

RONALDO DOMINGUES MANSANO

CORROSÃO DE RESISTES POR PLASMA PARA APLICAÇÃO EM  
LITOGRAFIA DE MULTICAMADAS

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

São Paulo  
1993

RONALDO DOMINGUES MANSANO

CORROSÃO DE RESISTES POR PLASMA PARA APLICAÇÃO EM  
LITOGRAFIA DE MULTICAMADAS

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

área de concentração:  
Engenharia Metalúrgica

Orientador  
Homero Santiago Maciel

1993

Aos meus pais, Joaquim e Nadir  
e ao meu irmão Reinaldo.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente àqueles sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado:

Homero Santiago Maciel, meu orientador;

Patrick Bernard Verdonk, pela orientação, sugestões, observações e críticas.

Claus Martin Hasenack, pelo apoio e pelas sugestões dadas durante o desenvolvimento do meu trabalho.

Agradeço também a:

Neri Gejuiba Leite;

Renato Marcelo Franzin;

Nelson Ordonez.

pelo auxílio que me foi prestado durante a realização dos experimentos desse trabalho, e pelas nossas proveitosas conversas.

toda a equipe técnica do LSI-PEE-EPUSP pela ajuda nas medidas efetuadas no laboratório;

em especial a Roberto Jacobo Rodrigues, pelas medidas feitas no microscópio eletrônico;

Marcelo Bento Pisani e Nelson Bernardo pela ajuda na preparação do manuscrito;

todos que ajudaram direta e indiretamente na realização desse trabalho

## Errata

Agradecimentos: linha 17 microscopio eletonico - microscópio eletrônico.

Abstract: linha 5 studed - studied;

linha 12 obtined - obtained;

linha 13 fair by - fairly;

linha 14 What - what;

linha 15 against - against.

Página 2: linha 18 são usados - é usada.

Página 18: linha 11 Porém - Portanto;

linha 14 nas - na.

Página 19: linha 22 devida - devido.

Página 20: linha 1 methhyl - methyl.

Página 23: 2º parágrafo, o parágrafo correto é:

O aumento na concentração de oxigênio atômico (que aumenta a taxa de corrosão) é explicado pela mudança no perfil de distribuição de energia dos elétrons no plasma quando o SF<sub>6</sub> é acrescentado [14].

Página 28: linha 6, a frase correta é:

Todas as medidas foram feitas em três pontos ditribuidos como mostra a figura 3.2.

Página 36: linha 14 tensãoe - tensão e.

Página 52: linha 7 do tempo - do tempo.

Página 53: linha 6 corrosão - corrosão.

Página 54: linha 9 corrosão - corrosão.

Página 59: linha 11 estatístico - estatístico.

Página 68: linha 1 consegue - conseguem.

Página 78: linha 5 São apresentadas - É apresentada.

Página 79: linha 5 aceitavel - aceitável.

Página 82: linha 15 Sequência - Seqüência;

linha 16 sequência - seqüência.

Página 89: linha 3 termicamante - termicamente.

Página 90: linha 10 foto 1 - foto 5.5;

linha 11 foto 2 - foto 5.4.

## SUMARIO

Lista de abreviaturas

Resumo

"Abstract"

1	Introdução.....	1
2	Revisão bibliográfica.....	5
2.1	Descrição de um processo de litografia por múltiplas camadas.....	6
2.1.1	Etapas de um processo litográfico de três camadas.....	7
2.2	Principais Resultados Desejados na Corrosão por Plasma.....	12
2.2.1	Anisotropia de Perfil.....	12
2.2.2	Taxa de Corrosão.....	13
2.2.3	Uniformidade de Corrosão.....	14
2.2.4	Seletividade.....	15
2.3	O uso do $\text{CCl}_4$ para a corrosão do alumínio.....	15
2.4	Corrosão de resiste em plasma de oxigênio.....	19
2.4.1	Corrosão da camada de planarização em plasma de oxigênio.....	19
2.5	Efeito da adição de $\text{SF}_6$ ao plasma de $\text{O}_2$ .....	23
3	Etapas de processo para a obtenção de uma estrutura de três camadas.....	25
3.1	Obtenção da camada de resiste espesso.....	25
3.1.1	Técnica empregada na obtenção da camada de resiste.....	26
3.1.2	Tratamentos térmicos aplicados à camada de resiste espesso.....	30
3.2	Deposição da intercamada metálica.....	35

3.2.1	Uso de evaporação para filmes de alumínio.....	36
3.2.2	Caracterização do processo de evaporação térmica para obtenção de filmes de alumínio.....	39
3.2.3	Resultado experimental e análise.....	41
3.3	Litografia óptica.....	43
3.4	Corrosão da intercamada de alumínio.....	47
3.4.1	Corrosão de alumínio por plasma.....	47
3.4.2	Corrosão da intercamada metálica por via úmida.....	51
4	Corrosão de resiste por plasma.....	53
4.1	Descrição do equipamento utilizado para a corrosão do resiste.....	54
4.1.1	Descrição do equipamento.....	55
4.1.2	Deteção do ponto final por interferometria e por espectrometria de emissão.....	56
4.2	A influência dos parâmetros de processo nas taxas de corrosão do resiste AZ 1350J em plasma de O <sub>2</sub> .....	59
4.3	Corrosão do resiste AZ 1350J em plasma de O <sub>2</sub> .....	64
4.4	Corrosão do resiste AZ 1350J em plasma de O <sub>2</sub> + SF <sub>6</sub> .....	68
4.5	Corrosão do resiste Selextilux P100 em plasma de O <sub>2</sub> .....	71
4.6	Corrosão do resiste Selextilux P100 em plasma de O <sub>2</sub> + SF <sub>6</sub> .....	76
4.7	Uniformidade de corrosão em plasma de O <sub>2</sub> .....	80
4.7.1	Introdução.....	80
4.7.2	Procedimento experimental.....	80
4.8	Sequência de etapas da litografia de três camadas.....	82
5	Aplicação da litografia de três camadas.....	84



5.1	Uso de uma camada de silício como camada de isolamento.....	84
5.1.1	Introdução.....	85
5.1.2	Procedimento experimental.....	85
5.2	Uso da litografia de três camadas para a corrosão de alumínio.....	88
5.2.1	Introdução.....	88
5.2.2	Procedimento experimental.....	89
5.3	Uso da litografia de três camadas para corrosão de silício do substrato.....	91
6	Projeto estatístico de experimentos.....	94
6.1	Introdução.....	94
6.2	Idéias básicas.....	95
6.3	Aplicação da RSM para a corrosão de resiste AZ 1350J.....	96
6.4	Aplicação da RSM para a corrosão do resiste Selextilux P100.....	100
6.5	Conclusões.....	103
7	Conclusões gerais do trabalho.....	104
7.1	Desenvolvimento de processo.....	104
7.2	Corrosão por plasma dos resistes da camada de planarização.....	105
7.3	Sugestões para futuros trabalhos.....	106
	Referências Bibliográficas.....	108
	Apêndice	

## Lista de abreviaturas

- A : Anisotropia de perfil
- B : Borda da lâmina
- b : Coeficientes dos polinômios.
- B/C : meio caminho entre a borda e o centro da lâmina
- C : centro da lâmina
- Cg : Composição do gás
- E : Parâmetros de processo
- e : espessura
- Ea : Efeito de área
- eM : Espessura máxima
- em : espessura mínima
- m : Massa
- P : Pressão
- Po : Potência
- R : Raio
- R<sup>2</sup> : Variação total entre o resultado da RSM e os resultados experimentais
- S : Seletividade
- T : Taxa de corrosão
- Ta : Taxa de corrosão média
- Te : Temperatura
- Th : Taxa de corrosão horizontal
- TM : Taxa de corrosão máxima
- Tm : Taxa de corrosão mínima

Tv : Taxa de corrosão vertical

U : Uniformidade

V : Vazão

X : Variáveis de projeto (RSM)

Y : Resposta do método estatístico (RSM)

y : Resposta dos experimentos

p : Densidade

## Resumo

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um processo de litografia de três camadas, para ser utilizado nos processos de corrosão por plasma dos materiais usados em microeletrônica.

Ao mesmo tempo é apresentado um estudo sobre as influências dos parâmetros do plasma nas taxas de corrosão, perfís e uniformidade de corrosão para os resists utilizados (AZ 1350J e Selextilux P100). É também apresentado um estudo sobre as etapas necessárias para a obtenção das camadas que compõem uma estrutura de três camadas.

Os padrões obtidos na litografia de três camadas foram usados para a corrosão por plasma de um filme de 300 nm de espessura de alumínio em plasma de  $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$  e de silício do substrato em plasma de  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ . Os perfís obtidos para esses dois materiais foram bastante verticais, apresentando maior resistência ao plasma e mostrando a aplicabilidade desse método litográfico.

## Abstract

In this work we present the development of a triple layer resist process, which is used in integrated circuits processing.

The process steps to obtain the three layer are studied. The influences of the process parameters on the etch rate, uniformity and wall profile are determined for two resists: AZ 1350J and Selextilux P100.

The resulting resist pattern was used to mask a 300 nm thick aluminium film in a  $\text{CCl}_4$  and  $\text{N}_2$  plasma and silicon in  $\text{SF}_6$  and  $\text{O}_2$  plasma. The obtained wall profiles in the aluminium and silicon are fair by vertical, What proves the good resistance of this kind of structure against these aggressive plasmas.

## Capítulo 1 Introdução

Na fabricação de circuitos integrados (CIs), uma das etapas mais significativas é a litografia [1]. Nesta etapa são formados os padrões a serem transferidos para as camadas de materiais que compõem os dispositivos [2].

Durante a litografia, a lâmina é coberta com uma camada de um material fotossensível (fotorresiste), e em seguida é exposta a radiação (litografia óptica) [3], a um feixe de elétrons (litografia por feixe de elétrons) [4], ou ainda a um feixe de raios X [5] (Litografia por raios X), para a formação dos padrões.

A litografia de múltiplas camadas foi desenvolvida para superar as limitações da litografia óptica [6] e da litografia por feixe de elétrons [5]. A litografia óptica é limitada pela difração da luz nos padrões e principalmente pela profundidade de foco [7]. A litografia por feixe de elétrons é limitada pela baixa resistência de seus resistes às etapas de corrosão por plasma e implantação iônica, etapas necessárias ao desenvolvimento de dispositivos [8].

Para se conseguir planarizar a topografia dos dispositivos obtendo as menores dimensões horizontais, foi desenvolvida a litografia de três camadas [9] (trilayer process), onde a primeira camada é de resiste espesso com aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  (bottom resist) para planarizar a topografia da estrutura. A segunda camada (isolation layer) é de um material metálico, SOG (Spin On Glass) ou  $\text{SiO}_2$  com espessura entre 50 e 100 nm. A terceira camada é de

fotorresiste (litografia óptica) ou elétron resiste (feixe de elétrons) com espessura de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  (top resist).

Neste método, após a litografia da camada superior, os padrões definidos na mesma são transferidos para a segunda camada por corrosão por via úmida ou por corrosão por plasma [10]. A camada de isolamento já corroída serve como máscara para a corrosão por plasma da camada de resiste espesso [11].

A corrosão por plasma (plasma etching) tem como principal característica a de reproduzir com grande fidelidade os padrões da máscara no resiste espesso e também transferir esses padrões do resiste para as camadas inferiores que compõem a estrutura.

O uso de um material metálico como camada de isolamento, em especial o alumínio, apresenta a vantagem de poder ser depositado tanto por "sputtering" como por evaporação térmica [12], sendo bastante estável para as temperaturas de cozimento do fotorresiste.

A litografia de três camadas associada aos resistes para feixe de elétrons são usados em estruturas submicrométricas [13], enquanto que a litografia de três camadas associada a litografia óptica é usada para as corrosões onde a seletividade máscara/substrato é baixa, em especial em corrosões onde se usam gases clorados ou fluorados [14].

## Objetivos desse trabalho

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver um processo de litografia de três camadas.

Também é objetivo desse trabalho o estudo e caracterização da corrosão por plasma do resiste da camada inferior em ambientes de  $O_2$  e  $O_2 + SF_6$ .

Outro objetivo é a aplicação desse método litográfico para a corrosão por plasma de alguns dos materiais usados em microeletrônica, em especial nos processos de corrosão mais agressivos aos fotorresistes convencionais.

## Estrutura da tese

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre um método de litografia de três camadas e sobre a corrosão por plasma de alumínio e de resiste.

No capítulo 3 (procedimentos experimentais) são apresentadas as etapas de processo necessárias para a obtenção das camadas que compõem a estrutura necessária para a litografia de três camadas, assim como os resultados obtidos nesses experimentos.

As etapas aqui estudadas são:

1. Obtenção da camada de resiste espesso.
2. Deposição da intercamada de alumínio.
3. Litografia óptica.
4. Corrosão da intercamada de alumínio.



No capítulo 4 é estudada a corrosão por plasma de dois tipos de resiste: o AZ 1350J da Hoechst e o Selextilux P100 da Merck em ambientes de  $O_2$  e  $O_2 + SF_6$ . São os resultados desse estudo a taxa de corrosão, os perfis obtidos e a uniformidade da corrosão em toda a superfície de lâminas de 2".

No capítulo 5 são apresentadas aplicações da litografia de três camadas para a corrosão por plasma do silício do substrato e para a corrosão por plasma de um filme de alumínio de 300 nm de espessura.

No capítulo 6 é aplicado o método da superfície de resposta - RSM (Response Surface Method) para o desenvolvimento de uma equação que relaciona os parâmetros de plasma (pressão e potência) com as taxas de corrosão para os resistes AZ 1350J e Selextilux P100.

E, por fim, as conclusões e sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no capítulo 7.

## Capítulo 2: Revisão bibliográfica sobre a influência dos parâmetros no processo de corrosão por plasma aplicada à litografia de três camadas.

### Introdução:

Os fatores que influenciam o processo de corrosão por plasma são bastante conhecidos e descritos na literatura, assim como os mecanismos envolvidos.

A litografia de multicamadas foi estudada durante o desenvolvimento dos processos de litografia por feixe de elétrons [15].

A corrosão anisotrópica do resiste é uma técnica bastante estudada [16], porém os processos de corrosão de resistes por plasma com gases fluorados foram muito pouco estudados, em especial com plasmas de SF<sub>6</sub> [17].

Neste capítulo são apresentados:

1. A descrição de um processo de litografia por múltiplas camadas.
2. Os principais resultados desejados na corrosão por plasma.
3. O uso do CCl<sub>4</sub> para a corrosão do alumínio.
4. O processo de corrosão de resistes em plasma de O<sub>2</sub>.
5. O processo de corrosão de resistes em plasma de O<sub>2</sub> + SF<sub>6</sub>.

## 2.1 Descrição de um processo de litografia por múltiplas camadas.

A litografia de múltiplas camadas surgiu para superar as limitações da litografia ótica e da litografia por elétrons [7].

A litografia ótica é limitada pela difração da luz, profundidade de foco e pela variação do tempo de exposição devido ao substrato.

A litografia por feixe de elétrons é limitada pela baixa resistência dos seus resistes aos processos posteriores de corrosão por plasma ou de implantação iônica [8].

Para se conseguir planarizar a topografia dos dispositivos, foi desenvolvido o método de litografia de três camadas (trilayer process), onde a primeira camada é de resiste espesso, com espessura entre 1,5 e 2,0  $\mu\text{m}$  (bottom resist) para planarizar a topografia da estrutura, associada a uma boa resistência. A segunda camada (isolation layer) é de um material metálico, SOG (Spin On Glass) ou  $\text{SiO}_2$  com espessura entre 50 e 100 nm. A terceira camada é de fotorresiste com espessura aproximada de 1  $\mu\text{m}$  (top resist) para ser usado em litografia ótica. Quando o objetivo é o uso da litografia de três camadas associada com litografia por feixes de elétrons o resiste superior é sensível a elétrons [18].

Nos processos de litografia de três camadas após ter sido definido um padrão no resiste superior, por litografia ótica ou por feixe de elétrons, este padrão é transferido para a segunda camada por corrosão química ou por corrosão por plasma. Essa segunda

camada serve como máscara para a corrosão da camada de resiste espesso.

A camada de resiste espesso com os padrões definidos é usada como máscara nos processos seguintes da fabricação de circuitos integrados.

### 2.1.1 Etapas de um Processo Litográfico de Três Camadas

Um processo de litografia óptica convencional em geral é composto das seguintes etapas:

1. limpeza do substrato;
2. cobertura do substrato com um promotor de aderência;
3. cobertura do substrato com fotorresiste;
4. cozimento (Prebake) do fotorresiste;
5. exposição do fotorresiste;
6. revelação do fotorresiste;
7. cozimento (Hardbake) do fotorresiste.

Em um processo de litografia de três camadas estão presentes as seguintes etapas de processo (Figura 2.1):

1. limpeza do substrato;
2. cobertura do substrato com resiste espesso;

3. cozimento (Hardbake);
4. deposição da intercamada metálica;
5. cobertura com um promotor de aderência;
6. cobertura com fotorresiste;
7. cozimento (Prebake);
8. exposição do fotorresiste;
9. revelação do fotorresiste;
10. cozimento (Hardbake);
11. corrosão da intercamada metálica;
12. corrosão por plasma do resiste espesso.

Observando estas etapas podemos enumerar as vantagens e desvantagens da litografia de três camadas.

Vantagens:

1. planarizar a topografia da superfície (Figura 2.2);
2. pelo resiste superior ser mais fino, apresenta uma melhora na resolução óptica;
3. evita problemas de reflexão na topografia da camada inferior;
4. menos problemas de foco;
5. melhor resistência do resiste espesso às operações seguintes;
6. melhor aderência do resiste espesso ao substrato;
7. menos perda na largura de linha (Figura 2.3).

Desvantagem:

1. A necessidade de um número maior de etapas de processo;
2. maior custo;
3. menor rendimento.

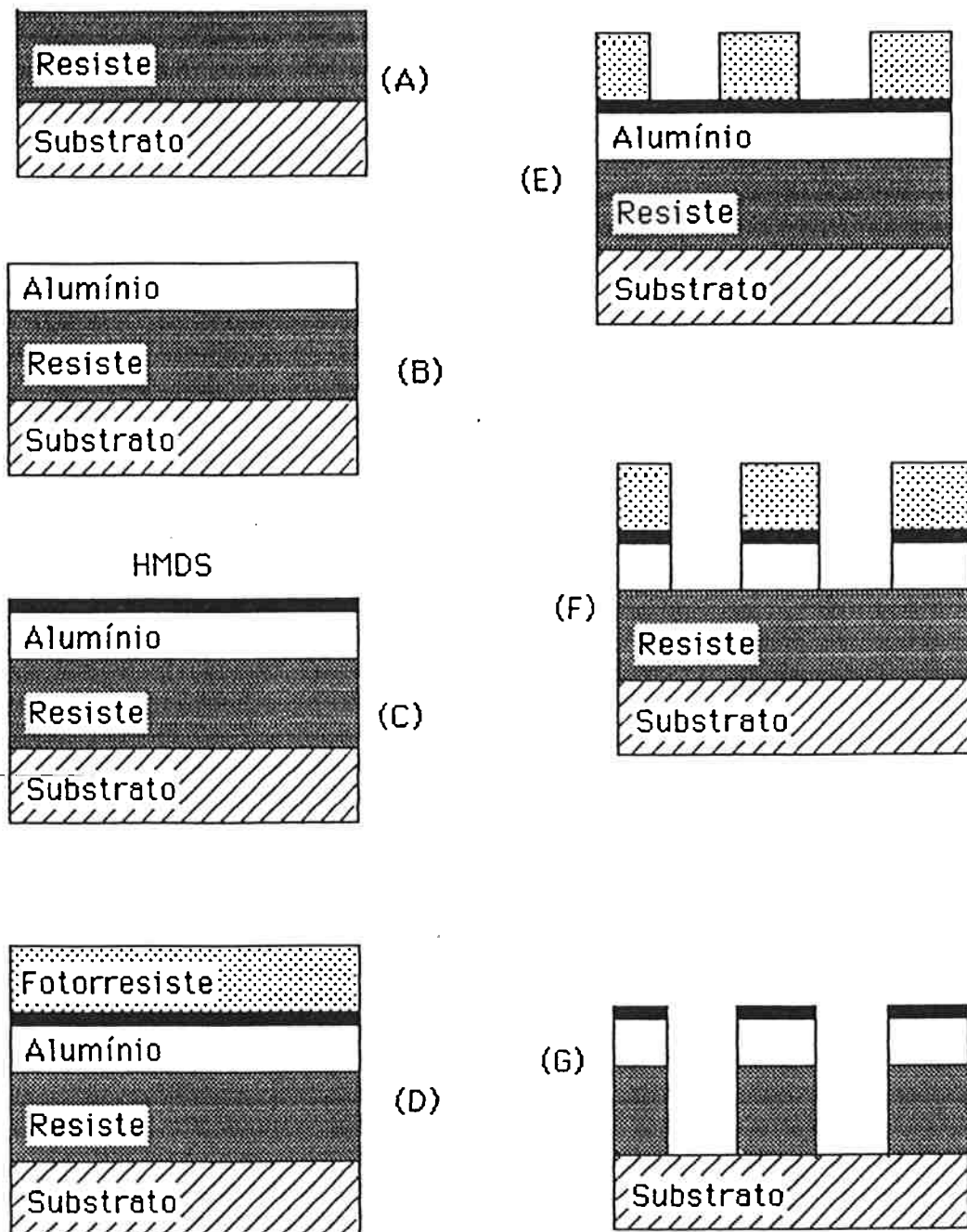


Figura 2.1 Principais etapas de um processo de litografia de três camadas: (A) Cobertura do substrato com resiste espesso, (B) Deposição da intercamada metálica, (C) Cobertura com promotor de aderência, (D) Cobertura com fotorresiste, (E) definição do fotorresiste, (F) Corrosão da intercamada, (G) Corrosão do resiste espesso.

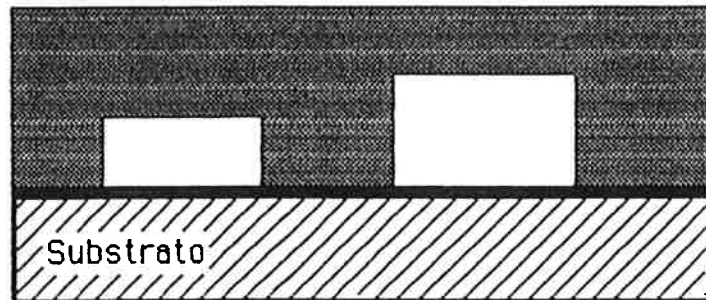


Figura 2.2 Planarização da superfície com resistes espessos.

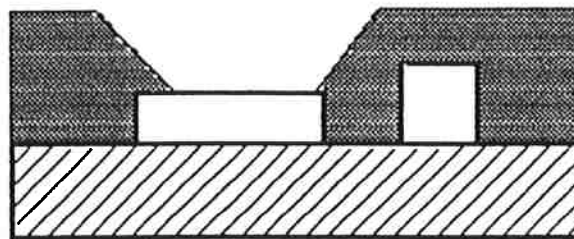


Figura 2.3 Perda da largura de linha durante a litografia.

A etapa de corrosão por plasma aproveita suas vantagens em relação a corrosão por via úmida, conseguindo perfis mais verticais.

Suas principais vantagens em relação a corrosão por via úmida são:

- a. maior anisotropia de perfil;
- b. possibilidade de conseguir aberturas menores;
- c. maior controle dos parâmetros do processo.



## 2.2 Principais resultados desejados na corrosão por plasma.

Os principais parâmetros controláveis que influenciam a corrosão por plasma são: pressão, potência, vazão e composição dos gases de processo. Controlando-se esses parâmetros podemos também controlar os resultados da corrosão.

### 2.2.1 Anisotropia de perfil (A) .

O objetivo de um processo de corrosão por plasma é de transferir com maior exatidão um padrão e as estruturas de uma máscara para as camadas inferiores de um dispositivo . Mas esse objetivo as vezes não é conseguido integralmente. Por isso foi estabelecido um critério bi-dimensional para a observação desse grau de exatidão. Esse critério é conhecido como anisotropia de perfil e pode ser definido como o grau de verticalidade de um perfil obtido durante um processo de corrosão.

Como em um processo de corrosão por plasma as partículas quimicamente reativas podem atacar o material a ser corroído em todas as direções, alguns parâmetros de processo podem aumentar a taxa de corrosão na vertical e reduzir ou até inibir a corrosão na horizontal, melhorando assim a verticalidade do perfil (figura 2.4)

Essa anisotropia pode ser definida como sendo :

$A = 1 - (T_h / T_v)$  onde:             $T_h$ : Taxa de corrosão horizontal

$T_v$ : Taxa de corrosão vertical

Um perfil totalmente anisotrópico tem  $A = 1$  e um perfil totalmente isotrópico tem  $A = 0$ .

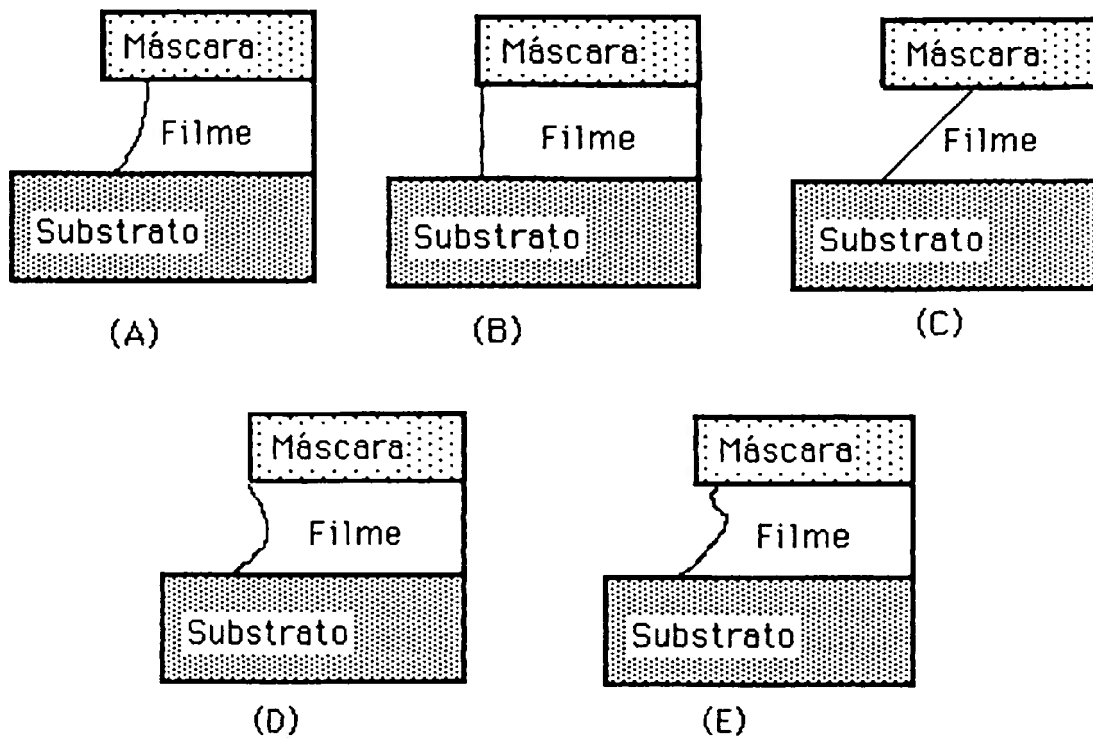


Figura 2.4 Seção Transversal de vários tipos de perfís:  
 (A) Isotrópico, (B) Anisotrópico, (C) Afilado,  
 (D) Reentrante, (E) Aleatório.

### 2.2.2 Taxa de corrosão (R).

É a velocidade média de corrosão vertical de uma camada de material durante um processo. É obtida dividindo-se a espessura da camada corroída pelo tempo total da corrosão.

### 2.2.3 Uniformidade de corrosão (U):

É a relação entre a taxa de corrosão no ponto da superfície da lâmina onde a esta foi mais alta e a taxa de corrosão no ponto onde a mesma foi mais baixa, os pontos considerados são no centro da lâmina, na sua borda e a meio caminho entre a borda e o centro da lâmina. Existem várias definições para uniformidade na literatura:

a) U é o maior valor menos o menor valor da taxa de corrosão dividido por duas vezes o valor médio da corrosão.

$$U = (T_M - T_m) / 2 T_a$$

b) U é o valor máximo de corrosão menos o menor valor dividido pela soma dos dois valores.

$$U = (T_M - T_m) / (T_M + T_m)$$

c) U é a menor taxa de corrosão dividida pela maior taxa na lâmina.

$$U = T_m / T_M$$

onde  $T_M$ : maior taxa de corrosão

$T_m$ : menor taxa de corrosão

$T_a$ : Taxa média de corrosão.

Foi adotado para esse trabalho a terceira opção:

$$U = T_m/T_M.$$

#### 2.2.4 Seletividade (S):

É a relação entre as taxas de corrosão de dois materiais distintos. São verificadas a seletividade entre a máscara e o material da camada a ser corroída e entre essa camada e o substrato. A melhor seletividade tenderia ao infinito, o que significa não ocorrer nenhuma corrosão da máscara ou do substrato durante a corrosão de um filme.

$$S_1 = T_{\text{filme}} / T_{\text{substrato}} \text{ ou } S_2 = T_{\text{filme}} / T_{\text{máscara}}$$

onde T: taxa de corrosão.

### 2.3 O uso do $\text{CCl}_4$ para a corrosão do alumínio.

Na corrosão de alumínio por plasma, comumente usam-se gases clorados como  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , etc. O  $\text{CCl}_4$  [19] é usado por proporcionar boa anisotropia sob condições de alta pressão e baixa potência, porém ocorre a erosão da máscara de fotorresiste, o que deve ser evitado para que não ocorra a perda da largura de linha durante a corrosão (Figura 2.5).

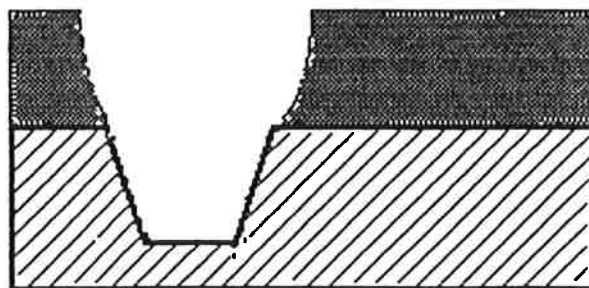
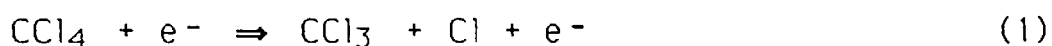


Figura 2.5 Erosão lateral do resiste durante a corrosão.

Durante a corrosão do alumínio ocorre a deposição de um filme de carbono sobre o substrato, o que limita a reprodutibilidade e torna mais difícil a remoção do resiste inferior por plasma de oxigênio.

Com a adição de  $N_2$  ao  $CCl_4$  [20] ocorre a redução da deposição desse filme de carbono, mantendo a anisotropia e as taxas de corrosão iguais as obtidas com  $CCl_4$  puro (Figura 2.6).

A sequência de reação que ocorre durante a corrosão do alumínio em um plasma de  $CCl_4$  pode ser representada pela equação (1).



Outras partículas neutras e espécies carregadas como o  $CCl_2$ ,  $CCl_3^+$  e o  $Cl^-$  podem ser formadas, mas considera-se que o  $Cl$  é a espécie corrosiva.

A equação (2) é a equação da corrosão.

As espécies ativas podem ser removidas através da recombinação como mostra a equação (3).

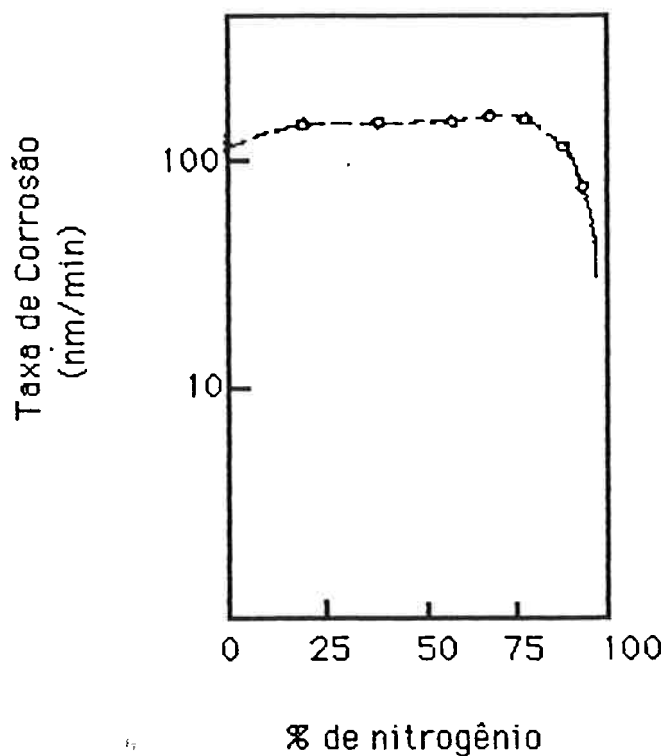


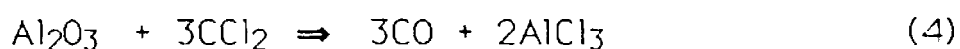
Figura 2.6 Variação da taxa de corrosão com a adição de nitrogênio ao  $\text{CCL}_4$  [2.8].

Devido à existência de uma fina camada (aproximadamente 3 nm) de óxido nativo nos filmes de alumínio expostos a atmosfera, para que os processos de corrosão de alumínio sejam reprodutivos devem ser divididos em duas partes: primeiro a retirada desse óxido nativo e segundo a corrosão do alumínio propriamente dita, como foi mostrada na equação (2).

A corrosão do alumínio pelos átomos de cloro é bastante rápida (quando é usado o  $\text{Cl}_2$  não é necessária a existência do plasma). Pode ser usado um processo de "sputtering" para a remoção do óxido nativo.

Quando não se usa o "sputtering" se torna necessário o uso de um gás que tenha a propriedade de corroer também o óxido de alumínio. Para isso torna-se indicado o uso do  $\text{BCl}_3$  ou do  $\text{CCl}_4$ .

A corrosão do óxido de alumínio é dada pela equação:



A seletividade alumínio/ fotorresiste é tipicamente de 1,5:1 [19]. Porém ocorre a erosão do resiste, o que prejudica a definição dos padrões no alumínio.

O problema da erosão do resiste não se apresenta para o caso da corrosão por via úmida, mas em contrapartida nas corrosão por plasma se reduz o ataque sob a máscara do fotorresiste.

Durante a corrosão do alumínio em plasma de  $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$  ocorre a adsorção do alumínio e do cloro pelo fotorresiste da camada inferior e pela máscara. Estes elementos, quando expostos a uma atmosfera de oxigênio, formam uma camada de óxido de alumínio com espessura de dezenas de nanômetros, o que dificulta a corrosão do resiste em plasma de  $\text{O}_2$ .

São propostos processos para evitar este tipo de formação, bem como para reduzir o acúmulo de cloro no fotorresiste, que em

contato com o vapor d'água da atmosfera se transforma em HCl corroendo as linhas de alumínio [19].

## 2.4 Corrosão de resiste em plasma de oxigênio

Plasmas de oxigênio são usados em corrosões isotrópicas para "stripping" [21], para corrosões anisotrópicas em processos de litografia de três camadas para a obtenção de padrões submicrométricos ou em revelações a seco de fotorresiste. Plasmas de oxigênio também são usados para passivação de camadas de metal, corrosão de resiste endurecido por silício para aplicação em litografia de duas camadas e em remoção de epoxi para obtenção de furos em placas de circuito impresso multicamadas, etc.

Para baixas pressões, uma descarga a rádio frequências (RF) em oxigênio puro gera átomos de oxigênio que reagem com os materiais orgânicos para formar CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. As taxas de corrosão em plasmas de oxigênio puro são proporcionais à concentração de átomos de oxigênio.

O ataque químico do resiste pelo oxigênio depende da estrutura e dos grupos poliméricos que compõem este, depende também de variáveis físicas como a temperatura de cozimento a que foi submetido o resiste. A dependência dessa temperatura para o ataque do plasma de oxigênio é devida à temperatura de transição vítrea do resiste. Um exemplo da aparente energia de

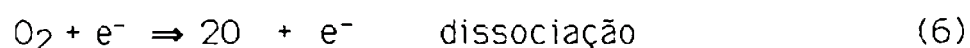
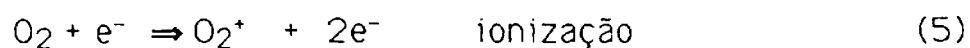


ativação para a corrosão do poly (methhyl methacrylate), PMMA, em um plasma de oxigênio aumenta de 4,4 kcal/mol para 4,7 kcal/mol após a transição vítrea (90 °C).

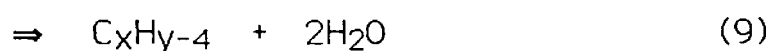
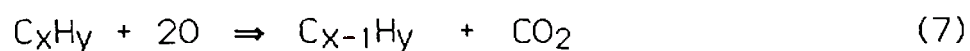
#### 2.4.1 Corrosão da camada de planarização em plasma de oxigênio.

A corrosão do resiste ocorre através de uma reação de oxidação onde o resiste (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) se combina com os átomos de oxigênio como segue:

Processo de ionização/dissociação do oxigênio [22]:



A reação de oxidação do resiste é dada pela seguinte reação:



Os produtos desta reação, por serem todos voláteis, são removidos da câmara de processo pelo sistema de vácuo.

O oxigênio molecular é tornado reativo no reator através de reações colisionais, gerando as espécies ativas sendo a principal o oxigênio atômico. Isso reduz as cadeias poliméricas do resiste a grupos moleculares fracos C-O, C-H e H-O, que por serem voláteis são bombeados para fora do sistema.

As taxas de corrosão do resiste variam com os parâmetros do plasma como mostrado nos gráficos seguintes, taxa de corrosão versus pressão, potência e vazão respectivamente ( Figuras 2.7, 2.8, 2.9) [23].

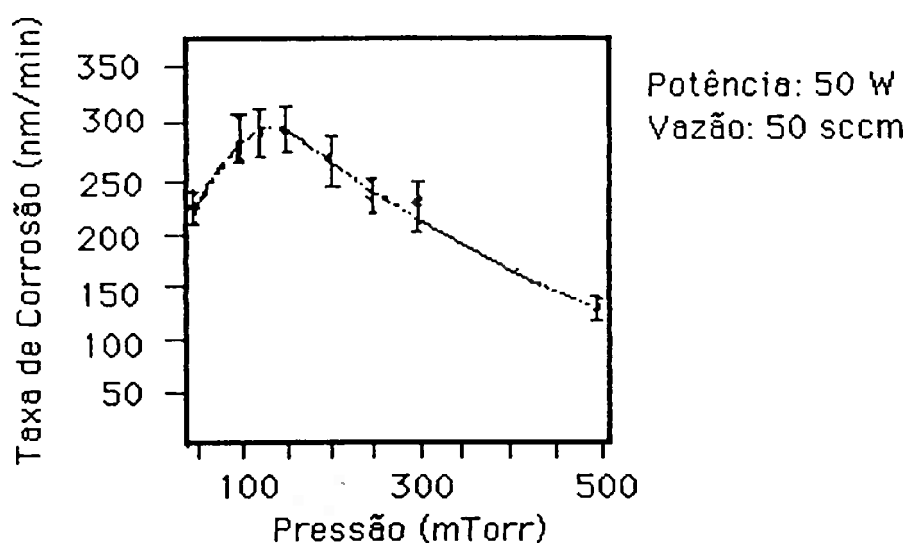


Figura 27 Taxa de corrosão versus pressão [2.11]

O resiste quando submetido ao plasma de oxigênio apresenta uma seletividade muito alta (maior que 100:1) à sua máscara de alumínio, o que torna possível o uso de uma camada extremamente fina de alumínio para essa função.

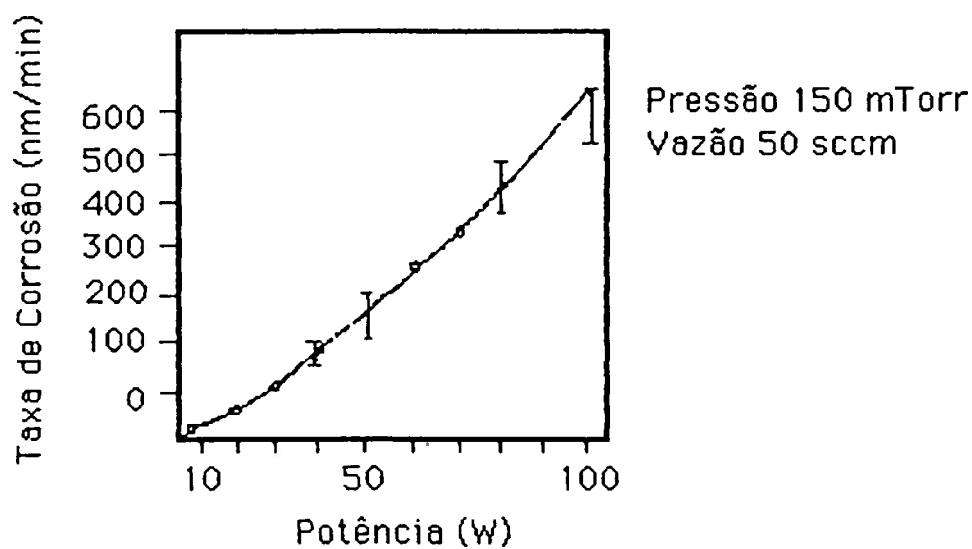


Figura 28 Taxa de corrosão versus potência [2.11]

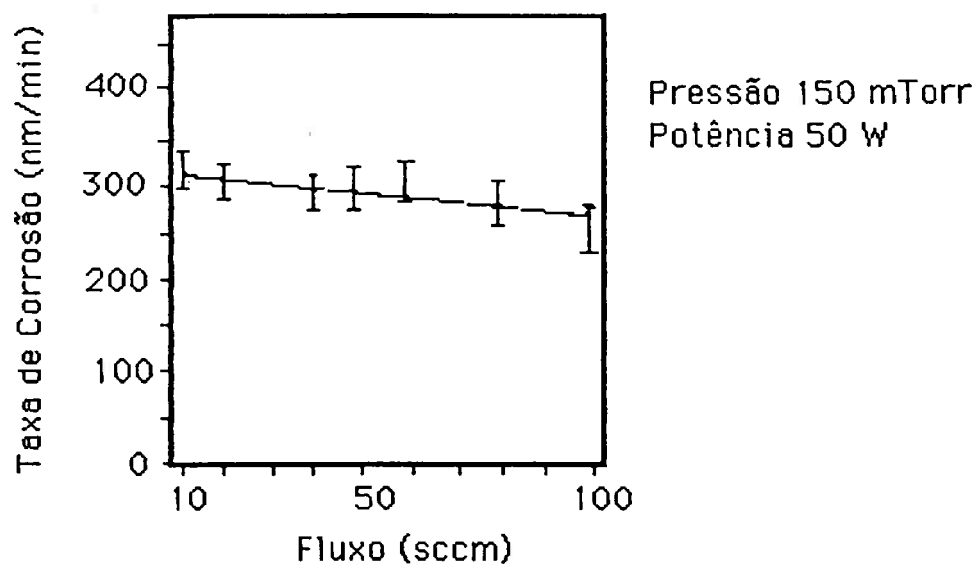


Figura 2.9 Taxa de corrosão versus vazão [2.11]

## 2.7 Efeito da adição de SF<sub>6</sub> ao plasma de O<sub>2</sub>

Dois efeitos primários acompanham a adição de um gás fluorado CF<sub>4</sub> ou SF<sub>6</sub> a um plasma de O<sub>2</sub> [17]. A dissociação desses gases gera uma fonte de átomos de flúor, que são eficientes para retirar o hidrogênio no primeiro passo da reação de oxidação do resiste. Adicionalmente a presença dos átomos de flúor no plasma provoca um aumento na dissociação do oxigênio, aumentando a taxa de corrosão (Figura 2.10).

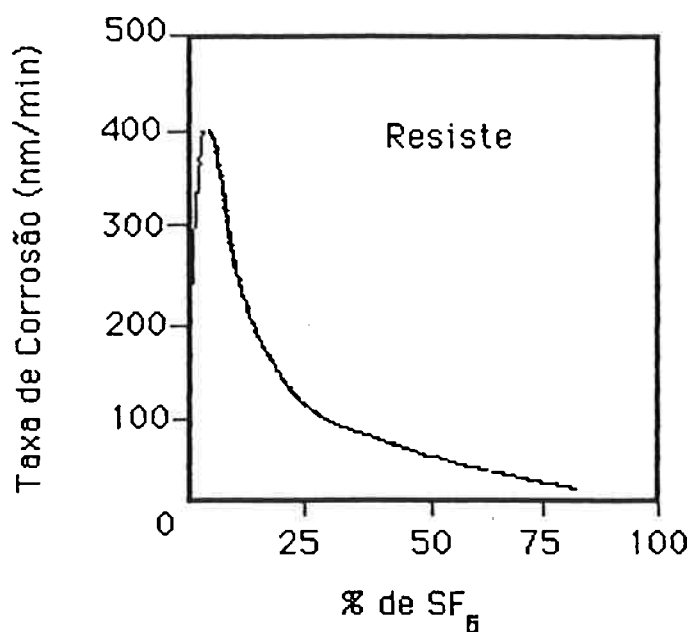
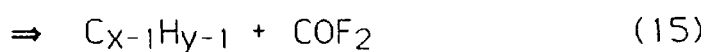
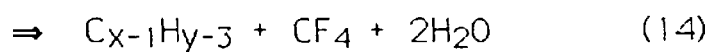
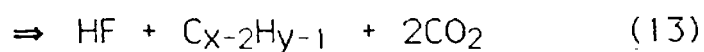
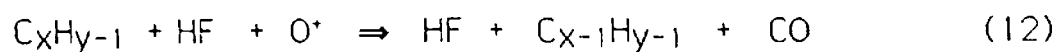
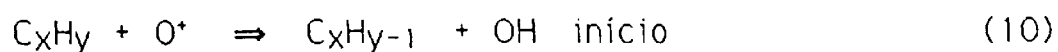


Figura 2.10 Taxa de corrosão versus % de SF<sub>6</sub> [2.12]

O aumento na concentração de oxigênio atômico (que aumenta a taxa de corrosão) é explicado pelo aumento da densidade de elétrons no plasma quando o SF<sub>6</sub> é acrescentado [17]. Parte desses

efeitos podem ser atribuídos às reações entre as moléculas excitadas do oxigênio com as espécies reativas do flúor [17].

A equação da corrosão do resiste em plasma de SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> [17] pode ser escrita como:



Os produtos da corrosão são todos voláteis. Também surgem outros produtos voláteis correspondentes as ligações S-O, S-O-F e S-F, que não participam diretamente da corrosão.

## Capítulo 3: Etapas de processo para a obtenção de uma estrutura de três camadas.

### Introdução:

Para o desenvolvimento de um processo de litografia de três camadas, se mostrou necessária a escolha dos materiais que a compõem, bem como o desenvolvimento de procedimentos experimentais para a obtenção dessas camadas.

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais para a obtenção das camadas que compõem essa estrutura. É apresentado um resumo teórico sobre cada um desses processos. Também é tratada a litografia óptica utilizada, e a corrosão da intercamada metálica.

Este capítulo é dividido em:

1. Obtenção da camada de resiste espesso.
2. Deposição da intercamada metálica.
3. Litografia óptica.
4. Corrosão da intercamada de alumínio.

### 3.1 Obtenção da camada de resiste espesso.

Neste item é apresentada a técnica empregada para se conseguir a camada de resiste espesso, os tratamentos aplicados a essa camada.

Também são apresentados os resultados da medida de espessura desse filme por elipsometria e por perfilometria, para os dois tipos de resistes empregados, e o resultado das análises por DSC e por FTIR dos resistes utilizados.

### 3.1.1 Técnica empregada na obtenção da camada de resiste.

Existem várias técnicas para o revestimento de uma superfície por resistes, sendo a mais utilizada a técnica de "spin-coating" [24]. Esta técnica fornece filmes finos com boa uniformidade e tem boa reprodutibilidade em lâminas redondas.

Para a cobertura com o resiste, primeiro é feita uma limpeza da lâmina. Como o objetivo desse estudo é a aplicação dessa técnica para vários substratos, a limpeza foi tal que não prejudique a qualidade desse substrato. Por isso, após o filme da camada inferior ser depositado, é feita somente uma limpeza em álcool, que além de dissolver produtos orgânicos que por algum motivo estejam sobre a superfície da lâmina também retira a umidade da mesma, o que poderia prejudicar o resultado esperado na litografia.

Na técnica de "spin-coating" [24], a lâmina de silício é colocada sobre um "spinner". Este "spinner" é composto por um prato giratório circular, conectado a um sistema de vácuo para reter a lâmina. O prato é girado por um motor no qual pode ser controlada a velocidade de rotação e a aceleração.

A aplicação do resiste é feita colocando-se a lâmina sobre o prato giratório. Com esta presa por sucção à vácuo, é depositado um volume de resiste suficiente para cobrir 70 % da superfície. Após

isso a lâmina é rotacionada com velocidade constante para a obtenção de uma camada uniforme.

Para a determinação dessa espessura foram feitos diversos experimentos onde sobre lâminas de 2", aplicam-se várias velocidades de rotação. As espessuras das camadas obtidas são apresentadas a seguir (Figura 3.1).

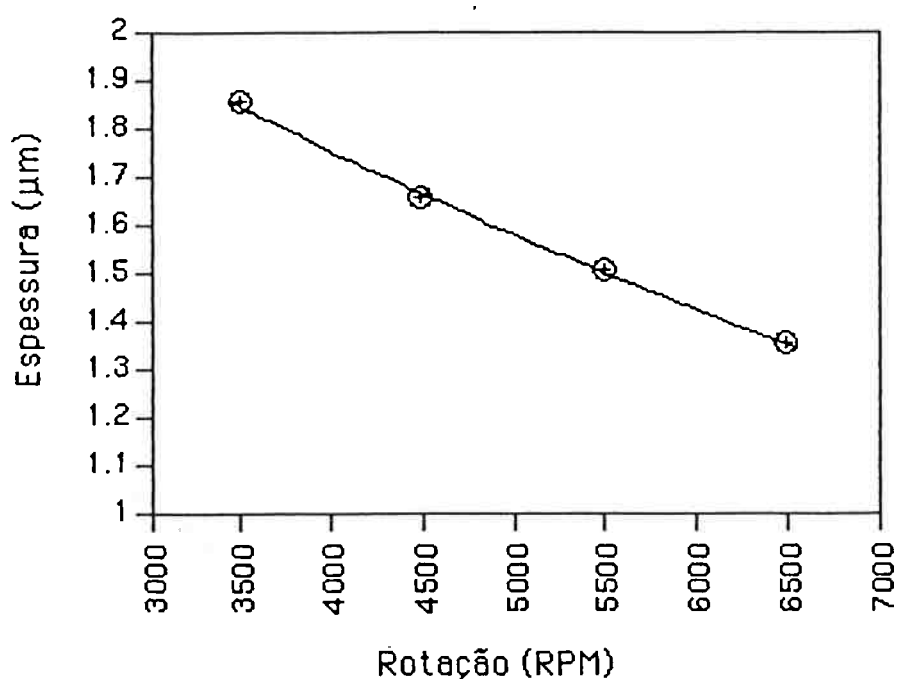


Figura 3.1 Espessura do resiste em função da velocidade de rotação do "spinner".

As medidas das espessuras foram feitas por elipsometria, em nove pontos distribuídos sobre a lâmina, e depois confirmadas por perfilometria, usando para isso um degrau corroído no centro das lâminas, sendo o resultado apresentado na figura 3.1 a média desses valores.



Para essa primeira parte das medidas foi utilizado o resiste AZ1350J. Foi escolhida a espessura nominal de  $1,3 \mu\text{m}$  após o cozimento ( $190 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30min), pois com 6000 RPM e 40 s foi conseguido um filme mais uniforme e com maior reprodutibilidade. Os resultados das medidas de uniformidade da espessura são apresentados na figura 3.2. Todas as medidas foram feitas em um ponto no centro da lâmina. A cobertura foi feita a 6000 RPM e 40 s.

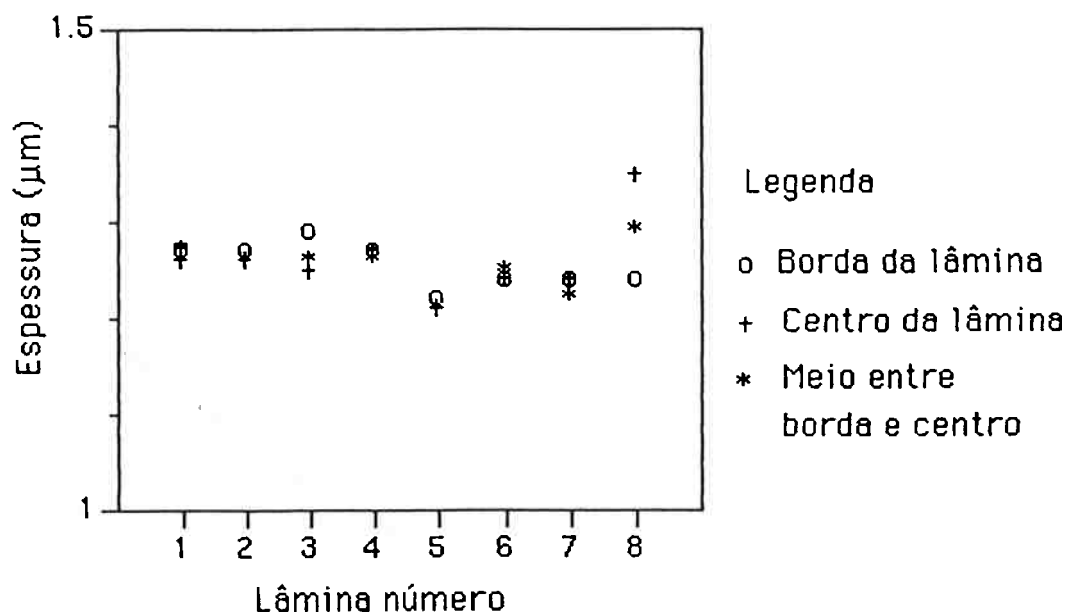


Figura 3.2 Espessura do resiste obtida sobre as lâminas, medida em três pontos

As medidas de reprodutibilidade foram feitas por elipsometria em três pontos. O resultado é apresentado na figura 3.3.

Observando-se a figura 3.2 percebemos uma boa uniformidade sobre toda a lâmina. Utilizando-se o conceito de uniformidade definido no capítulo 2, item 2.2.3:

$U = e_m / e_M$  onde  $e_m$  : espessura mínima.  
 $e_M$  : espessura máxima.

Temos para o pior caso de uniformidade (lâmina 8),  $U = 0,92$

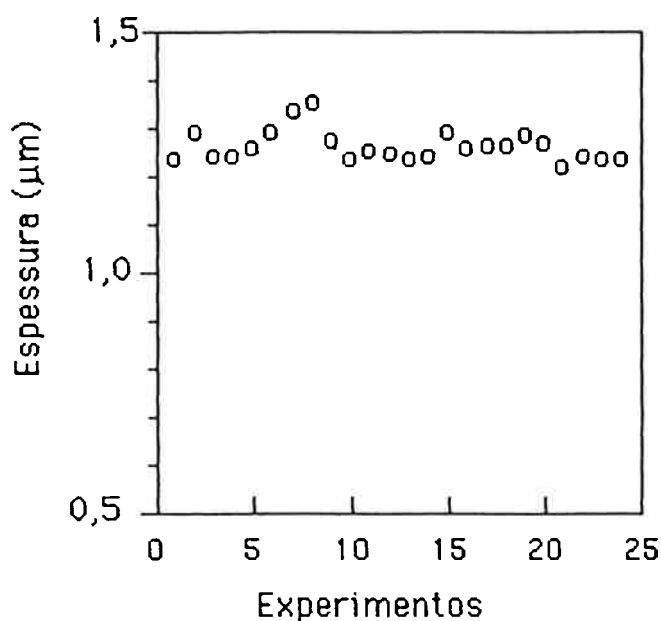


Figura 3.3 Espessura do resiste obtido em várias lâminas.

Utilizando-se as condições onde é obtida a maior uniformidade e a melhor reprodutibilidade, foram feitos também experimentos com o resiste Selextilux P100, que fornece uma espessura nominal de  $1,8 \mu\text{m}$ , (depois do cozimento a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min). A diferença nas espessuras dos dois resistes é devida à viscosidade dos mesmos. São apresentadas a seguir as medidas de uniformidade para o resiste Selextilux P100 (Figura 3.4).

Para os testes de uniformidade foram feitas as mesmas medidas que para o AZ 1350J. O resiste P100 se mostrou bastante uniforme.

Com o conceito de uniformidade definido temos que o valor de U do resiste P100 para o pior caso é de: 0,91

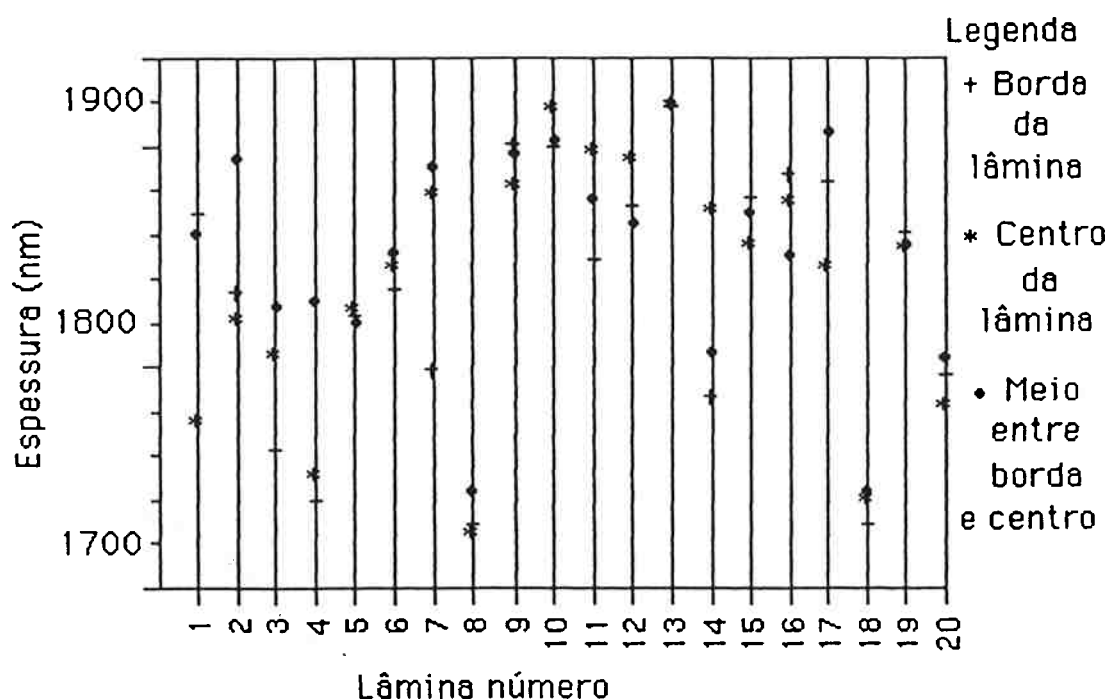


Figura 3.4 Espessura do resiste P100 depositado em várias lâminas.

### 3.1.2 Tratamentos térmicos aplicados a camada de resiste espesso.

A etapa de cozimento aplicada tem por função aumentar a resistência do resiste às etapas de corrosão e metalização necessárias à formação da estrutura. Esta etapa causa a fluência do

resiste, tornando mais uniforme essa camada e também cobrindo microporos ocasionais que poderiam prejudicar as linhas durante a corrosão por plasma [25].

Pela observação da curva DSC (Figura 3.5) [Apêndice I] [26], temos que para o resiste AZ 1350J a temperatura de transição vítrea se dá em torno de 80 °C. A fluência ocorre para 150 °C. Entre 150 e 190 °C todo o solvente do resiste evapora e a 200 °C ocorre a degradação do mesmo.

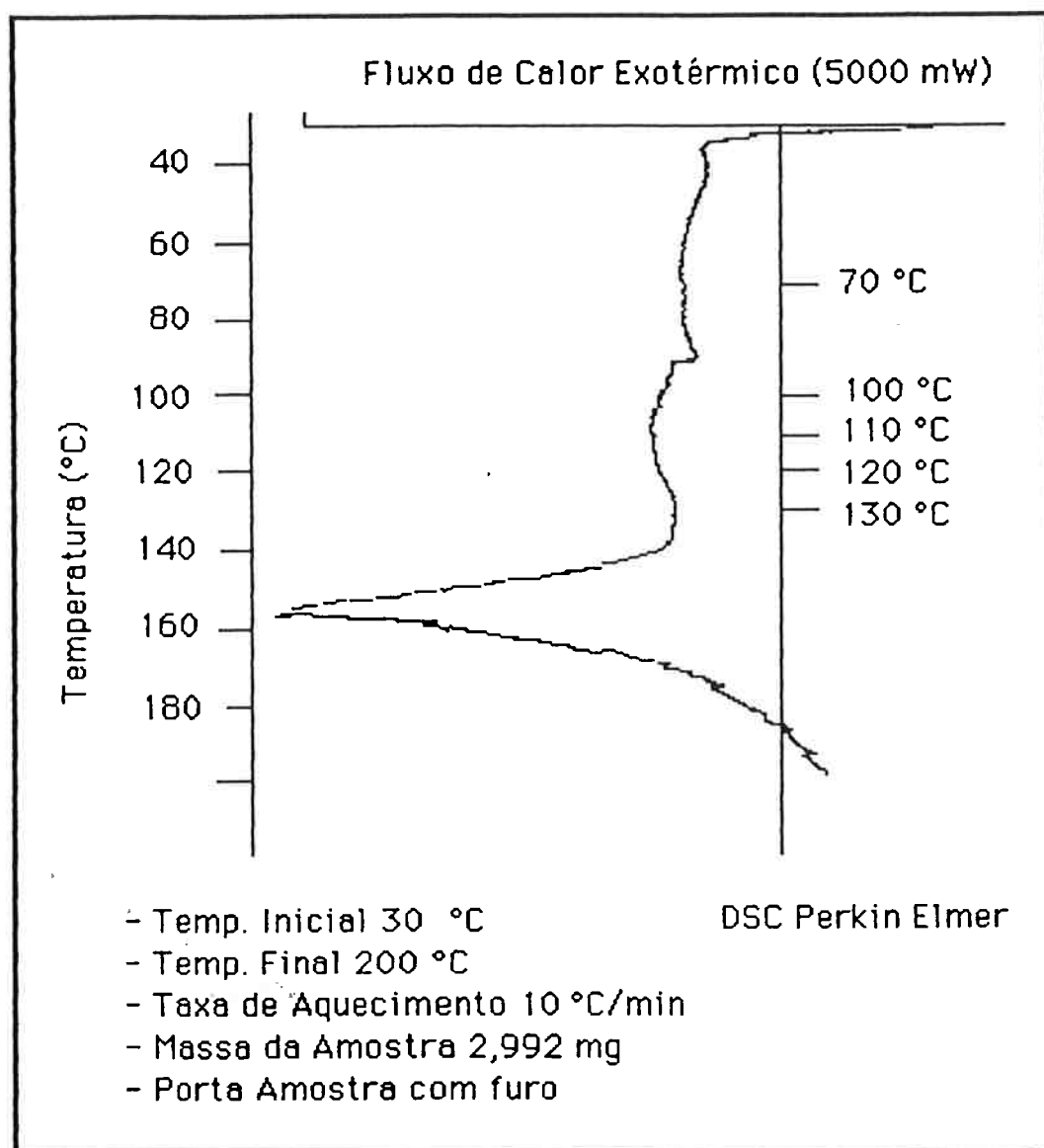


Figura 3.5 Curva DSC para o resiste AZ1350J

Como as amostras para DSC não correspondem ao uso do resiste sobre uma lâmina de silício, foram feitas medidas de mudanças na estrutura do resiste AZ 1350J por FTIR [Apêndice II] [27] onde foram confirmados esses valores de temperatura pela redução dos picos referentes ao solvente do resiste. Esses resultados são apresentados na figura 3.6.

Para essas medidas foi depositada a mesma espessura de resiste sobre cacos quadrados de 29 mm de lado (retirado de uma lâmina de 100 mm, para evitar diferenças de substrato, que possam mascarar a medida).

A medida foi feita em um ponto central da amostra.

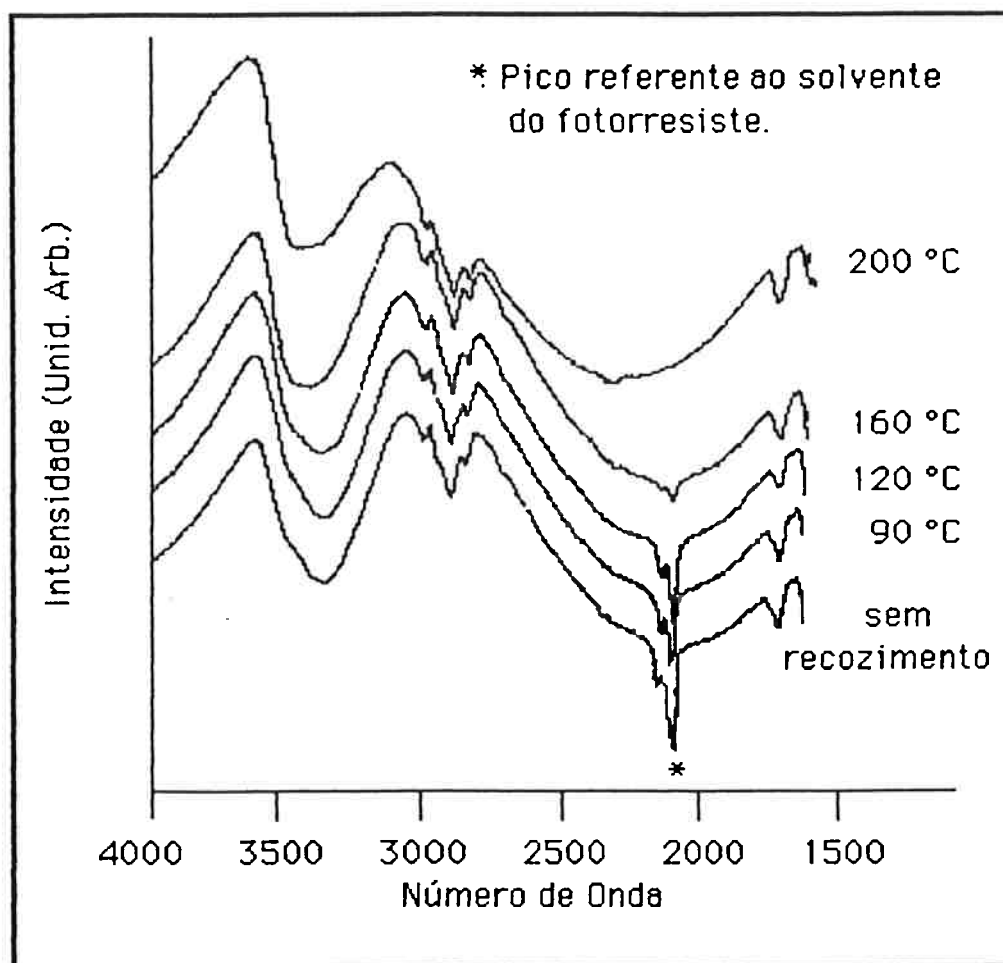


Figura 3.6 Espectro FTIR do Fotorresiste AZ1350J para varias temperaturas de recozimento

Como nesses experimentos também foi usado o resiste Selextilux P100, foram feitas medidas em FTIR de comparação dos dois como depositados e após o cozimento à 190 °C, (figura 3.7 e 3.8). Os cozimentos procedidos foram feitos em uma chapa quente durante 30 min.

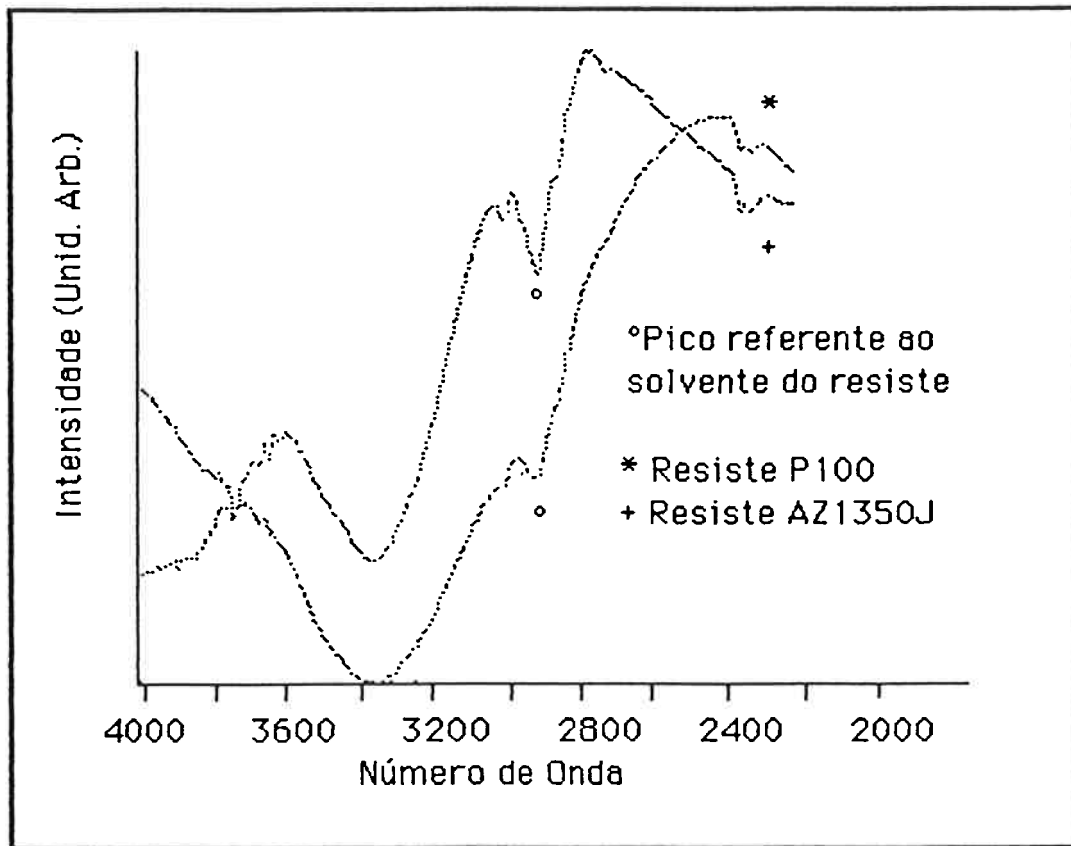


Figura 3.7 Espectro FTIR dos resiste como depositados

Para a temperatura de 190 °C, a maior parte do solvente evaporou do resiste, evitando que assim ocorresse a deformação das camadas superiores da estrutura quando esta fosse submetida a processos de corrosão por plasma, ou durante a revelação por via úmida do fotorresiste superior.

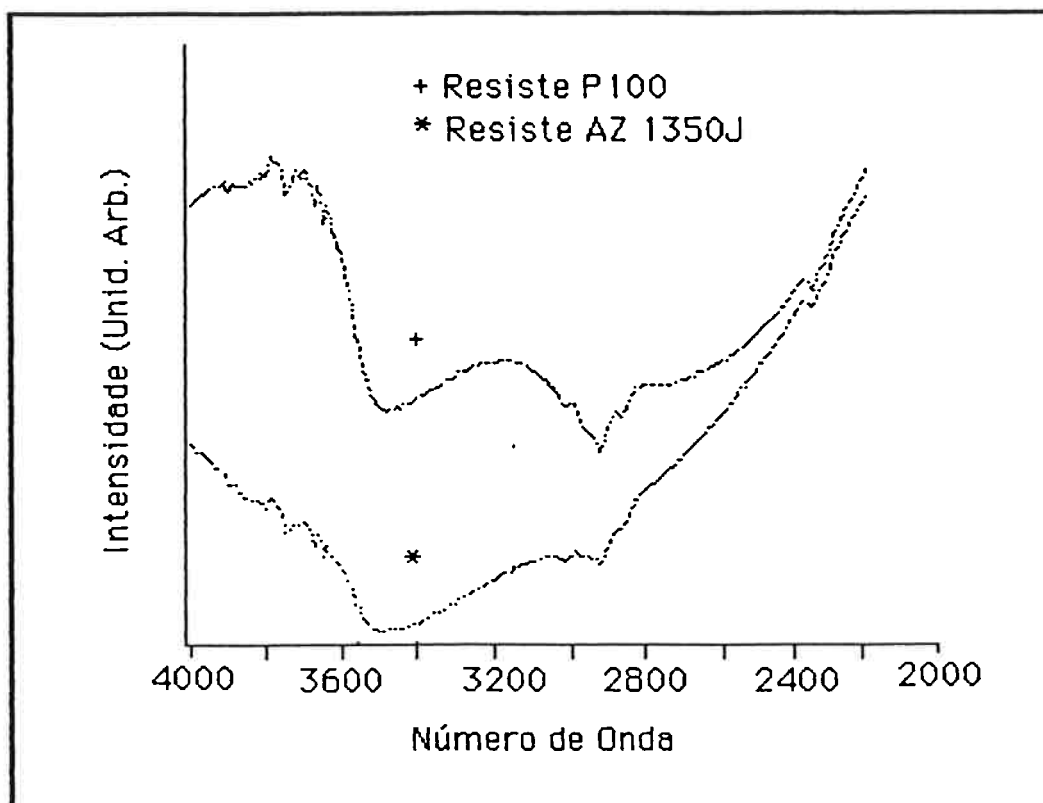


Figura 3.8 FTIR dos Resistes usados com cozimento a 190 °C

### 3.2 Deposição da intercâmara metálica.

Neste item são mostradas as melhores técnicas de deposição de uma intercâmara sobre as lâminas recobertas com resiste, como mostrado no item 3.1. O material empregado para essa camada foi o alumínio, pela facilidade de obtenção, baixa temperatura a que é submetida a lâmina durante a deposição e pelos processos de corrosão por plasma e por via úmida aplicados a esse material já estarem plenamente estabelecidos na literatura.



### 3.2.1 Uso de evaporação para filmes de alumínio.

A técnica de evaporação [12] para a formação de filmes é largamente empregada e tem um uso bastante geral, que vai desde o recobrimento de amostras com material condutor para a análise por microscopia eletrônica até a formação de filmes para aplicação em interconexões e contatos em microeletrônica [28].

Para que ocorra a evaporação de qualquer material é necessário que se aqueça o mesmo até a sua temperatura de fusão. Existem dois processos para se obter temperaturas elevadas: por canhão eletrônico e por filamento .

No processo de canhão eletrônico o material a ser evaporado é mantido em um cadinho, normalmente de grafite ou cobre, refrigerado a água. Sobre ele é colocado um filamento aquecido que gera elétrons termoiônicos. Esses elétrons são acelerados por meio de uma fonte DC de alta tensão e bombardeando o cadinho, evaporando por aquecimento o material a ser depositado.

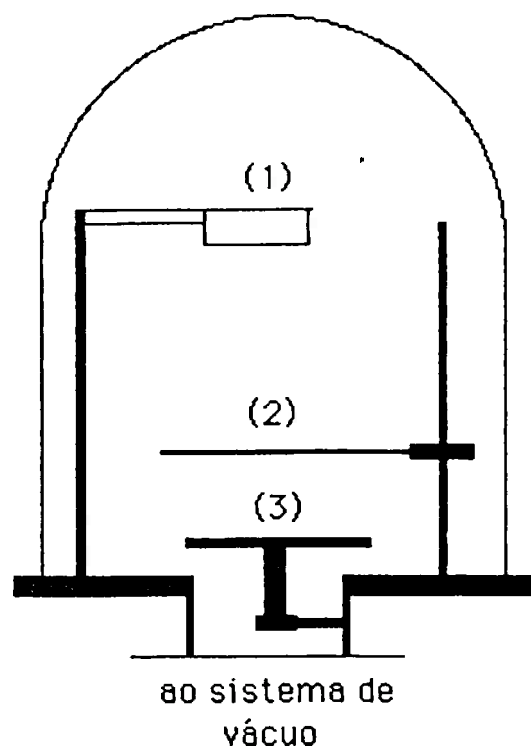
O outro processo é o do filamento de metal refratário ou de evaporação resistiva, onde o metal a ser evaporado é colocado sobre uma resistência de metal refratário, no caso tungstênio, por onde faz-se passar uma corrente elétrica que o aquece fazendo evaporar o metal (figura 3.9).

Esses dois processos apresentam vantagens e desvantagens que são mostradas a seguir:

No processo de canhão eletrônico, a maior desvantagem é a taxa de evaporação muito baixa , mas no entanto conseguem-se

filmes mais finos com excelente controle de espessura e sem contaminação do cadinho.

Na evaporação resistiva, conseguem-se maiores taxas de evaporação (filmes mais espessos).



Legenda  
 1. Porta filamento  
 2. porta amostra  
 3. válvula de alto vácuo.

### 3.9 Vista esquemática de uma evaporadora

Um terceiro processo, é o uso do método de "sputtering" que pode ser dividido em dois métodos "sputtering" DC e "sputtering" RF.

No processo de "sputtering" DC uma tensão contínua é aplicada entre o substrato onde estão as amostras e o alvo do material a ser depositado. O plasma utilizado para isso é de argônio ou nitrogênio. Esse método é empregado comumente para recobrimento de amostras com ouro para microscopia eletrônica de

varredura, pois reduz perdas do material a ser depositado, permite espessuras muito finas (dezenas de nanômetros) e evita a contaminação do filme por outros materiais que possam comprometer a análise.

No "sputtering" por RF é aplicado um potencial de rádio frequência (13,56 MHz) entre o alvo do material a ser depositado e as paredes do reator. Um plasma de argônio é gerado no interior do reator e os íons de argônio são acelerados contra o alvo retirando átomos que são depositados em todas as superfícies do interior do reator, inclusive sobre as lâminas. Esse processo tem por vantagem a obtenção de filmes com espessuras entre dezenas de nanômetros e alguns micrometros. Existe um sistema de refrigeração no planetário, por isso não há aquecimento das lâminas. Também devido à baixa pressão de trabalho desse sistema e ao uso de gases ultrapuros a contaminação do filme depositado é bastante baixa.

Vale lembrar que existem casos de alguns metais refratários e de alguns óxidos em que o ponto de sublimação é mais baixo que a temperatura de evaporação e a sua deposição se dá por sublimação.

No caso de deposição de carbono, não se usa um filamento mas sim dois eletrodos de grafite. Por meio de um arco voltaico entre eles promove-se a evaporação dos mesmos.

Neste trabalho houve a opção pelas técnicas de "sputtering" RF e por evaporação térmica. Como os materiais depositados pelas duas técnicas apresentaram o mesmo resultado para aplicação como intercamada na litografia de três camadas, optou-se pela continuação do trabalho com o uso da evaporação térmica que é a mais simples, e de execução mais rápida.

### 3.2.2 Caracterização do processo de evaporação térmica para obtenção de filmes de alumínio.

A evaporadora utilizada é de fabricação EDWARDS, modelo Auto 306. A configuração utilizada é diferente da proposta pelo fabricante, onde o substrato é fixado no alto da campânula e o filamento é colocado embaixo. Essa configuração não é viável para nós pois desejamos um filme uniforme e contínuo em toda a superfície da lâmina o que não é possível devido ao mascaramento gerado pelo suporte utilizado.

Foram testados três tipos de filamento sugeridos pelo fabricante, que são em forma de cesto, helicoidal e em forma de alça. Uma configuração com dois filamentos helicoidais que poderia ser usada para espessuras maiores, mas que resultou em um filme desuniforme sobre a lâmina. Cada um dos filamentos testados apresentou características bastante particulares que são comentadas a seguir:

O filamento em forma de cesto comporta-se como uma fonte mais pontual, mas devido as suas dimensões só se torna utilizável para a obtenção de filmes com mais de 500 nm. Este tipo de filamento pode ser usado no caso do material a ser evaporado estar em forma de filetes ou em forma de grãos.

O filamento em forma de alça é próprio para espessuras em torno de 10 nm e com o material a ser evaporado em forma de filetes.

O filamento que melhor se prestou a nossas aplicações é o com forma helicoidal com dimensões de 12,5 mm de diâmetro, 4

espiras compostas de 3 fios de 0,4 mm de diametro. Com essas dimensões não ocorreu o acúmulo de alumínio nas espiras do mesmo.

A forma do alumínio usado é em filetes, e devido ao processo de extração do mesmo, ele apresenta uma pureza da ordem de 99.99 % , suficiente à nossa aplicação.

O alumínio é evaporado a uma temperatura de 1600 °C.

Foram feitas evaporações com massas diferentes, para a obtenção de espessuras diferentes. Variou-se a altura do filamento para observação da qualidade do filme.

A pressão de processo foi de  $2 \times 10^{-7}$  Torr, e a corrente do primário do transformador foi mantida em 1 A, o que corresponde a uma corrente de filamento de 15 A.

Para mapear a área de deposição foram feitas evaporações sobre uma lâmina de 100 mm  $\langle 100 \rangle$ . Observou-se uma boa homogeneidade em toda a sua superfície. A medida de uniformidade nessa lâmina, foi feita como definida anteriormente:

$$U = 0.96$$

A medida da espessura do filme foi feita em um perfilômetro. Para se conseguir os degraus necessários à medida, o filme de alumínio foi corroído em um plasma de  $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$  [20], utilizando um traçado que define linhas, feito com Apiezon ®. Foi confirmada a possibilidade do uso de "testemunhas" com máscaras mecânicas durante a evaporação, pois a diferença de espessura entre a amostra e as testemunhas não é considerável, o que facilita o uso das mesmas para a monitoração da espessura obtida.

### 3.2.3 Resultados experimentais e análise

A evaporação pode ser vista como uma deposição no interior de uma esfera, com o filamento em seu centro e a amostra sobre uma casca esférica com raio  $R$  que corresponde à altura do filamento. Portanto ela segue a equação:

$$M = 4\pi R^2 e \rho \quad \text{onde}$$

$M$ : massa do material a ser evaporado  
 $\rho$ : densidade do material ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ )  
 $R$ : raio da esfera (altura do filamento)  
 $e$ : espessura desejada

Os resultados obtidos são apresentados em seguida com sua devida análise.

Os resultados da relação massa ( $M$ ) versus espessura são apresentados no gráfico a seguir (Figura 3.10).

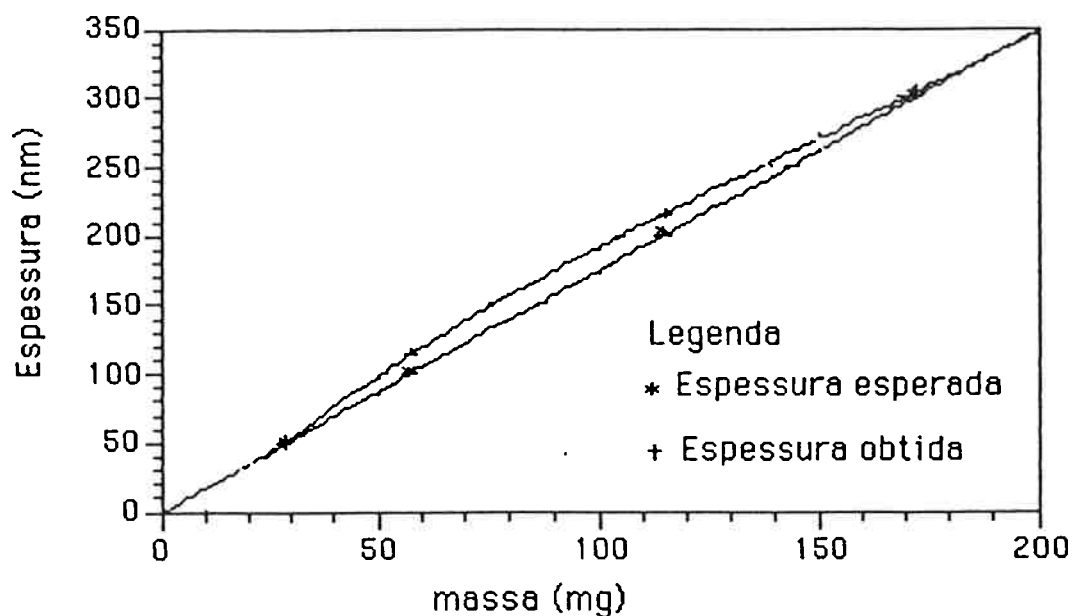


Figura 3.10 Relação massa versus espessura para a evaporadora

A relação altura (R) versus espessura foi conseguida fixando-se uma massa de 57,34 mg, que fornece uma espessura de 100 nm a uma altura de 13 cm.

Os resultados dessa medida são representados no próximo gráfico (Figura 3.11).

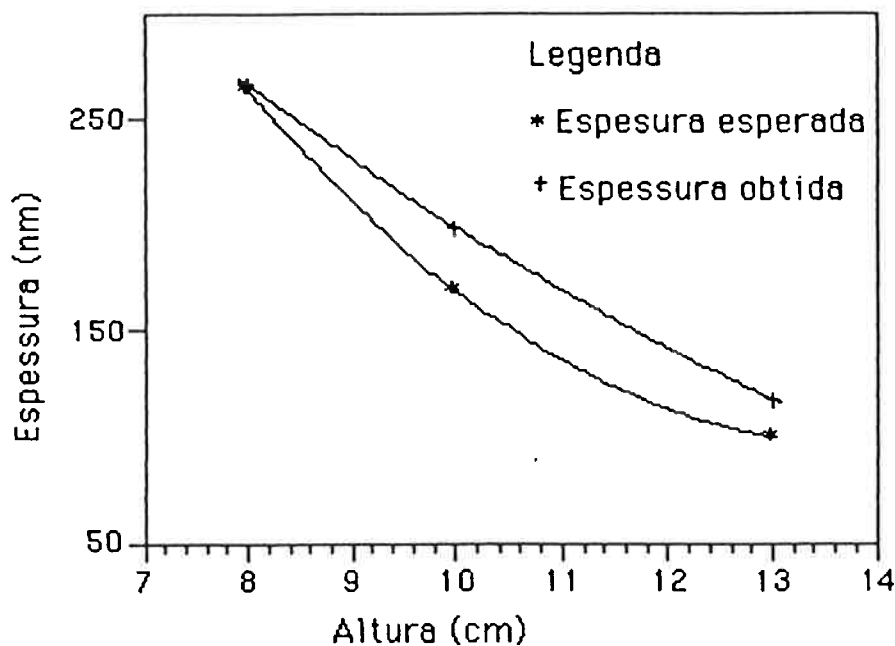


Figura 3.11 Relação altura versus espessura para a evaporadora

Nos dois gráficos a diferença entre a espessura esperada e a espessura obtida foi menor que 5 % o que foi considerado aceitável, pois esse erro envolve tanto incertezas na medida da massa, como na altura do filamento.

Para essas medidas de espessura, foi feito um degrau no centro da lâmina. As medidas foram efetuadas por perfilometria.

Os filmes de alumínio obtidos por esse método funcionam muito bem como intercamada na litografia de três camadas, sendo essa a principal aplicação estudada.

### 3.3 Litografia óptica

Para a formação dos padrões sobre o alumínio foi utilizado um processo de litografia óptica convencional [3].



O fotorresiste utilizado foi o resiste positivo AZ 1350J que já foi descrito no item 3.1

As etapas que compõem a litografia óptica utilizada foram as seguintes:

1. Limpeza da camada de alumínio : essa limpeza é necessária para a eliminação de produtos orgânicos sobre o filme, os quais podem dificultar a aderência do fotorresiste .

2. Secagem da lâmina : essa etapa é importante para a retirada de toda a água da superfície do alumínio .

Neste trabalho, essa etapa foi feita despejando-se álcool sobre a lâmina e girando-a no "spinner" por 10 s a 6000 RPM.

3. Cobertura com promotor de aderência : logo em seguida à etapa de secagem, é depositada uma camada de um promotor de aderência (HMDS) sobre o filme de alumínio.

Esse depósito é feito despejando-se uma quantidade de HMDS que cubra 70 % da área superficial da lâmina e depois a mesma é girada a uma velocidade de 6000 RPM por 15 s para que essa camada fique homogênea em toda a superfície do filme.

4. Cobertura com fotorresiste : nesta etapa é depositada uma quantidade de fotorresiste sobre a lâmina (1,5 cc para lâminas de 2"), que cubra 70 % da superfície da mesma . Após isso a lâmina é girada a 6000 RPM por 40 s. A espessura da camada conseguida desse modo é de 1,4  $\mu\text{m}$ .

5. Cozimento : após a lâmina ser recoberta com o fotorresiste ela é submetida a um cozimento por 30 min. a 90 °C em uma chapa quente. Esse cozimento tem por função promover a cura do fotoresiste, reduzindo a quantidade de solvente e ativando o composto fotosensível .

Nesta etapa não percebeu-se variação na espessura do fotorresiste.

6. Exposição : a etapa de exposição tem a função de transferir os padrões da máscara para a camada de fotorresiste. Como o fotorresiste usado é o AZ 1350J, que é positivo (a região que não foi exposta permanece na lâmina), a máscara utilizada é de campo claro. Os padrões utilizados neste trabalho são apresentados em seguida (Figura 3.12).

O tempo de exposição em nossa alinhadora para o fotorresiste sobre o filme de alumínio é de 25 s. Esse tempo foi determinado para ser o suficiente para que ocorra a exposição total do resiste, sem que ocorra a sobreexposição, descolando o resiste durante a revelação.

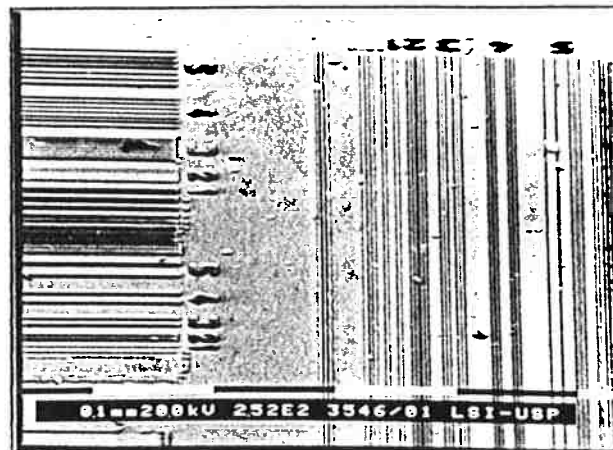


Figura 3.12 Padrões litográficos utilizados

7. Revelação : após a exposição pode ser feita a revelação do fotorresiste ou então um segundo cozimento para evitar os problemas gerados por ondas estacionárias. Como em nosso sistema de exposição esse problema é bastante reduzido (devido ao uso de luz não monocromática), a etapa seguinte é a revelação, onde as regiões expostas do fotorresiste são dissolvidas pelo revelador. Para o fotorresiste AZ 1350J foi usado um revelador específico , o AZ Developer. O método utilizado é a revelação por imersão, onde a lâmina depois de exposta é mergulhada em um becker com o revelador a uma temperatura controlada de 20 °C por 20 s.

Após a revelação, a lâmina é imersa em um beker com água destilada para inibir a sobrerrevelação, impedindo assim a perda na largura das linhas dos padrões.

8. Cozimento : é necessária uma última etapa de cozimento para que o fotorresiste seja endurecido e reduza o solvente , isso é bastante importante para que o fotorresiste seja resistente as

etapas de corrosão por plasma. Esta cozimento foi realizado em uma chapa quente por 30 min. a 90°C.

### 3.4 Corrosão da intercamada de alumínio

O material usado para a intercamada é o alumínio , pois como foi justificado no item 3.2 é um material bastante simples de ser processado e os seus processos de corrosão já estão estabelecidos.

Aqui serão tratados os métodos usados para sua corrosão, os parâmetros de processos usados para a corrosão por plasma dessa camada, os resultados obtidos nessa corrosão e as conclusões necessárias para a continuação desse trabalho.

#### 3.4.1 Corrosão de alumínio por plasma

Os processos de corrosão por plasma aplicados ao alumínio utilizam gases clorados. Pela observação dos resultados descritos na literatura para esse tipo de corrosão, houve a opção pelo uso do  $\text{CCl}_4$  para a corrosão do alumínio, com uma composição de 50 % de  $\text{CCl}_4$  e 50 % de  $\text{N}_2$  para assim evitar a formação de um filme de carbono sobre a camada de resiste inferior, o que poderia prejudicar os processos seguintes de corrosão [3.10].

Foi escolhida a espessura de 50 nm para esse filme de alumínio, porque assim se reduz o tempo de corrosão desta,

ocorrendo menos erosão do fotorresiste da camada litografada, o que significa menos perda na largura das linhas.

A espessura de 50 nm se mostrou bastante apta para servir como máscara para a corrosão do resiste inferior, devido a alta seletividade entre o resiste e o alumínio durante as corrosões do resiste.

Como a espessura do alumínio é bastante pequena em relação às espessuras do resiste utilizado, não é necessário um estudo exaustivo da seletividade, anisotropia de perfil ou uniformidade de corrosão. Por isso a maior preocupação nesta etapa foi a de obter uma taxa de corrosão possível de ser controlada pelas técnicas de observação de ponto final utilizadas.

O ponto final é observado por espectrometria de emissão [Apêndice III] [30], observando-se as raias características dos elementos reativos (Figura 3.13).

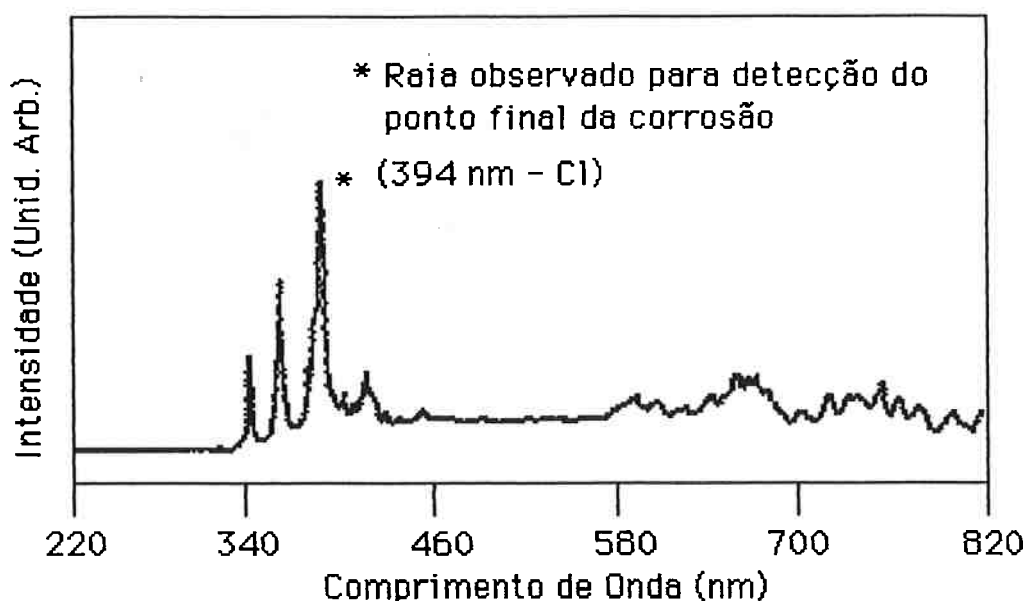


Figura 3.13 Espectro para o plasma de  $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$

Observando-se a evolução no tempo da raia de 394 nm correspondente ao Cl [31] (Figura 3.14), consegue-se identificar o ponto final da corrosão do alumínio .

A corrosão foi efetuada em um reator específico para isso. O plasma é criado por um gerador de R.F. de 13,56 MHz . Os valores obtidos para os parâmetros de plasma para a corrosão do alumínio foram:

1. pressão: 200 mTorr;
2. potência: 150 W;
3. vazão total: 15 sccm;
4. composição : 50 % de  $\text{CCl}_4$  + 50 % de  $\text{N}_2$  .

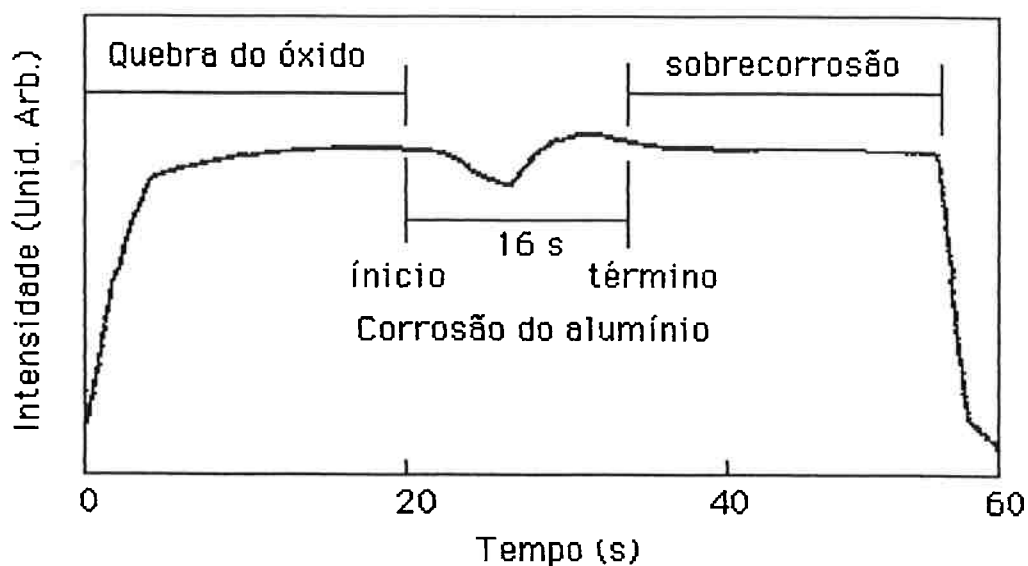


Figura 3.14 Evolução no tempo da raia correspondente ao Cl (394 nm)

Após a corrosão do alumínio, a amostra é submetida, ainda na mesma câmara, a um plasma de nitrogênio. Esse plasma tem como

objetivo a retirada de uma pequena camada da superfície do resiste, na qual foi adsorvido alumínio e cloro. O alumínio adsorvido forma óxido de alumínio ao ser exposto à atmosfera, e isso atrapalha a corrosão do resiste espesso. O cloro adsorvido forma ácido clorídrico, quando a lâmina é exposta à atmosfera. Isso deforma os padrões formados no alumínio nas etapas anteriores de processo [32].

Com os parâmetros descritos, a taxa de corrosão foi de 190 nm/min, que corresponde a um tempo de corrosão de aproximadamente 16 s para uma espessura de 50 nm. Esse valor mostrou-se bastante reprodutivo nas diversas corrosões dos experimentos posteriores, como pode ser observado no gráfico seguinte (Figura 3.15).

As variações observadas nos tempos de corrosão são dadas pela soma dos erros nas espessuras dos filmes de alumínio obtido, mais o atraso na aquisição de dados do espectrofotômetro utilizado. Todas as medidas foram consideradas aceitáveis, pois foi apresentada uma variação em torno de 20 % da medida de 16 s.

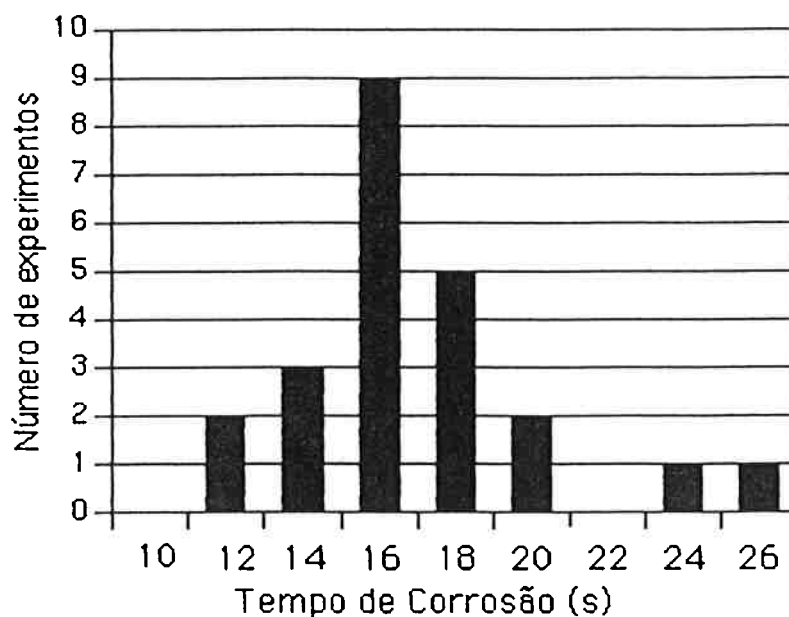


Figura 3.15 Reprodutibilidade da corrosão do Alumínio

A corrosão do óxido nativo de alumínio deu-se em torno de 20 s com essas condições de plasma.

#### 3.4.2 Corrosão da intercamada metálica por via úmida.

Neste trabalho também foram feitos experimentos usando a corrosão por via úmida para a transferência dos padrões no fotorresiste para a intercamada de alumínio.

Como essa camada é extremamente fina, o fato do processo de corrosão ser por via úmida não afetou os padrões utilizados, pois os 50 nm de perda na largura de linha em um processo totalmente isotrópico não apresentou diferenças significativas no resultado final da litografia de três camadas.



A solução química utilizada para essa corrosão é a seguinte:

175 ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ),

70 ml de água DI,

15 ml de ácido nítrico ( $HNO_3$ ).

Essa solução apresenta uma taxa de corrosão de 200 nm/min, mas como esse tempo é devido a soma do tempo para a corrosão do óxido nativo do alumínio e do tempo de corrosão do próprio alumínio, o tempo para a corrosão de 50 nm de alumínio é de apenas 45 s.

As vantagens desse tipo de corrosão são a seletividade alumínio/fotorresiste (> 50:1) e a possibilidade de observação do ponto final visualmente.

Para a continuação desse trabalho optou-se pela corrosão do alumínio por via úmida devido as vantagens apresentadas acima e pela facilidade apresentada por essa corrosão em relação a corrosão por plasma em um reator tipo "single wafer" como o que foi usado para a corrosão no item 3.4.1. Também durante a corrosão por via úmida não aparece a camada de carbono ou de óxido de alumínio, que prejudicam as etapas posteriores de processo. A interrupção da corrosão é dada pela lavagem da lâmina em água desionizada (D.I.) e posterior secagem com jato de nitrogênio.

## Capítulo 4: Corrosão de resiste por plasma

### Introdução:

A corrosão de resistes por plasma normalmente é utilizada para a retirada de todo o fotorresiste usado na fotolitografia, após a corrosão das camadas inferiores de materiais ou após a implantação iônica. Este processo chama-se "stripping" [33]. Com o desenvolvimento da litografia de múltiplas camadas [6], a corrosão por plasma [34] foi aplicada na obtenção dos padrões nos resistes que compõem esse tipo de estrutura.

Para a corrosão de resistes utilizam-se plasmas de oxigênio [35], mas outros gases também apresentam taxas de corrosão bastante altas. Como exemplo podemos citar os gases fluorados ( $\text{CF}_4$  e  $\text{SF}_6$ ) [17] e gases clorados como o  $\text{CCl}_4$  [37], mas nem todos os gases ou todas as condições de plasmas apresentam os perfis anisotrópicos necessários à litografia de três camadas [38]. Outras composições de gases podem apresentar também baixa seletividade entre o resiste e as camadas inferiores da estrutura, além de perfis não adequados.

Neste trabalho são estudadas as influências dos parâmetros de processo na corrosão de resiste por plasma de oxigênio, e o comportamento dessa corrosão com a adição de  $\text{SF}_6$  ao plasma [17], tendo como respostas a taxa de corrosão, os perfis obtidos, a

uniformidade da corrosão em toda a extensão da lâmina e a seletividade entre resiste e o substrato.

Os experimentos foram primeiro planejados utilizando a técnica de projeto estatístico de experimentos [39].

Neste capítulo são apresentados:

1. Descrição do equipamento utilizado para a corrosão do resiste.
2. A influência dos parâmetros de processo nas taxas de corrosão do resiste AZ1350J em plasma de  $O_2$ .
3. Corrosão do resiste AZ1350J em plasma de  $O_2$ .
4. Corrosão do resiste AZ1350J em plasma de  $O_2 + SF_6$ .
5. Corrosão do resiste Selextilux P100 em plasma de  $O_2$ .
6. Corrosão do resiste Selextilux P100 em plasma de  $O_2 + SF_6$ .
7. Uniformidade de corrosão em plasmas de  $O_2$  e  $O_2 + SF_6$ .

#### 4.1 Descrição do equipamento utilizado para a corrosão do resiste.

Neste item é apresentada uma descrição resumida do reator para corrosão por plasma utilizado para a corrosão da camada espessa de resiste.

É apresentada uma descrição do mesmo e uma vista esquemática do conjunto do reator [40]. Também são apresentados resultados da observação do ponto final da corrosão do resiste,

obtidos com o interferômetro e com o espectrofotômetro acoplados a esse reator [Apêndice III].

#### 4.1.1 Descrição do equipamento.

Esse equipamento é composto de uma câmara de corrosão para uso geral com configuração RIE (Reactive Ion Etching) com um eletrodo de cobre recoberto por um substrato de alumínio onde está conectado o gerador de RF (800 W – 13,56 MHz). Essa câmara é do tipo "single wafer". Sobre esse eletrodo é colocado um substrato de silício para que não ocorra a redeposição do material do eletrodo sobre as lâminas a serem corroídas.

A câmara tem duas janelas transparentes nas laterais para acoplamento de um espectrofotômetro e uma janela superior para o acoplamento de um interferômetro a laser.

Para controle da pressão esse equipamento possui uma válvula borboleta.

Esse equipamento foi desenvolvido para aceitar lâminas de silício de até 100 mm. Neste trabalho só foram utilizadas lâminas de 2", para as quais o equipamento se mostrou bastante apropriado.

Uma vista esquemática é apresentada na Figura 4.1.

Nesta vista esquemática também estão presentes o sistema de interferometria por laser usado para detecção de ponto final e o acoplamento de fibra óptica para o uso de um espectrofotômetro, que pode ser utilizado tanto para a detecção de ponto final, como para ser verificada a composição do plasma por actinometria [41].

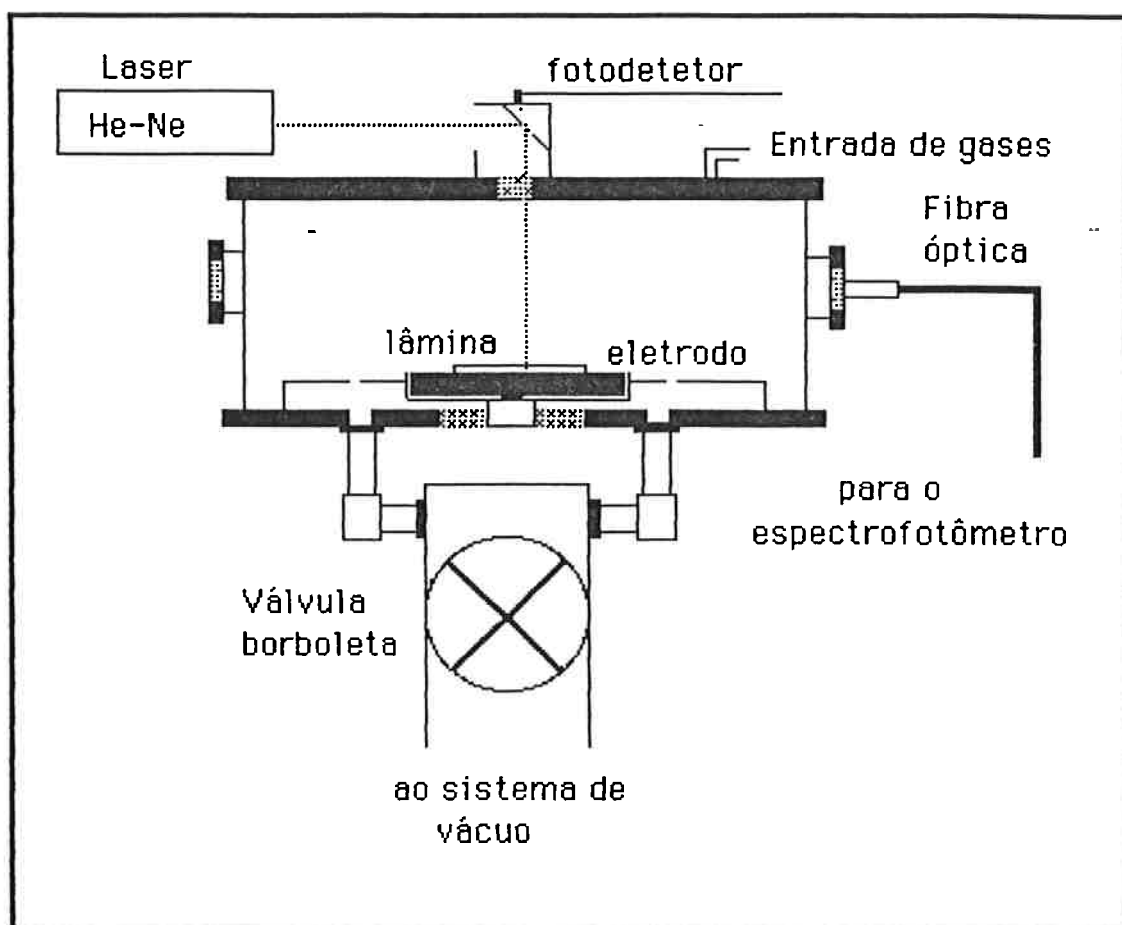


Figura 4.1 Vista esquemática do equipamento de corrosão por plasma.

#### 4.7.2 Detecção do ponto final por interferometria e por espectrometria de emissão [Apêndice III].

Para a observação do ponto final das corrosões apresentadas neste capítulo foram usados tanto a interferometria óptica a laser (Figura 4.2) como a espectrometria de emissão. Os dois processos apresentaram bons resultados. Como por interferometria a medida tirada somente em um ponto da lâmina (normalmente no centro), e as corrosões nesse tipo de equipamento não apresentam

uniformidade em toda a superfície da mesma, tornou-se necessária uma sobre corrosão, para que realmente se corroesse toda a camada de resiste espesso. Para isso tornou-se necessário o uso de um espectrofotômetro para se observar o ponto final da corrosão de toda a camada, e assim saber qual o tempo dessa sobre corrosão [41].

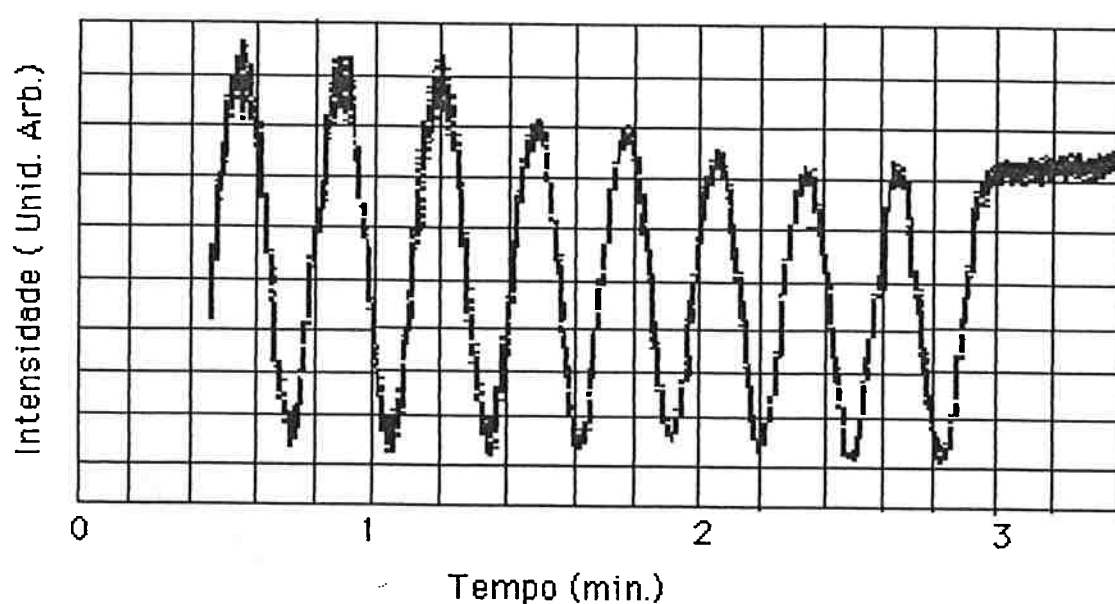


Figura 4.2 Resultado obtido pelo interferômetro

Para o uso do espectrofotômetro foi escolhida a raia mais evidente do espectro da corrosão. A raia observada foi de 777 nm correspondente ao oxigênio atômico [42] (Figura 4.3). Para a detecção do ponto final é observada a evolução da raia no tempo (Figura 4.4). O seu aumento corresponde ao ponto onde o oxigênio não é mais consumido na corrosão do resiste, indicando o término da mesma.

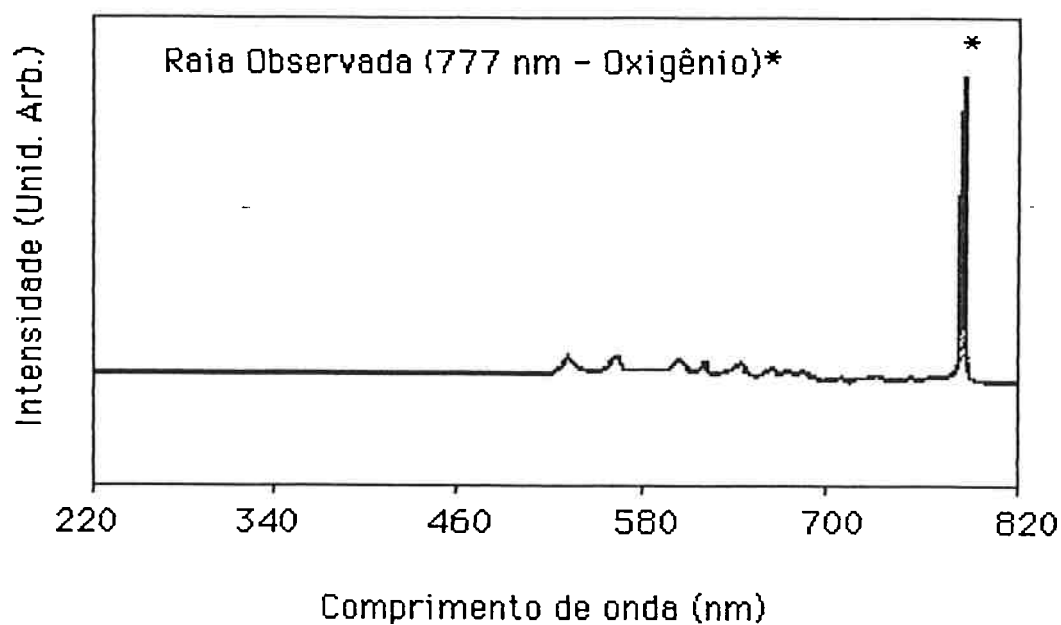


Figura 4.3 Espectro durante a corrosão do resiste em plasma de oxigênio

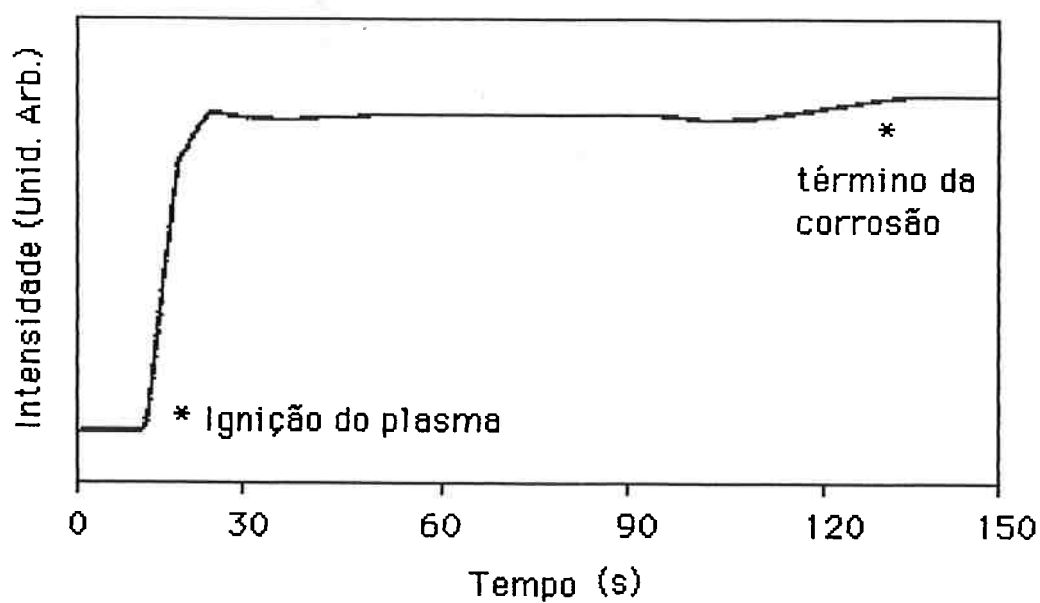


Figura 4.4 Evolução no tempo da raia do oxigênio 777 nm

## 4.2 A Influência dos parâmetros de processo nas taxas de corrosão do resiste AZ1350J em plasma de O<sub>2</sub>.

Com a camada de alumínio já corroída (Capítulo 3) [19], passou-se a corrosão da camada de resiste espesso. Para esse primeiro experimento foi usado o resiste AZ1350J da Hoechst.

A resposta desejada é uma taxa de corrosão compatível com o uso comercial do processo (>300 nm/min) [5] associado com o perfil mais vertical, para que os padrões possam ser transferidos para as camadas inferiores de material com bastante fidelidade [13].

O arranjo estatístico utilizado foi o CFC [43], onde as arestas do cubo correspondem à pressão, potência e vazão (Figura 4.5).

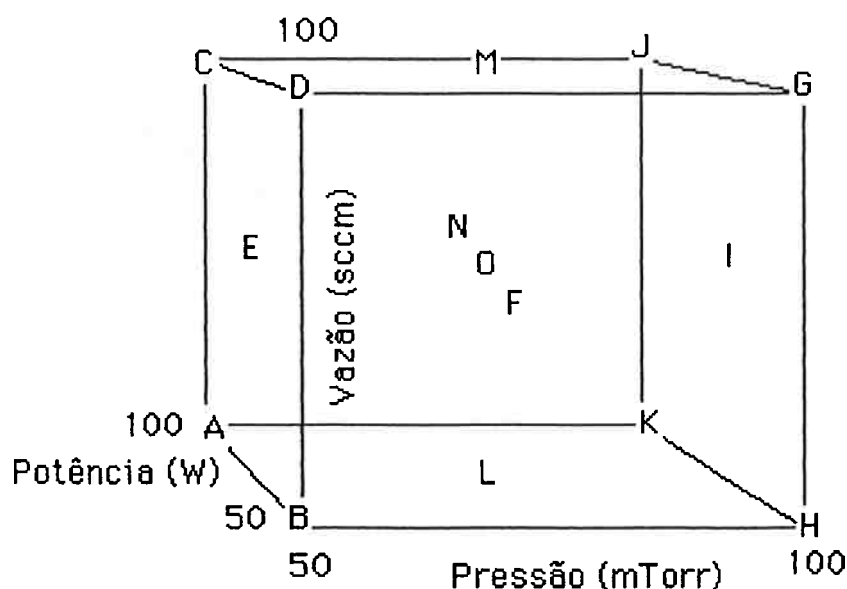


Figura 4.5 Arranjo estatístico CFC utilizado.

As condições desses experimentos foram:



Pressão ⇒ 50 mTorr - 75 mTorr - 100 mTorr

Potência ⇒ 100 W - 125 W - 150 W

Vazão ⇒ 50 sccm - 75 sccm - 100 sccm

Todas as medidas foram feitas por interferometria em um ponto no centro da lâmina [Apêndice III].

A taxa de corrosão foi obtida calculando-se a espessura corroída entre um máximo e um mínimo da senóide de resposta do interferômetro e se dividindo esta espessura pelo tempo correspondente. Os resultados observados nesses experimentos são apresentados na tabela abaixo (Tabela 4.1):

Experimento	Pressão	Potência	Vazão	Taxa de Corrosão
	mTorr	W	sccm	nm/min
A	50	100	50	Não foi possível
B	50	150	50	" " "
C	50	100	100	" " "
D	50	150	100	" " "
E	50	125	75	" " "
F	75	150	75	543
G	100	150	100	629
H	100	150	50	629
I	100	125	75	562
J	100	100	100	478
K	100	100	50	478
L	75	125	50	494
M	75	125	100	Não foi possível
N	75	100	75	393
O	75	125	75	494

Alguns experimentos não foram possíveis de serem realizados, pois não conseguimos ajustar a pressão no interior da câmara (limitação do equipamento).

Com o projeto estatístico observamos que a melhor taxa de corrosão associada ao perfil mais vertical (observado por microscopia eletrônica de varredura [44]), foi conseguido para as seguintes condições:

pressão: 100 mTorr,

potência: 100 W,

vazão: 100 sccm.

Em uma segunda etapa foram efetuadas diversas medidas para várias condições dos parâmetros em torno desse ponto, para podermos observar com maior resolução as influências dos mesmos nas taxas de corrosão. Os resultados obtidos com essas condições são apresentados nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8, onde são mostradas as taxas de corrosão em função da pressão, potência e vazão.

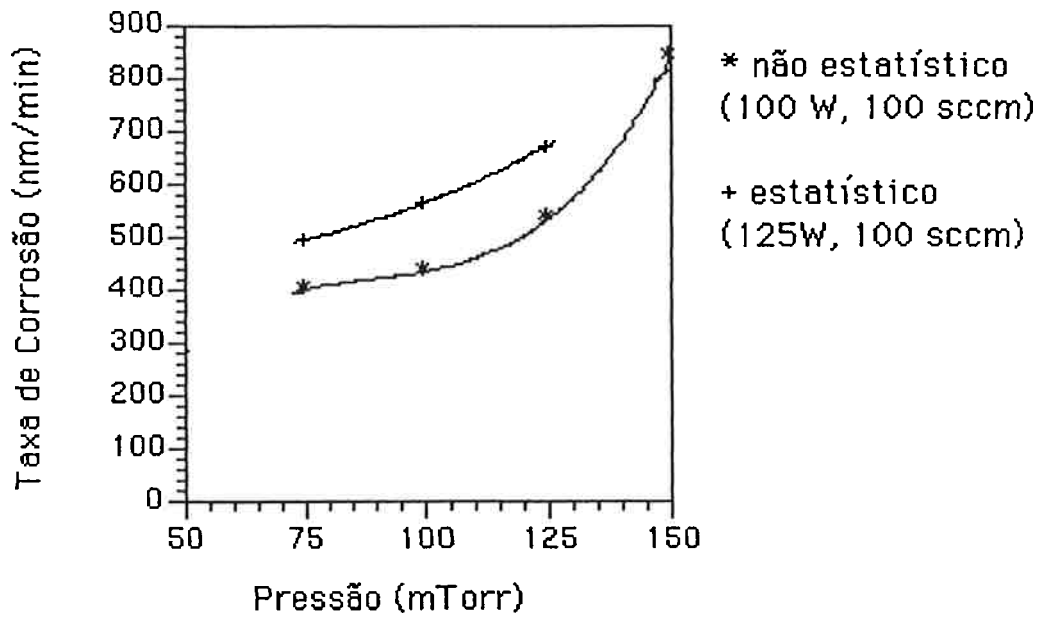


Figura 4.6 Taxa de Corrosão versus Pressão

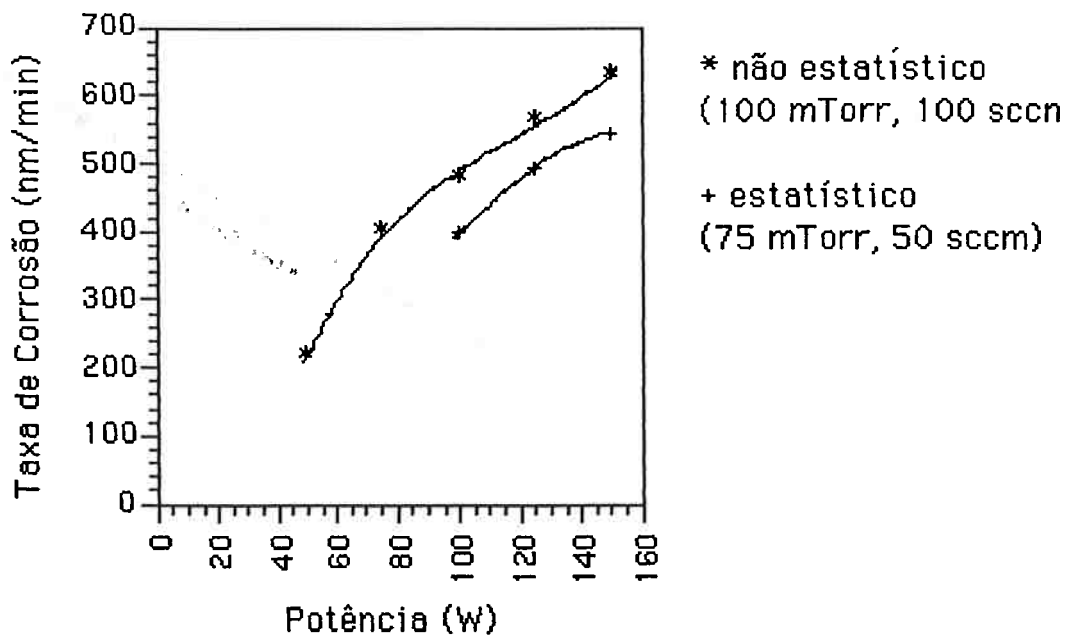


Figura 4.7 Taxa de Corrosão versus Potência

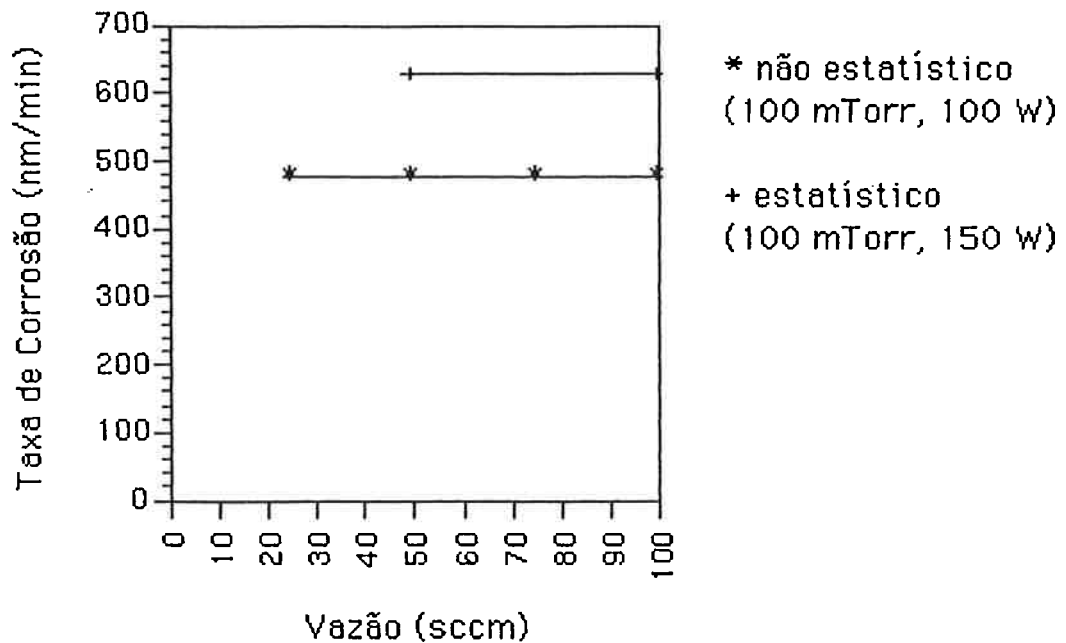


Figura 4.8 Taxa de Corrosão versus Vazão

Os resultados do projeto estatístico estão presentes nos mesmos gráficos, confirmando sua utilização, pois ele representa bem as participações desses parâmetros nas taxas de corrosão.

Pela observação dos gráficos anteriores, podemos tirar algumas conclusões importantes para a continuação do trabalho experimental.

Uma das primeiras conclusões que podemos ter e que confirma as observações da literatura [23] é que a vazão não tem influência sobre a taxa de corrosão, desde que sejam usadas condições de pressão adequadas. Maior pressão corresponde a maior taxa de corrosão. Isto também pode ser justificado pois maior pressão corresponde a um maior número de partículas no interior da câmara, o que gera a maior corrosão.

A potência também influi na taxa de corrosão. Maior potência corresponde a maior taxa de corrosão, pois implica em um

aumento nas taxas de reação na fase gasosa gerando maior concentração de partículas carregadas e partículas reativas, e maior diferença de potencial para acelerar os íons em direção ao substrato.

Por esses experimentos também podemos antecipar que para maiores pressões os perfis são mais isotrópicos.

#### 4.3 Corrosão do resiste AZ1350J em plasma de O<sub>2</sub>.

Com os resultados do item 4.2, onde foram observadas as influências dos parâmetros de processo nas taxas de corrosão do resiste AZ1350J em plasma de O<sub>2</sub>, foi possível idealizar um novo projeto experimental, ainda utilizando um projeto estatístico. Como já é sabido que a vazão não influencia a taxa de corrosão, foi possível fazer o projeto somente tendo como parâmetros a pressão e a potência e mantendo-se uma vazão compatível com as pressões utilizadas.

O projeto experimental utilizado é conhecido como projeto fatorial completo em três níveis (Figura 4.9) [39] com réplica onde todos os fatores são variados em três valores e todos os experimentos são repetidos para reduzir os erros experimentais. Neste trabalho foram feitas duas réplicas completas devido ao tipo de material usado, pois o resiste não apresenta uma uniformidade em toda sua camada, pelos próprios processos de deposição utilizados.

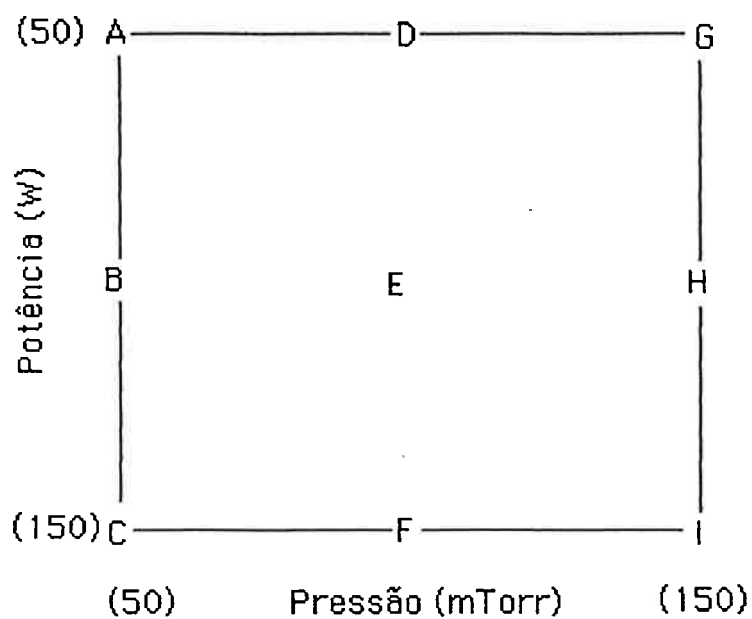


Figura 4.9 Projeto Estatístico Completo

Os parâmetros de processo foram variados como segue (Tabela 4.2):

Experimento	Pressão mTorr	Potência W	Tx de Corrosão nm/min
A.	50	50	171
B.	50	100	393
C.	50	150	539
D.	100	50	208
E.	100	100	478
F.	100	150	963
G.	150	50	228
H.	150	100	598
I.	150	150	992

Para todos os experimentos foi mantida uma vazão de 50 sccm.

As influências dos parâmetros são apresentadas nos gráficos taxa de corrosão versus pressão (Figura 4.10), e taxa de corrosão versus potência (Figura 4.11).

Observando-se esses gráficos percebemos que as conclusões obtidas no item 4.2 são válidas, pois as taxas de corrosão se comportaram como já havia sido previsto .

Todos os processos de corrosão sofreram uma sobre corrosão (over etch) de 30 % de seu tempo total obtido por interferometria para evitar a formação dos pés característicos de resíduos do material corroído (Figura 4.12) e para evitar também a não uniformidade de corrosão em toda a amostra, o que será tratado em outro item. Esse acréscimo de 30 % foi necessário pois o ponto final da corrosão havia sido obtido por interferometria em um ponto central da lâmina. E a corrosão poderia não ser uniforme .

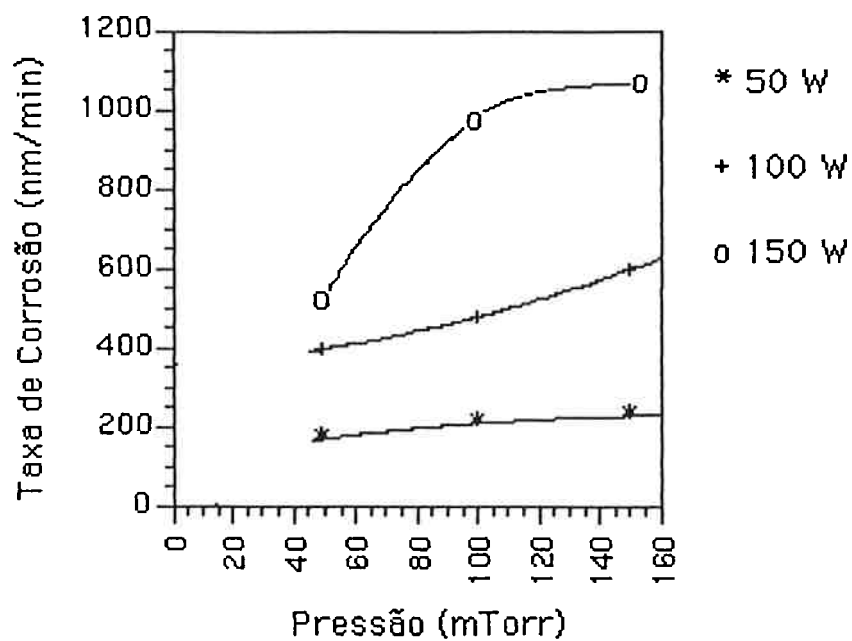


Figura 4.10 Taxa de Corrosão versus Pressão

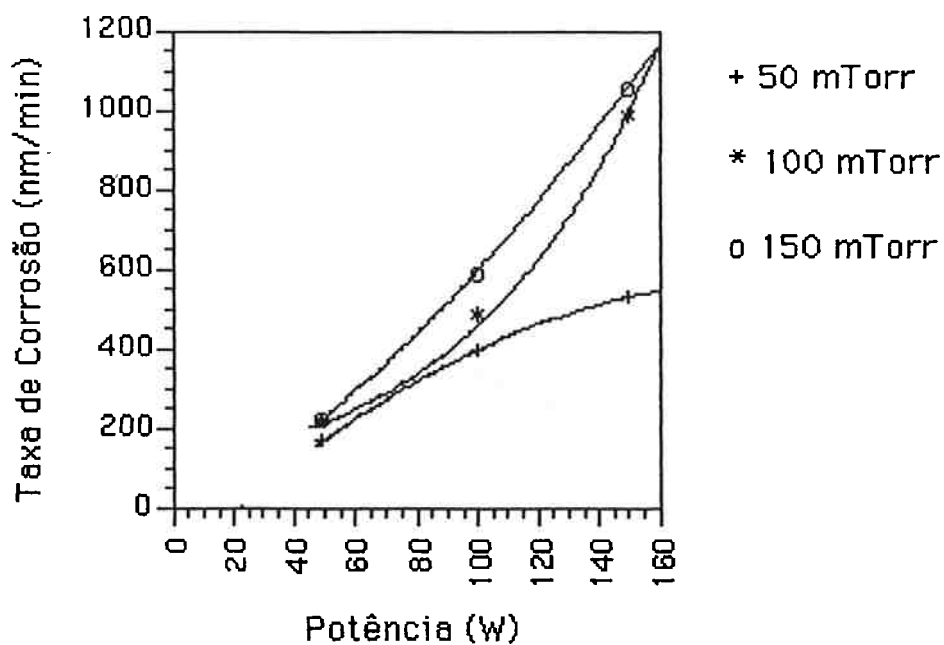


Figura 4.11 Taxa de Corrosão versus Potência



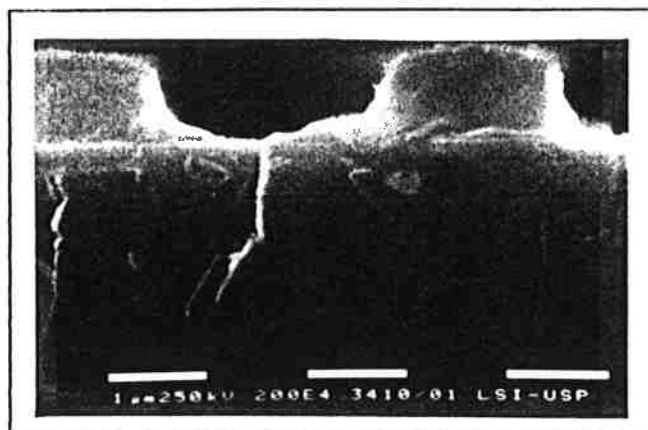


Figura 4.12 Perfís com resíduos de corrosão

Os 30 % de aumento no tempo de corrosão consegue evitar toda essa não uniformidade. O ponto final após a sobre corrosão foi obtido por aumento do Vdc ou por espectrometria de emissão [Apêndice III] [31].

Como o plasma de oxigênio não ataca o substrato, não houve problemas de corrosão do mesmo devido a essa sobre corrosão.

#### 4.4 Corrosão do resiste AZ1350J em plasma de $O_2 + SF_6$ .

Como não era conhecida a influência da composição do plasma na taxa de corrosão não foi possível aplicar qualquer projeto estatístico para o estudo desse parâmetro, pois uma das características principais dos arranjos estatísticos é a sua aplicação somente em regiões contínuas, o que não sabíamos se corresponderia à realidade ou não.

Para estudar a influência da composição na taxa de corrosão [39], e nos perfis obtidos no resiste, foi variada a composição do plasma. Para as condições nas quais ocorreram as melhores taxas de corrosão associadas aos melhores perfis obtidos nos experimentos anteriores.

Para isso foram mantidas a pressão de 100 mTorr e potência de 100 W. Como o SF<sub>6</sub> apresenta um fator de conversão para que seja possível utilizar os controladores de fluxo (mass flow) que possuímos, a vazão mantida foi de 25 sccm, sendo uma porcentagem dessa vazão o fator variado com a adição do flúor. Assim temos de 5 a 100 % de SF<sub>6</sub>.

Com a variação da composição do plasma, e pela observação do ponto final da corrosão [4.18] [Apêndice III], foi obtida a figura 4.13 onde estão relacionadas as taxas de corrosão com a composição do gás.

A taxa de corrosão é obtida dividindo-se a espessura (medida por elipsometria) do filme corroído pelo tempo total para essa corrosão (tempo esse conseguido pela detecção do ponto final).

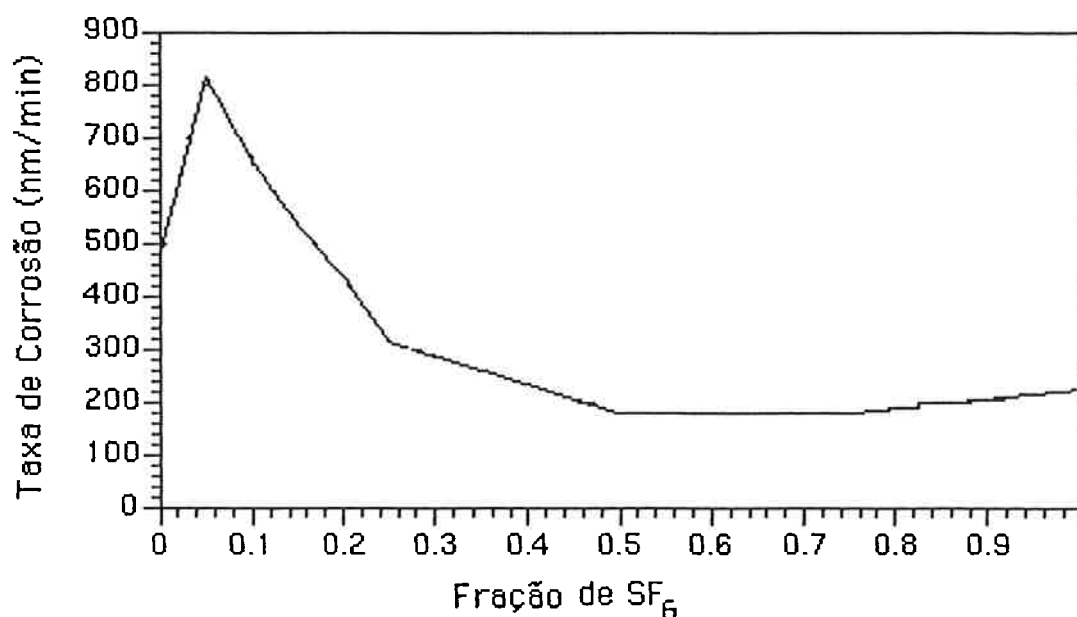


Figura 4.13 Taxa de Corrosão versus fração de SF<sub>6</sub>

Podemos perceber pela observação do gráfico anterior um aumento na taxa de corrosão com a adição de SF<sub>6</sub> ao plasma de O<sub>2</sub>, este aumento se dá até um valor máximo de 20 % da composição, e a maior taxa de corrosão se dá para 5 % de SF<sub>6</sub>. Esse comportamento é devido ao aumento de concentração de oxigênio atômico com a adição de uma quantidade de flúor ao processo, como mostrado no capítulo 2 [17].

Com o aumento da concentração de flúor ocorre uma queda na concentração de oxigênio devido a diluição do mesmo, diminuindo a taxa de corrosão. Porém outros estudos afirmam que a fluorinação da superfície do resiste contribui para o decréscimo da taxa de corrosão. Também tem-se mostrado que a fluorinação é mais evidente quando a corrosão química por espécies neutras é mais pronunciada.

O bombardeamento iônico, assim como o Vdc (tensão dc associada ao plasma) são reduzidos, isto ocorre pois o SF<sub>6</sub> é muito eletronegativo.

Um outro problema observado com o aumento da porcentagem de flúor é a presença de uma polimerização sobre as linhas de alumínio durante esse tipo de corrosão, o que prejudica a litografia. Essa polimerização é resultado das estruturas de fluorcarbono causadas por fluorinação dos átomos de carbono da estrutura do fotoresiste da camada superior (litografia óptica) [36].

Os perfis resultantes bem como o relevo da superfície do substrato obtidos durante a corrosão desse resiste foram idênticos aos apresentados pelo resiste P100. As fotos feitas por microscopia eletrônica de varredura são apresentados no item correspondente à corrosão do resiste P100 (item 4.5 e 4.6).

#### 4.5 Corrosão do resiste Selextilux P100 em plasma de O<sub>2</sub>.

Para o estudo da corrosão por plasma do resiste Selextilux P100 da Merck, em ambiente de O<sub>2</sub>, foi utilizado o mesmo projeto experimental do item 4.4, mantendo-se as mesmas condições dos parâmetros, para que assim os resultados pudessem ser comparados.

Os resultados dessas corrosões são apresentados na tabela 4.3 e nos gráficos seguintes de taxa de corrosão versus pressão (Figura 4.14) e taxa de corrosão versus potência (Figura 4.15).

Todas as medidas de taxa de corrosão foram feitas por interferometria em um ponto no centro da lâmina.

Tabela 4.3

<u>Experimento</u>	<u>Pressão</u>	<u>Potência</u>	<u>Tx. de Corr.</u>
	<u>mTorr</u>	<u>W</u>	<u>nm/min</u>
A.	50	50	167
B.	50	100	387
C.	50	150	517
D.	100	50	246
E.	100	100	520
F.	100	150	763
G.	150	50	232
H.	150	100	581
I.	150	150	1033

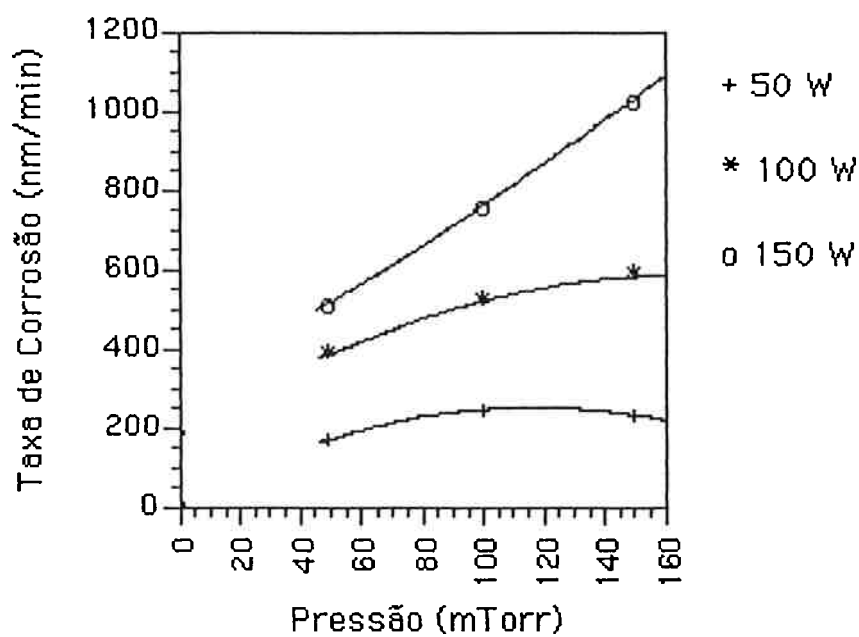


Figura 4.14 Taxa de Corrosão versus Pressão

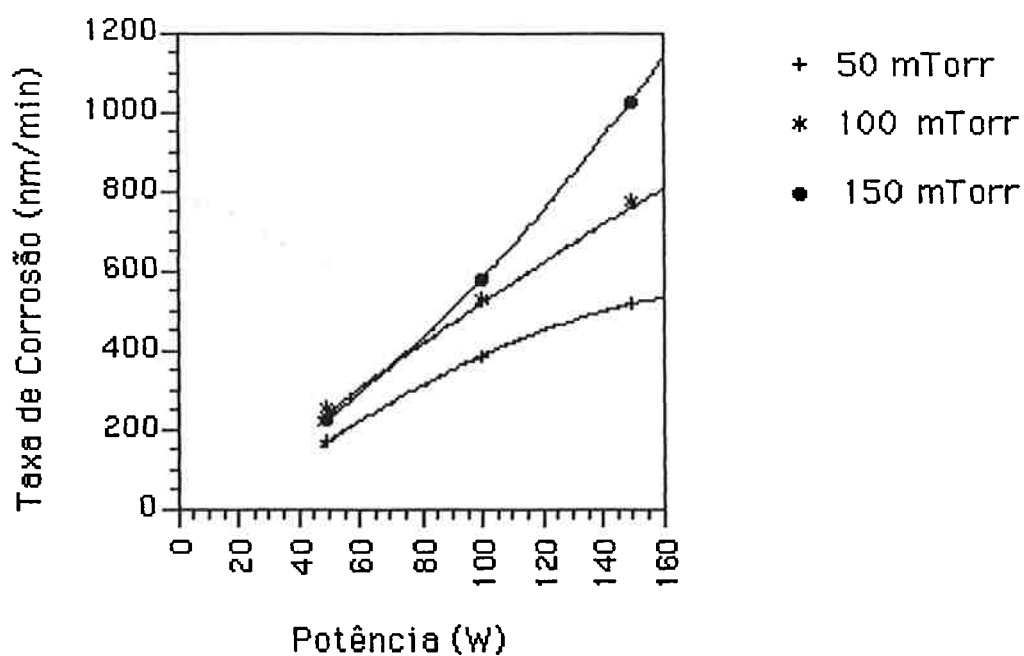


Figura 4.15 Taxa de Corrosão versus Potência

Observando esses gráficos percebemos as mesmas tendências encontradas para o resiste AZ1350J já estudado . A diferença nos valores da taxa de corrosão é devida às diferenças da carga sólida que constitui os dois tipos de resiste.

Os perfis obtidos para os experimentos apresentados acima são mostrados na série de fotos a seguir (Figura 4.16). Podemos perceber que todos os resultados seriam aceitáveis para o uso desse tipo de litografia , pois todos os perfis tiveram inclinação inferior a  $110^\circ$  e superior a  $85^\circ$ , medidos como mostra a figura 4.17. Isso mostrou a adequação desses processos de corrosão aos objetivos do trabalho.

Optou-se pelo processo de corrosão referente ao experimento 2 , que apesar de apresentar uma taxa de corrosão mais baixa (aproximadamente  $400 \text{ nm/min}$ ) apresentou os perfis mais verticais (aproximadamente  $90^\circ$ ), essa taxa de corrosão tem um valor bem aproximado dos valores de corrosão comerciais.

O uso do resiste P100 também se mostrou bastante bom , pois por ser possível conseguir uma espessura nominal maior ( $1,8 \mu\text{m}$ ) com esse tipo de resiste, mesmo as próximas etapas de corrosão mais agressivas, podem ser efetuadas com sucesso, como apresentado no capítulo 5.

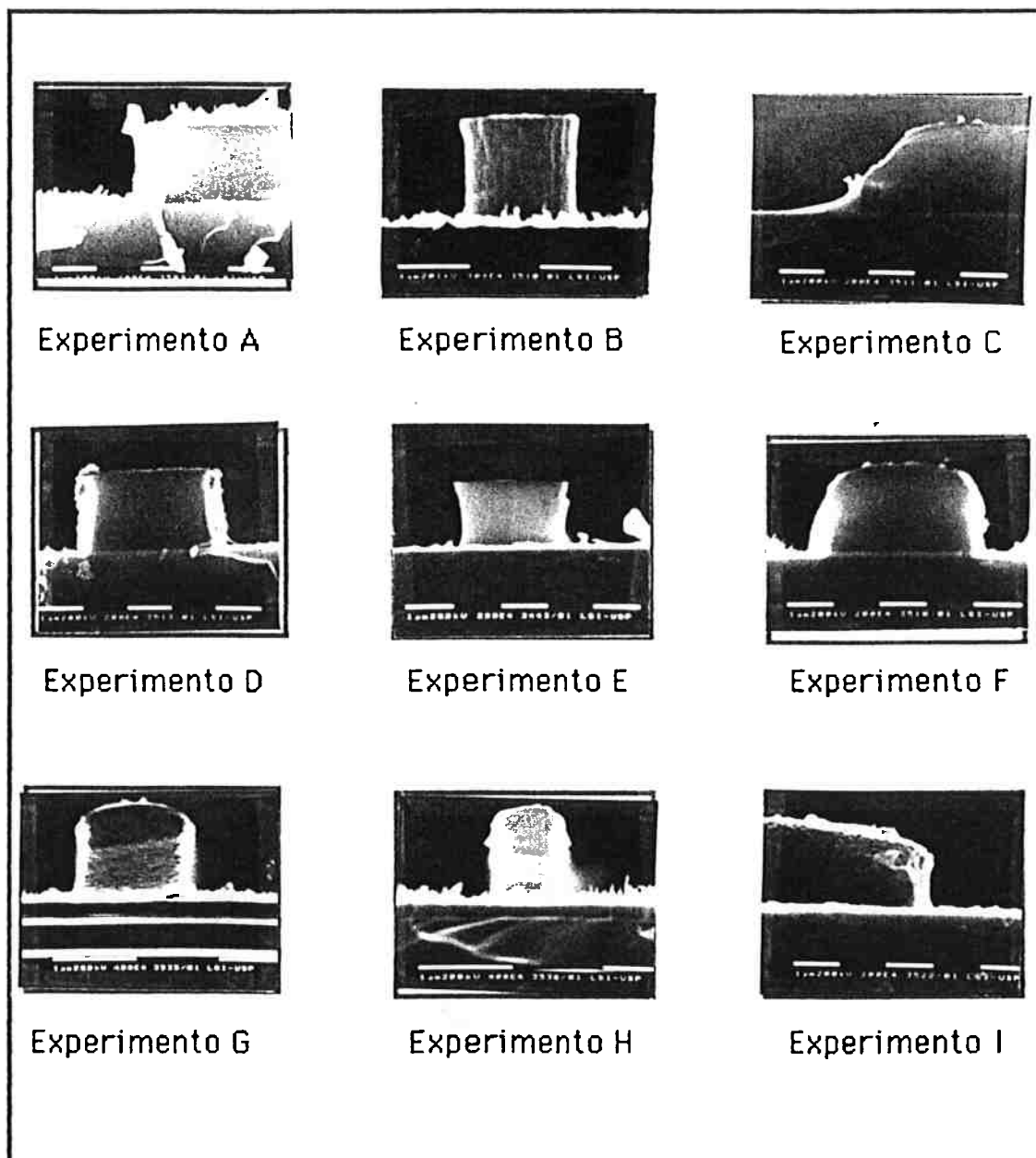


Figura 4.16 Perfís obtidos pela corrosão do resiste P100



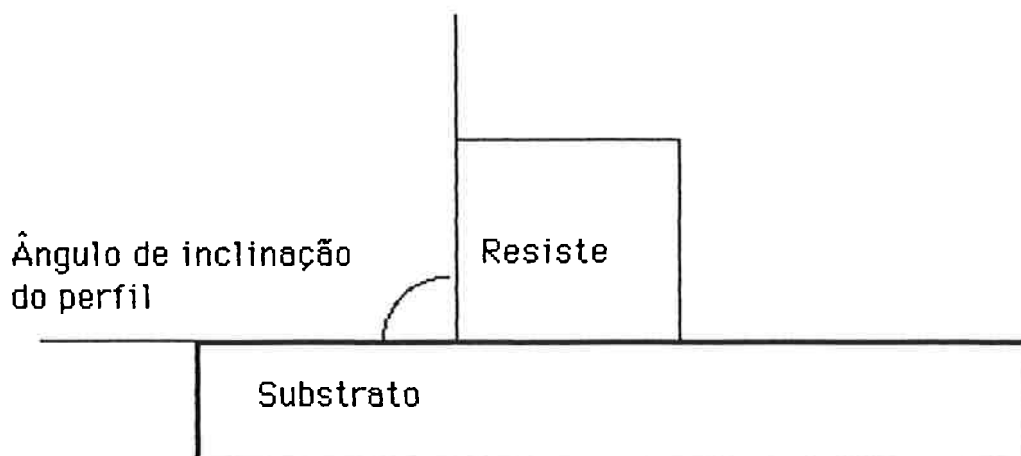


Figura 4.17 Inclinação do Perfil de resiste

#### 4.6 Corrosão do resiste Selextilux P100 em plasma de $O_2 + SF_6$ .

Para verificar a influência da adição de flúor ao plasma de  $O_2$  na corrosão do resiste P100 foram mantidas as mesmas condições usadas com o resiste AZ1350J.

São estas condições:

pressão: 100 mTorr,

potência: 100 W,

vazão total: 25 sccm.

Com a adição do  $SF_6$  temos:

1. 5 % de SF<sub>6</sub>
2. 10 % de SF<sub>6</sub>
3. 20% de SF<sub>6</sub>.
4. 50 % de SF<sub>6</sub>
5. 100 % de SF<sub>6</sub>

Os resultados dessas corrosões são mostrados no gráfico seguinte (Figura 4.18).

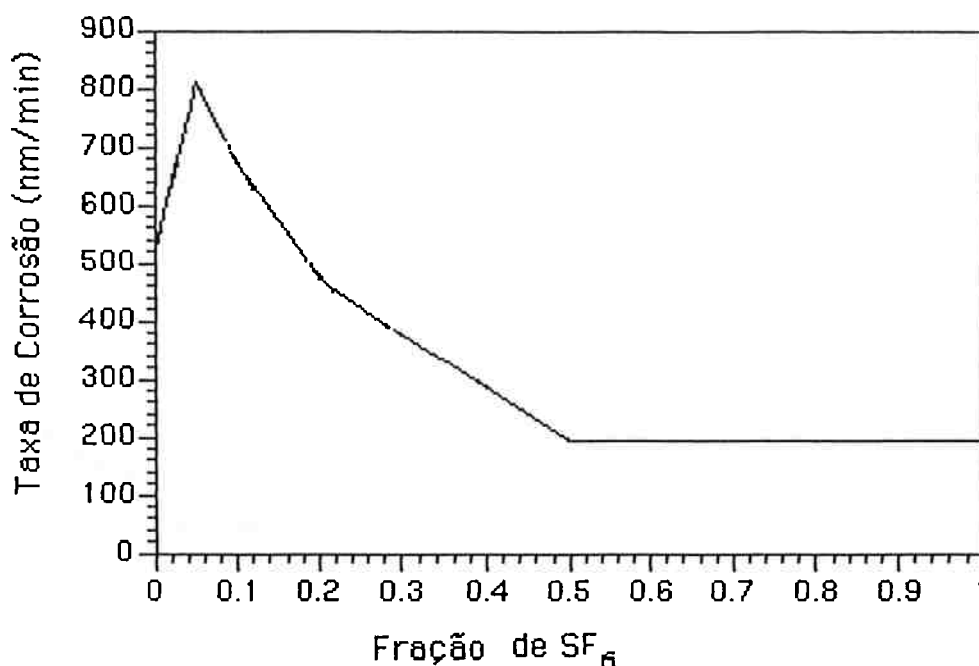


Figura 4.18 Taxa de Corrosão X fração de SF<sub>6</sub>

A série de fotos a seguir (Figura 4.19) mostra os perfis obtidos com essas porcentagens de flúor. Podemos constatar que para composição de 5% de SF<sub>6</sub> existe a possibilidade de seu uso como uma das etapas de corrosão da litografia de três camadas. Com o aumento da porcentagem de SF<sub>6</sub> começa a ocorrer o ataque do resiste por baixo da máscara de alumínio (undercut). Para que isso pudesse ser observado, foi necessário o uso de uma intercamada de alumínio com espessura de 200 nm, pois com espessuras menores o

filme de alumínio se deforma escondendo esse efeito. A opção por essa espessura de filme foi feita pela mesma apresentar uma resistência mecânica tal que não ocorresse deformação das linhas de alumínio durante a corrosão do resiste .

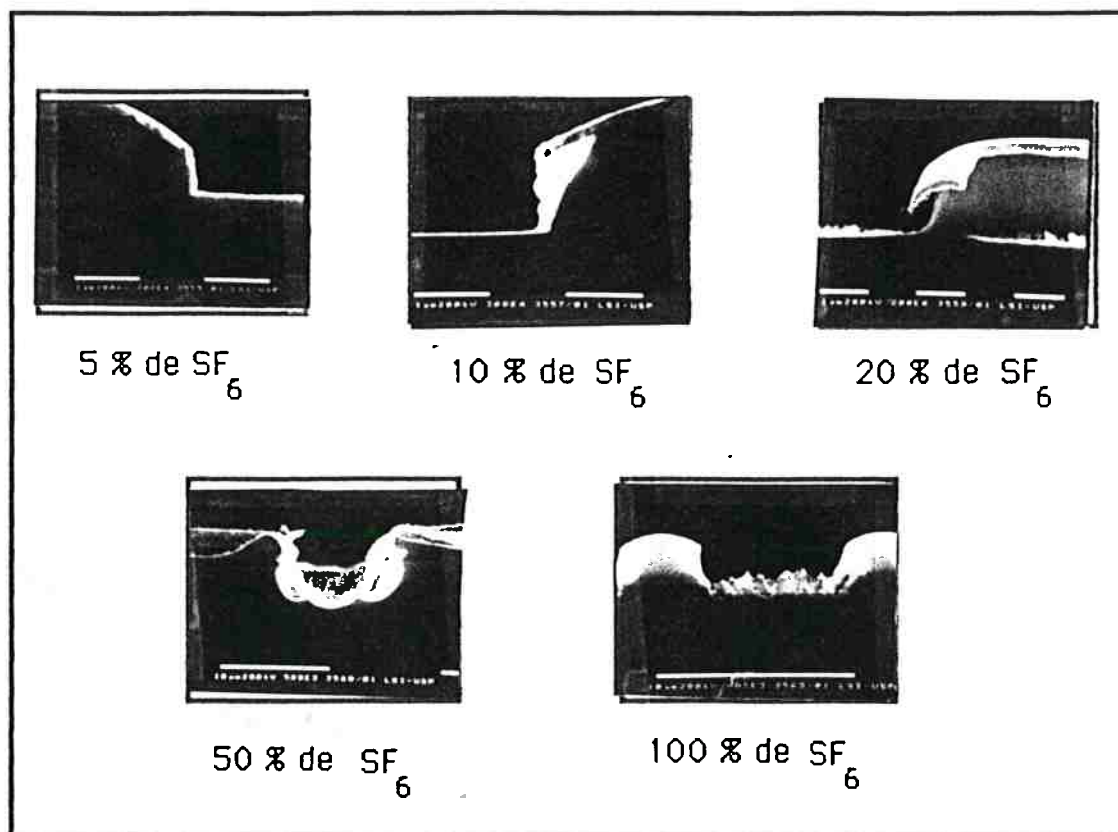


Figura 4.19 Perfís da corrosão do resiste P100 após a corrosão em plasma de  $O_2 + SF_6$

São apresentadas a seguir uma série de fotos (Figura 4.20) onde se observa o ataque do plasma de  $O_2 + SF_6$  ao substrato ou filme inferior . Para esse estudo optou-se pelo substrato de silício monocristalino da própria lâmina. Para esse trabalho foram usadas lâminas tipo p <111>.

Para as condições 1 e 2, onde o ataque ao substrato não foi tão evidente, o silício teve uma taxa de corrosão de 37 nm/min e de 75 nm/min respectivamente, o que representa seletividades de 21:1 e de 9:1 entre o resiste e o substrato. O primeiro valor (21:1) é aceitável para que se possa levar a corrosão do resiste ao término sem prejudicar o substrato.

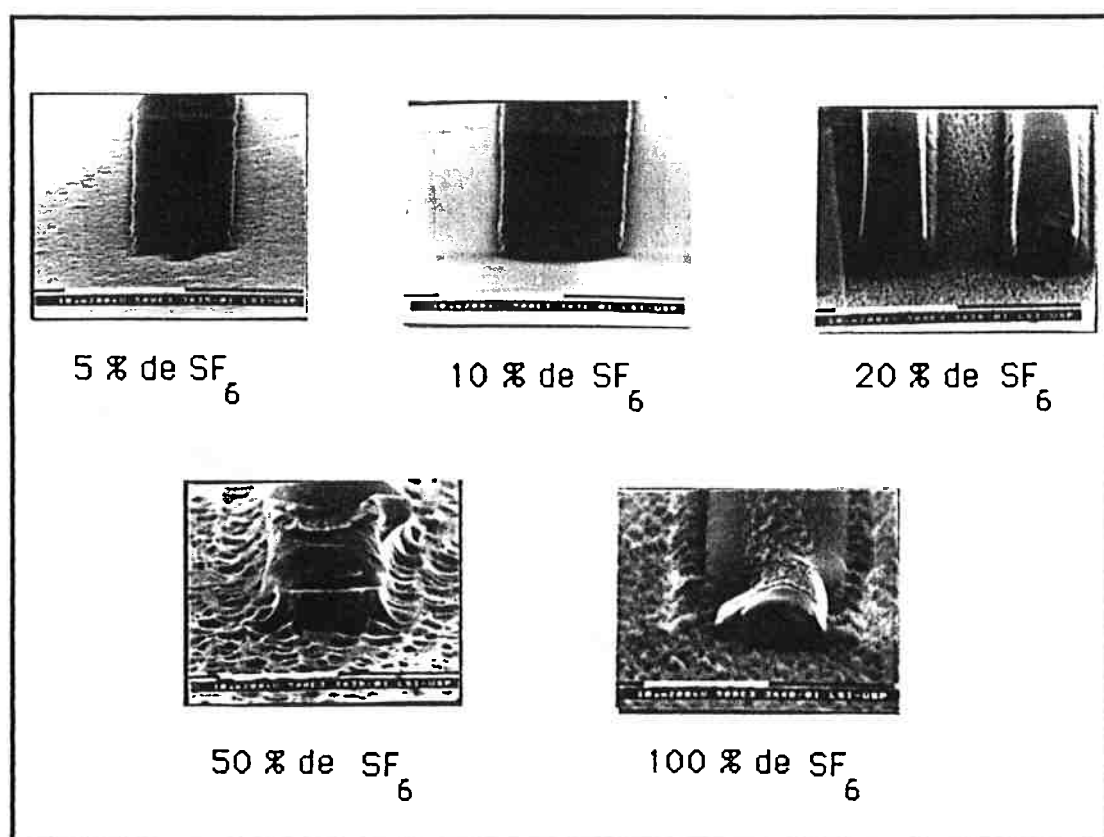


Figura 4.20 Superfície do silício após a corrosão do resiste em plasma de  $O_2 + SF_6$

Apesar disso a opção pela corrosão do resiste utilizando plasmas de oxigênio é a melhor, pois a sua seletividade em relação ao substrato é muito maior que 50:1 podendo ocorrer sobre corrosão sem qualquer prejuízo ao mesmo.

## 4.7 Uniformidade de corrosão em plasmas de O<sub>2</sub>.

### 4.7.1 Introdução:

A corrosão de uma camada de material não é uniforme em toda a extensão da lâmina. Porém, determinadas combinações dos parâmetros de processo reduzem esse efeito. Neste item é feito um estudo sobre esse efeito, para algumas condições usadas anteriormente e que se mostraram bastante características do processo de corrosão utilizado.

### 4.7.2 Procedimento experimental.

Para o desenvolvimento desses experimentos, foi necessário o uso de um padrão diferente do usado até agora (Figura 4.21).

Este padrão se mostrou bastante bom para as medidas de espessura nos pontos definidos nos capítulos anteriores (no centro, na borda e a meio caminho entre a borda e o centro da lâmina).

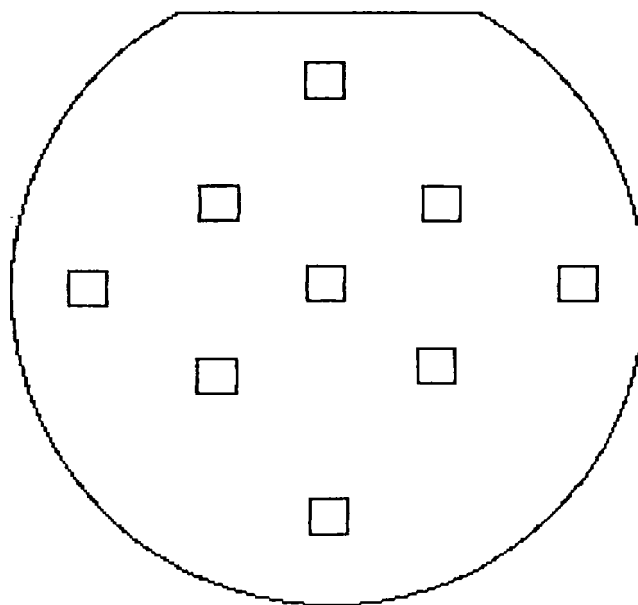


Figura 4.21 Padrão usado para estudo da uniformidade de corrosão.

As etapas de processo para o desenvolvimento desse trabalho são:

- A. Cobertura com resiste espesso.
- B. Cozimento do resiste espesso.
- C. Deposição de uma camada de 50 nm de alumínio.
- D. Etapa de litografia óptica.
- E. Corrosão por plasma de 800 nm do fotorresiste da litografia óptica.
- F. Corrosão por via úmida do alumínio.
- G. Corrosão por plasma do resiste espesso.

A etapa de corrosão por plasma do fotorresiste superior foi efetuada a 100 mTorr, 100 W e 50 sccm por 2 min, para que esse fotorresiste não comprometesse as medidas de perfilometria.

A corrosão por plasma do resiste espesso não foi levada ao término, para que fosse possível medir a uniformidade da mesma.

Exp.	Condições	Borda	Centro	B/C	U
1	50 mTorr/ 50 W	888 nm	887 nm	849 nm	0,956
2	50 mTorr/100 W	930 nm	906 nm	923 nm	0,974
3	100 mTorr/ 50 W	878 nm	872 nm	857 nm	0,976
4	100 mTorr/100 W	987 nm	1010 nm	1005 nm	0,977
5	150 mTorr/100 W	1189 nm	1190 nm	1200 nm	0,991

O aumento da uniformidade foi conseguido com o aumento da pressão.

Todos os valores de uniformidade podem ser aceitos, por estarem próximo de 1. Uma vez que esse problema pode ser resolvido com uma sobre corrosão, foi preferível escolher as condições que fornecessem perfis mais verticais.

#### 4.8 Sequência de etapas da litografia de três camadas.

Neste item é apresentada uma sequência de fotos correspondentes às etapas da litografia de três camadas anteriores à corrosão do resiste espesso.

Nestas fotos são mostrados os perfis correspondentes ao resiste da litografia óptica após a revelação (Figura 4.22) e o perfil obtido após a corrosão por via úmida do alumínio da intercamada (espessura 200 nm).

Na figura 4.23 podemos perceber o "undercut" característico da corrosão por via úmida.

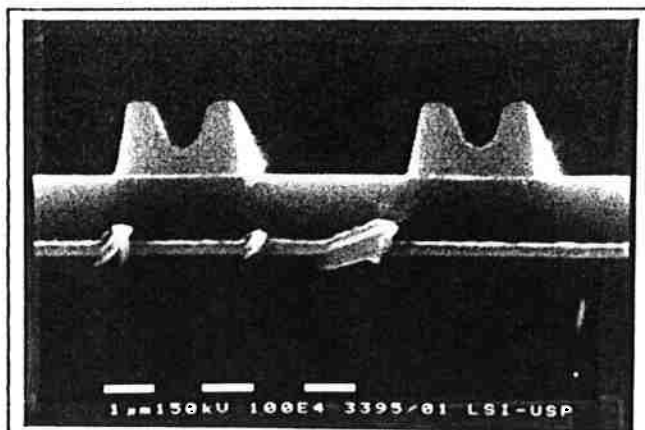


Figura 4.22 Perfil do resiste depois das revelação do mesmo após a litografia óptica

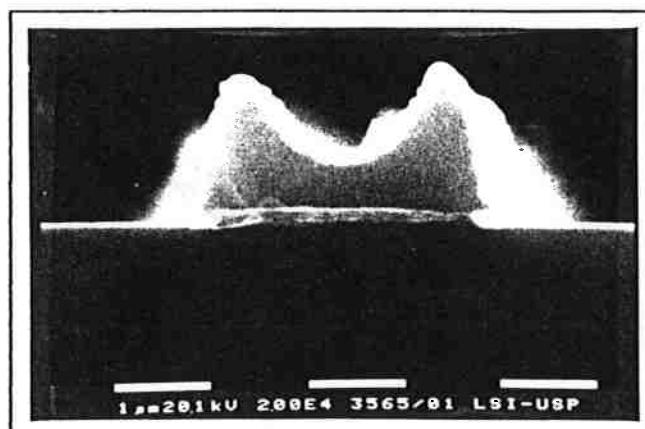


Figura 4.23 Perfil após a corrosão do alumínio por via úmida



## Capítulo 5: Aplicação da litografia de três camadas e uso da intercamada de silício.

É objetivo deste trabalho o desenvolvimento de um método litográfico que possa resolver os problemas da aplicação da litografia convencional em processos de corrosão por plasma. Até agora foi apresentado o estudo efetuado para a obtenção desse processo.

Neste capítulo são apresentadas algumas das aplicações do método litográfico aqui desenvolvido, na corrosão de alguns materiais usados em microeletrônica. Foi feita a opção pelos processos de corrosão que mais são agressivos aos resists [45].

É também tratado aqui o uso de silício como intercamada [46] (camada de isolamento).

Este capítulo é apresentado da seguinte forma:

1. Uso de uma camada de silício como camada de isolamento.
2. Uso da litografia de três camadas para a corrosão de alumínio.
3. Uso da litografia de três camadas para corrosão de silício do substrato.

## 5.1 Uso de uma camada de silício como camada de isolamento.

### 5.1.1 Introdução

Nos capítulos 3 e 4 deste trabalho foi usado o alumínio como camada de isolamento [6], porém outros materiais também podem ser usados desde que a sua corrosão não prejudique o resto do processo. A opção feita por silício [46] apresentada neste item, tem por objetivo o uso da corrosão por plasma para a transferência de padrões do fotorresiste para a intercamada, o que não foi possível com o alumínio pelo ataque dos gases clorados ao fotorresiste deformando os padrões pré existentes [47].

Para a corrosão do silício por plasma optou-se pelo uso de uma mistura de  $SF_6$  e  $O_2$  [48], que se mostrou bastante aplicável ao nosso caso, pois apresenta uma corrosão uniforme do silício sem a formação de uma camada rugosa no silício como foi visto no capítulo 4, item 4.7.

### 5.1.2 Procedimento Experimental

A sequência de obtenção das amostras usadas neste item foi :

1. Limpeza do substrato.
2. cobrimento com resiste espesso AZ1350J por spinner.
3. Cozimento a 190 °C por 30 min em chapa quente.
4. Deposição de uma camada de 50 nm de silício por sputtering.
5. Cobertura com promotor de aderência por spinner.
6. Cobertura com fotorresiste AZ1350J por spinner.
7. Cozimento do fotorresiste a 90 °C por 30 min em chapa quente.
8. Exposição do fotorresiste.
9. Revelação do fotorresiste em AZ Developer por 20 seg a 20 °C.
10. Cozimento do fotorresiste a 90 °C por 30 min em chapa quente.
11. Corrosão do silício por plasma.
12. Corrosão do resiste espesso por plasma.

Na etapa 11, onde é corroído o silício, o reator utilizado foi o mesmo descrito no capítulo 4 item 4.7 [40]. Os parâmetros usados foram:

pressão: 100 mTorr,  
potência 100 W,  
vazão total: 25 sccm,  
composição: 10% de SF<sub>6</sub> e 90% de O<sub>2</sub>.

Com esses parâmetros a taxa de corrosão estimada é de 75 nm/min. Como a camada a ser corroída tem uma espessura de 50 nm, a corrosão se procedeu em 40 s, sendo esse tempo confirmado por interferometria.

A medida de interferometria foi tirada em um ponto no centro da lâmina. Devido à pequena espessura do filme, a corrosão foi uniforme, não sendo necessária uma etapa de sobre corrosão .

Para a corrosão do resiste espesso foram utilizadas as condições para a obtenção de perfis mais verticais, apresentados no capítulo 4 item 4.5:

pressão: 50 mTorr,

potência: 100 W,

vazão: 50 sccm.

Com essas condições a taxa de corrosão foi de aproximadamente 400 nm/min.

Na figura 5.1 é mostrado o perfil do fotorresiste da litografia óptica após a corrosão da intercamada de silício, mostrando a corrosão do fotorresiste.



**Figura 5.1 Perfil do resiste após a corrosão da intercamada de silício**

Na foto seguinte (figura 5.2) é apresentado o perfil obtido para o resiste após a corrosão por plasma do mesmo. Podemos

perceber pela observação da foto a formação de um perfil "aleatório" [49] (capítulo 2 item 2.2.1).

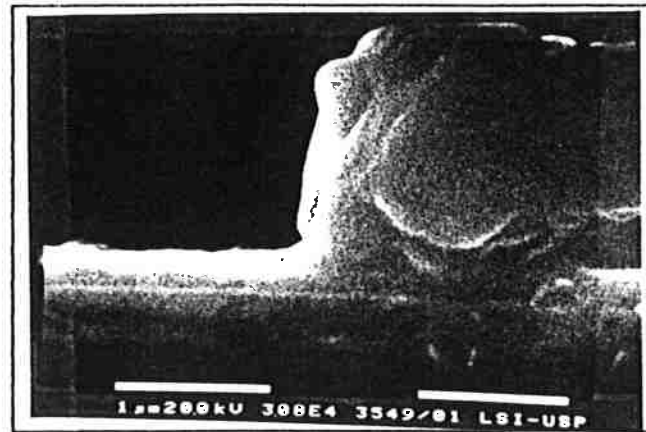


Figura 5.2 Perfil do resiste após a corrosão por plasma

## 5.2 Uso da litografia de três camadas para a corrosão de alumínio.

### 5.2.1 Introdução

Para a corrosão de alumínio por plasma, utilizam-se normalmente gases clorados. Esses gases atacam o fotorresiste, deformando os padrões (Figura 5.3). Foi possível usar a corrosão por plasma para a gravação do alumínio usado como intercamada no método de litografia de três camadas pois esse filme é bastante fino, e ocorre a sua corrosão antes da deformação dos padrões.

Neste item a camada de alumínio a ser corroída tinha 300 nm de espessura.

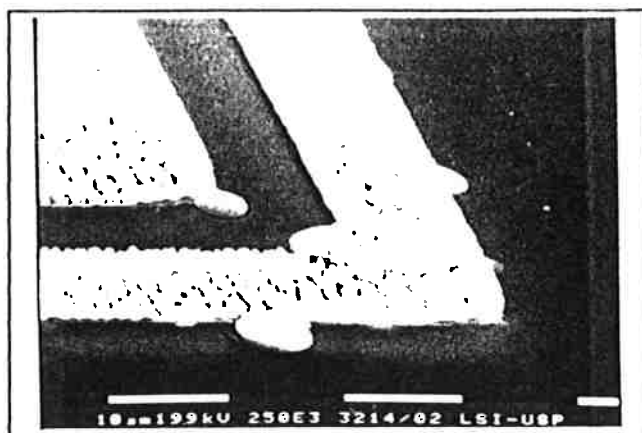


Figura 5.3 Erosão do resiste durante a corrosão por plasma do alumínio.

### 5.2.2 Procedimento Experimental

As lâminas usadas para esse experimento foram tipo p <111>. Essas lâminas foram oxidadas termicamente, obtendo um óxido de aproximadamente 100 nm. As mesmas foram recobertas com uma camada de alumínio de 300 nm depositado por evaporação térmica [12].

Após essas etapas, foi aplicado um processo de litografia de três camadas a essas lâminas, como apresentado anteriormente neste trabalho.

Depois da corrosão do resiste espesso, o alumínio foi corroído em um plasma de  $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$  [20] sob as seguintes condições:

pressão: 200 mTorr,  
potência: 150 W,  
vazão total: 15 sccm,  
composição: 50 % de  $\text{CCl}_4$  + 50 % de  $\text{N}_2$ .

Essas condições foram mantidas por já terem sido estudadas no capítulo 3, item 3.4. Com essas condições a taxa de corrosão obtida é de 190 nm/min.

São apresentadas a seguir fotos dos perfis obtidos para a corrosão do alumínio (Figuras 5.4 e 5.5). Podemos perceber pela observação da foto 1, que o plasma usado para a corrosão do alumínio não deformou as linhas do resiste. Na foto 2, após a retirada do resiste, podemos perceber o perfil bastante vertical das linhas de alumínio e a interface entre o alumínio e o óxido de silício. Propositalmente foi feita uma sobre corrosão para que também fosse corroído o óxido de silício, para o qual a litografia de três camadas também se mostrou bastante eficiente.

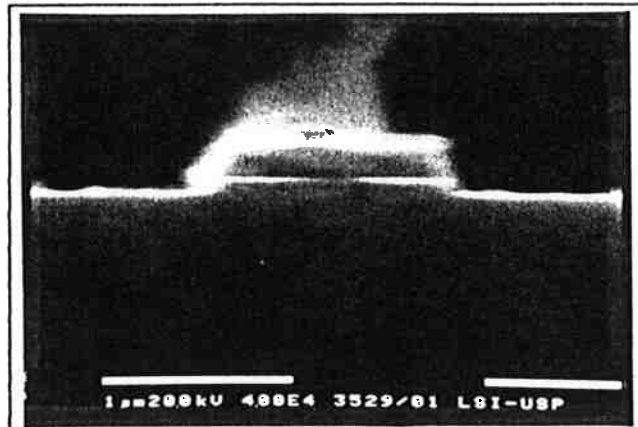


Figura 5.4 Perfil do alumínio após a corrosão por plasma usando a litografia de três camadas.

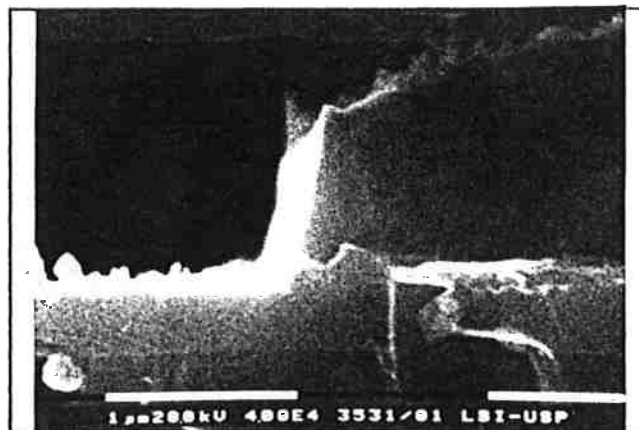


Figura 5.5 Perfil do resiste após a corrosão por plasma do alumínio

5.4 Uso da litografia de três camadas para corrosão de silício do substrato.

Para se observar a aplicação da litografia de três camadas na corrosão do silício, optou-se por verificar a corrosão do substrato.



Para esse experimento foram usadas lâminas tipo p <111>. Elas foram submetidas a uma limpeza padrão RCA.

A corrosão do silício foi obtida por um plasma de SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> [48]. A opção por estes gases para a corrosão foi feita, devido a esse tipo de corrosão não poder ser levada a cabo com fotorresistes convencionais, pois o SF<sub>6</sub> [17] também corrói os mesmos. A escolha das condições usadas foram as que não danificam a superfície do substrato, tornando-a rugosa como foi visto no capítulo 4 , item 4.6.

As condições utilizadas foram:

pressão: 100 mTorr,

potência: 100W,

vazão total: 25 sccm,

composição: 10 % de SF<sub>6</sub> + 90 % de O<sub>2</sub>.

Após o término da corrosão do silício, as lâminas sofreram um "stripping" por via úmida em uma solução 4:1 de ácido sulfúrico e água oxigenada, para a retirada das camadas de alumínio e do resiste usados na litografia. Para essas condições a taxa de corrosão foi de 75 nm/min, os perfís obtidos com esse processo são apresentados nas fotos a seguir (Figuras 5.6 e 5.7). Nestas fotos podemos ver que os degraus obtidos são bastante verticais sem ter ocorrido a perda na largura das linhas.

A taxa de corrosão do silício foi baixa , mas não faz parte desse trabalho o estudo da corrosão desse material. Foram mantidos os parâmetros conseguidos para intercâmara de silício

estudada no item 5.1, e as taxas de corrosão são as mesmas obtidas para esse caso.

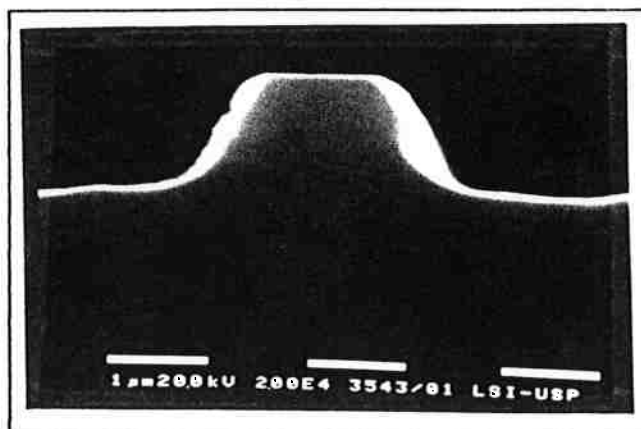


Figura 5.6 Perfil do silício após a corrosão por plasma usando a litografia de três camadas.



Figura 5.7 Substrato de silício após a corrosão por plasma usando a litografia de três camadas.

## Capítulo 6: Projeto estatístico de experimentos

Neste capítulo é apresentado o Método de Superfície de Resposta (RSM -Response Surfaces Method), para o desenvolvimento de uma equação que relaciona a taxa de corrosão com os parâmetros de processo (pressão e potência) para a corrosão por plasma dos resistentes AZ 1350J e Selextilux P100 em ambientes de oxigênio [23].

### 6.1 Introdução:

O projeto estatístico de experimentos é uma técnica usada para obter o máximo de informações de um certo conjunto de testes [50]. É importante determinar bem os parâmetros e seus valores para obter resultados significativos com o mínimo possível de testes. Neste trabalho foi usado o método de superfície de resposta [51]. A metodologia de superfície de resposta consiste de um grupo de técnicas usadas no estudo empírico da relação entre um ou mais resultados com as variáveis de entrada (parâmetros).

Esta técnica pode ser usada para qualquer processo desde que as respostas possam ser quantificadas, estejam situadas em uma região contínua e os parâmetros possam ser variados independentemente. O método estatístico pode ser usado para responder algumas questões que surgem durante o desenvolvimento de um procedimento experimental:

1. Qual é a resposta específica pela qual devemos variar os parâmetros em uma determinada região de interesse?
2. Quais valores de parâmetros podem ser usados para produzir simultaneamente todos os resultados desejados?
3. Quais valores de entrada podem ser maximizados para uma resposta específica e qual é a superfície de resposta que relaciona esse máximo?

## 6.2 Idéias básicas [52]:

Supondo que temos um sistema que envolve uma resposta variável  $Y$ , que depende de um número de variáveis de entrada  $E_1, E_2, \dots, E_k$ . Assumindo que os níveis de  $E$  podem ser controlados com um erro desprezível, os experimentos podem ser conduzidos com variáveis de projeto  $X_1, X_2, \dots, X_k$  que usualmente são simples transformações dos  $E$ . Cada tratamento pode ser representado por um ponto com coordenadas  $X_{1L}, X_{2L}, \dots, X_{kL}$  em um espaço  $K$ -dimensional e para cada ponto esta associado um valor de  $Y$ .

A relação entre  $E$  e  $X$  pode ser expressa como:

$$X_{iL} = (E_{iL} - E) / \Delta \quad \text{onde: } E = \sum E_{iL} / N = \text{médias de } E_{iL}$$

$$e: \Delta = E_{iL} - E_{i(L-1)}$$

Em geral, a resposta é uma função das variáveis de entrada. Assume-se que:

1. Existe uma estrutura que relaciona a resposta com as variáveis de entrada, mas esta estrutura é muito complexa ou desconhecida.
2. As variáveis são quantificáveis e contínuas.
3. Pode-se conseguir um polinômio de baixa ordem que se aproxime da região de interesse.
4. As variáveis de projeto X são controladas e determinadas sem erro.

Obedecendo a essas necessidades é possível determinar o polinômio que melhor representa os resultados obtidos.

Para esse trabalho foi necessário usar um polinômio de segunda ordem que se associa melhor aos resultados obtidos experimentalmente :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{22}X_2^2$$

### 6.3 Aplicação da RSM para a corrosão do resiste AZ 1350J

Foi estudado o efeito da pressão e da potência nas taxas de corrosão do resiste AZ 1350J. O experimento foi feito usando um projeto com três blocos para que fossem assim evitados erros experimentais ou de operação dos equipamentos .

O experimento consiste de uma combinação fatorial de 3X3 de pressão (mTorr) e potência (W). Onde pressão = E<sub>1</sub> e a potência = E<sub>2</sub>

Tabela 6.1 Variação dos parâmetros usados no processo de corrosão por plasma do resiste AZ 1350J.

Exp.	Pressão	Potência	Exp.	Pressão	Potência
1	50	50	6	100	150
2	50	100	7	150	50
3	50	150	8	150	100
4	100	50	9	150	150
5	100	100			

As variáveis de projeto X para a pressão e a potência são obtidos pela seguinte transformação:

$$X = (E - 100)/50$$

Tabela 6.2 Pontos de projeto e resultados para o experimento fatorial 3X3

Exp. nº	Pontos de Projeto		Bloco			$\Sigma$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	I	II	III	
1	-1	-1	171	171	171	513
2	-1	0	398	398	398	1179
3	-1	1	531	543	543	1617
4	0	-1	208	208	208	624
5	0	0	478	478	478	1434
6	0	1	976	956	956	2888
7	1	-1	228	228	228	684
8	1	0	598	598	598	1794
9	1	1	1063	956	956	2975
$\Sigma$			4651	4536	4521	13708

Equação para um polinômio de segunda ordem:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{22}X_2^2$$

Tabela 6.3 Matriz para o experimento.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Tabela 6.4 Equação normal para o ajuste da superfície de resposta quadrática para os dados do experimento ( $X'Xb = X'y$ ).

$$\begin{bmatrix} 27 & 0 & 0 & 18 & 0 & 18 \\ 0 & 18 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 18 & 0 & 0 & 0 \\ 18 & 0 & 0 & 18 & 0 & 12 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 12 & 0 \\ 18 & 0 & 0 & 12 & 0 & 18 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{11} \\ b_{12} \\ b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 13708 \\ 2144 \\ 5659 \\ 8762 \\ 1187 \\ 9301 \end{bmatrix}$$

Tabela 6.5 Solução da equação normal da tabela 6.4  $[(X'X)^{-1}X'Y = b]$ .

$$\begin{bmatrix} 5/27 & 0 & 0 & -1/9 & 0 & -1/9 \\ 0 & 1/8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/8 & 0 & 0 & 0 \\ -1/9 & 0 & 0 & 1/6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/12 & 0 \\ -1/9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 13708 \\ 2144 \\ 5659 \\ 8762 \\ 1187 \\ 9301 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 531,52 \\ 119,11 \\ 314,40 \\ -62,78 \\ 98,92 \\ 27,05 \end{bmatrix}$$

Equação final (I) para o ajuste superfície de resposta

$$Y = 531,52 + 119,11 X_1 + 314,40 X_2 - 62,78 X_1^2 + 98,92 X_1 X_2 + 27,05 X_2^2$$

Verificação

Exp.	Y	y médio	resíduo (y - Y)
1	161	171	10
2	349	398	49
3	592	539	- 53
4	244	208	- 36
5	531	478	- 53
6	872	963	91
7	201	228	27
8	587	598	11
9	1028	992	- 36
$\Sigma^2$	3.041.821	3.066.980	



A proporção da variação total do resultado da superfície de resposta em relação ao resultado experimental é:

$$R^2 = \frac{\sum^2 Y / \sum^2 y}{3.066.980} = \frac{3.041.821}{3.066.980} = 0,99$$

#### 6.4 Aplicação da RSM para a corrosão do resiste Selextilux P100

Para o resiste Selextilux P100 os parâmetros variados também foram a pressão e a potência , com os mesmos valores por isso aqui serão apresentados somente os resultados dos cálculos .

Tabela 6.3 Resultados experimentais para a corrosão do resiste P100.

Exp. nº	pontos de projeto		Bloco			Σ
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	I	II	III	
1	-1	-1	171	163	166	500
2	-1	0	387	387	387	1161
3	-1	1	517	517	517	1551
4	0	-1	247	245	246	738
5	0	0	520	520	520	1560
6	0	1	761	765	763	2289
7	1	-1	232	232	232	696
8	1	0	581	581	581	1743
9	1	1	1033	1033	1033	3099
Σ			4449	4443	4445	13337

Com isso a equação final (II) para a superfície de resposta é:

$$Y = 511,7 + 129,22 X_1 + 278,05 X_2 - 23,55 X_1^2 - 112,67 X_1 X_2 - 3,05 X_2^2$$

Verificação:

Exp.	Y	y médio	resíduo (Y-y)
1	190	166	- 24
2	358	387	29
3	521	517	- 4
4	230	246	16
5	511	520	9
6	786	763	- 23
7	223	232	9
8	617	581	- 36
9	1005	1033	28
$\Sigma^2$	2.807.965	2.816.173	

A proporção da variação total do resultado da superfície de resposta em relação ao resultado experimental é:

$$R^2 = \frac{\Sigma^2 Y}{\Sigma^2 y} = \frac{2.807.965}{2.816.173} = 0,997$$

A representação gráfica das equações I e II é apresentada nas figuras 6.1 e 6.2.

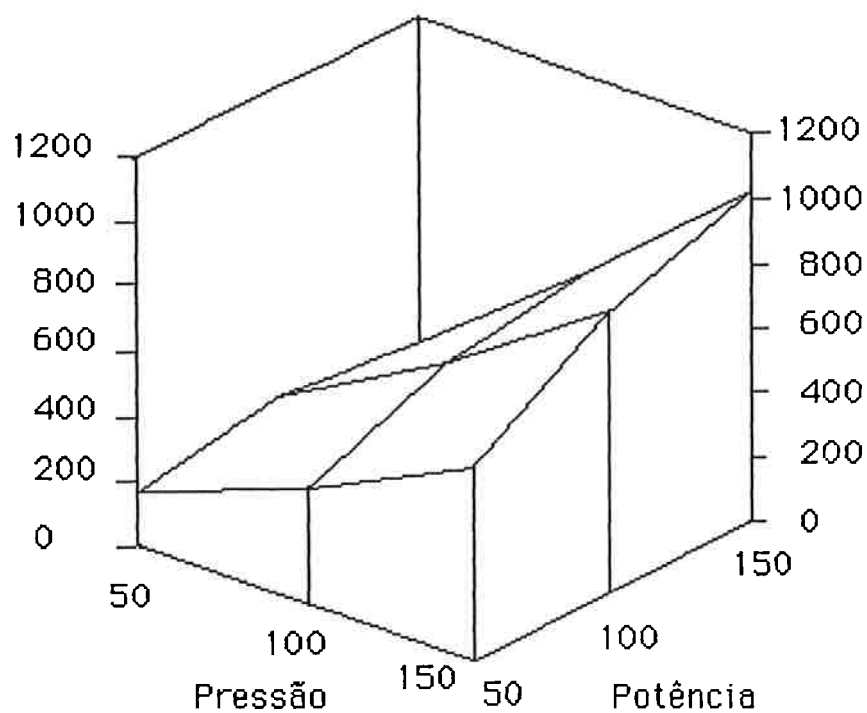


Figura 6.1 Representação grafica da equação I referente a corrosão do resiste AZ 1350J

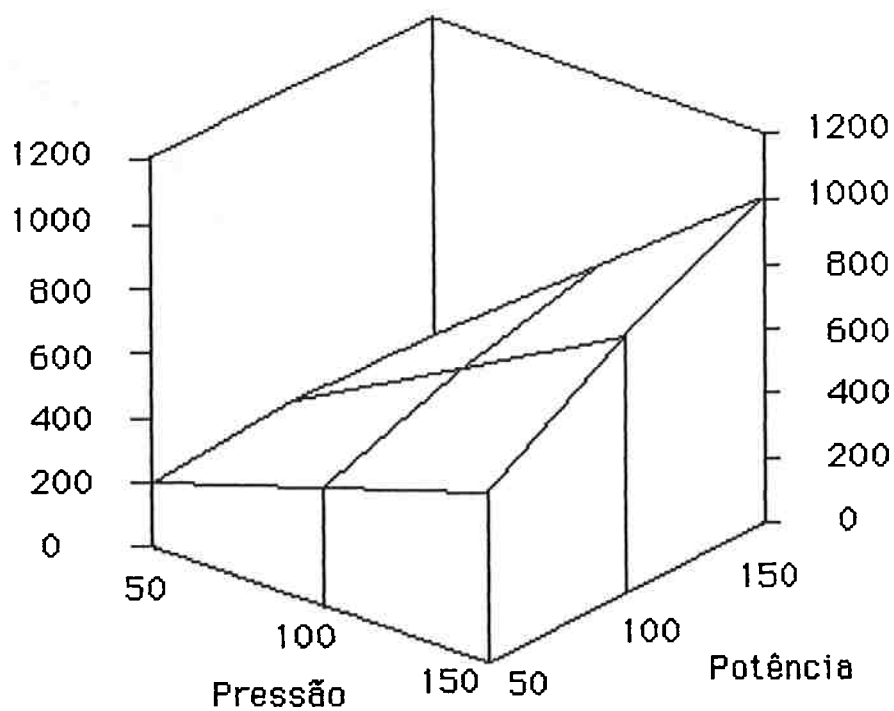


Figura 6.2 Representação grafica da equação II referente a corrosão do resiste Selextilux P100

## 6.5 Conclusões

Os resultados mostram que o RSM pode ser aplicado para a obtenção dos valores de taxa de corrosão nos pontos que não foram estudados, com garantia de que esse valor se aproxima muito do valor experimental.

Pela observação das equações I e II para as corrosões dos resistentes AZ 1350J e P100 percebemos que a corrosão dos dois apresentou as mesmas tendências, com isso podemos afirmar:

1. O fator mais influente é o  $X_2$  (potência).
2. A pressão ( $X_1$ ) também apresenta bastante influência na taxa de corrosão.
3. As influências dos dois parâmetros não podem ser totalmente diferenciadas ( $X_1X_2$ ).
4. Os fatores de 2ª ordem tem pouca influência ( $X_1^2$  e  $X_2^2$ ), portanto o polinômio escolhido para o ajuste se mostrou bastante adequado, não sendo necessário o ajuste para os termos de 3ª ordem.

## Capítulo 7 : Conclusões Gerais do Trabalho

### 7.1 Desenvolvimento de processo

Foi desenvolvido um processo litográfico de três camadas. Os perfis conseguidos para o resiste da camada de planarização foram bastante anisotrópicos, e não houve perda na largura de linha dos padrões usados. Com isso podemos garantir que com esse método consegue-se uma excelente fidelidade na transferência dos padrões obtidos na camada de fotoresiste (litografia óptica) para as demais camadas que compõem a estrutura da litografia de três camadas.

O uso desse método litográfico para a corrosão por plasma de um filme de alumínio e do silício do substrato mostrou a aplicabilidade desse método para os processos de corrosão por plasma usados em microeletrônica.

Em especial durante a corrosão por plasma de um filme de 300 nm de alumínio, a estrutura camada de planarização mais camada de isolamento se mostrou bastante resistente à corrosão/erosão, não ocorrendo deformações das linhas de resiste nem devido ao ataque pelas partículas reativas do plasma, nem pelo aquecimento do eletrodo, o que já havia sido observado quando foram efetuadas corrosões por plasma dos filmes de alumínio de 50 nm usados como intercamada metálica.

A utilização de outros materiais, como o silício, na camada de isolamento apesar de ter-se mostrado viável, não foi aplicada preferindo-se usar alumínio, pela facilidade inerente aos processos usados para a deposição desse material.

## 7.2 Corrosão por plasma dos resistes da camada de planarização.

Sobre a corrosão por plasma do resiste espesso, tanto o resiste AZ 1350J como o Selextilux P100 se mostraram bons para essa aplicação e apresentaram as mesmas tendências tanto para as taxas de corrosão, como para os perfis obtidos e para a uniformidade de corrosão sobre toda a extensão de lâminas de 2".

Foi observado que a vazão não tem uma influência significativa nas taxas de corrosão por plasma ou nos perfis obtidos no resiste. O seu controle é necessário para que se consiga a pressão desejada no interior do reator, e também a quantidade e um tempo de residência das espécies reativas no interior da câmara, compatíveis com o processo a ser efetuado.

Os parâmetros de plasma que influenciam o processo de corrosão e que podem ser controlados são a pressão, a potência e a composição da mistura gasosa.

Para a composição foram testados plasmas, nos quais a composição era variada com o acréscimo de  $SF_6$  ao plasma de oxigênio. Isto foi feito tanto para observarmos a influência desse gás na corrosão de resistes como a possibilidade de seu uso no processo de litografia de três camadas. Como os perfis mais verticais foram conseguidos em plasmas de oxigênio e a seletividade resiste/silício para as melhores condições de processo para plasma de  $O_2$  e  $SF_6$  foi de "apenas" 20/1, foi preferível usar a corrosão por plasma em ambientes de oxigênio para o desenvolvimento desse método litográfico.

Tendo isso em vista, foi desenvolvida uma equação que relaciona as taxas de corrosão com a pressão no interior da câmara e a potência aplicada ao plasma para a corrosão dos resistes em ambientes de oxigênio.

Quanto ao resiste usado, foi observado que os tratamentos térmicos aplicados ao mesmo têm uma grande influência tanto durante a deposição das camadas que compõem a estrutura necessária a essa litografia, como nas etapas seguintes de corrosão por plasma necessárias. A temperatura de cozimento mais alta (190 °C) foi importante para a evaporação de todo o solvente do resiste evitando a deformação das linhas durante os processos de corrosão por plasma.

### 7.3 Sugestões para futuros trabalhos:

1. Uso da litografia de três camadas associada à litografia por feixe de elétrons para a obtenção de padrões com dimensões horizontais menores, que são as tendências atuais da microeletrônica.
2. Uso de outros fotorresistes (litografia óptica) associados à litografia de três camadas para a obtenção de padrões com dimensões horizontais menores.
3. Tornar comum esse tipo de litografia para os diversos materiais usados em dispositivos e assim também tentar tornar possível o

uso da corrosão por plasma mesmo nos processos onde a seletividade máscara substrato é muito baixa (aproximadamente 1:1).

4. Usar outros materiais como camada de isolamento em especial SOG (Spin On Glass) em processos de litografia de três camadas.

5. Estudar a aplicabilidade de outros resistses como camada de planarização, levando em consideração o fato do mesmo não ter de ser necessariamente fotossensível.



## Referências

- 1 REICHMANIS, E.; THOMPSON, L. F. Polymer materials for microlithography  
In: **Annual Reviews Material Science**. 1987 pag. 235 -71.  
Annual Reviews Inc.
- 2 ZASNICOFF, L. S. Processos MOS . In: BARANAUSKAS, V.  
**Processos de microeletrônica**. Campinas, SBV/SBMicro.  
1990. Cap. 6, p. 6.1 - 52.
- 3 DOANE, D. A. A review of optical lithographic techniques for VLSI. **Silicon Processing**. Philadelphia. Society for Testing and Materials 1983. p. 85 - 107.
- 4 MORAN, J. M.; MAYDAN, D.; High resolution, steep profile resist patterns. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v.16, n. 6, p. 1620 -4, Nov./Dec. 1979.
- 5 MÓL, A. W.; BARANAUSKAS, V. Técnicas e perspectivas da litografia. In: BARANAUSKAS, V. **Processos de microeletrônica**. Campinas, SBV/SBMicro, 1990. Cap. 2. p. 2.24 - 26.
- 6 LIN, B. J. Multi-layer resist systems. In: **Introduction to Microlithography Theory, Materials, and Processing**, The American Chemical Society, Washington, 1983
- 7 FULLER, G. E. Optical lithography status. **Solid State Technology** v. 28, n. 9, p. 113 - 8, Sept. 1987.
- 8 DAMIANI, F. ; MARRANGHELLO, N. Implantação de íons . In: BARANAUSKAS, V. **Processos de microeletrônica**. Campinas, SBV/SBMicro, 1990. Cap. 4, p. 4.1 - 25.
- 9 GOROWITZ, B.; SAIA, R. J.; BALCH, E. W. Methods of metal patterning and etching. In **VLSI Electronics Microstructure Science**. Academic Press. 1987. v.15, Cap. 4, p. 159 -79.

- 10 POULSEN, R. G. Plasma etching in integrated circuit manufacture. a review. *Journal of Vacuum Science Technology*, v. 14, n. 1, p. 266 - 74, Jan./Feb. 1977.
- 11 GOLDSTEIN, I. S.; KALK, F. Oxygen plasma etching of thick polymer layers, *Journal of Vacuum Science Technology*, v.19, n.3, p. 743 - 47. Sept./Oct. 1981.
- 12 ELY, H. F. Metalização por alumínio evaporado no vácuo aplicada a circuitos integrados monolíticos. São Paulo. 1973 Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 13 HOWARD, R. E.; HU, E. L.; JACKEL, L. D. Multilevel resist for lithography below 100 nm. *IEEE Transaction on Electron Devices*. v. 28, n. 11, p. 1378 - 81, Nov. 1981.
- 14 FLAMM, D. L.; HERB, G. K. Plasma etching technology. an Overview. In. MANOS, D. M.; FLAMM, D.L. *Plasma Etching An Introduction*. Academic Press, 1989, Cap. 1, p. 2 - 87.
- 15 HOSHIMOTO, K.; KAWAKITA, K.; NOMURA, N.; High fidelity direct-write electron beam process for trilayer resist by ion shower technology. *Journal of Electrochemical Society*, v. 137, n. 1, pag. 296 - 99, Jan.1990.
- 16 HATZAKIS, M.; Multilayer resist systems for lithography. *Solid State Technology*. v. 24, n. 8, p. 74 - 80, Aug. 1981.
- 17 TURBAN, G.; RAPEAUX, M. Dry etching of polyimide in O<sub>2</sub>-CF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> plasmas. *Journal of Electrochemical Society*. v. 13, n. 11 pag. 2231 - 6 . Nov. 1983.
- 18 HARTNEY, M. A.; HESS, D. W.; SOANE, D. S. Critical review: Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology* v. 7 , n. 1, pag. 1 -13. Jan./Feb. 1989.
- 19 HESS, D. W.; BRUCE, R. H. Plasma assisted etching of aluminum and aluminum alloys. In: POWEL, R. A. *dry etching for microelectronics*. Amsterdam. North Holland. 1984. Cap. 1, p. 3 -36

- 20 SATO, M.; NAKAMURA, H. The effects of mixing  $N_2$  in  $CCl_4$  on aluminum reactive ion etching. *Solid State Science and Technology*. v. 129, n. 11, p. 2522 - 27, 1982.
- 21 FLAMM, D. L.; Introduction to plasma chemistry.  
In MANOS, D.M. ; FLAMM, D. L. *Plasma Etching An Introduction*. New York. Academic Press, 1989. Cap 2.  
pag. 91 - 178.
- 22 CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes Sputtering and Plasma Etching*. John Wiley & Sons, 1980.
- 23 YAMAMOTO, R. K.; DE ALMEIDA, F. R.; MACIEL, H. S. Caracterização de filmes de polímero formados sobre o silício exposto ao plasma de  $CF_4/H_2$ . In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS. 9º CBCIMAT. AGUAS DE SÃO PEDRO . 1990. n.p. *Anais*. São Paulo. 1990.
- 24 STILWAGON, L. E.; Planarization of substrate topography by spin-coated films: A Review. *Solid State Technology*. v. 28, n. 6, p. 67 - 71. June 1987.
- 25 HOLLAND, L. Some characteristics and uses of low pressure plasmas in material science. *Journal of Vacuum Science and Technology* v. 14, n. 1, p. 5 - 15. Jan./Feb. 1977.
- 26 McNAUGHTON, J. L.; MORTIMEER, C. T. *Differential Scanning Calorimetry*. 1975.
- 27 McDONALD, R. S.; Review: infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*. v. 54, n. 8, p. 1250 - 75. 1982.
- 28 SWART, J. W. ; Interconexões e contatos em circuitos integrados. In: BARANAUSKAS, V. *Processos de microeletrônica*. Campinas. SBV/SBMicro, 1990. Cap. 4, p.4.1 - 25.
- 29 RILEY, P. E.; PENG, S. S.; FANG, L. Plasma etching of aluminum for ULSI circuits. *Solid State Technology* . v. 36, n. 2, p. 47 - 52. Feb. 1993.
- 30 CURTIS, B. J.; Optical end-point detection for the plasma etching of aluminium. *Solid State Technology*. v. 23, n. 4, p.129 - 32. April 1980.

- 31 MANSANO, R. D.; YUNAKA, N. T.; MACIEL, H. S. Detecção do ponto final da corrosão por plasma usando espectrometria de emissão para litografia de três camadas. In CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROELETRONICA 8º Campinas, 1993. Anais. Campinas, SBMicro, 1993. Seção XII, p. 68 - 70.
- 32 LEHMANN, H. W.; WIDMER, R.; Dry etching for pattern transfer. *Journal of Vacuum Science and Technology*. v.17, n. 5, p. 1177 - 83. Sept./Oct. 1980. American Vacuum Society.
- 33 THOMPSON, L. F. Materials and processes in lithography. In: TUTORIAL SYMPOSIUM ON SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY. Montreal 1982. pag. 91-118.
- 34 VERDONCK, P. B. Dry etching for integrated circuit fabrication. In: BARANAUSKAS, V. *Processos de microeletrônica*. Campinas, SBV/SBMicro, 1990. Cap. 3, p. 3-1 a 31.
- 35 HARTNEY, M. A.; HESS, D. W.; SOANE, D.S. Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology*. v. 7, n. 1, pag. 1 - 13. Jan/Feb 1989.
- 36 FOLTA, J. A.; ALKIRE, R. C. Reaction and transport of multiple species during plasma etching. *Journal of Electrochemical Society*. v. 137, n. 10, p. 3173 - 182, Oct. 1990.
- 37 DONNELLY, V. M.; FLAMM, D. L. Anisotropic etching in chlorine-containing plasmas. *Solid State Technology*. v. 24, n. 4, p. 161 - 6. April 1981.
- 38 HATZAKIS, M. Multilayer resist systems for lithography. *Solid State Technology* . v. 24, n. 8, p. 74 - 80, Aug. 1981.
- 39 BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Fractional factorial designs at two levels. In: *Statistics for experimenters an introduction to design, data analysis, and model building*. John Wiley & Sons 1978, cap. 12 pag. 374 - 418.

- 40 SEABRA, A. C.; DA SILVA, M. L. P.; ZUFFO, J. A. Construção e caracterização de um equipamento de corrosão por plasma gasoso. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROELETRONICA, 2º, 1987 São Paulo. Anais. São Paulo, SBMicro 1987, pag. 539 - 48.
- 41 HERB, G. K.; FLAMM, D. L.; Etching endpoint detection. In: MANOS, D. M.; FLAMM, D. L. *Plasma Etching An Introduction*. Academic Press. 1989. pag. 73 -81.
- 42 GOTTSCHO, R. A.; MILLER, T. A. Optical techniques in plasma diagnostics. *Pure & Applied Chemical*. v. 56, n. 2, p. 189 - 208, Feb. 1984.
- 43 PETERSEN, R. G. *Design and Analysis of Experiments*. New York. Marcel Dekker. 1985.
- 44 SAWYER, L. C. ; GRUBB, D. T. *Polymer microscopy*. London, Chapman & Hall. 1987.
- 5.1 KROGH, O.; SLOMOWITZ, H.; MELAKU, Y.; BLOM, H. O. Spectroscopic diagnostics of photoresist erosion in an aluminum etch plasma. SYMPOSIUM ON PLASMA PROCESSING 6º, San Diego, 1986. *Proceedings*. Pennington, The Electrochemical Society, 1987, p. 518- 31.
- 46 MORAN, J. M.; MAYDAN, D.; High resolution, steep profile resist patterns. *The Bell System Technical Journal*. v. 58, n. 5, p. 1027 - 36. May/June . 1979.
- 47 BRUCE, R. H. Anisotropy control in dry etching. *Solid State Technology*. v. 24, n. 10, p. 64 - 8. Oct. 1981.
- 48 MANOS, D. M.; FLAMM, D. L. Etching silicon in fluorine atom based plasmas. In: MANOS, D. M.; FLAMM, D. L. *Plasma Etching An Introduction*. Academic Press, 1989. p. 131 - 7.
- 49 MELLIAR SMITH, C. M.; MOGAB, C. J. Plasma-assisted etching techniques for pattern delineation. In: *Thin Film Processes*. Academic Press, 1978.
- 50 JENKINS, W. M.; MOCELLA, M. T.; ALLEN, K. D.; SAWIN, H. H.; The modeling of plasma etching processes using response surface Methodology. *Solid State Technology*. v, 29 n. 4, p. 175 - 82. April 1986.

51 BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters an introduction to design, data analysis, and model building. John Wiley & Sons 1978.

52 PETERSEN, R. G. Response surface. In: Design and analysis of experiments. Marcel Dekker, New York, 1985. Cap. 11, p. 252 - 64.

## Apêndice I: Varredura calorimétrica diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC)

Na técnica DSC de análise térmica, a amostra e o material de referência são mantidos a mesma temperatura ( $T_a - T_r = 0$ ) por meio de um programa de controle de temperaturas. Qualquer diferença de energia em uma das duas resistências para aquecimento da amostra e da referência é registrada automaticamente pelo programa de ajuste de temperaturas. O objeto da medida é essa diferença de temperatura que pode ser relacionada com mudanças físicas ou químicas do material a ser analisado.

Uma curva DSC típica é apresentada na figura 1.

Os eventos térmicos que ocorrem na amostra geram desvios na linha base do DSC, em uma direção endotérmica ou exotérmica, dependendo da ocorrência de um aumento ou de uma redução da energia térmica fornecida pelo aquecedor à amostra, quando comparados à energia fornecida à referência. As respostas endotérmicas são usualmente representadas como variações positivas, isto é, variações para cima da linha base significam um incremento no calor transferido para a amostra, quando comparado com a referência.

Uma vista esquemática é apresentada na figura 2.

Nesta técnica, a amostra e a referência são colocadas em dois compartimentos que são aquecidos individualmente, cada um desses compartimentos é dotado de um sensor de temperatura. Esses sensores são montados de tal modo que cada aumento ou redução da

temperatura da amostra também é repetido na referência para que, tanto ela quanto a amostra sejam mantidas a mesma temperatura.

Tanto as amostras quanto as referências tem algumas miligramas, e é necessário que o material da referência não sofra nenhuma transição térmica na região de temperaturas da análise, pois essas transições poderiam mascarar os resultados da análise.

Um dos problemas observados quando se utilizam análises térmicas é correlacionar os resultados registrados com os acontecimentos que ocorrem com a amostra. Um exemplo da aplicação dessas técnicas e o que representam seus resultados para a amostra é o estudo de polímeros.

Muitos polímeros se solidificam a baixas temperaturas. Com o aquecimento eles são levados a um estado vítreo. Essa transição vítrea é uma transição de fase de segunda ordem. Algumas transições são acompanhadas de uma mudança na capacidade térmica, mas não de uma mudança na entalpia ( $\Delta H=0$ ).

A transição pode aparecer na curva DSC como uma descontinuidade na linha base para a temperatura de transição vítrea  $T_g$ . Com o aumento da temperatura o polímero vai se recristalizando, apresentando uma transição de calor exotérmica. Após isso o polímero se funde. Se a temperatura continua a aumentar ocorre a degradação ou a oxidação do material, dependendo da atmosfera circundante. Essas mudanças são mostradas na figura 1.



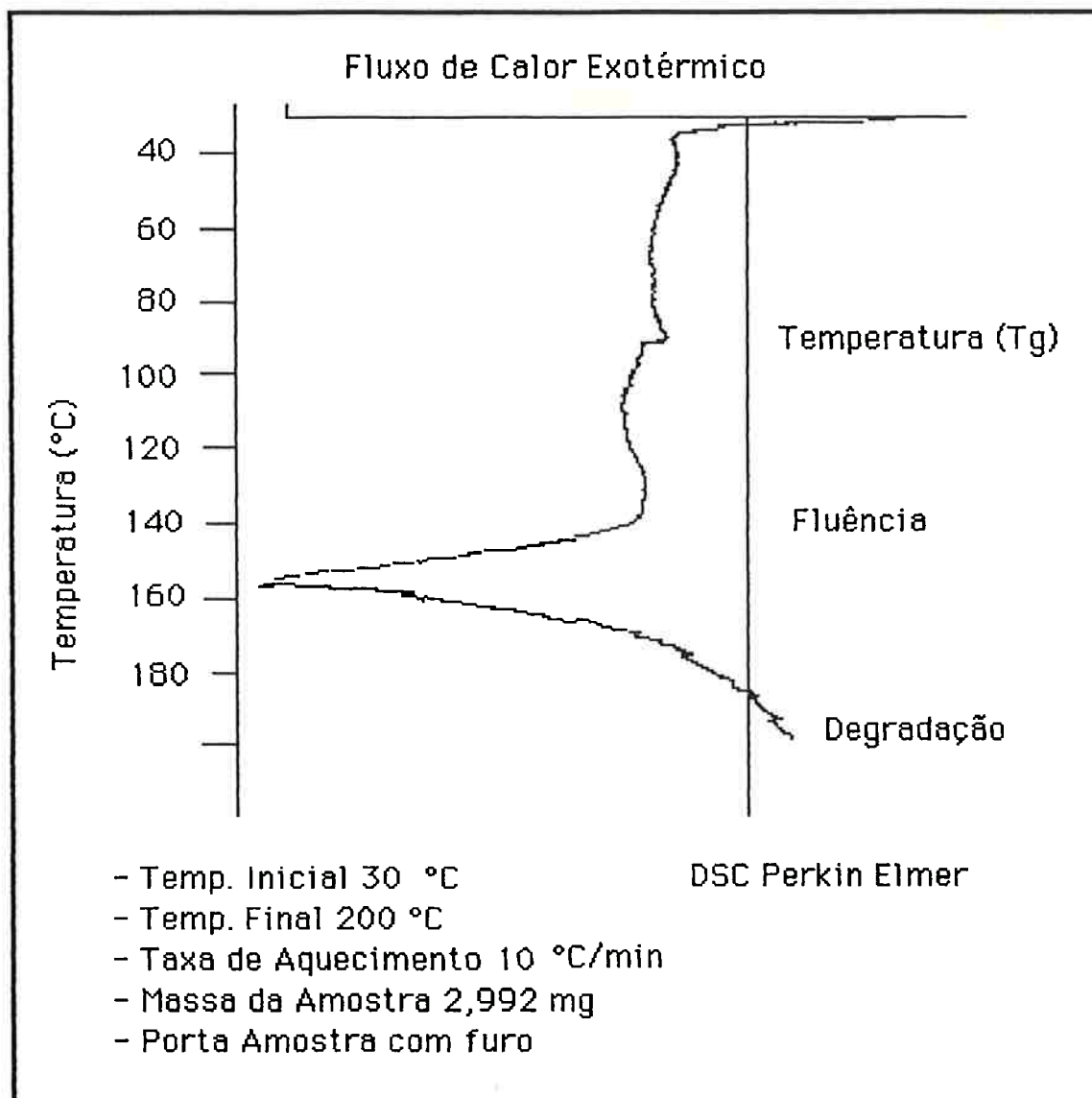


Figura 1 Curva DSC típica

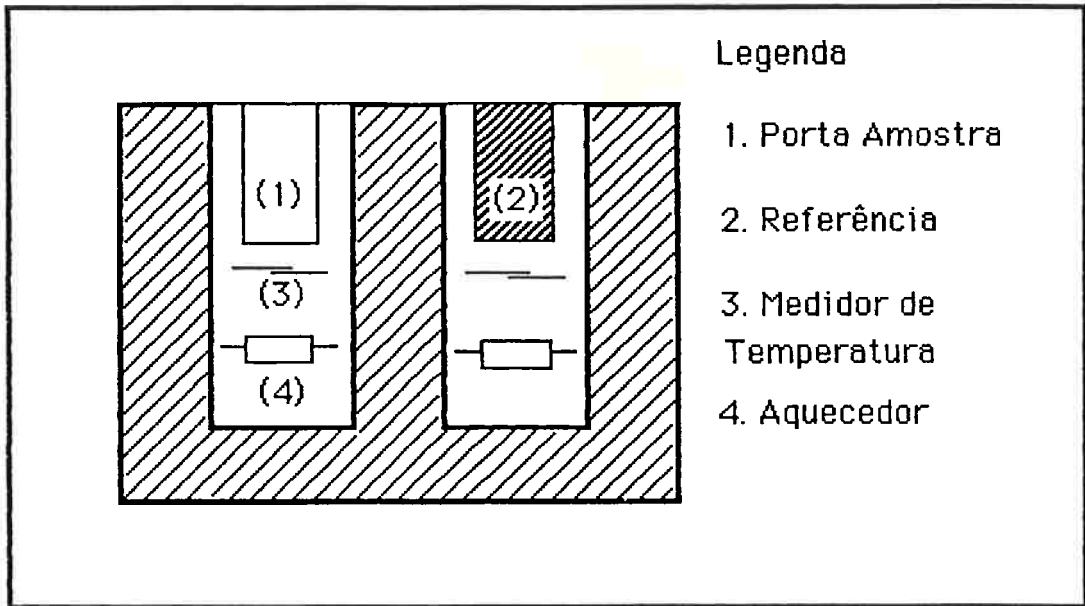


Figura 2 Vista esquemática DSC

misturas analisadas. Extensas calibrações químicas e físicas são necessárias para a análise de sistemas de multicomponentes para a distinção do elemento de interesse.

Técnicas especiais e circunstâncias favoráveis são necessárias para a extrema sensibilidade de ppm ou ppb.

As amostras para essa técnica podem ter até uma polegada de espessura e alguns milímetros de diâmetro para posicionamento do feixe.

A absorção de infravermelho é a propriedade de interesse da técnica, mas esta raramente é medida diretamente. A maior parte dos espectrômetros determina a transmissão da amostra. Devido a natureza exponencial das leis de absorção, as concentrações são proporcionais a diferença entre o logaritmo da radiação incidente e da radiação transmitida. Sérios problemas são encontrados na observação das bandas de absorção, pois esta é uma pequena diferença entre duas grandes quantidades.

A aplicação da transformada de Fourier está relacionada com uma maior velocidade de aquisição de dados, o que reduz o tempo desse método de algumas horas para poucos minutos.

## Apêndice II: Espectrometria infravermelho por transformada de fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometry - FTIR).

O espectro infravermelho de uma substância é um mapeamento de suas vibrações internas, isto é, os dados do espectro consistem das frequências de vibração e intensidades das interações com a radiação infravermelha. Uma grande aplicação dessa técnica de análise é no reconhecimento de uma substância pela observação de seu espectro. Isto é possível pela comparação com os vários tipos de átomos e grupos funcionais ou outras estruturas.

As frequências e intensidades são sensíveis às estruturas locais, estado físico, orientações, temperaturas, pressões e concentrações e assim podem ser relacionados.

Sua sensibilidade combinada com os conhecimentos químicos prévios do sistema a ser analisado é que garantem a eficiência da técnica.

Por outro lado também existe a possibilidade do uso do FTIR para a identificação de espécies reativas, produtos ou fases intermediárias. Isto é possível quando comparamos esses espectros com os espectros das referências.

A espectrometria de infravermelho é uma técnica de sensibilidade média. As bandas de maior intensidade de absorção se encontram na mesma região para a maior parte dos materiais em fases condensadas ( $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Geralmente o espectro nos dá informações sobre os elementos que estão presentes nas

### Apêndice III: Métodos de detecção de ponto final para corrosão por plasma.

Uma grande variedade de técnicas de diagnóstico pode ser usada como método para a detecção do ponto final. A tabela 1 apresenta os principais métodos usados para esse fim, os princípios de operação, e o objeto da observação. Obviamente todos os métodos podem ser usados para o cálculo da taxa de corrosão. As técnicas que têm como objeto da medida a espessura do filme têm a vantagem de monitorar da taxa de corrosão in situ.

<u>Método</u>	<u>Medida</u>	<u>Monitoração</u>	<u>Ponto Final</u>
Espectroscopia de emissão.	Intensidade da luz emitida pela descarga	espéc. reativas e/ou produtos da corrosão.	Média para todas as lâminas.
Reflexão óptica	Intensidade da luz refletida na reflexão.	Mudanças na espessura do filme.	Monitor de taxa de corrosão in situ.
Espectrometria de massa	Massa da espécie.	espéc. reativas e/ou produtos da corrosão	Média para todas as lâminas
Monitoração da Impedância	Medida de Vdc	Impedância do plasma	Média para todas as lâminas
Pressão	Pressão total	Variações na Pressão	Média para todas as lâminas.
Sonda de Langmuir	corrente	Densidade de elétrons,etc.	Média para todas as lâminas.

### 3.1 Espectrometria de Emissão:

A espectroscopia de emissão foi historicamente a primeira técnica usada como método de determinação de ponto final da corrosão. A primeira aplicação desse método foi a observação da mudança da cor do plasma que ocorre ao término da corrosão do fotorresiste em ambiente de oxigênio. Um conjunto típico para a observação de ponto final é apresentado na figura 1. A mínima composição necessária deve ser composta de um detetor para a observação da luz emitida pelas espécies excitadas na descarga, que são os produtos da corrosão ou as espécies reativas. A luz emitida por um átomo, molécula ou radical livre em um plasma pode ser usada para a detecção do ponto final da corrosão.

O método geralmente utilizado para selecionar o comprimento de onda apropriado ao uso consiste na gravação do espectro de emissão durante o processo de corrosão, na presença e na ausência do material a ser corroído. A comparação dos dois espectros indica a raia a ser observada durante a corrosão. Para a detecção do ponto final, é observada a variação da raia escolhida. Quando o processo de corrosão está completo, a intensidade da raia varia, a direção dessa variação depende da espécie a ser observada, as espécies reativas apresentam um aumento, e os produtos da corrosão uma queda (Figura 2).

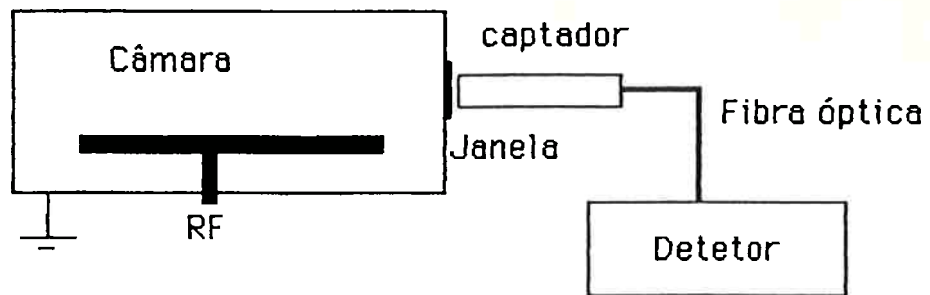


Figura 1: Vista esquemática do espectrometro de emissão

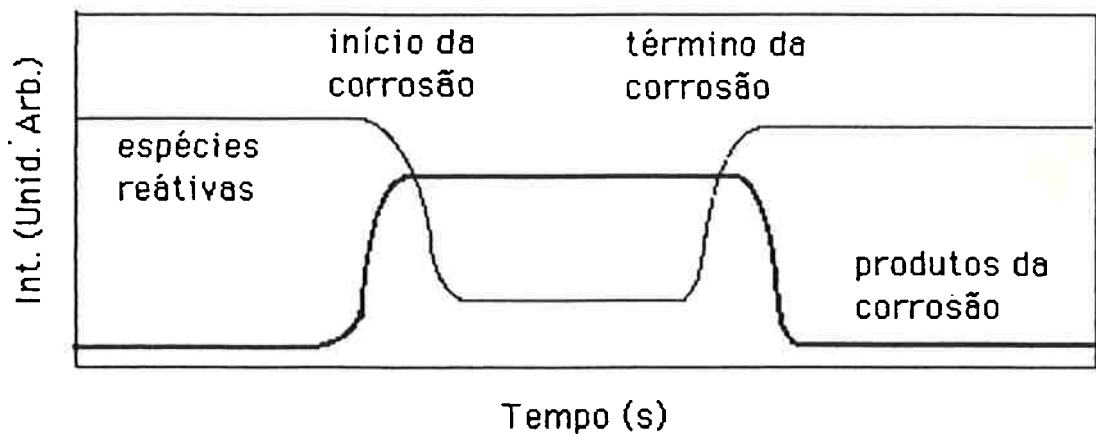


Figura 2 Evolução no tempo dos produtos da corrosão e das espécies reativas.

### 3.2 Reflexão óptica

O método de reflexão óptica usa a diferença na refletividade do material a ser corroído e a reflexão do substrato ou os efeitos de interferência na espessura do filme a ser corroído. Um conjunto típico é apresentado na figura 3.

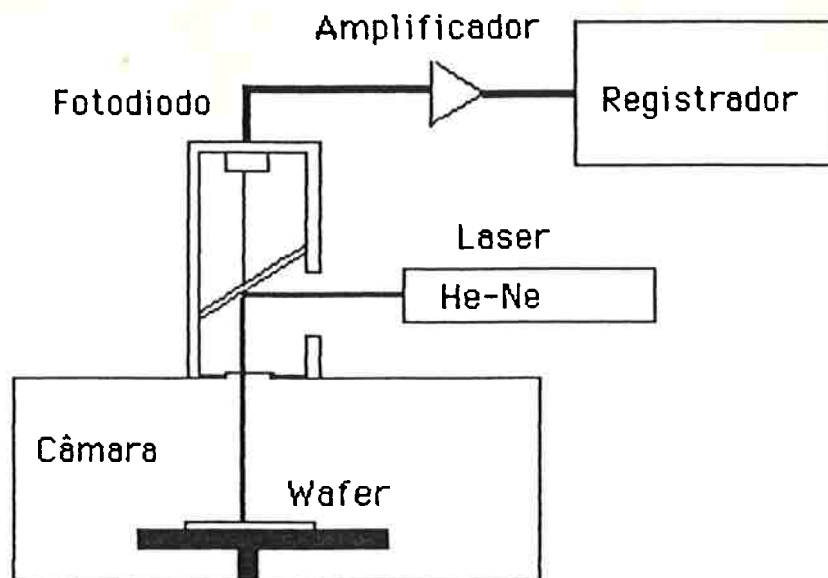


Figura 3: Vista esquemática de um interferômetro óptico

Tipicamente uma região de  $0.5 \text{ mm}^2$  é necessária para a detecção.

No método de reflexão óptica, para filmes não transparentes, é observada a mudança da reflexão em função do tempo. Uma mudança brusca na reflexão significa o término da corrosão.

Para materiais transparentes a intensidade da reflexão varia aproximadamente como uma senóide com o decréscimo da espessura do filme a ser corroído (Figura 4).

Um problema apresentado por esse método é que como é centrado em um único ponto, para corrosões não uniformes em toda a lâmina, ele não representa realmente o ponto final. Por isso deve ser associada a outra técnica para que o ponto final possa ser realmente determinado.



Outras técnicas também são usadas para detecção do ponto final, e todas elas são baseadas na observação da variação de algum fator ao término da corrosão.

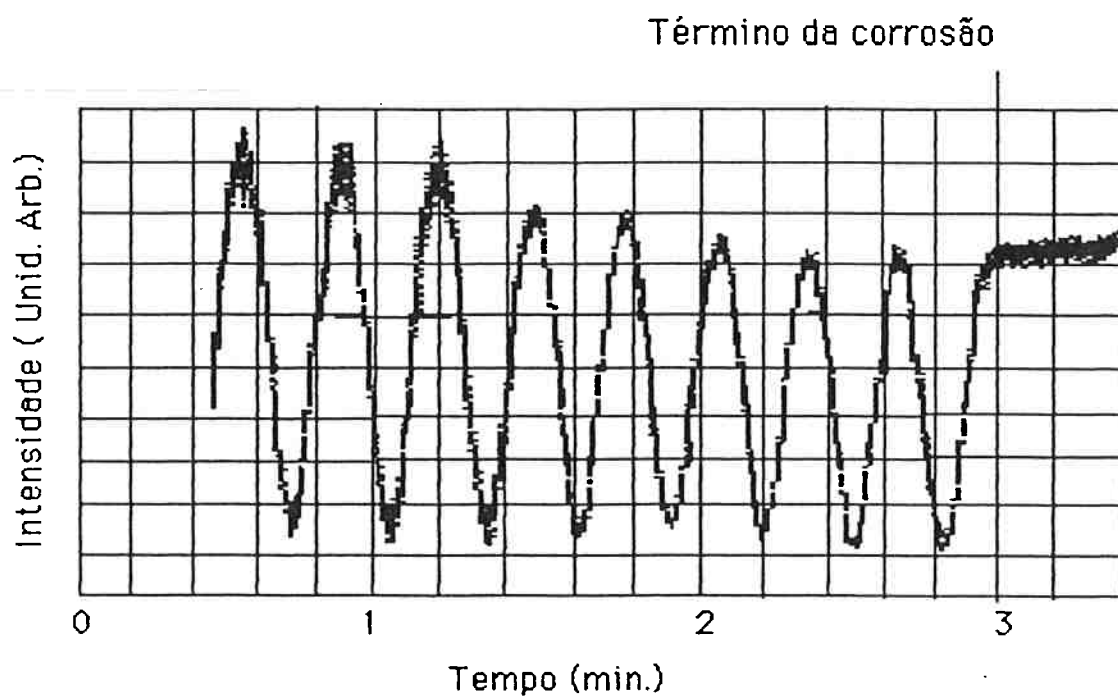


Figura 4 Resultado obtido pelo interferômetro