

Felipe José Ferreira Sabino da Silva

“Estudos da corrosão anisotrópica do silício frente soluções de KOH e sais metálicos.”

Dissertação apresentada a Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Elétrica

São Paulo

2008

Felipe José Ferreira Sabino da Silva

“Estudos da corrosão anisotrópica do silício frente soluções de KOH e sais metálicos.”

Dissertação apresentada a Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Elétrica
Orientador: Dr. Humber Furlan

São Paulo

2008

Dedico a minha esposa Vanessa e minha família: Meus pais Luis e Sirlene e meu irmão Gustavo pelo amor e confiança depositados.

Agradecimentos

Ao Professor Humber Furlan pela orientação, profissionalismo e amizade.

Ao Amigo João Guilherme do IPT pela enorme contribuição e apoio ao trabalho desde seu início.

Aos professores Nilton Morimoto, Carlos Viana, e Luis Gonçalves pelo apoio técnico.

Aos técnicos do laboratório LSI: Toninho e Nelson.

Aos grandes amigos do laboratório pelo apoio e amizade: Bruno Soares, Bruno Rodrigues, Zaira, Vanessa, Roberto, Amanda, Diego, Peter, Alex Fukanaga, Alex Nunes, Viviane, Juliana, Ana Carolina, Dayana, Sara, Michele e Acácio.

Aos amigos Diniz e Emílio do CCS da Unicamp pela ajuda com as fotos no SEM e no uso da fotoalinhadora.

Agradeço aos amigos Marcos e Marcel do Instituto de Física pela ajuda com as medidas de RBS.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Todas as pessoas que contribuíram para este trabalho direta ou indiretamente, ou para minha formação profissional.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
Lista de Símbolos	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1 Objetivos e Justificativas	1
2 Introdução.....	2
3 Revisão teórica.....	3
3.1 <i>Corrosão anisotrópica do silício</i>	<i>3</i>
3.2 <i>Cristalografia</i>	<i>4</i>
3.3 <i>Fenômeno de corrosão anisotrópica</i>	<i>6</i>
3.3.1 <i>Elwenspoek et al. e o modelo de grau de uniformidade.....</i>	<i>7</i>
3.3.2 <i>Price et al. e o modelo de densidade de ligações.....</i>	<i>7</i>
3.3.3 <i>Kendall et al. e o modelo da velocidade de oxidação durante a corrosão</i>	<i>7</i>
3.3.4 <i>Glembocki et al. e o modelo da oxidação relativa aos ângulos das ligações pendentes</i>	<i>8</i>
3.3.5 <i>Modelo de Seidel et. al.....</i>	<i>8</i>
3.4 <i>Lei de Arrhenius</i>	<i>12</i>
3.5 <i>O Efeito Isocinético</i>	<i>14</i>
3.5.1 <i>Síntese direta de dimetildiclorosilano.....</i>	<i>15</i>
3.6 <i>Cantos convexos</i>	<i>17</i>
3.6.1 <i>Cálculo dos índices de Miller dos plano formado pelo canto convexo.....</i>	<i>19</i>
3.7 <i>Método da Rosa</i>	<i>22</i>
4 Procedimento Experimental.....	23
4.1 <i>Preparação das amostras</i>	<i>23</i>
4.1.1 <i>Limpeza química.....</i>	<i>24</i>

4.1.2	<i>Oxidação</i>	24
4.1.3	<i>Litografia</i>	26
4.1.4	<i>Corrosão seletiva do SiO₂</i>	28
4.2	<i>Escolha dos metais</i>	30
4.3	<i>Processo de corrosão</i>	31
4.4	<i>Caracterização</i>	32
5	Resultados e Discussões	34
5.1	<i>Qualidade de Superfície</i>	34
5.1.1	<i>Contaminação da superfície</i>	37
5.2	<i>Taxa de Corrosão</i>	38
5.2.1	<i>Anisotropia</i>	40
5.2.2	<i>Cantos Convexos</i>	42
5.3	<i>Efeito Isocinético</i>	46
6	Conclusão	48
7	Publicações	49
8	Referências bibliográficas	50

Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração do cristal de silício.....	4
Figura 2 - Lingote de silício monocristalino puxado de maneira com que a superfície tenha orientação (100) (BARANAUSKAS, 1990).	5
Figura 3 - Indicação do planos com índices de Miller	6
Figura 4 – Modelo de banda de condução e diagrama de densidade de estados para o silício e o eletrólito antes do contato (SEIDEL et al., 1990a).....	9
Figura 5 – Modelo de bandas de condução da interface silício/interface e concentrações moderadas de dopante tipo p.....	9
Figura 6 - Desenho ilustrativo do plano (100) de cristal do silício em contato com a solução de KOH (SEIDEL et al., 1990a)	10
Figura 7 – Desenho ilustrativo da estrutura silício após o enfraquecimento das ligações Si-Si (SEIDEL et al., 1990a).....	10
Figura 8 - Desenho ilustrativo da solução de KOH em contato com o plano (100) do cristal de silício e a formação ácido ortossilicato (SEIDEL et al., 1990a).....	10
Figura 9 - Desenho ilustrativo do plano (111) de cristal do silício em contato com a solução de KOH (SEIDEL et al., 1990a)	11
Figura 10 – Desenho ilustrativo da quebra de ligações do plano (111) do cristal de silício após contato com a solução de KOH	12
Figura 11 – Diagrama de Arrhenius mostrando a corrosão lateral por solução EDP nas direções <100> do silício tipo-S, referindo a um alinhamento com a máscara nas direções <110>. (SEIDEL et al., 1990a)	15
Figura 12 – Mesmo diagrama da Figura 11 extrapolado para temperaturas infinitas. (SEIDEL et al., 1990a)	15
Figura 13 – Gráfico de Arrhenius mostrando o efeito de compensação para diferentes promotores na reação de CH ₃ Cl e Si mostrando uma temperatura isocinética. (LIESKE; ZIMMERMANN, 1995).....	17
Figura 14 - a) Foto SEM de estrutura corroída com uma fina camada de óxido suspenso mostrando a posição da máscara para a corrosão com formação de cantos convexos e b) Ilustração da máscara usada para corrosão.....	18
Figura 15 – a) Exemplo de medida dos ângulos das projeções dos planos convexos formados e b) Orientação do plano do cristal de índices de Miller (h,k,l) (CHANG et al., 2005)	19
Figura 16 - a) Foto SEM da estrutura formada após a corrosão com a medida do ângulo do canto convexo e b) Ilustração desta estrutura com a indicação dos ângulos formados.....	20

Figura 17 – Ilustração do corte da estrutura e indicação da medida da corrosão lateral L e da taxa de corrosão das direções $\langle 100 \rangle$ e $R_{\langle 100 \rangle}$	20
Figura 18 – a) Ilustração dos eixos X e Y do plano do canto convexo e b) Ilustração dos planos X, Y e Z deste plano.....	21
Figura 19 – Gráficos polares da taxa de corrosão lateral em KOH em função da orientação para superfície $\langle 100 \rangle$ (SEIDEL et al., 1990a).....	22
Figura 20 - Ilustração das etapas de processo para estudo da corrosão anisotrópica	23
Figura 21 - Ilustração do consumo do substrato pela oxidação térmica	25
Figura 22 – Ilustração de detalhes do layout da máscara usada para gravação de padrões no silício mostrando mesas quadradas anguladas de 1° em 1° do plano (100) até o plano (110) e um quarto da estrutura raiada de 1° e quadrados com $100\mu\text{m}$ de largura.	27
Figura 23 - Esquema do processo litográfico com fotoresiste positivo e negativo	28
Figura 24 - Ilustração do processo de corrosão do óxido para exposição seletiva do substrato de silício e seu caráter isotrópico	29
Figura 25 - Detalhe da lâmina utilizada pronta para corrosão anisotrópica	30
Figura 26 - Sistema onde é feito a corrosão anisotrópica	32
Figura 27 – Foto M.O. com aumento de 500x mostrando superfície $\langle 100 \rangle$ do silício após ser corroído a) Al, b) Cu e c) Zn	35
Figura 28 – Análise AFM mostrando superfície $\langle 100 \rangle$ do silício após ser corroído com Cu.....	36
Figura 29 – Análise AFM mostrando superfície $\langle 100 \rangle$ do silício após ser corroído com Al.....	36
Figura 30 – Análise AFM mostrando superfície $\langle 100 \rangle$ do silício após ser corroído com Zn	37
Figura 31 – Ilustração da deposição do cobre após interação com o H_2 produzido na corrosão do silício	37
Figura 32 - Espectro RBS de superfície corroída por 1h em KOH 27% a 85°C com a) 10ppm Cu e b) 100ppm Zn.....	38
Figura 33 – Gráfico de Arrhenius para solução com Zn em diversas concentrações para os planos a) (100) e b) (110).....	39
Figura 34 – Gráfico de Arrhenius para solução com Cu em diversas concentrações para os planos a) (100) e b) (110)	39
Figura 35 – Gráfico de Arrhenius para solução com Al em diversas concentrações para os planos a) (100) e b) (110).....	40
Figura 36 - Gráficos polares de corrosão em KOH 27% 65°C para a) Zn, b) Cu e c) Al.....	41
Figura 37 - Foto M.O. mostrando região das raias e superfície (100) do silício após ser corroído em KOH com 100ppm de Cu e 60°C	41
Figura 38 – Fotos das estruturas raiadas após de corrosão para temperaturas: a) 60°C , b) 65°C , c) 70°C , d) 75°C , e) 80°C , f) 85°C contaminadas com Cu e 1 hora de processo	42

Figura 39 – Fotos M.O. de mesas (110) após corrosão com 10ppm de Cu e a) 60°C, b) 65°C, c) 70°C, d) 75°C, e) 80°C, f) 85°C por 1 hora de processo ilustrando os cantos convexos formados.	43
Figura 40 - Fotos M.O. de mesas (100) após corrosão com 10ppm de Cu e a) 60°C, b) 65°C, c) 70°C, d) 75°C, e) 80°C, f) 85°C por 1 hora.	44
Figura 41 - Foto SEM ilustrando cantos convexos e medida do ângulo formado para a) 30ppm Cu, b) 300ppm Zn e c) 300ppm Al.....	45
Figura 42 - Diagrama Cremer-Constable mostrando o efeito de compensação para diferentes concentrações de metais em reação de KOH e silício para os planos (100) e (110).....	47

Lista de Tabelas

Tabela I - Propriedades gerais das soluções de corrosão anisotrópica (MOSER, 1993).....	4
Tabela II – Parâmetros usados no crescimento do óxido térmico.....	26
Tabela III - Fonte de metais utilizadas como contaminante.....	30
Tabela IV – Potencial de oxi-redução para PH 15 (POURBAIX, 1974).....	34
Tabela V - Planos formados pelo canto convexo.....	46
Tabela VI - Relação de valores para E_a e R_o para diferentes concentrações de metais contaminantes na reação de KOH e Si no plano (100).....	46

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope)
CMOS	Semicondutor metal-óxido complementar (Complementary metal-oxide-semiconductor)
DMDCS	Dimetildiclorosilana
EDP	Etildiamina Pirocatecol (Ethylenediamine pyrocatechol)
KOH	Hidróxido de Potássio
M.O.	Microscópio Óptico
MEMS	Microsistemas eletro-mecânicos (Micro-Electro-Mechanical Systems)
NHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio (Normal hydrogen electrode)
RBS	Retroespalhamento Rutheford (Rutherford Backscattering Spectrometry)
RIE	Reactive Ion Etching
SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electron Microscopy)
SLM	Microscópio de Varredura Laser (SEM - Scanning Laser Microscopy)
TMAH	Hidróxido Tetrametilamônia (Tetramethylammonium hydroxide)

Lista de Símbolos

(nnn)	Plano
$\{nnn\}$	Família de planos
$\langle nnn \rangle$	Direções
ΔE	Variação de Energia
E_a	Energia de Ativação
K	Constante de Boltzmann
R	Taxa de Corrosão
R_0	Fator preexponencial
T	Temperatura absoluta

Resumo

Nos últimos anos tem se dado uma evolução muito grande na área industrial de MEMS, e esta se caracteriza por desenvolvimento dos processos de microeletrônica para diminuição de custos e a própria integração de diferentes sistemas que passam a ser muito confiáveis em diferentes aplicações. Motivado pelas tendências de elevar os conhecimentos de processos para obtenção de MEMS, foi proposto um trabalho de corrosão anisotrópica de silício utilizando solução de hidróxido de potássio (KOH) junto com a adição de sais metálicos. O objetivo é comprovar o efeito de compensação cinética da reação e a influência destes metais no caráter anisotrópico e nas taxas de corrosão. Foi analisado o efeito de zinco, alumínio e cobre, e puderam ser observadas alterações nas taxas de corrosão e, conseqüentemente, nas geometrias resultantes no corpo de silício. Com a caracterização dessas mudanças comprovou-se suposições anteriores de que o efeito de compensação cinética encontrado na síntese direta de dimetilclorosilana (DMDCS) e silício, também ocorreria para a corrosão de silício em KOH, pois esses processos obedecem a lei de Arrhenius e tem um comportamento anisotrópico em silício. Os resultados obtidos, graças a um grande detalhamento de todos as etapas de processo e caracterização voltada à tecnologia do silício, comprovaram as suposições teóricas e mostraram como pode ser modificada a taxa de corrosão na anisotropia com a adição de metais em solução.

Abstract

In the past few years it has been a huge evolution in industrial area of MEMS, and this one is characterized by the development of the processes of microelectronic to reduce cost and to integrate different systems that become very trustful in different applications. It is being done a work in silicon anisotropic etching in Potassium hydroxide (KOH) added with metallic impurities aiming the study of the kinetic compensation effect and the influence of these metals in the anisotropy and in etch rates. It was analyzed the effects of Zinc, Aluminum and Cupper and it could be observed changes in etch rates, and, consequently, in the resulting geometries. After characterization of theses changes it was proved that previous suppositions that the kinetic compensation effects found in direct synthesis of dimethyldichorosilane (DMDCS) and silicon would also occur for silicon anisotropic etching in KOH, due to both reactions follows Arrhenius law and are anisotropic reactions. The obtained results proved the theory suppositions that the etch rate and anisotropy can be modified when adding metals to the solution.

1 Objetivos e Justificativas

Este trabalho tem como objetivo contribuir para o conhecimento na área de processos de MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems), que tem aplicação em diversas áreas no mundo atual, principalmente onde a miniaturização dos componentes oferece uma maior velocidade de resposta, maior precisão e menor potência consumida, assim como detalhar o processo de corrosão anisotrópica em solução de KOH desde a obtenção das amostras até a análise das estruturas obtidas.

Dispositivos MEMS utilizam processos de fabricação em substrato ou em superfície sempre necessitam que algum material seja removido durante as etapas de processo. Sendo assim, essa remoção pode ser feita por processos de corrosão seca (plasma etching ou RIE) ou úmida. Existem inúmeras vantagens para se optar por uma corrosão úmida, sendo elas seu custo inúmeras vezes menor que a corrosão seca, uma maior praticidade e envolvimento de materiais menos tóxicos culminando em uma superfície de qualidade.

O processo de corrosão com KOH, em condições ideais de processo, resulta em uma superfície de dimensões precisas e com alta uniformidade, já que a corrosão do silício monocristalino em KOH é um processo anisotrópico e as estruturas resultantes têm suas formas definidas pelo alinhamento dos cristais do substrato.

Dessa maneira o objetivo específico se direciona ao comportamento das taxas de corrosão dos planos de silício em soluções de KOH com adição de metais, haja visto trabalhos anteriores que mencionam que os metais na solução de KOH podem resultar em alteração na forma com que a corrosão acontece nos diferentes planos do silício, resultando no efeito de compensação isocinética (efeito onde à uma certa temperatura – temperatura isocinética – todos os planos reagiriam com a mesma velocidade, ou seja, de maneira isotrópica). Essa adição de metal pode resultar em novas estruturas que hoje só podem ser feitas através de máscaras muito complexas ou por processos de corrosão seca, podendo assim aperfeiçoar etapas de processo de dispositivos MEMS.

2 Introdução

Esta dissertação de mestrado trata de encontrar a temperatura isocinética da reação entre silício monocristalino e KOH (POÇO, 2001; SEIDEL et al., 1990) e analisar o efeito de algumas impurezas metálicas na energia de ativação e o comportamento anisotrópico da reação de corrosão anisotrópica de silício em KOH (HEIN; DORSH; OBERMEIER, 1997; TANAKA et al., 2000, 2006; TANAKA; ABE; INOUE, 2003).

Para o desenvolvimento deste trabalho foram necessários conhecimentos em diversas áreas da microeletrônica, como nas propriedades semicondutoras do silício, influência de dopantes, estruturas monocristalinas, utilização de salas limpas, funcionamento de equipamentos como Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM - Scanning Electron Microscopy), Microscópio de Varredura Laser ou (SLM – Scanning Laser Microscopy), Retroespalhamento Rutheford (RBS - Rutherford Backscattering Spectrometry), Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscopy – AFM) e microscópio óptico, além de etapas de processo como limpeza de lâminas e substratos, oxidação térmica, litografia e deposição de filmes finos.

A pesquisa iniciou-se com estudos sobre o processo de corrosão anisotrópica de silício, sua estrutura monocristalina e sua utilização e importância na microeletrônica, seguido de estudo para elaboração das amostras e preparo de soluções químicas. Após preparo das soluções e obtenção das amostras foi feita a corrosão em KOH sem adição de metais para que houvesse familiarização com equipamentos e procedimentos de laboratório, além de acúmulo de uma base de dados para comparação com as amostras posteriormente corroídas com solução com adição de metais.

O estudo das taxas de corrosão para os diferentes planos cristalográficos do silício é, em parte, função do Fator pré-exponencial (R_0) e da energia de ativação (E_a) e, durante o decorrer do trabalho, seus cálculos ajudarão no entendimento da anisotropia. Obtendo os ângulos resultantes no silício após a corrosão e a taxa de corrosão lateral, abaixo da camada de proteção (“under-etching”) observa-se e comprova-se que a alteração dessas taxas é dependente do plano cristalográfico do silício e do metal adicionado na solução.

Em seguida serão apresentados tópicos com os conceitos da corrosão anisotrópica, do efeito isocinético, os metais utilizados, assim como os critérios de escolha desses metais, discussão e, por fim, a conclusão do trabalho.

3 Revisão teórica

3.1 Corrosão anisotrópica do silício

A corrosão anisotrópica é uma tecnologia chave para fabricação de dispositivos MEMS, já que permite uma precisão tridimensional de estruturas e uma miniaturização de sensores e atuadores tornando-os compatíveis com circuitos integrados (SEIDEL, 1990).

Esta tecnologia vem sendo muito estudada, e apresenta sua aplicação nas mais diversas áreas. Acreditava-se que, por ser um processo úmido, o tamanho de estruturas chegaria a delimitar sua utilização, mas estudos recentes mostram que esta técnica pode auxiliar em obtenção de estruturas com tamanhos nanométricos com uma anisotropia relativamente alta, chegando a uma razão de aspecto de até 10:1, o que leva a acreditar no uso da corrosão úmida em nanodispositivos, sistemas nanoeletrônicos e até na biotecnologia (SHEU, 2001).

A corrosão é denominada anisotrópica quando a dissolução dos cristais tem preferências geométricas, sendo cristalográficas ou não, podendo depender também do padrão gravado na superfície da lâmina. A anisotropia em uma corrosão úmida é observada quando são utilizadas soluções alcalinas, como o KOH. Outras soluções básicas podem ser utilizadas, sendo estas tanto inorgânicas ou orgânicas.

A Hidrazina, como exemplo de uma solução também usada na corrosão anisotrópica, tem seu uso restrito, pois além de ser muito tóxica é um composto explosivo, exigindo muito cuidado ao manuseio. Soluções de EDP, assim como a Hidrazina, são pouco utilizadas por também serem muito tóxicas e serem de custo elevado. Além do KOH, um composto muito usado é o TMAH, que é orgânico e pode ser utilizado inclusive em processos CMOS, sendo seletivo ao alumínio e não contaminar o SiO₂ com íons alcalinos, mas apresenta taxa de corrosão, anisotropia e qualidade de superfície muito baixa, além de um custo muito elevado. Na Tabela I são comparadas algumas propriedades de várias soluções que podem ser utilizadas para corrosão anisotrópica de silício.

Tabela I - Propriedades gerais das soluções de corrosão anisotrópica (MOSER, 1993)

Propriedades	Hidrazina	EDP	KOH	TMAH
Anisotropia	Baixo	Médio	Alto	Baixo
Seletividade para SiO ₂	Alta	Alta	Alta	Alta
Seletividade para Si ₃ N ₄	Alta	Alta	Altíssima	Alta
Qualidade de corrosão	Média	Boa	Boa	Média
Taxa de corrosão	Alta	Baixa	Alta	Baixa
Compatibilidade CMOS	Não	Sim	Não	Sim
Ataque ao Al	Médio	Baixo	Alto	Baixo
Custo	Médio	Alto	Baixo	Alto
Toxicidade	Alta	Alta	Baixa	Alta
Descarte	Difícil	Difícil	Fácil	Fácil

3.2 Cristalografia

O cristal é uma das diversas formas da matéria se estruturar. Quando todos os átomos ocupam posições regulares no espaço, que se repetem indefinidamente, esta estrutura é denominada monocristalina. Na microeletrônica, a estrutura cristalina é de vital importância já que garante uma continuidade e uniformidade atômica, sem interfaces, ou seja, com uma enorme redução de perda de energia. A repetição indefinida dos átomos segue um modelo, ou seja, uma célula unitária, no caso do silício monocristalino esta célula possui 18 átomos dispostos em uma estrutura cúbica do tipo diamante, como se observa na Figura 1.

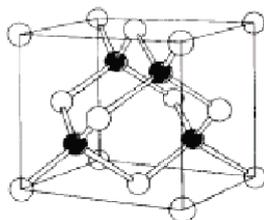


Figura 1 - Ilustração do cristal de silício

O arranjo atômico dos átomos quando observado em vários ângulos, mostra-se muito diferente, ou seja, quimicamente, quando a solução de KOH entra em contato com a superfície do silício ela pode encontrar diferentes arranjos atômicos.

Na microeletrônica, um dos processos de obtenção do Silício monocristalino é chamado Czochralski, que é o puxamento do silício fundido gerando um lingote. Este, após sofrer usinagem para ser uniformizado, resulta em um cilindro que é laminado e cada lâmina passa por processo de polimento em uma face ou em ambas. Este lingote é chanfrado de acordo com a orientação como se observa, como mostra a Figura 2 (BARANAUSKAS, 1990).

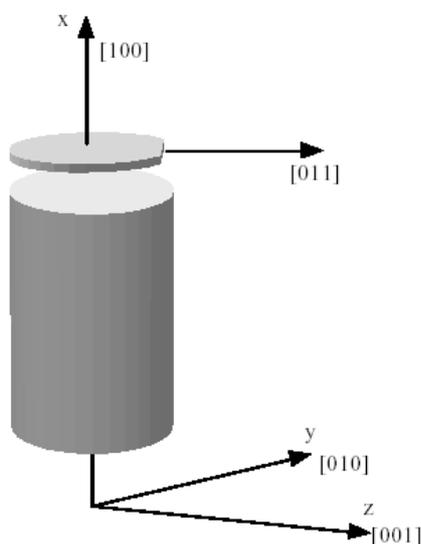


Figura 2 - Lingote de silício monocristalino puxado de maneira com que a superfície tenha orientação (100) (BARANAUSKAS, 1990).

Os planos mais observados no silício monocristalino são (100), (110) e (111). Essa forma de representar os planos é a forma mais usual, onde os planos são especificados por Índices de Miller. Para se encontrar os índices de um plano é necessário apenas três pontos do plano, contanto que não sejam colineares, e verificar os pontos desse plano que interceptam cada um dos três eixos cartesianos em $(x,0,0)$, $(0,y,0)$ e $(0,0,z)$, o inverso desses números deve ser reduzido aos menores números inteiros, resultando na forma (hkl) (KITEL, 1968). Para um plano que corta os eixos em 4, 1, 2, os inversos são $\frac{1}{4}$, 1, $\frac{1}{2}$ e os Índices de Miller são (142), para um plano paralelo a um dos eixos, o índice correspondente é 0 e se um plano corta um dos eixos do lado negativo é colocado o sinal negativo em cima do índice. Usa-se os parênteses “(hkl)” para um plano que intercepta os eixos x, y e z, os colchetes “[hkl]” para

uma direção do cristal, as chaves “ $\{hkl\}$ ” para todos os planos de simetria equivalente e os sinais maior e menor “ $\langle hkl \rangle$ ” para todas as direções equivalentes.

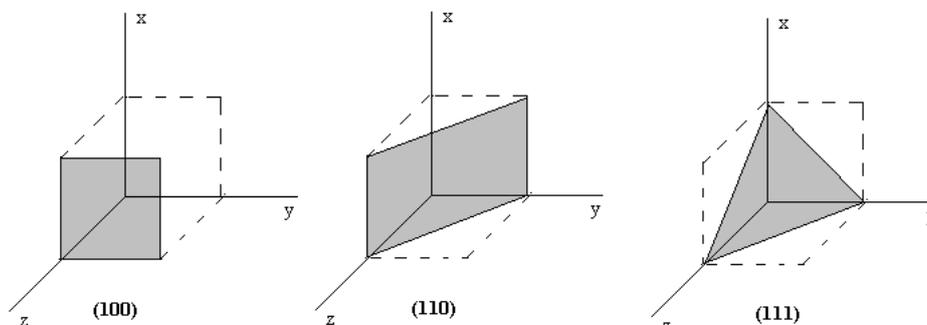


Figura 3 - Indicação do planos com índices de Miller

Estes três planos talvez sejam os únicos completamente uniformes, ou seja, com todos os átomos tendo o mesmo número de ligações (entre si e pendentes) e com espaçamento regular entre todos os átomos.

3.3 Fenômeno de corrosão anisotrópica

Existem muitos dados conflitantes na literatura no que diz respeito às diferenças nas taxas de corrosão, especialmente para os ângulos de maiores índices. Isto acontece por que há muitos parâmetros em jogo, influenciando resultados individuais, como por exemplo:

- Temperatura
- Agitação
- Concentração do KOH
- Concentração de dopantes
- Adição de álcool ou outros agentes orgânicos
- Defeitos de superfície
- pH
- Influência de cátions

O nosso trabalho tem o intuito de verificar o quanto que as impurezas metálicas encontradas na solução podem afetar a anisotropia da corrosão, sugerindo que possa existir um controle da corrosão quanto à velocidade e geometria resultantes através da adição de diferentes metais na solução.

Sendo assim, com tantos parâmetros influenciando a corrosão, muitos modelos explicando a anisotropia das taxas de corrosão foram propostos (MADOU, 2002).

3.3.1 *Elwenspoek et al. e o modelo de grau de uniformidade*

Elwenspoek et al. (ELWENSPOEK et al., 1994) propõe que o grau de uniformidade atômica das diversas superfícies seja responsável pela anisotropia das taxas de corrosão. Basicamente, Elwenspoek et al. diz que superfícies uniformes (que é o caso da superfície {111}), tem a cinética controlada por uma barreira de nucleação que não ocorrem nas superfícies não uniformes, sendo assim, irá ser corroída com uma velocidade inúmeras vezes menor.

3.3.2 *Price et al. e o modelo de densidade de ligações*

Price (PRICE, 1973) sugere que as taxas de corrosão se correlacionem com a densidade de ligações pendentes dos planos, ou seja, quanto maior o número de ligações pendentes maior a taxa de corrosão. As densidades atômicas para a estrutura diamante do silício é de 1:0,71:0,58 para as superfícies {100}:{110}:{111}. No entanto, Kendall (KENDAL, 1979) comenta que somente as densidades de ligação pendentes não explicam a magnitude de anisotropia que é de 100:1 ou mais, sendo que a densidade ligações pendentes não se difere por um fator maior que 2.

3.3.3 *Kendall et al. e o modelo da velocidade de oxidação durante a corrosão*

Kendall et al. (KENDAL, 1979) explica a baixa taxa de corrosão dos planos {111} com base na sua maior velocidade de oxidação durante a corrosão, o que não acontece nos planos diferentes de {111} devido à maior distância entre os átomos. Sendo que, se oxidando mais rápido, poderiam estar mais protegidos contra a corrosão. As taxas de oxidação seguem a razão de {111}>{110}>{100}, sendo que a taxa de corrosão geralmente segue a ordem inversa, e nos sistemas KOH-H₂O geralmente a seqüência é {110}>{100}>{111}.

3.3.4 *Glembocki et al. e o modelo da oxidação relativa aos ângulos das ligações pendentes*

Glembocki et al. (GLEMBOCKI, 1985) apóia o modelo de Kendall et al. (KENDAL, 1979) e o completa dizendo que, como as ligações pendentes paralelas à superfície são mais fáceis de oxidar do que as ligações em ângulo, as energias de ativação da reação de oxidação da superfície devem aumentar com a seguinte razão: $\Delta E_{100} > \Delta E_{111} > \Delta E_{311} > \Delta E_{110}$. Este modelo se baseia na eletronegatividade do grupo hidroxila, e espera que os grupos OH, ligados ao silício na superfície, atuem como elétrons que deixam o substrato, deixando o silício susceptível à ataque nucleofílico pelos OH⁻, o que é maior na superfície (100) que tem 2 grupos OH⁻ ligados, sendo que a (111) tem apenas 1. A diferença entre a susceptibilidade à esse ataque nucleofílico se manifesta através da energia de ativação, e teria um efeito exponencial nas taxas de corrosão das superfícies (100) e (111).

3.3.5 *Modelo de Seidel et. al*

Seidel et al. (SEIDEL et al., 1990a, 1990b; SEIDEL, 1990) apóia o modelo de Glembocki et al. (GLEMBOCKI, 1985) e detalha o processo de anisotropia baseado na diferença nos níveis de energia das ligações para as diferentes orientações do cristal. Sendo assim, no cristal de silício, os níveis eletrônicos de energia podem ser descritos na maneira usual de bandas de valência e condução com gap de 1,12 eV.

A posição do nível de Fermi depende da concentração de dopantes, sendo que fica acima da linha média do gap para lâminas tipo n e abaixo desta linha para tipo p. A afinidade eletrônica do silício, que é equivalente à distância entre o limite inferior da banda de condução e o nível de vácuo, é 4,05 eV (SZE, 1981).

Para o eletrólito, os principais reagentes são os íons OH⁻ e moléculas de água. É proposto que o par OH⁻/H₂O tenha uma participação chave na reação. Em pH zero esse par é definido como Eletrodo Normal de Hidrogênio (NHE – Normal Hydrogen Electrode) ou Eletrodo Padrão de Hidrogênio (SHE – Standard Hydrogen Electrode) com potencial de -4,5 eV com relação ao vácuo. Para pH na faixa de 14 espera-se um potencial de, aproximadamente 0,8eV x NHE, sendo de -3,7 em relação ao vácuo. Uma representação gráfica dos níveis de energia para o sólido e para o eletrólito antes do contato é apresentado na Figura 4.

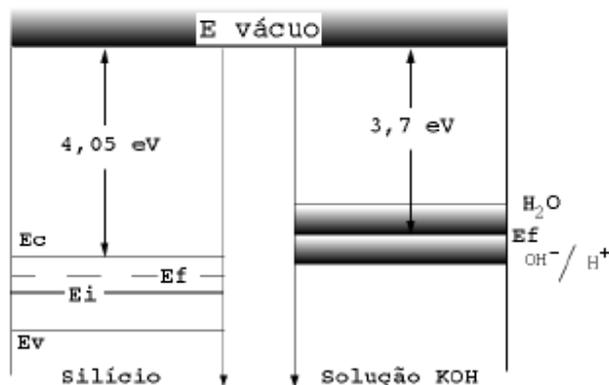


Figura 4 – Modelo de banda de condução e diagrama de densidade de estados para o silício e o eletrólito antes do contato (SEIDEL et al., 1990a)

Após a imersão da lâmina no eletrólito, os níveis de Fermi em ambos os lados da interface sólido/eletrólito se nivelam após a transferência de elétrons do eletrólito para o cristal de silício, isso causa uma queda na banda de valência e condução, como indicado na Figura 5.

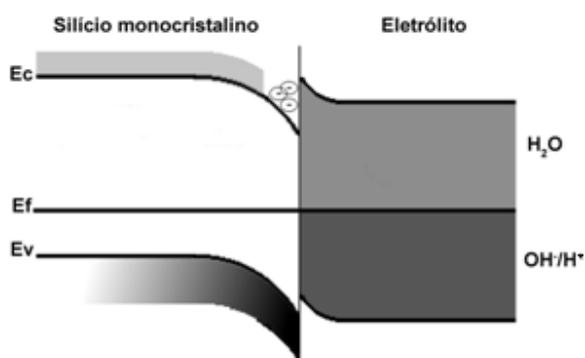


Figura 5 – Modelo de bandas de condução da interface silício/eletrólito e concentrações moderadas de dopante tipo p

A extensão da camada de superfície de cargas resultante é determinada pelo nível de concentração de dopantes no semiconductor. Um valor típico para valores moderados de dopante de 1.10^{15}cm^{-3} é de $1,0 \mu\text{m}$ (SZE, 1981). De modo similar, os estados eletrônicos do par $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ são influenciados pela queda de potencial que ocorre do lado do eletrólito na interface. Em altos níveis de concentração de íons, presente em pH muito altos geralmente usados, a extensão da camada de superfície de cargas resultante no eletrólito é bem menor, na ordem de 1 a 10 nm (SZE, 1981)..

Nas superfícies $\{100\}$, há 2 ligações livres por átomo de superfície, onde 2 íons de OH^- podem se ligar, injetando 2 elétrons na banda de condução, como mostra a Figura 6.

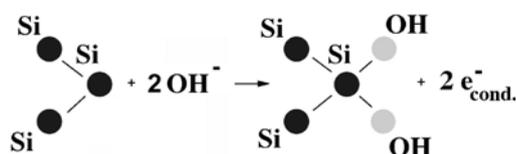


Figura 6 - Desenho ilustrativo do plano (100) de cristal do silício em contato com a solução de KOH (SEIDEL et al., 1990a)

O encurvamento das bandas para baixo proporciona um poço de potencial para os elétrons injetados, mantendo-os próximo a superfície do silício. Assim, possuem uma baixa probabilidade de recombinação, efeito que é mais acentuado para o tipo-p.

Devido a presença de grupos hidroxila na superfície do sólido e da forte eletronegatividade do átomo de oxigênio, a força das ligações Si-Si (backbonds) é reduzida. Este efeito é representado na Figura 7.

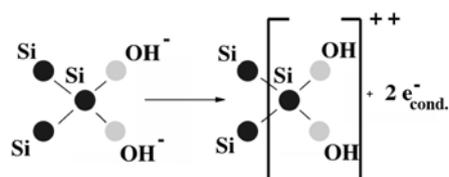


Figura 7 – Desenho ilustrativo da estrutura silício após o enfraquecimento das ligações Si-Si (SEIDEL et al., 1990a)

O complexo Si-OH reage com mais 2 íons OH^- produzindo ácido ortosilicato, ilustrado na Figura 8. Assume-se que a quebra das backbonds e a ligação dos íons OH^- acontecem simultaneamente.

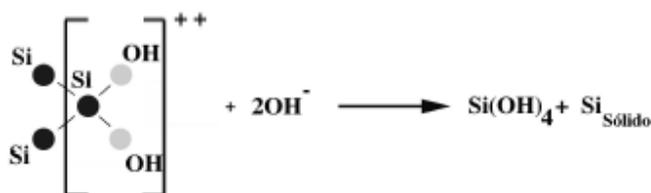
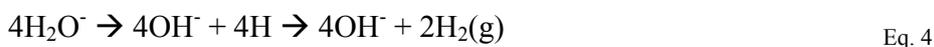


Figura 8 - Desenho ilustrativo da solução de KOH em contato com o plano (100) do cristal de silício e a formação ácido ortosilicato (SEIDEL et al., 1990a)

Sabe-se que a molécula de Si(OH)_4 em solução de alto pH da solução, que no caso é maior que 12, sofre a perda de dois prótons, formando outro complexo.



Esses elétrons em excesso podem ser transferidos para as moléculas de água próximas à superfície do silício que produzem íons OH^- e átomos de hidrogênio, que se recombina formando H_2 .



No diagrama de energia (Figura 4) este passo corresponde à transferência de elétrons da banda de condução localizados próximos à superfície do silício em estados desocupados do par $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$.

Paralelo à recombinação dos átomos de hidrogênio que se formam na Eq. 4, outros processos podem acontecer. Esses átomos de hidrogênio podem se difundir no cristal de silício e, particularmente, na vizinhança das “backbonds” ou em posições intersticiais. Sabe-se que a presença de hidroxila leva ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio e podem induzir um efeito de “corrosão”, além de que para silício cristalino e dióxido de silício, hidrogênio é conhecido como um elemento que quebra as ligações e que pode ter um papel importante para facilitar a remoção do complexo Si(OH)_2^{2+} do cristal.

O número de ligações pendentes depende da orientação do cristal exposto na superfície. Esse número é o menor para as superfícies $\{111\}$, com uma única ligação pendente por célula do cristal, sendo que há duas para as superfícies $\{100\}$ e $\{110\}$

Sendo assim, para o plano (111) somente um íon hidroxila se ligará ao grupo hidroxila, como ilustra a Figura 9.

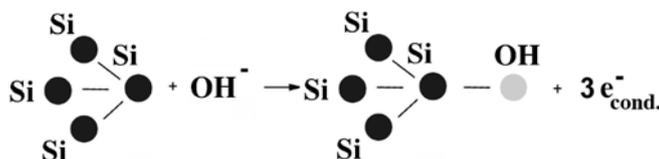


Figura 9 - Desenho ilustrativo do plano (111) de cristal do silício em contato com a solução de KOH (SEIDEL et al., 1990a)

Assim, haverá a quebra de 3 ligações, conforme ilustra a Figura 10.

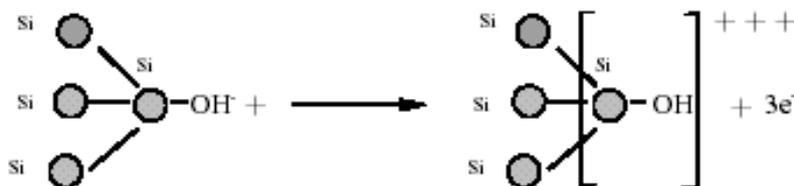


Figura 10 – Desenho ilustrativo da quebra de ligações do plano (111) do cristal de silício após contato com a solução de KOH

Com a formação do ácido ortosilicato a reação para o plano (111) é a mesma descrita para o plano (100) e serão necessários 3 íons OH^- conforme mostra a Eq. 5.



3.4 Lei de Arrhenius

A dependência de temperatura da cinética da corrosão do silício sólido em solução aquosa de KOH, assim como em outras reações heterogêneas, reação onde os reagentes têm fases diferentes, é, geralmente, representada pela Lei de Arrhenius

$$R = R_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad \text{Eq. 6}$$

A taxa de corrosão varia conforme a lei de Arrhenius (Eq. 6), onde R é a taxa de corrosão, R_0 é o fator pré-exponencial (fator de frequência) da reação, E_a é a energia de ativação da reação, K é a constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV}/^\circ\text{K} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}/^\circ\text{K}$) e T é a temperatura (K). Sendo assim, para cada condição de processo, com os valores de E_a e R_0 pode-se obter a taxa de corrosão da reação em qualquer temperatura.

Quimicamente,

$$R = k \cdot [\text{KOH}]^a \quad \text{Eq. 7}$$

Onde k é a área do silício, $[\text{KOH}]$ é a concentração de KOH (mol/L) e a é a ordem da reação. Assim como a ordem da reação, a concentração de KOH é constante, ou seja, o termo $[\text{KOH}]^a$ acaba por fazer parte de R .

A energia de ativação E_a é a energia inicial para que uma reação possa acontecer. Basicamente, a energia de ativação é o valor da barreira potencial, ou seja, para que a reação tenha uma taxa de corrosão significativa, a reação deve ter um número significativo de moléculas com energia igual ou maior que essa energia de ativação.

O fator pré-exponencial R_0 é uma relação empírica entre a temperatura e a taxa de corrosão (IUPAC, 1997).

Logo, para se exprimir os valores de E_a e R_0 , obtém-se diferentes taxas de corrosão à diferentes temperaturas faz-se a linearização da lei de Arrhenius, a partir da Eq. 6

$$\ln(R) = \ln \left[R_0 \text{Exp} \left(\frac{-E_a}{KT} \right) \right] \quad \text{Eq. 8}$$

$$\ln(R) = \ln(R_0) - \frac{E_a}{KT} \quad \text{Eq. 9}$$

Analisando, sendo

$$y = b + ax \quad \text{Eq. 10}$$

A equação (Eq. 9) \equiv (Eq. 10)

Sendo assim,

$$y = \ln(R) \quad \text{Eq. 11}$$

$$b = \ln(R_0) \quad \text{Eq. 12}$$

$$a = \frac{-E_a}{K} \quad \text{Eq. 13}$$

$$x = \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 14}$$

A partir desta linearização, encontram-se as medidas de E_a e R_0 para a reação de KOH contaminado com diferentes metais. Uma mudança nos valores de E_a e R_0 demonstram que há mudança na reação do KOH com o silício quando há uma variação na concentração de metal na solução de KOH.

3.5 O Efeito Isocinético

O Efeito Isocinético tem um significado físico importante. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define a relação isocinética e a temperatura isocinética como “Quando uma série de substratos estruturalmente relacionados é submetida à mesma reação ou quando as condições de uma reação para um mesmo substrato são mudadas de uma maneira sistemática, as entalpias e entropias da reação algumas vezes satisfazem uma equação onde os parâmetros independem da temperatura. Esta equação representa uma relação isocinética e esta temperatura é denominada isocinética.” (IUPAC, 1997)

Este efeito, também conhecido como “efeito de compensação cinética” (KCE – Kinetics Compensation Effect), tem sido reportado em muitas pesquisas, observando-se uma correlação entre os valores observados para Energia de Ativação E_a e o Fator Preexponencial R_0 , sendo assim, a mudança em um parâmetro da equação de Arrhenius acarreta em uma mudança correspondente no outro (POÇO, 2001). Essa compensação é geralmente expressa pela equação:

$$\ln R_o = aE_a + b \quad \text{Eq. 15}$$

Onde a e b são constantes do grupo particular de reações no qual a relação se aplica. A Eq. 15 também pode ser representada pela chamada relação Cremer-Constable:

$$\ln R_o = \ln R_i + \left(\frac{E_a}{KT_i} \right) \quad \text{Eq. 16}$$

Onde R_i é a chamada constante isocinética e T_i temperatura isocinética ou temperatura de compensação.

Na literatura encontram-se inúmeras tentativas que foram feitas para explicar esse comportamento, provendo alguns argumentos convincentes em favor de uma explicação em preferência a todas as outras, sendo que nem todas as explicações têm aceitação geral, apesar de conterem alguns aspectos em comum. Galwey (GALWEK, 1977) resume algumas explicações do efeito de compensação, sendo elas: Temperatura característica do início da reação; Superfície catalítica energeticamente heterogênea; Mais de uma superfície ativa; Relação entalpia-entropia; entre outras.

Seidel et al. (SEIDEL et al., 1990a), ao estudar a corrosão de silício em solução de EDP, verificou uma diferença nas energias de ativação dos planos com maiores taxas de corrosão para os

planos com menores taxas (Figura 11) e, ao extrapolar o diagrama de Arrhenius para temperaturas infinitas observou que as linhas se cruzavam para uma temperatura finita. No caso do EDP a temperatura medida na intersecção das linhas foi de 400°C, como pode ser observado na Figura 12.

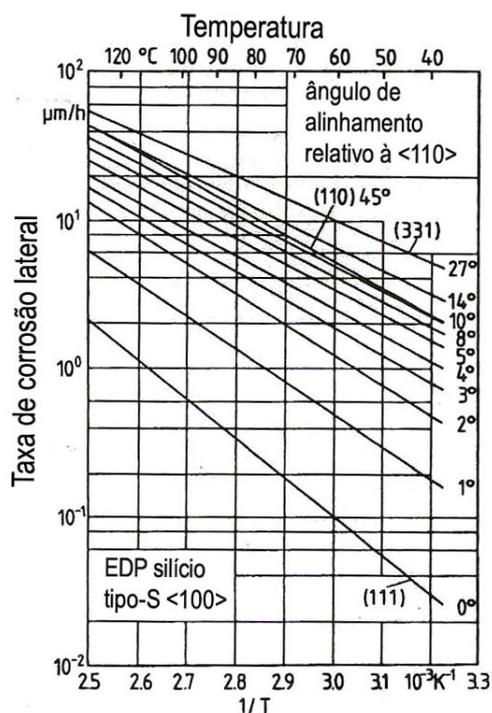


Figura 11 – Diagrama de Arrhenius mostrando a corrosão lateral por solução EDP nas direções <100> do silício tipo-S, referindo a um alinhamento com a máscara nas direções <110>. (SEIDEL et al., 1990a)

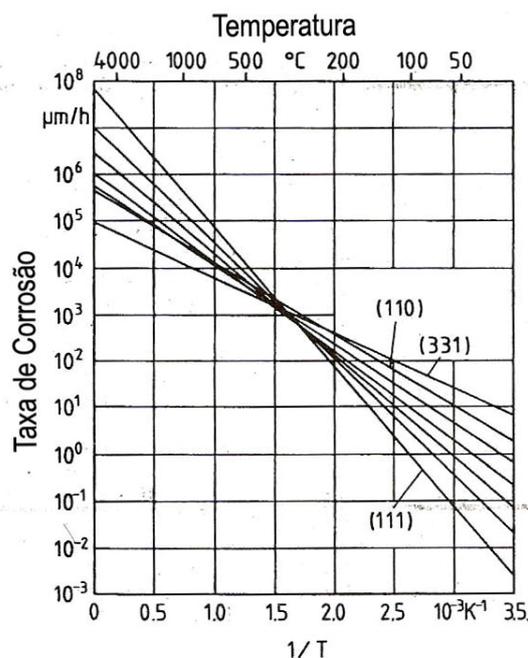


Figura 12 – Mesmo diagrama da Figura 11 extrapolado para temperaturas infinitas. (SEIDEL et al., 1990a)

Assim como Seidel, Poço et al. (POÇO, 2001; POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002), no seu trabalho sobre a síntese direta de dimetildiclorosilano utilizou diferentes parâmetros de processo e encontrou uma temperatura onde a taxa de reação é a mesma para todos os parâmetros de processo. O que sugere que o efeito de compensação também pode ocorrer na corrosão de silício em solução de KOH (LIESKE; ZIMMERMANN, 1995).

3.5.1 Síntese direta de dimetildiclorosilano

O processo industrial da síntese de organo-halogenosilanos pode ser feita de 3 maneiras, com a ajuda de compostos de Grignard ou através de reação entre compostos contendo a ligação Si-H e

hidrocarbonetos ou ainda pela reação entre silício e haletos orgânicos que, sem considerar os outros subprodutos, pode ser descrita da seguinte forma:



O dimetildiclorosilano (DMDCS) é o principal produto dessa reação com uma seletividade de 80-90%, e é o produto precursor dos silicones. A indústria de metilclorosilanos é baseada, quase que totalmente, no processo direto, sendo que, das milhares de toneladas produzidas por ano, o DMDCS é aquele produzido em maior quantidade. O estudo desenvolvido por Poço et al. (POÇO, 2001; POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002) relaciona a corrosão do silício por KOH com a síntese direta de DMDCS através do efeito isocinético, já que ambas às reações obedecem à lei de Arrhenius. Caso contrário, segundo Frank et al. (FRANK; FALCONER, 1985), quando uma reação não segue a lei de Arrhenius existe mais de uma reação ocorrendo simultaneamente para a formação de um mesmo produto.

Na formação de DMDCS o silício não reage com o CH_3Cl sem a presença de um catalisador, e quando reage, não forma um produto significativo, já que os produtos como a metilclorosilana são difíceis de separar da DMDCS (POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002). A síntese direta precisa de uma alta seletividade. Cu e Zn são metais conhecidos como os melhores catalisadores enquanto Zn e Al como melhor promotores ou catalisadores.

A principal característica do efeito de compensação cinética é que a mudança de um dos parâmetros da lei de Arrhenius é compensada pela mudança no outro de uma forma particular. Estudos anteriores da ação de promotores para essa reação (CH_3Cl com Si catalisados pelo cobre) encontraram uma mútua dependência dos parâmetros R_0 e E_a , obtido com diferentes promotores (como o Zn, Sn e Sb) e expressando um efeito de compensação cinética. Uma temperatura isocinética para a síntese direta e para a corrosão por KOH demonstrou ser a mesma, como ilustrado na Figura 13, indicando que há elementos fundamentais que pertencem às duas reações (LIESKE; ZIMMERMANN, 1995). Poço et al. (POÇO, 2001; POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002) sugere então que estes e outros elementos químicos também poderiam agir como promotores na corrosão anisotrópica do silício, assim como encontrado por Seidel em uma reação com EDP, conforme mostra Figura 12.

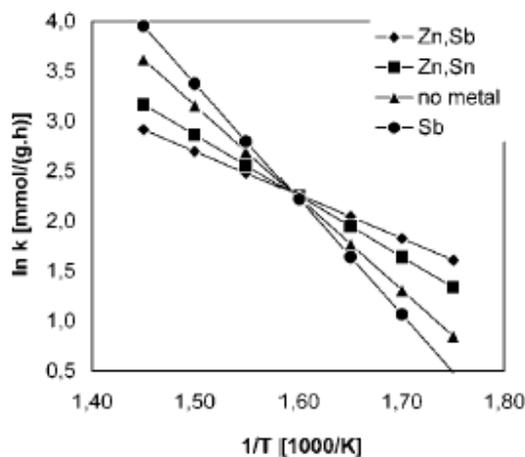


Figura 13 – Gráfico de Arrhenius mostrando o efeito de compensação para diferentes promotores na reação de CH_3Cl e Si mostrando uma temperatura isocinética. (LIESKE; ZIMMERMANN, 1995)

3.6 Cantos convexos

Uma maneira de estudar o comportamento dos diferentes planos do silício é elaborar o perfil de uma mesa para ser corroída. Sendo assim, analisando a frente de corrosão anisotrópica vê-se que a superfície aberta no silício (100) está em pleno contato com a solução de KOH. No primeiro instante ela será removida deixando para segunda etapa, além da superfície, uma parede alinhada com a máscara (110). Em seqüência do processo, nota-se claramente a tendência da parede se tornar (111).

Para os cantos convexos o arranjo atômico proporciona que a solução encontre diversos planos com maiores taxas de corrosão que os planos (111). Logo, esse canto irá desaparecer dando a forma de duas paredes que irão se consumir enquanto a solução não visualizar a distribuição do plano (111), este efeito pode ser observado na Figura 14.

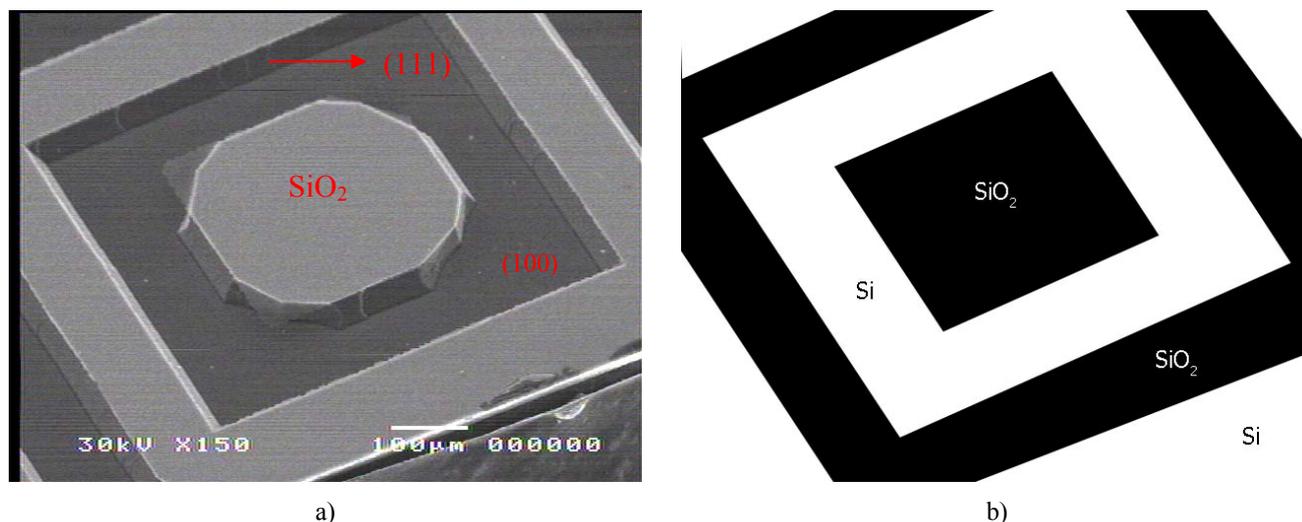


Figura 14 - a) Foto SEM de estrutura corroída com uma fina camada de óxido suspenso mostrando a posição da máscara para a corrosão com formação de cantos convexos e b) Ilustração da máscara usada para corrosão.

Estudos mostram que quando é feita a corrosão do silício em KOH 27% (sem contaminantes) por uma hora de uma mesa de lados alinhados com os planos (110) na superfície (100), formam um canto convexo com seus limites dados por um plano com taxa de corrosão mais rápida alinhado com a direção $\langle 211 \rangle$ (LEE, 1969).

Logo, pode-se observar que a alteração da anisotropia pelos metais em solução ocasionaria uma mudança no ângulo formado pelo canto convexo, resultando na formação de outro plano, e não o (211). Essa alteração na relação entre as taxas de corrosão dos planos corroídos pode ser diferente para quantidades diferentes de impurezas metálicas na solução.

Chang Chien et al. (CHANG et al., 2005) explica em seu trabalho um método de análise dos planos formados e determinação dos índices de Miller usando os ângulos formados pelas projeções destes planos quando interceptam os planos (100) e (110) do Si, como mostra a Figura 15a, e do ângulo de inclinação em relação à superfície (100).



Figura 15 – a) Exemplo de medida dos ângulos das projeções dos planos convexos formados e b) Orientação do plano do cristal de índices de Miller (h,k,l) (CHANG et al., 2005)

Este método utiliza projeções estereográficas dos planos para representá-los em duas dimensões, e os cálculos feitos são baseados na lei dos cossenos conforme mostra a Figura 15b e a Eq. 18

$$h : k : l = \cos \alpha : \cos \beta : \cos \gamma$$

Eq. 18 (CHANG et al., 2005)

Para uma medida confiável e precisa do ângulo de inclinação a ser realizada. Deve-se medir a altura de um patamar passando pelo plano com um ângulo reto de medida, conforme ilustra as setas na linha pontilhada na Figura 16b, mas há uma grande inviabilidade técnica, já que é difícil garantir que o perfil percorrido por um perfilômetro obedeça aos 90° com uma alta precisão de alinhamento. Neste trabalho este ângulo foi calculado através da medida da projeção do plano formado após a corrosão, ou seja, foram usadas relações trigonométricas para se determinar os pontos que o plano formado intercepta os eixos x, y e z, para, assim, calcular os Índices de Miller do planos formados na corrosão do canto convexo.

3.6.1 Cálculo dos índices de Miller dos plano formado pelo canto convexo

Para serem calculados os índices de Miller do plano formado pelo canto convexo, o primeiro passo é calcular os pontos que o plano intercepta os eixos x, y e z. Para calcular esses pontos foram usados três parâmetros: ângulo θ do canto convexo formado (Figura 16), taxa de corrosão vertical $R\langle 100 \rangle$ e taxa de corrosão lateral L do plano a ser encontrado, conforme mostra a Figura 17.

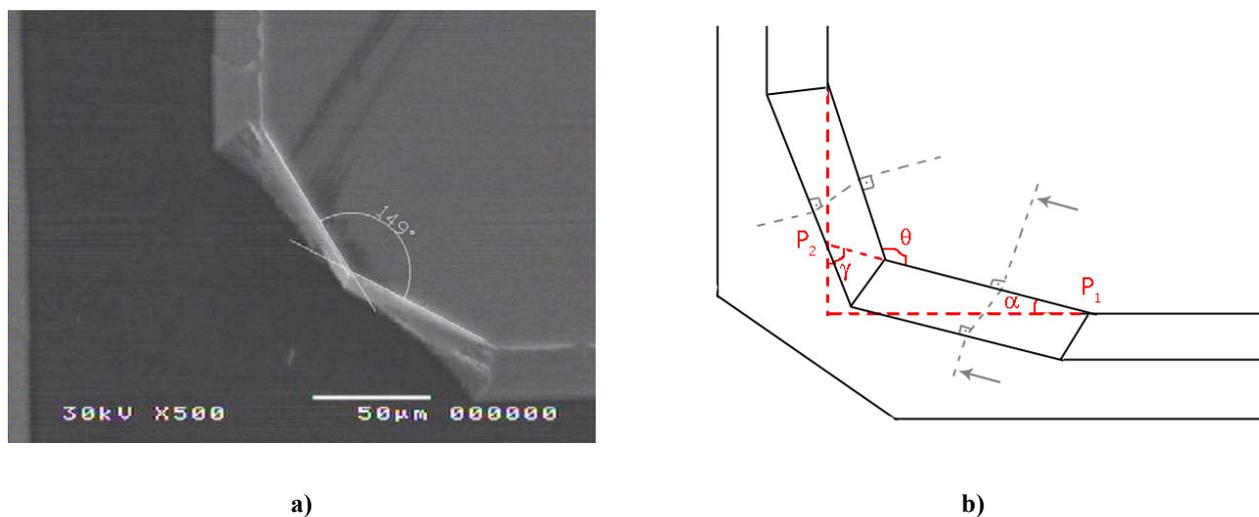


Figura 16 - a) Foto SEM da estrutura formada após a corrosão com a medida do ângulo do canto convexo e b) Ilustração desta estrutura com a indicação dos ângulos formados

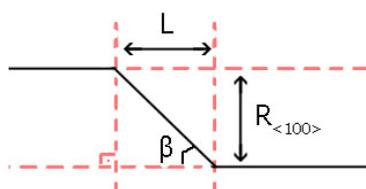


Figura 17 – Ilustração do corte da estrutura e indicação da medida da corrosão lateral L e da taxa de corrosão das direções $\langle 100 \rangle R_{\langle 100 \rangle}$

Após efetuadas as medidas de θ , L e $R_{\langle 100 \rangle}$, pode-se obter os ângulos α e γ através das seguintes relações trigonométricas:

$$\alpha = \frac{\theta - 90}{2} \quad \text{Eq. 19}$$

$$\gamma = 90 - \alpha \quad \text{Eq. 20}$$

Para se calcular as coordenadas que o plano intercepta os plano x e y (x_0 e y_0), como ilustra a Figura 18, calcula-se:

$$(y_0 - 0) = \tan \alpha \cdot (x_0 - 0) \rightarrow y_0 = \tan \alpha \cdot x_0 \quad \text{Eq. 21}$$

$$(x_0 - 0) = \tan \gamma \cdot (y_0 - 0) \rightarrow x_0 = \tan \gamma \cdot y_0 \quad \text{Eq. 22}$$

$$\overline{xy} = \frac{x_0}{\cos \alpha}$$

Eq. 23

$$\overline{0A} = y_0 \cdot \cos \alpha$$

Eq. 24

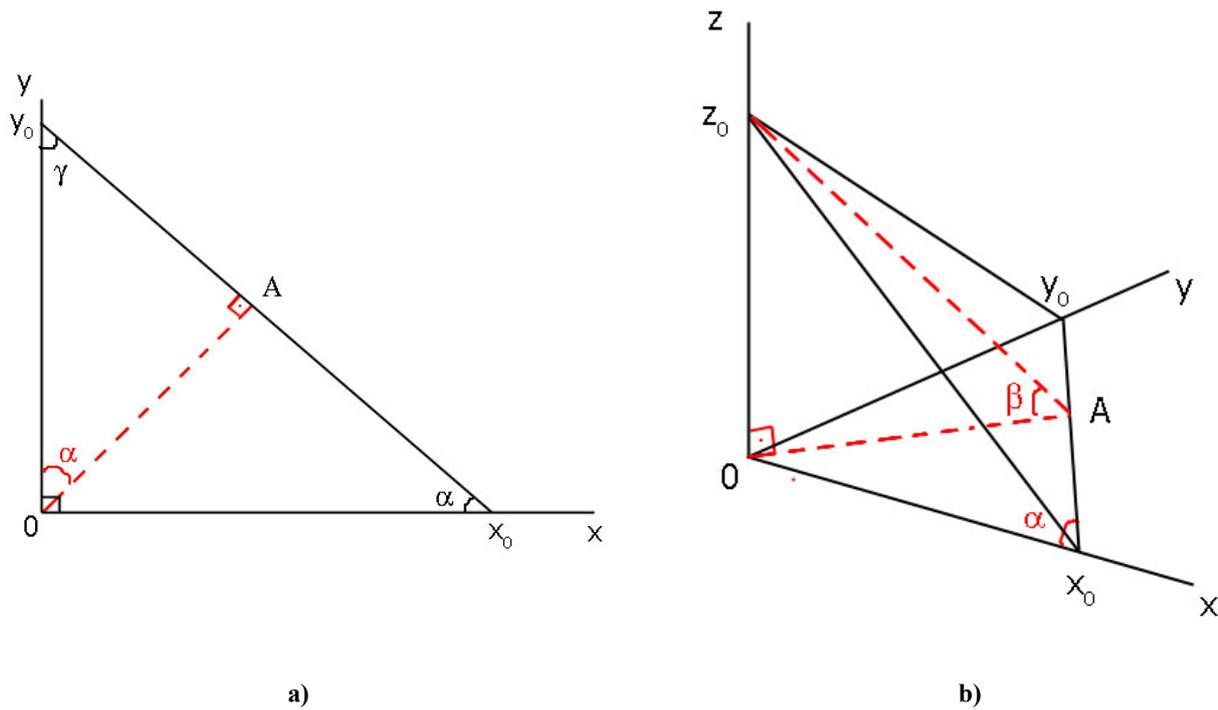


Figura 18 – a) Ilustração dos eixos X e Y do plano do canto convexo e b) Ilustração dos planos X, Y e Z deste plano

Sendo assim,

$$\tan \beta = \frac{z_0}{\overline{0A}}$$

Eq. 25

\therefore

Eq. 26

$$z_0 = \tan \beta \cdot y_0 \cdot \cos \alpha$$

Após obter os valores de x_0 , y_0 e z_0 os valores do Índice de Miller h, k e l são obtidos a partir do menor conjunto de números inteiros proporcionais ao inverso de x_0 , y_0 e z_0 .

$$h : k : l = \frac{1}{x_0} : \frac{1}{y_0} : \frac{1}{z_0} \quad \text{Eq. 27}$$

Sendo que, matematicamente, precisam-se de 2 vetores e um ponto para se obter um plano, pode-se assumir que x_0 ou y_0 seja igual a 1, calculando o valor dos outros pontos.

3.7 Método da Rosa

O método da Rosa (wagon-wheel-masked) está presente nos trabalhos Seidel et al. (SEIDEL et al., 1990a, 1990b; SEIDEL, 1990) e é interessante para observar a diferença das taxas de corrosão para os diversos planos do cristal de silício.

O método consiste em utilizar uma estrutura raiada como máscara para corrosão, como pode ser visto na Figura 22, e, após a corrosão ser completada, é medido o underetching de cada raia para se estimar a corrosão em cada direção, formando um gráfico como o reportado por Seidel et al. na Figura 19.

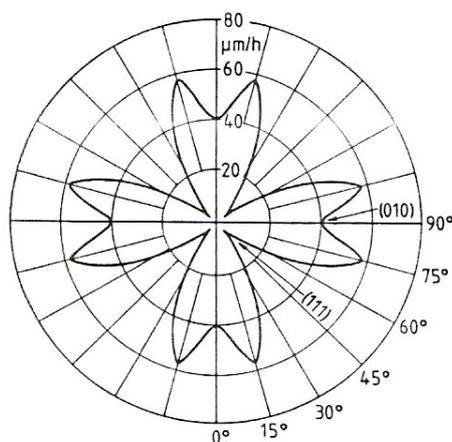


Figura 19 – Gráficos polares da taxa de corrosão lateral em KOH em função da orientação para superfície <100> (SEIDEL et al., 1990a)

Foi feita essa medição com objetivo de se traçar um perfil comparativo para a corrosão nas diversas direções possíveis. Através desse método é possível observar o perfil anisotrópico da corrosão e verificar o quanto a mudança de algum parâmetro da corrosão interfere na anisotropia.

4 Procedimento Experimental

4.1 Preparação das amostras

Nos experimentos foram usadas lâminas de silício Czochralski (100) de 3'' dopadas com boro (tipo-p) e resistividade (ρ) entre 1 e $10\Omega\text{cm}$, o que corresponde a uma concentração de impurezas de aproximadamente 1.10^{16}cm^{-3} . Segundo Seidel et al. (SEIDEL et al., 1990a) esta concentração comercial de dopantes não interfere nas taxas de corrosão anisotrópica de Si. Os experimentos foram feitos com corrosão das lâminas em KOH com concentração de 27% em massa e em uma faixa de temperatura de 60 - 85°C por 1 hora cada.

Na Figura 20 mostram-se as etapas de processo para obtenção das amostras de silício:

1. Lâmina de silício limpa com um lado polido e um não polido.
2. Crescimento do Dióxido de silício (SiO_2) em ambos os lados da lâmina usado como camada de passivação da corrosão por KOH.
3. Deposição de camada de fotoresiste.
4. Sensibilização do fotoresiste de acordo com a máscara ilustrada na Figura 22.
5. Fotoresiste sensibilizado.
6. Remoção do fotoresiste sensibilizado e exposição da janela de SiO_2 .
7. Corrosão do SiO_2 exposto e remoção do fotoresiste com acetona.
8. Processo de corrosão anisotrópica.

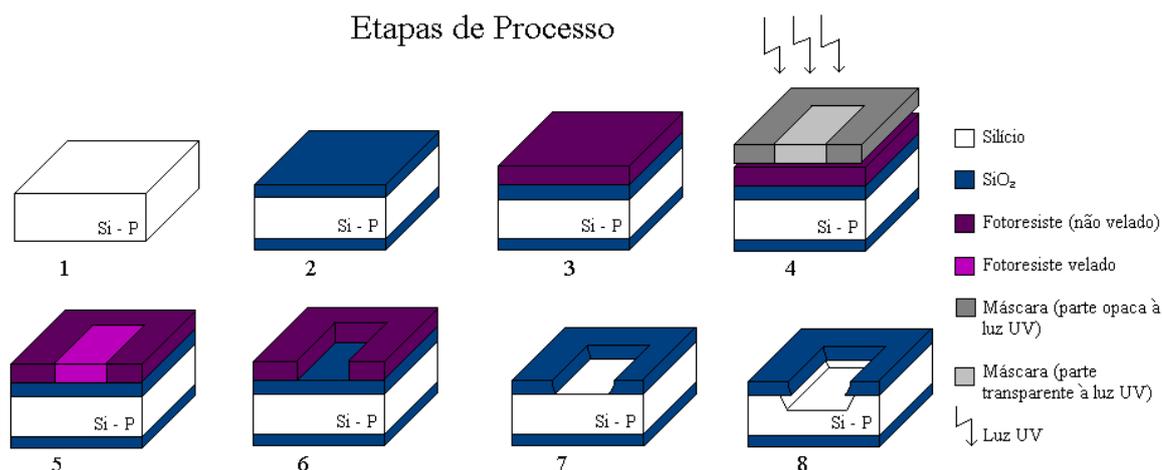


Figura 20 - Ilustração das etapas de processo para estudo da corrosão anisotrópica

4.1.1 Limpeza química

A limpeza das amostras é uma etapa de processo importantíssima na microeletrônica. A limpeza se define pela remoção de agentes indesejáveis da superfície da amostra como partículas, compostos orgânicos e metais. A limpeza é eficiente se remover os agentes no menor tempo sem danificar a superfície da amostra, ou seja, o cuidado com quantidade e tipo de agente químico deve ser levado em consideração pois quanto maior a concentração de agentes químicos ácidos ou básicos maior será o desgaste da superfície (NOGUEIRA; SANTOS, 2001). Antes de qualquer processo, como oxidação, litografia e a corrosão, deve-se limpar o substrato de forma a retirar partículas contaminantes que podem influenciar nos resultados esperados.

A contaminação da superfície por metais e compostos orgânicos pode causar diminuição do campo máximo de ruptura da rigidez dielétrica, gerar cargas dentro de óxidos e criar defeitos. A contaminação por partículas pode contaminar a superfície com carbono, aumentar a rugosidade, causar deformações e acarretar na perda de rendimento de dispositivos.

Na microeletrônica, para processos de circuitos integrados, a lâmina virgem passa por um processo de limpeza chamado RCA que serve para remover as partículas e eventuais impurezas encontradas (FURLAN, 1997).

Somente para ilustração do processo de limpeza, as lâminas são primeiramente introduzidas em um ambiente básico para retirada de compostos orgânicos leves, partículas e metais, isto é feito mergulhando-se a lâmina em uma solução de Hidróxido de Amônia, Peróxido de Hidrogênio e Água (SC1) nas seguintes proporções de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$. A limpeza também consiste na remoção de metais pesados, íons alcalinos e hidróxidos metálicos com uma imersão em solução ácida de Ácido Clorídrico, Peróxido de Hidrogênio e Água (SC2) nas seguintes proporções de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:0,1:5$ (WATANABE; KANNO; OHMORI 1994). É importante que a lâmina seja processada logo em seguida para que a limpeza seja efetiva e novos contaminantes não se depositem sobre a lâmina.

4.1.2 Oxidação

O Dióxido de silício (SiO_2) é amplamente utilizado na microeletrônica já que tem diversas aplicações, entre elas:

- Óxido de porta em circuitos MOS;

- Servir de dielétrico intermetálico;
- Servir de máscara contra implantação iônica e difusão de dopantes ou fonte de difusão;
- Isolar um dispositivo de outro;
- Servir de barreira contra corrosão;
- Prover passivação de superfície (PSG) (SZE, 1983)

A qualidade do óxido está intimamente ligada ao processo utilizado (NELI, 2002) e, os óxidos de melhor qualidade, são aqueles crescidos por oxidação térmica, mas em compensação esse tipo de óxido consome parte do substrato, já que a fonte de silício para a formação de SiO_2 é a própria superfície. Esse consumo para uma camada de óxido de espessura d é de $0,44d$ (SZE, 1983), como se observa na Figura 21, e isso pode prejudicar a qualidade da superfície do silício na interface Si/SiO_2 , alterando a qualidade desta que será exposta à corrosão anisotrópica, já que parte do óxido será retirado para expor o silício.

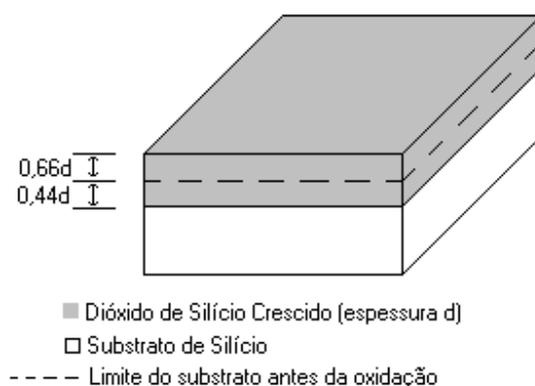
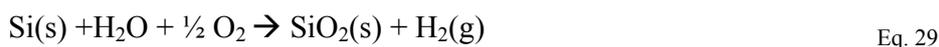


Figura 21 - Ilustração do consumo do substrato pela oxidação térmica

O processo de crescimento se dá rapidamente assim que o substrato é exposto a um ambiente oxidante seco ou úmido, conforme as reações abaixo, respectivamente:



É também interessante citar que o crescimento desse óxido é delimitado pela difusão do oxigênio através da camada de SiO_2 já formada. Após o crescimento de algumas camadas é necessário mais energia, levando ao uso de elevadas temperaturas e de longos tempos de oxidação.

O crescimento do óxido utilizado neste trabalho foi realizado em um ambiente úmido conforme mostra a Tabela II, ou seja, a reação se deu conforme a Eq. 29. Este processo resultou no crescimento da camada de óxido com espessura de $1,5\mu\text{m}$ que foram utilizados para proteger o substrato de silício contra a ação de corrosão do KOH, o que é suficiente para nossos experimentos já que a corrosão do SiO_2 é de $0,1$ à $0,8 \mu\text{m/h}$ (MADOU, 2002) e o tempo de 1 hora é constante para todas as corrosões.

Tabela II – Parâmetros usados no crescimento do óxido térmico

Parâmetro	Valor
Temperatura do forno	1100 °C
Temperatura da água	95 °C
Vazão $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	2 L/min
Tempo	6 horas

4.1.3 Litografia

Na corrosão anisotrópica tem-se a necessidade de se proteger o substrato de silício e isso se consegue com uma camada de SiO_2 , como já descrito no item 4.1.2, mas se deve também expor o silício em algumas regiões bem selecionadas com formas, tamanhos e posicionamento já determinados e estudados (ZUBEL, 2000; ZUBEL; BARYCKA, 1995, 1998) para que ocorra a corrosão da maneira desejada. A litografia tem como pontos principais uma máscara que bloqueia ou não luz UV e um fotoresiste que é aplicado sobre o óxido da lâmina. O fotoresiste muda sua solubilidade depois de exposto à luz UV e serve para transferir padrões para superfície sem danificar o substrato e, este, é de fácil remoção. A máscara utilizada no nosso trabalho está ilustrada na Figura 22. É formada por mesas quadradas anguladas de 1° em 1° do plano (100) até o plano (110). Isto serve para verificação de alteração quanto aos ângulos formados após a corrosão, possuir também uma estrutura com um quarto de estrutura raiada de 1° para verificação da variação da taxa de corrosão para os diversos planos (SEIDEL et al., 1990a), onde realizam-se as medidas nas bordas para garantir a máxima resolução da máscara, que se deforma no centro, onde as dimensões ficam mínimas. Foi utilizado apenas um quarto da estrutura devido à simetria do cristal de silício.

As geometrias escolhidas também proporcionam uma facilidade para se verificar o alinhamento das paredes com respeito ao plano (110) após a corrosão anisotrópica.

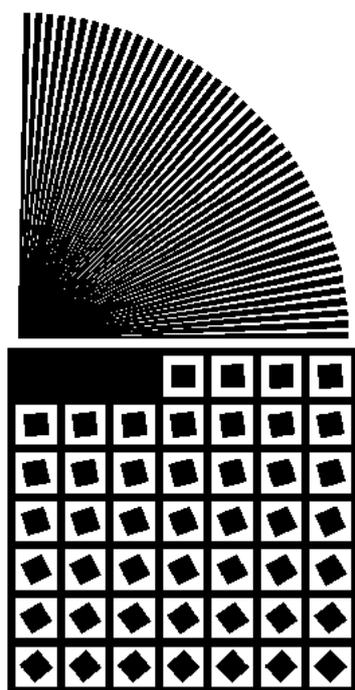


Figura 22 – Ilustração de detalhes do layout da máscara usada para gravação de padrões no silício mostrando mesas quadradas anguladas de 1° em 1° do plano (100) até o plano (110) e um quarto da estrutura raiada de 1° e quadrados com $100\mu\text{m}$ de largura.

A escolha da região que vai expor ou proteger o substrato é possível através da escolha da máscara, podendo esta ser de campo claro ou campo escuro, sendo, analogamente, uma o negativo da outra.

Outra forma de se escolher se a região será exposta ou protegida é pelo do tipo de fotoresiste, podendo este ser positivo ou negativo. Utilizar fotoresiste positivo ou negativo é algo que diferencia bastante o processo dependendo da estrutura esperada após a exposição à luz. O fotoresiste positivo torna-se solúvel ao ser exposto à luz UV e o fotoresiste negativo torna-se insolúvel quando exposto, ou seja, se trocado o fotoresiste, o padrão resultante será o inverso do esperado, onde se esperava o substrato exposto terá fotoresiste, e onde se esperava proteger com fotoresiste, o substrato estará exposto, observa-se o processo na Figura 23 (BARANAUSKAS, 1990). Se a mudança for na máscara, por uma de campo claro ou uma de campo escuro, a diferença será na região exposta a luz apenas.

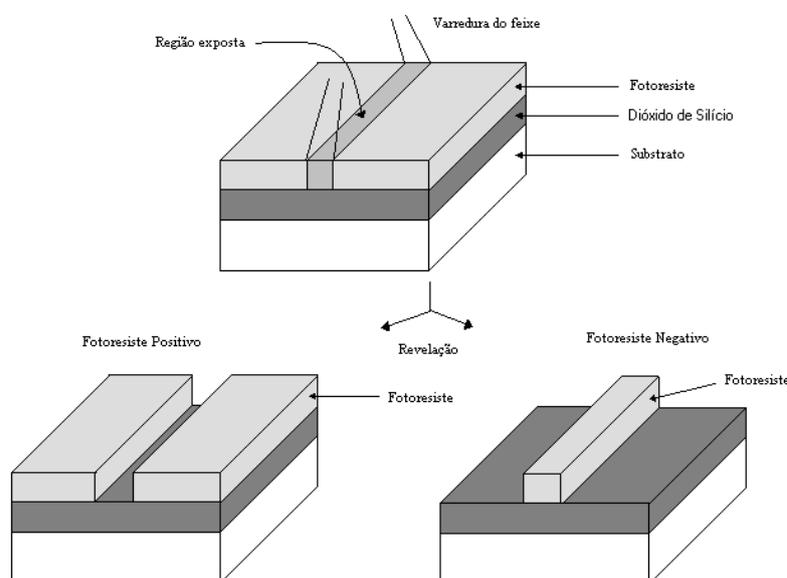


Figura 23 - Esquema do processo litográfico com fotoresiste positivo e negativo

Nos dispositivos atuais de alta resolução a escolha do tipo de fotoresiste é muito importante, pois se deve levar em conta diversos fatores como adesão ao substrato, área exposta, temperatura, tempo de exposição, tipo de solvente, aumento de volume com absorção de umidade, etc. Após exposto à luz UV o fotoresiste deve ser feito o processo de revelação (remoção do fotoresiste velado pela luz UV) para expor o substrato, no nosso caso o SiO_2 , que é feito geralmente em solução alcalina.

Neste trabalho a impressão da máscara só pôde ser feita em campo claro, sendo assim, foi utilizado apenas fotoresiste positivo na obtenção das estruturas desejadas.

4.1.4 Corrosão seletiva do SiO_2

Após a litografia, a lâmina deve ser submetida a uma etapa de gravação, que é a transferência do padrão conseguido no fotoresiste para o filme ou substrato desejado (no nosso caso o SiO_2). Pode-se observar na ilustração da Figura 23 que o fotoresiste é removido e o óxido exposto em algumas regiões e protegido em outras. A próxima etapa consiste em retirar o óxido com uma substância bastante seletiva ao fotoresiste, como o BOE (Buffered Oxidized Etching, ou seja, 25 partes de Amônia Fluorídrica e 4 partes de Ácido Fluorídrico), por exemplo, que foi usado nas lâminas deste trabalho. Pode-se entender melhor o processo observando a ilustração na Figura 24. Na Figura 25 mostra-se uma foto em detalhe

das estruturas usadas em nosso trabalho onde a parte escura é a camada de SiO_2 e a parte clara é o silício exposto. Pela Figura 24 observa-se que a corrosão do SiO_2 tem a mesma taxa de reação tanto na vertical quanto na horizontal, ou seja, isotrópica, que pode levar a complicações em dispositivos de alta resolução, caso esta corrosão lateral não seja previsto no projeto.

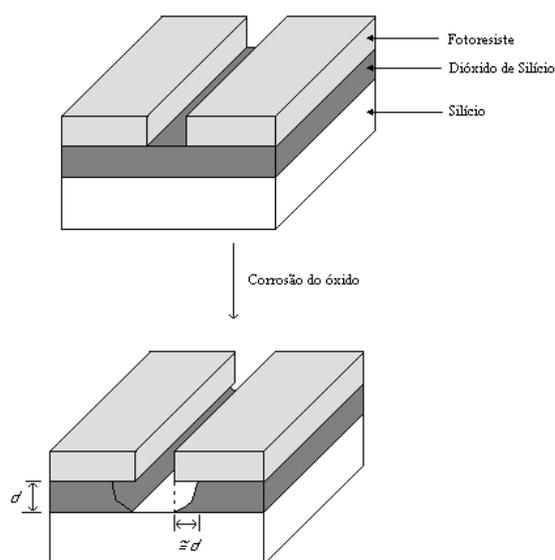


Figura 24 - Ilustração do processo de corrosão do óxido para exposição seletiva do substrato de silício e seu caráter isotrópico

Um fator importante de se observar no processo de gravação do dióxido de silício é seu caráter hidrofílico (atração por moléculas de água), ou seja, ao ser removido em uma solução aquosa pode-se verificar se o óxido foi totalmente removido simplesmente retirando a lâmina da solução. O silício tem caráter hidrofóbico, se o óxido foi removido, observa-se que a solução escorre facilmente da superfície, caso contrário, observa-se que a superfície permanece com água.

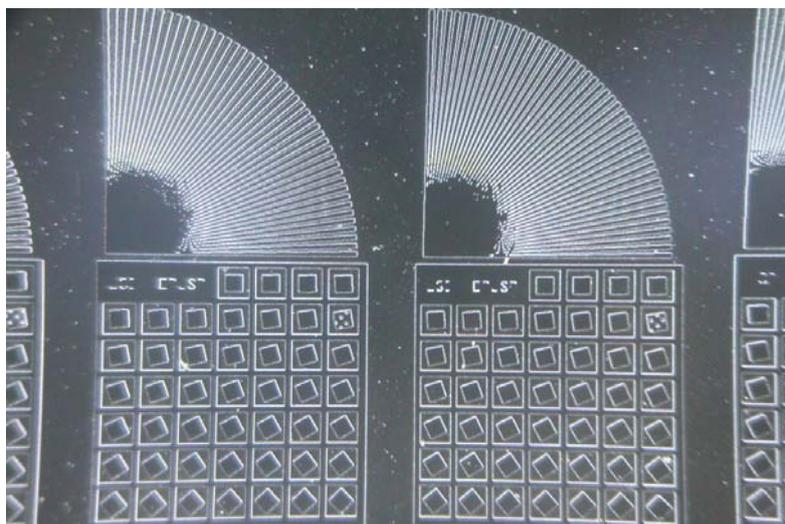


Figura 25 - Detalhe da lâmina utilizada pronta para corrosão anisotrópica

4.2 Escolha dos metais

A seleção dos metais foi feita dentre aqueles que têm efeito reconhecido com inibidores ou promotores na síntese de dimetildiclorosilano (POÇO, 2001), incluindo aqueles que aparecem no trabalho de Hein et al. (1997) (HEIN; DORSH; OBERMEIER, 1997). Neste trabalho foi escolhido o zinco, alumínio e o cobre. O zinco e o alumínio por serem os principais promotores da síntese direta de DMDCS (POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002), sendo que o zinco, pela literatura, é metal que demonstrou maior anisotropia quando usado como contaminante numa corrosão anisotrópica em solução de KOH (HEIN; DORSH; OBERMEIER, 1997) e o cobre por ser o principal catalisador da síntese direta de DMDCS (POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002).

Tabela III - Fonte de metais utilizadas como contaminante

Metal	Fonte
zinco	CH_3COOZn
alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_2$
cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Os contaminantes são adicionados à solução de forma controlada, ou seja, a quantidade de metais deve ser cuidadosamente calculada, principalmente pela quantidade em massa do composto ser mínima (da ordem de partes por milhão). Os sais metálicos utilizados como fonte de metal estão dispostos na Tabela III.

Salienta-se que para o cobre a quantidade utilizada é da ordem de 10 a 30ppm devido experimentalmente ter-se observado que processo de corrosão era inibido pelo excesso de cobre que se depositava ao longo de toda a superfície do silício.

4.3 Processo de corrosão

Na Figura 26 é mostrado o sistema onde é feita a corrosão anisotrópica que consta de:

1. Capela de exaustão
2. Reator químico de paredes duplas de vidro
3. Peixinho para agitação
4. Agitador magnético
5. Controle do sistema de banho termostatizado com controle de temperatura de precisão de 0,1°C

A etapa de corrosão anisotrópica consiste em imergir a amostra, pequenos pedaços da lâmina que contenham todas as estruturas gravadas, na solução dentro do reator químico, presas na vertical por uma pinça, e permanecer atento a parâmetros que devem ser constantemente controlados como temperatura, agitação e tempo, sendo que agitação e tempo foram mantidos constantes para todas as amostras deste trabalho. Logo que se imergir a amostra na solução, poderão ser observadas bolhas de hidrogênio se despreendendo da superfície conforme mostrado na Eq. 4, indicando que a corrosão está em andamento. Estas bolhas impedem a chegada de solução renovada à superfície, por isso a agitação é imprescindível, já que garante com que as bolhas sejam retiradas.

Ao ser decorrido o tempo estimado, deve-se retirar a amostra da solução e retirar os resíduos de KOH da superfície imediatamente com um jato de água destilada e em seguida fazer um mergulho em água deionizada corrente durante alguns segundos. Terminado o processo de limpeza, as amostras estão prontas para a caracterização.

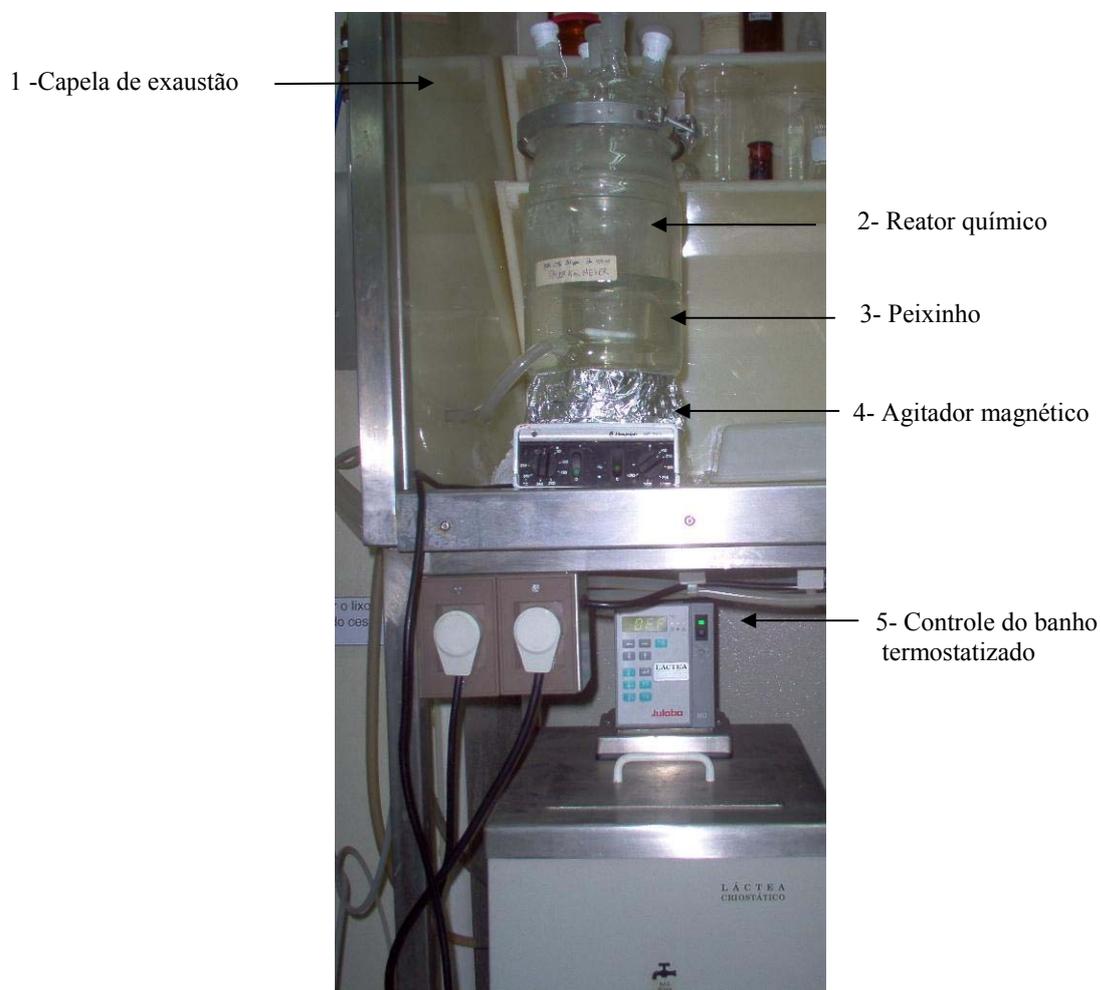


Figura 26 - Sistema onde é feito a corrosão anisotrópica

4.4 Caracterização

As amostras resultantes de corrosão anisotrópica em diferentes concentrações de metal foram caracterizadas com o objetivo de analisar os seguintes parâmetros:

- Qualidade de superfície;
- Absorção de metais/íons pela superfície;
- Taxas de corrosão (profundidade e under-etching);

- Anisotropia;
- Ângulos formados nos cantos convexos

Sendo assim, os métodos de caracterização e equipamentos utilizados são diversos, como Microscopia Óptica (M.O. e Confocal), Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electron Microscopy - SEM), Retroespalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS) e Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope - AFM).

No Microscópio Óptico se faz a primeira análise após a corrosão anisotrópica. Pode ser observada qualidade da superfície corroída, cantos formados, alguns defeitos maiores, medidas de dimensões superficiais em um micrômetro acoplado à lente ocular e, nele, também se faz também a primeira medida de profundidade corroída utilizando o próprio micrômetro do microscópio. A segunda medida de profundidade é feita em um Microscópio Confocal que nos garante uma precisão de 0,1µm em medidas de profundidade. A microscopia eletrônica voltada para corrosão anisotrópica proporciona visões detalhadas de superfície e de estruturas tridimensionais. As imagens são formadas com a melhor resolução possível, excelente para se obter as linhas de intersecção entre os ângulos formados pelas paredes. Em posse dessas linhas e intersecção entre os planos, a imagem é utilizada em conjunto com medições angulares feitas em AutoCAD para se exprimir ângulos formados entre elas.

Neste trabalho, as análises RBS foram utilizadas para caracterizar a superfície quanto a presença de íons metálicos após a corrosão com a solução contaminada. Foi feita, uma comparação entre as diferentes temperaturas e concentrações de metais como contaminante e as análises AFM, foram utilizadas com o objetivo de se observar detalhadamente a topografia da superfície corroída e sua rugosidade atômica.

5 Resultados e Discussões

5.1 Qualidade de Superfície

Em soluções alcalinas o zinco se encontra na forma de ZnO_2^{2-} e , assim como o alumínio, tem seu potencial de oxi-redução muito menor que o do H, conforme mostrado na Tabela IV, e segundo Tanaka et al. (TANAKA et al., 2006) não causam nenhuma alteração na corrosão, porém Hein et al. (HEIN; DORSH; OBERMEIER, 1997) reportou que o zinco e o alumínio são os metais com maior influência quanto a anisotropia quando usado como contaminante na solução de corrosão anisotrópica.

Tabela IV – Potencial de oxi-redução para PH 15 (POURBAIX, 1974)

Elemento	Potencial (V x SHE)
Al	-2,55
Zn	-1,45
Cr	-1,42
Fe	-1,05
Ni	-1,00
Pb	-0,91
H	-0,85
Cu	-0,4
Ag	+0,25

Já o cobre se apresenta na forma do íon CuO_2^{2-} em soluções alcalinas de alto pH como o KOH (TANAKA; ABE; INOUE, 2003; TANAKA et al., 2006). Cobre na solução pode interagir com o H_2 gerado na etapa de oxidação da corrosão e pelo valor próximo de seus potenciais de óxido-redução, conforme mostrado na Tabela IV.

Tanaka et al. e Hein et al. reportaram aumento de rugosidade na superfície corroída e presença de cobre na superfície corroída quando comparado com outros metais, conforme foi observado neste trabalho e pode ser visto na Figura 27.

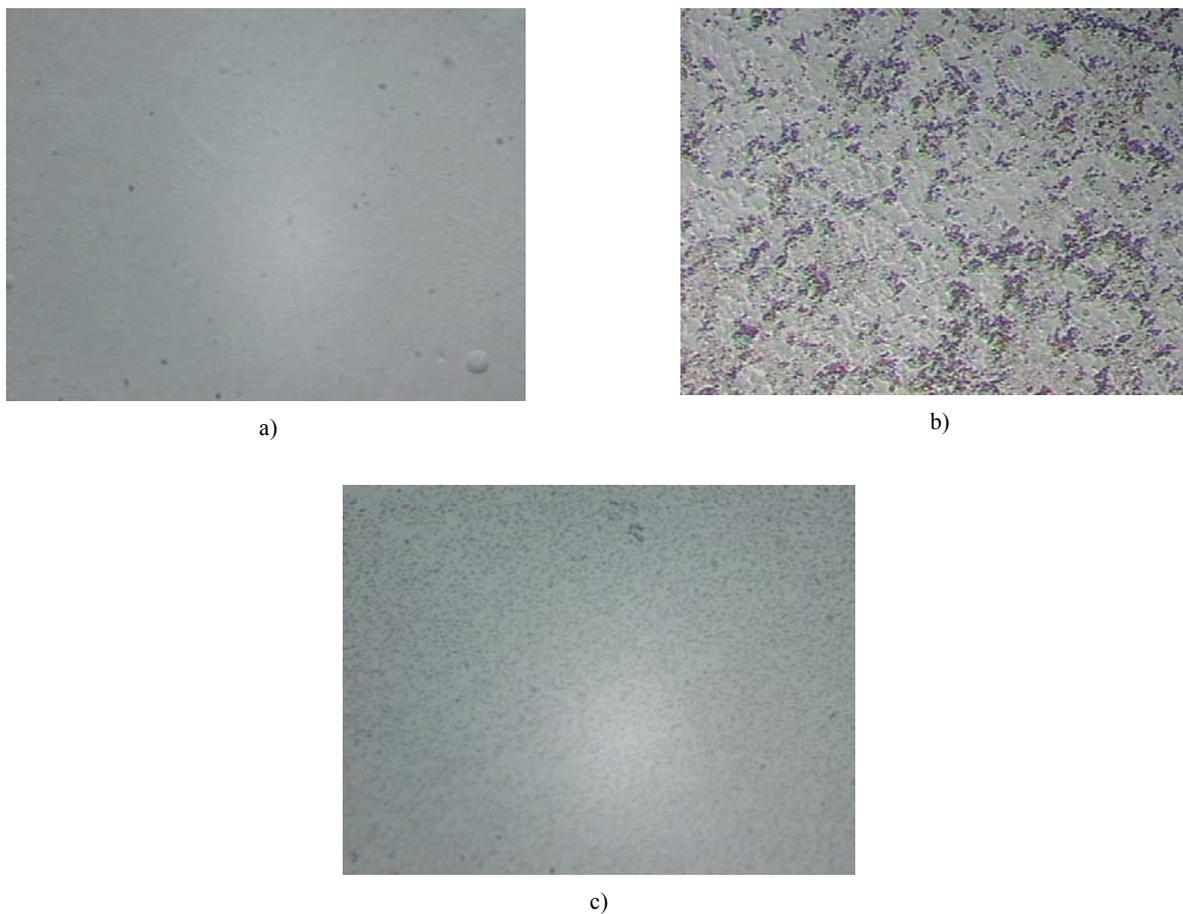


Figura 27 – Foto M.O. com aumento de 500x mostrando superfície $\langle 100 \rangle$ do silício após ser corroído a) Al, b) Cu e c) Zn

Analisando a Figura 27b pode ser visto pontos escuros na superfície e uma rugosidade visualmente maior para a amostra corroída com cobre.

Foram feitas análises por AFM para se observar esses defeitos na superfície com mais detalhes e, através da coloração observada no M.O. e da forma dos defeitos vista na análise AFM, percebe-se uma pequena precipitação de material na superfície do silício.

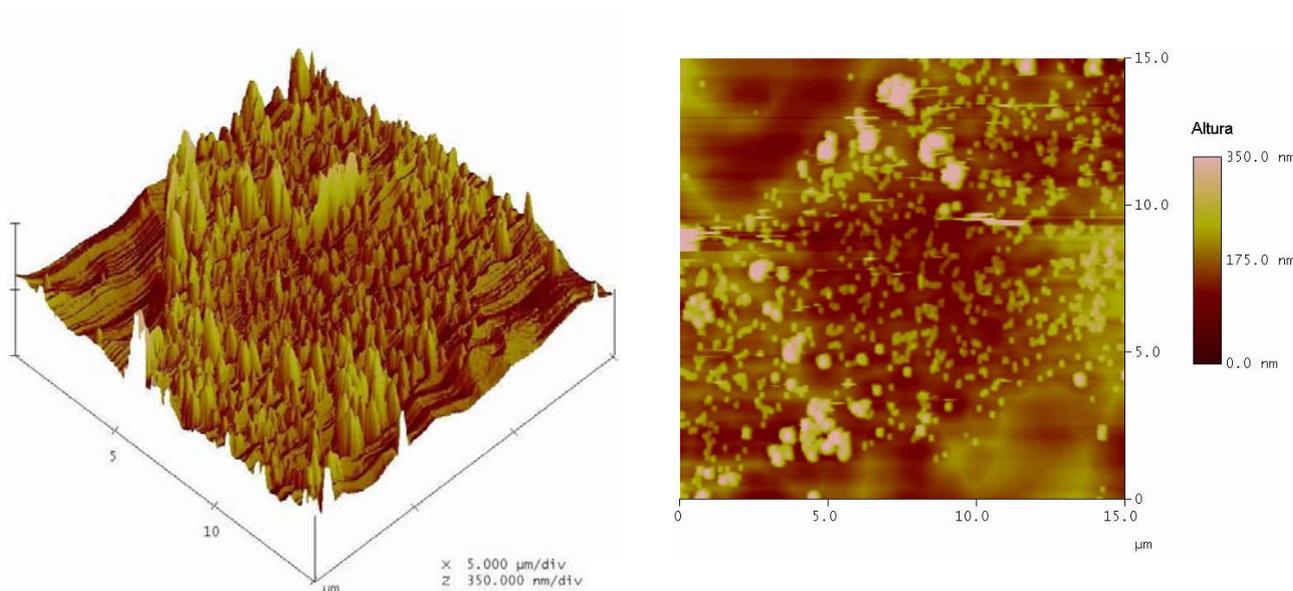


Figura 28 – Análise AFM mostrando superfície $\langle 100 \rangle$ do silício após ser corroído com Cu

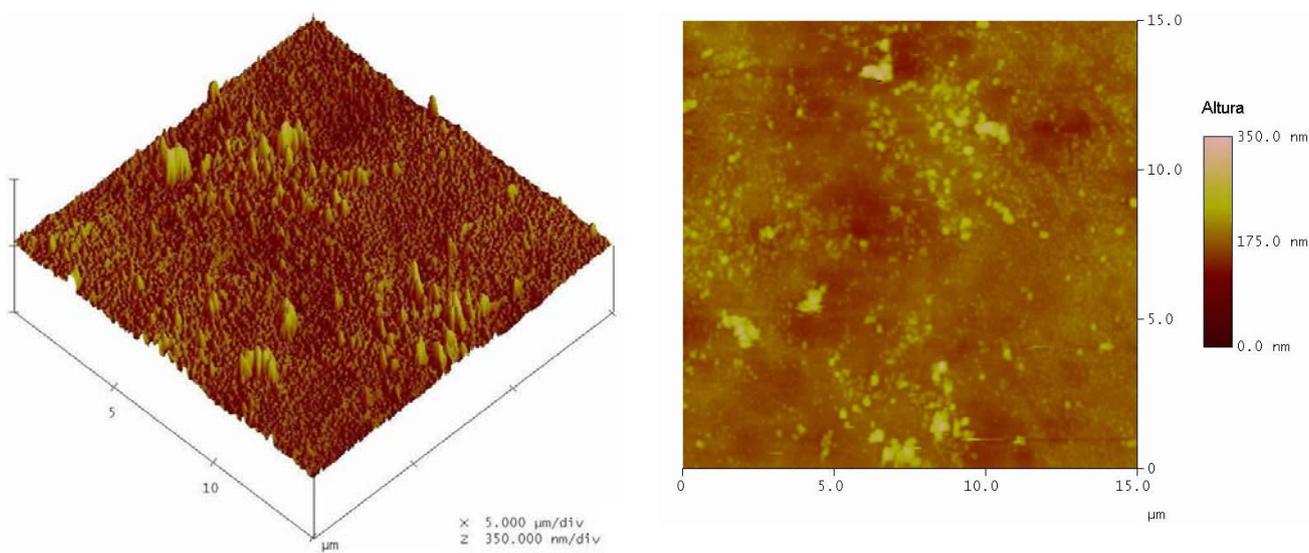


Figura 29 – Análise AFM mostrando superfície $\langle 100 \rangle$ do silício após ser corroído com Al

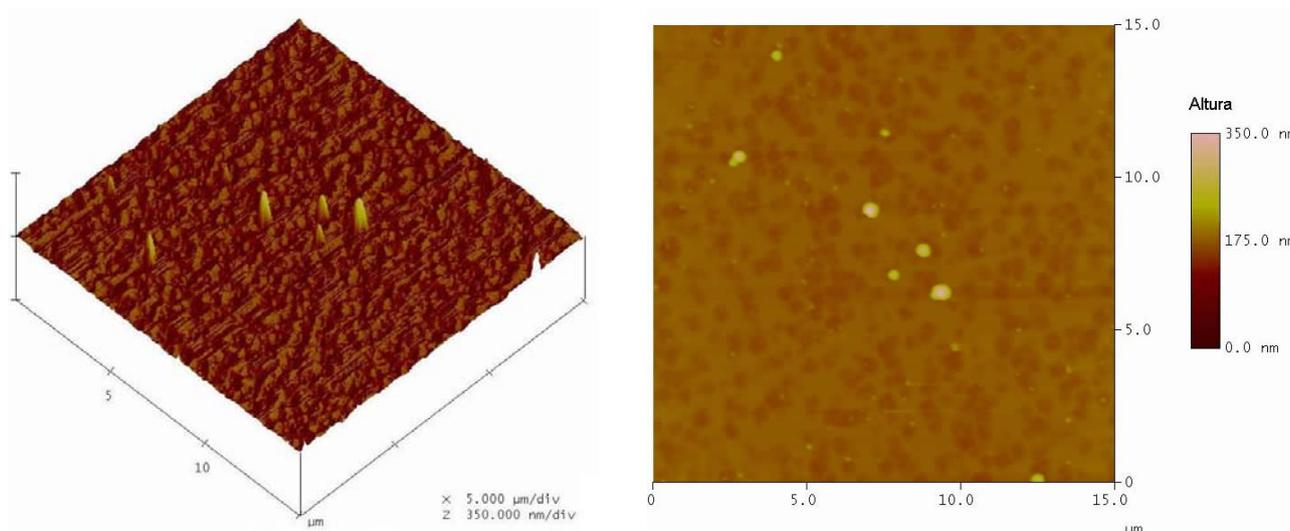


Figura 30 – Análise AFM mostrando superfície <100> do silício após ser corroído com Zn

5.1.1 Contaminação da superfície

Sendo o potencial do Cu maior que o do H, os íons de Cu são reduzidos a Cu metal pelo H_2 . Essas partículas de cobre são depositadas na superfície e podem agir como uma máscara para a corrosão, como ilustra a Figura 31, ou seja, alterando a anisotropia prioritariamente por um processo físico e não químico.

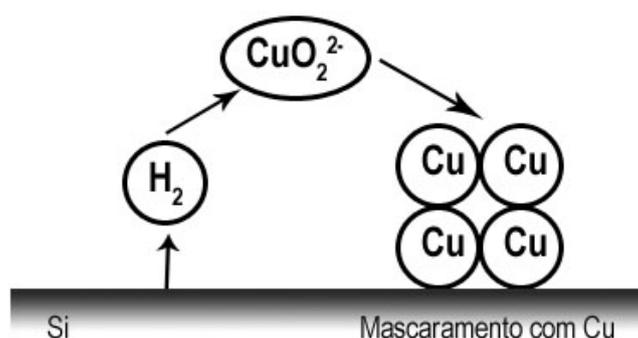


Figura 31 – Ilustração da deposição do cobre após interação com o H_2 produzido na corrosão o silício

As análises RBS foram usadas para verificar a natureza química dos defeitos encontrados na superfície e constatou-se que eram princípios de nucleação de cobre, como previsto na literatura e que

pode ser observado na Figura 32, onde se compara um espectro RBS após corrosão de em solução com cobre e após corrosão com zinco. Pelas análises pode-se observar que as corrosões feitas em temperaturas mais baixas apresentaram uma maior quantidade de Cu depositado sobre a superfície. Isso pode ser explicado pelo fato do ataque químico ser bem mais agressivo em temperaturas mais altas, ou seja, a velocidade com que o silício é retirado do substrato (levando junto parte do cobre) é maior que a velocidade da deposição do cobre na superfície.

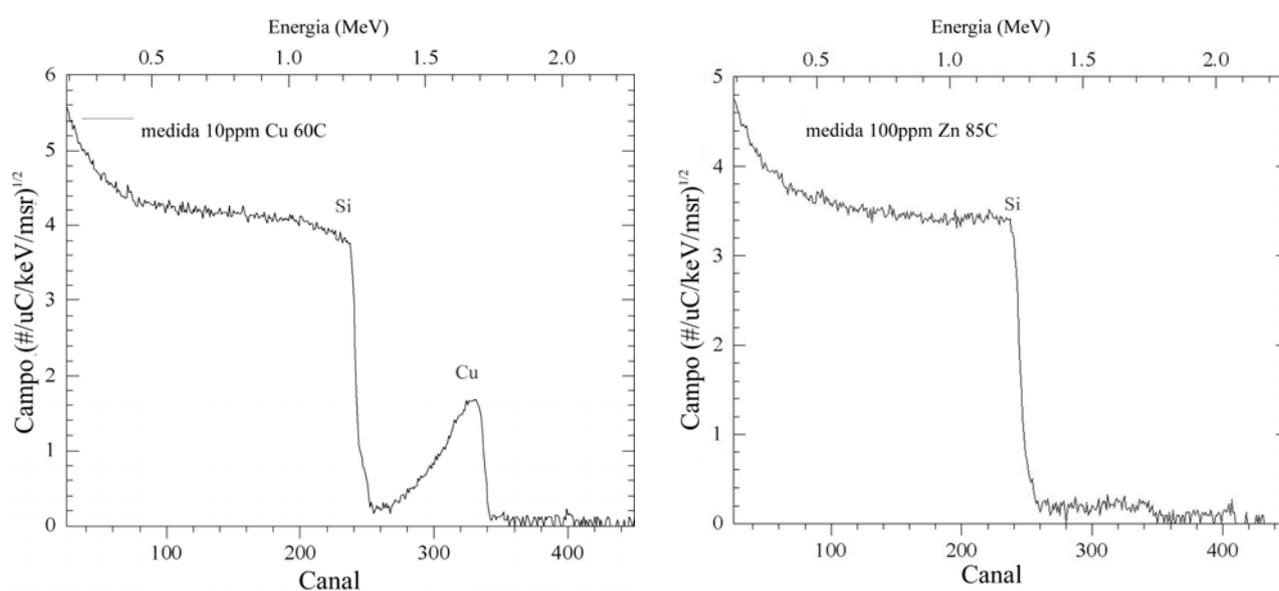


Figura 32 - Espectro RBS de superfície corroída por 1h em KOH 27% a 85°C com a) 10ppm Cu e b) 100ppm Zn

5.2 Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão, determinada pela lei de Arrhenius (Eq. 6) é função das características da solução (concentração, temperatura) e do comportamento do sistema quando ocorre a imersão do silício nessa solução. Essas variáveis influenciam diretamente sobre E_a e R_0 como explicado no item 3.4. Extrapolando essa relação para os diferentes planos, pode-se dizer que:

$$R_{(100)} = R_{0(100)} \exp\left(\frac{-E_{a(100)}}{KT}\right) \quad \text{Eq. 30}$$

Logo, têm-se taxas de corrosão diferentes para cada plano do silício em contato com a solução.

Os valores de E_a e R_0 vão retratar as taxas de corrosão de maneira que distribuam as energias envolvidas com os componentes da solução. Assim, para cada tipo de metal adicionado e dependendo de sua concentração em relação à concentração de KOH, têm-se E_a e R_0 alterados. Do valor das taxas de corrosão obtidas podem-se gerar os gráficos da Figura 33, Figura 34 e Figura 35.

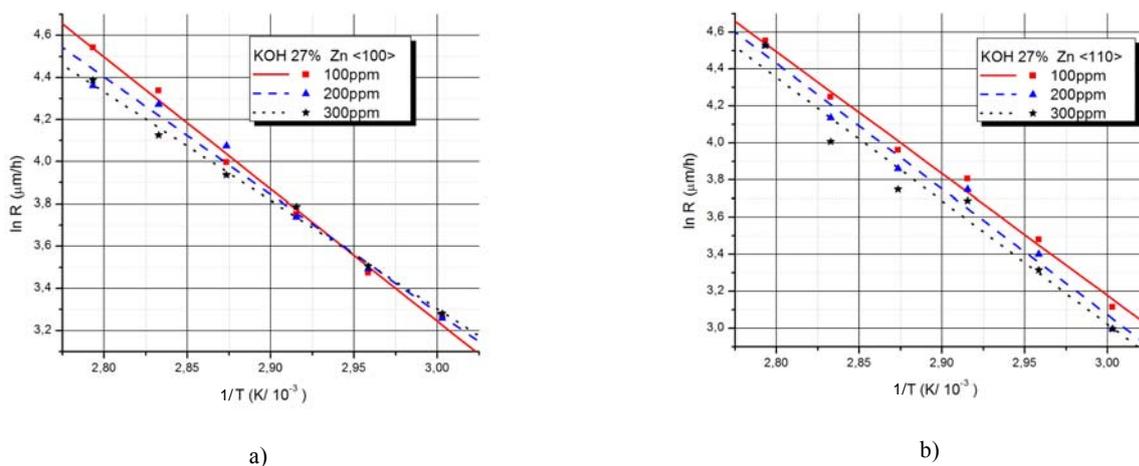


Figura 33 – Gráfico de Arrhenius para solução com Zn em diversas concentrações para os planos a) (100) e b) (110)

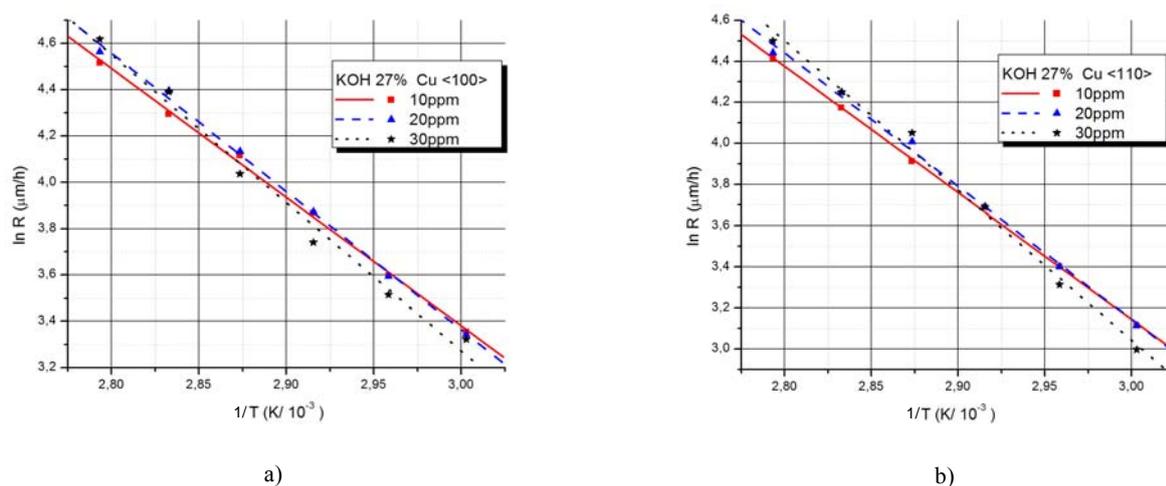


Figura 34 – Gráfico de Arrhenius para solução com Cu em diversas concentrações para os planos a) (100) e b) (110)

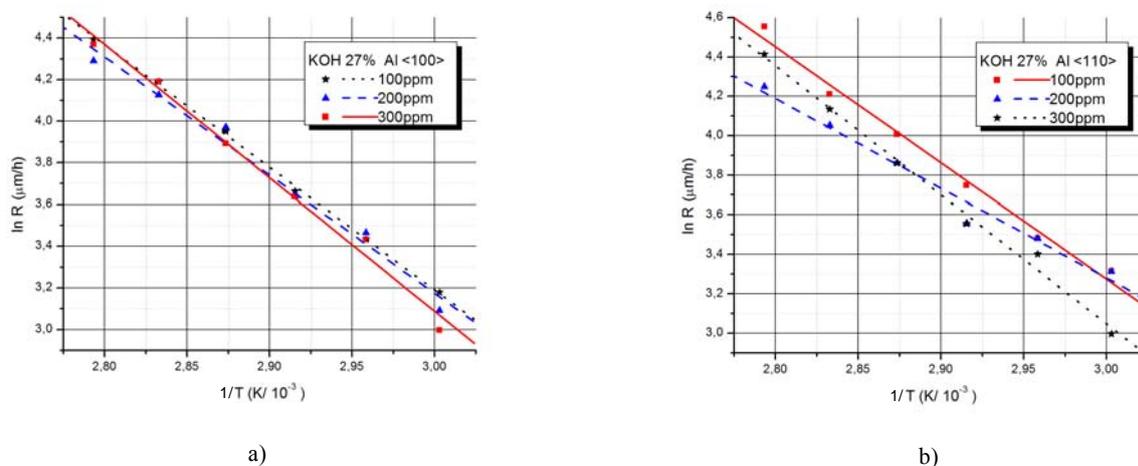


Figura 35 – Gráfico de Arrhenius para solução com Al em diversas concentrações para os planos a) (100) e b) (110)

Ao observar no gráfico o comportamento dos valores de E_a e R_0 , conforme explicado no item 3.4, pode-se notar que para os 3 metais, alumínio, cobre e zinco, o comportamento da alteração dos resultados se mostrou mais uniforme quanto maior o valor de seu potencial.

Observa-se que o cobre, onde o valor do potencial é $-0,4\text{V}$, tanto os planos (100) como (110) tem os mesmos componentes em relação a E_a e R_0 , sofrendo mesmas variações angulares, o que diz respeito à E_a (componente angular da equação), com $\ln R_0 \cong 3,4 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$.

Nota-se que o alumínio, onde o valor do potencial é o mais baixo, E_a e R_0 se comportam de maneira mais vulnerável, apresentando um comportamento mais aleatório possível que os outros elementos.

5.2.1 Anisotropia

A anisotropia, relação entre as taxas de corrosão para os diferentes ângulos, é retratada graficamente na Figura 36, onde se pode notar o comportamento da corrosão ao longo de todos os ângulos possíveis na superfície do silício (100).

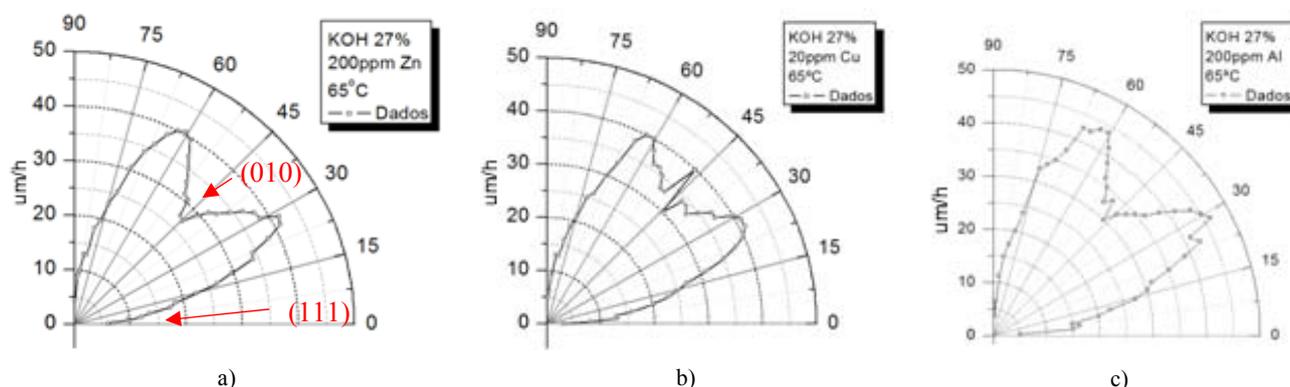


Figura 36 - Gráficos polares de corrosão em KOH 27% 65°C para a) Zn, b) Cu e c) Al

Como se pode observar pela Figura 36 o padrão da corrosão ao longo dos planos segue o padrão esperado (Figura 19), mesmo após adição dos diferentes metais na corrosão. Apesar disso, pode-se notar uma ligeira diferença nos perfis dos diferentes metais, como por exemplo, o perfil de cobre, que apresenta uma pequena saliência determinada certamente pela deposição de cobre na superfície.

De modo figurativo, apresentam-se as fotografias da Figura 37 e Figura 38 para o processo com cobre. Na Figura 37 pode-se observar o óxido de proteção suspenso na ponta das raias e em suas laterais, assim como a grande diferença da quantidade de silício corroído para cada um dos diferentes ângulos entre as raias, conforme já ilustrado pelos gráficos na Figura 36. Na Figura 38 essa diferença de taxas de corrosão pode ser observada de modo mais macroscópico.

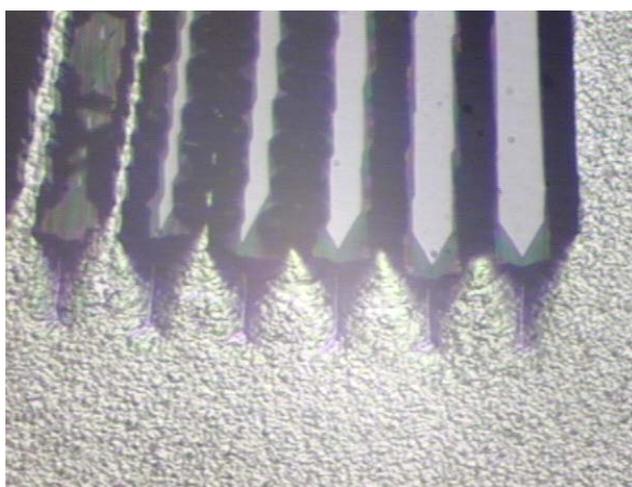


Figura 37 - Foto M.O. mostrando região das raias e superfície (100) do silício após ser corroído em KOH com 100ppm de Cu e 60°C

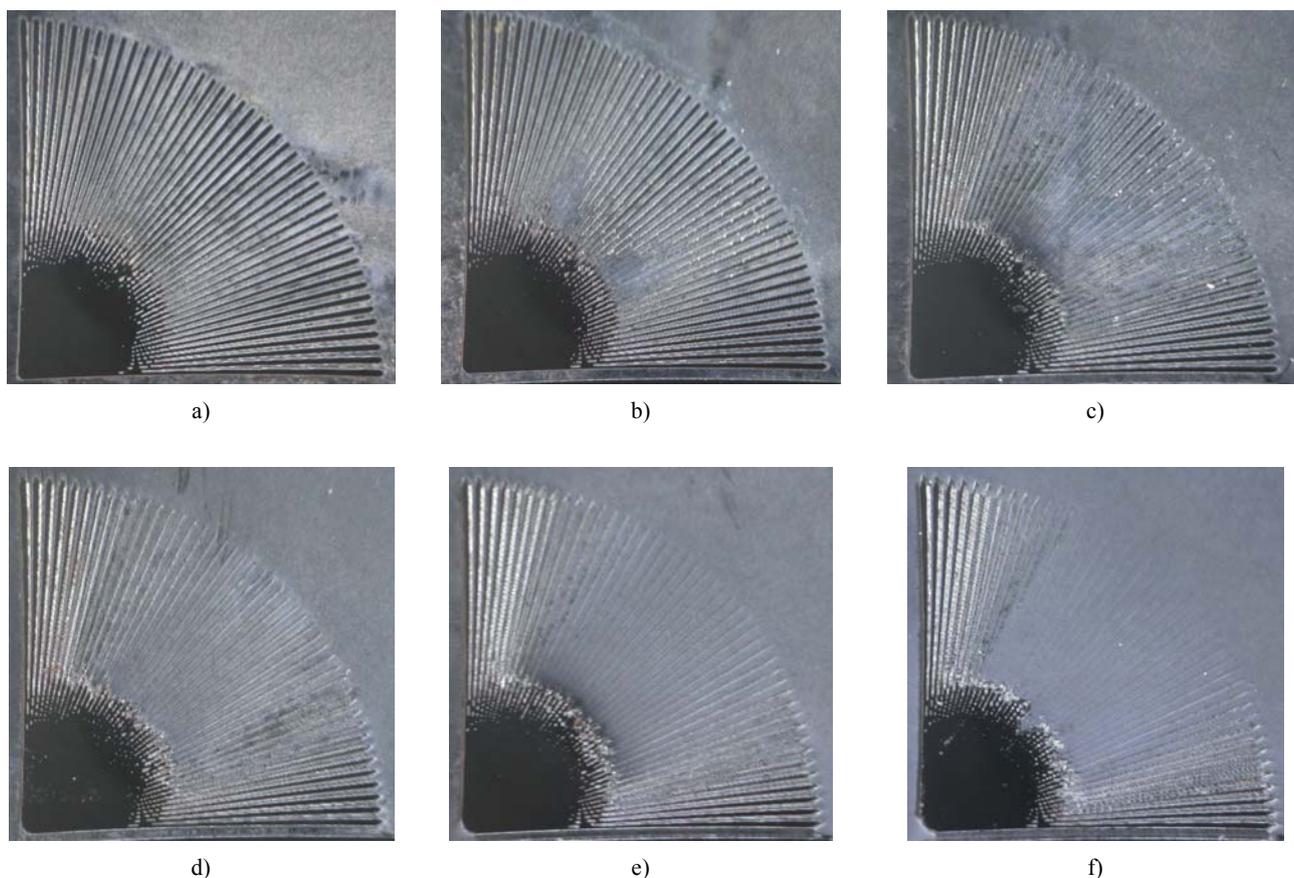


Figura 38 – Fotos das estruturas raiadas após de corrosão para temperaturas: a)60°C, b) 65°C, c) 70°C, d)75°C, e) 80°C, f) 85°C contaminadas com Cu e 1 hora de processo

5.2.2 Cantos Convexos

Utilizando de uma figura quadrada ou retangular, plana, de SiO_2 , inscrita pela mesma forma geométrica, deixando entre elas uma superfície de silício exposto à solução de ataque, pode-se gerar, no silício, um volume, o qual denominamos mesa.

Essa mesa, com suas paredes alinhadas aos planos (100) e (110), após ataque químico com as soluções de KOH adicionados de metais, obtêm-se as formas como apresentadas na Figura 39 e Figura 40.

Lançando mão dessas figuras desenvolvidas no silício e do SEM, consegue-se obter imagens detalhadas desses cantos convexos formados, onde, após a fotografia, com ajuda de um software de

precisão geométrica (AutoCAD) traça-se as retas que melhor representam o pontos formados na intersecção dos planos formados na corrosão anisotrópica de óxido de proteção da superfície da mesa.

Com auxílio dos cantos convexos, se fez constatar a teoria abordada no item 3.6. Utilizando da figura, cuja mesa tem paredes alinhadas com planos (110) e microscopia eletrônica, obtêm-se as figuras geométricas da Figura 39 e Figura 40.

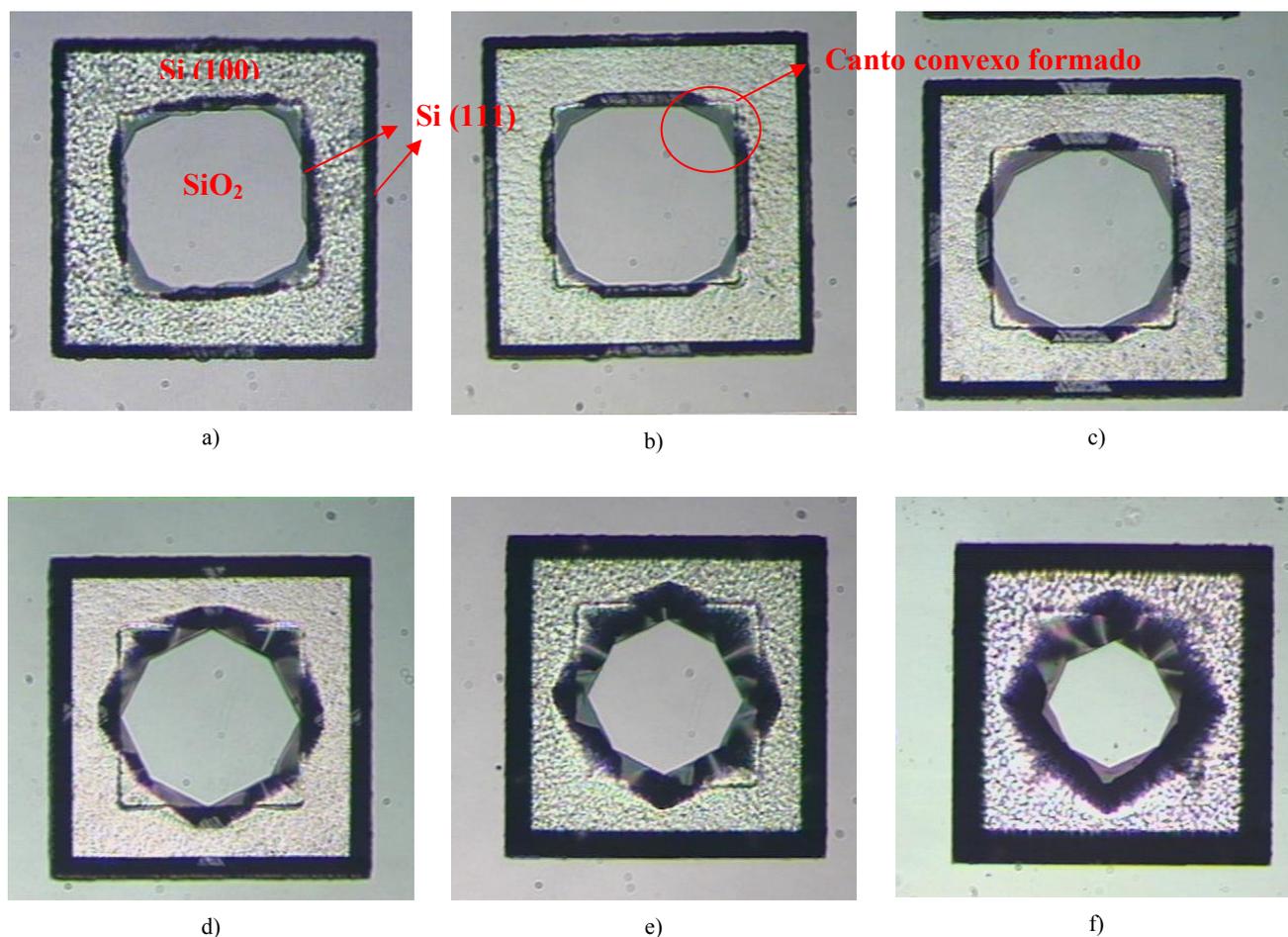


Figura 39 – Fotos M.O. de mesas (110) após corrosão com 10ppm de Cu e a) 60°C, b) 65°C, c) 70°C, d) 75°C, e) 80°C, f) 85°C por 1 hora de processo ilustrando os cantos convexos formados.

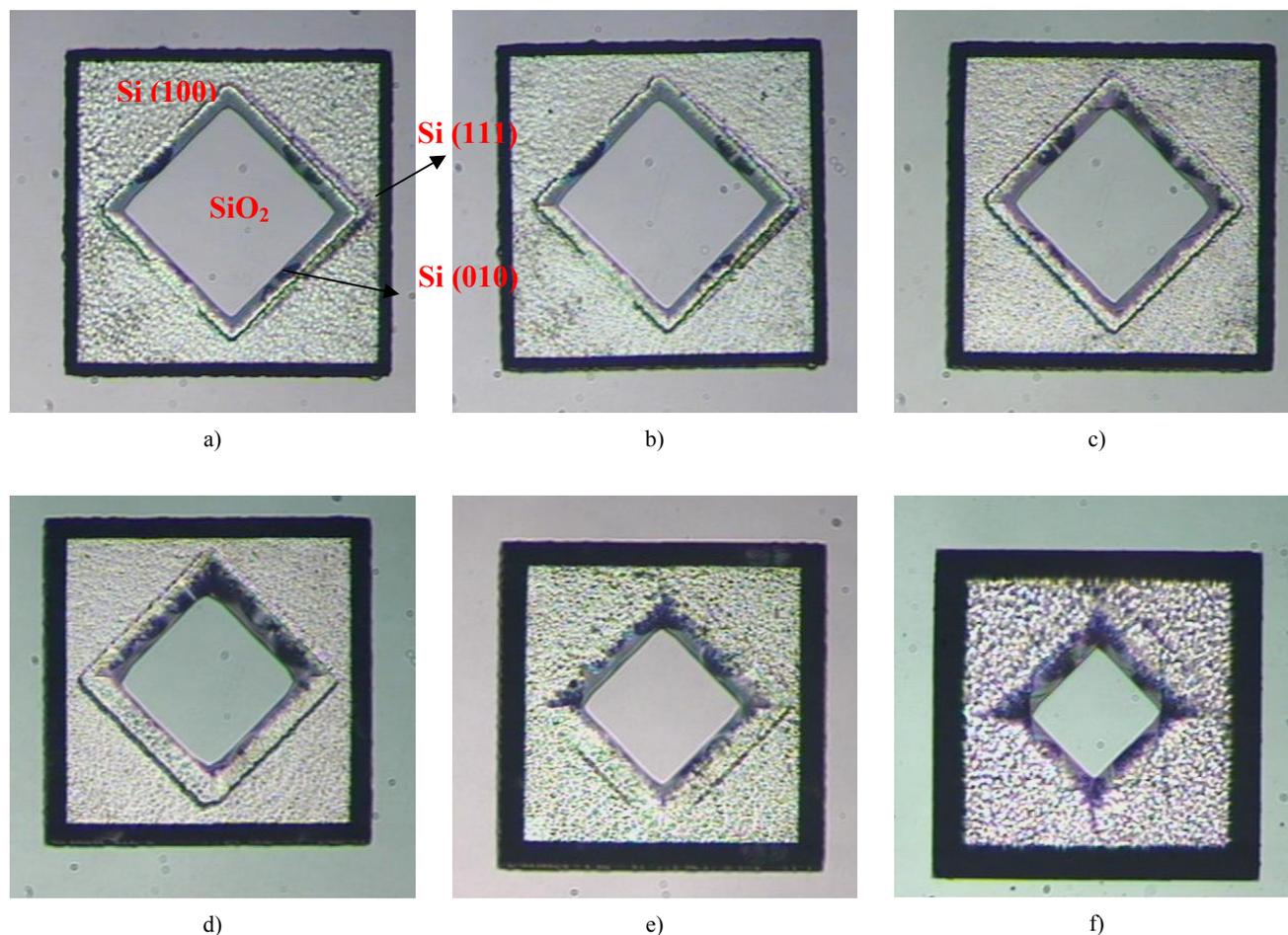


Figura 40 - Fotos M.O. de mesas (100) após corrosão com 10ppm de Cu e a) 60°C, b) 65°C, c) 70°C, d) 75°C, e) 80°C, f) 85°C por 1 hora.

Para o estudo dos cantos convexos formados, conforme mostra o detalhe da Figura 39b, foram feitas fotos detalhadas para se exprimir o ângulo θ , conseqüentemente, se calcular o plano formado. Esse detalhamento e as respectivas medidas são ilustrados na Figura 41.

A Figura 41. Detalha a obtenção dos ângulos convexos formados nas mesas para os ataques químicos no silício com solução de KOH adicionando os metais a) Cu, b) Zn e c) Al.

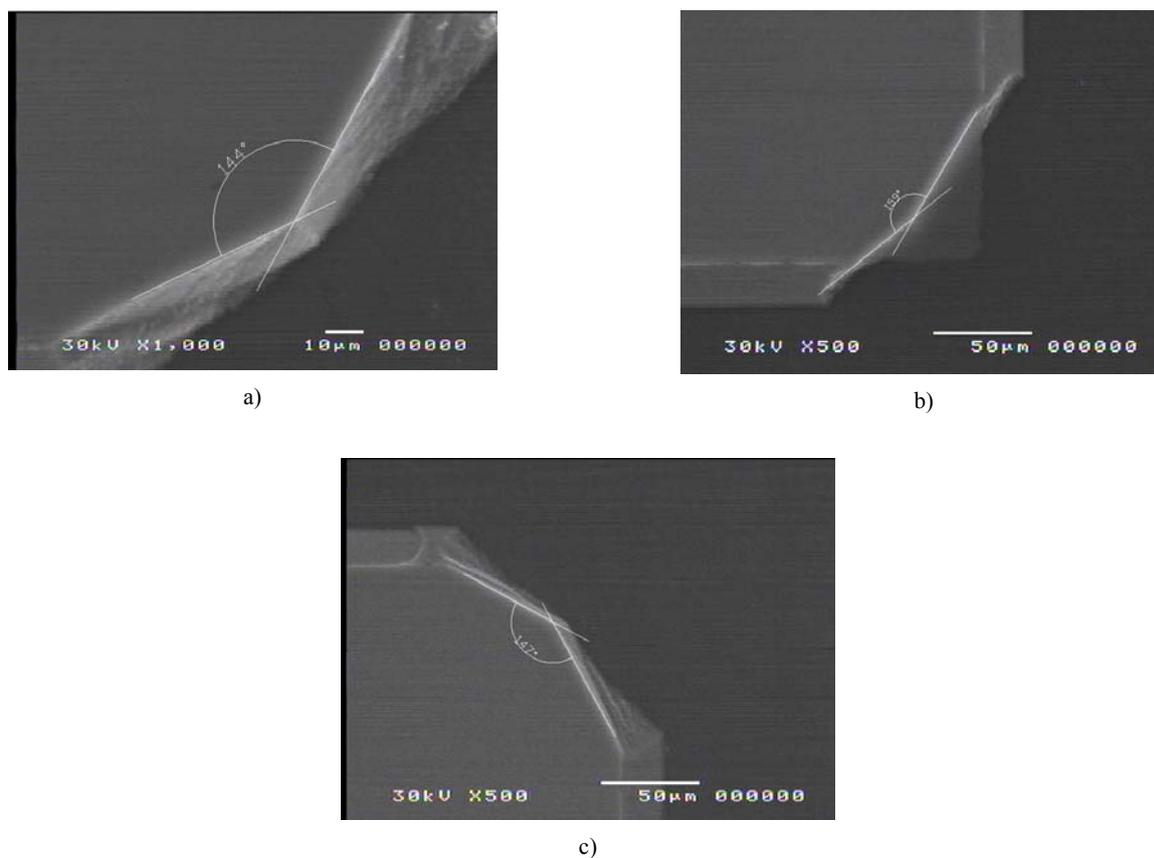


Figura 41 - Foto SEM ilustrando cantos convexos e medida do ângulo formado para a) 30ppm Cu, b) 300ppm Zn e c) 300ppm Al

Os planos formados nos cantos estão expressos na Tabela V. Tendo visto que o desenvolvimento tridimensional da estrutura da mesa se inicia no fim da interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$, que é o limite do óxido de proteção, os átomos dessa região são os que ficam permanentemente em contato com a solução de ataque e os que vêm nas camadas mais internas do substrato de silício, vão sendo removidos conforme o avanço do processo.

Essas camadas que ficam mais tempo em contato com a solução vão se revelando planos mais resistentes aos ataques, enquanto os que vem surgindo se revelam menos resistentes. Esse fenômeno é a causa da formação das paredes (111) nas corrosões de geometrias abertas, tal qual um simples quadrado, ou até mesmo a busca de formações geométricas chamadas V-groove.

Neste trabalho, aproveitando dos ângulos lidos nos cantos convexos e utilizando das relações descritas no item 3.6 construiu-se a Tabela V contendo os ângulos dos cantos convexos nas diferentes condições de ataque de solução de KOH adicionadas de metais.

Tabela V - Planos formados pelo canto convexo

Metal	Cu		Zn		Al	
Qtde. em solução	10ppm	30ppm	100ppm	300ppm	100ppm	300ppm
Ângulo do canto convexo	144°	144°	149°	150°	151°	147°
Plano calculado	{431}	{431}	{641}	{741}	{951}	{641}

Na Tabela V observa-se que o efeito do alumínio é ligeiramente mais pronunciado na formação dos diferentes planos resultantes do ataque ao silício.

5.3 Efeito Isocinético

Na Tabela VI estão apresentados os valores de E_a e R_0 encontrados e utilizados na construção do gráfico da Figura 42.

Tabela VI - Relação de valores para E_a e R_0 para diferentes concentrações de metais contaminantes na reação de KOH e Si no plano (100)

Contaminante	(100)		(110)	
	E_a (eV)	R_0 ($\mu\text{m/h}$)	E_a (eV)	R_0 ($\mu\text{m/h}$)
10ppm Cu	0,48	5,16E+08	0,53	2,47E+09
20ppm Cu	0,52	1,77E+09	0,56	6,48E+09
30ppm Cu	0,55	5,67E+09	0,63	6,64E+10
100ppm Al	0,51	1,13E+09	0,51	1,22E+09
200ppm Al	0,49	5,96E+08	0,39	2,23E+07
300ppm Al	0,55	4,89E+09	0,56	6,90E+09
100ppm Zn	0,54	3,76E+09	0,57	9,08E+09
200ppm Zn	0,48	5,04E+08	0,59	1,54E+10
300ppm Zn	0,44	1,34E+08	0,57	9,94E+09
Sem metais	0,60	3,61E+10	0,57	1,05E+10

Como se observa na Figura 42, a suposição feita por Poço et al. (POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002) pôde ser verificada como verdadeira.

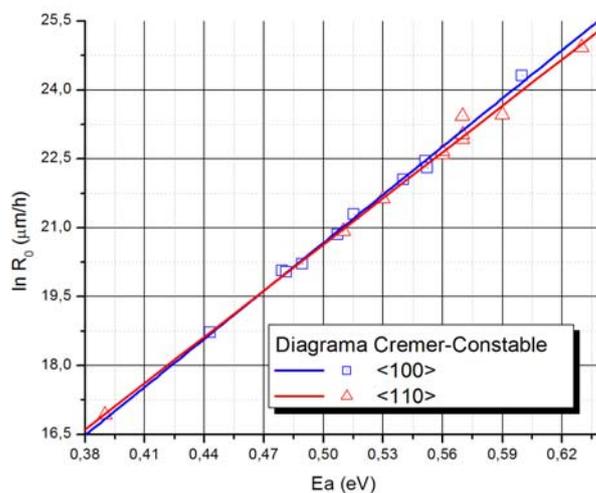


Figura 42 - Diagrama Cremer-Constable mostrando o efeito de compensação para diferentes concentrações de metais em reação de KOH e silício para os planos (100) e (110)

A teoria pode ser observada como verdadeira com uma temperatura isocinética de, aproximadamente, 630°C. Os resultados da reação de silício com solução de KOH contaminada com metais apresentam um efeito de compensação cinética, seguindo a relação Cremer-Constable, onde uma variação do parâmetro E_a é compensada por uma variação no parâmetro R_0 .

6 Conclusão

Pode-se observar experimentalmente uma mudança nos parâmetros da corrosão do substrato de silício em KOH quando a solução foi contaminada com metais. Essa mudança foi observada tanto na geometria resultante, quanto na velocidade de erosão do silício, quando adicionados metais à solução. Sugere-se que essas alterações propiciem um possível controle sobre a anisotropia, especialmente após serem realizadas as medições dos ângulos e a determinação dos planos formados para cada concentração e natureza de contaminante em solução.

Inicialmente, foram verificadas diferentes concentrações apenas de Zn, Cu e Al como contaminante da solução de corrosão anisotrópica.

Quanto a corrosão com Zn pode-se observar que as amostras não sofreram grandes alterações quanto a rugosidade, como reportado por Hein et al. (HEIN; DORSH; OBERMEIER, 1997), mas pode-se ver alterações nas taxas de corrosão, comprovadas por mudanças nos valores de E_a e R_0 e mudanças na anisotropia puderam ser comprovadas com a análise dos ângulos formados nos cantos convexos.

Quanto a corrosão com Cu viu-se um aumento na rugosidade da superfície do Si conforme reportado por Hein et al. (HEIN; DORSH; OBERMEIER, 1997), explicado por um comportamento reportado nos trabalhos de Tanaka et al. (TANAKA et al., 2000, 2006; TANAKA; ABE; INOUE, 2003) como sendo um princípio de nucleação não só na superfície (100) do silício mas também em outros planos, servindo como um obstáculo para que ocorresse a corrosão, e permanecendo na superfície como um filme em seu início de formação. O que não havia sido reportado é a alteração na anisotropia devido a esse maceramento da superfície. Os resultados ainda mostraram que houve alteração nos valores de E_a e R_0 , sendo que pode ser atribuído tanto ao maceramento da superfície alterar a corrosão quanto a interação do Cu na reação do Si com KOH. É interessante observar que mesmo essas duas reações acontecendo simultaneamente, a corrosão e o valor das taxas seguiu à lei de Arrhenius, indo de encontro com o comportamento reportado por Frank et al. (FRANK; FALCONER, 1985), onde duas reações ocorrendo simultaneamente não seguiriam a lei de Arrhenius.

O caráter do efeito de compensação cinética da reação de corrosão anisotrópica de silício em KOH pode ser observado experimentalmente, comprovando assim o modelo proposto por Poço et al. (POÇO; FURLAN; GIUDICI, 2002), reforçando, assim a relação entre a corrosão anisotrópica de silício com a síntese direta de DMDCS

7 Publicações

SILVA, F.; FURLAN, H.; POÇO, J. G. R. **The kinetic Compensation Effect in anisotropic etching of silicon KOH solution contaminated with metallic impurities.** XI IBERCHIP Workshop, Salvador, Bahia, Brasil, 2005.

SILVA, F.; FURLAN, H.; POÇO, J. G. R. **The Kinetic compensation effect in anisotropic etching of silicon in KOH solution contaminated with Zn, Al and Cu.** V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 2006.

8 Referências bibliográficas

BARANAUSKAS, V. Processos de Microeletrônica. Sociedade Brasileira de Vácuo, Sociedade Brasileira de Microeletrônica, 1990, p. 281.

CHANG, C. W. T.; CHANG, C. O.; LI, Z. W.; CHOU, C. S. On the Miller-indices determination of $\{1\ 0\ 0\}$ convex corner undercut planes. *J. Micromech. Microeng.* 15, 2005, pp.833-42.

ELWENSPOEK, M.; LINDBERG, U.; KOK H.; SMITH, L. Wet chemical etching mechanism of silicon. *Proc. IEEE Workshop Micro-Electro Mechanical Systems (MEMS-94)*, 1994, pp. 223-228.

FRANK, T. C.; FALCONER, J. L. Silane Formation on Silicon: Reaction Kinetics and Surface Analysis. *Langmuir* 1, 1985, pp. 104-110.

FURLAN, H. Proposta de implementação de membranas em sensores de pressão a elementos piezoresistivos utilizando a técnica de pós-processamento. 1997, 73 f., Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1997.

GALWEY, A. K. Compensation effect in heterogeneous catalysis. *Advances in catalysis* 26, 1977, pp. 247-322.

GLEMBOCKI, O. J.; STALBUSH, R. E. Bias Dependent Etching of Silicon n Aqueous KOH. *Journal of Electrochemical Society* 132, 1985, pp. 145-151.

HEIN, A.; DORSH, O.; OBERMEIER, E. Effects of metallic impurities on anisotropic etching of silicon in aqueous KOH solutions. Chicago: *Transducers 97 – International Conference on Solid-State sensor and actuators*, 1997, pp. 687-690 (1997).

IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 1997, 2nd Edition.

KENDAL, D. L. Vertical Etching of Silicon at Very High Aspect Ratios. *Annual Review of Materials Science* 9, 1979, pp. 373-403.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Third Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, London, Sydney, 1968

LEE, D. B. Anisotropic Etching of Silicon. *Journal of Applied Physics*, vol. 40 n° 11, 1969. pp. 4569–4574.

LIESKE, H.; ZIMMERMANN, R. Compensation Effect with Rochow synthesis. *R Catal. Lett* 33,1995, pp. 413-420.

MADOU, M. *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*, 2002, 2nd ed., Boca Raton.

MOSER, D. *CMOS Flow Sensors Swiss*, 1993, 101 f, Tese (doutorado), Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 1993.

NELI, R. R. *Desenvolvimento de Microestruturas Mecânicas Sobre o silício Através da Corrosão do Substrato pela Superfície*. 202, 100f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

NOGUEIRA, W. A.; SANTOS FILHO, S. G. Influência das limpezas químicas úmidas H₂O/H₂O₂/NH₄OH e H₂O/HF/HNO₃ na micro-rugosidade de lâminas de silício *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Vol. 20 n° 1 e n° 2, 2001 pp. 46-51.

POÇO, J. G. R. *Estudo da Síntese de Dimetildiclorosilana a partir de cloreto de metila e silício*. 2001. 165 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2001.

POÇO, J. G.R.; FURLAN, H.; GIUDICI, R. A discussion on kinetic Effect and Anisotropy. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106 n°18, 2002, pp. 4873-4877.

POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston, TX, 1974.

PRICE, J. B. Anisotropic Etching of Silicon with KOH-H₂O-Isopropyl Alcohol. *Semiconductor Silicon*, 1973, pp. 339-53.

SEIDEL, H. The mechanism of anisotropic, electrochemical silicon etching in alkaline solutions. *Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, 1990, pp. 86-91.

SEIDEL, H.; CSEPREGI, L.; HEUBERGER, A.; BAUMGÄRTEL, H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solution. I – Orientation dependence and behavior passivation layers. *Journal of Electrochemical Society* V 137, 1990, p. 3612 – 3626.

SEIDEL, H.; CSEPREGI, L.; HEUBERGER, A.; BAUMGÄRTEL, H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solution. II – Influence of Dopants. *Journal of Electrochemical Society* V 137, 1990, pp. 3626-3632.

SHEU, J. T.; YOU, K. S.; WU, C. H.; CHANG, K. M. Optimization of KOH Wet Etching Process in Silicon Nanofabrication. *Proceedings of the 2001 1st IEEE Conference on Nanotechnology*, 2001 pp. 213-217.

SZE, H. O. *VLSI Technology*, 1983, McGraw-Hill, 2nd Edition.

SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*, 1981, New York: Wiley, 2nd Edition.

TANAKA, H.; ABE, Y.; YONEYAMA, T; ISHIKAWA J.; INOUE, K. Effects of small amount of impurities on etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions. *Sensors and Actuators V* 82, 2000, pp. 270-273.

TANAKA, H.; CHENG, D.; SHIKIDA, M.; SATO, K. Characterization of anisotropic wet etching properties of single crystal silicon: Effects of ppb-level of Cu and Pb in KOH solution. *Sensors and Actuators A V* 128, 2006, pp. 125-131.

TANAKA, H.; ABE, Y.; INOUE, K. Effects of ppb-Level Metal Impurities in Aqueous Potassium Hydroxide Solution on the Etching of Si{100} and {100}. *Sensors and Materials V* 15, 2003, pp. 43-51.

WATANABE, M.; KANNO, I.; OHMORI, T. Influence of Particles/Impurity Metals in RCA Cleaning Solutions on Surface Contamination. *Semiconductor Manufacturing, Extended Abstracts of ISSM '94. 1994 International Symposium on June 21-22, 1994*, pp. 99-102.

ZUBEL, I. Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III: On the possibility of spatial structures forming in the course of Si 100 anisotropic etching in KOH and KOH+IPA solutions. *Sensors and Actuators* 84, 2000, pp. 116–125.

ZUBEL, I.; BARYCKA, I. Silicon anisotropic etching in alkaline solutions. I: The geometric description of figures developed under etching Si(100) in various solutions. *Sensors and Actuators A* 70, 1998, pp. 250-259.

ZUBEL, I.; BARYCKA, I. Silicon anisotropic etching in KOH-isopropanol etchant. *Sensors and Actuators A* 48, 1995, pp. 229-238.