta temperatura, que favorece maiores taxas de corrosão de GaAs e AlGaAs.

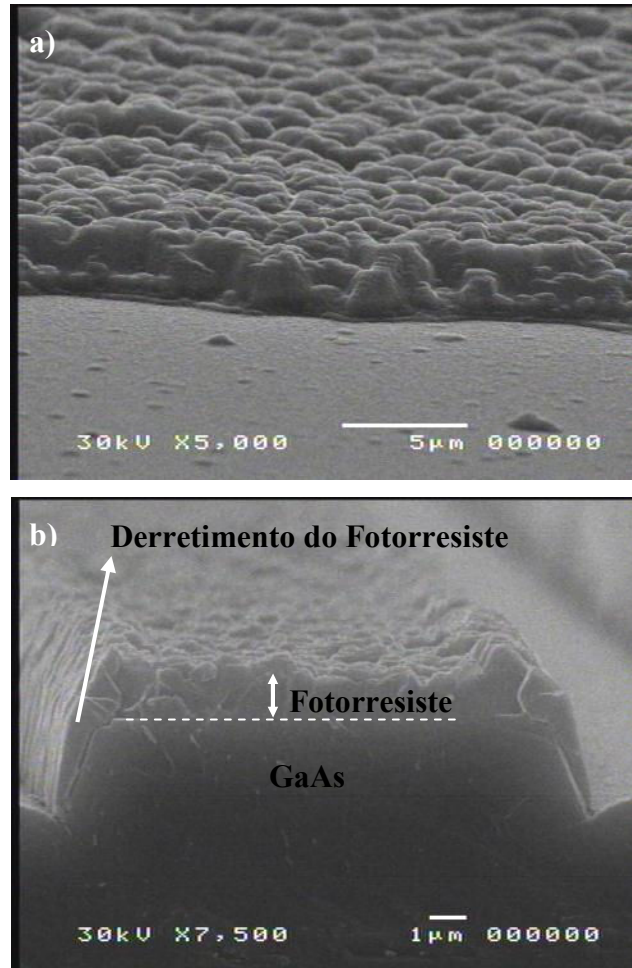


Figura 4.16. Imagens SEM dos perfis de AlGaAs e GaAs após corrosão. Condições de Processo: $\text{SiCl}_4/\text{Ar}=5/10$ sccm, 30 mTorr, 50 W, 420-445 V, 80 °C. a) AlGaAs: AZ3312 fotorresiste, Profundidade de Corrosão=0,8 μm, ER = 20 nm/min, Tempo=40 min.; b) GaAs: AZ5214 fotorresiste, Profundidade de Corrosão=2,84 μm, ER=47 nm/min, Tempo=60 min.

Para melhorar a qualidade da corrosão, uma dupla camada pode ser usada: fotorresiste para transferência de padrão e uma camada de Ni como máscara para corrosão. A otimização desta dupla camada resistente para esta aplicação é assunto para trabalhos futuros.

4.3. Corrosão tipo *Bulk Micromachining* para aplicação em sensor de pressão

Os processos de corrosão foram feitos em um reator ICP utilizando a mistura de SF₆/Ar, variando polarização do eletrodo inferior para direcionar os íons (*Bias*), o fluxo de SF₆ e a temperatura do eletrodo inferior, a fim de atingir os seguintes requisitos: alta taxa de corrosão vertical, baixa taxa de corrosão lateral, baixa rugosidade superficial, uniformidade de corrosão e seletividade para o material de máscara (Ni-P).

4.3.1. Variação da Temperatura

Conforme mostram o gráfico da Figura 4.17 e a Tabela 4.3, verifica-se que quanto maior a temperatura do eletrodo inferior, menor a taxa de corrosão. Os valores de temperatura apresentados são valores médios. Aparentemente esta diferença na taxa de corrosão se deve principalmente à redeposição de subprodutos de corrosão.

Pode-se verificar que no processo 1, sem refrigeração do eletrodo inferior, a temperatura aumentou de 40 °C (de 20 °C para 60 °C) após 60 minutos de processo e a taxa foi de 2,2 µm/min. Comparando o processo 1 com o processo 2, que iniciou com uma temperatura mais elevada, de 50 °C, até atingir 80 °C no final, a taxa caiu de 20% (de 2,2 µm/min para 1,8 µm/min). A taxa de corrosão subiu em ~12 % (de 2,2 µm/min para 2,5 µm/min) quando o eletrodo inferior foi mantido refrigerado (20 °C), comparando com temperatura de 60 °C.

Com a temperatura mais elevada (>30 °C) foi possível verificar uma maior redeposição de subprodutos, devido ao tempo de processo elevado (> 30 min), intensificada pelo bombardeio de íons e potência de polarização (P_{Bias}). A temperatura aumenta, o que favorece a deposição de subprodutos.

Tabela 4.3. Resultados dos processos de variação da Temperatura.

Nº	Mistura	Fluxo Sccm	Pressão mTorr	P _{ICP} W	P _{Bias} W	P _{Bias} (rev), W	T _{el} , °C	α	C _v , µm	TC _{Si} , µm/min	t, min
1	SF ₆ /Ar	10/120	38	525	100	20	20-60	90	130	2,2	60
2	SF ₆ /Ar	10/120	38	525	100	20	50-80	90	105	1,8	56
3	SF ₆ /Ar	10/120	38	525	100	20	20	90	123	2,5	50

Onde: T_{el} é a temperatura do eletrodo inferior, α é o ângulo da válvula reguladora de pressão (*throttle valv*), C_V é a profundidade da corrosão vertical.

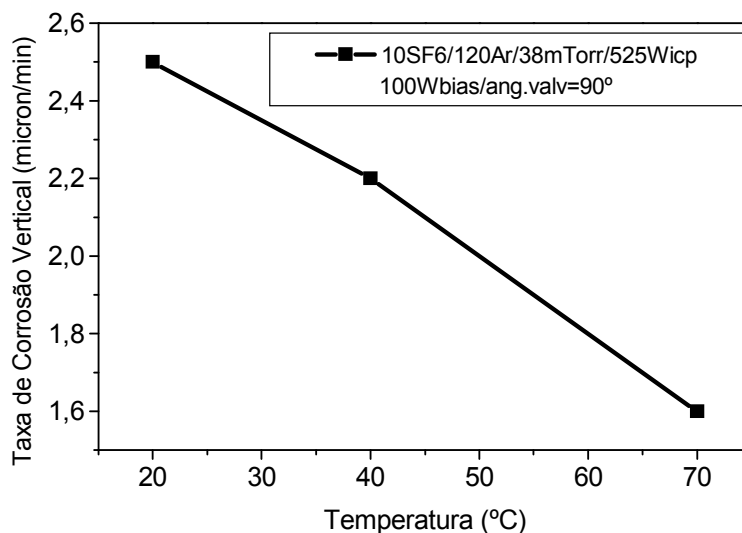


Figura 4.17. Gráfico TC_V x Temperatura do eletrodo inferior.

O gráfico da Figura 4.17 mostra um aumento na taxa de corrosão em 36% quando a temperatura permanece estabilizada em 20 °C, com refrigeração, comparando com a taxa obtida sem refrigeração.

As Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21, mostram o perfil de corrosão de três amostras processadas em temperatura variando entre 20 °C e 80 °C. A corrosão lateral (C_L) e a redeposição de subprodutos ainda está sendo estudada; conforme a corrosão lateral avança, a máscara vai ficando cada vez mais sem apoio, podendo quebrar.

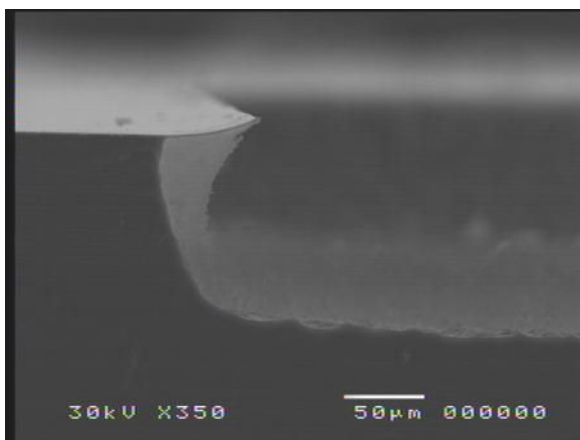


Figura 4.18. Condições de Processo: $10SF_6/120Ar$, 38 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 50 min., $T_{el}=20$ °C, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 60$ μm ; $C_V \sim 120$ μm ; $TC_{Si} = 2,4$ $\mu m/min$.

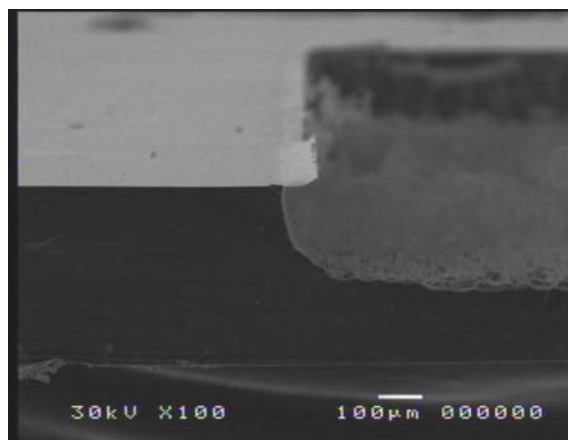


Figura 4.19. Condições de Processo: $10SF_6/120Ar$, 38 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 1h 46 min., $T_{el}=20-60$ °C, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 80$ μm ; $C_V \sim 215$ μm ; $TC_{Si} = 2$ $\mu m/min$.

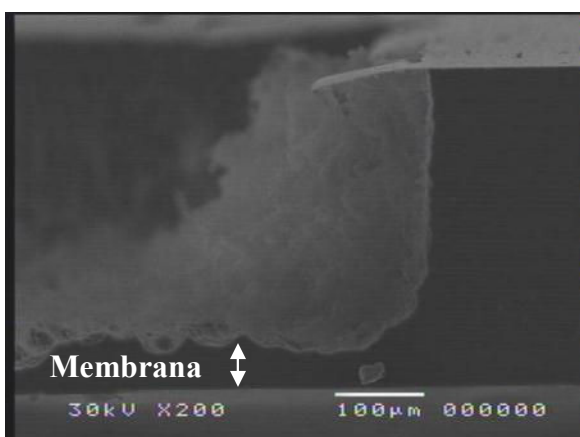


Figura 4.20. Condições de Processo: $10SF_6/120Ar$, 38 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 2h 46 min., $T_{el}=30-80$ °C, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 100$ μm ; $C_V \sim 315$ μm ; $TC_{Si} = 1,4$ $\mu m/min$.

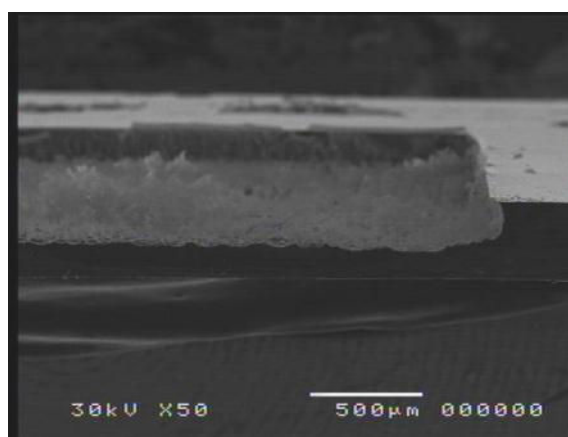


Figura 4.21. Condições de Processo: $10SF_6/120Ar$, 38 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 1h 46 min., $T_{el}=20-60$ °C, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 80$ μm ; $C_V \sim 215$ μm ; $TC_{Si} = 2$ $\mu m/min$.

A Figura 4.20 apresentou uma membrana final entre 50 μm e 20 μm . Esta grande variação foi devida a alta rugosidade superficial da corrosão; ela ocorreu devido principalmente ao intenso bombardeio iônico provocado pela potência no eletrodo inferior e a redeposição de subprodutos de corrosão, que pode ser mais bem visualizada na imagem da Figura 4.21.

4.3.2. Varição do Fluxo de SF₆

A fim de verificar a influência do fluxo de SF₆ sobre o perfil de corrosão, o mesmo foi variado entre 13 sccm e 23 sccm. Os processos foram realizados sem a aplicação de potência no eletrodo inferior. Conforme Tabela 4.4 e Figura 4.22, quanto maior o fluxo de SF₆ maior a taxa de corrosão vertical. Pode-se verificar uma parede praticamente lisa, ou seja, de baixa rugosidade.

Tabela 4.4. Resultados dos processos de variação do Fluxo de SF₆.

Mistura	Fluxo, Sccm	P, mTorr	P _{ICP} , W	P _{Bias} , W	P _{Bias-rev} , W	T _{el} , °C	α	C _L , μm	C _V , μm	TC _{Si} , μm/min	t, min
SF ₆ /Ar	13/120	40	525	0	0	20	90	48	110	3,7	30
SF ₆ /Ar	18/120	41	525	0	0	20	90	-	123	4,1	30
SF ₆ /Ar	23/120	42	525	0	0	20	90	62	137	4,7	30

Através dos perfis de corrosão das Figuras 4.23, 4.24 e 4.25, e do gráfico TC_V vs. fluxo de SF₆ (Figura 4.22), pode-se verificar que para cada acréscimo de 5 sccm de SF₆ tem-se um aumento de 0,5 μm/min na taxa de corrosão.

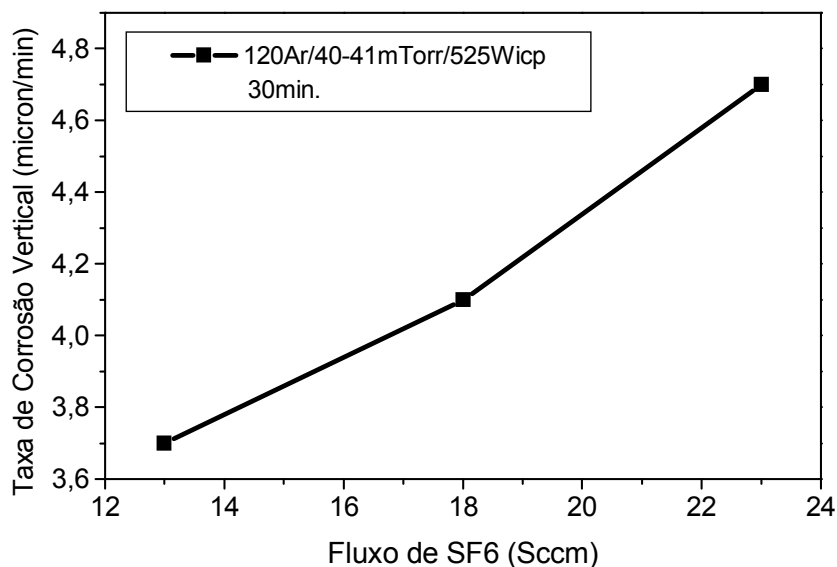


Figura 4.22. Gráfico TC_V x Fluxo de SF₆.

Para os fluxos de 13 sccm e 23 sccm verificam-se taxas de corrosão de 3,7 e 4,7, respectivamente, ou seja, aumentando-se o fluxo em 10 sccm, obtém um aumento de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ na taxa de corrosão. Sendo assim, é possível comprovar que aumentando o fluxo de espécies reativas de corrosão, aumenta-se a taxa de corrosão.



Figura 4.23. Condições de Processo: 13SF₆/120Ar, 40 mTorr, 525 W_{ICP}, 30 min., T_{el}=20 °C, $\alpha = 90^\circ$; C_L~48 μm ; C_V~110 μm ; TC_{Si}=3,7 $\mu\text{m}/\text{min}$.

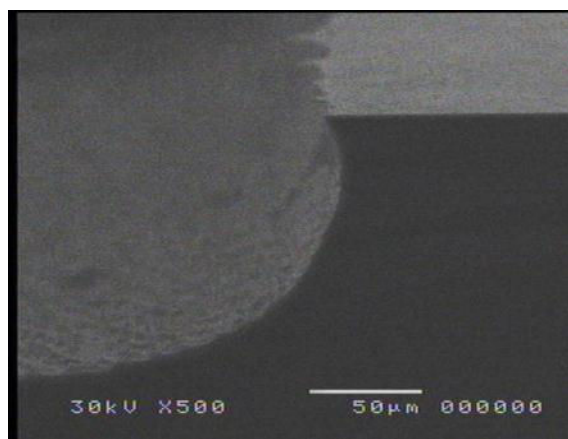


Figura 4.24. Condições de Processo: 18SF₆/120Ar, 41 mTorr, 525 W_{ICP}, 30 min., T_{el}=20 °C, $\alpha = 90^\circ$; C_V~123 μm ; TC_{Si}=4,1 $\mu\text{m}/\text{min}$.



Figura 4.25. Condições de Processo: 23SF₆/120Ar, 42 mTorr, 525 W_{ICP}, 30 min., T_{el}=20 °C, $\alpha = 90^\circ$; C_L~62 μm ; C_V~137 μm ; TC_{Si}=4,7 $\mu\text{m}/\text{min}$.

A Figura 4.23 mostra a quebra da máscara de Ni-P e a corrosão avançando rápido após esta quebra, formando uma ponta, em destaque na imagem. A Figura 4.24 mostra que não foi possível obter a corrosão lateral, uma vez que a máscara quebrou na borda da estrutura corroída. Na Figura 4.25, para um fluxo de 23 sccm de SF₆, obteve-se uma taxa de corrosão próxima de 5

$\mu\text{m}/\text{min}$. Uma uniformidade maior da corrosão e uma baixa redeposição de subprodutos foram verificadas em processos sem polarização aplicada ao eletrodo inferior.

Deve-se salientar que para estes processos foi sempre realizada uma limpeza da câmara a cada dois processos; limpeza com palha de aço, aspirador de pó e álcool isopropílico, seguida de limpeza em plasma de $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{O}_2$.

4.3.3. Variação da Potência do Eletrodo Inferior

A potência do eletrodo inferior foi variada entre 50 W e 100 W. Conforme se observa na Tabela 4.5, praticamente não ocorreu alteração na profundidade e na taxa de corrosão.

Diferença acentuada foi verificada em relação ao processo com potência de polarização desligada. Verificou-se um aumento na taxa em 25%, quando comparado ao processo com potência de polarização de 100 W, como mostra Figura 4.26.

Tabela 4.5. Resultados dos processos de variação da Potência do Eletrodo Inferior.

Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	P_{ICP} , W	P_{Bias} , W	$P_{\text{Bias-ver}}$, W	T_{el} , °C	α	C_L , μm	C_V , μm	TC_{Si} , $\mu\text{m}/\text{min}$	t, min
SF_6/Ar	23/120	42	525	50	13	20	90	48	120	4	30
SF_6/Ar	23/120	42	525	100	19	20	90	44	119	3,9	30

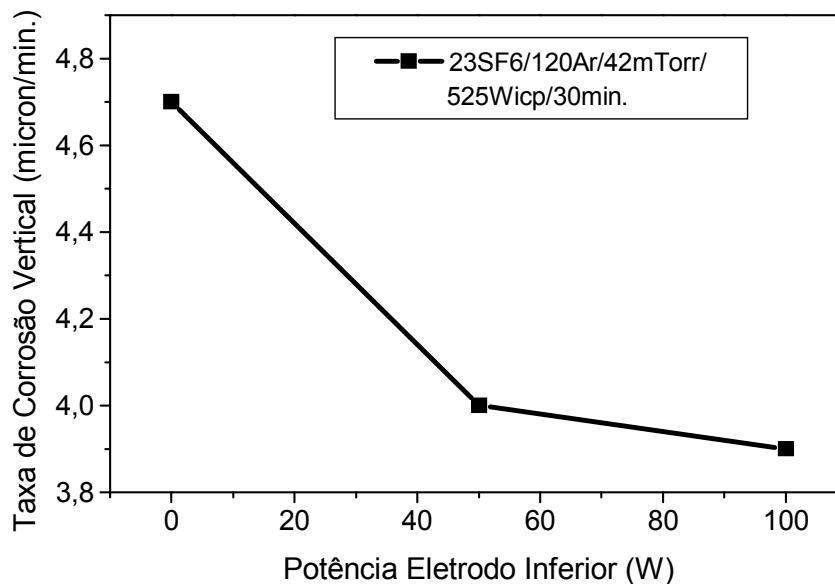


Figura 4.26. Gráfico $\text{TC}_V \times$ Potência do Eletrodo Inferior.

Diferença considerável se verifica também na comparação da rugosidade superficial obtida com e sem potência de polarização. Comparando a Figura 4.25, sem potência polarização, e as Figuras 4.27 e 4.28, com polarização, é possível observar uma maior presença de produtos de corrosão redepositados sobre a superfície da estrutura corroída com 50 W de potência de polarização; isto se deve principalmente à maior componente física da corrosão, ou seja, aumento da aceleração dos íons em direção à amostra, o que pode favorecer também a quebra da máscara de níquel, como pode ser visto na Figura 4.29.

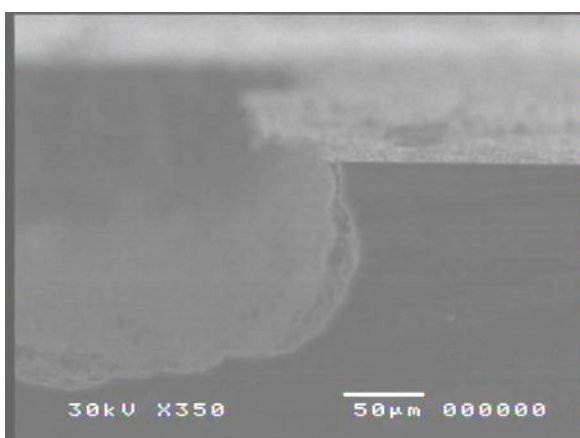


Figura 4.27. Condições de Processo: 23SF₆/120Ar, 42 mTorr, 525 W_{ICP}, 50 W_{Bias}, 30 min., T_{el}=20°C, α = 90°; C_L~48 μm; C_V~120 μm; TC_{Si}=4 μm/min.

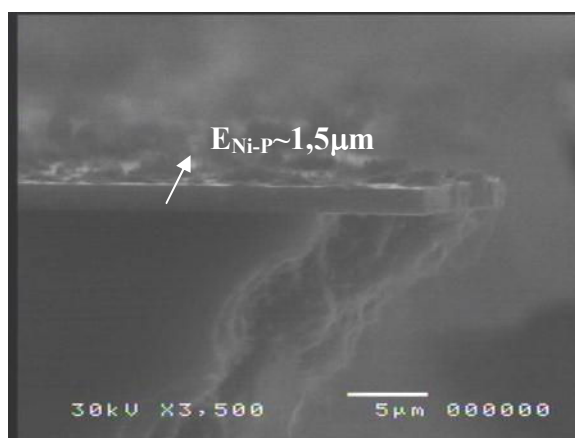


Figura 4.28. Condições de Processo: 23SF₆/120Ar, 42 mTorr, 525 W_{ICP}, 50 W_{Bias}, 30 min., T_{el}=20 °C, α = 90°; C_L~48 μm; C_V~120 μm; TC_{Si}=4 μm/min.

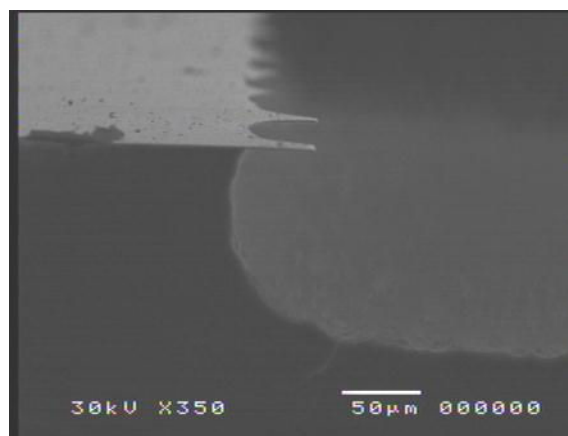


Figura 4.29. Condições de Processo: 23SF₆/120Ar, 42 mTorr, 525 W_{ICP}, 100 W_{Bias}, 30 min., T_{el}=20 °C, α = 90°; C_L~44 μm; C_V~119 μm; TC_{Si}=3,9 μm/min.

Conforme o tempo de processo aumenta, aumenta a liberação da máscara de níquel, devido a corrosão lateral, deixando-a sem apoio.

4.3.4. Variação Temporal da Corrosão

Para verificar a influência do tempo de corrosão no processo foram processadas amostras em 7 minutos e 18 minutos. As condições de processo e algumas imagens da corrosão de 7 minutos são apresentadas nas Figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33.

Conforme Tabela 4.6, é possível verificar que a taxa de corrosão não muda com o tempo.

O processo caracteriza-se por pouca anisotropia, ou seja, já em poucos minutos é possível verificar a corrosão lateral. A relação entre a corrosão vertical e a corrosão lateral se mantém entre 5 e 6, ou seja, a taxa de corrosão vertical é 6 vezes maior que a taxa de corrosão lateral.

Tabela 4.6. Resultados dos processos de variação Temporal.

Mistura	Fluxo, sccm	P, mTorr	P _{ICP} , W	P _{Bias} , W	P _{Bias (rev)} , W	T _{el} , °C	α	C _L , μm	C _V , μm	TC _{Si} , μm/min	t, min
SF ₆ /Ar	23/120	42	525	100	19	20	90	13	72	4	18
SF ₆ /Ar	23/120	42	525	100	19	20	90	5,5	28,5	4,1	7

Verificou-se que a máscara de níquel, ao longo do tempo, sofre quebras durante o processo, intensificadas com o aumento do P_{Bias}. É importante ressaltar que a máscara não diminui de espessura ao longo do tempo de corrosão (Figura 4.28, mostrando o resultado após um processo de 30 minutos de duração), ao contrário, a máscara de níquel enrijece, fica mais dura quando exposta ao plasma. Isto será discutido no item 4.5.

As Figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33, apresentam algumas características deste processo, como segue: material de máscara resistente; taxas das corrosões: lateral e vertical, constantes; e, janela de corrosão de corpo nas costas da lâmina.

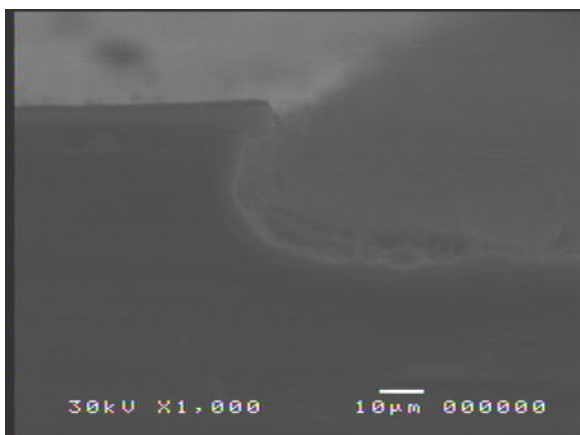


Figura 4.30. Condições de Processo: $23SF_6/120Ar$, 42 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{Bias} , 7 min., $T_{el}=20\text{ }^\circ C$, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 5,5\text{ }\mu m$; $C_V \sim 28,5\text{ }\mu m$; $TC_{Si} = 4,1\text{ }\mu m/min$.

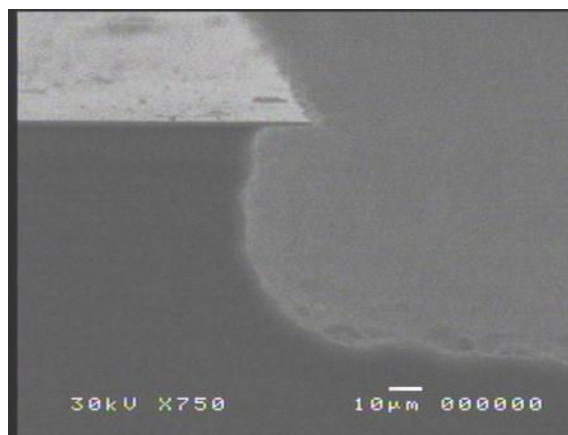


Figura 4.31. Condições de Processo: $23SF_6/120Ar$, 42 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{Bias} , 18 min., $T_{el}=20\text{ }^\circ C$, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 13\text{ }\mu m$; $C_V \sim 72\text{ }\mu m$; $TC_{Si} = 4\text{ }\mu m/min$.

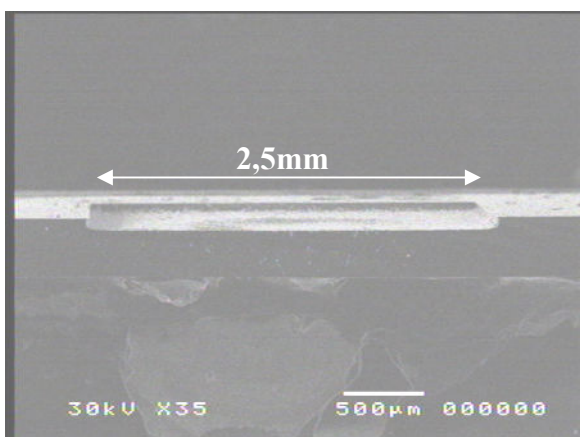


Figura 4.32. Condições de Processo: $23SF_6/120Ar$, 42 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{Bias} , 18 min., $T_{el}=20\text{ }^\circ C$, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 13\text{ }\mu m$; $C_V \sim 72\text{ }\mu m$; $TC_{Si} = 4\text{ }\mu m/min$.

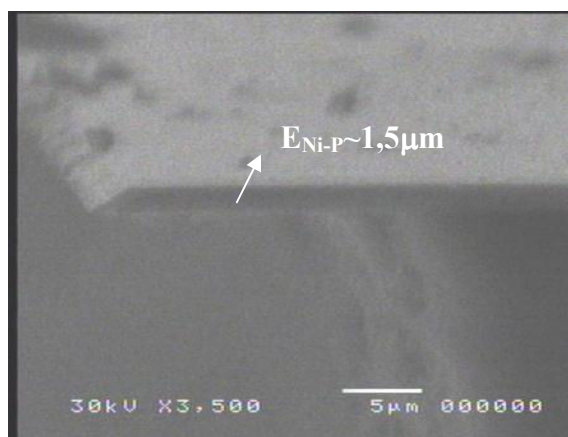


Figura 4.33. Condições de Processo: $23SF_6/120Ar$, 42 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{Bias} , 18 min., $T_{el}=20\text{ }^\circ C$, $\alpha = 90^\circ$; $C_L \sim 13\text{ }\mu m$; $C_V \sim 72\text{ }\mu m$; $TC_{Si} = 4\text{ }\mu m/min$.

O processo desenvolvido está sendo aplicado na fabricação de sensores de pressão conforme apresentado na descrição do item 3.3, e servirá como comparação de resultados da análise dos elementos sensores de membrana.

4.4. Corrosão profunda de Si – Separação de *Pastilhas* – Lâminas (111)

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método para separação de pastilhas assistida por corrosão por plasma. Utiliza os seguintes equipamentos: Reator ICP

(pode ser adaptado a partir de um RIE), centrifugador para deposição de fotorresiste, ponta de diamante para riscar as amostras, placa quente e soluções químicas para deposição e remoção de filme de Ni-P, utilizado como material de máscara na corrosão por ICP.

Entre os principais requisitos desejáveis para o processo destacam-se: alta taxa de corrosão, alta seletividade do material de máscara (Ni-P) e perfil de corrosão com parede vertical.

As etapas do processo desenvolvido são apresentadas no fluxograma da Figura 4.34.

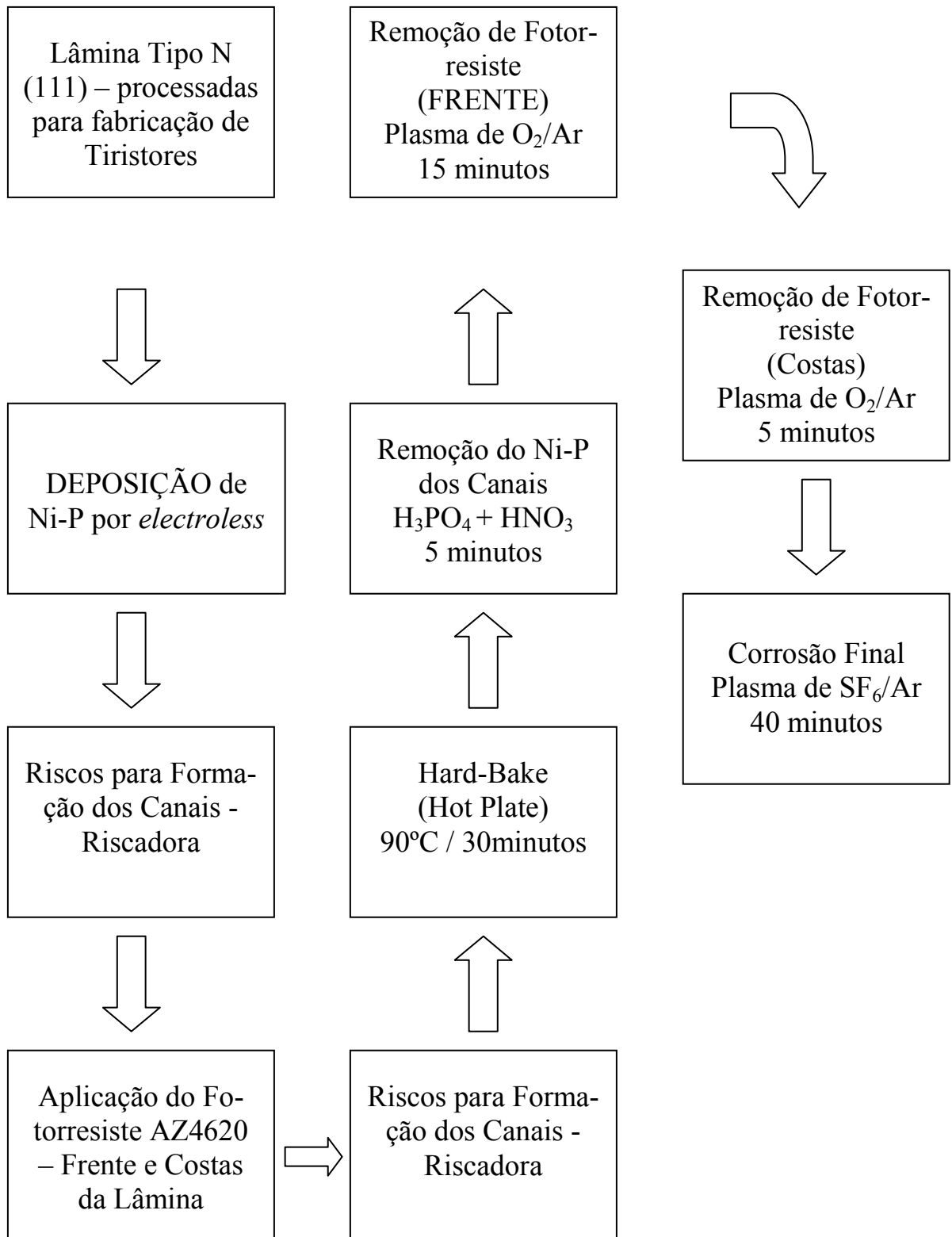


Figura 4.34. Fluxograma das etapas para separação de pastilhas.

O método alternativo apresentado baseia-se em um procedimento prático e convencional para separação de pastilhas, que pode ser utilizado por pequenos laboratórios quando não se dispõe de equipamentos sofisticados e modernos nem grandes investimentos financeiros.

Os testes apresentados na seqüência forneceram resultados que apontaram para seqüência final mostrada na Figura 4.34.

1º Teste: Tipo de solução química para remoção do Ni-P dos canais após riscos.

Este teste foi realizado após a seguinte seqüência:

- a) Deposição Ni-P por *electroless*;
- b) Formação dos canais com equipamento riscador manual;
- c) Aplicação do fotorresiste AZ4620 na frente e costas da lâmina;
- d) Reforço dos canais com riscador manual.

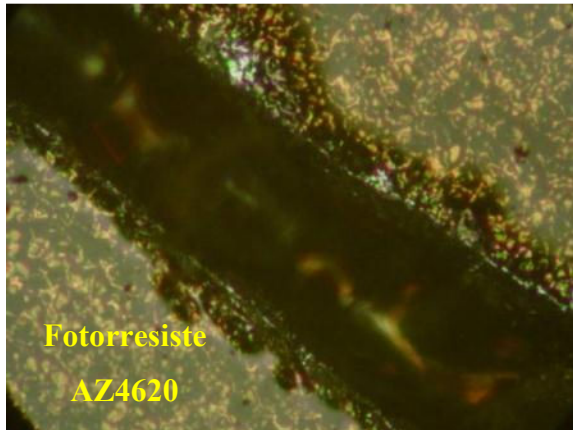


Figura 4.35. Amostra SD_01A - Imagem do Microscópio Óptico após corrosão de Ni-P de 3 minutos por solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 – 450 ml) + Ácido nítrico (HNO_3 – 100 ml).

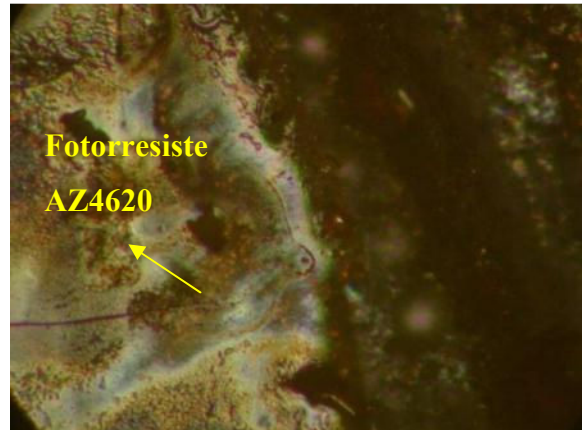


Figura 4.36. Amostra SD_02 - Imagem do Microscópio Óptico após corrosão de Ni-P de 3 minutos por solução de cloreto de ferro ($FeCl_3 + HCl + H_2O$).

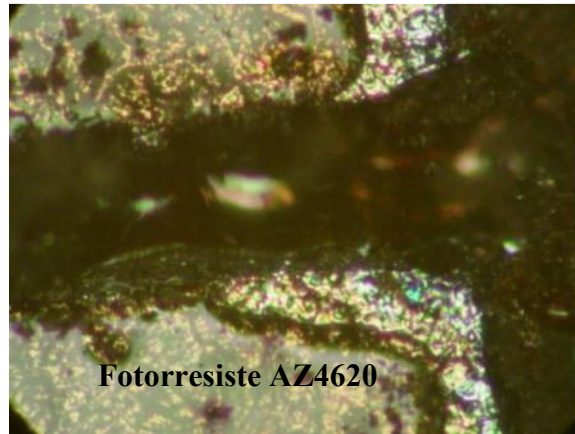


Figura 4.37. Amostra SD_01B - Imagem do Microscópio Óptico após corrosão de Ni-P de 3 minutos por solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 – 450 ml) + Ácido nítrico (HNO_3 – 100 ml).

As Figuras 4.35 e 4.37 apresentam o resultado da corrosão do Ni-P utilizando solução química à base de ácido fosfórico, e a Figura 4.36 apresenta resultado da corrosão utilizando solução de cloreto de ferro. A taxa de corrosão destas duas soluções é bem parecida, não ocorreu diferença na qualidade da corrosão.

Ainda não está bem entendida a composição da região escura dentro do canal, mas é possível que seja Ni-P oxidado, uma vez que a solução utilizada para remoção inicia o processo por oxidação e depois corrosão. O motivo dele não ter sido removido é devido ao fotorresiste que deve ter se misturado no canal no momento da realização dos riscos de demarcação das pastilhas.

Além destas misturas, foi utilizada também uma solução de ácido nítrico 30 % por volume e água; reagente menos viscoso que os outros dois apresentados, com maior possibilidade de penetração para dentro do canal. O uso desta solução foi devido ao canal formado: estreito e com vários tipos de filmes, craqueados e misturados (Ni-P e fotorresiste) pelo efeito da força mecânica da ponta de diamante do riscador manual. Soluções com estas características tendem a ser mais eficientes. Porém, devido à taxa de corrosão ser bem inferior às outras, ela permaneceu durante três dias no banho; ao final verificou-se que, ambos fotorresiste e Ni-P, haviam sido removidos. Esta solução necessita-se de um maior estudo.

2º Teste: Remoção de Fotorresiste dos canais.

Este teste foi realizado após a seguinte seqüência:

- Deposição Ni-P por *electroless*;
- Formação dos canais com equipamento riscador manual;
- Aplicação do fotorresiste AZ4620 na frente e costas da lâmina;
- Reforço dos canais com riscador manual;
- Corrosão de Ni-P por solução química.

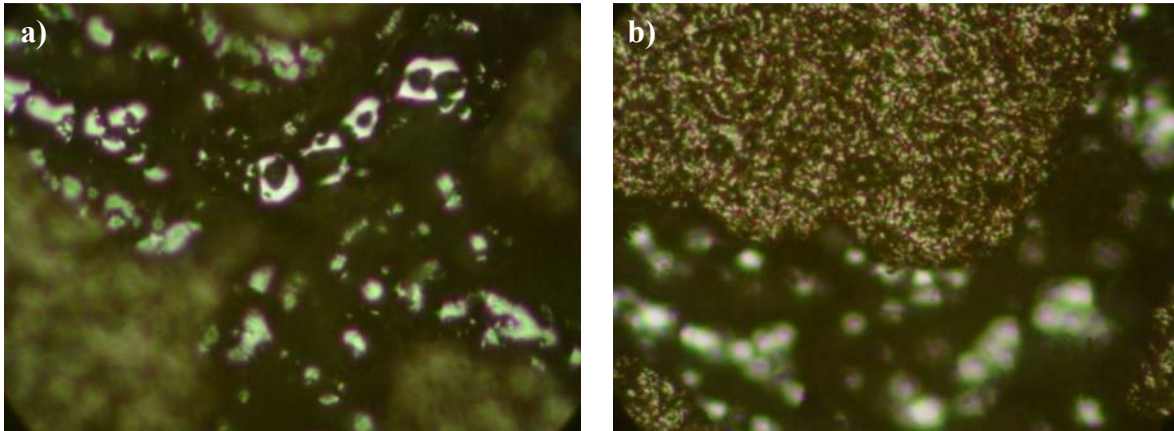


Figura 4.38. Amostra SD_01A (1º Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF_6/Ar . Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 100 W_{BLAS} , 30min., $\alpha=90^\circ$; a) foco no canal; b) foco na máscara de Ni-P (superfície).

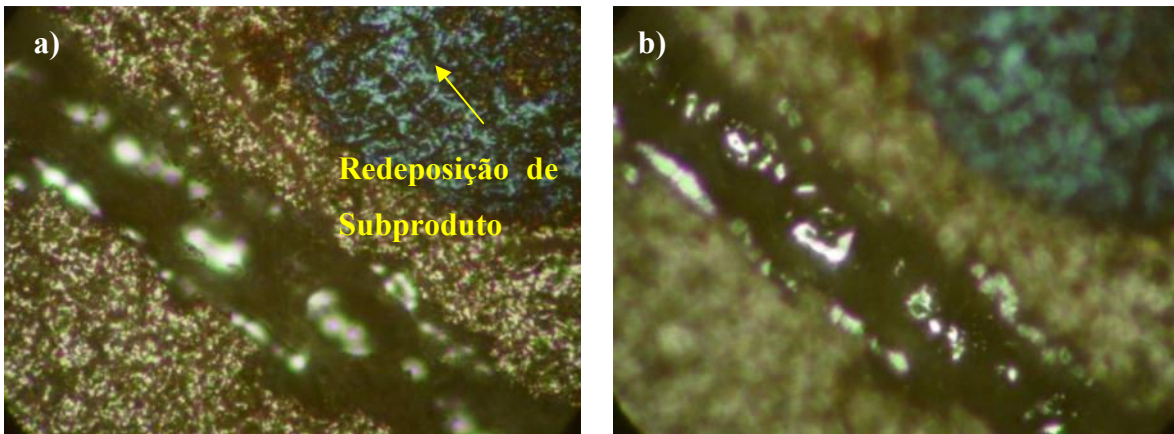


Figura 4.39. Amostra SD_01A (2º Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de O_2/Ar . Condições de Processo: 50/111 sccm, 44 mTorr, 500 W, 0 W_{BLAS} , 10 min., $\alpha=90^\circ$; a) foco na máscara de Ni-P (superfície); b) foco no canal (silício).

A potência de polarização da Figura 4.38 foi usada para ajudar na remoção total do fotorresiste. Analisando o resultado dos processos da amostra SD_01A (Figuras 4.38 e 4.39), conclui-

se que não houve diferença em relação ao aspecto do canal. Nos dois casos é possível afirmar que todo fotorresiste foi removido.

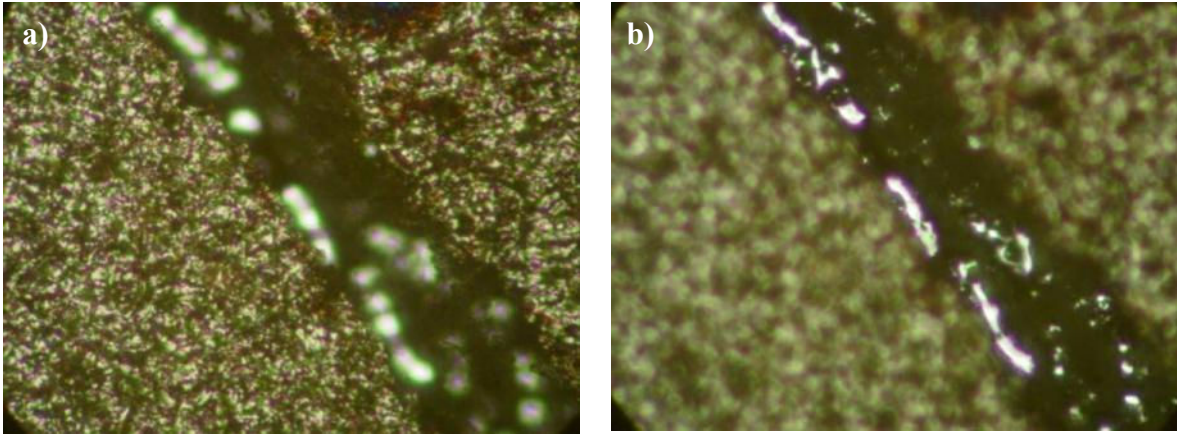


Figura 4.40. Amostra SD_01B (1° Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de O₂/Ar. Condições de Processo: 50/111 sccm, 44 mTorr, 500 W, 0 W_{BIAS}, 20 min., $\alpha=90^\circ$; a) foco na máscara de Ni-P (superfície); b) foco no canal (silício).

A Figura 4.40 apresenta o resultado da corrosão por ICP da amostra SD_01B utilizando plasma O₂/Ar por 20 minutos sem polarização, que difere dos processos realizados na amostra SD_01A, a qual passou por dois processos com condições diferentes. Os resultados foram bem parecidos. A seqüência de processo percorrido pela amostra SD_01B foi mais eficiente, pois se eliminou uma etapa, que foi a de corrosão com potência de polarização utilizando gás SF₆/Ar, apresentado na Figura 4.38. O tempo de 20 minutos foi preferível para garantir que todo fotorresiste fosse removido; embora alguns testes, mostraram que, com 12 minutos ele já havia sido removido por completo.

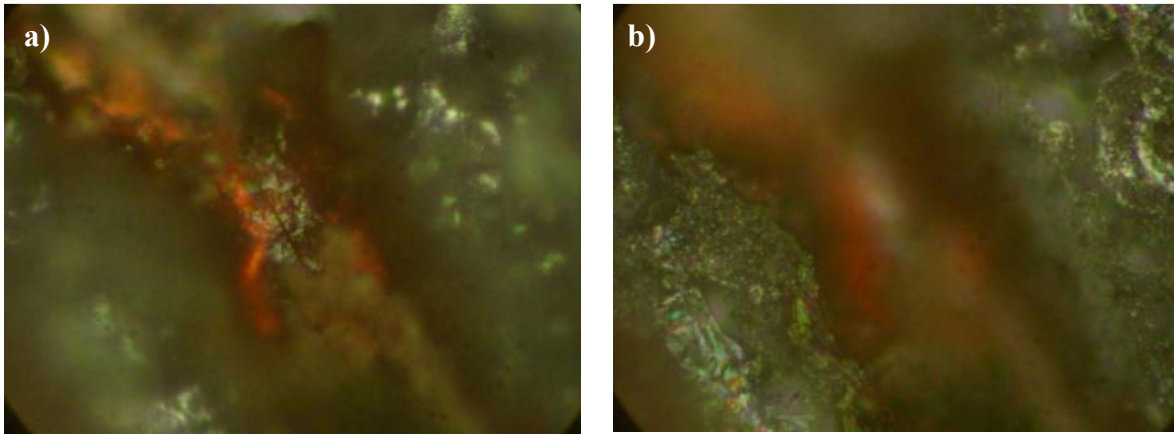


Figura 4.41. Amostra SD_02 - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF_6/Ar . Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 100 W_{BLAS} , 30 min., $\alpha=90^\circ$; a) foco no canal; b) foco na superfície (máscara).

A amostra SD_02, cujo resultado é apresentado na Figura 4.41, passou por remoção de Ni-P dos canais utilizando cloreto de ferro. Verificou-se que um composto de alguns materiais se formou dentro do canal. Outros testes com condições diferentes de processo de corrosão por ICP foram realizados, mas não foi possível remover este composto do canal. Este processo ainda necessita ser realizado mais vezes para confirmação desta informação.

3º Teste: Tipo de método e mistura gasosa para remoção de Si dos canais – Corrosão Profunda (*Si Deep Etching*).

Este teste foi realizado após a seguinte seqüência:

- a) Deposição Ni-P por *electroless*;
- b) Formação dos canais com equipamento riscador manual;
- c) Aplicação do fotorresiste AZ4620 na frente e costas da lâmina;
- d) Reforço dos canais com riscador manual;
- e) Corrosão de Ni-P por solução química;
- f) Remoção total do fotorresiste na frente (15 minutos) e costas (5 minutos) da lâmina.

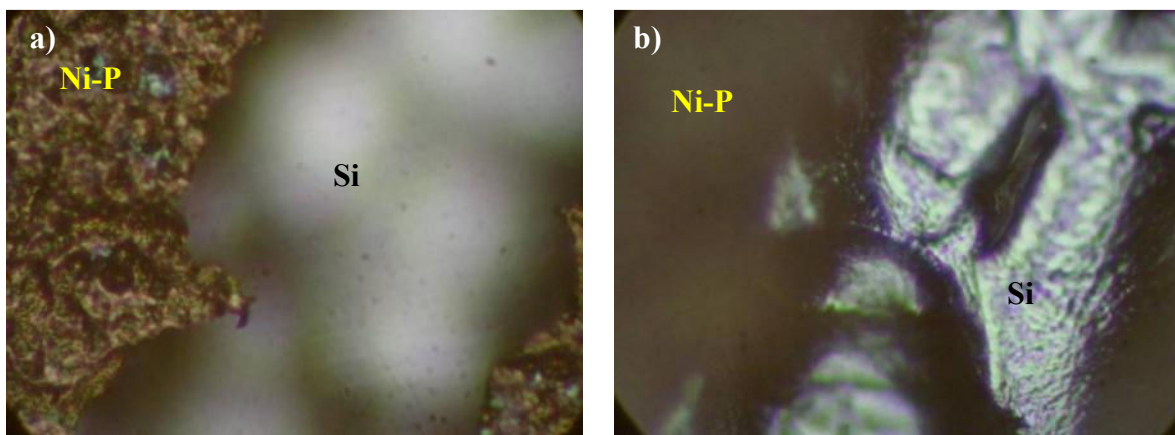


Figura 4.42. Amostra SD_01B (1º Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF_6/Ar . Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 0 W_{BIAS} , 15 min, $\alpha=90^\circ$; a) foco na máscara de Ni-P (superfície); b) foco no canal (silício).

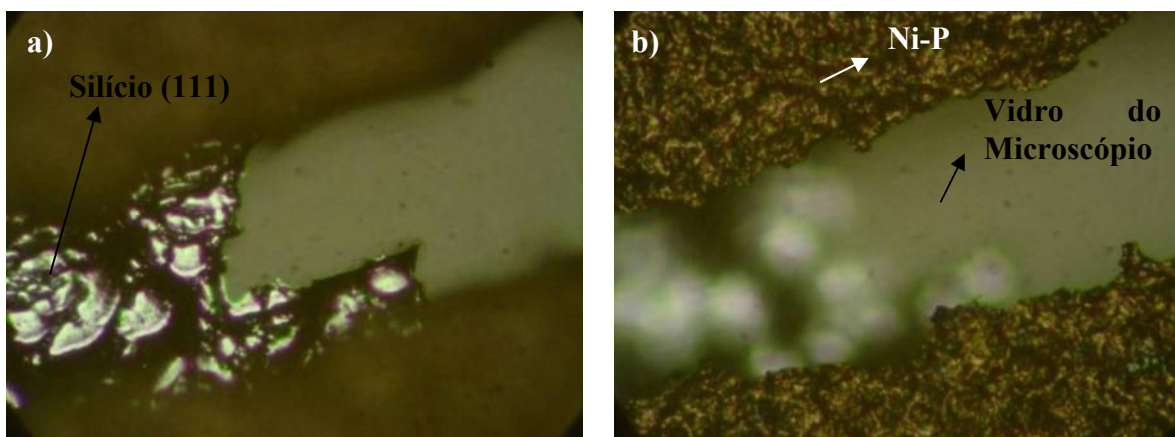


Figura 4.43. Amostra SD_01B (2º Processo) - Imagens do Microscópio Óptico após corrosão por ICP de plasma de SF_6/Ar . Condições de Processo: 20/111 sccm, 38 mTorr, 500 W, 0 W_{BIAS} , 30 min, $\alpha=90^\circ$; a) foco no canal (silício); b) foco na máscara de Ni-P (superfície).

Com os processos seqüenciais da amostra SD_01B (Figuras 4.42 e 4.43), de 15 e 30 minutos, totalizando 45 minutos, atingiu-se o final da corrosão dos canais. Isto proporcionou a separação das pastilhas. Devido à alta rugosidade desta lâmina (111) ou não uniformidade da corrosão, houve várias falhas no interior do canal, ou seja, alguns pontos atingiram e outros não atingiram o final da corrosão. Mas as camadas que restaram eram finas, facilitando a separação das pastilhas.

Testes de repetibilidade do processo mostraram que 40 minutos contínuos foram necessários para a separação das pastilhas. É importante que a separação não ocorra durante o processo, pois as amostras podem, devido ao seu tamanho reduzido, se perder dentro da câmara.

4.5. Máscaras para processo de corrosão tipo BOSCH

4.5.1. Efeito de recozimento sobre a superfície do Filme de Ni-P

Filmes de níquel depositados pelo método *electroless* podem ser endurecidos por um tratamento térmico. Neste trabalho o recozimento (*annealing*) foi feito em uma atmosfera de nitrogênio em um forno a 150 °C durante 24 horas. Nas Figuras 4.44 a 4.47 podem ser vistos os efeitos do recozimento sobre os perfis dos filmes após a corrosão úmida: o ângulo da borda é reduzido de ~50° para 30° quando os filmes são tratados termicamente. Os filmes das Figuras 4.44, 4.45 e 4.46, 4.47 foram obtidos após uma deposição de 15 e 10 minutos, respectivamente. Estes resultados indicam que um maior *undercut* (corrosão abaixo da camada de fotorresiste) ocorre nas amostras recozidas, supostamente para ser mais estável quando submetidas ao ataque químico. As razões para este efeito não são clara no momento. Estudos mais aprofundados são necessários. No entanto, nenhuma mudança significativa foi observada com relação a resistência a corrosão tanto dos filmes de Ni recozidos e não recozidos. Entretanto, a definição de linha, ou seja, a rugosidade da borda da linha foi melhor nas amostras recozidas.

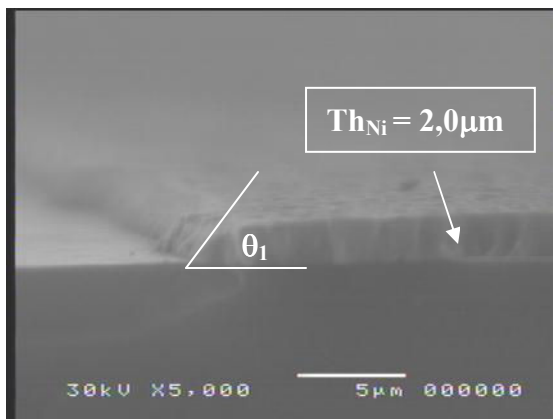


Figura 4.44. Imagem SEM da Máscara de Ni sem tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. Espessura de Ni (Th_{Ni}) = 2,0 μm

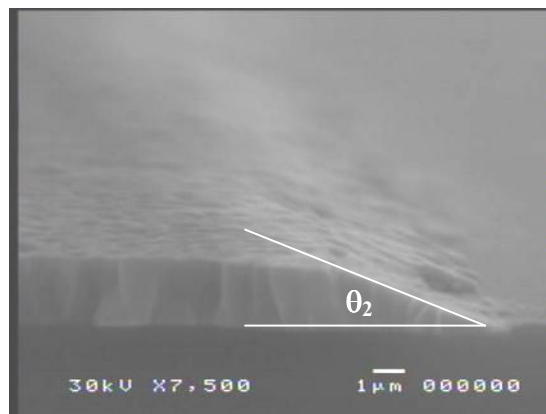


Figura 4.45. Imagem SEM da máscara de Ni com tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. Th_{Ni} = 2,0 μm .

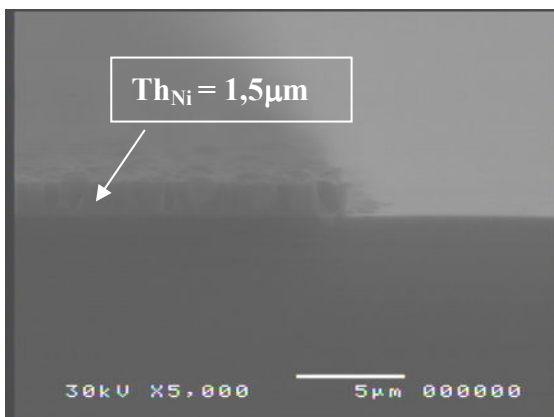


Figura 4.46. Imagem SEM da máscara de Ni sem tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. Th_{Ni} (espessura do Ni-P) = 1,5 μm



Figura 4.47. Imagem SEM da máscara de Ni com tratamento térmico após corrosão úmida e antes da corrosão por ICP. $Th_{Ni} = 1,5 \mu\text{m}$.

4.5.2. Efeito da Espessura da Máscara sobre condições de corrosão

As taxas de corrosão de Si, tanto lateral como vertical, foram constantes para um tempo de corrosão muito longo, como mostra a Figura 4.48. Nota-se que corrosão lateral rápida em gases contendo flúor é determinada pela alta volatilidade de produtos de corrosão Si-F_x , pois a corrosão é espontânea (nenhum bombardeio iônico é requerido) e medidas especiais devem ser tomadas para inibi-la [36].

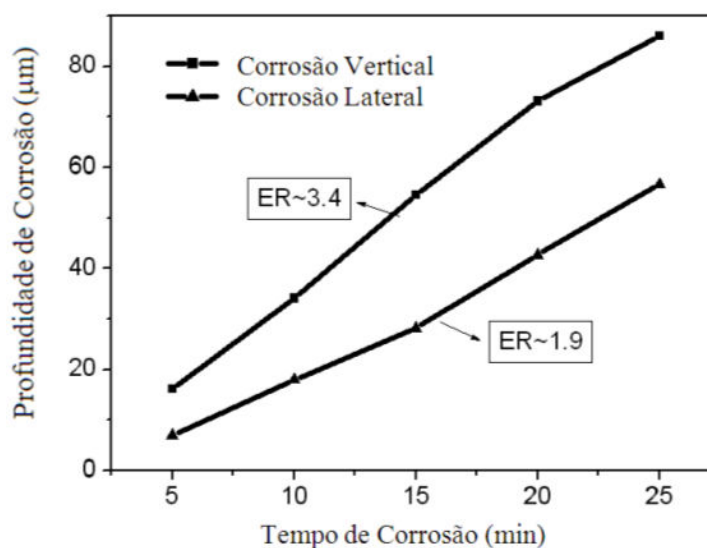


Figura 4.48. Profundidade de corrosão e corrosão lateral vs. Tempo de corrosão.

A evolução dos perfis e o comportamento da máscara metálica durante a corrosão podem ser vistos nas Figuras 4.49 a 4.52. Quando o tempo de corrosão aumenta de 5 minutos para 15 minutos, e então para 25 minutos (Figuras 4.49, 4.50 e 4.51), o filme de Ni recozido termicamente, originalmente com 900 nm de espessura, torna-se cada vez mais fino e sofre forte *undercut*. Quando um valor crítico de 50 μm de corrosão lateral é alcançado, a tensão no filme provoca sua curvatura. Isto pode ser visto com maior amplificação na Figura 4.52. Este efeito depende da espessura do filme. Sob as mesmas condições e mesma profundidade de corrosão, a curvatura pode ser evitada com filmes mais espessos. Isto pode ser visto nas Figuras 4.53 e 4.54. Os perfis foram obtidos em corrosões mais longas (profundidade de corrosão e corrosão lateral de 153 μm e 85 μm , respectivamente) usando um filme de Ni de 1,4 μm de espessura.

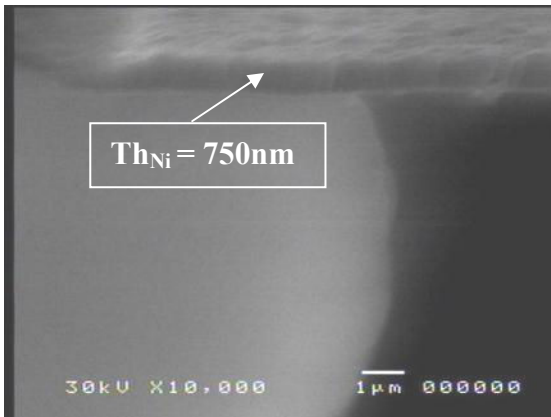


Figura 4.49. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=5 min, Th_{Ni} =750 nm, Profundidade de Corrosão=16 μm , $Cor_Lateral$ =7 μm .

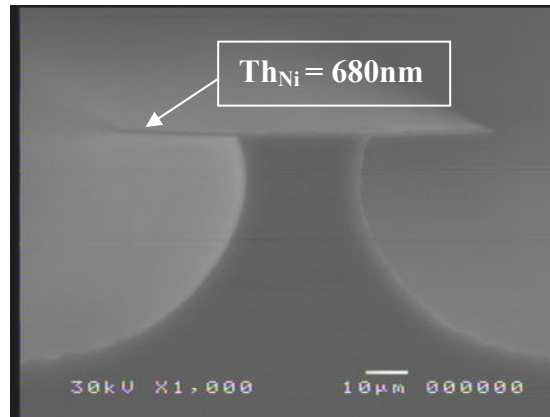


Figura 4.50. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=15 min, Th_{Ni} =680 nm, Profundidade de Corrosão=55 μm , $Cor_Lateral$ =30 μm .

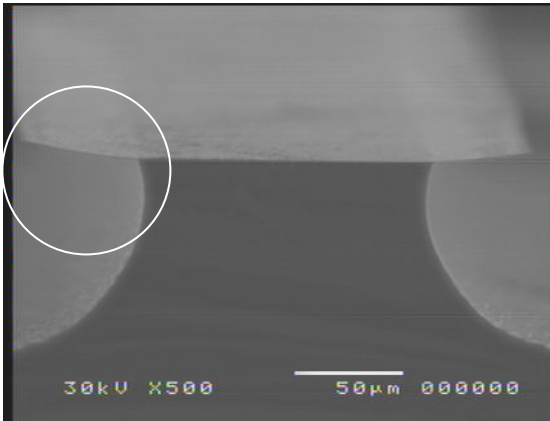


Figura 4.51. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=25 min, Th_{Ni} =690 nm, Profundidade de Corrosão=87 μm , $Cor_Lateral$ =55 μm .

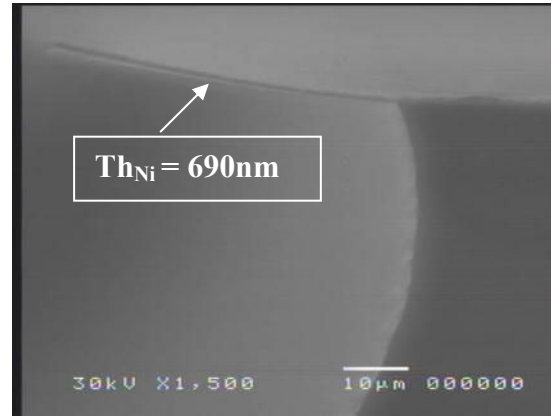


Figura 4.52. Imagem SEM da arte circular da Figura 4.51. Dados: Tempo de Corrosão=25 min, Th_{Ni} =690 nm, Profundidade de Corrosão=87 μm , $Corrosão\ Lateral$ =55 μm .

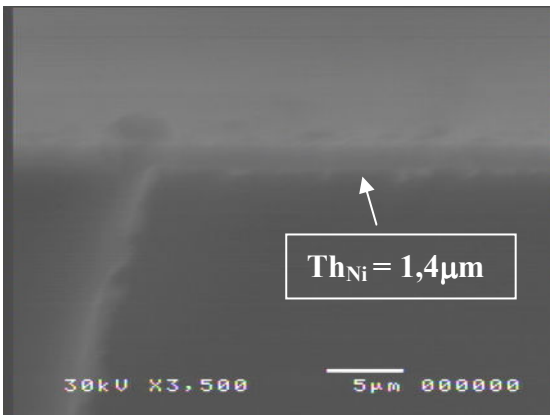


Figura 4.53. Imagem SEM da Máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=40 min, Th_{Ni} =1,4 μm , Profundidade de Corrosão=153 μm , $Cor_Lateral$ =85 μm .

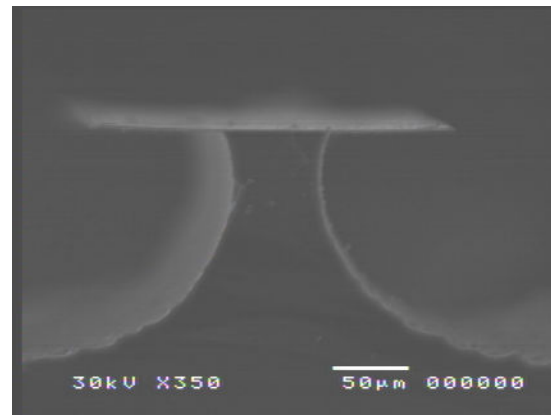


Figura 4.54. Imagem SEM da máscara de Ni após corrosão por ICP. Dados: Tempo de Corrosão=40 min, Th_{Ni} =1,4 μm , Profundidade de Corrosão=153 μm , $Cor.Lateral$ =85 μm .

4.5.3. Filme de Ni-P endurecido durante exposição ao plasma

Um efeito interessante foi observado com tempos maiores de corrosão. A taxa de remoção da máscara de Ni reduz dramaticamente após 10 minutos de processamento: do valor inicial de 30nm/min para um valor muito baixo, de pelo menos uma ordem de magnitude menor, como mostram as Figuras 4.55 e 4.56, onde a evolução temporal das taxas de corrosão de Ni e Si pode

ser observada. É importante notar que a remoção da máscara por corrosão úmida, após a corrosão seca, não é afetada. Isto significa que um endurecimento ocorre na camada superior da máscara de Ni (de alguns poucos nanômetros), formando um filme muito denso devido à sua exposição, por tempos prolongados, ao plasma de alta-densidade. A seletividade da corrosão de Si para Ni aumenta para níveis muito altos, como mostra a Figura 4.57, permitindo uma corrosão extremamente profunda, acima de 0,3 mm a 0,5 mm, com uma máscara de Ni relativamente fina, de 1,5 μm a 2 μm .

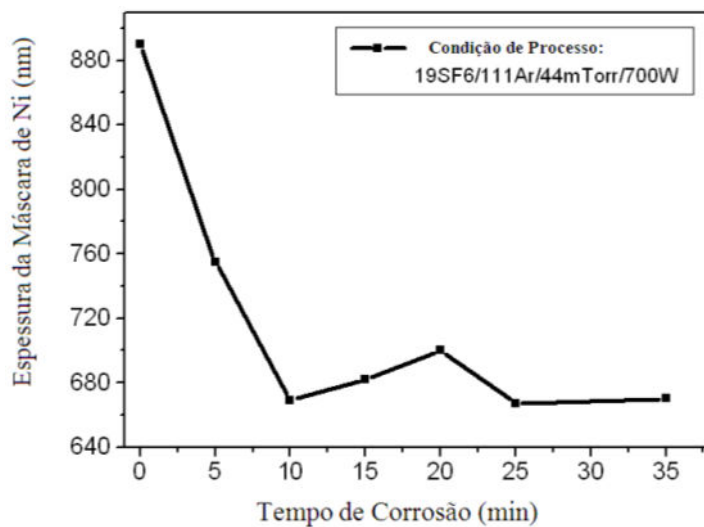


Figura 4.55. Espessura da Máscara de Ni vs. Tempo de Corrosão.

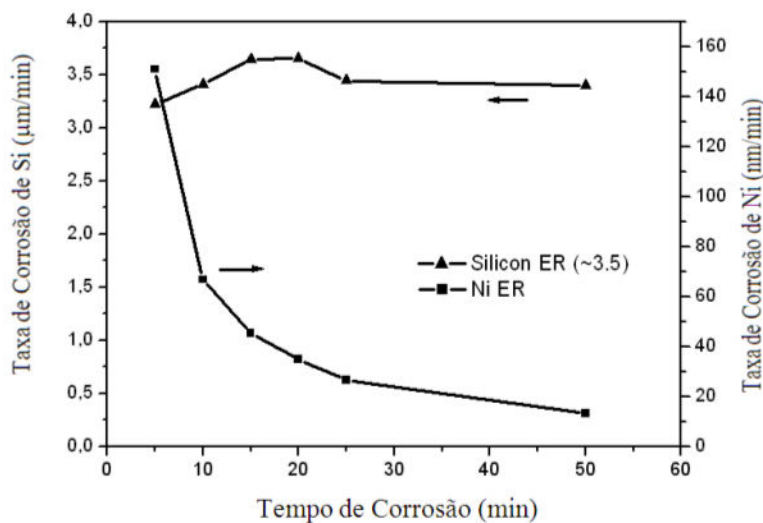


Figura 4.56. Taxa de Corrosão de Si e Ni vs. Tempo de Corrosão.

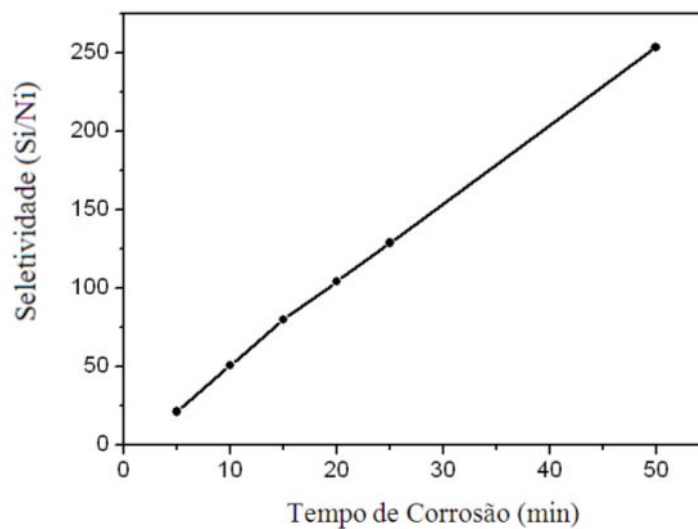


Figura 4.57. Seletividade (Si/Ni) vs. Tempo de Corrosão.

4.5.4. Plasma de SF₆/Ar (1ª Etapa do Processo Bosch)

Na corrosão as seguintes condições foram usadas: SF₆/Ar = 10/35 sccm, 38 mTorr, potência do ICP de 525 W, $A_{\text{valv}} = 31^\circ$, onde A_{valv} é a posição angular da válvula reguladora de vácuo (*throttle valve*). A potência de polarização e tempo de processo foram variados.

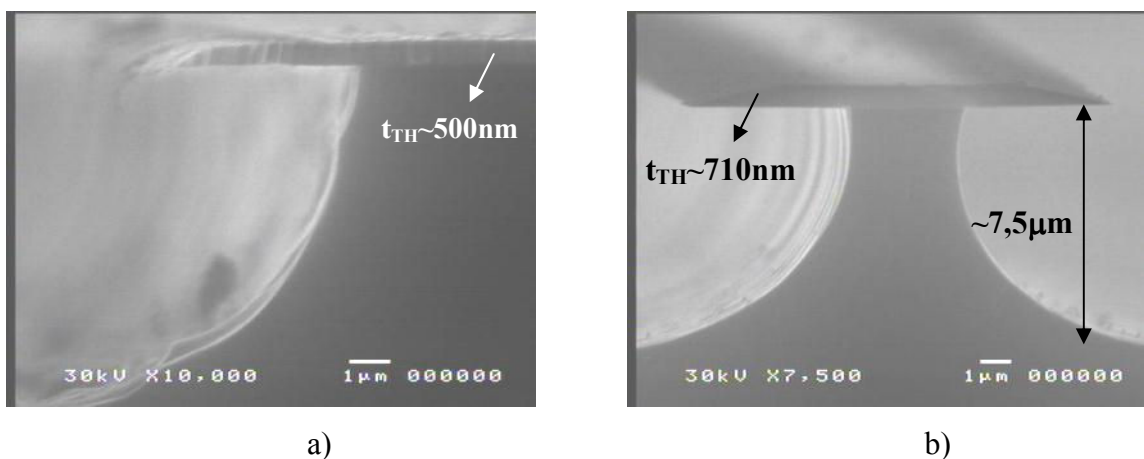


Figura 4.58. Perfis de Corrosão, 10SF₆/35Ar, 38 mTorr, 525 W_{ICP}, 35 V, 3 minutos, $A_{\text{valv}} = 31^\circ$; a) Máscara de Ni-P, $t_{\text{TH}} \sim 500 \text{ nm}$; b) Máscara de SiO₂, $t_{\text{TH}} \sim 710 \text{ nm}$.

A Figura 4.58 apresenta os perfis de corrosão obtidos sem potência de polarização, para um tempo de processo curto, de 3 minutos. A máscara de Ni-P de 500 nm de espessura praticamente não sofreu alteração nas dimensões (corrosão desprezível), enquanto que um afinamento notável na máscara de SiO₂ pode ser verificado (710 nm quando comparado com o valor inicial de 760 nm). A seletividade de corrosão foi de 100 para Si/SiO₂ e >200 para Si/Ni-P. A seletividade Si/Ni-P é inicialmente mais alta, e tende a aumentar devido ao endurecimento (*hardening*) do filme Ni-P exposto ao plasma.

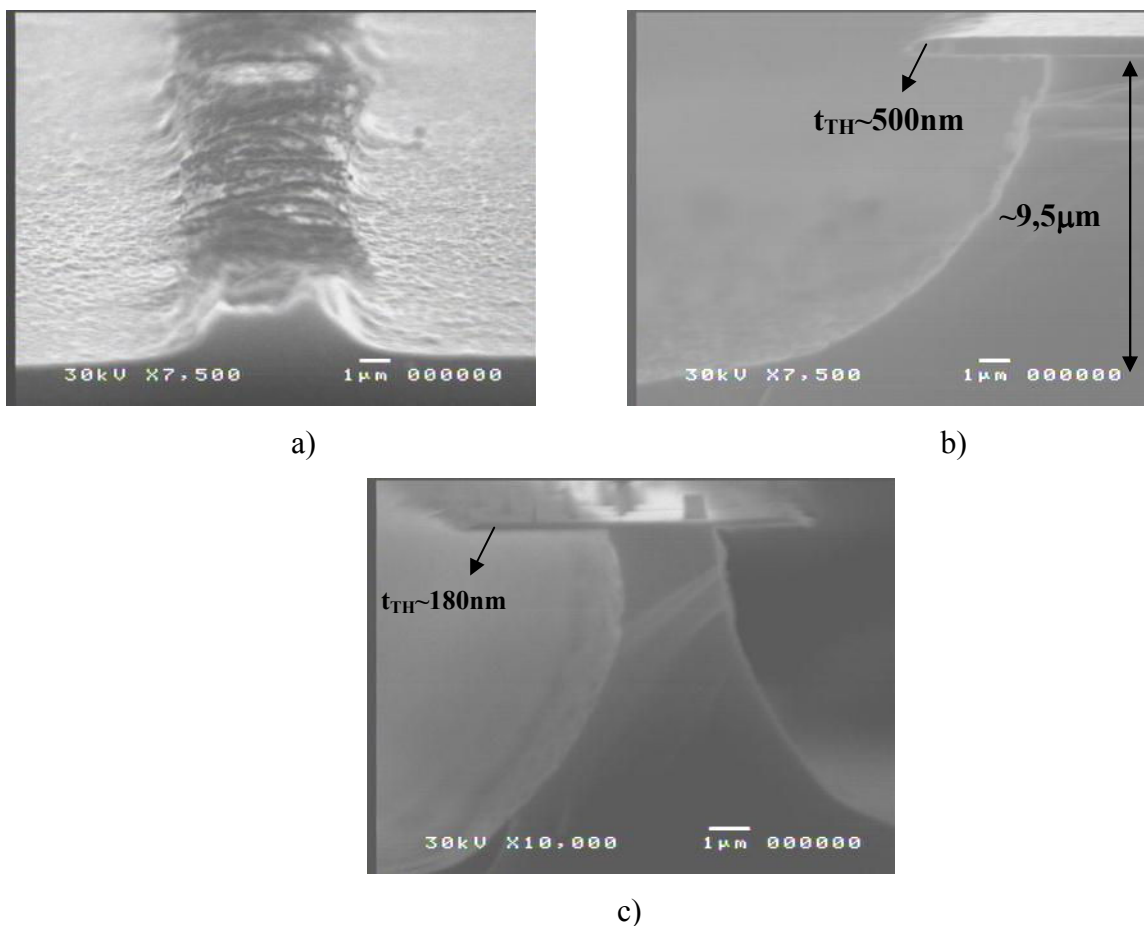
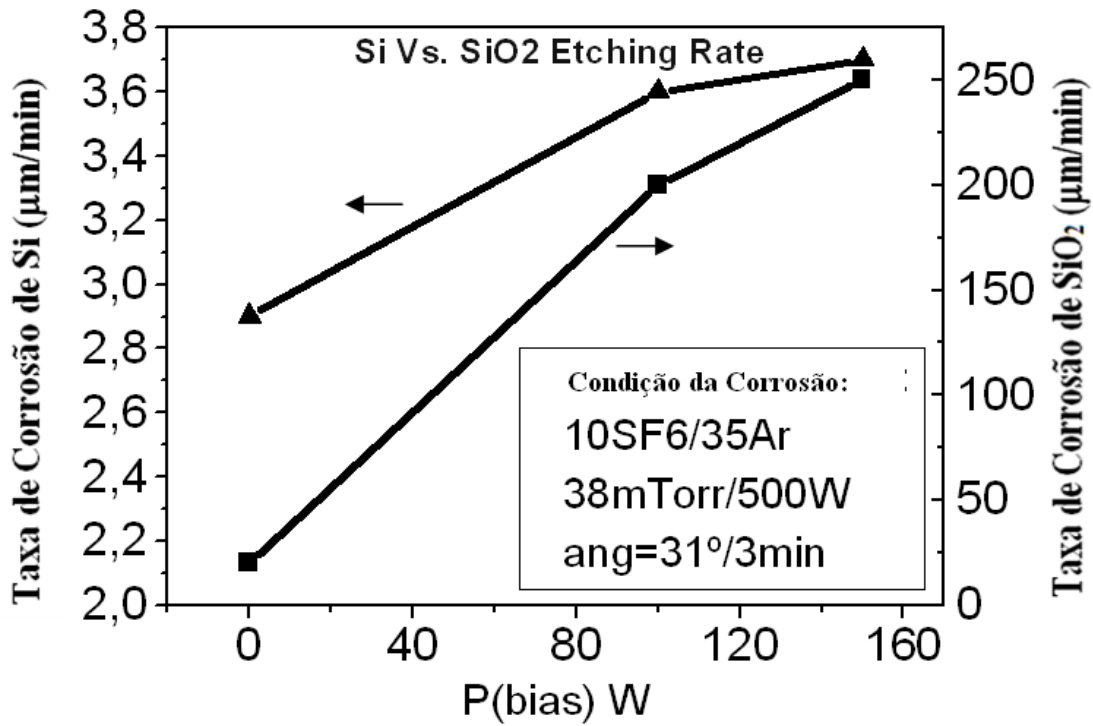


Figura 4.59. Perfis de Corrosão, 10SF₆/35Ar, 38 mTorr, 525 W_{ICP}, 52 V, 100 W_{bias}, 3 min., $A_{valv} = 31^\circ$; a) Mascara de Ni-B; b) Mascara de Ni-P, $t_{TH} \sim 500 \text{ nm}$, c) Máscara de SiO₂, $t_{TH} \sim 180 \text{ nm}$.

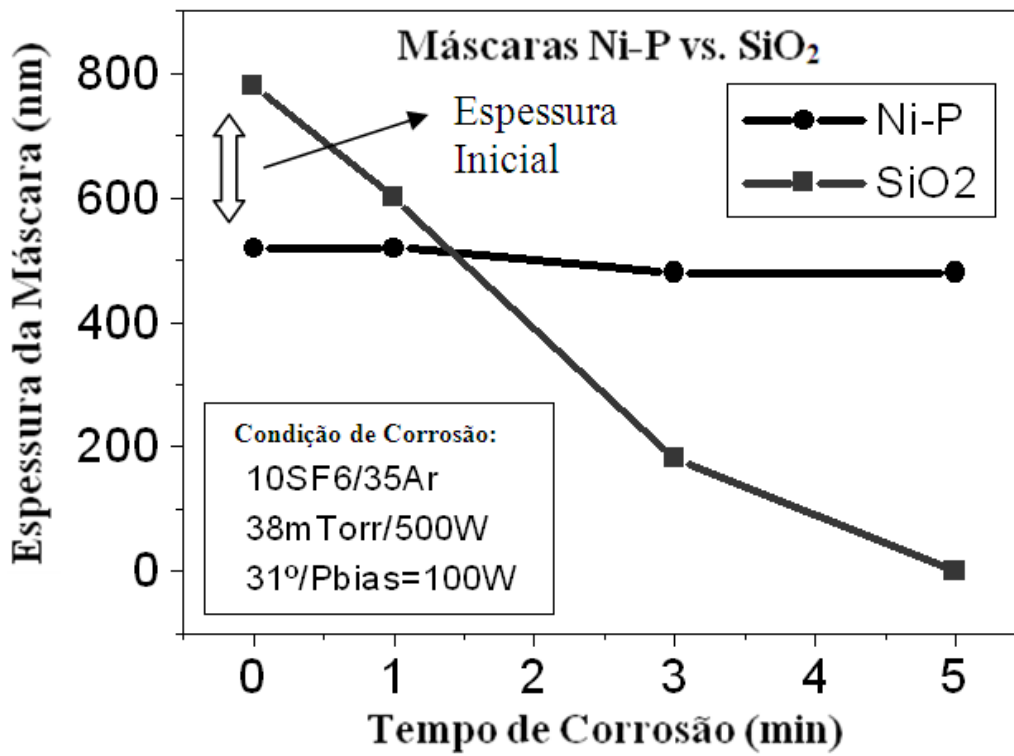
Quando potência de polarização de 100 W é aplicada, o valor medido da tensão DC de polarização (*Bias*) entre o plasma e o eletrodo inferior cresce de 35 V (sem polarização) para 52 V. Os perfis de corrosão são mostrados na Figura 4.59. Na Figura 4.59.a, é possível ver a porosidade do filme de Ni-B, que tornou difícil a avaliação de sua espessura final e de sua taxa de cor-

rosão. A máscara de Ni-P, como mostra a Figura 4.59.b, permaneceu sem alterações, considerando que a remoção de SiO₂ foi pelo menos 10 vezes mais rápida (200 nm/min), devido ao forte bombardeio iônico, como se pode verificar na Figura 4.59.c.

Uma comparação das máscaras de Ni-P e SiO₂ é apresentada na Figura 4.60. A taxa de corrosão para SiO₂ cresce fortemente com aumento da potência de polarização (20 nm/min para 250 nm/min), enquanto que somente 30% de aumento é observado para Si como mostra a Figura 4.60.a. Devido ao endurecimento da máscara de Ni-P, sua remoção é praticamente desprezível durante os primeiros 5 minutos do processo. Em contraste, máscara de SiO₂ foi completamente removida durante o mesmo período.



a)



b)

Figura 4.60. a) Taxa de Corrosão de Si e SiO₂ vs. Potência de bias; b) Espessura da máscara vs. Tempo de corrosão.

4.5.5. Processo Bosch

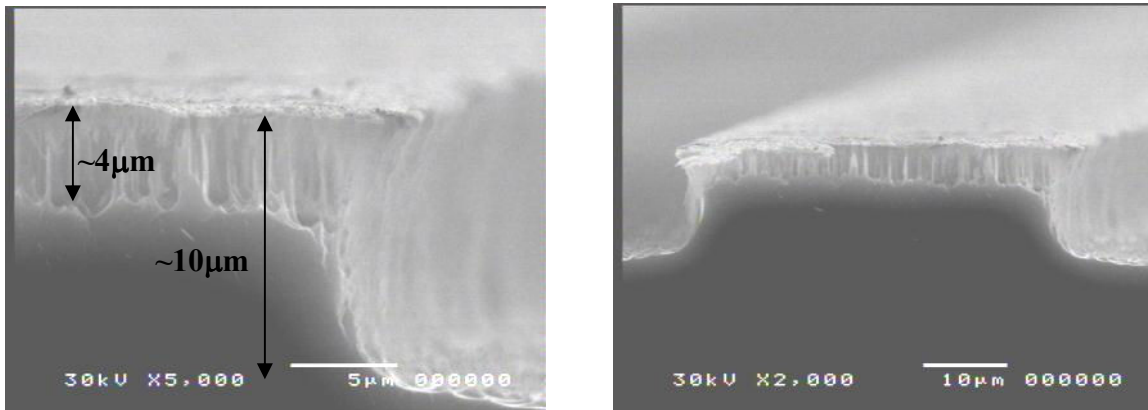


Figura 4.61. Máscara de Ni-B, Processo Bosch. 1º estágio - $10SF_6/35Ar$, 42 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 62-68 V, 15 segundos; 2º estágio - $7.5C_4F_8/35Ar$, 36 mTorr, 525 W_{ICP} , 100 W_{bias} , 58 V, 30 segundos; número de passos: 20; $t_{total} = 15$ min.; $A_{valv} = 31^\circ$.

Os perfis de corrosão obtidos pelo processo Bosch com 15 minutos de tempo total com 20 passos (1 passo significa execução da etapa de corrosão – 15 segundos seguida da etapa de deposição – 30 segundos, com total de 45 segundos) e máscara de Ni-B podem ser vistos na Figura 4.61. A área coberta com poros do material da máscara dura é parcialmente removida formando micro pilares. Este tipo de superfície pode ser usado em vários sensores descritos na literatura. Aqui, um simples método produz a estrutura requerida. Aparentemente, a composição do banho de deposição promove a formação de grãos relativamente grandes na fase líquida ou diretamente sobre a superfície, resultando em uma superfície de cobertura não uniforme, levando à formação de um filme poroso, fracamente ligado à superfície. Quando a deposição excede o tempo de 1,5 minutos, o crescimento da tensão do filme resulta em seu destacamento da superfície.

Os resultados das corrosões com máscaras de Ni-P e SiO_2 são mostrados nas Figuras 4.62 e 4.63. Nota-se que a máscara de Ni-P está ainda perto de sua espessura inicial (500 nm), e um perfil de corrosão vertical é obtido como pode ser visto nas Figuras 4.62.a e 4.63.a. Em contraste, máscara de SiO_2 foi totalmente removida durante o processo como mostra a Figura 4.62.b. Para o tempo de corrosão tão longo quanto 2 horas, estruturas de Si com perfil anisotrópico de 150 μm foram obtidos (Figura 4.63.b). Para tempos de corrosão longos, uma inclinação ligeiramente negativa é formada, provavelmente devido à mudança gradual do balanço entre a corrosão e a passivação durante o processo (excessiva corrosão).

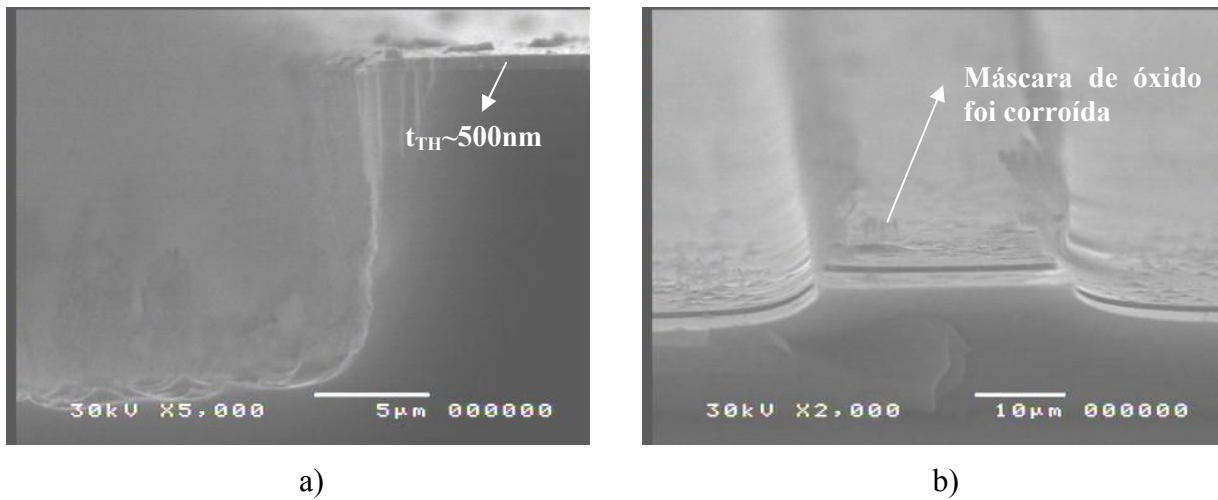


Figura 4.62. Condições do Processo Bosch: 1º Estágio - $10SF_6$, $35Ar$, 42 mTorr , $525 W_{ICP}$, $100 W_{bias}$, $62-68\text{ V}$, 15 segundos ; 2º Estágio - $7.5C_4F_8$, $35Ar$, 36 mTorr , $525 W_{ICP}$, $100 W_{bias}$, 58 V , 30 segundos ; nº Passos: 20; $t_{total} = 15\text{ minutos}$; $A_{valv} = 31^\circ$; a) Máscara de Ni-P, $t_{TH} \sim 500\text{ nm}$, $ER_{Ni-P} < 20\text{ nm/min}$; b) Máscara de SiO_2 foi completamente removida.

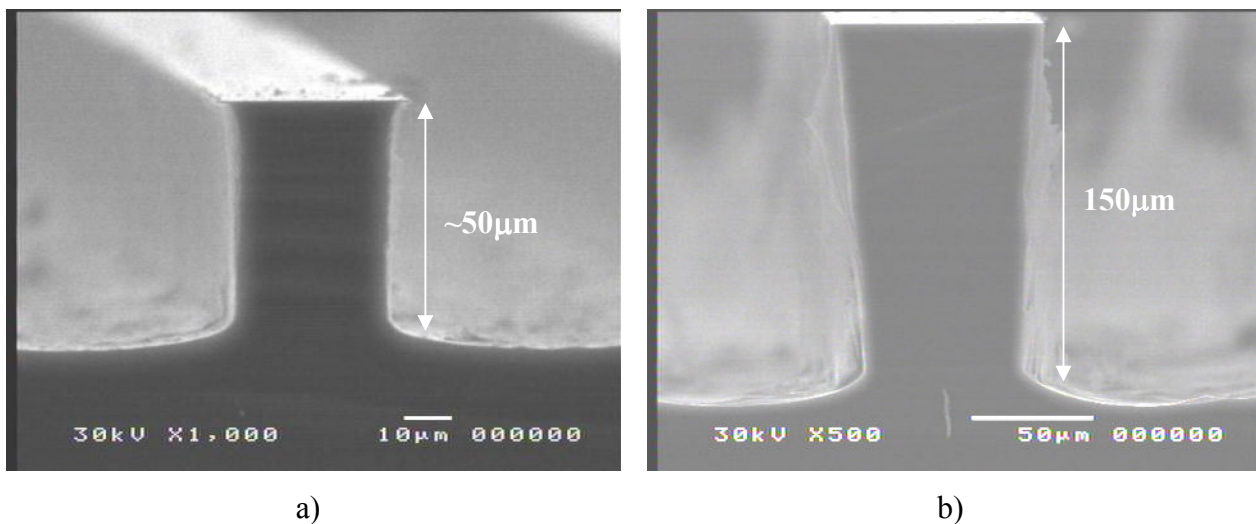


Figura 4.63. Condições do Processo Bosch usando Máscara de Ni-P: 1º Estágio - $10 SF_6$, $35 Ar$, 42 mTorr , $400 W_{ICP}$, $100 W_{bias}$, 10 segundos ; 2º Estágio - $10C_4F_8$, $35Ar$, 38 mTorr , $400 W_{ICP}$, $100 W_{bias}$, 10 segundos ; (a) nº Passos: 120, $t_{total} = 40\text{ min}$; (b) nº Passos: 360, $t_{total} = 2\text{ horas}$; $A_{valv} = 31^\circ$, $ER_{Si} \sim 1,2\text{ }\mu\text{m/min}$.

Para este processo, foi possível conseguir uma repetibilidade muito boa (pelo menos 4 testes sequenciais com os mesmos resultados).

CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou os resultados de processos de corrosão desenvolvidos para diversas aplicações envolvendo áreas como tecnologia CMOS e dispositivos MEMS. Foram utilizados dois dos reatores de corrosão por plasma mais empregados atualmente na indústria de semicondutores: RIE e ICP.

Os objetivos foram alcançados em todas as aplicações propostas. Para cada uma das aplicações foi encontrado um processo que alcançasse os requisitos mínimos aceitáveis, ou o melhor compromisso entre os parâmetros de processo da corrosão por plasma.

No processo de corrosão visando o afinamento de estruturas foi utilizado o reator RIE e plasmas de misturas gasosas contendo flúor (SF_6) e carbono (CF_4 e CHF_3). Esta técnica pode ser usada na fabricação de portas de *Si-poli* em escala sub-micrométrica, com largura de linhas mínimas consideravelmente menores que aquela possível utilizando a técnica de fotolitografia convencional. Também pode ser utilizada na fabricação de dispositivos MEMS. Perfis com alta anisotropia no afinamento (A_A ou A_t) de estruturas de Si foram obtidos, com fator entre 0,92 e 0,98. A anisotropia da estrutura *Si-poli* é alcançada pelo aumento do transporte de espécies para corrosão (radicais de flúor) ao longo da superfície do óxido durante passo de *overetch*. O método foi usado na obtenção de estruturas de espessuras variando entre 4 μm e 0,3 μm . A viabilidade da técnica, na aplicação em porta de transistor CMOS usando *Si-poli* de 300 nm de espessura e largura final de 250 nm, com aceitável repetibilidade (diferença menor que 10%), foi apresentada.

Foram apresentados os resultados do estudo da corrosão de filmes de GaAs e AlGaAs por gás contendo cloro (SiCl_4), utilizando um reator em modo RIE. Taxas de corrosão tão altas quanto 50 nm/min e profundidade de corrosão acima de 2 μm foram obtidas em baixas pressões e altas temperaturas de processo (80 °C). Foi mostrado também que um processo de limpeza intermediário, com plasma de gases contendo oxigênio (O_2/Ar), é necessário a fim de manter uma alta taxa de corrosão para processos que excedem 20 minutos de duração. Caso contrário, uma diminuição gradual na taxa de corrosão foi observada, principalmente devido à redeposição de produtos da corrosão sobre a superfície corroída. Temperaturas mais altas de processo apresentaram melhores resultados quanto à rugosidade da superfície corroída.

Apresentaram-se os aspectos da corrosão do tipo *bulk micromachining*, em reator ICP e mistura gasosa SF₆/Ar, para a fabricação de dispositivo sensor de pressão. Demonstrou-se que quanto maior o fluxo de SF₆ e menor a temperatura do eletrodo inferior, maior a taxa de corrosão. Com a potência de polarização ligada, verificou-se uma maior redeposição de subprodutos da corrosão e maior quebra do material de máscara (Ni-P), sem apoio devido à corrosão lateral por baixo do filme. Foi alcançada uma taxa de corrosão de 5µm/min e baixa rugosidade, em um processo com 23 sccm de fluxo de SF₆, 20 °C de temperatura constante do eletrodo inferior e potência de polarização desligada.

Conclui-se que é possível estabelecer uma seqüência otimizada para a separação de pastilhas (*dicing*) com corrosão profunda por plasma, utilizando um reator ICP, misturas gasosas de SF₆/Ar e O₂/Ar, e métodos convencionais, a fim de se conseguir uma precisão aceitável no corte sem danos aos dispositivos. O processo de corrosão durou menos de 1 hora, até atingir a corrosão total do canal em alguns pontos somente, evitando que a pastilha se separasse dentro do reator. Ao final, um simples toque com uma pinça proporcionou a separação. Este processo possui uma importância maior para lâminas de Si (111), que não clivam em uma direção adequada.

Foram apresentados os resultados dos estudos de máscaras para corrosão pelo processo Bosch utilizando plasmas de alta densidade (ICP). As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas, com espessuras suficientemente espessas (>1,5 µm) para aplicações em corrosão profunda (>100 µm). Praticamente nenhuma mudança no aspecto do filme de Ni-P foi detectada, com exceção de uma curvatura após períodos de processo superiores a 15 minutos, com considerável *undercut* devido à corrosão lateral. Os resultados mostraram que o filme de Ni-P exposto ao plasma foi fortemente endurecido e sua taxa de corrosão diminuiu acentuadamente ao longo do tempo. Sendo assim, alta seletividade de corrosão foi alcançada entre as taxas de corrosão dos filmes de Si e Ni-P, ideal para processos de corrosão profunda e aplicações MEMS. A máscara de Ni-B esta não mostrou adequada para aplicações em corrosão profunda, devido principalmente à porosidade do filme. No entanto, mostrou-se adequada para outras aplicações como sensores, onde a formação de nano pilares em Si é requerida. A máscara de óxido de silício foi corroída totalmente durante processos mais longos, devido principalmente à alta potência de polarização que proporciona alto bombardeamento iônico.

TRABALHOS FUTUROS

1. Afinamento de Estrutura

Este trabalho focou no processo de afinamento. Sendo assim, a fabricação e a caracterização de um transistor MOS utilizando a técnica de afinamento apresentada seria a sua continuação.

2. Corrosão de GaAs e AlGaAs

Focar na melhora do fotorresiste ou troca do material de máscara.

3. Separação de pastilhas

Testar a repetibilidade do processo quanto ao efeito de carregamento (*load effecting*), a fim de aumentar o rendimento.

4. Máscara Ni-B

Testes para utilização em dispositivos ópticos.

5. *Máscara de Ni-P para fabricação de dispositivo MEMS: Trench Capacitor*

Fabricação dos dispositivos utilizando corrosão por ICP e processo *Bosch*.

PUBLICAÇÕES

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Daltrini, A. M., Tatsch, P. J., Plasma Etching of Polycrystalline Silicon Using Thinning Technology for application in CMOS and MEMS Technologies. JICS. Journal of Integrated Circuits and Systems (Ed. Português). , v.2, p.74 - , 2007.

Fischer, C., Vaz, A.R., Nunes, A. M., Flacker, A., Moshkalyov, S. A., FIB cross-sectioning for Morphological analysis of Ni-P Hard-Mask Evolution during Plasma Etching, The 55th International conference on electron, ion and photon beam Technology and nanofabrication, EIPBN 2011.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Fischer, C., Tatsch, P. J., Machida, M., Ni-P, Ni-B and SiO₂ as Materials for Hard Mask in Deep Silicon Etching for MEMS Fabrication using ICP reactor. ECS transactions. , v.23, p.173 - , 2009.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Flacker, A., Bessler, E., Tatsch, P. J., Electroless Deposited Nickel Hard Mask for High Density Plasma Etching Applications. ECS transactions. , v.14, p.403 - , 2008.

Menezes, J. W., Quinonez, F. A., Nunes, A. M., Cescato, L., Fabricação de cristais Fotônicos 2D utilizando litografia holográfica e plasma RIE. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo (Impresso). , v.26, p.21, 2007.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Tatsch, P. J., Duarte, C. A., Gusev, G. M., GaAs and AlGaAs reactive ion etching in SiCl₄/Ar gas mixtures for HEMT applications. ECS transactions. , v.9, p.169 - , 2007.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Tatsch, P. J., Daltrini, A. M., Reactive Ion Etching of Polycrystalline Silicon Using Thinning Technology in Fluorine Based Mixtures. ECS transactions. , v.4, p.525 - , 2007.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Tatsch, P. J., Daltrini, A. M., Machida, M., Controlled Lateral Etching for Applications Using Reactive Ion Etching in Fluorine Plasmas In: Seminatec 2006, 2006, Campinas-SP. Seminatec Unicamp - 2006. , 2006.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Tatsch, P. J., Corrosão Iônica Reativa de Silício Policristalino para Aplicações em MEMS e CMOS usando misturas de gases baseadas em Flúor In: Semana da Engenharia Elétrica da Unicamp, 2005, Campinas-SP. Semana da Engenharia Elétrica da Unicamp. , 2005.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Tatsch, P. J., Plasma Etching of polysilicon and silicon nitride films for application in MEMS and CMOS devices In: Workshop on Semiconductors, Micro and Nano Technology, 2005, Campinas-SP. Seminatec 2005. , 2005.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Tatsch, P. J., Técnica de Afinamento para obtenção de estruturas de Si sub-micrométricas usando Corrosão por Plasma In: XXVII CBRAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2006, Itatiba-SP. Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência. , 2006.

Nunes, A. M., Moshkalyov, S. A., Tatsch, P. J., Daltrini, A. M., Machida, M., Thinning Technology for CMOS Transistor Gate Fabrication Using Reactive Ion Etching in Fluorine Plasmas In: 8ºEBFP - 8º Encontro Brasileiro de Física de Plasma, 2005, Niteroi-RJ. 8º Encontro Brasileiro de Física de Plasma. , 2005.

Nunes, A. M., Kretly, L. C., Zambrozi Jr., P., Simulação da Implantação Iônica de Prótons, H⁺, pelo método de Monte Carlo In: Workshop de Nanociência e Nanotecnologia da Unicamp, 2003, Campinas. Workshop de NanoCiência e Nanotecnologia da Unicamp. Campinas: Unicamp, 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Bardeen, W. H. Brattain, “Physical Principles Involved in Transistor Action”, *Phys. Rev.*, Vol. 75, pp.1208-1225, 1949.
- [2] A. S. Sedra, K. C. Smith, “Microeletrônica”, Editora Pearson Makron Books, 4º Edição, São Paulo, 2000.
- [3] P. J. Silverman, “The Intel Lithography Roadmap”, *Intel Technology Journal*, vol. 06, 02, 55-61, 2002.
- [4] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits”, *Electronics*, Vol. 38 (8), pp.114-117, 1965.
- [5] S. E. Thompson, S. Parthasarathy, “Moore’s law: the future of Si microelectronics”, *Materials Today*, 9 (6), 2006.
- [6] “60 years of the transistor: 1947 – 2007”. Disponível em: www.intel.com. Acesso em: 28 de junho de 2009.
- [7] A. M. Ionescu and K. E. Moselund, “Beyond CMOS: challenges and opportunities: Major Trends in Microelectronics for the Coming Decades”, *Revue de l’Electricité et de l’Electronique*, REE, Vol. 8, pp.134-145, 2007.
- [8] P. J. French, “Integration of MEMS devices”, Part of the Conference on Education in Microelectronics and MEMS, SPIE, Vol. 3894, 1999.
- [9] S. M. Sze, “Semiconductor Sensors”, John Wiley & Sons Inc., 1994.
- [10] O. N. Tufte, G. D. Long, “Silicon diffused element piezoresistive diaphragm”, *J. Appl. Physics*, Vol. 33, p.3322, 1962.
- [11] K. E. Bean, “Anisotropic etching of silicon”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 25, pp.1185-1193, 1978.
- [12] A. M. Nunes, “Corrosão por plasma de filmes de Silício Policristalino e Nitreto de Silício para Tecnologia MEMS e CMOS”, Tese de mestrado, DSIF/FEEC/UNICAMP, Editora Unicamp, Campinas, 2005.
- [13] A. Grill, “Cold Plasma in Materials Fabrication”, IEEE Press, New York, 1994.
- [14] E. Bessler, “Construção e caracterização de um reator de acoplamento indutivo – ICP para corrosão de materiais”, Tese de mestrado, DSIF/FEEC/UNICAMP, Editora Unicamp, Campinas, 2008.
- [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] C. R. Betanzo, “Corrosão por plasmas para tecnologias CMOS e microssistemas”, Tese de doutorado, DSIF/FEEC/UNICAMP, Editora Unicamp, Campinas, 2003.

- [17] Marc Madou "Fundamentals of Microfabrication" CRC Press LLC, 1997.
- [18] P. J. Tatsch, "Estudo da viabilidade da oxidação do silício por plasma em reator planar", Tese de Mestrado, DSIF/FEEC/Unicamp, 1988.
- [19] C. Cardinaud, M.-C. Peignon, P.-Y. Tessier, "Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano- technologies", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 164, 72-83, 2000.
- [20] G. S. Oehrlein, M. F. Doemling, B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, N. R. Rueger, M. Schaepekens, T. E. F. M. Standaert, "Surface science issues in plasma etching", *IBM J. Res. Develop.*, vol. 43, 12, 1999.
- [21] 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.
- [22] G. S. Oehrlein, J. F. Rembetzki, *Plasma-based Dry Etching Techniques in Silicon Technology*, IBM RC 16798 (1991).
- [23] J. D. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin, "Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling", Prentice Hall, 2000.
- [24] I. W. Rangelow, "Dry etching-based silicon micro-machining for MEMS", *Vacuum*, 62, pp.279-291, 2001.
- [25] K. R. Williams, R. S. Muller, "Etch Rates for Micromachining Processing", *J. Microelectromechan. Systems*, Vol. 5 (4), pp.256-269, 1996.
- [26] J. Reece Roth, "Industrial Plasma Engineering", Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, vol. 1, 1995.
- [27] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [28] G. T. A. Kovacs, N. I. Maluf, K. E. Petersen, "Bulk Micromachining of Silicon", *Proceedings of the IEEE*, 86 (8), 1998.
- [29] S. A. Campbell, "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication", Oxford University Press, New York/Oxford, 1996.
- [30] S. Reyntjens and R. Puers, "A review of focused ion beam applications in microsystem technology", *J. Micromech. Microeng.* 11, pp. 287-300, 2001.
- [31] S. M. Allameh, N. Yao, W. O. Soboyejo, "Síntesis of self-assembled nanoscale structures by focused ion-beam induced deposition", *Scripta Materialia* 50, pp. 915-919, 2004.
- [32] S. Franssila, J. Kiihamäki, J. Karttunen, "Etching through silicon wafer in inductively coupled plasma", *Microsystem Technologies* 6, pp. 141-144, 2000.
- [33] 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.

- [34] 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.
- [35] Y. Hirosaka, M. Nakamura, and H. Sugai, "Free Radicals in an Inductively Coupled Etching Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, 2157-2163, 1994.
- [36] 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.
- [37] C.-K. Chung, "Geometrical pattern effect on silicon deep etching by an inductively coupled plasma system", *J. Micromech. Microeng.*, 14, 656-662, 2004.
- [38] S. Aachboun, and P. Ranson, "Deep anisotropic etching of silicon", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, 4, 2270-2273, 1999.
- [39] 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.
- [40] G. Marcos, A. Rhallabi, P. Ranson, "Properties of deep etched trenches in silicon: Role of the angular dependence of the sputtering yield and the etched species redeposition", *Applied Surface Science* 254, pp. 3576-3584, 2008.
- [41] I. W. Rangelow, H. Loschner, "Reactive ion etching for microelectrical mechanical system fabrication", *J. Vac. Sci. Technol. B* 13(6), 1995.
- [42] F. Laermer, A. Schilp, German Pat., DE 4 241 045 granted on 26 May 1994 (US Pat. 5 501 893 granted on 26 March 1996).
- [43] M. Offenbergh, F. Laermer, B. Elsner, H. Muenzel, W. Riethmueller, in: *Transducers'95*, Stockholm, Technical Digest of *Transducers'95*, pp. 589-592, 1995.
- [44] F. Laermer, A. Urban, "Challenges, Developments and applications of silicon deep reactive ion etching", *Microelectronic Engineering* 67-68, pp. 249-355, 2003.
- [45] Kern, *RCA Review*, 31, 187 (1970).
- [46] R. C. Teixeira, Master Thesis, FEEC/UNICAMP, 2001.
- [47] R. C. Teixeira, I. Doi, M. B. P. Zakia, J. A. Diniz, J. W. Swart, *Mat. Sci. Eng. B*, 124-125, pp. 138-142, 2005.
- [48] Site da University of Cambridge: <http://www.cam.ac.uk/>, acesso em 01/05/2012.
- [49] Site Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap, acesso em 01/05/2012.
- [50] A. M. Nunes, S. A. Moshkalyov, P. J. Tatsch, C. A. Duarte, G. M. Gusev, "GaAs and AlGaAs reactive ion etching in SiCl₄/Ar gas mixtures for HEMT applications", *SBMICRO*, Chip in Rio, Rio de Janeiro-RJ, 2007.

- [51] Ching-Liang Dai, Po-Wei Lu, Chyan-Chyi Wu and Chienliu Chang, "Fabrication of Wireless Micro Pressure Sensor Using the CMOS Process", *Sensors*, 9, 8748-8760, (2009).
- [52] Lung-Jieh Yang, Chen-Chun Lai, Ching-Liang Dai, Pei-Zen Chang, "A Piezoresistive Micro Pressure Sensor Fabricated by Commercial DPDM CMOS Process", *Tamkang Journal of Science and Engineering*, Vol. 8, No 1, pp. 67_73 (2005)
- [53] W.P. Eaton and J.H. Smith, "A CMOS-compatible, surface-micromachined pressure sensor for aqueous ultrasonic application", SPIE Smart Structures, Feb. 1996.
- [54] Fabiano Fruett, Vitor Garcia and Renato Pavanello, "Micro-electromechanical simulation of a CMOS pressure sensor ", 19th Symposium on Microelectronics and Technology - SBMICRO 2004, Porto de Galinhas-PE, September 7-11, 2004, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 2004-3, pp. 101-106, ISBN 1-56677-416-0.
- [55] Y. S. Park, T. H. Kim, M. H. Lee, S. C. Kwon, "Study on the effect of ultrasonic waves on the characteristics of electroless nickel deposits from an acid bath", *Surface and Coatings Technology* 153, pp. 245-251, 2002.
- [56] J. Bates, "Why Use Electroless Nickel Today?", *Plating & Surface Finishing*, pp. 14-16, 2000.
- [57] G. G. Gawrilov, "Chemical (electroless) Nickel-plating", Portcullis Press Ltd., Great Britain, 1979.
- [58] T. Kobayashi, J. Ishibashi, S. Mononobe, M. Ohtsu, and H. Honma, "Electroless Nickel Plating for Nanofabrication in Optics", *Journal of the Electrochemical Society* 147, pp. 1046-1049, 2000.
- [59] V. M. Dubin, "Electroless Ni-P Deposition on Silicon with Pd Activation", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, pp. 1289-1294, 1992.
- [60] B. Oraon, G. Majumdar, B. Ghosh, "Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing", *Materials and Design*, 2007.
- [61] G. S. Oehrlein, "Surface Processes in low pressure plasmas", *Surface Science* 386, pp. 222-230, 1997.
- [62] Site Disco: <http://www.disco.co.jp/eg/products/description/description01.html>, acesso em 01/05/2012.
- [63] M. Birkholz, K. E. Ehwald, M. Kaynak, T. Semperowitsch, B. Holz, S. Nordhoff, "Separation of extremely miniaturized medical sensors by IR laser dicing", *Journal of Optoelectronics and advanced materials*, vol.12, No. 3, March 2010, p. 479 – 483.
- [64] Ashwini Tamhankar and Rajesh Patel, "Optimization of UV laser scribing process for light emitting diode sapphire wafers", *Journal of Laser applications*, vol. 32, n°3, August (2011).
- [65] Site Dynatex: <http://www.dynatex.com/>, acesso em 01/05/2012.

- [66] Tom A. Muntifering, Steven W. Heppler, Michael B. Ball, “United States Patent – Number: 6,162,703”, Data of Patent: 19/12/2000.
- [67] H. Rhee, H. Kwon, C.-K. Kim, H. Kim, J. Yoo and Y. W. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 26(2), 576 (2008).
- [68] K. W. Kok, W. J. Yoo, K. Sooriakumar, J. S. Pan and E. Y. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20(5), 1878 (2002).
- [69] M. Darnon, T. Chevolleau, D. Eon, R. Bouyssou, B. Pelissier, L. Vallier, O. Joubert, N. Posseme, T. David, F. Bailly and J. Torres, *Microelectronic Engineering*, 85, 2226 (2008).
- [70] L. Ceriotti, K. Weible, N. F. De Rooij and E. Verpoorte, *Microelectronic Engineering*, 67-68, 865 (2003).
- [71] S. Tanaka, K. Rajanna, T. Abe and M. Esashi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19(6), 2173 (2001).
- [72] A. M. Nunes, S. A. Moshkalev, A. Flacker, P. J. Tatsch and E. Besseler, *ECS Transactions* 14(1), 403 (2008).
- [73] H. S. Yu, S. F. Luo, Y-R. Wang, “A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits”, *Surface and Coatings Technology* 148, pp. 143-148, 2001.
- [74] T. A. Delchar, “Vacuum Physics and Techniques”, Chapman and Hall, London, 1993.
- [75] M. H. Hablanian, “High Vacuum Techniques: A Practical Guide”, M. Dekkar, New York, 1990.
- [76] Vacuum Technology: It’s Foundations, Formulae and Tables, Leybold AG, Export, PA, 1992.
- [77] A. Roth, “Vacuum Sealing Techniques”, American Institute of Physics, New York, 1994.
- [78] Disponível em: en.wikipedia.org/wiki/turbomolecular_pump. Acesso em: 30 de junho de 2009.
- [79] Angelika Geiselbrechtner, Kevni Buyuktas, Karl-Heinz Allers and Wolfgang Hartung, “A high-performance trench capacitor integrated in a passive integration technology”, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 015010 (8pp).
- [80] Lemoigne, P., Arnould, J-D., Bailly, P-E., Corrao, N., Benech, P. H., Thomas, M., Farcy, A. and Torres, J., “Extraction of equivalent electrical models for damascene MIM capacitors in a standard 120 nm technology for ultra wide band applications”, *32nd Annual Conference—IEEE Industrial Electronics, IECON 2006* pp 3036–9.
- [81] Piquet J, Cueto O, Charlet F, Thomas M, Bermond C, Farcy A, Torres J and Flechet B., “Simulation and characterization of high-frequency performances of advanced MIM capacitors”, *Solid-State Device Research Conf. ESSDERC (12–16 Sept. 2005)*, pp 497–500.
- [82] Burghartz J N, Soyuer M, Jenkins K A, Kies M, Dolan M, Stein K J, Malinowski J and Hareme D L., “Integrated RF components in a SiGe bipolar technology”, *IEEE J. Solid State Circuits*, 32, 1440–5 (1997).

[83] Shian-Jyh Lin, Chao-Sung Lai, Shian-Hau Liao, Chung-Yuan Lee, Pei-Ing Lee, Shi-Ming Chiang, and Muh-Wang Liang, "A Novel Trench Capacitor Enhancement Approach by Selective Liquid-Phase Deposition", IEEE Transactions on semiconductor manufacturing, vol. 18, n° 4, nov. 2005.

[84] Raj K. Gupta, Charles H. Hsu, M. A. Schmidt, and S. D. Senturia, "Monitoring plasma over-etching of wafer-bonded microstructures", Transducers 95/Eurosensors – IX Stockholm Sweden, 25-29, June (1995).

[85] Hyungcheol Shin, Geunsook Park and Chenming Hu, "Plasma charging damage during over-etch time of aluminum", Solid-State Electronics Vol. 42, No. 6, pp. 911-913, 1998.

APÊNDICES

A) Ciência de Vácuo

A.1) Teoria Cinética dos Gases

Devido às propriedades coletivas e gás quase-neutro, o comportamento do plasma pode ser descrito pela teoria cinética dos gases. De acordo com esta teoria, nenhuma força age sobre as moléculas do gás (tal como, força gravitacional); as partículas são isoladas uma das outras por grandes espaços vazios em relação ao seu tamanho e em constantes movimentos de translação, rotação e vibração; se locomovem em linha reta, com uma distribuição de velocidade, a qual é controlada por colisões entre as próprias partículas e paredes da câmara, resultando na pressão do gás. Outro fator muito importante, a temperatura de um gás, é uma medida da agitação molecular ou da agitação térmica das partículas. Não possui volume próprio, ocupa todo espaço do recipiente onde está armazenado.

Considerando as partículas do gás como sendo esferas rígidas de raio r e densidade n , a teoria cinética dos gases define seção de choque, σ , caminho livre médio, λ , e velocidade média das moléculas, v , como:

$$\sigma = \pi \times r^2 \quad (31)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma \times n} \quad (32)$$

$$v = \sqrt{\frac{k \times T}{m}} \quad (33)$$

Onde: k é a constante de Boltzman, m a massa da molécula e T a temperatura.

A.2) Fluxo de Gás e Condutância

Além de um gerador para ionização do gás, para produzir um plasma é necessário um sistema de vácuo adequado, com câmara de vácuo, tubos e conexões, e bomba. Neste tópico, detalharemos este sistema.

As equações usadas para calcular a velocidade do bombeamento e fluxo de gases são apresentadas abaixo. Os dois principais parâmetros, usados para especificar sistema de vácuo, são: produtividade e condutância.

A massa de um gás em certo volume V é:

$$G = \rho \times V \quad (34)$$

Onde: ρ é a densidade de massa [massa/volume].

A taxa do fluxo de massa q_m é:

$$q_m = \frac{dG}{dt} \quad (35)$$

A produtividade Q de um gás, ou taxa de compressão, a qual tem unidade de [pressão.volume/tempo], é dada por:

$$Q = q_m \times \frac{P}{\rho} \quad (36)$$

Consideremos o sistema de vácuo mostrado na Figura A.1, onde um fluxo de gás (normalmente medido em sccm – *standard cubic centimeters per minute*) uniforme, entra na câmara de pressão P1, a qual é interligada na bomba de vácuo de pressão P2 através de um tubo de condutância C.

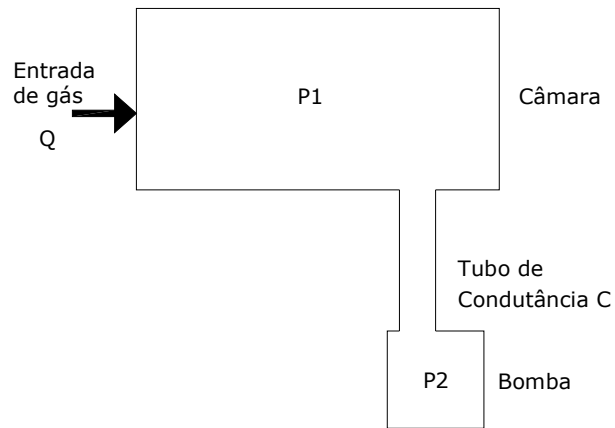


Figura A.1. Sistema de Vácuo mostrando uma pressão de câmara uniforme com fluxo de entrada Q , uma bomba de vácuo, e um tubo de condutância C [74, 75].

A condutância C é dada por:

$$C = \frac{Q}{P_1 - P_2} \quad (37)$$

A condutância pode ser calculada para várias geometrias, de modo particular, a condutância de um tubo de diâmetro D e comprimento L é dada por:

$$C = 1.8 \times 10^5 \text{ torr}^{-1} \text{ sec}^{-1} \frac{D^4}{L} P_{av} \quad (38)$$

Onde: P_{av} é a média entre P_1 e P_2 .

Um bom sistema de vácuo é aquele que mantém a pressão da câmara igual ou próxima da pressão da bomba, mas para isto deve-se levar em consideração a distância do tubo que interliga a câmara à bomba, seu diâmetro e fluxo de gás entrando na câmara. Além disto, a fim de controlar esta pressão é comum a colocação de uma válvula tipo borboleta para regular pressão da câmara.

Bombas são usualmente especificadas em termos de sua velocidade de bombeamento, S_p , como mostra a equação abaixo.

$$S_p = \frac{Q}{P_p} = \frac{dV_p}{dt} \quad (39)$$

Onde: P_p é a pressão da bomba.

A.3) Faixas de Pressão e Bombas de Vácuo

Outros dois parâmetros que devem ser conhecidos na área de tecnologia de dispositivos utilizando plasma, são: as faixas de pressões (Tabela A.1) e os tipos de bombas de vácuo.

Tabela A.1. Faixas de pressões e definição de vácuo.

Baixo Vácuo	0,1 torr – 760 torr	10 Pa – 10^5 Pa
Médio vácuo	10^{-4} torr – 10^{-1} torr	10^{-2} Pa – 10 Pa
Alto vácuo	10^{-8} torr – 10^{-4} torr	10^{-6} Pa – 10^{-10} Pa
Ultra-alto vácuo	$< 10^{-8}$ torr	$< 10^{-10}$ Pa

Os equipamentos de plasma usados na indústria de semicondutor operam na faixa de médio vácuo. Neste trabalho, as pressões de base e de processamento utilizadas são: 5 mTorr e 30-100 mTorr, respectivamente.

Bombas de baixo vácuo, tal como mecânicas de pistão, envolvem três passos: captura de um volume de gás (válvula *gas inlet*), compressão do gás capturado (movimento de um pistão), e expulsão do gás (válvula *gas exhaust*). A menor pressão que pode ser alcançada por esta bomba é 7,6 torr, apresentando uma taxa de compressão de 10^2 .

Em vez da bomba de pistão, o sistema de palhetas giratórias é mais freqüentemente usado para alcançar baixo e médio vácuo. Um cilindro de metal fixado a um motor elétrico é rotacionado em uma câmara cilíndrica sobre um eixo no centro da câmara. Este sistema pode ter um ou dois estágios, e podem alcançar pressões de 20 mTorr e 1 mTorr, respectivamente. Óleo deve ser usado para lubrificação e dissipação do calor gerado por fricção e compressão do gás. A taxa de compressão para este sistema é de 10^4 .

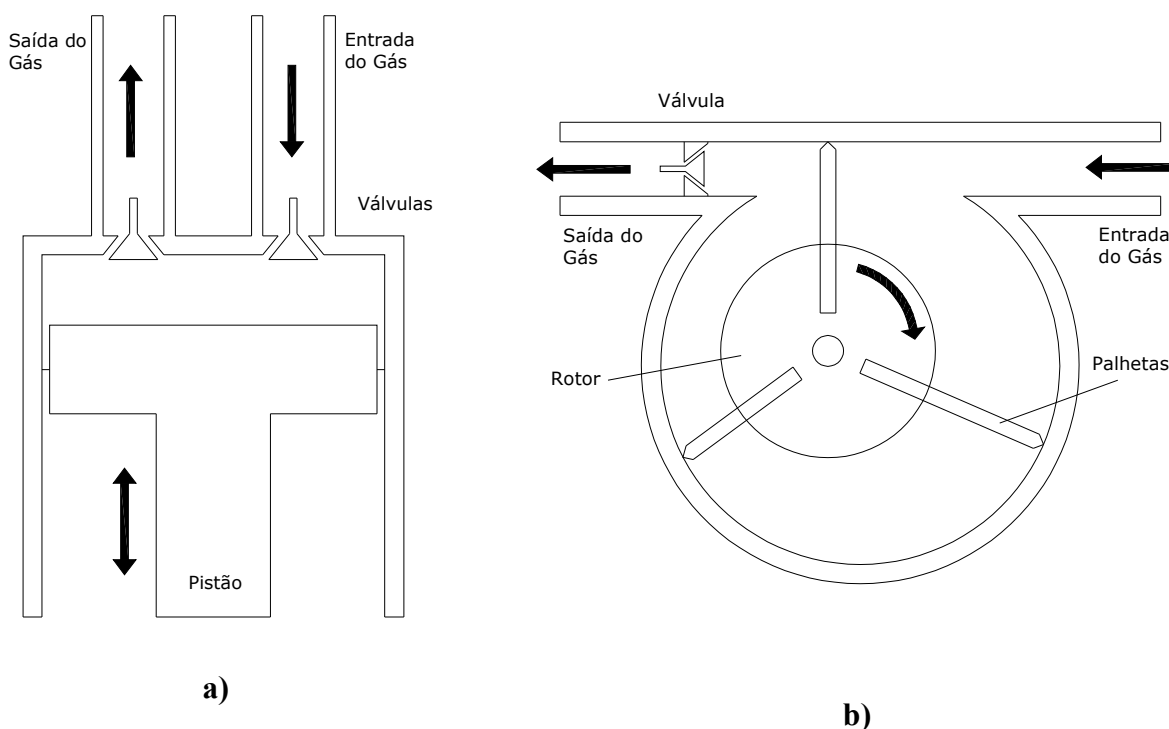


Figura A.2. a) Esquemático de uma bomba de simples estágio com um pistão e duas válvulas; b) Esquemático da bomba de vácuo de palhetas giratórias.

Um dos problemas associados às bombas é a condensação de vapor quando a pressão parcial de um vapor gasoso excede a pressão de vapor do líquido correspondente na temperatura do gás; isto se misturando ao óleo pode tornar-se corrosivo. O problema é maior quando gases, tal como, Cl_2 são utilizados. Para impedir este problema, gases inertes, tal como N_2 (*gas ballasts*), é utilizado, mas limitam a pressão final da bomba.

Com o uso do *gas ballasts*, a produtividade da bomba é reduzida, a qual pode ser melhorada inserindo uma segunda bomba entre a primeira e a câmara, chamada de *blower*. A *blower* mais comum na microeletrônica é a *Roots*, que consiste de dois rotores em formato de oito que giram em alta velocidade em direções opostas com uma folga muito pequena entre eles e a parede da bomba. A taxa de compressão desta bomba é de 3×10^1 , mas devido à sua rotação rápida, a velocidade de bombeamento é grande. *Blowers* de duplo estágio são usadas para aumentar a taxa de compressão.

As bombas anteriores podem chegar até a faixa de médio vácuo, a seguir detalharemos as bombas difusoras e as turbo moleculares, as quais são utilizadas em aplicações de alto e de ultra-alto vácuo.

Bombas difusoras são simples e robustas. Elas operam aquecendo um óleo na parte de baixo da bomba; seu vapor sobe pelo centro e é ejetado em alta velocidade através de aberturas. O óleo então se choca com a parede resfriada na parte de cima da bomba, condensa, e escorre pelas paredes. Moléculas do gás são transportadas se dissolvendo no vapor e são removidas por outra bomba (*backing pump*). Sua taxa de compressão é de 10^8 . Muitas destas bombas não podem ser expostas à atmosfera devido à reação entre o óleo quente e o oxigênio do ar; por isto a necessidade de bombas de médio vácuo para o primeiro vácuo.

Bombas turbo moleculares possuem um grande número de estágios de compressão em série girando em alta velocidade (>20.000 RPM), alcançando taxa de compressão de 10^9 . Esta bomba também necessita de uma bomba de médio vácuo para realizar o primeiro vácuo. O sistema de bomba turbo molecular é principalmente requerido quando alto grau de pureza é exigido, pois não há contaminação de vapor de óleo no processo [74, 75, 76 e 77].

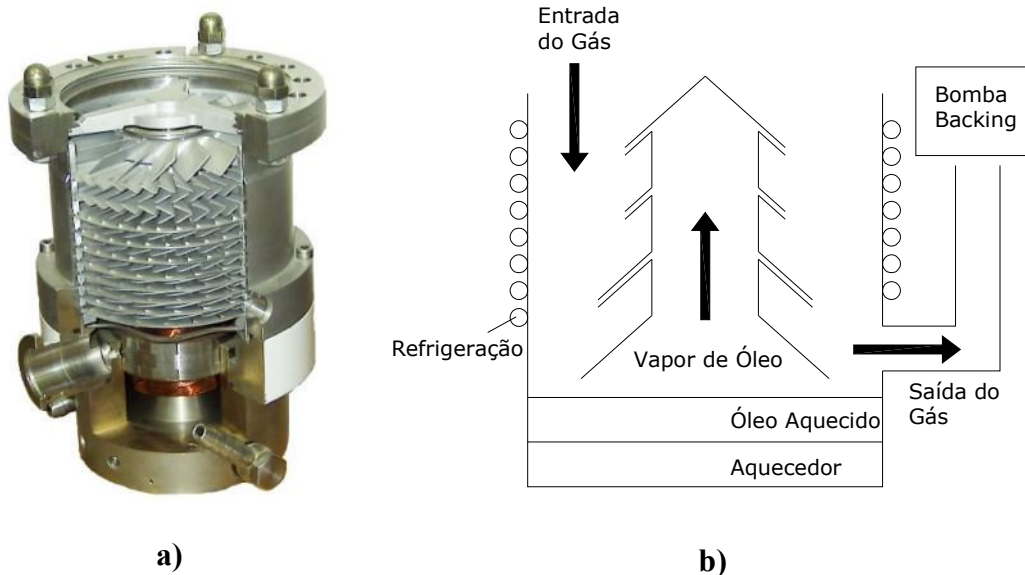


Figura A.3. a) Bomba Turbo molecular [78]; b) Esquemático de uma Bomba Difusora.

Além da escolha do tipo de bomba adequado para um processo, outros componentes, tais como: tipos de vedações e medidores de pressão, são importantes para a obtenção de um bom sistema de vácuo.

Os tipos de vedações mais comuns são anéis (*o' rings*) de viton e de metal. Os anéis de viton (borracha vulcanizada) são usados em aplicações de baixo e de médio vácuo interfaceando superfícies de metal. Estes anéis são de baixo custo e podem ser reutilizados.

A vedação de metal (cobre ou liga de cobre/prata) é usada em aplicações de alto e de ultra-alto vácuo interfaceando superfícies de metal. Neste caso, os anéis não podem ser reutilizados, pois o material é plasticamente deformado durante o processo de selagem.

Os medidores de pressão mais comuns são: manômetro capacitivo, medidor de condutividade térmica e medidor de ionização; os quais são detalhados abaixo.

1. Manômetro Capacitivo: detecta a deflexão mecânica de um diafragma de metal fino. Sua resolução é de aproximadamente 1 mTorr. São utilizados em aplicações de baixo e médio vácuo.
2. Medidores de Condutividade Térmica: operam passando uma corrente através de um fio e medindo a temperatura do fio. No medidor Pirani, a resistência do fio é medida por uma ponte de *wheatstone*.
3. Medidor de Ionização: usado para medição de alto vácuo, estes operam usando um elétron para ionizar o gás e um campo elétrico para coletar os íons. A corrente de íons produzida é uma função da pressão da câmara. Estes medidores podem detectar pressões abaixo de 10^{-12} torr.

Após termos apresentado os principais componentes de um sistema de vácuo, os tópicos seguintes darão ênfase na formação e nos fenômenos existentes em plasma tecnológico, onde os processos são realizados em baixa pressão, por isto o termo plasma frio, também ser utilizado.

Na indústria de semicondutor, plasma frio é frequentemente utilizado em várias etapas na confecção de um circuito integrado, tais como: processos de corrosão, deposição de vapor químico (CVD) e *sputtering* [74, 75, 76 e 77].

B) Jogo de Máscaras para Fabricação do Dispositivo: *Trench Capacitor*

Foram projetadas as máscaras para fabricação do *Trench Capacitor*, como aplicação do processo *Bosch* e corrosão profunda ($\sim 50 \mu\text{m}$) para ser utilizado em processos convencionais, tais como, fotolitografia e reator ICP.

As máscaras foram construídas sob o conceito da sequência de processo apresentada pelas Figuras B.1 e B.2.

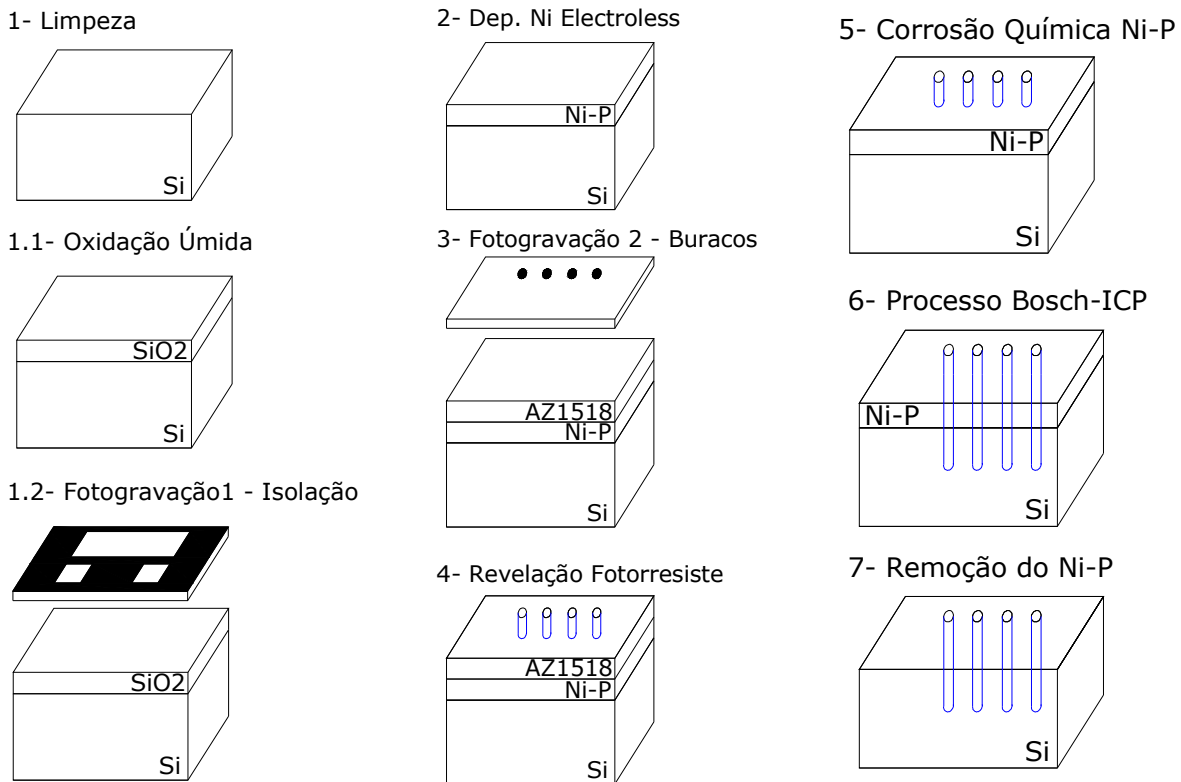


Figura B.1. Etapas 1 a 7 para Fabricação do *Trench Capacitor*.

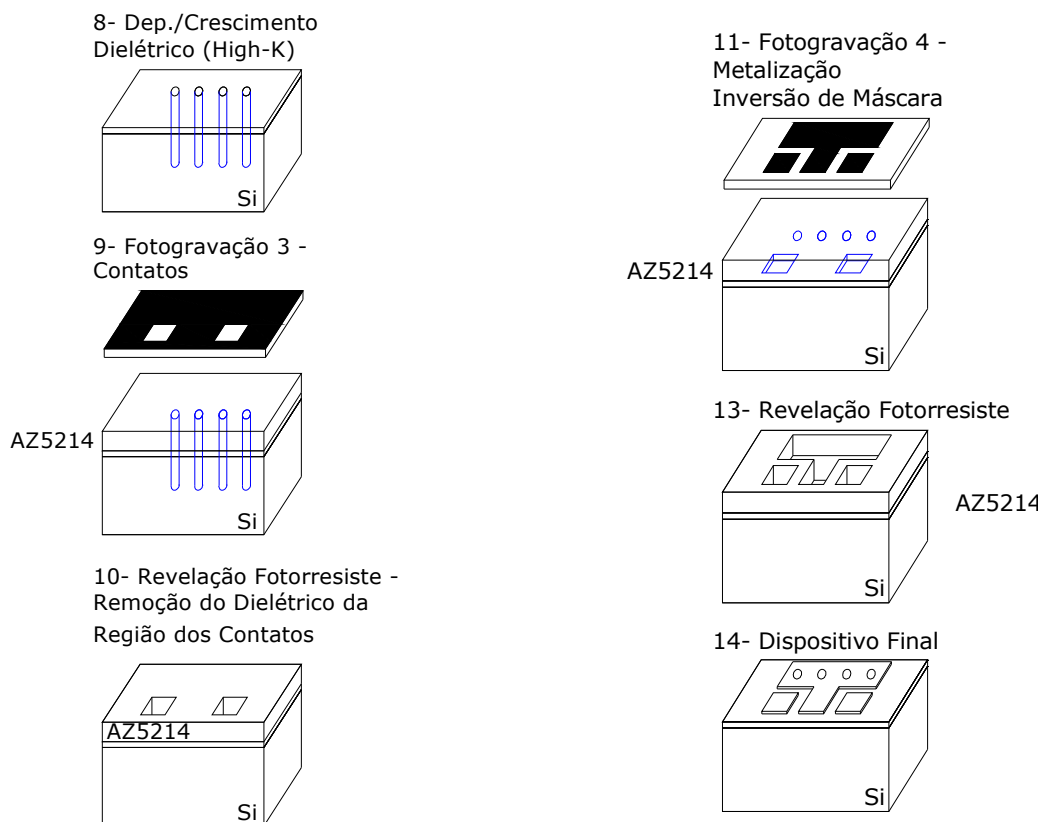


Figura B.2. Etapas 8 a 14 para Fabricação do Trench Capacitor.

O jogo de máscaras necessárias para esta aplicação e o projeto das dimensões das estruturas das máscaras, é apresentado nas Figuras B.3 e B.4.

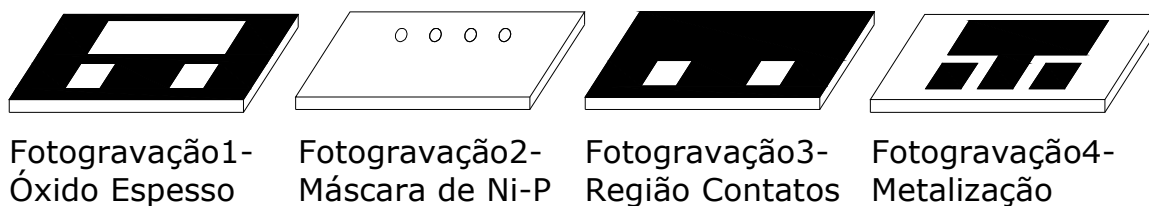


Figura B.3. Jogo de máscaras para Fabricação do Trench Capacitor.

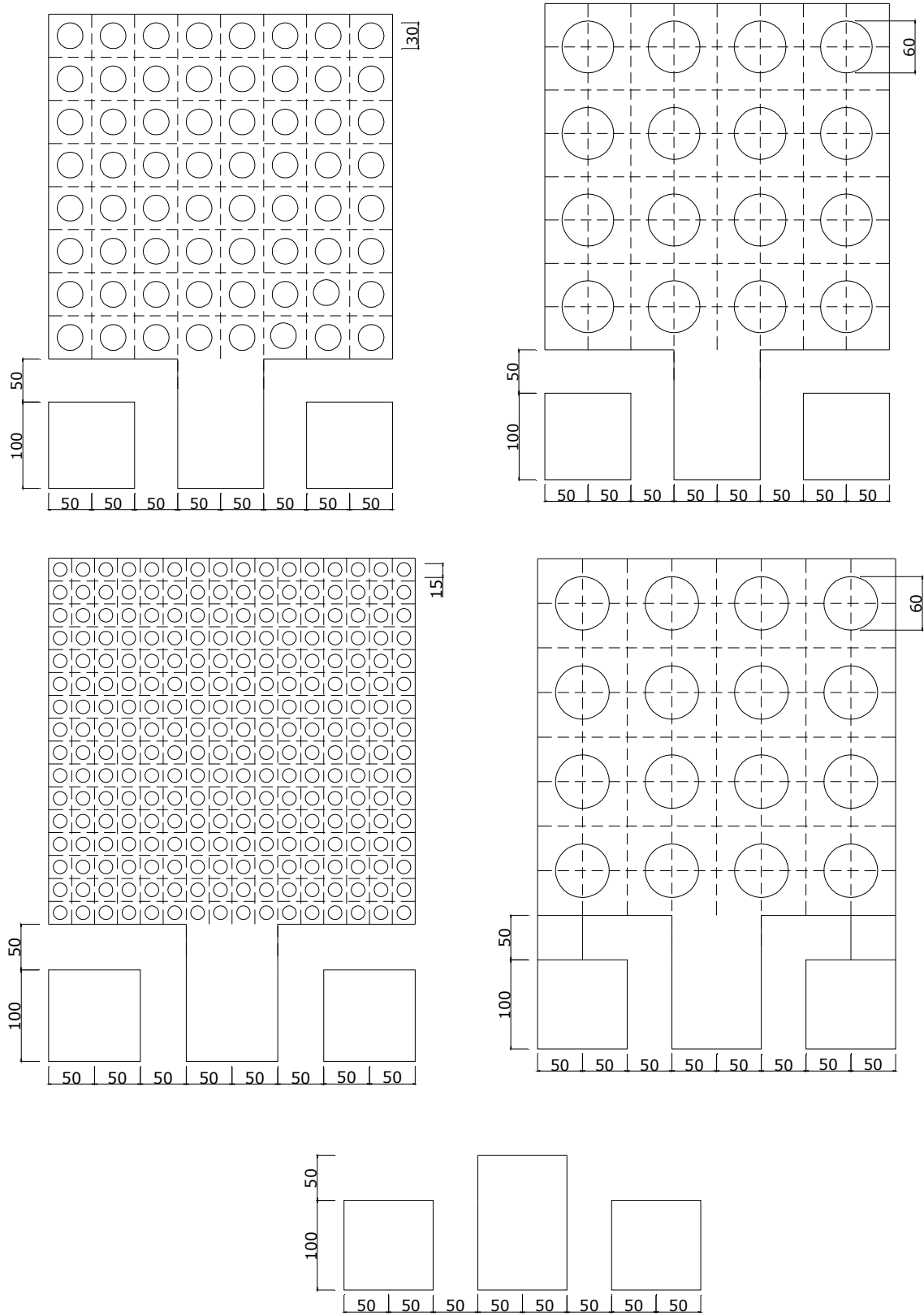


Figura B.4. Dimensões das estruturas da máscara (medias em μm).

O detalhamento do jogo de máscaras, desenhados em *Autocad2007* é apresentado abaixo.

Nível 1 (campo escuro) – Óxido para isolamento do capacitor em relação aos outros dispositivos da Lâmina.

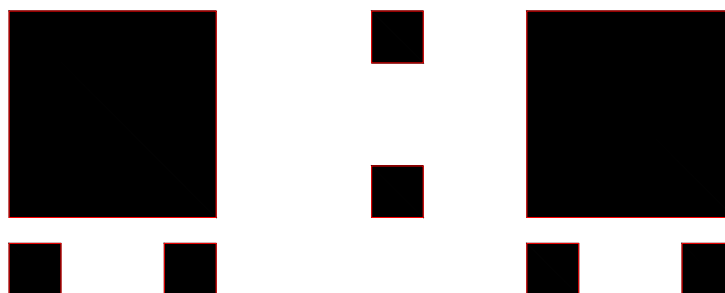


Figura B.5. Máscara 1 – campo escuro – óxido para isolamento.

Nível 2 (campo claro) – Deposição de Ni-P que servirá como máscara para o processo de corrosão Bosch. O Ni-P depositado sobre as estruturas circulares de fotorresiste será levantado por método *lift-off*.



Figura B.6. Máscara 2 – campo claro – Deposição de Ni-P

Nível 3 (campo escuro) – Remoção do Dielétrico da região dos contatos com o substrato.

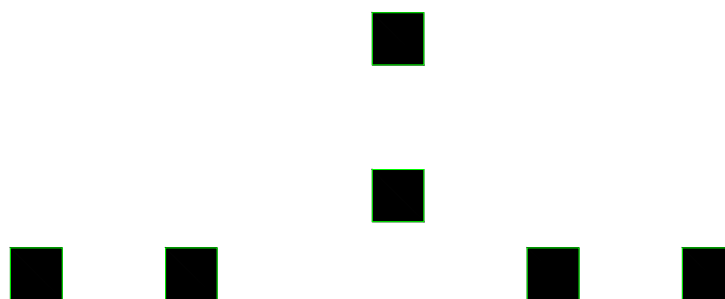


Figura B.7. Máscara 3 – campo escuro – Região dos Contatos

Nível 4 (campo claro) – Metalização

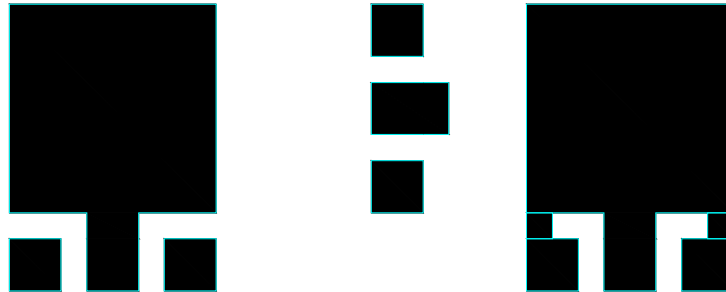


Figura B.8. Máscara 4 – campo claro - Metalização

C) Estudo de Caso: Preparação de Amostra para Corrosão por ICP de *Trench Capacitor*

A busca pela redução do tamanho dos dispositivos dos circuitos integrados é constante. Dispositivos passivos como capacitores planares, por exemplo, normalmente ocupam grandes áreas do circuito.

Capacitor *trench* ou *SilCap* (*silicon capacitor*) é um dispositivo fabricado em poços ou trincheiras profundas, com alta razão de aspecto. Isto permite uma alta compactação e, portanto densidade de capacitância alta para área de silício reduzida. Caracteriza-se por uma excelente estabilidade térmica e uma alta tensão de ruptura [77].

Capacitores são construídos sob o conceito planar, como capacitores MIM (*metal-insulator-metal*) [78, 79, 80]. Capacitores 3D utilizando canais profundos (*deep trenches*) é uma tecnologia inevitável atualmente, pois se aumenta a densidade de capacitância sem aumentar a área, mantendo alto desempenho elétrico, com baixa corrente de fuga e boa linearidade de tensão [81].

As amostras utilizadas foram de Si tipo-n (100). As etapas de limpeza, ativação da superfície e deposição de Ni-P, procederam conforme as Tabelas C.1, C.2 e C.3. Conforme seqüência do processo apresentado na Figura B.1, após etapa de limpeza da lâmina nova, as amostras foram

conduzidas ao forno para processo de crescimento térmico de SiO₂ a 1000 °C para isolação entre os vários capacitores da máscara; conforme Tabela C.1.

Tabela C.1. Oxidação Úmida Espessa – Crescimento Térmico de SiO₂.

Etapas	Ambiente	Tempo (min)
1	N ₂	> 5
2	N ₂	30
3	O ₂	10
4	O ₂ + H ₂ O	180/240
5	N ₂	10
6	N ₂	>3
Espessura do Óxido: ~800nm		

Após crescimento térmico, iniciou-se o processo de fotogração do óxido; conforme Tabela C.2. O fotorresiste e o revelador utilizados foram: AZ1518 e MIF 300 (não diluído), respectivamente.

Tabela C.2. Fotogração do Óxido.

Etapas	Parâmetros
<i>Spinner</i>	7000rpm / 30 seg.
<i>Bake (hot plate)</i>	100°C / 2 min.
Exposição UV	Modo CP / 21 seg.
<i>Hard bake (hot plate)</i>	120°C / 25 min.
Umidade	54%

A seguir, o óxido exposto foi corroído em solução química conforme Tabela C.3, e o fotorresiste removido na seqüência conforme Tabela C.4.

Tabela C.3. Corrosão Úmida do Óxido.

Etapas	Solução Química	Tempo / Temp.
Remoção do Óxido	Buffer HF	6'40'' / 30°C
Taxa de Corrosão = 110nm/min		

Tabela C.4. Remoção (Ashing) do Fotorresiste (1ª Fotogravação).

Etapas	Parâmetros
Acetona Quente	30°C / 10 min.
Isopropanol Quente	30°C / 10min.

Terminada a etapa de isolamento dos dispositivos, iniciou-se a etapa de deposição de Ni-P, conforme Tabela C.6, tendo a etapa de preparação da superfície conforme Tabela C.5, e em seguida a 2ª Fotogravação, das estruturas circulares para corrosão por processo *Bosch*, conforme Tabela C.7.

Tabela C.5. Preparação da superfície antes da Deposição de Ni-P.

Etapas	Solução Química	Tempo
Remoção de Óxido Nativo	Buffer HF	~ 10 seg.
Ativação	HF, NH ₄ F, HCl, PdCl ₂ , H ₂ O	~ 3 min.

Tabela C.6. Deposição de Ni-P sobre substrato Si - composição da solução.

Reagentes	Concentração (g l⁻¹)
NiCl ₂ . 6H ₂ O	10 – 30
NaH ₂ PO ₂ . H ₂ O	20 – 35
CH ₃ C ₂ OONa . 3H ₂ O	7.5 – 12
NH ₄ Cl	42 – 54
Pb(NO ₃) ₂	0.5 – 7 ppm
Temperature (°C)	50 – 70
pH	4.5 – 6.5
Deposition Rate	~100nm/min
Agitation	<i>mechanical</i>

Tabela C.7. 2ª Fotogravação – Ni-P.

Etapas	Parâmetros
Fotorresiste	AZ1518
<i>Spinner</i>	7000rpm / 30 seg.
<i>Bake (hot plate)</i>	100°C / 2 min.
Exposição UV	Modo CP / 25 seg.
<i>Hard bake (hot plate)</i>	120°C / 15 min.
Umidade	59%

O fotorresiste sensibilizado foi removido pela solução concentrada de MIF 300, durante aproximadamente 15 segundos de imersão. O aspecto das amostras é mostrado na Figura C.1.

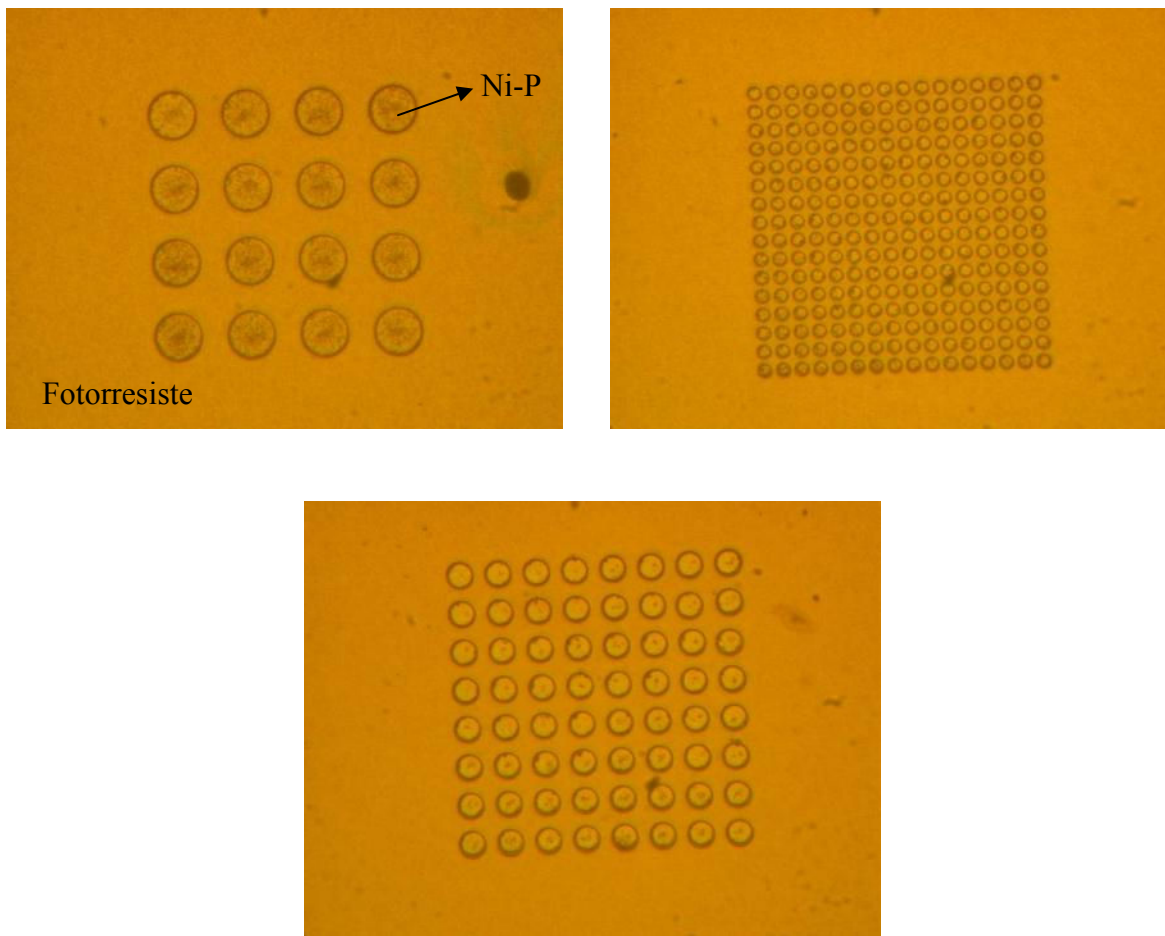


Figura C.1. Imagens das amostras após remoção do fotorresiste sensibilizados.

O aspecto da amostra antes do processo de corrosão úmida do Ni-P, é apresentado na Figura C.2.

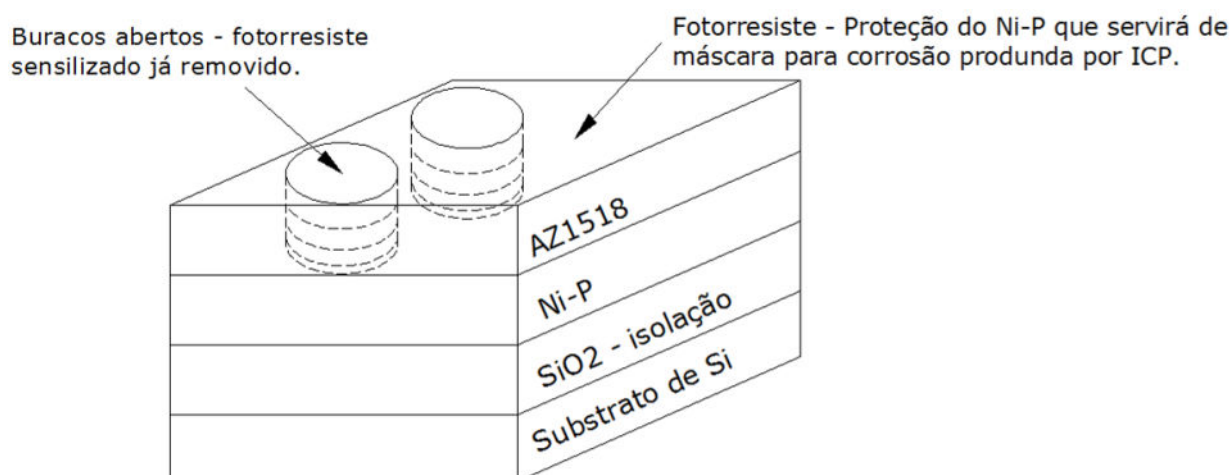


Figura C.2. Amostras do Capacitor antes da corrosão úmida do Ni-P.

Em seguida, as amostras foram conduzidas ao banho para corrosão do Ni-P exposto em mistura de ácidos fosfórico e nítrico ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$) com variação temporal de 15 segundos a 2 minutos. Os resultados após etapas de corrosão de Ni-P e remoção total do fotorresiste (*ashing*) podem ser vistos na Figura C.3. Após estas etapas as amostras estão prontas para corrosão profunda utilizando método Bosch em reator ICP.

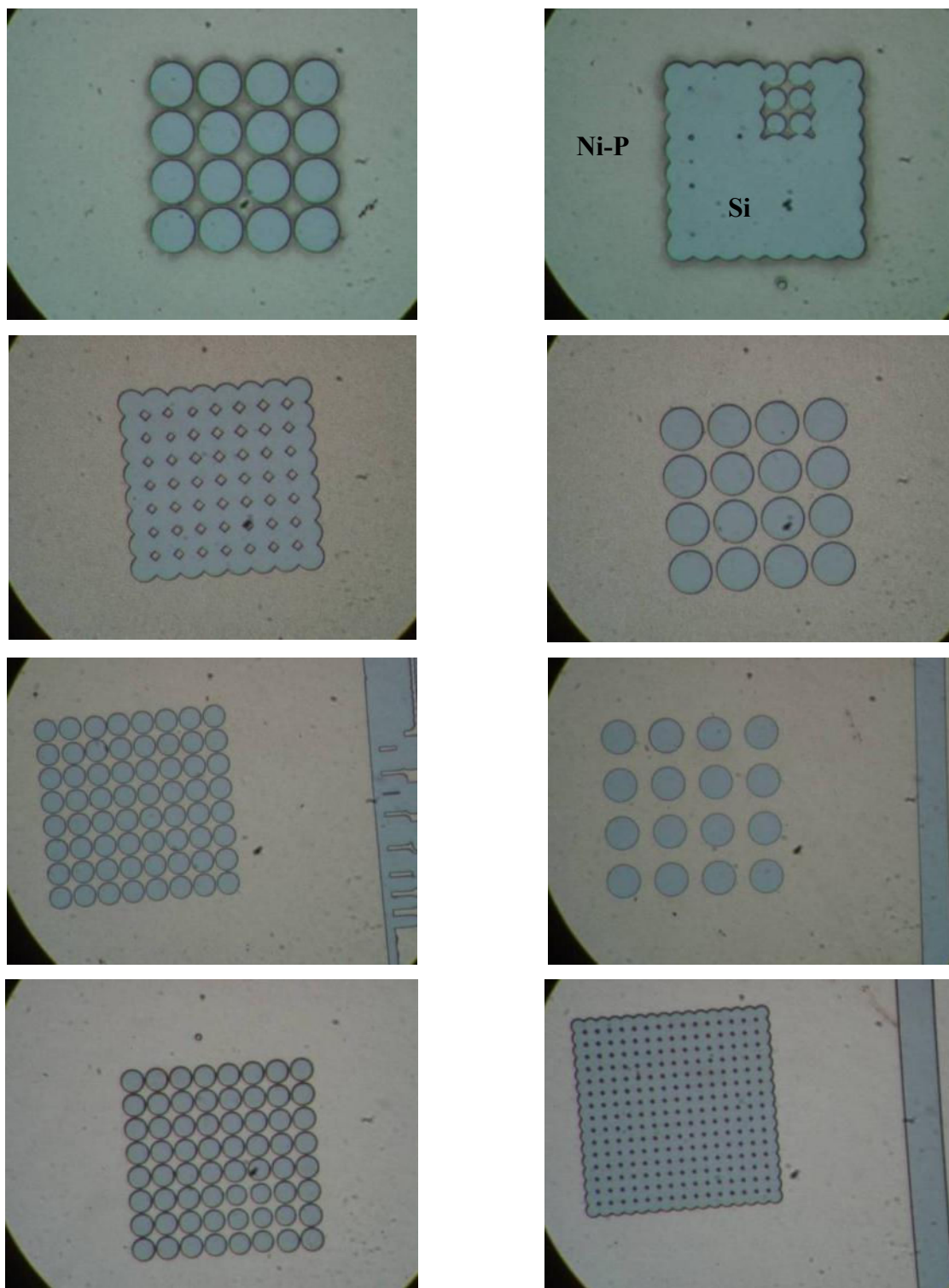


Figura C.3. Amostra Cap 1-4-B: Imagens do Filme de Ni-P sobre o substrato de Si após remoção do fotorresiste (ashing).

Verificou-se em várias amostras diferentes que, devido a um *overetch* da corrosão do Ni-P, ou seja, falta do controle exato e preciso do tempo de corrosão ou mesmo da espessura do Ni-P por toda extensão da lâmina (uniformidade), não se teve o padrão transferido fielmente. O tempo excessivo provocou, em praticamente todas as amostras, a corrosão lateral do Ni-P que serviria de proteção para a corrosão profunda no ICP.

Antes da remoção do fotorresiste foi observado que ele apresentava um aspecto totalmente craqueado, ou seja, ele não suportou a corrosão. Em alguns casos ocorreu o *lift-off* do fotorresiste devido à corrosão lateral do Ni-P provocada pelo tempo excessivo de processo. Algumas amostras, com círculos maiores, podem ser aproveitadas.

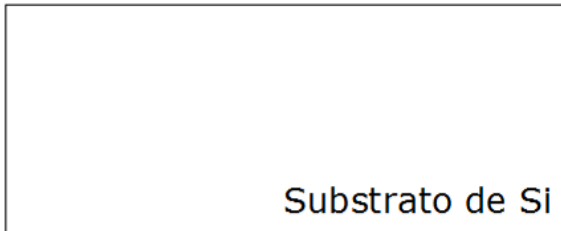
Para garantir que o padrão circular das estruturas seja mantido, a seqüência de fabricação apresentada na Figura C.4 foi testado, mostrando ser uma solução para o problema de *overetch* da corrosão úmida do Ni-P, uma vez que, não utiliza esta etapa. Consta das seguintes etapas:

- (1) limpeza da lâmina;
- (2) fotogração do fotorresiste;
- (3) sensibilização da superfície;
- (4) remoção do fotorresiste (e, por conseguinte, *lift-off* da superfície sensibilizada acima do fotorresiste);
- (5) Deposição/Crescimento de Ni-P somente nas regiões que deverão ser protegidas na corrosão por plasma.

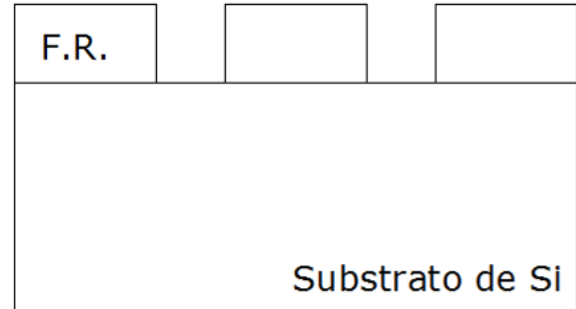
Portanto, não foi possível a realização completa do dispositivo *Trench Capacitor*, o processo transcorreu até a etapa cinco da Figura B.1. Este trabalho deverá ser continuado, utilizando a técnica da Figura C.4, como etapa de deposição de Ni-P, sem a presença de uma etapa de remoção do Ni-P em solução química.

Com isto, será possível utilizar Ni-P por *electroless* como máscara para fabricação de *Trench Capacitor*. A fabricação deste componente contempla as técnicas de corrosão por ICP e processo Bosch. Este processo deve promover integração entre dispositivo MEMS e circuitos eletrônicos compatível com tecnologia CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*).

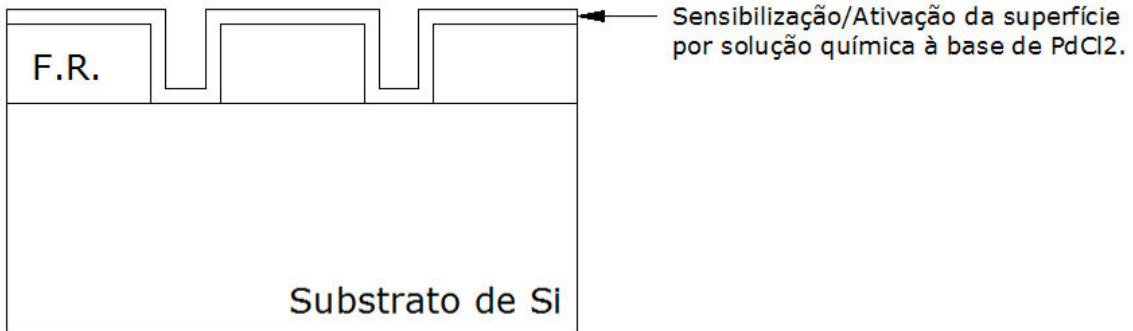
1- Limpeza da Lâmina



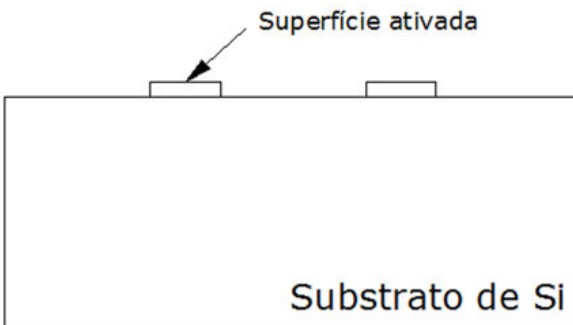
2- Fotografia (inversão da máscara)



3- Preparação da Superfície antes da Dep. de Ni-P



4- Remoção do Fotorresiste



5- Deposição de Ni-P por Electroless

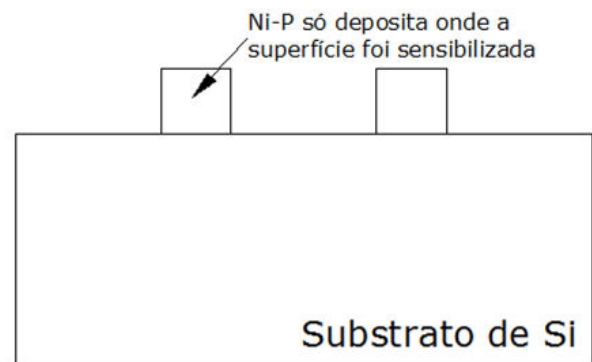


Figura C.4. Seqüência das etapas para garantia da transferência de padrão fiel das estruturas circulares do capacitor.