

Ronaldo Domingues Mansano

**Corrosão de silício por plasma para
aplicação em microcanais**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

São Paulo
1998

Ronaldo Domingues Mansano

**Corrosão de silício por plasma para
aplicação em microcanais**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração
Engenharia Elétrica

Orientador:
Patrick B. Verdonck

Coorientador:
Homero Santiago Maciel

1998

Aos meus pais ,

Joaquim Mansano Filho e

Nadir Domingues Fernandes Mansano.

E ao meu irmão,

Reinaldo Domingues Mansano

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Patrick Verdonck, pelo grande incentivo, excelentes discussões e valioso auxílio durante a execução desse trabalho.

Ao Prof. Br. Homero Santiago Maciel, meu coorientador, pelo incentivo e apoio.

Ao Prof. Dr. Claus Martin Hasenack (in memoriam) pelo coleguismo e excelentes discussões no início do trabalho.

Eu gostaria de agradecer as pessoas que foram tão importantes, que sem elas esse trabalho não poderia ser desenvolvido:

Tec. Nelson Ordonez

Tec. Alexandre Marques Camponucci

Tec. Carlos Carvalho do Nascimento

Tec. Gilberto Koji Nishioka

Tec. Fabio G. Arraes

Também agradeço as pessoas que em vários momentos ajudaram e apoiaram a execução deste trabalho:

Msc. Marcos Massi

Msc. Luiz da Silva Zambom

Msc. Eliphaz Wagner Simões

Msc. Victor Pellegrini Mammana

Msc. Suelene da Silva

Prof. Dr. Rogério Furlan

Prof. Dr. Antonio Carlos Seabra

Prof. Dr. Maria Cecilia Salvadori

Tec. Marcelo Bento Pisani

Tec. Elisio José de Lima

Tec. Adir José Moreira

Agradeço em especial a FAPESP pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Abstract

Micromachining is becoming an increasingly important technology. Plasma etching of deep trenches in a silicon substrate is one of the most important processing steps in micromachining. In this work we studied several plasma etching processes, all based on fluorine containing gases, to obtain deep trenches with well controlled dimensions.

Using the gas CBrF_3 , we were able to obtain trenches with vertical walls, relatively smooth surfaces until twenty micrometer deep. Addition of SF_6 increases the etch rate, but also the undercut under the mask, resulting in less anisotropic processes. Etch depth has no limitation for these processes.

Using pure SF_6 and an aluminium electrode, very deep trenches can be etched with etch rates of several micrometers per minute, but the processes are isotropic. To obtain more vertical walls, a graphite electrode was used, and argon and hydrogen were added. In this way, polymerization inhibits lateral etching under the mask. Trenches of twenty seven micrometers deep with vertical walls were etched with such processes, but with a relative low etch rate, approximately two hundred nanometers per minute.

Inductively coupled plasmas are used to obtain relatively high etch rates at low pressures. In our modified Reactive Ion Etching reactors the first tests showed that we are able to etch trenches with vertical walls at etch rates of approximately one micrometer per minute, using pure SF_6 . The roughness of the bottom of the trench is also reduced by these processes. For most of these processes we were able to determine the most important etch mechanisms.

These processes are being used to manufacture such devices as pillars to form diamond sieves, fluidic amplifiers etc.

Resumo

A corrosão por plasma de canais em silício monocristalino é uma das mais importantes etapas de processo na fabricação de micromáquinas e sensores. Neste trabalho são estudados vários processos de corrosão de silício por plasma usando gases fluorados, para obter canais com anisotropia de perfil controlada.

Usando o gás $CBrF_3$ foram obtidos canais com paredes verticais, com baixa rugosidade e com profundidade em torno de vinte micrometros. A adição de SF_6 aumenta a taxa de corrosão, mas causa perda de anisotropia pela corrosão por baixo da máscara.

Em processos de corrosão por plasma usando SF_6 puro, obtém-se perfis arredondados com taxas de corrosão de vários micrometros por minuto. Para obter perfis verticais é necessário o uso de um eletrodo de grafite como fonte de carbono e a adição de argônio e hidrogênio. Com a adição desses dois gases ocorre a polimerização do carbono nas paredes inibindo a corrosão lateral, aumentando assim a anisotropia dos perfis. Canais com paredes verticais e profundidade de vinte e sete micrometros foram obtidos usando estes processos. As taxas de corrosão obtidas são de apenas duzentos nanometros por minuto.

Os plasmas de alta densidade (acoplados indutivamente) são usados para obter altas taxas de corrosão com baixas pressões. Neste trabalho foi adaptado em um reator de corrosão com íons reativos um sistema de plasma com acoplamento indutivo. Nos primeiros testes do novo sistema foram conseguidos canais verticais em silício com taxas de corrosão de um micrometro por minuto usando SF_6 puro. A rugosidade dos canais obtidos com este sistema é bastante reduzida.

Os processos desenvolvidos neste trabalho estão sendo usados na fabricação de vários dispositivos, como emissores de campo, moldes para deposição de diamante, amplificadores fluídricos etc.

Sumário

Lista de símbolos e abreviaturas

Resumo

“Abstract”

1	Introdução	1
1.1	Objetivos do trabalho	1
1.2	Estrutura da tese	2
2	Revisão bibliográfica	4
2.1	Introdução	4
2.2	Corrosão de silício por plasma	5
2.2.1	Mecanismo da corrosão de silício com plasma de CBrF_3	5
2.2.2	Mecanismo da corrosão de silício com plasma de SF_6	7
2.2.3	Uso do eletrodo de grafite	9
2.2.4	Efeito da adição de Ar	9
2.2.5	Efeito da adição de oxigênio	10
2.2.6	Efeito da adição de H_2 ao plasma de SF_6	11
2.3	Principais resultados desejados na corrosão por plasma	12
2.3.1	Taxa de corrosão	12
2.3.2	Anisotropia de perfil	12
2.3.3	Uniformidade da corrosão	13
2.3.4	Seletividade	14
2.3.5	Reprodutibilidade	15
2.4	Equipamentos de corrosão por plasma	15

3 Procedimento experimental	17
3.1 Equipamento de corrosão utilizado	17
3.1.1 Equipamento de corrosão modo RIE	17
3.1.2 Sistema de corrosão por plasma modo ICP montado no Plasma I.....	19
3.1.3 Sistema de corrosão ICP montado no Plasma II.....	21
3.2 Equipamentos de caracterização utilizados.....	23
3.3 Preparação das amostras.....	24
4 Corrosão com CBrF₃	26
4.1 Corrosão de silício com CBrF ₃	26
4.2 Corrosão de silício com eletrodo de alumínio	26
4.3 Influência dos parâmetros de processo na corrosão de silício com CBrF ₃	27
4.4 Perfis e rugosidade obtidos na corrosão de silício com CBrF ₃	30
4.5 Efeito da adição de SF ₆ nos processos de corrosão de silício com CBrF ₃	32
4.6 Efeito da adição de argônio nos processos de corrosão de silício com CBrF ₃ + SF ₆	33
4.7 Efeito do eletrodo de aço inox nos processos de corrosão de silício com CBrF ₃	35
4.8 Conclusões	38
5 Corrosão com SF₆	39
5.1 Corrosão de silício com eletrodo de alumínio	39
5.1.1 Corrosão isotrópica de silício.....	40
5.1.2 Influência dos parâmetros de processo na corrosão de silício	41
5.1.3 Efeito da adição de O ₂ + Ar na corrosão de silício com SF ₆	52
5.1.3.1 Efeito da adição de oxigênio aos plasmas de SF ₆	53
5.1.3.2 Efeito da adição de argônio na corrosão de silício com plasma de SF ₆	59
5.1.4 Efeito da adição de argônio na corrosão de SiO ₂ com plasma de SF ₆	60

5.2 Corrosão de silício por plasma com eletrodo de grafite	63
5.2.1 Corrosão de silício com plasma de SF ₆	63
5.2.2 Efeito da adição de argônio ao processo de corrosão de silício por plasma com eletrodo de grafite	70
5.2.3 Efeito da adição de H ₂ ao plasma de SF ₆ + Ar	77
5.3 Conclusões	88
6 Corrosão de silício em um sistema de plasma de alta densidade.....	90
6.1 Introdução.....	90
6.2 Plasma de alta densidade (ICP - Inductively Coupled Plasma)	90
6.3 Corrosões no Plasma I usando bobina planar tipo Meander.....	91
6.3.1 Equipamento (Plasma I).....	91
6.3.2 Influência dos parâmetros de processo na corrosão de silício	93
6.4 Corrosões no Plasma II com bobina espiral.....	103
6.4.1 Descrição do sistema de plasma II (com bobina espiral)	103
6.4.2 Influência dos parâmetros de processo nas taxas de corrosão e perfis obtidos em silício.....	105
6.5 Conclusões	111
7 Conclusões.....	112
7.1 Corrosão de silício com CBrF ₃	112
7.2 Corrosão de silício com SF ₆	113
7.3 Corrosão de silício com plasma de alta densidade	114
7.4 Aplicações da corrosão de silício por plasma.....	115
8 Sugestões para trabalhos futuros	116
Referências bibliográficas.....	117

1 Introdução

No desenvolvimento de micromáquinas [1.1], em especial sensores e atuadores [1.2] um dos processos mais importantes a ser estudado é a corrosão de silício [1.3].

O silício pode ser o principal elemento do dispositivo, sendo o apoio estrutural (em cantilevers ou em microsondas) [1.4], sendo o principal elemento (canais, tips, ou emissores de campo) [1.5], como elemento de molde [1.6] ou em elementos de máquinas (engrenagens, molas ou contrapesos)[1.7].

No desenvolvimento desses dispositivos é necessário obter “trincheiras” profundas no silício com forma controlada. Para isso é preciso desenvolver processos de corrosão de silício por plasma com taxas de corrosão e perfís compatíveis com essa aplicação [1.8].

Para obter esses resultados é necessário o estudo dos parâmetros convencionais de processo (pressão, potência RF, vazão dos gases de processo etc) e também é necessário o estudo de outros parâmetros bastante importantes (material de máscara, material do eletrodo etc.) [1.9].

Sendo até necessário o desenvolvimento de novos equipamentos que podem fornecer as altas taxas de corrosão que são necessárias aos processos, como também a anisotropia devida a essas aplicações da corrosão de silício [1.10].

1.1 Objetivos deste trabalho

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver processos de corrosão de silício por plasma que possam ser aplicados no desenvolvimento de diversos tipos de micromáquinas, sensores e atuadores.

Estes processos têm de ter como principais resultados taxas de corrosão compatíveis com os processos de micromáquinas e a possibilidade de obtermos desde perfís isotrópicos até perfís verticais.

Outro objetivo é o estudo da corrosão de silício por plasma em ambientes de CBrF_3 e SF_6 e usando outros gases aditivos (Ar , H_2 , O_2), verificar a influência dos parâmetros de processo (pressão, potência de RF, vazão e composição dos gases) e a influência dos materiais usados no processo: material de máscara, e material do eletrodo.

Também é objetivo do trabalho desenvolver um sistema de plasma de alta densidade, tipo ICP (Inductively Coupled Plasma), e iniciar o desenvolvimento de processos de corrosão de silício com esse sistema e determinar os mecanismos desses processos de corrosão.

1.2 Estrutura da tese

No capítulo 2 (Revisão bibliográfica) é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os processos de corrosão por plasma em especial com gases fluorados (CBrF_3 e SF_6). Também é apresentada uma pequena revisão sobre sistemas de corrosão por plasma.

No capítulo 3 (Procedimentos experimentais) são mostrados os equipamentos usados na corrosão de silício, os equipamentos por nós desenvolvidos, as técnicas de preparação das amostras usadas, materiais utilizados e os equipamentos e/ou técnicas de caracterização empregadas durante o desenvolvimento do trabalho.

No capítulo 4 (Corrosão de silício com CBrF_3) são apresentados os resultados dos processos de corrosão de silício com plasma de CBrF_3 , influência dos parâmetros de processo: vazão de CBrF_3 , pressão, potência RF. Também é estudada a influência da adição de SF_6 e de Ar ao processo de corrosão e dos materiais de eletrodo (alumínio e aço inox).

No capítulo 5 (Corrosão de silício com SF_6) é apresentado o desenvolvimento de processos de corrosão de silício com SF_6 , obtêmos processos que geram perfis isotrópicos com SF_6 puro, anisotrópicos com SF_6 e Ar e verticais com $\text{SF}_6 + \text{Ar} + \text{H}_2$, para isso foram estudados os parâmetros de processo (pressão, potência RF, vazão) e materiais do eletrodo (alumínio e grafite).

No capítulo 6 foi desenvolvido um novo sistema de corrosão com plasma de alta densidade tipo ICP. Esse sistema foi montado nos dois equipamentos de corrosão por plasma do nosso laboratório e foi empregado na corrosão de silício com SF₆. Também é apresentado o estudo da influência dos parâmetros de processo nesse tipo de corrosão.

E por fim as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas nos capítulos 7 e 8.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Introdução

A obtenção de trincheiras em silício usando corrosão por plasma tem sido bastante estudada e bastante usada em microeletrônica. As principais aplicações dessas trincheiras são na isolação de transistores bipolares [2.1] e CMOS [2.2] e também como estruturas básicas na fabricação de capacitores tridimensionais em memórias DRAM [2.3]. Nestas aplicações as trincheiras devem ter dimensões entre 100 nm e alguns micrometros.

Trincheiras com dimensões maiores (10 a 100 μm) são atualmente usadas para isolação de dispositivos de potência (tiristores). Essas trincheiras com dezenas de micrometros tem como função a isolação da região ativa do dispositivo.

A mais recente aplicação da corrosão de silício por plasma é na fabricação de micromáquinas (termo genérico para qualquer dispositivo mecânico ou elétrico reproduzido principalmente por técnicas de microeletrônica)[2.4] tais como microcanais [2.5, 2.6], microlentes [2.7], microtips [2.8], filamentos [2.9], microsondas [2.10, 2.11], emissores de campo (field emitters) [2.12, 2.13], membranas para sensores de pressão [2.14], que normalmente são feitas por corrosão úmida usando KOH [2.15, 2.16] ou TMAH [2.17], cantileveis [2.18], acelerômetros [2.19, 2.20] e até moldes para depósito de outros materiais (processo LIGA) [2.21, 2.22] .

Para todas essas aplicações tanto as trincheiras quanto os dispositivos têm dimensões que vão de alguns micrometros até centenas de micrometros, e pode ser necessário apresentar perfís que vão desde o isotrópico (microtips) até perfís verticais com ângulo maior que 80 ° (microcanais) passando por diversos graus de anisotropia (membranas). Outras características importantes são: boa uniformidade, baixa rugosidade na superfície e nos canais, boa seletividade em relação à máscara, boa reprodutibilidade, e na maioria das vezes ser compatível com processos de microeletrônica, pois muitos desses dispositivos serão integrados junto com CIs de controle e análise e encapsulados.

2.2 Corrosão de silício por plasma.

Existem diversos plasmas que podem ser utilizados para a corrosão do silício [2.23]. Basicamente, estes plasmas podem ser divididos em três grupos: os que geram flúor [2.24, 2.25, 2.26], cloro [2.27, 2.28] e bromo [2.29, 2.30], que são responsáveis pela corrosão do silício, resultando nos produtos voláteis SiF_4 , SiCl_4 e SiBr_4 [2.31] respectivamente.

Os plasmas que geram bastante flúor atômico usando gases como CF_4 , SF_6 e NF_3 [2.32] apresentam normalmente características de corrosão isotrópica pois o flúor reage facilmente com o silício, formando o produto volátil SiF_4 [2.33]. Nestes processos normalmente a corrosão química é o mecanismo predominante na corrosão. Neste caso o bombardeamento iônico pode enriquecer o processo de corrosão, produzindo sítios ativos devido aos danos causados na superfície do silício e pelo efeito de “sputtering” químico [2.34, 2.35].

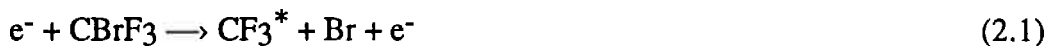
Ao contrário do flúor, o cloro e o bromo atômicos apresentam reatividade baixa com o silício à temperatura ambiente, pois a reação para a formação do SiCl_4 e do SiBr_4 requer energia de ativação relativamente elevada. Por isso em plasmas clorados (Cl_2 , CCl_4 e BCl_3) e em plasmas bromados (CBrF_3 e HBr) normalmente usados na corrosão anisotrópica de silício, o papel do bombardeamento iônico é extremamente importante no mecanismo de corrosão.

Neste trabalho optamos pela utilização do plasma de CBrF_3 e do plasma de SF_6 devido à baixa toxicidade desses dois gases e pelo seu fácil manuseio.

2.2.1 Mecanismos da corrosão de silício com plasma de CBrF_3

No plasma de CBrF_3 devido às colisões inelásticas dos elétrons com as moléculas do gás, ocorrem principalmente as seguintes reações:

a dissociação:

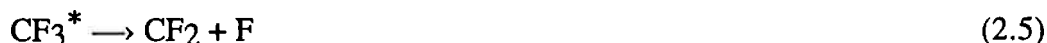


e dissociação com ionização:



onde o carbono tende a se manter ligado com o flúor liberando o bromo.

O radical CF_2 é gerado pelas seguintes reações:



Apesar da existência do radical CF_2 , o íon CF_2^+ não é observado pois este íon pode reagir com o CBrF_3 , liberando F e Br, segundo as reações:



O bromo apresenta seção de choque para captura de elétrons elevada, capturando elétrons de baixa energia transformando-se em Br^- . Este íon por sua vez, pode-se recombinar-se com o íon positivo CF_3^+ , podendo gerar instabilidade no plasma .

As reações de recombinação do F com os radicais CF_2 , CF_3 , reduzem a concentração de F [2.36].

Portanto o mecanismo de corrosão do silício com o plasma de CBrF_3 é dominado pelo bromo, que apresenta baixa reatividade à temperatura ambiente [2.37], necessitando de energia proveniente do bombardeamento iônico, principalmente dos íons Br^+ , Br_2^+ e CF_3^+ para que se processe a reação química do bromo adsorvido na superfície do silício, formando o produto volátil SiBr_4 , gerando assim uma corrosão anisotrópica, uma vez que as reações nas paredes laterais não ocorrem devido à inexistência de bombardeamento iônico, em condições de baixa pressão.

As elevadas concentrações dos radicais CF_2 e CF_3 são responsáveis pela deposição de polímero nas superfícies do silício, inibindo a reação do flúor nas paredes laterais, onde não há bombardeamento iônico, enquanto que no fundo dos canais (superfícies horizontais) o filme de polímero é removido pelo ataque iônico permitindo que ocorra a reação das espécies reativas com o silício [2.38].

O polímero é gerado devido a reação do silício com os radicais CF_x ou CBrF_2 seguindo as reações:



onde o SiF_x é volátil depositando o polímero nas paredes.

2.2.2 Mecanismos da corrosão de silício com plasma de SF_6

A corrosão isotrópica de silício com SF_6 é um processo bastante estudado [2.39]. O silício exposto ao flúor atômico adquire rapidamente uma camada fluorinada de uma a dez monocamadas [2.40] dependendo do ambiente (gás e tempo de exposição). Ocorre assim a corrosão espontânea do silício (formando SiF_4). Durante um processo de corrosão, os íons de flúor encontram a superfície de silício atravessando a camada fluorinada, ao chegar a superfície do silício rompem as ligações Si-Si, liberando dois

produtos voláteis o SiF_2 reativo e o produto estável SiF_4 (dependendo da temperatura) [2.41], e nos processos de corrosão normalmente o principal produto volátil é o SiF_4 , pois o SiF_2 pode recombinar com o flúor da camada fluorinada formando o produto estável SiF_4 [2.42].

O bombardeamento iônico também pode induzir a desorção de espécies não saturadas SiF_x ($x < 4$)

No plasma de SF_6 devido às colisões inelásticas dos elétrons com as moléculas do gás, ocorrem principalmente as seguintes reações:

a dissociação:



dissociação com ionização:



e dissociação com captura de elétrons:



E a reação com o silício é dada pelas equações:





O principal elemento reativo na corrosão do silício é o flúor atômico e o principal mecanismo é a corrosão química que gera perfís isotrópicos.

2.2.3 Uso do eletrodo de grafite

As reações químicas apresentadas no item anterior independem do tipo de eletrodo utilizado, mas ao usarmos eletrodos de grafite como fonte de carbono no processo temos também o carbono no sistema e a formação dos radicais CF no plasma. Assim outras reações podem ocorrer no sistema.

As elevadas concentrações dos radicais CF₂ e CF₃ e o C são responsáveis pela deposição de polímero nas superfícies do silício, inibindo a reação do flúor nas paredes laterais, onde não há bombardeamento iônico, enquanto que no fundo dos canais (superfícies horizontais) o filme de polímero pode ser removido pelo ataque iônico permitindo que ocorra a reação das espécies reativas com o silício.

2.2.4 Efeito da adição de Ar

Com a adição de argônio ocorrem vários fenômenos:

- a) aumento da densidade de elétrons no plasma;
- b) aumento do número de íons;
- c) aumento do |V_{dcl}|;
- d) aumento do bombardeamento iônico;

Todos estes motivos levam ao aumento da taxa de corrosão devido a:

- a) geração de sítios ativos;
- b) redução do filme de polímero sobre a superfície.

Outras consequências da adição do Ar são:

- a) perfil mais vertical;
- b) maior rugosidade;

Também pode ocorrer a redução da taxa de corrosão devido à diluição do flúor pelo Ar.

Quando usamos o eletrodo de grafite temos:

- a) aumento da anisotropia de perfil;
- b) redução na taxa de corrosão.

Estes dois resultados são decorrentes da deposição de carbono retirado do eletrodo pelo Ar.

2.2.5 Efeito da adição de oxigênio

O oxigênio apresenta algumas características bastante próximas das obtidas ao adicionarmos o argônio ao processo:

- a) aumento da densidade de elétrons no plasma;
- b) aumento do número de íons;
- c) aumento do IVdcl;
- d) aumento do bombardeamento iônico;

- e) maior dissociação do SF₆ quimicamente (equação 2.19);
- f) oxidação do silício;
- g) oxidação do carbono do polímero formando os produtos voláteis CO, CO₂, COF₂.



Todos estes motivos levam ao aumento da taxa de corrosão devido à:

- a) geração de sítios ativos;
- b) redução do filme de polímero sobre a superfície;
- c) formação de mais flúor atômico.

Outras conseqüências da adição do O₂ são:

- a) perfil mais vertical;
- b) maior rugosidade.

E são causados pela a oxidação da superfície do silício e pela alta seletividade Si/SiO₂ em corrosões com plasma (com SF₆).

2.2.6 Efeito da adição de H₂ ao plasma de SF₆

Ao adicionarmos hidrogênio ao processo de corrosão temos um aumento da polimerização devido à formação do radical HF que aumenta a relação [C]/[F] e a formação do radical CH. Esse radical junto ao CF e ao C tende a se depositar nas paredes aumentando assim a anisotropia dos perfis, pois impede a corrosão lateral do silício. Esse polímero também tende a reduzir a corrosão vertical do silício.

2.3 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.

2.3.1 Taxa de corrosão (T)

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.

2.3.2 Anisotropia de perfil (A)

A anisotropia de perfil é definida 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 2.1)

Essa anisotropia pode ser definida como sendo :

$$A = 1 - (T_h / T_v) \text{ onde: } T_h: \text{Taxa de corrosão horizontal} \quad (2.20)$$

T_v : Taxa de corrosão vertical

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

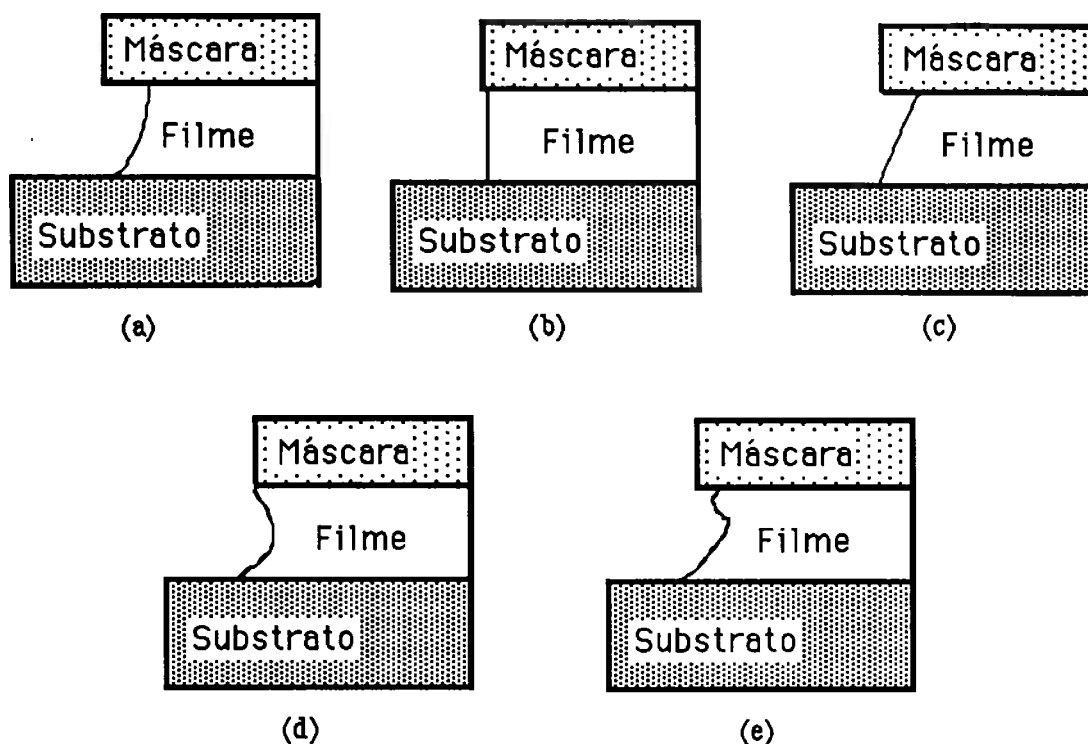


Figura 2.1: Seção transversal de vários tipos de perfis (a) isotrópico ($0 \leq A \leq 0,2$), (b) vertical, (c) anisotrópico, (d) reentrante ou barril, (e) aleatório.

2.3.3 Uniformidade de corrosão (U):

É a relação entre a taxa de corrosão no ponto da superfície da lâmina onde esta foi mais alta e a taxa de corrosão no ponto onde a mesma foi mais baixa. Neste trabalho 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 :

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

$$U = (T_M - T_m) / 2 T_a \quad (2.21)$$

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

$$U = (T_M - T_m) / (T_M + T_m) \quad (2.22)$$

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

$$U = T_m / T_M \quad (2.23)$$

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 (equação 2.23)

2.3.4 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.

$$S_1 = T_{\text{filme}} / T_{\text{substrato}} \text{ ou } S_2 = T_{\text{filme}} / T_{\text{máscara}} \quad (2.24)$$

onde T: taxa de corrosão.

No caso de usamos máscara de alumínio (hard mask) a seletividade é infinita, permitindo a obtenção de corrosões profundas [2.43].

2.3.5 Reprodutibilidade:

É a possibilidade de conseguirmos repetir os processos de corrosão obtendo os mesmos resultados com os mesmos parâmetros de processo. Uma alta reprodutibilidade corresponde a um alto rendimento do processo, enquanto que uma baixa reprodutibilidade torna difícil o uso desses processos na fabricação de dispositivos .

2.4 Equipamentos de corrosão por plasma

As reações químicas apresentadas no item 2.2 acontecem em qualquer sistema de corrosão por plasma .

Atualmente têm sido desenvolvidos diversos equipamentos de corrosão, em especial voltados à corrosão de silício para aplicação em micromáquinas [2.44] , pois os resultados mais importantes, altas taxas de corrosão e/ ou perfis verticais são bastante diferentes dos processos necessários para microeletrônica.

As principais diferenças que existem entre os equipamentos de corrosão são:

- a) a velocidade de bombeamento (garante a pressão no interior do reator);
- b) temperatura do eletrodo (sistemas criogênicos)
- c) capacidade de dissociação do gás de processo (sistemas de alta densidade)
- d) quantidade de amostras por processo (processos industriais)

O sistema que era mais usado em pesquisa e em produção é do tipo RIE (Reactive Ion Etching) planar de lâmina única [2.45], que tem como principais vantagens o custo e a simplicidade do sistema e a facilidade do uso . O maior problema deste sistema são as baixas taxas de corrosão à baixa pressão, a dificuldade para a obtenção de processos com

perfis verticais quando usamos apenas o SF₆ (isso é conseguido usando sistemas com eletrodo criogênico). Nos sistemas RIE convencionais o ataque iônico e a geração do plasma não podem ser separados pois são resultado da potência RF aplicada ao eletrodo .

Um método para aumentar a densidade do plasma é aumentar a potência aplicada ao sistema. Esse método no entanto gera mais defeitos na superfície da amostra, pois acarreta um aumento do ataque iônico.

Em processos em que são necessárias altas taxas de corrosão associados a baixas pressões (< 10 mTorr) são usados sistemas de alta densidade como o ECR (Electron Cinclotron Ressonance) [2.46] e o ICP (Inductively Coupled Plasma) [2.47].

Nestes sistemas o plasma é gerado por microondas (ECR) ou por campos magnéticos (ICP). No primeiro caso conseguem-se plasmas bastante densos 10¹² íons/cm³ [2.48] , mas tem pouca uniformidade devido à presença de grandes campos magnéticos no interior do reator. O ICP foi desenvolvido para obter plasmas com alta densidade (10¹¹ a 10¹² íons/ cm³) e maior uniformidade à baixa pressão (1 a 20 mTorr) [2.53] . Neste processo uma bobina planar é usada para gerar o plasma e é aplicado um outro potencial (DC, RF, LF) nos eletrodos para acelerar os íons contra a amostra aumentando a anisotropia das paredes e a taxa de corrosão [2.49] .

Atualmente os sistemas de plasma de alta densidade (ICP - Inductively Coupled Plasmas) são bastante usados para corrosão de materiais usados em microeletrônica e em micromáquinas. Para obter processos mais anisotrópicos é necessário trabalhar com pressões baixas. Quando trabalhamos com RIE temos baixas taxas de corrosão à pressões baixas, ao usarmos um sistema de ICP conseguimos maiores taxas de corrosão mesmo a pressões baixas (<10 mTorr). Com esse sistema conseguem-se plasmas com densidades maiores do que com um sistema RIE (Reactive Ion Etching) convencional [2.50] .

3. Procedimento experimental

Neste capítulo são apresentados os sistemas de plasma utilizados na corrosão de silício, o tipo de amostra utilizada, bem como sua preparação que compreende a limpeza, a preparação do material de mascaramento, a etapa de litografia óptica, e a corrosão do material da máscara.

3.1 Equipamento de corrosão utilizado

Nos processos de corrosão de silício por plasma que foram desenvolvidos foram usados dois equipamentos de corrosão projetados e montados em nosso laboratório [3.1, 3.2].

Durante o desenvolvimento do trabalho os dois equipamentos sofreram modificações. Os dois sistemas de corrosão e suas modificações são descritas nos próximos itens.

3.1.1 Equipamento de corrosão modo RIE

O sistema de corrosão por plasma usado para os processos de corrosão com CBrF_3 (capítulo 4) e SF_6 (capítulo 5), denominado por nós Plasma I [3.1], é um reator de placas paralelas com configuração RIE (Reactive Ion Etching), no qual o plasma é gerado por potência à uma frequência de RF de 13,56 MHz, acoplada ao eletrodo inferior da câmara através de uma malha de acoplamento automático.

A câmara de reação é feita em aço inox, tem 310 mm de diâmetro interno, com distância entre eletrodos de 85 mm. O catodo é de cobre e apresenta a possibilidade de ser coberto com outros materiais (no nosso caso foi usado o alumínio, o aço inox e o grafite). A possibilidade de trocar o material do eletrodo é a principal diferença entre esse equipamento e o outro usado nos outros processos (capítulo 6). O eletrodo é refrigerado com um sistema autônomo de refrigeração que possibilita variar a temperatura entre -10°C

e 40°C usando como líquido refrigerante óleo siliconado. Nos nossos processos o eletrodo foi mantido em 10 °C e em 20 °C, mas não notamos diferenças significativas nos processos com essas duas temperaturas.

Os discos de materiais diferentes são presos ao eletrodo de cobre com 8 parafusos M3 de aço inox. Sobre esses parafusos é colocado um anel de vidro que tem duas funções principais: evitar a contaminação pelo material retirado dos parafusos [3.3], e evitar o contato da amostra com o eletrodo de “shield” (aterrado) que circunda o eletrodo principal. Os dois anéis de vidro usados no trabalho tem diâmetro externo 150 mm e diâmetro interno de 135 mm (capítulo 4) e 100 mm (capítulo 5), durante o trabalho o anel de vidro foi substituído por um anel de alumínio com diâmetro externo 150 mm e diâmetro interno 140 mm, por motivos de contaminação (capítulo 5).

O gás de processo é admitido na câmara de reação através de um distribuidor em forma de “crivo” com 150 mm de diâmetro (com furos de 0,8 mm), situado na tampa superior da câmara, e sua vazão é controlada por meio de controladores de fluxo de massa (mass flow controllers), e a pressão na câmara é medida com um manômetro capacitivo (Baratron).

O bombeamento é feito por meio de uma bomba mecânica e uma bomba “Roots”. O controle da pressão é feito por meio de uma válvula borboleta de controle automático. Um esquema simplificado do sistema é apresentado na figura 3.1 onde estão discriminados os principais elementos necessários ao entendimento dos processos desenvolvidos.

Podemos controlar pressões de 5 mTorr a 1Torr e aplicar potências de 10 W a 200 W. Porém devido ao sistema de bombeamento temos de manter uma relação máxima de 1 sccm : 2 mTorr entre a vazão do gás de processo e a pressão no interior da câmara de corrosão (por exemplo para mantermos a pressão de 50 mTorr, a vazão máxima é de 25 sccm). Isso piora para pressões mais baixas (< 10 mTorr) onde a relação pode chegar até 1 sccm : 3 mTorr (por exemplo 3 ou 4 sccm para 10 mTorr de pressão).

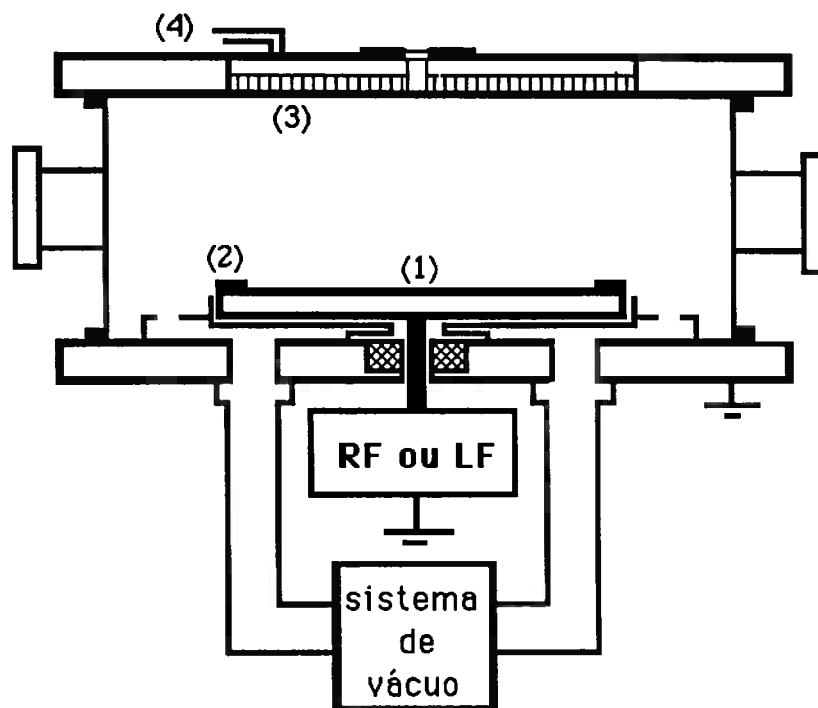


Figura 3.1: Esquema simplificado do sistema de corrosão por plasma utilizado no começo do trabalho (denominado Plasma I) [3.1], podemos observar em destaque : (1) o eletrodo, (2) o anel de isolamento, (3) o “crivo” que homogeneiza a entrada de gases, (4) a entrada de gases.

3.1.2 Sistema de corrosão por plasma com modo ICP (Inductively Coupled Plasma) montado no Plasma I.

No início do desenvolvimento do sistema de plasma de alta densidade foi usado o equipamento de corrosão já apresentado (Plasma I) e foram feitas algumas adaptações para que fosse possível a inclusão de uma “bobina planar” na câmara de reação e assim aumentar a densidade do plasma [3.4] .

Para isso foi colocada uma “bobina planar” (Meander) de 150 mm de lado (tubo de alumínio de 6,35 mm de diâmetro, com intervalo entre as espiras de 15 mm) à 40 mm de altura dentro do reator (entre os dois eletrodos) (figura 3.2).

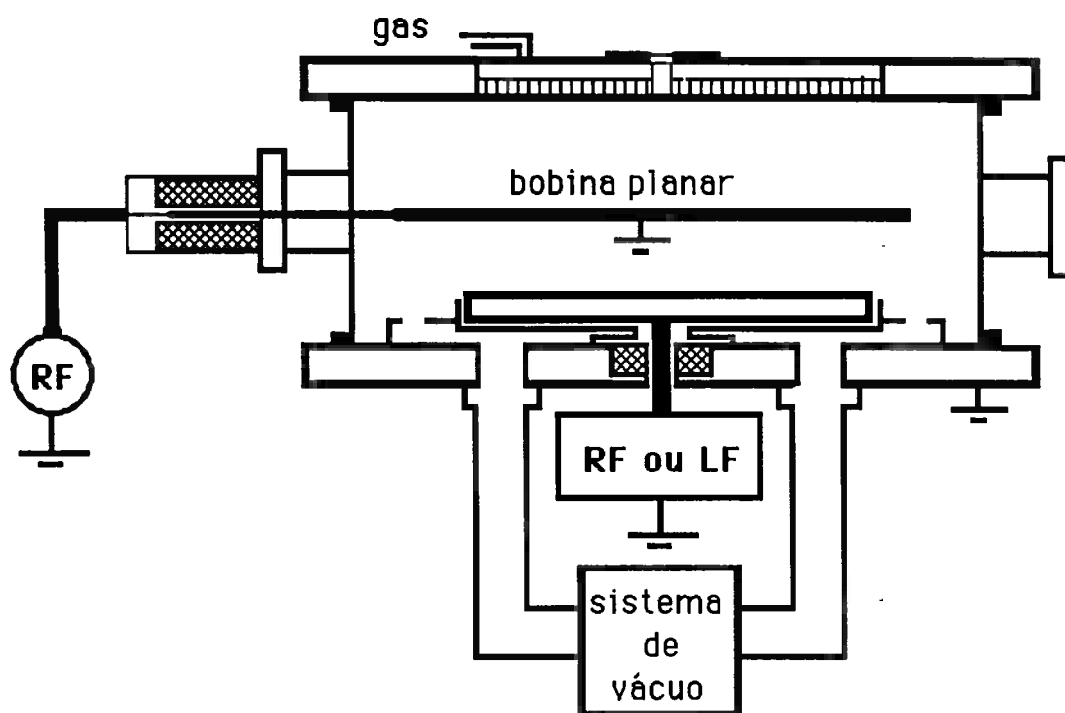


Figura 3.2 : Esquema do reator usado para as corrosões com ICP, onde vemos a localização da “bobina planar” no interior do equipamento.

A amostra a ser corroída é colocada sobre o eletrodo de alumínio (no centro abaixo da “bobina planar”) .

Foi aplicado RF na “bobina planar”, com um gerador e um sistema de acoplamento (por nós projetado) independente do RF acoplado aos eletrodos. Com isso foi possível controlar a geração do plasma parcialmente independente da aceleração dos íons.

A “bobina planar” não foi refrigerada, o eletrodo onde está a amostra, foi refrigerado com água a 10 ° C.

Foram feitos testes com pressões de 20 a 100 mTorr, potência na “bobina planar” de 0 a 100 W e potência RF no eletrodo de 0 a 150 W .

Também é apresentada uma fotografia da montagem (figura 3.3) onde podemos observar a “bobina planar” no interior do reator e as conexões de RF (lateral esquerda) e de aterramento (malha de cobre na frente).

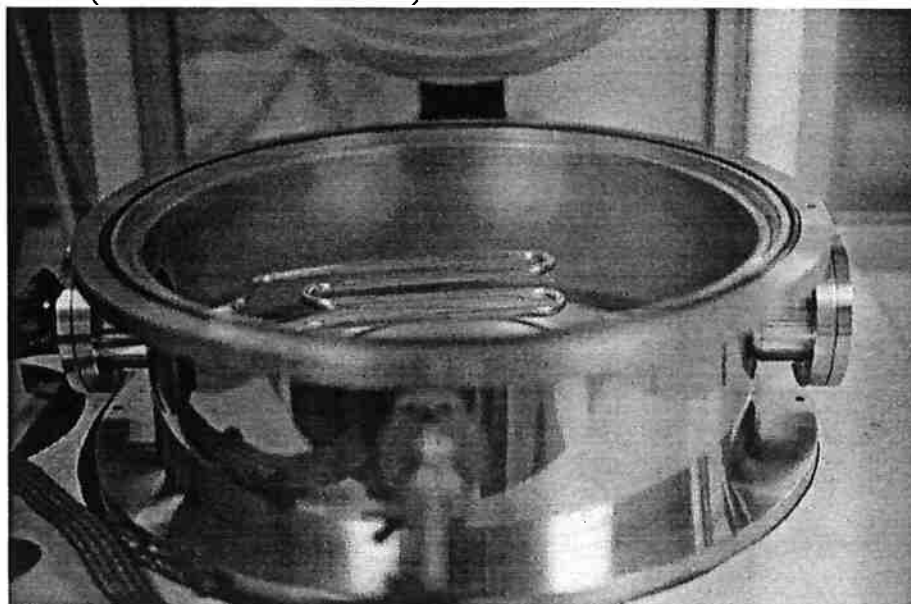


Figura 3.3: Fotografia da montagem utilizada no trabalho, podemos observar a “bobina planar” e as conexões de RF (a esquerda) e de terra (na frente).

3.1.3 Sistema de corrosão ICP montado no Plasma II

Para a continuação do desenvolvimento do sistema de corrosão de alta densidade foi necessário trabalharmos com pressões menores associadas a vazões maiores. Para isso tivemos de utilizar outro sistema de corrosão por plasma, denominado por nós Plasma II. As principais diferenças desse sistema com o Plasma I (item 3.1) são o material da câmara que é alumínio ao invés de aço inox, um sistema automático de carregamento da amostra com uma câmara de admissão; um sistema de vácuo mais eficiente que consegue relações melhores de vazão/ pressão que são de 2 sccm : 1 mTorr como exemplo 50 sccm de gás para 25 mTorr de pressão e de 1 sccm : 1,3 mTorr para pressões menores que 10 mTorr, como exemplo 6 sccm de gás para 10 mTorr de pressão; a possibilidade de refrigerar tanto o eletrodo como a “bobina planar” e a possibilidade futura de posicionar a “bobina planar” externa ao sistema.

A principal desvantagem desse sistema é a impossibilidade de trocar o material do eletrodo que é alumínio, o que impede alguns testes de influência do material do eletrodo.

Um esquema do sistema de corrosão (Plasma II) é apresentado na figura 3.4 onde estão em destaque a “bobina planar” (espiral) de 150 mm de diâmetro com 8 espiras (tubo de alumínio de 6,35 mm de diâmetro, com intervalo entre as espiras de 15 mm) à 30 mm de altura dentro do reator (entre os dois eletrodos).

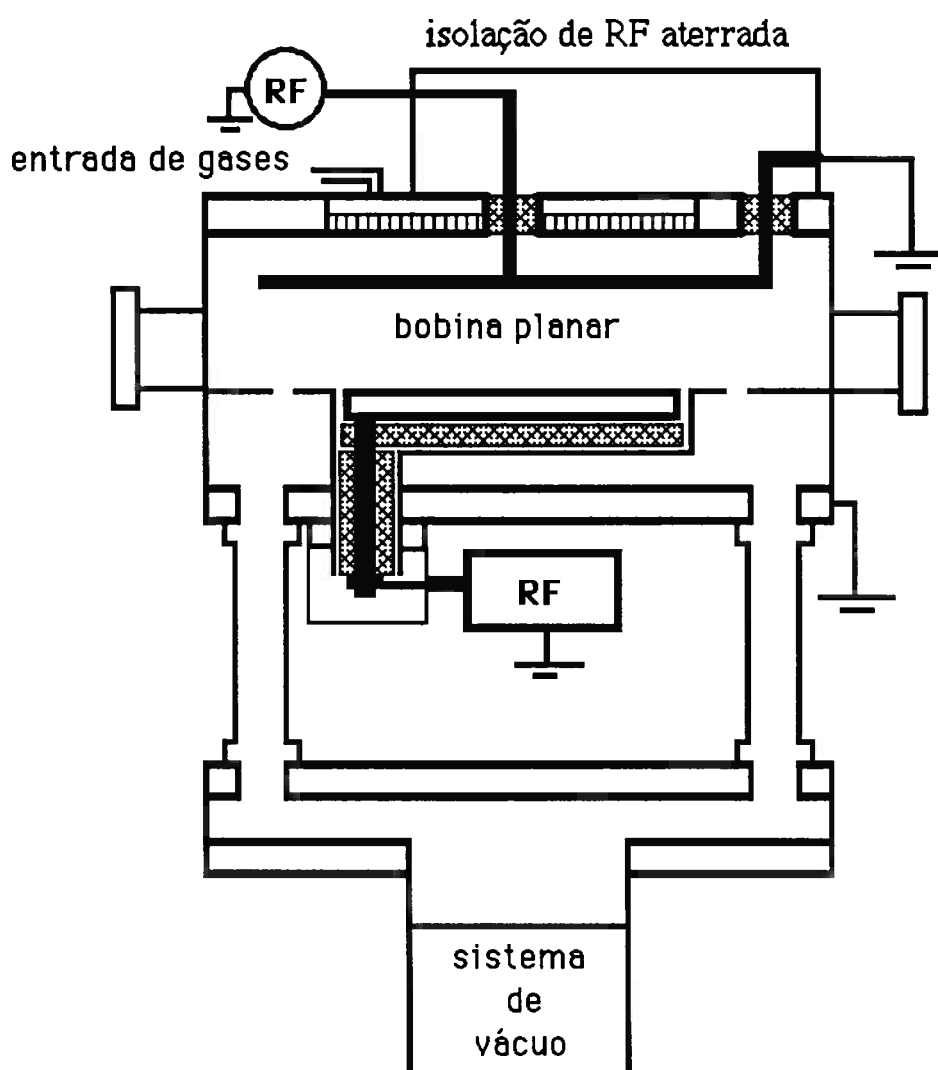


Figura 3.4 : Esquema do reator usado para as corrosões com ICP (Plasma II), onde vemos a localização da “bobina planar” no interior do equipamento.

A amostra a ser corroída é colocada sobre o eletrodo de alumínio (no centro abaixo da “bobina planar”). Foi aplicado RF na “bobina planar”, com um gerador e um sistema de acoplamento (por nós projetado) independente do RF acoplado aos eletrodos. Com isso foi possível controlar parcialmente a geração do plasma independente da aceleração dos íons.

A “bobina planar” e o eletrodo onde está a amostra, foram refrigerados com água a 16 ° C.

Foram feitos testes com pressão de 10 mTorr, potência na “bobina planar” de 100 a 200 W e potência RF no eletrodo de 50 a 150 W .

3.2 Equipamentos de caracterização utilizados

Para a caracterização dos materiais usados na preparação das amostras e na observação dos resultados dos processos foram usados os seguintes equipamentos de medição:

A espessura do óxido de silício usado como máscara foi medida com o elipsômetro AutoEL NIR-3 /SS1/ 4D da Rudolph Research, utilizando comprimento de onda de 6328 Å.

A medição da espessura do fotorresiste e do alumínio, e também a altura dos degraus corroídos no silício foram feitas com o perfilômetro Dektak 3030 da Sloan Technology.

Os perfis de corrosão e a superfície do silício corroído foram observadas e fotografadas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo SEM 515 da Philips.

A rugosidade do silício foi medida no perfilômetro e no microscópio de força atômica (AFM) modelo Nanoscope IIIA da Digital, que está localizado no Instituto de Física da Universidade do estado de São Paulo (IFUSP) e colocado a disposição pela Prof. Dra. Maria Cecilia B.S. Salvadori.

3.3 Preparação das amostras

As amostras usadas neste trabalho são lâminas de silício de 75 mm de diâmetro tipo p, orientação (100), com resistividade de 10 a 20 Ω .cm. Essas amostras primeiro foram limpas usando a limpeza RCA modificada [3.5] composta de:

- 1) 15 min em solução de 1 H₂O₂ : 4 H₂SO₄
- 2) 1min em solução de 1HF : 50 H₂O
- 3) 10 min em solução de 4 H₂O : 1 NH₄OH : 1 H₂O₂ a 70 °C
- 4) 10 min em solução de 4 H₂O : 1 HCl : 1 H₂O₂ a 70 °C
- 5) 1min em solução de 1HF : 50 H₂O

Com 5 min de lavagem em água deionizada (18 M Ω .cm) entre as etapas.

Foram usados 4 tipos de máscaras diferentes nos processos de corrosão. Após as amostras estarem limpas, um primeiro grupo foi oxidado termicamente em um ambiente de oxigênio seco a 1150 °C por 2 horas gerando um óxido de aproximadamente 230 nm (medido por elipsometria).

No segundo grupo foi feita a evaporação térmica de aproximadamente 200 nm de alumínio.

O terceiro grupo recebeu uma camada de NiCr evaporado termicamente de 200 nm.

Algumas lâminas oxidadas também receberam uma camada de 400 nm de alumínio evaporado termicamente (nessas amostras foi feito esse procedimento para o alívio de tensões mecânicas “stress” do alumínio evaporado).

Após as etapas de deposição (ou oxidação) todas as amostras receberam uma etapa de litografia óptica convencional [3.6] usando o resiste positivo AZ1350J da Shipley.

Após a litografia foram corroídos os materiais de máscara com processos por via úmida.

O óxido de silício (SiO_2) foi corroído com um solução DLV (1HF : 6 NH_4F) durante 2 min (taxa de corrosão \approx 200 nm/min).

O alumínio foi corroído com uma solução de ácido fosfórico:

175 ml de H_3PO_4

70 ml de H_2O

15 ml de HNO_3

tempo de 3 min.

O NiCr foi corroído com uma solução de ácido clorídrico (1 HCl : 3 H_2O) por 5 minutos (taxa de corrosão de \approx 50 nm/min).

Após as etapas de corrosão úmida todas as amostras foram submetidas a uma fervura em acetona por 5 min e fervura em álcool isopropílico por 15 min, para retirada do fotorresiste.

Todas as amostras foram clivadas em pedaços para serem usadas nos processos, para os testes de perfil foram cortadas em pedaços de 20 mm X 20 mm. Para os testes de taxa de corrosão e para serem usadas no equipamento de Plasma II (por limitações do equipamento) foram cortadas em 4 com área aproximada de 700 mm^2 .

Para a retirada do óxido “nativo” antes de serem corroídas e após a clivagem, algumas amostras foram submetidas a um “dip” em uma solução de 1HF : 50 H_2O DI durante 30 segundos.

4 Corrosão com CBrF₃

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo da corrosão de silício com CBrF₃. Para isso foram variados os parâmetros de processo (vazão de CBrF₃, pressão, potência de RF), também foram estudados os efeitos dos materiais do eletrodo (alumínio, silício e aço inox) e gases aditivos (SF₆, Ar) . Os principais resultados observados foram a taxa de corrosão, a anisotropia de perfil e a rugosidade gerada nos canais após a corrosão.

4.1 Corrosão de silício com CBrF₃

Na corrosão de silício com CBrF₃ o principal responsável pela corrosão é o bromo que apresenta baixa reatividade à temperatura ambiente [4.1], sendo necessário o ataque iônico para que ocorra a corrosão do silício. Esse ataque iônico é dado pelos próprios íons de bromo (Br⁺ e Br₂⁺), por isso os processos que envolvem o CBrF₃ apresentam como resultado da corrosão perfis anisotrópicos. Durante o processo de corrosão ocorre a deposição de compostos C-F [4.2] nas paredes dos canais inibindo a corrosão lateral ocasionando até perfis verticais neste tipo de corrosão. A deposição de um filme polimérico se dá em todas as regiões expostas do silício porém os filmes depositados nas paredes horizontais normalmente são retirados pelo ataque iônico.

4.2 Corrosão de silício com eletrodo de alumínio.

Para esse estudo foi usado um eletrodo de alumínio de 150 mm de diâmetro com 2 mm de espessura fixado com 8 parafusos de aço M3 ao eletrodo ativo de cobre, para evitar contaminação dos materiais que compõem os parafusos[4.3]. Sobre estes parafusos foi colocado um anel de vidro com diâmetro interno de 130 mm e diâmetro externo de 150 mm. A opção pelo eletrodo de alumínio foi por ele apresentar maiores taxas de corrosão ao usarmos o CBrF₃ com adição de SF₆ [4.4] .

4.3 Influência dos parâmetros de processo na corrosão de silício com CBrF₃.

As taxas de corrosão de silício em função da vazão de CBrF₃ são mostradas na figura 4.1, onde são apresentadas as taxas de corrosão para pressão de 50 mTorr e potência de 100 W.

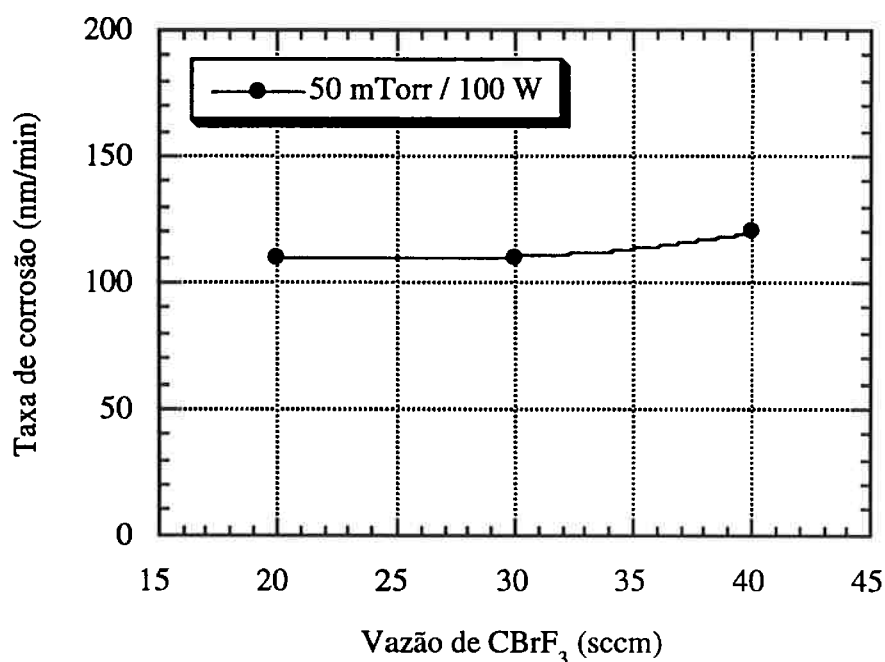


Figura 4.1: Taxa de corrosão em função da vazão de CBrF₃ para pressão de 50 mTorr, potência de 100 W, com eletrodo de alumínio e anel de vidro.

Podemos observar pela figura 4.1 que a taxa de corrosão permanece aproximadamente constante com a vazão no intervalo por nós estudado (20 a 40 sccm). Com esse resultado manteremos a vazão de CBrF₃ em 20 sccm nos nossos próximos testes para podermos obter as menores pressões no interior da câmara de processos.

Na figura 4.2 são apresentadas as taxas de corrosão do silício em função da pressão e da potência com vazão de 20 sccm de CBrF₃ usando eletrodo de alumínio, anel de isolamento de vidro e máscara de alumínio.

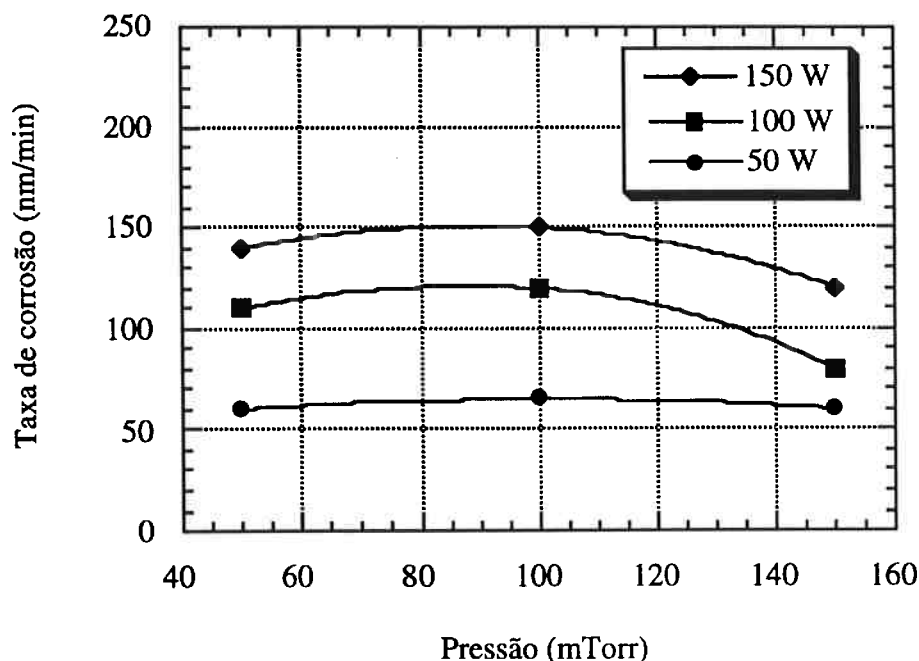


Figura 4.2: Taxa de corrosão em função da pressão e da potência com vazão de 20 sccm de CBrF_3 , com eletrodo de alumínio e anel de isolamento de vidro.

Observando a figura 4.2 percebemos que a taxa de corrosão aumenta com a potência, também aumenta com a pressão até 100 mTorr após o que começa a baixar (150 mTorr). Isso confirma o que já era esperado pois a corrosão com CBrF_3 depende do ataque iônico, pois os produtos gerados na corrosão não são voláteis. Para confirmar estes resultados fizemos o gráfico do V_{dc} (tensão induzida pelo plasma) (figura 4.3) em função da pressão e da potência para confirmar as tendências do gráfico da figura 4.2.

Podemos observar pelo gráfico da figura 4.3 que o I_{Vdcl} aumenta com a potência e diminui com a pressão. Com os resultados das figuras 4.2 e 4.3 observamos duas tendências em função da pressão nos processos de corrosão. Primeiro ocorre um aumento da taxa de corrosão até 100 mTorr devido ao aumento da dissociação do CBrF_3 . Após o que ocorre a redução do ataque iônico (redução do I_{Vdcl}) e a redução da corrosão e o aumento da deposição de polímero.

Os melhores resultados que associam taxas de corrosão, perfis verticais e as seletividades em relação a máscara de SiO₂ são apresentadas na tabela 4.I.

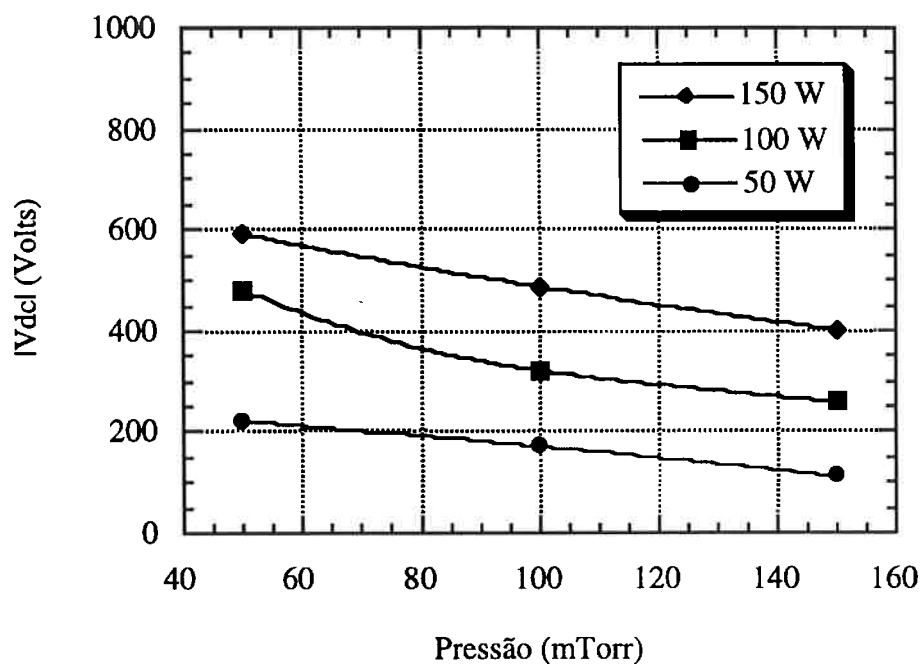


Figura 4.3: Variação do Vdc em função da pressão e da potência com vazão de 20 sccm de CBrF₃, com eletrodo de alumínio e anel de isolamento de alumínio.

Tabela 4.I: Processos de corrosão de silício com as melhores taxa de corrosão do silício, e seletividade em relação a máscara de SiO₂ obtidos em nosso trabalho.

Pressão (mTorr)	Potência (W)	Anisotropia	Taxa de corrosão (nm/min)	Seletividade Si/SiO ₂
50	50	0,95	56	2,4/1
50	100	0,95	110	2,5/1
100	100	0,95	120	2,0/1

Com esses resultados optamos como base neste trabalho o processo com pressão de 50 mTorr e potência de 100 W, pois nós já tínhamos observado que processos com pressão mais baixa e maior potência apresentam perfis mais verticais. Em nossos processos usamos amostras com máscara de alumínio, pois a seletividade Si/SiO₂ é baixa para obtermos canais com altura maior que 10 μm.

4.4 Perfis e rugosidade obtidos na corrosão de silício com CBrF₃.

Todos os processos com CBrF₃ apresentam perfis anisotrópicos, porém o que mais varia são as taxas de corrosão que são relacionadas à polimerização que é responsável pela anisotropia do perfil [4.5].

A polimerização que gera perfis anisotrópicos normalmente é responsável micromascaramento que ocorre nos processos e que gera a rugosidade.

Um perfil típico obtido em processos de corrosão de silício com CBrF₃ é apresentado na micrografia da figura 4.4, na micrografia da figura 4.5 é mostrada a formação de polímero/rugosidade formada no fundo dos canais em um processo de corrosão de silício. Esse polímero é formado por carbono, flúor e bromo, por isso é muito difícil de ser retirado. Também ocorre um tal nível de polimerização que inibe a corrosão após um certo tempo. Com isso não conseguimos obter canais com mais de 5 μm de profundidade.

Nos processos seguintes tentaremos adicionar SF₆ e Ar para tentar reduzir esse depósito e aumentar as taxas de corrosão.

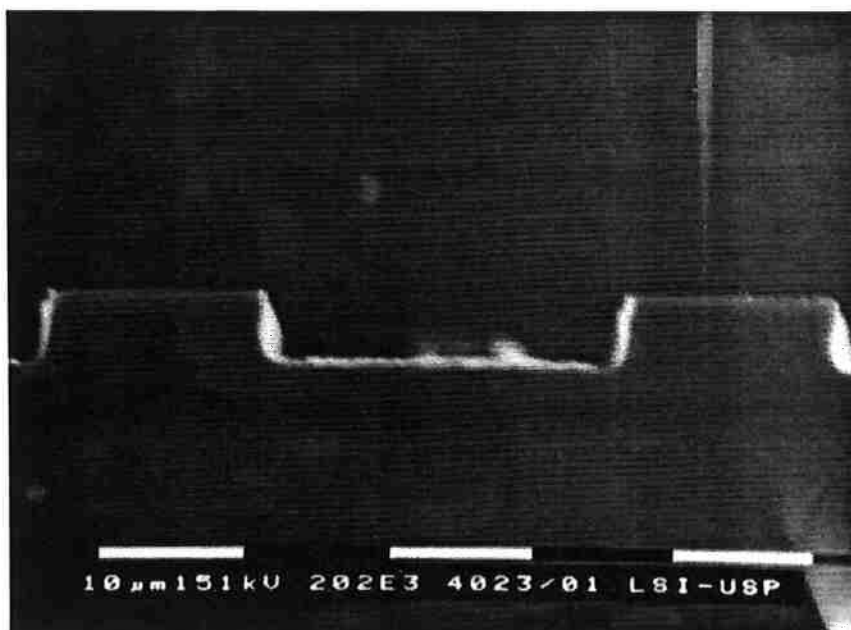


Figura 4.4: Microcanal obtido em silício com 20 sccm de CBrF_3 , pressão de 50 mTorr, potência de 100 W, após 30 minutos de processo, a taxa de corrosão é de 200 nm/min.

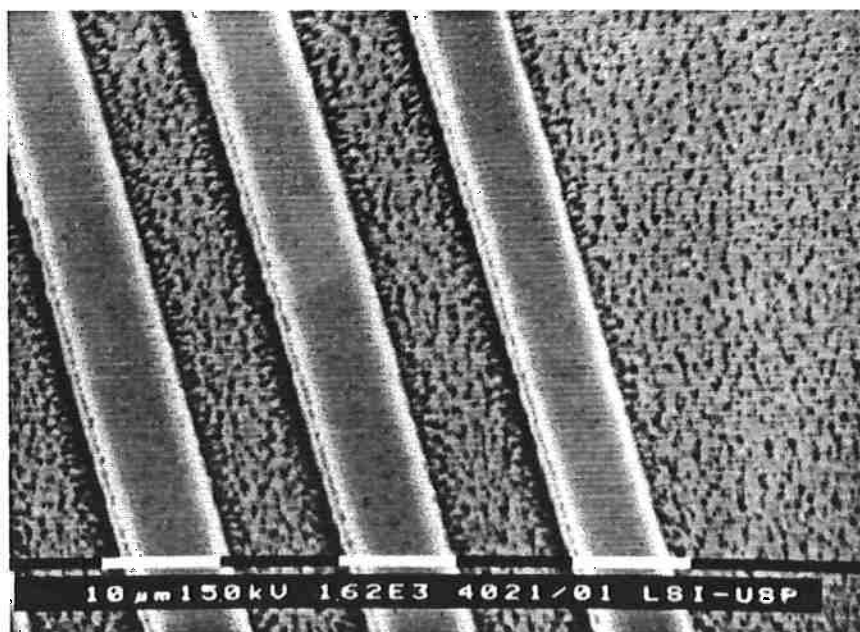


Figura 4.5: Micrografia da rugosidade obtido em estruturas em silício com 20 sccm de CBrF_3 , pressão de 50 mTorr, potência de 100 W, após 30 minutos de processo.

4.5. Efeito da adição de SF₆ nos processos de corrosão de silício com CBrF₃.

Como a corrosão nos processos com CBrF₃ parou devido à formação de um filme de polímero que mascara a superfície do silício, acrescentamos SF₆ ao processo de corrosão.

Os plasmas de SF₆ puro apresentam altas taxas de corrosão, mas apresentam perfis isotrópicos devido a alta concentração de flúor, que domina o processo de corrosão do silício. Devido a esse motivo se torna interessante associar esse gás ao CBrF₃ e assim tentar obter as vantagens dos dois processos, ou seja: altas taxas de corrosão associadas a perfis verticais. Porém essa adição deve ser de no máximo 10 % de SF₆ pois acima desse valor, a corrosão com flúor se torna dominante em relação com a corrosão com bromo. Outro detalhe observado é o aumento da formação do polímero que passiva as paredes com o aumento da vazão de SF₆ tornando o perfil mais inclinado (figura 4.6). Nestes processos não foi observada corrosão por baixo das máscara.

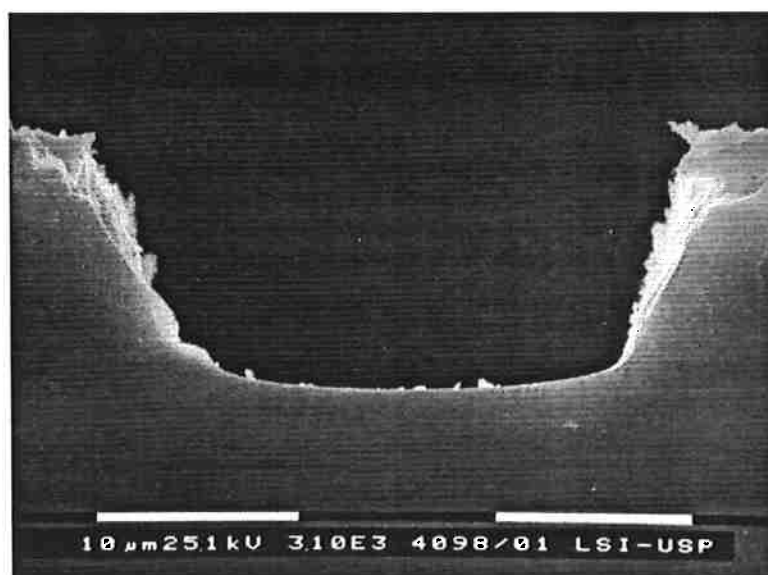


Figura 4.6: Micrografia do perfil obtido em silício com 20 sccm de CBrF₃ e 2 sccm de SF₆, com pressão de 50 mTorr, potência de 100 W após 45 min de processo . A taxa de corrosão é de 230 nm /min.

Com o resultado da figura 4.6 adicionamos outros gases ao processo para aumentar a anisotropia dos perfis obtidos.

4.6. Efeito da adição de argônio nos processos de corrosão de silício com $\text{CBrF}_3 + \text{SF}_6$.

O argônio apesar de não afetar diretamente o processo de dissociação do CBrF_3 apresenta a vantagem de aumentar o ataque iônico mantendo os perfis anisotrópicos, mas ao adicionarmos somente o argônio ocorre um aumento na geração de rugosidade, devido à não uniformidade da retirada do polímero do interior dos canais, por isso se torna necessário o uso do SF_6 associado ao Ar nos processos com CBrF_3 [4.6].

Com a adição de 10 % (2 sccm) de argônio conseguimos perfis verticais com taxas de corrosão de 500 nm/min usando máscara de alumínio, com 20 sccm de CBrF_3 , 2 sccm de SF_6 , 50 mTorr de pressão e 100 W de potência (figura 4.7).

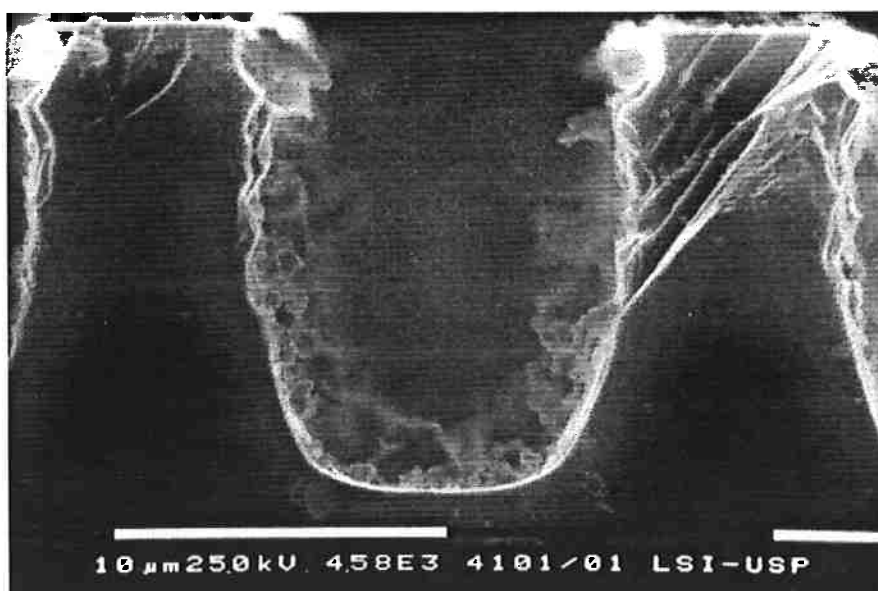


Figura 4.7: Microcanal obtido em silício com 20 sccm de CBrF_3 , 2 sccm de SF_6 , 2 sccm de Ar, pressão de 50 mTorr, potência de 100 W, após 30 minutos de processo. A taxa de corrosão é de 500 nm/min.

Observando a figura 4.7 percebemos que ocorrem defeitos nas paredes do canal devido ao ataque iônico. Esse problema é devido à retirada do polímero das paredes pelo espalhamento dos íons de argônio durante a corrosão. Esse efeito também se manifesta no fundo dos canais em grandes áreas expostas gerando rugosidade localizada (figura 4.8). A maior profundidade de canal obtida é 20 μm pois após essa profundidade o polímero gerado durante o processo inibe a corrosão.



Figura 4.8: Micrografia representando a rugosidade gerada em um processo de corrosão de silício com 20 sccm de CBrF_3 , 2 sccm de Ar, 2 sccm de SF_6 , com 50 mTorr de pressão, 100 W de potência, após 30 min de processo.

Observando a figura 4.8 percebemos um efeito de micromascaramento que começa a alguns micrometros ($< 10 \mu\text{m}$) das estruturas de silício. Isso pode ser gerado por um processo de catalização do flúor pelo alumínio aumentando a razão F/C diminuindo assim a deposição de polímero [4.7]. Isso elimina o efeito do micromascaramento próximo as estruturas e entre as linhas que compõem um microcanal.

Para verificarmos esse efeito de catalização iremos fazer alguns processos usando um eletrodo de aço inox para verificarmos a influência do alumínio do eletrodo nos processos anteriores. Com o eletrodo de aço inox podemos reduzir um pouco a dissociação do flúor alterando a taxa de corrosão e a anisotropia do perfil obtido.

4.7 Influência do eletrodo de aço inox nos processos de corrosão de silício com CBrF_3 .

Nos processos de corrosão com eletrodo de aço inox ocorreu uma redução nas taxas de corrosão. Isso é devido à menor dissociação do flúor quando usamos eletrodos desse material. Para estudarmos os processos de corrosão vamos manter constantes a vazão de CBrF_3 em 20 sccm, a vazão de Ar em 2 sccm, a pressão em 50 mTorr e a potência em 100 W que foram os parâmetros dos melhores processos obtidos até agora (perfil vertical, associado a mais alta taxa de corrosão), e iremos variar a vazão de SF_6 , para verificar como esse parâmetro influencia as taxas de corrosão e a anisotropia do perfil obtido.

A figura 4.9 apresenta os resultados da taxa de corrosão em função da vazão de SF_6 , para pressão de 50 mTorr, potência de 100 W, 20 sccm de CBrF_3 e 2 sccm de Ar.

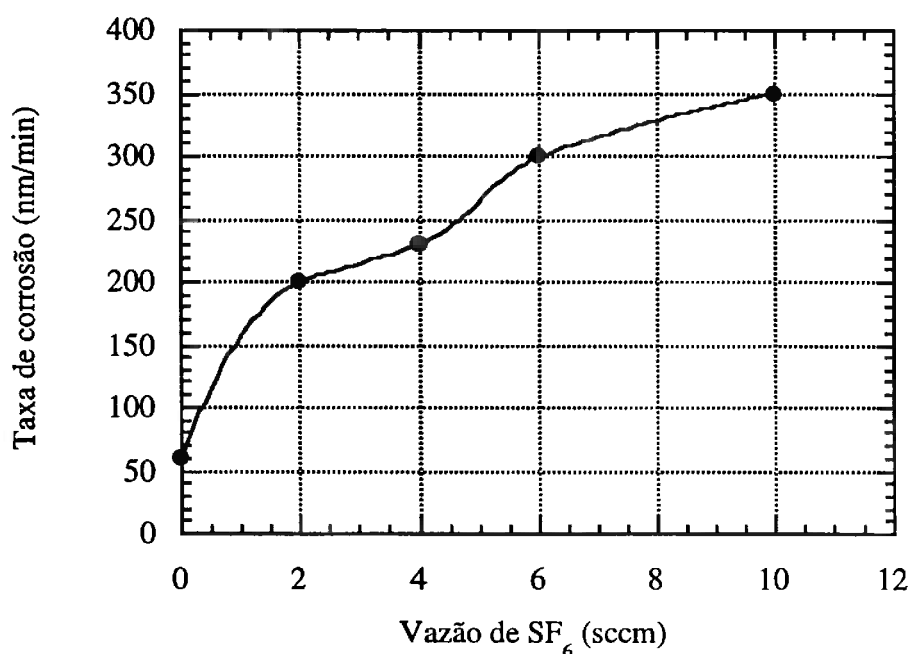


Figura 4.9: Taxa de corrosão em função da vazão de SF_6 , para pressão de 50 mTorr, potência de 100 W, 20 sccm de CBrF_3 e 2 sccm de Ar, com eletrodo de aço inox.

Observando os resultados da figura 4.9 percebem os um aumento da taxa de corrosão com a adição de SF₆. Isso é devido à maior quantidade de flúor no interior da câmara de processos. Com a adição do SF₆ começa a ocorrer a perda de anisotropia dos perfis isso também é devido à maior quantidade de flúor no interior do sistema, ocorre uma redução na relação [C]/[F] reduzindo a deposição do polímero que passiva as paredes impedindo a corrosão lateral. Os perfis obtidos para os processos com adição de SF₆ são apresentados na figura 4.10 onde podemos observar que os perfis mais verticais foram obtidos com 20 sccm de CBrF₃, 2 sccm de Ar, 2 sccm de SF₆, com 50 mTorr de pressão e 100 W de potência

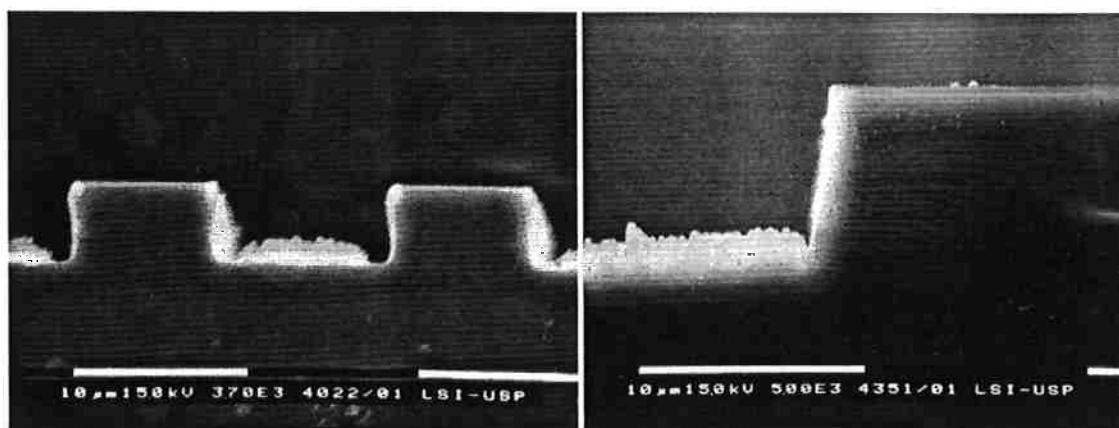
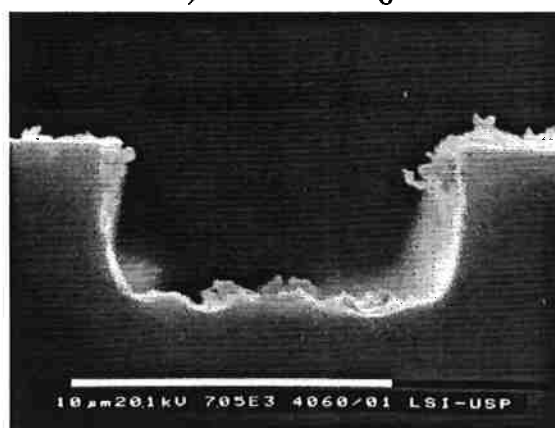
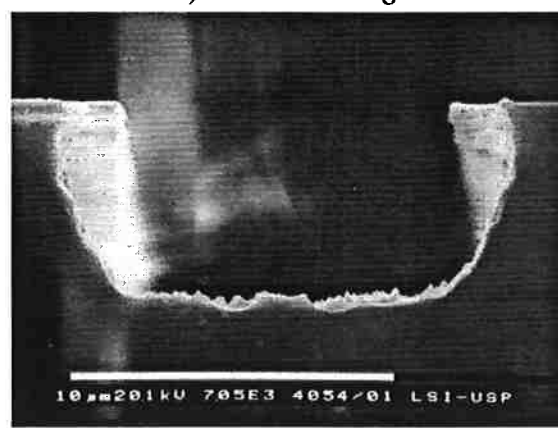
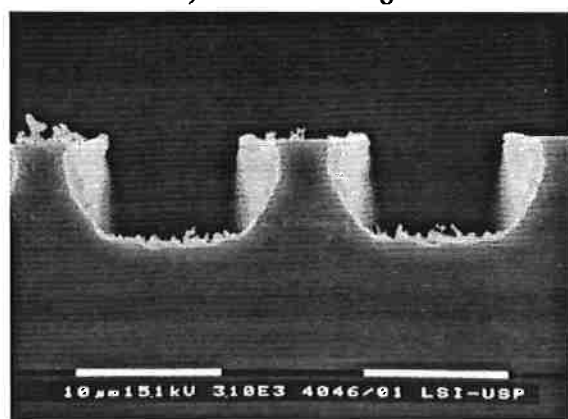
a) 0 sccm de SF₆b) 2 sccm de SF₆c) 4 sccm de SF₆d) 6 sccm de SF₆e) 10 sccm de SF₆

Figura 4.10: Micrografia dos perfis obtidos na corrosão de silício com pressão de 50 mTorr, potência de 100 W, 20 sccm de CBrF₃ e 2 sccm de Ar, para a) 0 sccm de SF₆, b) 2 sccm de SF₆, c) 4 sccm de SF₆, d) 6 sccm de SF₆, e) 10 sccm de SF₆, após 30 minutos de processo.

4.8 Conclusões

Obtemos perfis bastante verticais com processos de corrosão com plasma de CBrF_3 , ao adicionarmos SF_6 , até um máximo de 10 % (2 sccm) tivemos um aumento da taxa de corrosão com a inclinação das paredes do canal. Esse resultado foi melhorado adicionando argônio ao sistema (10 % - 2 sccm) onde obtemos os melhores resultados: 500 nm/min de taxa de corrosão com eletrodo de alumínio e 230 nm com eletrodo de aço inox, ambos com perfis verticais. Essa diferença na taxa de corrosão é devida a influência do material do eletrodo que funciona como catalizador da dissociação de flúor no interior do sistema, o material que funcionou como catalizador foi o alumínio.

Também observamos a importância da relação flúor/carbono (F/C) nos processos de corrosão de silício quando se usa o flúor como responsável pela corrosão. Quanto maior a relação [C]/[F] maior anisotropia, menor taxa de corrosão, maior rugosidade e menor a profundidade máxima da trincheira que consegue-se corroer.

O principal mecanismo de geração de rugosidade observado foi o micromascaramento devido ao carbono proveniente do CBrF_3 . A rugosidade é gerada pelo ataque iônico que é o principal mecanismo da corrosão do silício quando usamos o CBrF_3 .

Nos processos aqui desenvolvidos a maior profundidade de canal obtida foi de 20 μm (com eletrodo de alumínio) pois mesmo com SF_6 , a formação do filme de polímero inibe a corrosão após 40 minutos de processo.

5 Corrosão com SF₆

Neste capítulo são apresentados os resultados da corrosão de silício usando o SF₆ como gás responsável pela corrosão.

São apresentadas as influências dos parâmetros de processo: pressão, potência de RF, vazão de SF₆ e adição de Ar e O₂, material do eletrodo (alumínio e grafite) e material do anel de isolamento (alumínio, vidro e aço inox), nas taxas de corrosão e rugosidade nos canais em processos de corrosão isotrópica .

Usando o eletrodo de grafite como fonte de carbono, foram obtidos processos com perfis anisotrópicos e perfis verticais. Também aqui são mostradas as influências dos parâmetros de processo: vazão de SF₆, pressão, potência RF, influência dos aditivos Ar e H₂ nas taxas de corrosão do silício, anisotropia de perfil e na rugosidade nos canais.

5.1 Corrosão de silício com eletrodo de alumínio

Foram estudadas as influências dos parâmetros de processo (vazão de SF₆, pressão e potência RF) nas taxas de corrosão de silício, também foi estudada a influência da adição de outros gases (O₂ e Ar) nas taxas de corrosão, anisotropia do perfil e rugosidade no fundo dos canais.

Para esses estudos foi usado um eletrodo de alumínio de 150 mm de diâmetro com 2 mm de espessura fixado com 8 parafusos de aço inox M3 ao eletrodo ativo (cobre). Para evitar a contaminação com os materiais que compõem os parafusos [5.1], sobre estes parafusos foi colocado um anel de vidro com diâmetro interno de 100 mm e diâmetro externo de 150 mm, que durante o trabalho foi substituído por um anel de alumínio com diâmetro externo de 150 mm e diâmetro interno de 130 mm e por um anel de vidro coberto com um anel de aço inox com 150 mm de diâmetro externo e 100 mm de diâmetro interno. A opção pelo eletrodo de alumínio foi por ele apresentar maiores taxas de corrosão ao usarmos o SF₆ nos processos de corrosão isotrópica como foi visto no capítulo 4 ao usarmos o CBrF₃ com adição de SF₆ .

5.1.1 Corrosão isotrópica de silício

Os plasmas com SF₆ apresentam altas taxas de corrosão, mas apresentam corrosões isotrópicas (figura 5.1) pois o flúor é o elemento que domina a corrosão do silício [5.2].

Porém existem dispositivos sensores aos quais é interessante este tipo de processo desde que seja possível obter-se perfis isotrópicos com altas taxas de corrosão, excelente seletividade em relação ao material da máscara e superfície e parede dos canais polidas. Alguns exemplos dessa aplicações são em cantileveis [5.3], “tips” de silício [5.4], microtubos integrados [5.5], no desenvolvimento de membranas [5.6] e em controladores de fluxo com resistores integrados [5.7]. Em geral estas corrosões são feitas por via úmida. Porém as corrosões por plasma são em geral mais controláveis, e usam produtos menos tóxicos e poluentes. Portanto os processos de corrosão isotrópica por plasma se tornam extremamente interessantes. Outro interesse no estudo de corrosões isotrópicas, é a possibilidade de estudarmos as características do plasma de flúor devido às suas altas taxas de corrosão [5.8].

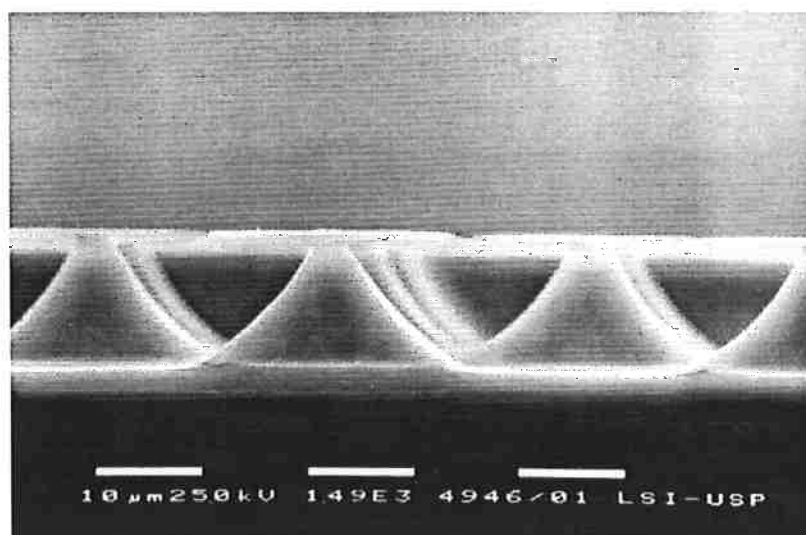


Figura 5.1: Perfil obtido em um processo de corrosão de silício com 25 sccm de SF₆, 100 mTorr de pressão, 50 W de potência, usando eletrodo de alumínio e anel de alumínio, após 10 minutos de processo.

5.1.2 Influência dos parâmetros de processo na corrosão de silício

As taxas de corrosão de silício em função da vazão de SF₆ são mostradas na figura 5.2, onde são apresentadas as taxas de corrosão para as pressões de 50 e 100 mTorr com potência de 100W usando o anel de alumínio.

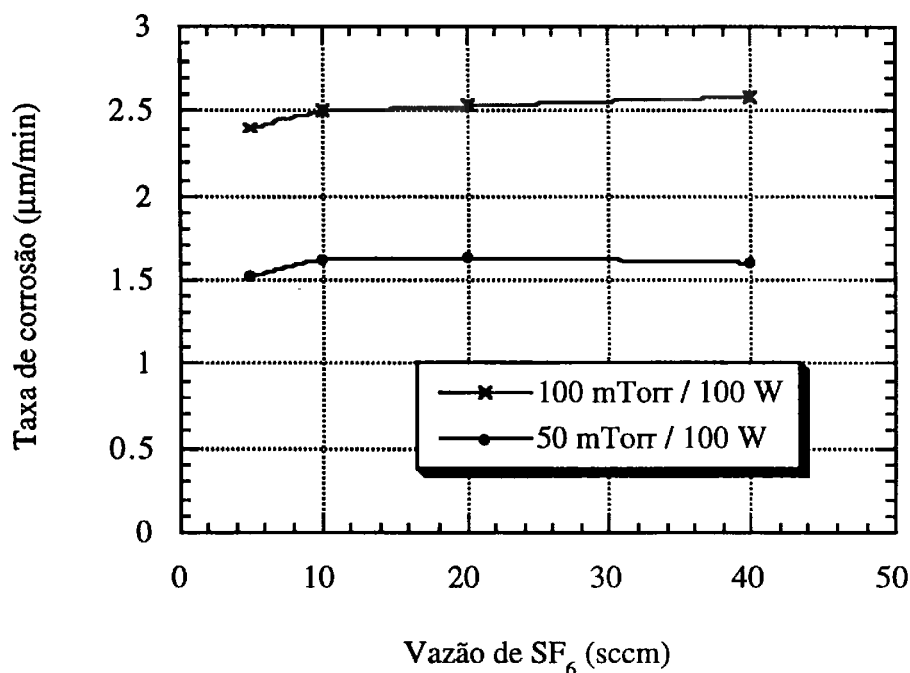


Figura 5.2 : Taxas de corrosão de silício em função da vazão de SF₆ para pressões de 50 e 100 mTorr e potência de 100 W com anel de alumínio.

Podemos observar que praticamente as taxas de corrosão independem da vazão de SF₆. Para pequenas vazões < 10 sccm temos uma queda nas taxas de corrosão. Por este motivo manteremos os processos com vazões maiores que 10 sccm, pois as taxas de corrosão permanecem constantes neste intervalo. Nos testes feitos usando anel de vidro com pressão de 100 mTorr e 100 W de potência houve um aumento de $\pm 5\%$ nas taxas de corrosão (figura 5.3) em relação ao processo com anel de alumínio.

A maior diferença que encontramos entre os processos com anel de isolamento de alumínio e anel de vidro é a rugosidade observada no interior dos canais [5.9].

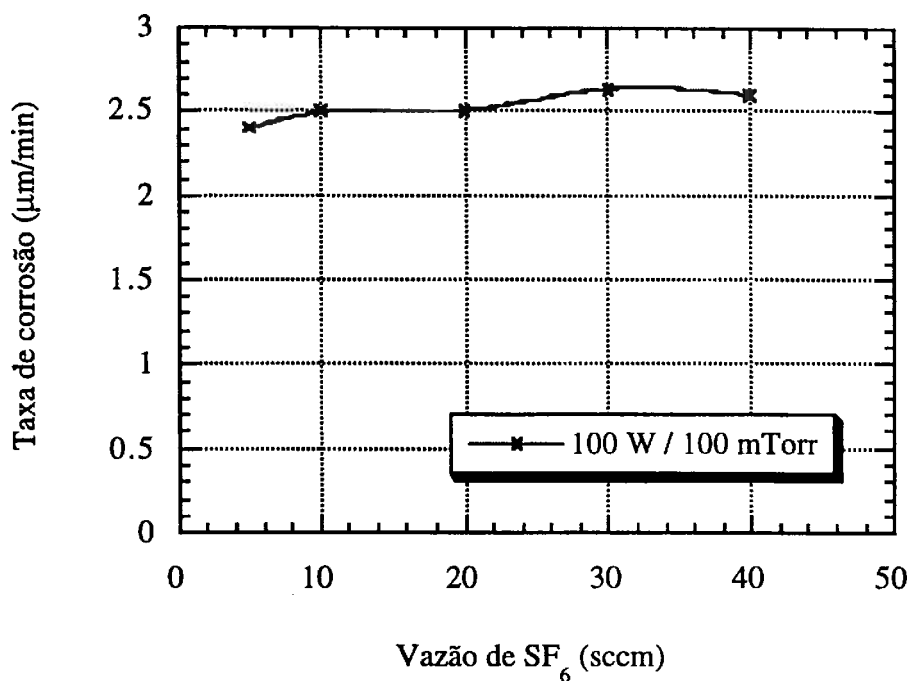


Figura 5.3: Taxa de corrosão de silício em função da vazão de SF₆ para pressão de 100 mTorr e potência de 100 W com anel de vidro.

Para os próximos testes foi mantida uma vazão de 25 sccm de SF₆, para assim, conseguirmos pressões menores no interior do sistema ao adicionarmos outros gases ao processo.

Nas próximas figuras são apresentadas as influências da pressão e da potência nas taxas de corrosão de silício com anel de alumínio (figura 5.4) e com anel de vidro (figura 5.5).

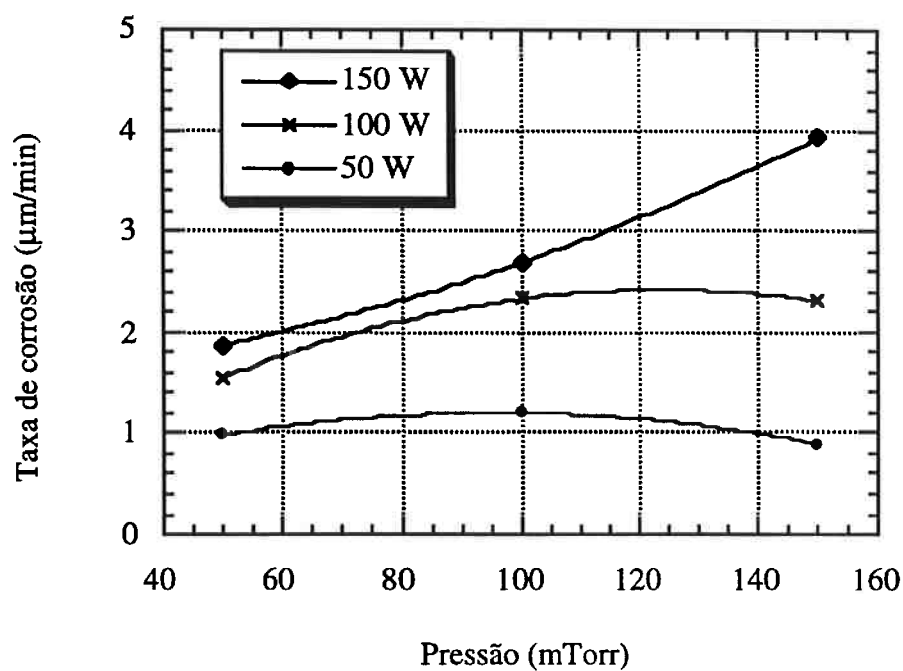


Figura 5.4: Taxas de corrosão de silício em função da pressão e da potência com vazão de 25 sccm de SF_6 usando o anel de alumínio.

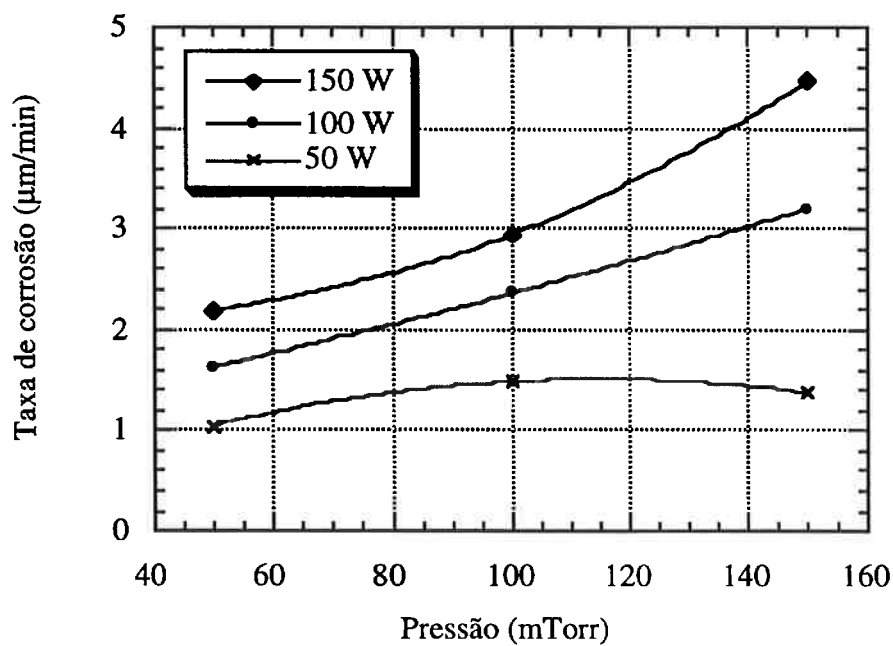


Figura 5.5: Taxas de corrosão de silício em função da pressão e da potência com vazão de 25 sccm de SF_6 usando o anel de vidro.

Observando as figuras 5.4 e 5.5 temos maiores taxas de corrosão quando usamos anel de vidro (figura 5.5) como anel de isolamento. Isto pode ser devido tanto à menor área exposta do eletrodo de alumínio ocorrendo um maior ataque iônico, como também à corrosão do anel de vidro que pode contaminar o plasma com outros elementos que compõem o vidro (em especial o oxigênio), aumentando assim a taxa de corrosão do silício. Para observarmos essas possibilidades fizemos processos com o anel de vidro coberto com uma anel de aço inox (figura 5.6) que também reduz a área do eletrodo e com isso podemos verificar a influência do ataque iônico nas taxas de corrosão.

Observando as figuras 5.4, 5.5 e 5.6 temos que para altas potências associadas a altas pressões temos taxas de corrosão mais altas pois temos uma maior geração de flúor atômico devido ao maior número de moléculas no sistema. Com o aumento da pressão temos um aumento da taxa de corrosão até 100 mTorr onde ocorre uma redução do livre caminho médio dos elétrons reduzindo a dissociação do flúor.

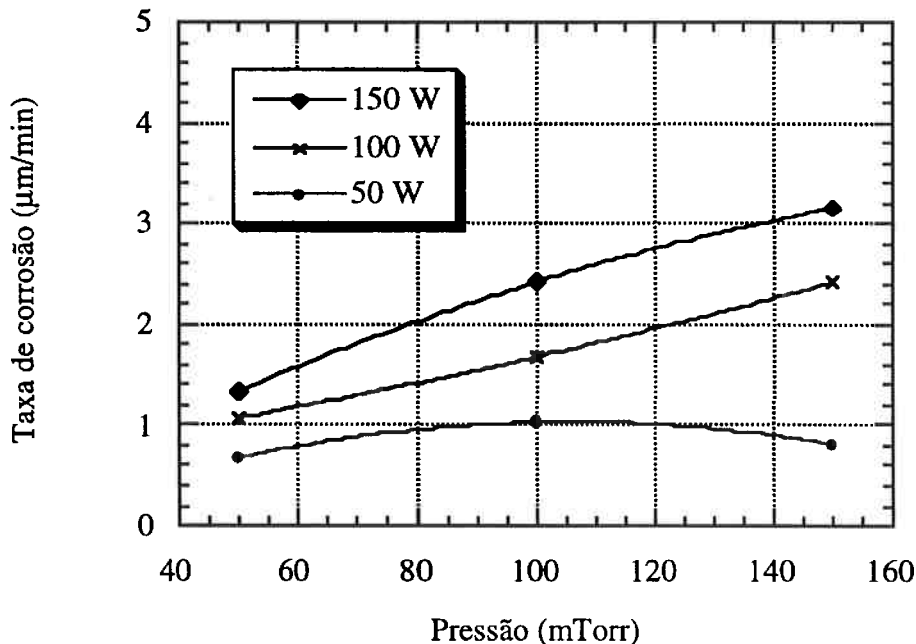


Figura 5.6: Taxas de corrosão de silício em função da pressão e da potência com vazão de 25 sccm de SF_6 usando o anel de vidro coberto com disco de aço inox.

Os Vdcs associados aos processos de corrosão com o anel de alumínio, o anel de vidro e o anel de vidro coberto com anel de aço inox, são apresentados nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 respectivamente.

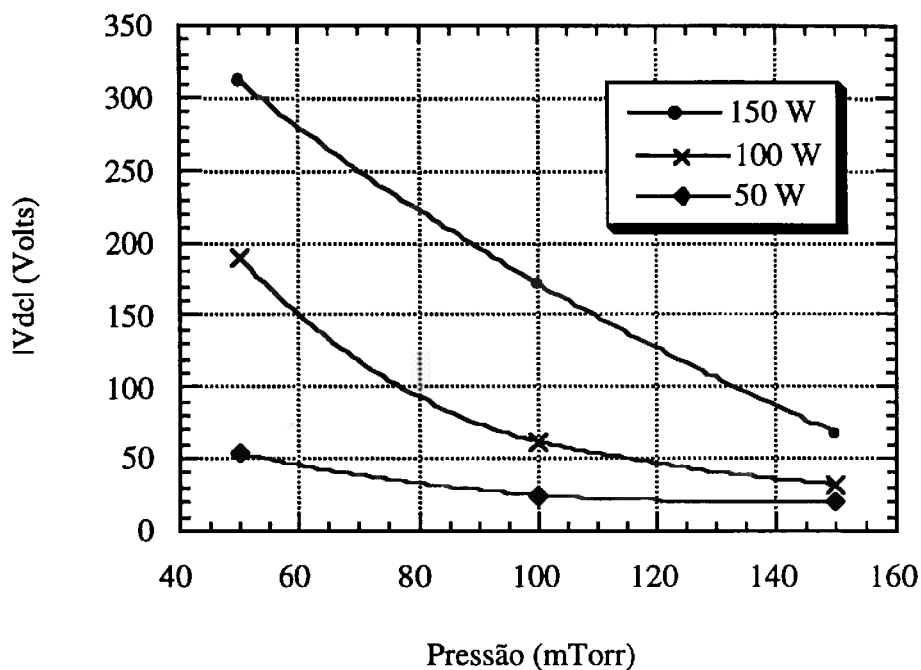


Figura 5.7: Vdc em função da pressão e da potência com vazão de 25 sccm de SF₆ usando o anel de alumínio.

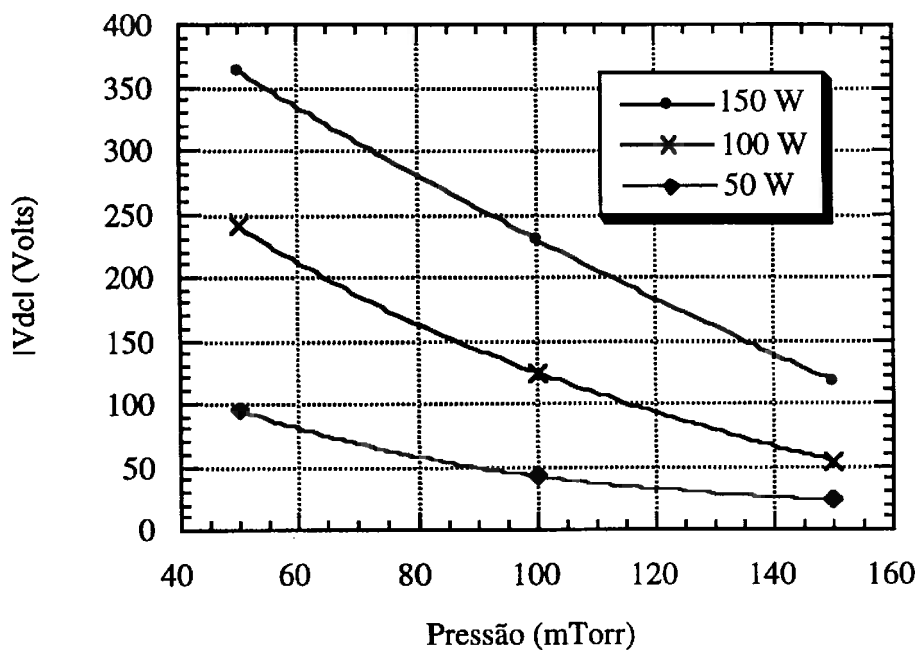


Figura 5.8: Vdc em função da pressão e da potência com vazão de 25 sccm de SF₆ usando o anel de vidro.

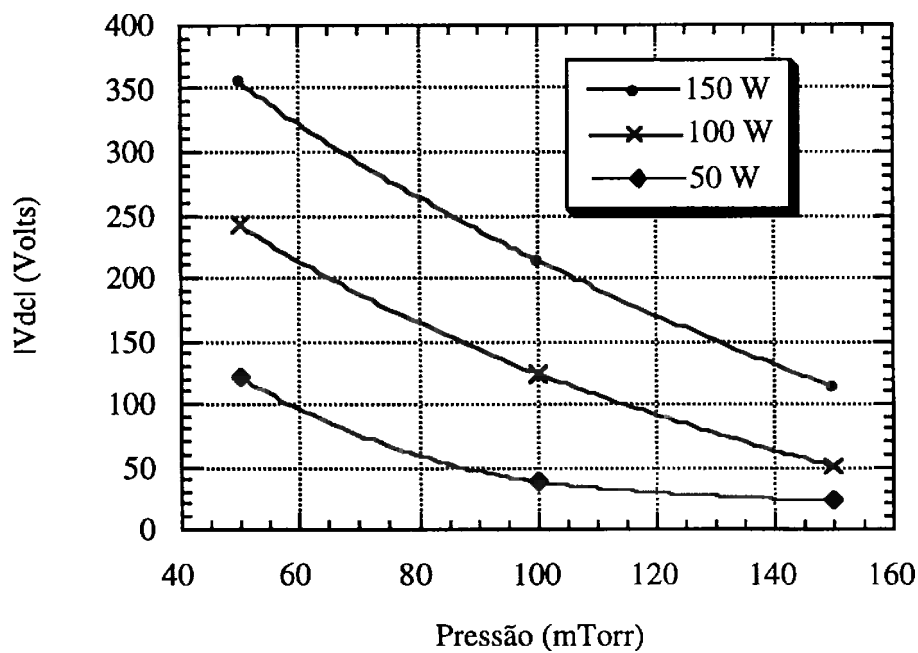


Figura 5.9: Vdc em função da pressão e da potência com vazão de 25 sccm de SF₆ usando o anel de vidro coberto com aço inox.

Observando as figuras anteriores de 5.4 a 5.9 temos que a menor taxa de corrosão ao usarmos o anel de vidro coberto com anel de aço inox, o que mostra que a taxa de corrosão é maior quando usamos anel de vidro e não está associada ao ataque iônico (figuras 5.7, 5.8 e 5.9), pois os valores de V_{dc} são aproximadamente os mesmos para o anel de vidro e para o anel de vidro coberto com aço inox. O $|V_{dcl}|$ menor para o anel de alumínio é devido a maior área de alumínio exposta ao plasma.

O que pode ocasionar a maior taxa de corrosão ao usarmos o anel de vidro são as reações químicas que acontecem entre o flúor (do SF_6) com o material do anel de vidro o que não ocorre com os anéis metálicos.

A principal reação química que pode acontecer é a corrosão do anel de vidro pelo flúor, liberando oxigênio. O oxigênio reage com o SF_6 aumentando quimicamente a dissociação do flúor [5.10]:



A possibilidade da corrosão do vidro estar afetando a corrosão do silício pode ser verificada ao estudarmos a taxa de corrosão de óxido de silício (principal componente do anel de vidro usado em nosso equipamento) em plasmas de SF_6 .

Para esse teste foram usadas as amostras oxidadas termicamente, com uma camada de 230 nm de SiO_2 . Essas amostras foram submetidas a um processo de litografia convencional após o que foram clivadas em pedaços de 20 mm X 20 mm.

Os processos de corrosão foram feitos com anel de vidro para mantermos os parâmetros do processo.

Foram repetidos os mesmos testes de vazão, pressão e potência efetuados com lâminas de silício com máscara de alumínio.

A influência da vazão de SF_6 na corrosão de SiO_2 é apresentada na figura 5.10 onde é apresentada a taxa de corrosão em função da vazão para a pressão de 100 mTorr e potências de 50 e 100 W com o anel de vidro.

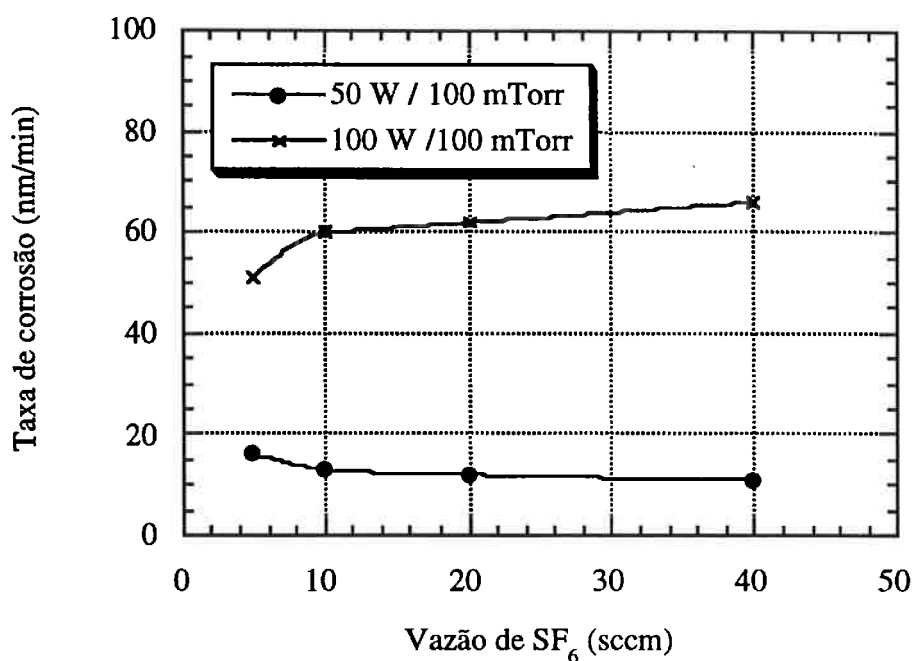


Figura 5.10: Taxa de corrosão de SiO₂ em função da vazão de SF₆ para a pressão de 100 mTorr e potências de 50 e 100 W usando anel de vidro .

A taxa de corrosão permanece praticamente constante com vazões maiores que 10 sccm de SF₆ para qualquer conjunto de pressões e potências, como já havíamos observado para o silício. Assim mantivemos uma vazão constante de 25 sccm para os testes de pressão e potência seguintes (Figura 5.11).

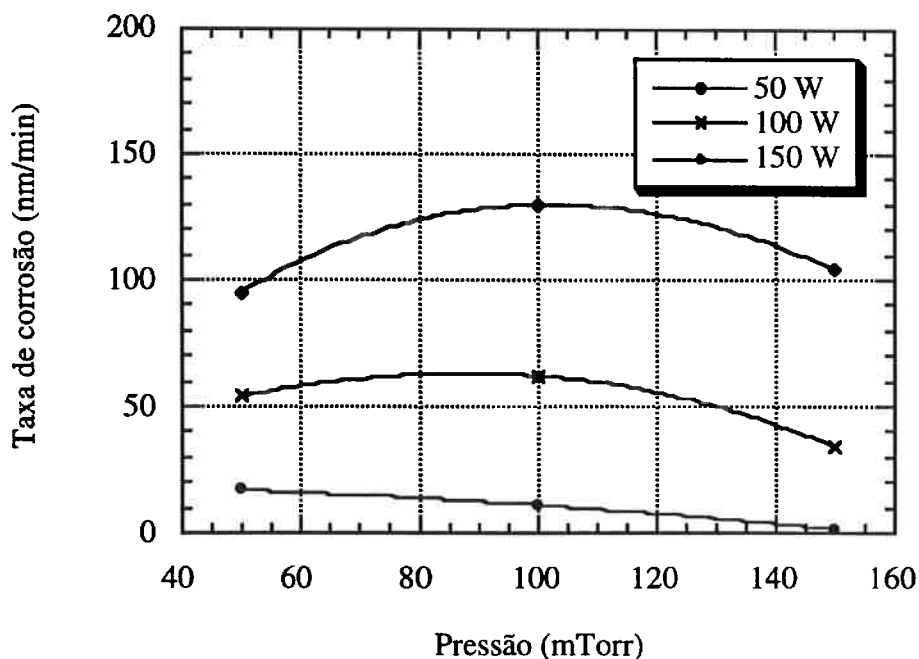


Figura 5.11: Taxa de corrosão de SiO_2 em função da pressão e da potência com uma vazão de 25 sccm de SF_6 usando anel de vidro.

Com os resultados obtidos nos testes anteriores é possível estimar a vazão de oxigênio gerada pela corrosão do anel de vidro, assumindo-se que as taxas de corrosão do vidro são similares à corrosão do SiO_2 . A vazão de oxigênio induzida foi calculada como mostrado na referência [5.11].

$$J_x = 22400 \times A \times R \times \rho \times X/M \quad (5.2)$$

onde:

J_x : Vazão de átomos consumidos em [sccm]

A : área do anel de vidro em [cm^2]

R : Taxa de corrosão [cm/min]

ρ : Densidade do material do filme [g/cm^3]

X : Coeficiente da reação (material formado SiF_4)

M : peso atômico do material do filme [g/mol]

Para o anel de vidro [5.12]:

$$\rho (\text{SiO}_2) = 2,27 \text{ g/cm}^3$$

$$M(\text{SiO}_2) = 60,08 \text{ g/mol}$$

Área do anel: 98,17 cm² (diâmetro externo: 150 mm, diâmetro interno: 100 mm).

O coeficiente da reação (X) para o vidro é dado por :



Os resultados da equação 5.2 são apresentados na tabela 5.I

Tabela 5.I: Taxa de corrosão do SiO₂ em função da pressão, potência e vazão de SF₆ e a vazão de oxigênio efluente da corrosão do anel de vidro.

Vazão de SF ₆ (sccm)	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Taxa de corrosão (nm/min)	Vazão de O (sccm) (efluente)	% O ₂ no gás de processo
5	100	100	51	0.84	8.40
10	100	100	60	1.00	5.00
20	100	100	62	1.03	2.57
40	100	100	66	1.10	1.37
25	50	50	17	0.28	0.56
25	50	100	54	0.90	1.80
25	50	150	95	1.58	3.16
25	100	50	11	0.18	0.36
25	100	100	62	1.03	2.06
25	100	150	130	2.05	4.10
25	150	50	2	0.03	0.05
25	150	100	34	0.56	1.13
25	150	150	104	1.73	3.46

A tabela 5.I mostra que vazões de alguns sccm de oxigênio são obtidos quando o anel de vidro é usado na corrosão de silício. A tabela mostra que a taxa de corrosão do SiO₂ não depende do fluxo de SF₆, mas depende da pressão e da potência. Combinando estes resultados e os observados anteriormente podemos afirmar que o anel de vidro introduz uma pequena quantidade de oxigênio no plasma, esse oxigênio induz o aumento da taxa de corrosão e da rugosidade nos canais obtidos no silício [5.13]. O oxigênio não depende da vazão de SF₆, mas a razão O/F decresce com a vazão de SF₆.

Outro resultado observado na tabela 5.I são as baixas taxas de corrosão do SiO₂ nos processos com 50 W de potência (tabela 5.II).

Tabela 5.II: Taxa de corrosão de SiO₂, de silício e seletividade Si/SiO₂ em função da pressão e potência para uma vazão de 25 sccm de SF₆.

Pressão (mTorr)	Potência (W)	Taxa de corrosão SiO ₂ (nm/min)	Taxa de corrosão de Si (μm/min)	Seletividade Si/SiO ₂
50	50	17	0,98	58
100	50	11	1,2	110
150	50	2	0,89	445

Com as seletividades observadas na tabela 5.II podemos usar o SiO₂ como material de máscara nos processos de corrosão isotrópica de silício, pois esses processos não geram rugosidade na superfície do silício e podemos ter corrosões de até 100 μm com uma máscara de 230 nm de SiO₂ como visto no processo com 150 mTorr de pressão e 50 W de potência.

Com esses resultados foram feitas corrosões de microcanais usando máscara de SiO₂, um resultado típico é apresentado na figura 5.12.

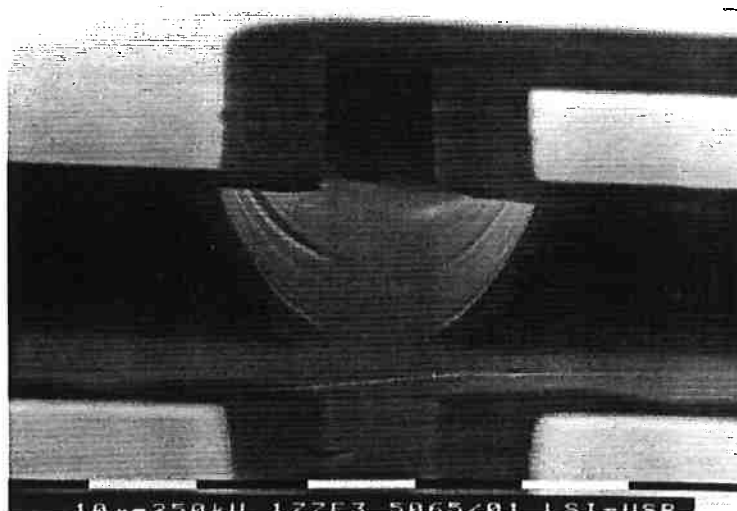


Figura 5.12: Microcanais obtidos com máscara de SiO_2 , com pressão de 100 mTorr, potência de 50 W e vazão de 25 sccm de SF_6 após 10 minutos de processo.

Observando o resultado da figura 5.12 podemos ver que o processo aqui desenvolvido pode ser aplicado no desenvolvimento de sensores e atuadores integrados, pois é perfeitamente compatível com processos de microeletrônica, que usa bastante o SiO_2 .

5.1.3 Efeito da adição de O_2 e Argônio na corrosão de silício com SF_6

Devido ao SF_6 ser bastante eletronegativo, ocorre uma grande captura de elétrons de baixa energia. Isso reduz a dissociação do flúor. Para isso diversos autores recomendam a adição de um outro gás, normalmente N_2 , Ar ou O_2 para aumentar a dissociação. Neste trabalho optamos pelo Ar que é um gás inerte, e pelo oxigênio que está associado à criação de silício negro (black silicon) gerado pela oxidação das camadas fluorinadas do silício [5.14] e, pelo que observamos anteriormente (item 5.1.2), pode ser criado pela corrosão dos materiais usados na câmara de corrosão.

Nesta parte do trabalho manteremos o eletrodo e o anel de alumínio para verificarmos a influência do oxigênio e do argônio na corrosão de silício isolada da influência dos elementos gerados pela corrosão do anel de vidro.

5.1.3.1 Efeito da adição de oxigênio aos plasmas de SF₆

Um dos maiores problemas observados em corrosões de trincheiras profundas em silício é a rugosidade. Esse resultado é bastante importante no desenvolvimento de estruturas para sensores e atuadores.

A rugosidade nos canais corroídos no silício está associada à formação de silício negro na superfície da amostra [5.15], isso é devido à presença de oxigênio no processo [5.16]. Observamos maior rugosidade com anel de vidro do que com anel de alumínio, com isso podemos afirmar que o principal responsável pela rugosidade é o anel de vidro [5.16]. Na figura 5.13 é apresentada a micrografia da rugosidade do fundo dos canais em silício para a vazão de 25 sccm de SF₆ para uma pressão de 50 mTorr e potência de 100 W, para um processo de corrosão usando anel de vidro. Em corrosões mais profundas observamos dois tipos de rugosidade: na base das estruturas é maior que nas paredes isto pode ser explicado pelo bombardeamento iônico que o fundo dos canais recebe. Na figura 5.14 é apresentado um “tip” corroído em silício com 80 μm de altura onde podemos observar a diferença entre a rugosidade no fundo do canal e nas paredes do tip (que não sofrem ataque iônico).

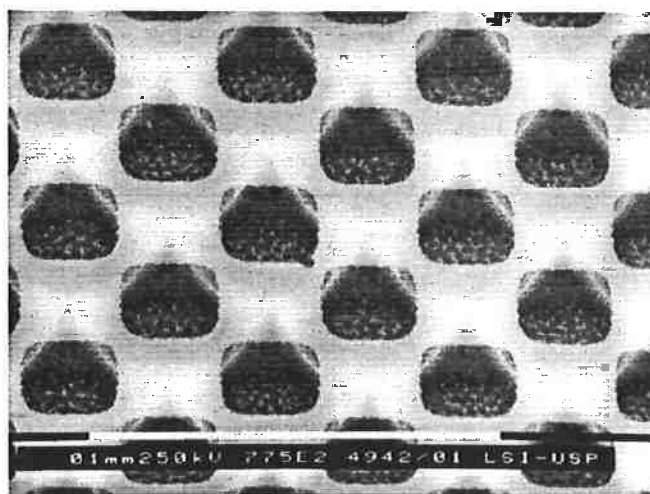


Figura 5.13: Micrografia mostrando a rugosidade dos canais corroídos no silício com vazão de 25 sccm de SF₆ para uma pressão de 100 mTorr e potência de 100 W, com anel de vidro, após 10 minutos de processo.

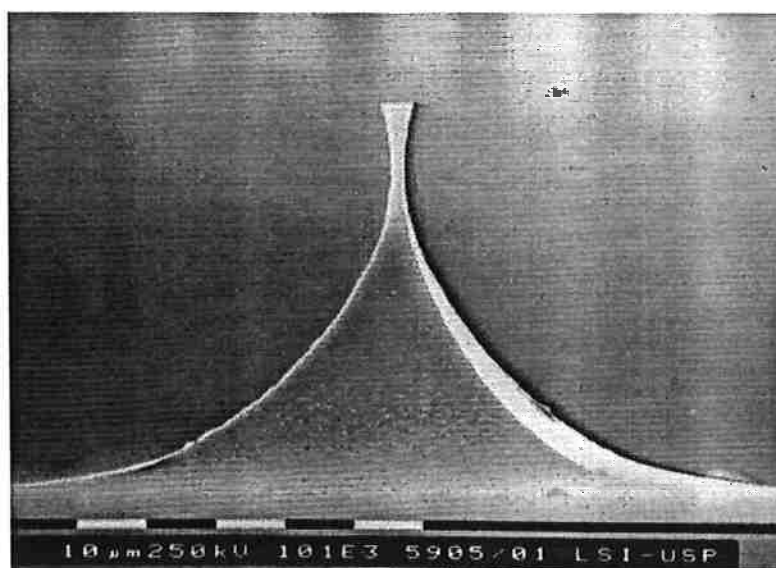


Figura 5.14: Tip corroído em silício com 80 μm de altura com 25 sccm de SF_6 , 100 mTorr, 50 W após 80 minutos de processo, usando anel de alumínio, podemos perceber a diferença na rugosidade entre o fundo e as paredes do tip.

Os próximos testes foram executados para sustentar a hipótese de que a rugosidade é dependente principalmente do oxigênio no interior do sistema.

Para estes testes foram mantidas vazões de 25 e 50 sccm de SF_6 , potência de 50W e pressão de 100 mTorr com anel de alumínio (com esses parâmetros de processo o fundo dos canais não apresentou rugosidade). Os resultados da taxa de corrosão de silício e o Vdc em função da vazão de O_2 são apresentados nas figuras 5.15 e 5.16 respectivamente.

A taxa de corrosão do silício aumenta até um máximo de 10 sccm de oxigênio (possivelmente pelo maior ataque iônico e pela maior dissociação do SF_6 devido à presença do O_2 e depois decai com o aumento da vazão de O_2 . Isso é devido à diluição do gás de processo e também devido à formação de óxido de silício na superfície que impede a corrosão do silício [5.17].

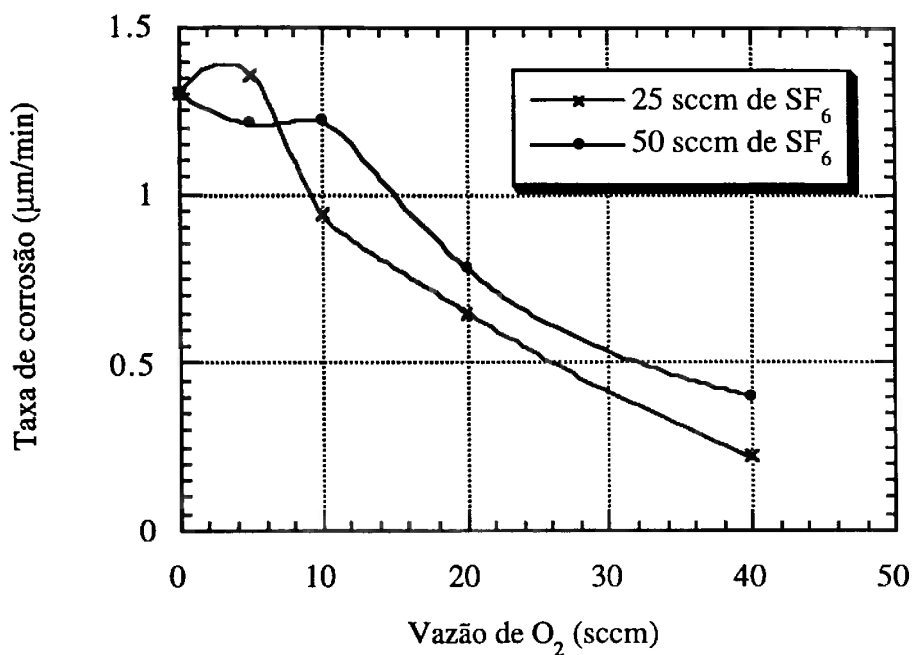


Figura 5.15: Taxa de corrosão de silício em função da vazão de oxigênio para vazões de 25 e 50 sccm de SF_6 com potência de 50 W e pressão de 100 mTorr.

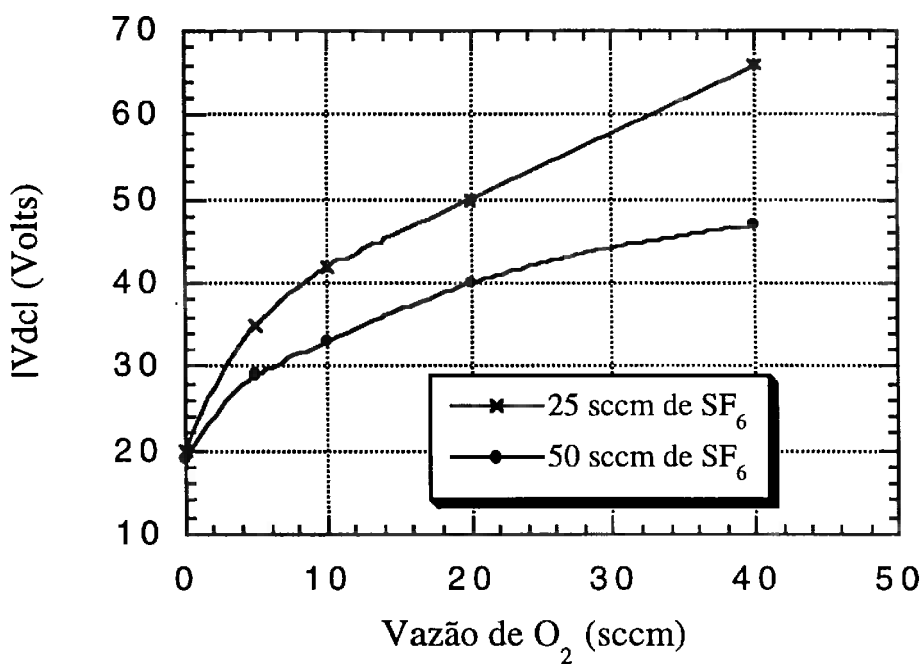


Figura 5.16: V_{dc} em função da vazão de oxigênio para vazões de 25 e 50 sccm de SF_6 com potência de 50 W e pressão de 100 mTorr.

Com os resultados das figuras 5.15 e 5.16 parece que a taxa de corrosão não depende do Vdc. Poderemos verificar isso ao adicionar argônio ao processo (item 5.1.3.2).

A rugosidade aumenta muito com alguns sccms de O₂ (5 sccm). Com vazões maiores começa a reduzir. Nós propomos que a rugosidade é causada pela formação do composto silício-oxigênio na superfície do silício provocando o micromascaramento e gerando a rugosidade. Nas figuras 5.17 e 5.18 são apresentadas micrografias de microscopia eletrônica de varredura e análises de AFM (Atomic Force Microscopy) das rugosidades obtidas com o aumento da vazão de oxigênio.

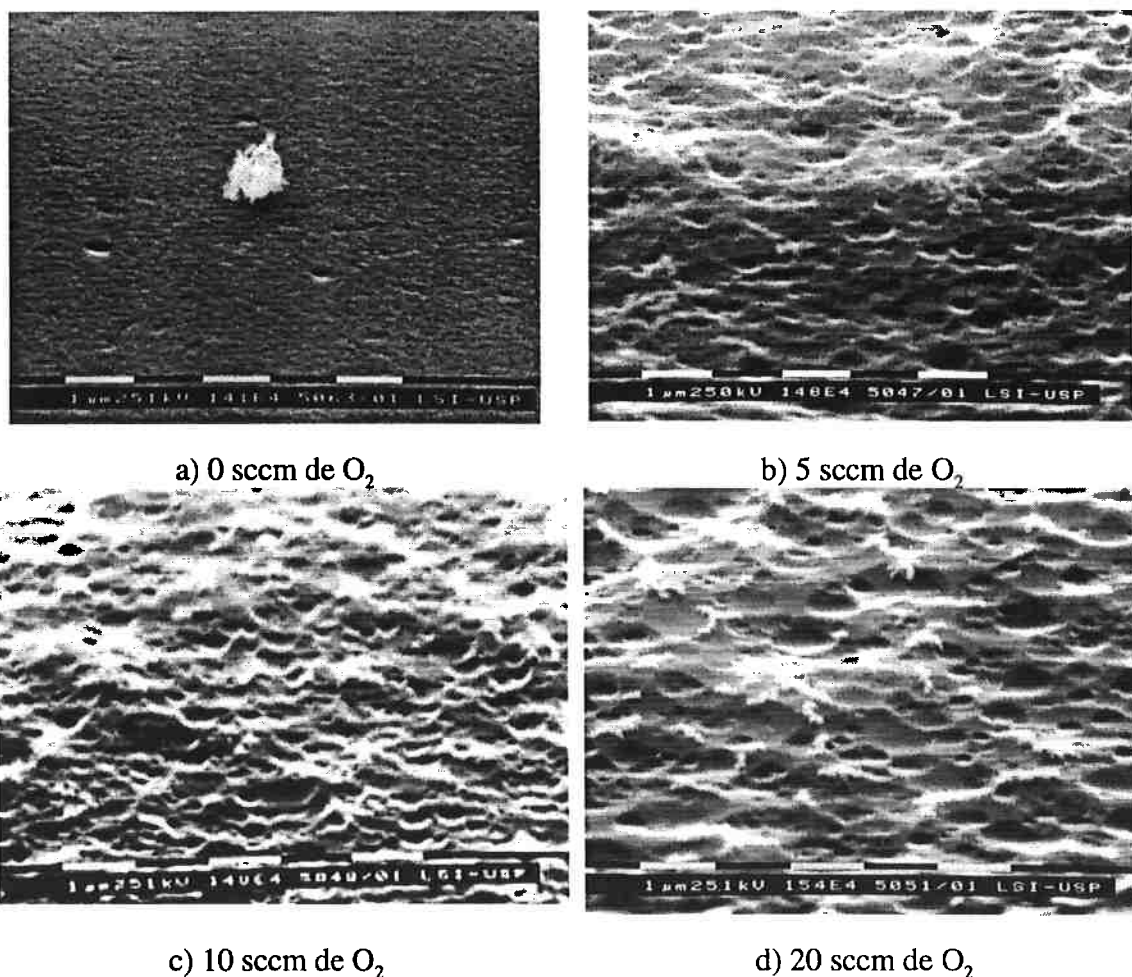


Figura 5.17 : Micrografias apresentando a rugosidade induzida pelo aumento do fluxo de oxigênio, a) 0 sccm , b) 5 sccm, c) 10 sccm, d) 20 sccm , e) 40 sccm após 10 min de processo, com 25 sccm de SF₆, 100 mTorr de pressão, 50 W de potência, com anel de alumínio.

A figura 5.17 apresenta as micrografias das amostras corroídas com SF₆ adicionando oxigênio com vazões de 0 a 40 sccm com 25 sccm de SF₆, 100 mTorr de pressão e 100 W de potência após 10 minutos de processo . Observamos que em processos somente com SF₆ a superfície do silício é polida (figura 5.17 a). Com 5 sccm de O₂ (figura 5.17 b) ocorrem pequenas ilhas de óxido de silício, e o aparecimento de crateras (corroídas no silício e picos altos (oxidação). Com o aumento da vazão de O₂ (10 sccm) (figura 5.17 c) ocorre a formação de um filme mais uniforme, menos crateras e alguns picos no silício. Com 20 sccm de O₂ (figura 5.17 d) ocorre a formação de um filme quase contínuo e a redução do tamanho e do número de crateras e a superfície do silício é mais suave. Com 40 sccm de O₂ o aspecto é o mesmo que para 20 sccm de O₂. As regiões brancas nas micrografias correspondem ao óxido de silício que é um material isolante e as regiões escuras ao silício que é semicondutor.

A figura 5.18 apresenta as análises de AFM das amostras corroídas com SF₆ adicionando oxigênio com vazões de 5 a 40 sccm com 25 sccm de SF₆, 100 mTorr de pressão e 100 W de potência após 10 minutos de processo. Em processos somente com SF₆ a superfície do silício é bastante amorfizada (isso é devido a fluoretação da superfície), o flúor penetra algumas monocamadas no silício amorfizando a superfície. Com 5 sccm de O₂ (figura 5.18 a) ocorre a formação de montanhas no silício que são pequenas ilhas de óxido de silício . Com o aumento da vazão de O₂ (10 sccm) (figura 5.18 b) ocorre a formação de um filme mais uniforme (montanhas menores) e picos no silício. Com 20 sccm de O₂ (figura 5.18 c) ocorre a formação de um filme quase contínuo e a superfície do silício é mais suave. Com 40 sccm de O₂ (figura 5.18 d) o aspecto é o mesmo que para 20 sccm de O₂

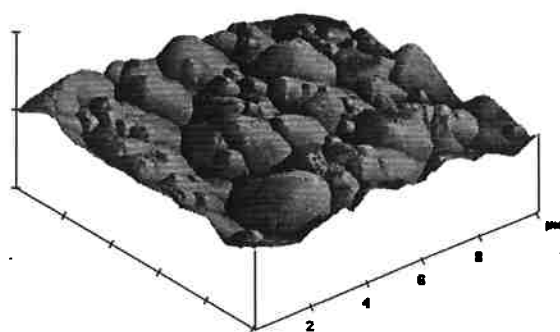
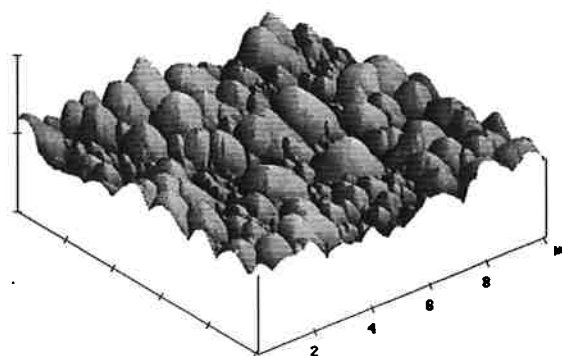
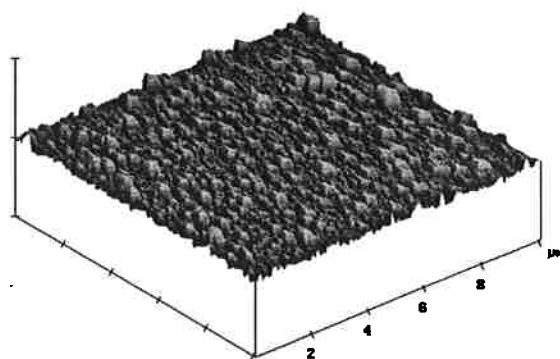
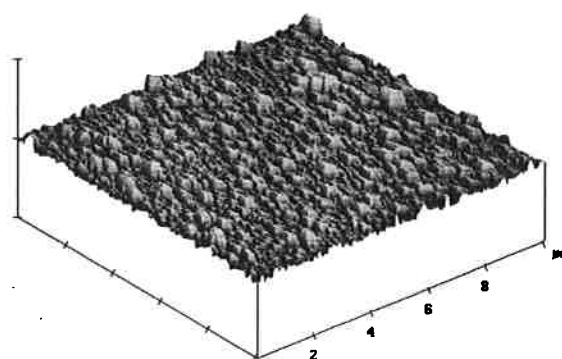
a) 5 sccm de O_2 A escala vertical é $2 \mu\text{m}/\text{unidade}$.b) 10 sccm de O_2 A escala vertical é $1 \mu\text{m}/\text{unidade}$.c) 20 sccm de O_2 A escala vertical é $1 \mu\text{m}/\text{unidade}$.d) 40 sccm de O_2 A escala vertical é $0,5 \mu\text{m}/\text{unidade}$.

Figura 5.18 : AFMs apresentando a rugosidade induzida pelo aumento da vazão de oxigênio, a) 5 sccm, b) 10 sccm, c) 20 sccm, d) 40 sccm, após 10 min de processo, com 25 sccm de SF_6 , 100 mTorr de pressão, 50 W de potência, com anel de alumínio.

Os resultados das figuras 5.17 e 5.18 apresentam as mesmas tendências e justificam a hipótese do mascaramento da superfície do silício pela formação de um filme de SiO_2 durante os processos de corrosão com SF_6 onde ocorra a presença do oxigênio, como gás de processo ou como algum tipo de contaminação.

5.1.3.2 Efeito da adição de argônio na corrosão de silício em plasma de SF₆

Foi adicionado argônio aos processos de corrosão de silício e estudada sua influência nas taxas de corrosão, anisotropia de perfil, rugosidade nos canais. Para isso foram feitos testes da taxa de corrosão (figura 5.19) e da variação do Vdc (figura 5.20) em função da vazão de Ar para uma vazão de 25 sccm de SF₆ com pressão de 100 mTorr e potência de 50W .

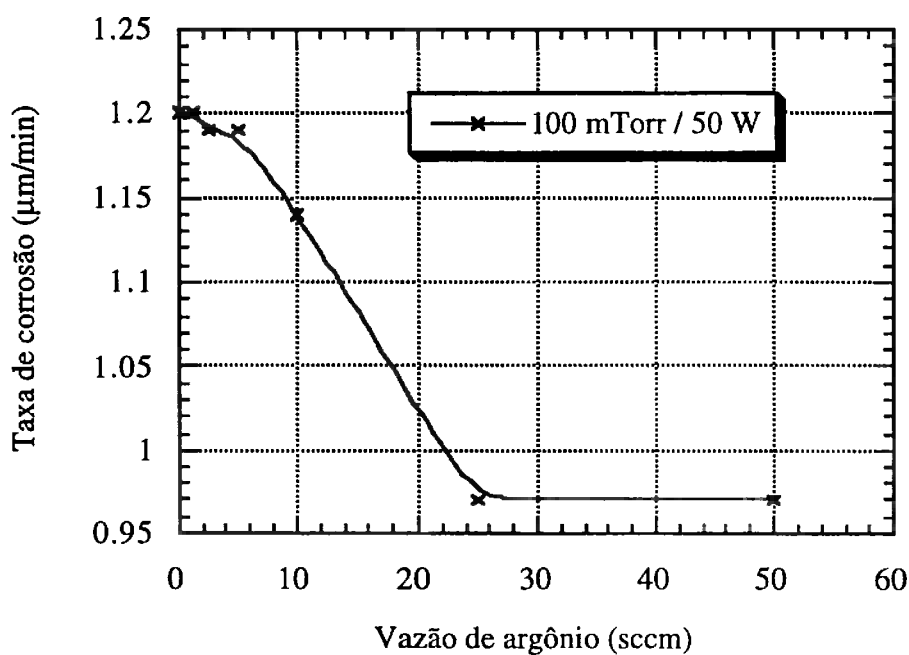


Figura 5.19: Taxa de corrosão em função da vazão de Ar para uma vazão de 25 sccm de SF₆ com pressão de 100 mTorr e potência de 50W, com anel de alumínio.

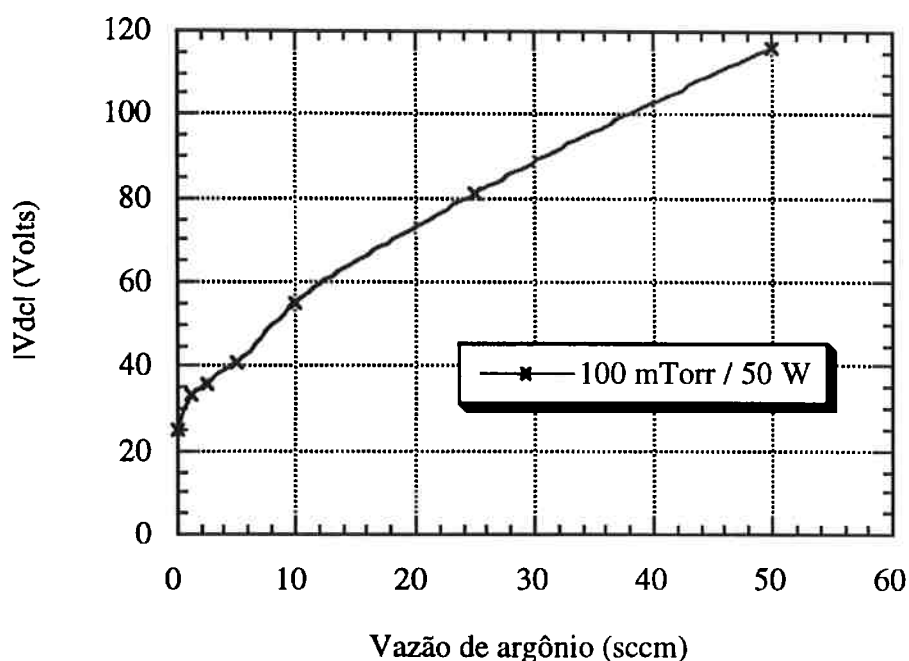


Figura 5.20: Vdc em função da vazão de Ar para uma vazão de 25 sccm de SF₆ com pressão de 100 mTorr e potência de 50W, com anel de alumínio.

Podemos observar que a corrosão de silício não depende do aumento do Vdc e decresce com o aumento da vazão de Ar, quando o Vdc aumenta (em módulo) (figura 5.20). Nós supomos que a redução da taxa de corrosão é devida à diluição do gás de processo ao adicionarmos o Ar.

Os perfis obtidos com a adição de argônio também são isotrópicos.

5.1.4 Efeito da adição de argônio na corrosão de SiO₂ em plasma de SF₆.

Como a corrosão de SiO₂ depende do ataque iônico [5.19], foram feitos testes da corrosão usando plasma de SF₆ com a adição de Ar para verificarmos a influência desse gás nas taxas de corrosão de SiO₂ e podermos comparar com as obtidas para o SF₆ puro.

Foi mantida a vazão de 25 sccm de SF₆, pressão de 100 mTorr e potência de 50 W que apresentou uma taxa de corrosão de 10 nm/min para SF₆ puro.

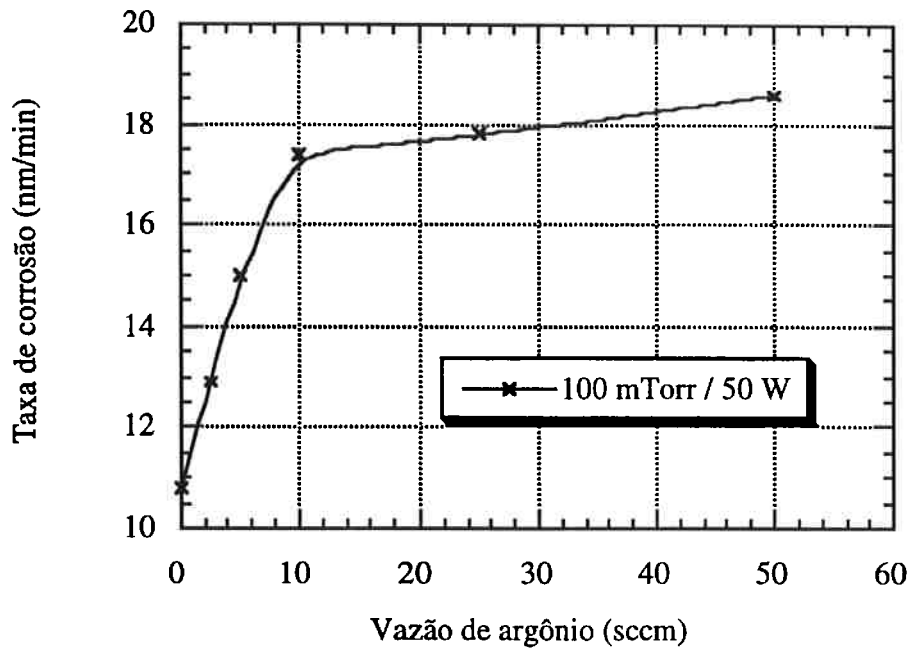


Figura 5.21: Taxa de corrosão de SiO₂ em função da vazão de argônio para a vazão de 25 sccm de SF₆, pressão de 100 mTorr e potência de 50 W.

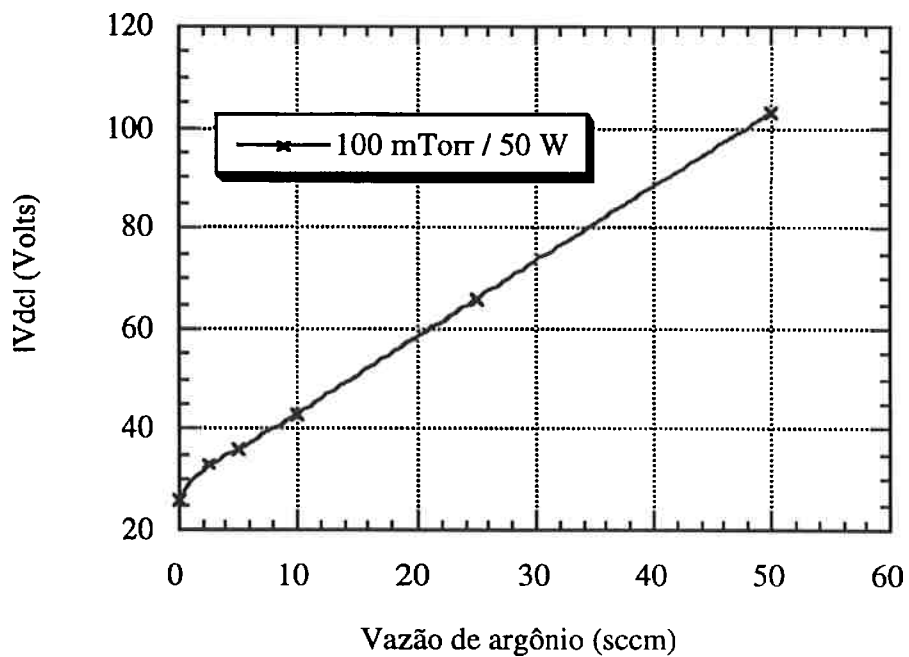


Figura 5.22: V_{dcl} em função da vazão de argônio para a corrosão de SiO₂ com vazão de 25 sccm de SF₆, pressão de 100 mTorr e potência de 50 W.

Observando a figura 5.21 vemos que a taxa de corrosão do SiO_2 aumenta com a adição de argônio, mas ao compararmos com a figura 5.22 onde esta representado o V_{dc} em função da vazão de argônio percebemos que a taxa de corrosão não aumenta linearmente com o V_{dc} . Isto comprova o componente químico da corrosão do SiO_2 e podemos afirmar que esses resultados também se apresentam durante a corrosão do anel de vidro em processos de corrosão com flúor com alto ataque iônico.

5.2 Corrosão de silício por plasma com eletrodo de grafite

As reações químicas apresentadas no capítulo 2 são as mesmas que ocorrem em todos os sistemas e plasmas (RIE, ECR, ICP) quando usamos SF₆, e independem do tipo de eletrodo utilizado. Quando usamos um eletrodo de grafite como fonte de carbono no processo também temos carbono no plasma devido à corrosão e ao “sputtering” do eletrodo pelo flúor e ocorre a formação dos radicais CF₂, CF₃, CF₄, C etc. que são responsáveis pela deposição de polímero na superfície do silício, inibindo a reação do flúor com o silício. O depósito de polímero é o maior responsável pela anisotropia de certos processos, pois o mesmo inibe a corrosão das paredes laterais dos canais, mas é retirado das paredes horizontais pelo ataque iônico permitindo a corrosão.

5.2.1 Corrosão de silício com plasma de SF₆

As taxas de corrosão de silício em função da vazão de SF₆ são mostradas na figura 5.23, onde são apresentadas as taxas de corrosão para as pressões de 50 e 100 mTorr com potência de 50 e 100W. Podemos observar que para os processos com pressão de 100 mTorr (50 e 100 W) praticamente as taxas de corrosão independem da vazão de SF₆. Para os processos com pressão menor (50 mTorr) houve uma queda da taxa de corrosão com o aumento da vazão. Isso pode ser explicado quando observamos as trincheiras corroídas, pois há um aumento do depósito de carbono gerado pela corrosão do eletrodo de grafite com o aumento da vazão de SF₆ (Figura 5.25). Esse depósito tende a reduzir a corrosão do silício.

Foram feitas medidas de V_{dc} nos processos de corrosão, pois essa medida está diretamente relacionada com o ataque iônico, o resultado é apresentado na figura 5.24 onde vemos que o V_{dc} permanece constante nos processo com taxa de corrosão constante com a vazão (100 mTorr, 50 e 100 W). No processo que tem maior depósito (50 mTorr e 100 W) o IV_{dcl} cai com a vazão, até uma vazão de 20 sccm, após o que permanece constante.

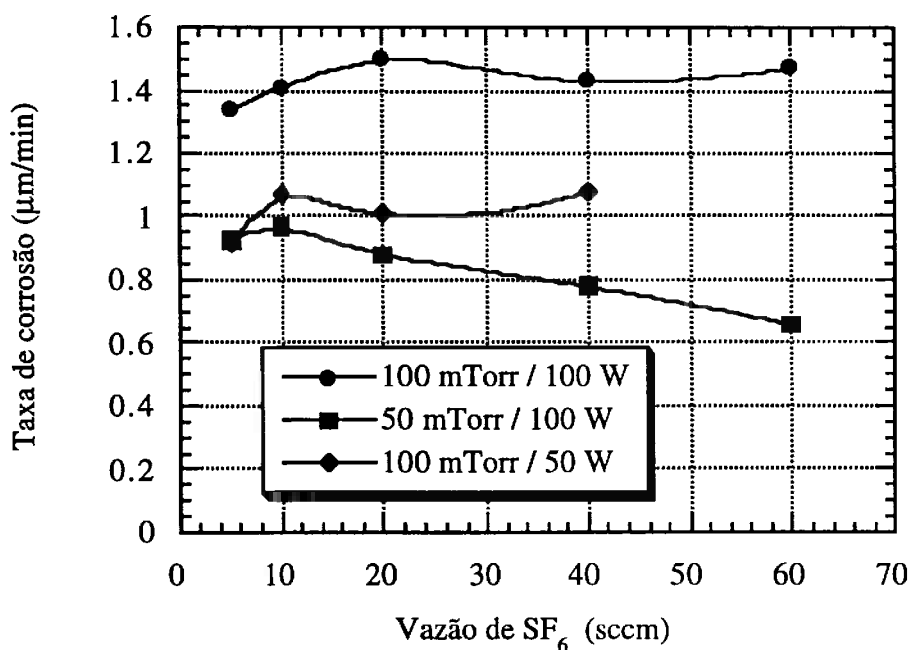


Figura 5.23: Taxas de corrosão de silício em função da vazão de SF₆ para pressões de 50 e 100 mTorr e potência de 50 e 100 W com eletrodo de grafite.

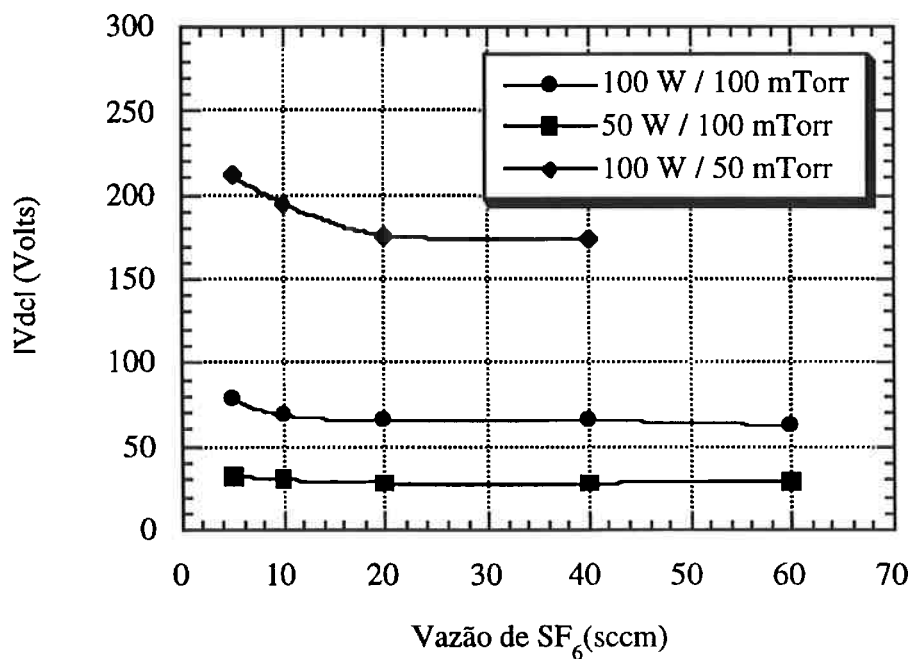


Figura 5.24: Tensão de polarização (Vdc) em função da vazão de SF₆ para pressões de 50 e 100 mTorr e potência de 50 e 100 W com eletrodo de grafite.

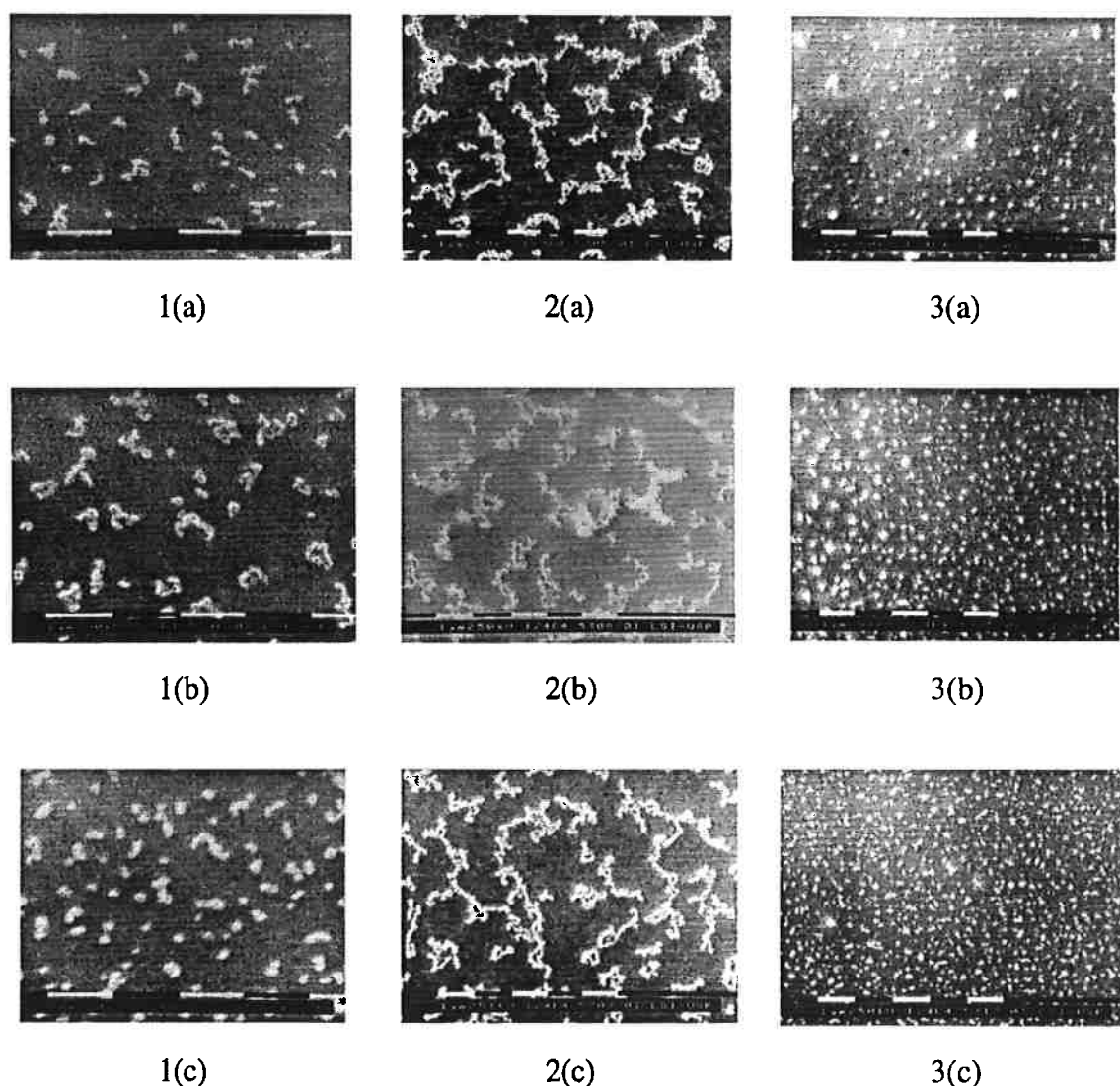


Figura 5.25: Micrografias mostrando a formação de ilhas de carbono no interior dos canais corroídos em silício para 1) Pressão de 100 mTorr e potência de 100 W , 2) Pressão de 100 mTorr e potência de 50 W, 3) Pressão de 50 mTorr e potência de 100 W, com vazões de a) 10 sccm, b) 20 sccm, c) 40 sccm, após 10 min de processo.

Um outro resultado bastante importante nos processos de corrosão de canais, é a rugosidade no fundo dos mesmos (figura 5.26), esta rugosidade pode ser devida a formação de depósitos de carbono no interior dos canais. Uma observação bastante importante é dada ao associarmos as micrografias da figura 5.25 com os resultados do gráfico da figura 5.24 (depósito de carbono e V_{dc} em função da vazão de SF_6).

Isto pode explicar o motivo da redução na taxa de corrosão no processo de 50 mTorr e 100 W, pois parece ocorrer um mascaramento da superfície do silício pelo carbono em um filme quase contínuo e em outros processos com bastante ataque iônico a deposição/corrosão com a formação de ilhas de carbono que geram um micromascaramento isolado e o aumento da rugosidade.

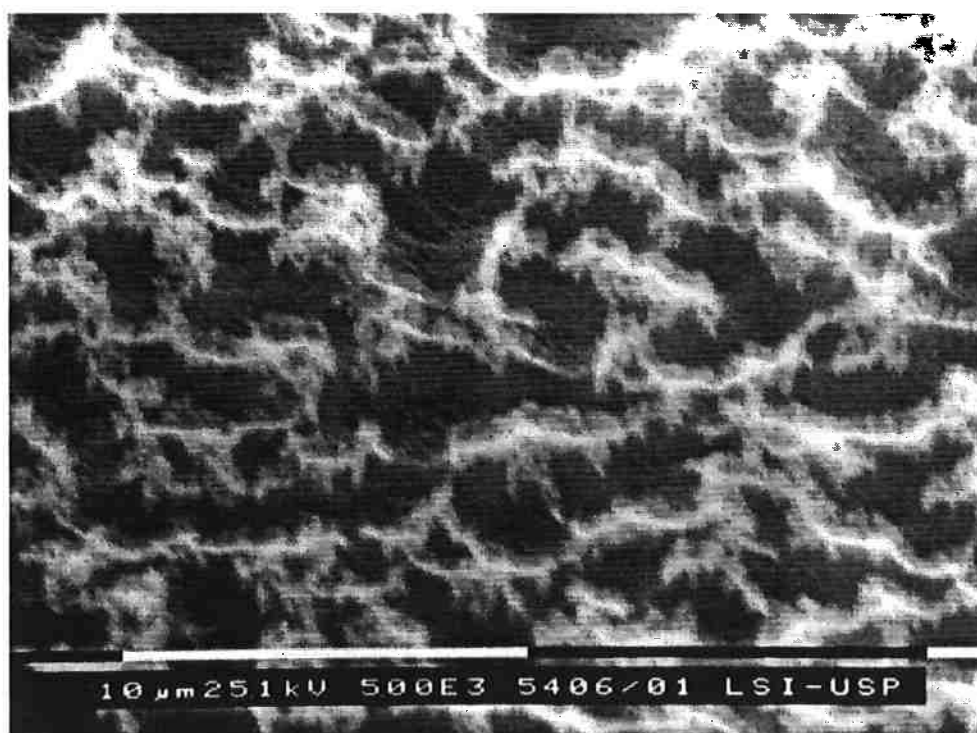


Figura 5.26: Micrografia mostrando detalhes do micromascaramento com carbono, gerando rugosidade em processos de corrosão de silício com SF₆ usando eletrodo de grafite.

Para os próximos testes manteremos vazões de 10 e 20 sccm de SF₆ para assim conseguirmos pressões menores no interior do sistema ao adicionarmos outros gases ao processo.

As figuras 5.27 e 5.28 mostram a influência da pressão e da potência nas taxas de corrosão de silício para vazões de 10 e 20 sccm de SF₆, respectivamente.

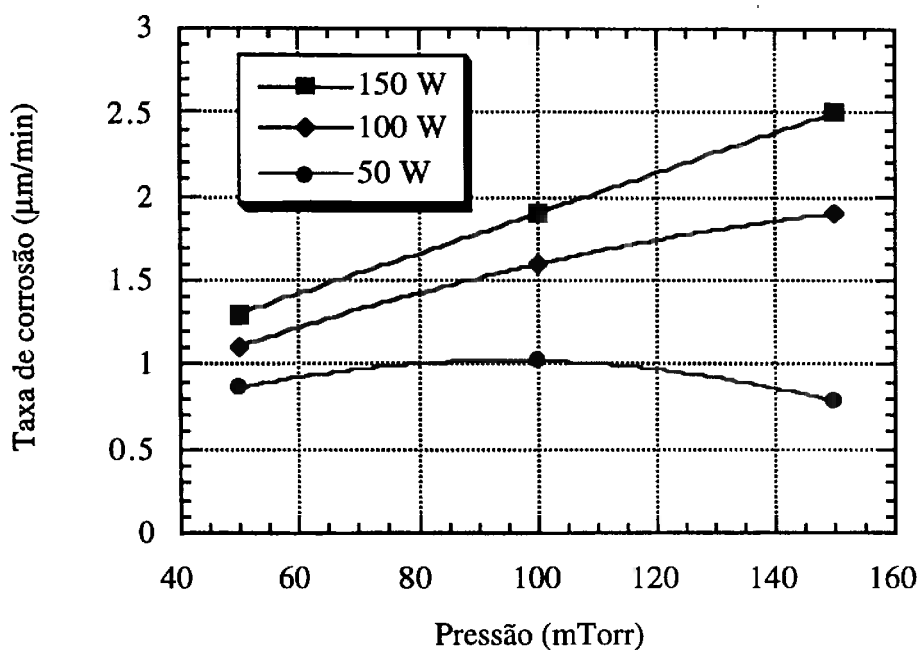


Figura 5.27: Taxas de corrosão de silício em função da pressão e da potência com vazão de 10 sccm de SF₆.

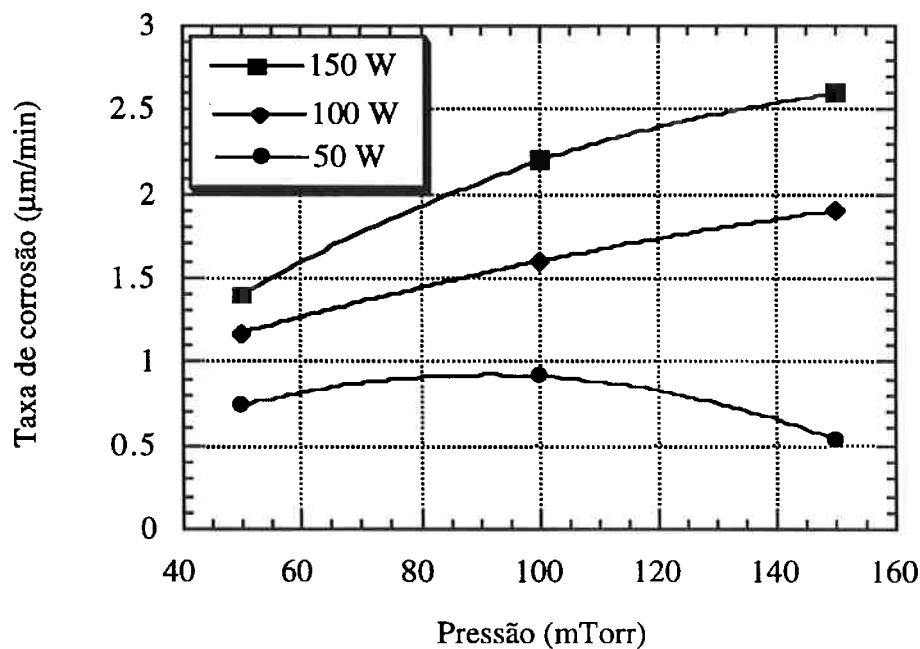


Figura 5.28: Taxas de corrosão de silício em função da pressão e da potência com vazão de 20 sccm de SF₆.

Observamos nas figuras anteriores (figuras 5.27 e 5.28) que para altas potências associadas a altas pressões temos taxas de corrosão mais altas, pois ocorre uma maior geração de flúor atômico devido ao maior número de moléculas no sistema. Com o aumento da potência há um aumento da taxa de corrosão. O aumento da taxa de corrosão acontece até a pressão na qual há a redução do livre caminho médio dos elétrons e assim ocorre a redução da dissociação do SF₆.

O V_{dcl} em função da pressão e potência é apresentada nas figuras 5.29 e 5.30.

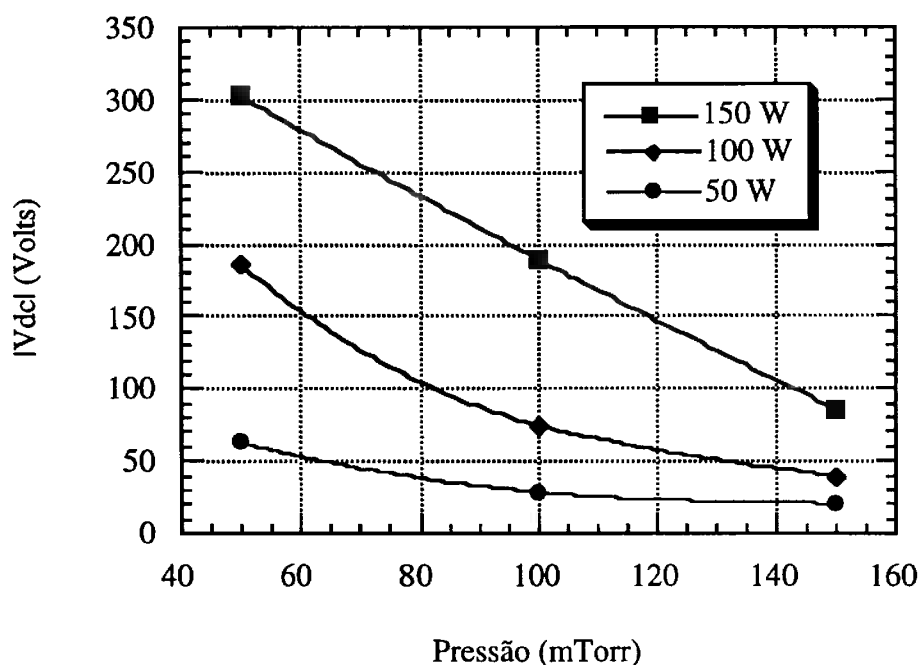


Figura 5.29: V_{dcl} em função da pressão e da potência com vazão de 10 sccm de SF₆ com eletrodo de grafite.

Os dois gráficos (figuras 5.29 e 5.30) apresentam as mesmas tendências onde ocorre a redução do V_{dcl} com o aumento da pressão. Isto é devido à redução do livre caminho médio nos processos de maior pressão e conseqüentemente uma redução da energia dos elétrons, reduzindo assim a tensão de polarização. Com a redução do ataque iônico ocorre também a redução da retirada do carbono retirado do eletrodo diminuindo o depósito no fundo dos canais, reduzindo assim a rugosidade. Como já foi visto ao observarmos a influência da vazão na rugosidade.

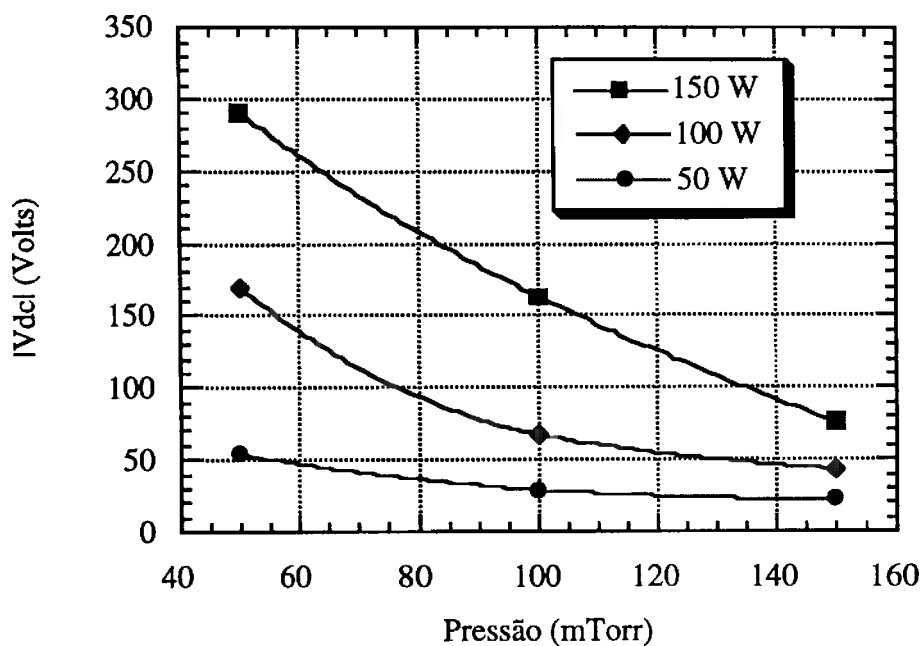


Figura 5.30: V_{dc} em função da pressão e da potência com vazão de 20 sccm de SF₆ com eletrodo de grafite.

Apesar do depósito de carbono os perfis obtidos em todos os processos usando SF₆ puro são isotrópicos (figura 5.31).

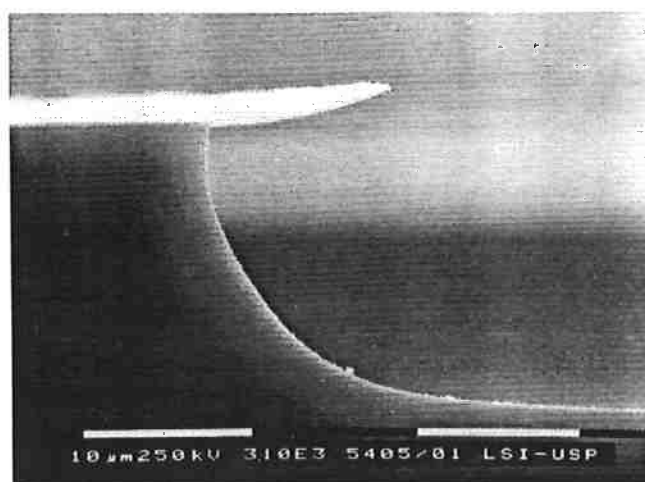


Figura 5.31: Micrografia do perfil obtido em processos de corrosão usando SF₆ puro e eletrodo de grafite, com vazão de 20 sccm de SF₆, potência de 50 W e pressão de 100 mTorr.

Como já foi mostrado, a corrosão de silício por plasma de flúor é de caráter químico, com isso apresenta perfis isotrópicos. Assim optamos pelo uso do eletrodo de grafite para que o carbono gerado pelo mesmo deposite-se nas paredes dos canais, aumentando a anisotropia. Por outro lado, o processo de corrosão do carbono também apresenta uma parte química, assim ocorre a corrosão do carbono depositado nas paredes mantendo a isotropia do perfil. Para resolver este problema nos valem do uso de gases aditivos para melhorar a verticalidade da corrosão aumentando a anisotropia do perfil.

5.2.2 Efeito da adição de argônio ao processo de corrosão de silício com eletrodo de grafite

Diversos autores recomendam a adição de um outro gás ao SF₆, normalmente N₂, Ar ou O₂, para aumentar a dissociação.

Quando usamos o Ar ou o N₂ ocorre um aumento da dissociação do flúor pelo aumento da geração de elétrons no plasma. Ao adicionarmos o O₂, além de acontecer esse fenômeno, ocorre a dissociação química do SF₆ (equação 5.1).

Neste trabalho optamos pelo Ar, pois como já vimos, a adição de oxigênio está associada a criação de silício negro (black silicon) e o nitrogênio apresenta em geral as mesmas características do Ar.

Ao usarmos o eletrodo de grafite temos outros efeitos da adição de argônio que são:

- a) aumento da anisotropia de perfil;
- b) redução da taxa de corrosão;
- c) aumento da rugosidade.

Estes efeitos são devidos à deposição de carbono retirado do eletrodo de grafite pelo ataque iônico (associado à adição de argônio)

Foram feitos testes para a determinação da taxa de corrosão, e do Vdc em função da vazão de Ar para vazões de 10 e 20 sccm de SF₆ com pressão de 100 mTorr e potência de 50W, parâmetros nos quais obtemos as maiores taxas de corrosão associadas aos canais mais polidos nos processos anteriores, com eletrodo de alumínio e grafite. Esses resultados são apresentados nas figuras 5.32 e 5.33 respectivamente.

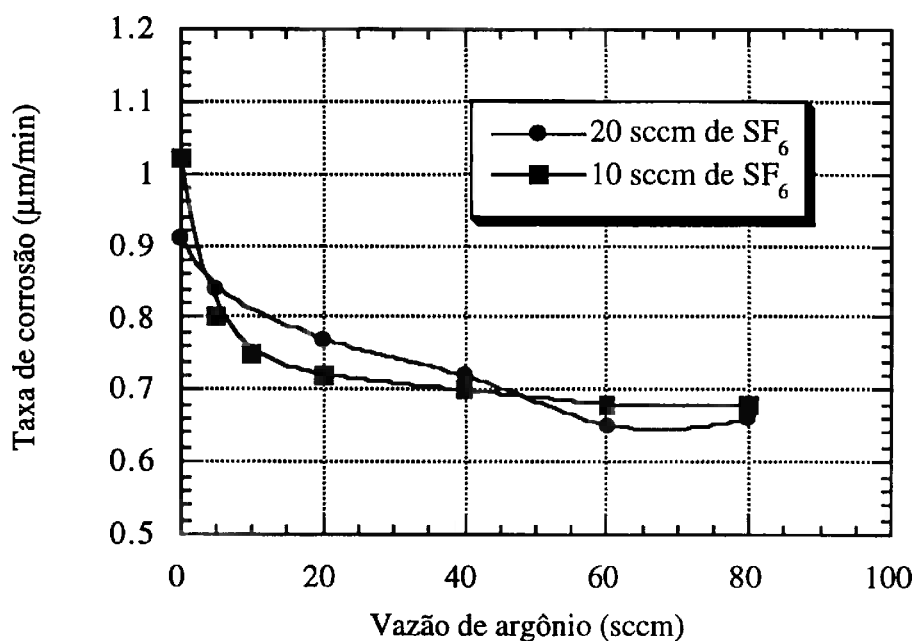


Figura 5.32: Taxa de corrosão em função da vazão de Ar para vazões de 10 e 20 sccm de SF₆ com pressão de 100 mTorr e potência de 50W com eletrodo de grafite.

O principal resultado observado na figura 5.32 é a redução da taxa de corrosão com o aumento da vazão de Ar, tanto para a vazão de 10 sccm, como para a vazão de 20 sccm de SF₆. Isso é devido à diluição do flúor ao adicionarmos o Ar ao processo. No entanto há um aumento no IVdcl (figura 5.33). Isto acontece pois o Ar é menos eletronegativo que o SF₆, aumentando assim o módulo da tensão de polarização do plasma. No entanto, avaliando os dois gráficos anteriores percebemos a pouca influência do ataque iônico nas taxas de corrosão do silício, que é um processo predominantemente químico.

O efeito da adição de argônio na rugosidade parece ser bastante pronunciado ao termos uma vazão mais baixa de SF_6 (10 sccm). Com 20 sccm de SF_6 e vazões baixas de Ar temos uma rugosidade baixa onde começa a deposição do polímero (vazão de 10 sccm de Ar) (figura 5.34 a). Com o aumento da vazão de Ar ocorre um aumento da rugosidade. Isso parece ser devido ao aumento da deposição/retirada de carbono gerando assim sitios expostos de silício para o flúor (micromascaramento) (figura 5.34).

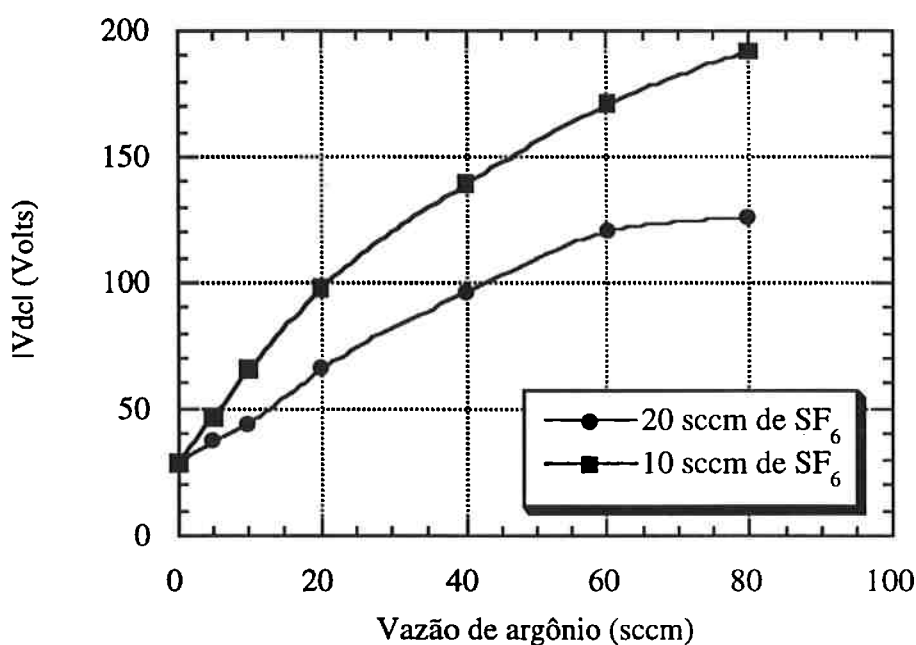
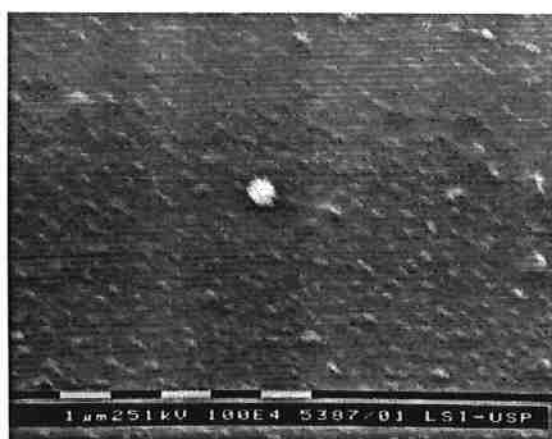
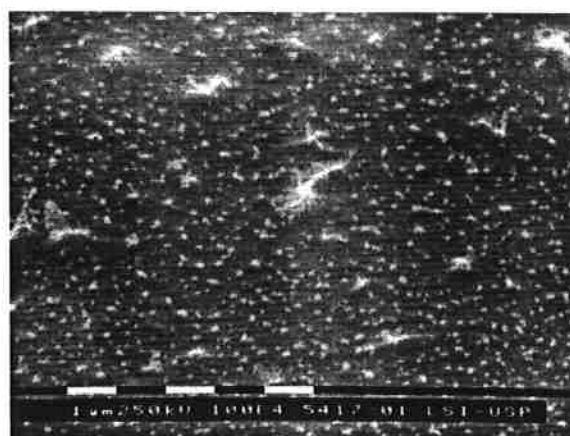


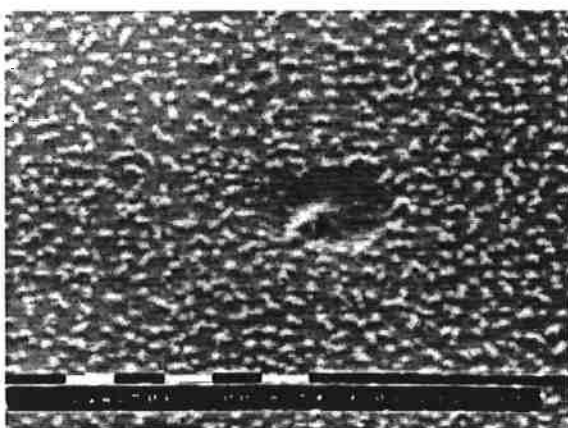
Figura 5.33: Vdc em função da vazão de Ar para vazões de 10 e 20 sccm de SF_6 com pressão de 100 mTorr e potência de 50W com eletrodo de grafite.



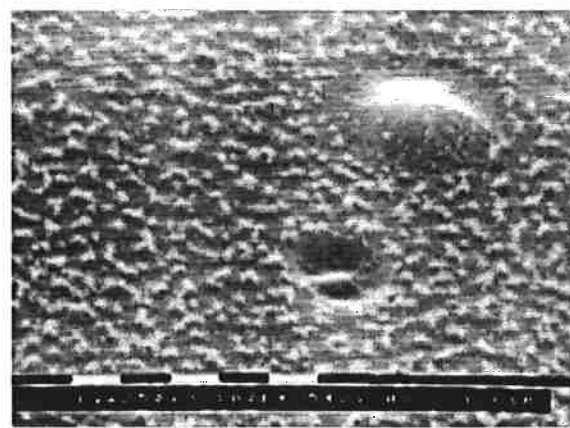
a) 0 sccm de Ar



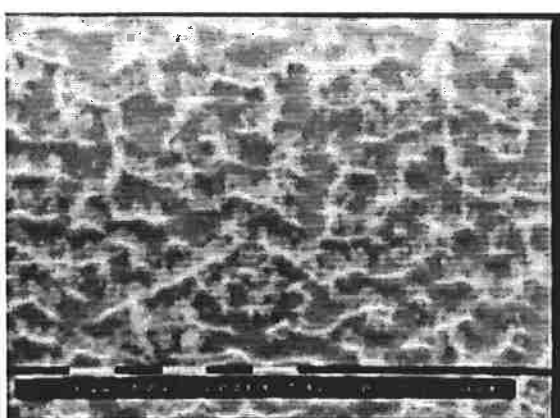
b) 5 sccm de Ar



c) 10 sccm de Ar



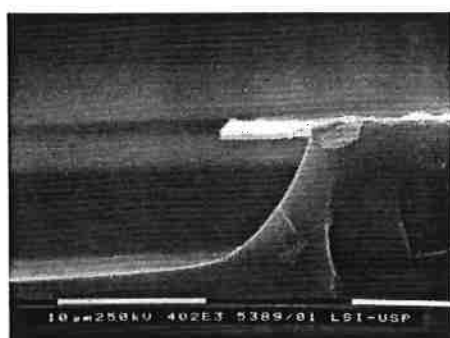
d) 20 sccm de Ar



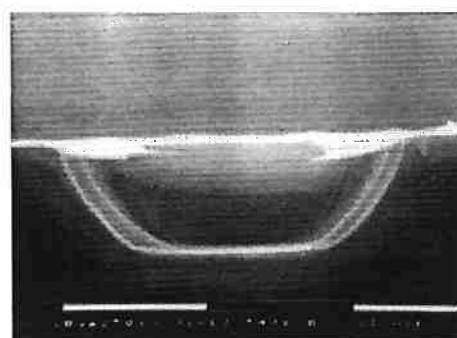
e) 40 sccm de Ar

Figura 5.34 : Micrografias mostrando o depósito de carbono gerando micromascaramento para uma pressão de 100 mTorr , potência de 50 W, com vazão de 20 sccm de SF₆ vazões de: a) 0 sccm de Ar , b) 5 sccm de Ar , c) 10 sccm de Ar, d) 20 sccm de Ar, e) 40 sccm de Ar.

As anisotropias dos perfis obtidos com $\text{SF}_6 + \text{Ar}$, são apresentadas na figura 5.35. Podemos ver que com a adição de Ar ao plasma de SF_6 com eletrodo de grafite, obtemos um perfil anisotrópico em forma de “V” [5.21] e, percebemos um grande aumento da anisotropia com o aumento da vazão de Ar até 20 sccm. Com mais de 20 sccm a anisotropia aumenta pouco como podemos observar no gráfico da figura 5.36.



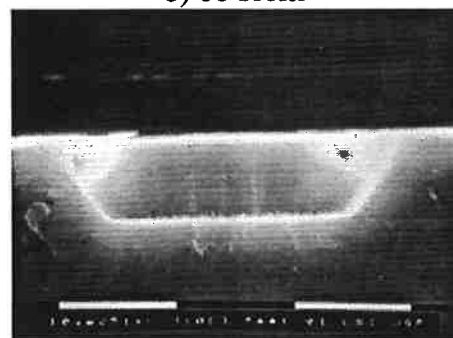
a) 0 sccm de Ar



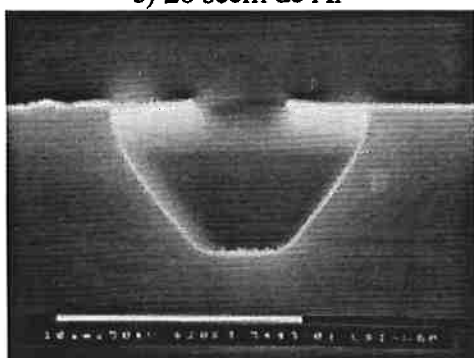
b) 10 sccm



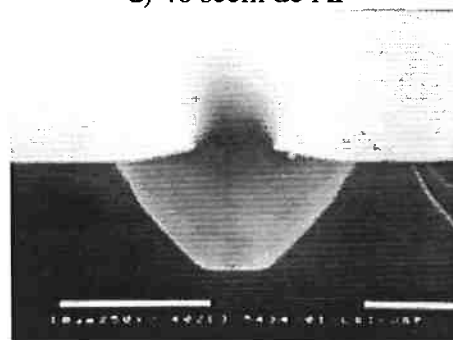
c) 20 sccm de Ar



d) 40 sccm de Ar



e) 60 sccm de Ar



f) 80 sccm de Ar

Figura 5.35: Micrografias que apresentam os perfis obtidos com processos de corrosão de silício com vazão de 20 sccm de SF_6 , 100 mTorr de pressão, 50 W de potência com eletrodo de grafite após 10 minutos de processo e vazões de a) 0 sccm de Ar, b) 10 sccm de Ar, c) 20 sccm de Ar, d) 40 sccm de Ar, e) 60 sccm de Ar, f) 80 sccm de Ar.

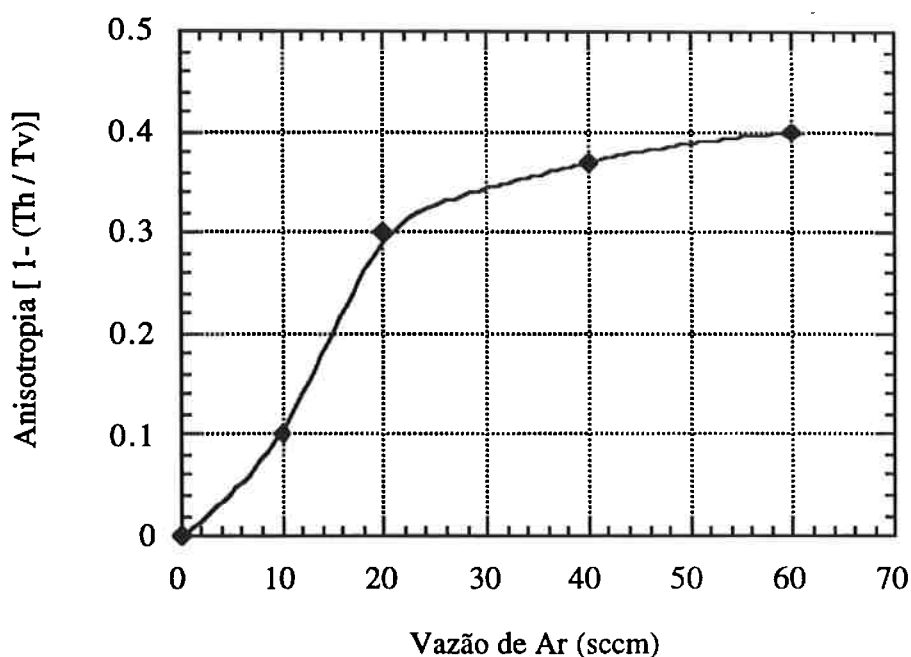


Figura 5.36: Anisotropia de perfil em função da vazão de argônio com vazão de 20 sccm de SF₆, pressão de 100 mTorr e potência de 50 W.

Apesar da maior anisotropia dos perfis com vazões maiores de Ar, optamos por vazões menores para verificarmos a influência dos outros parâmetros de processo nas taxas de corrosão, Vdc. Usamos vazões de 20 sccm para o SF₆ e para o Ar. Os resultados dos testes com pressões e potências diferentes são apresentados nas figuras 5.37 e 5.38.

Observamos na figura 5.37 as mesmas tendências nas taxas de corrosão observadas nos processos usando somente o SF₆. A taxa de corrosão aumenta com a potência devido a um aumento da dissociação do flúor, a taxa de corrosão também aumenta com a pressão até que começa a ocorrer a redução do livre caminho médio dos elétrons no interior do sistema, reduzindo assim a dissociação do SF₆.

Na figura 5.38 podemos verificar a influência da pressão e da potência no Vdc. Ocorre o mesmo que no caso de SF₆ puro. De novo a corrosão química do silício domina a corrosão física.

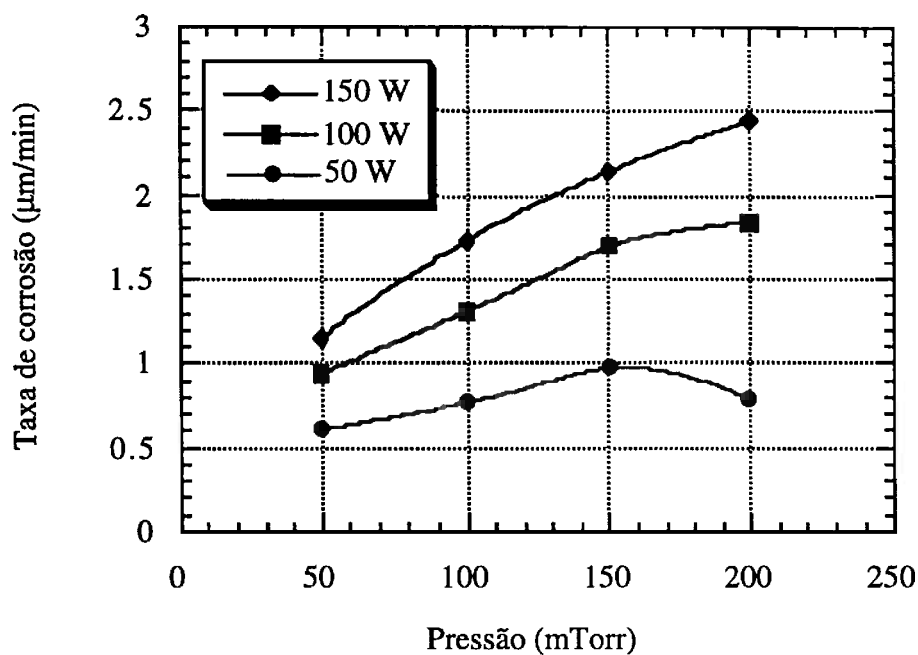


Figura 5.37: Taxa de corrosão em função da pressão e da potência para vazões de 20 sccm de Ar e 20 sccm de SF₆ com eletrodo de grafite.

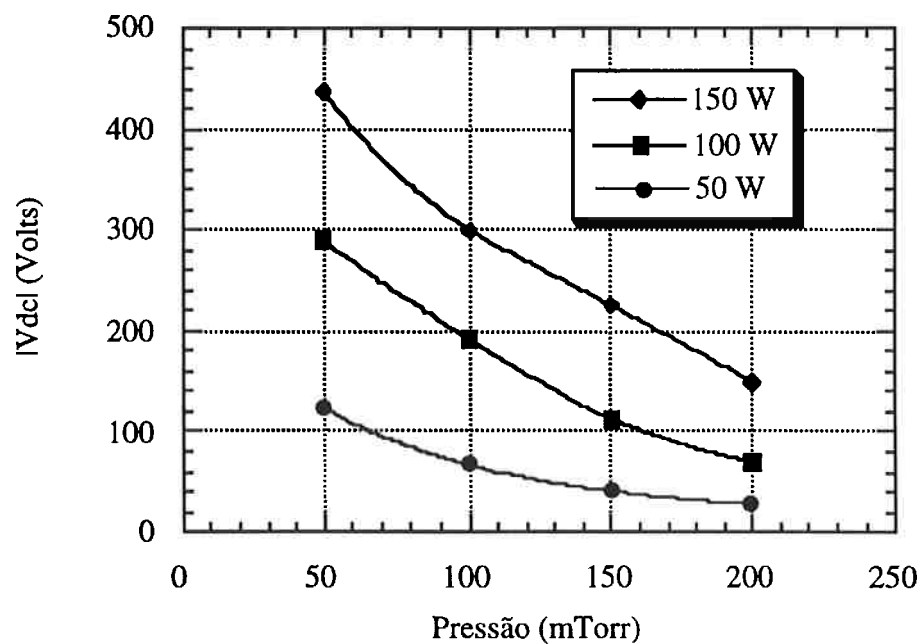


Figura 5.38: Vdc em função da pressão e da potência para vazões de 20 sccm de Ar e 20 sccm de SF₆ com eletrodo de grafite.

5.3 Efeito de adição de H₂ ao plasma de SF₆ + Ar

Ao adicionarmos hidrogênio ao plasma de SF₆ + Ar, temos um aumento da polimerização devido à formação do radical HF que aumenta a relação [C]/[F] e a formação do radical CH. Esse radical, junto ao CF e ao C, tende a se depositar nas paredes impedindo a corrosão do silício [5.22].

Essa deposição ocorre em todo o canal (paredes e fundo), mas devido a presença do Ar, ocorre a corrosão do polímero do fundo por processo de sputtering, e pouca corrosão do polímero das paredes, mantendo a verticalidade das paredes.

O resultado da adição do H₂ nas taxas de corrosão é apresentado na figura 5.39 para uma vazão de 10 sccm de SF₆ e 10 e 20 sccm de Ar com pressão de 50 mTorr e potência de 100 W.

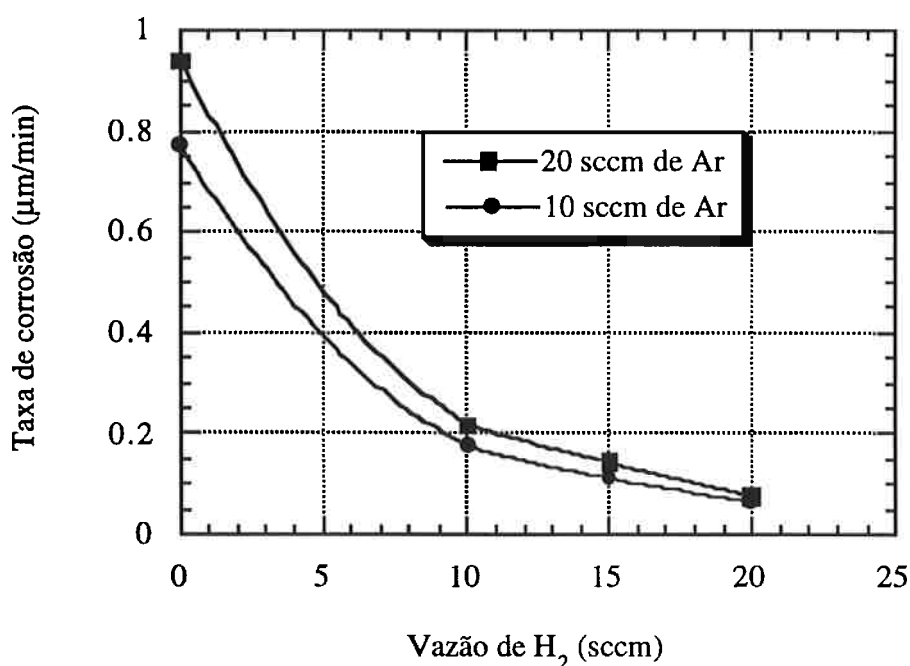


Figura 5.39 : Taxa de corrosão versus vazão de H₂, para uma vazão de 10 sccm de SF₆ e 10 e 20 sccm de Ar com pressão de 50 mTorr e potência de 100 W, com eletrodo de grafite.

Pela figura 5.39 podemos verificar que o aumento da polimerização devido à adição de H₂ ao plasma, reduz a taxa de corrosão. Isso era previsto devido ao depósito desse polímero no interior do canal e a formação do radical HF que reduz a concentração de flúor atômico. Para vazões de mais de 20 sccm de H₂ a polimerização aumenta a tal ponto que pára a corrosão em poucos minutos.

Devido a esse efeito é necessário obtermos uma vazão na qual temos a passivação das paredes sem que ocorra uma redução muito grande das taxas de corrosão, ou mesmo a total interrupção do processo de corrosão. Ao observar os perfis obtidos, tivemos a maior taxa de corrosão associada ao perfil mais vertical com vazões de 15 sccm de hidrogênio (figura 5.40) para qualquer vazão de Ar.

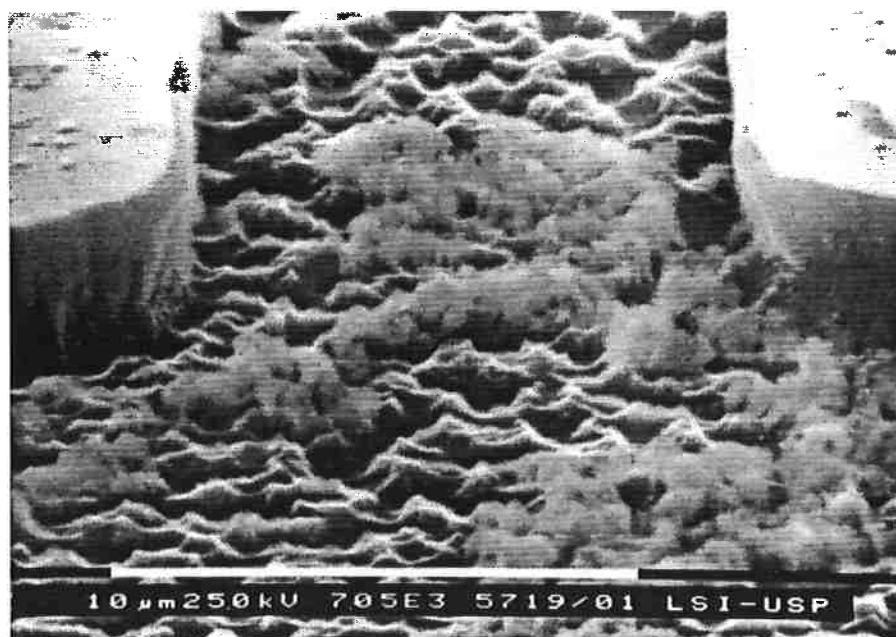


Figura 5.40: Micrografia representando a rugosidade típica para vazão de 15 sccm de H₂ com vazão de 10 sccm de Ar e 10 sccm de SF₆, com potência de 50 W, pressão de 100 mTorr e eletrodo de grafite após 10 min de processo .

Na figura 5.41 é apresentado o Vdc com a adição do hidrogênio ao processo.

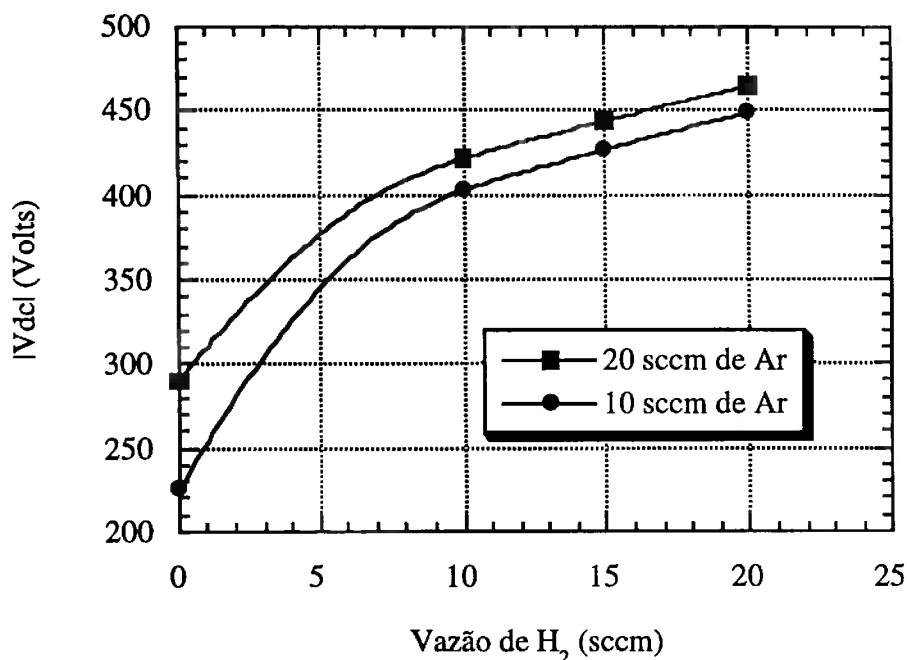


Figura 5.41: Vdc em função da vazão de H₂ para vazões de 10 e 20 sccm de Ar, 10 sccm de SF₆, com potência de 50 W e pressão de 100 mTorr, com eletrodo de grafite.

A observação das figuras 5.39 e 5.41 mostra que o bombardeamento iônico não é o fator principal da corrosão, mas influência bastante, esta é a razão pela qual processos com 20 sccm de Ar apresentam taxas de corrosão maiores do que em processos com 10 sccm de Ar.

Foram variados os parâmetros pressão e potência para vazões de 10 e 20 sccm de Ar, 15 sccm de H₂ e 10 sccm de SF₆, os resultados de taxa de corrosão e de Vdc são apresentados nas figuras 5.42 a 5.45:

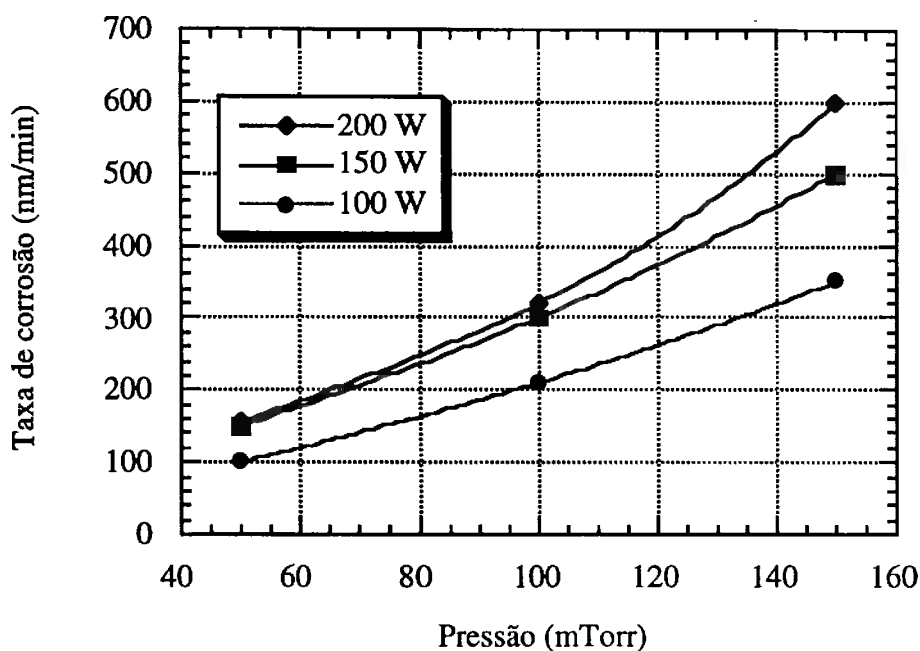


Figura 5.42: Taxa de corrosão em função da pressão e da potência para vazões de 10 sccm de SF₆, 10 sccm de Ar e 15 sccm de H₂.

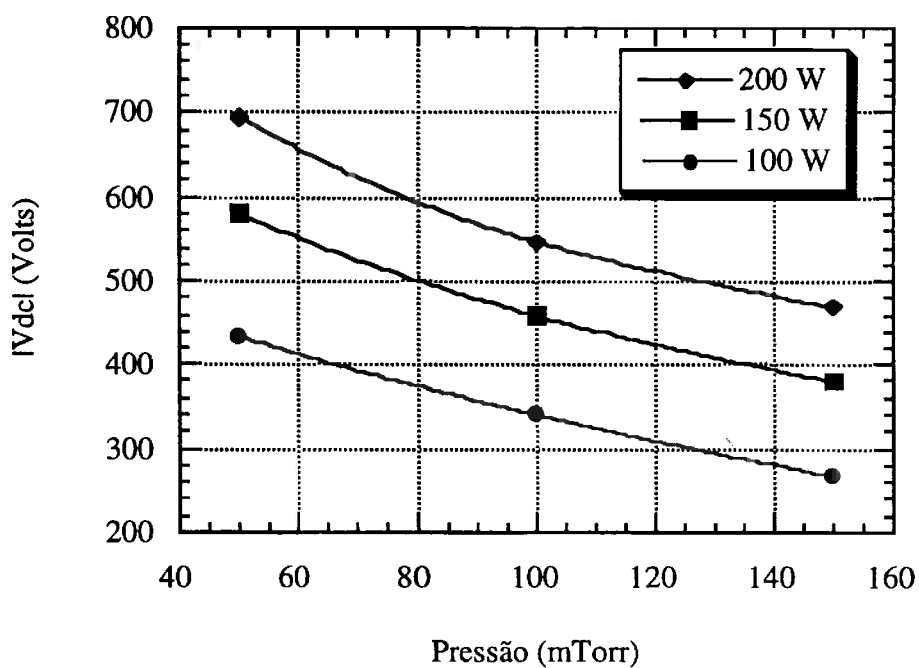


Figura 5.43: V_{dc} em função da pressão e da potência para vazões de 10 sccm de SF₆, 10 sccm de Ar e 15 sccm de H₂.

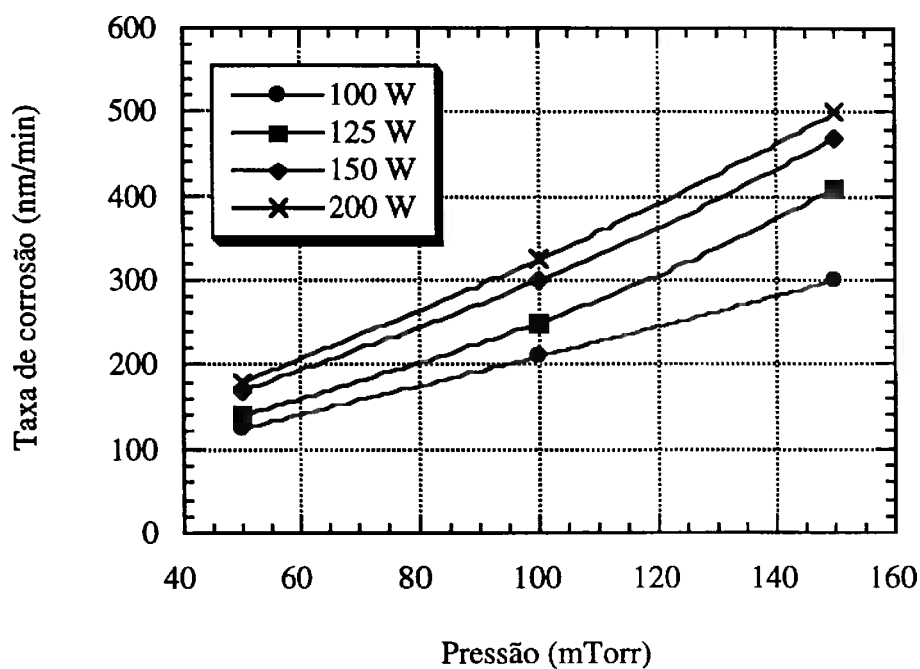


Figura 5.44: Taxa de corrosão em função da pressão e da potência para vazões de 10 sccm de SF₆, 20 sccm de Ar e 15 sccm de H₂.

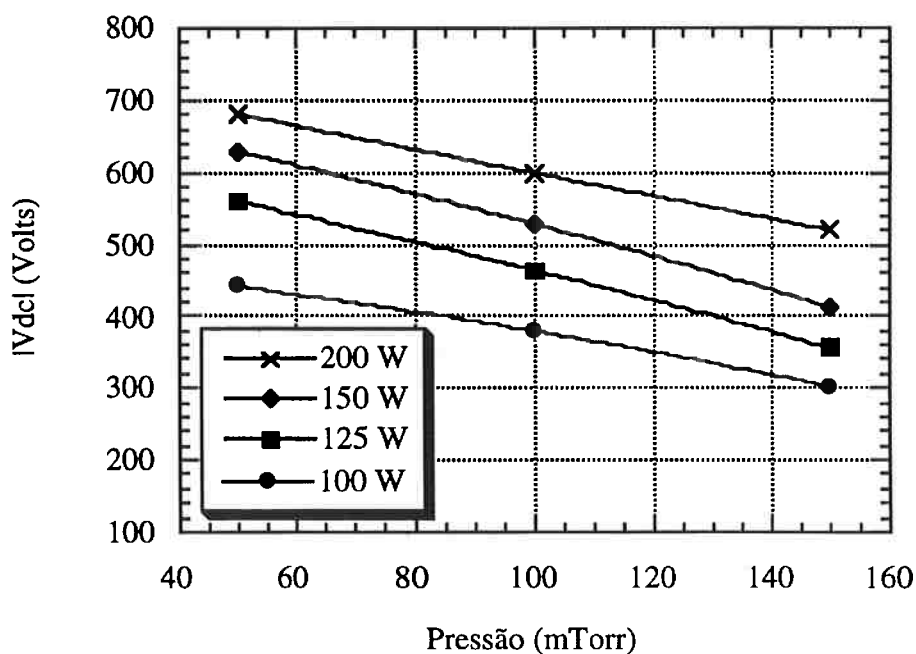


Figura 5.45 Vdc em função da pressão e da potência para vazões de 10 sccm de SF₆, 20 sccm de Ar e 15 sccm de H₂.

Os mecanismos de corrosão neste plasma são os mesmos já explicados para plasmas sem hidrogênio.

Para verificarmos a influência dos parâmetros pressão e potência dce RF nos perfis obtidos, foram mantidos vazão de 15 sccm de H₂, 20 sccm de Ar e 10 sccm de SF₆ que resultou em perfis bastante verticais.

Os resultados desses processos são apresentados na tabela 5.III, onde também são descritos os perfis obtidos.

Tabela 5.III: Taxa de corrosão, Vdc, rugosidade e anisotropia de perfil em função da pressão e potência, para vazões de 15 sccm de H₂, 20 sccm de Ar, 10 sccm de SF₆, eletrodo de grafite após 10 min de processo. Os asteriscos, apresentam os melhores resultados.

Processo	Potência (W)	Pressão (mTorr)	Taxa de corrosão (Å/min)	Vdc (V)	Tipo de perfil
1	100	50	1400	- 443	Vertical *
2	150	50	1700	- 570	Vertical
3	200	50	1800	- 683	Vertical *
4	100	100	2100	- 382	isotrópico
5	150	100	2500	- 493	barril
6	200	100	3000	- 600	anisot. *
7	100	150	3000	- 302	isotropico
8	150	150	4700	- 413	isotropico
9	200	150	5000	- 520	isotropico

Obtemos um perfil vertical até a pressão de 100 mTorr. Com pressões mais altas temos perfis isotrópicos .

Tivemos os melhores resultados para 50 mTorr de pressão e repetimos os processos marcados com asteriscos, para vermos a variação da taxa de corrosão e dos perfis com o tempo de corrosão para obtermos um processo no qual a polimerização afete o menos possível as taxas de corrosão.

Esse resultado é apresentado na figura 5.46 e os perfis obtidos são apresentados na tabela 5.IV.

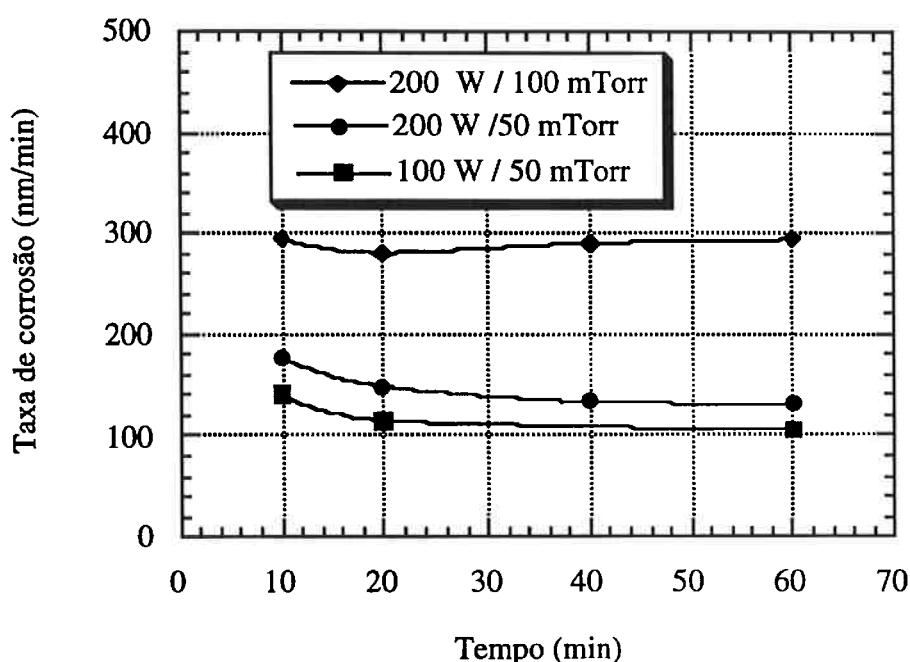


Figura 5.46: Taxa de corrosão em função do tempo de corrosão para vazões de 10 sccm de SF₆, 20 sccm de Ar e 15 sccm de H₂.

Com os dados da tabela 5. IV e o gráfico da figura 5.46 podemos verificar alguns resultados importantes: observamos que o único processo que manteve a taxa de corrosão constante no tempo foi o de 200 W e 100 mTorr, porém o perfil resultante apresentou entrincheiramento (trenching).

Os outros processos tiveram a redução da taxa de corrosão no tempo, podendo ocorrer a interrupção do processo, o que foi observado em processos com 120 minutos não apresentados na figura. Neste caso, a carbonização do filme de polímero, impediu a medida da altura do degrau por perfilometria.

O processo com 50 mTorr e 100 W apresentou os perfis mais verticais mesmo em tempos longos. Neste processo houve a formação de uma camada espessa de polímero.

A figura 5.47 mostra o perfil de linhas de 1 μm após 60 minutos de corrosão. Podemos observar claramente a formação da camada espessa de polímero no fundo dos canais.

Na figura 5.48 podemos observar que pequenos pilares de polímero micromascaram o silício gerando rugosidade entre as linhas de 2 μm .

A retirada desse polímero foi feita com corrosão úmida com uma solução

“PIRANHA” (4:1 H_2SO_4 - H_2O_2) seguida por 1:20 HF - H_2O .

O resultado obtido é apresentado na figura 5.49.

Tabela 5.IV : Anisotropia como função da pressão, potência e tempo de corrosão para vazões de 10 sccm de SF_6 , 20 sccm de Ar e 15 sccm de H_2 .

Pressão (mTorr)	Potência (W)	Anisotropia 10 min	Anisotropia 20 min	Anisotropia 30min
50	100	>0.98	>0.98	>0.98
50	150	>0.98	>0.95*	>0.95*
50	200	>0.98	>0.95*	>0.9*
100	100	0.7	-	-
100	150	barril	>0.90	>0.95*
100	200	>0.98	>0.95*	>0.95*
150	100	0.7	-	-
150	150	0.75	-	-
150	200	0.8	0.7	0.7

Os asteriscos indicam os processos nos quais ocorreu o entrincheiramento (trenching).

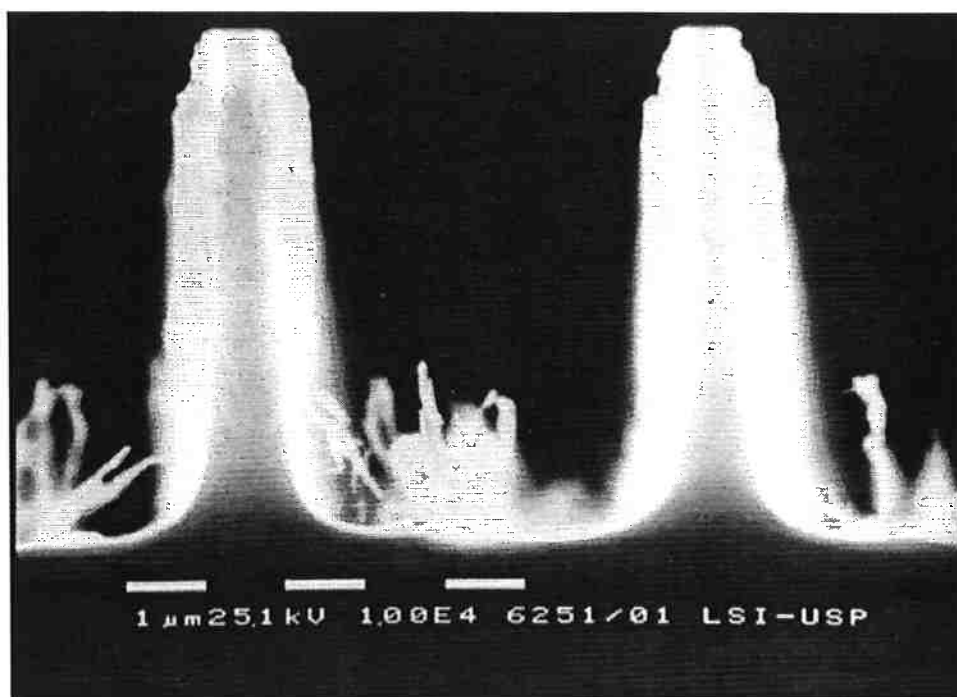


Figura 5.47: Linhas de 1 μm obtidas após 60 minutos de corrosão com vazão de 10 sccm de SF_6 , 20 sccm de Ar, 15 sccm de H_2 com 50 mTorr de pressão e 100 W de potência.

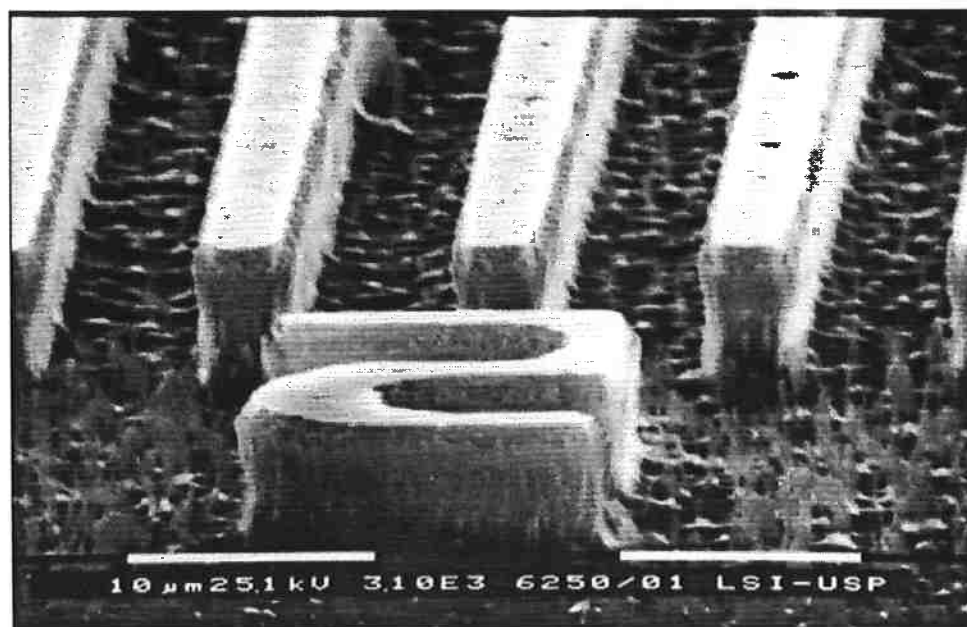


Figura 5.48: Linhas de 2 μm obtidas após 60 minutos de corrosão com vazão de 10 sccm de SF_6 , 20 sccm de Ar, 15 sccm de H_2 com 50 mTorr de pressão e 100 W de potência.

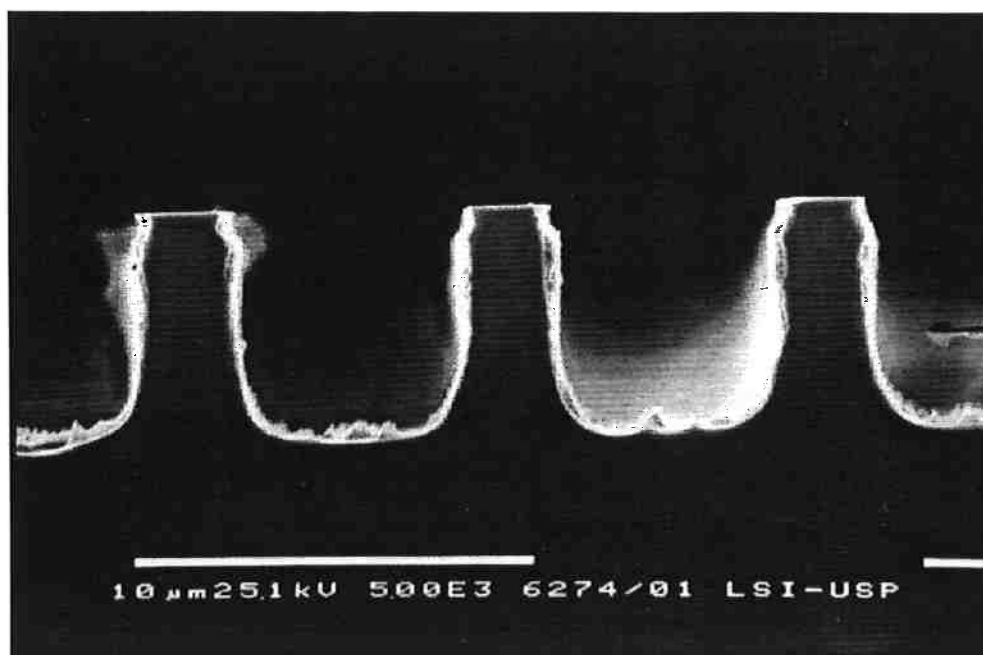


Figura 5.49: Linhas de 2 μm após a limpeza com solução de 4 H_2SO_4 : 1 H_2O_2 seguida por corrosão com 1 HF : 20 H_2O .

Em processos de corrosão com tempos longos, a taxa de corrosão tende a diminuir chegando em alguns processos a parar completamente. A figura 5.50 mostra a taxa de corrosão em função do tempo para um processo com 10 sccm de SF_6 , 20 sccm de Ar e 15 sccm de H_2 , com pressão de 50 mTorr e 100 W de potência. Foram feitos processos com dois tipos de anel de proteção (alumínio e vidro).

A primeira observação que fizemos foi que a taxa de corrosão decresce mais rapidamente quando usamos o anel de alumínio. Com o anel de vidro a taxa de corrosão não decai tão rápido devido à menor polimerização no interior dos canais. Isto pode ser devido ao oxigênio gerado pela corrosão do anel de vidro pelo plasma de flúor.

A taxa de corrosão de SiO_2 , com o plasma que usamos para a corrosão de silício, é de 25 nm/min. Foi possível calcular que a vazão de O_2 efluente da corrosão do anel de vidro, para esse processo é de 0,21 sccm. Esse oxigênio ajuda a remover o polímero das paredes e do fundo dos canais.

Pela figura 5.50 podemos verificar que essa pequena quantidade de oxigênio é a necessária para reduzir a deposição de polímero para manter a corrosão. O perfil observado por microscopia eletrônica de varredura permanece vertical. No fundo dos canais observamos menos polímero que o observado nas corrosões com anel de alumínio. Após a etapa de limpeza não observamos diferença entre a rugosidade obtida com o anel de alumínio e com o processo com anel de vidro sem a etapa de limpeza.

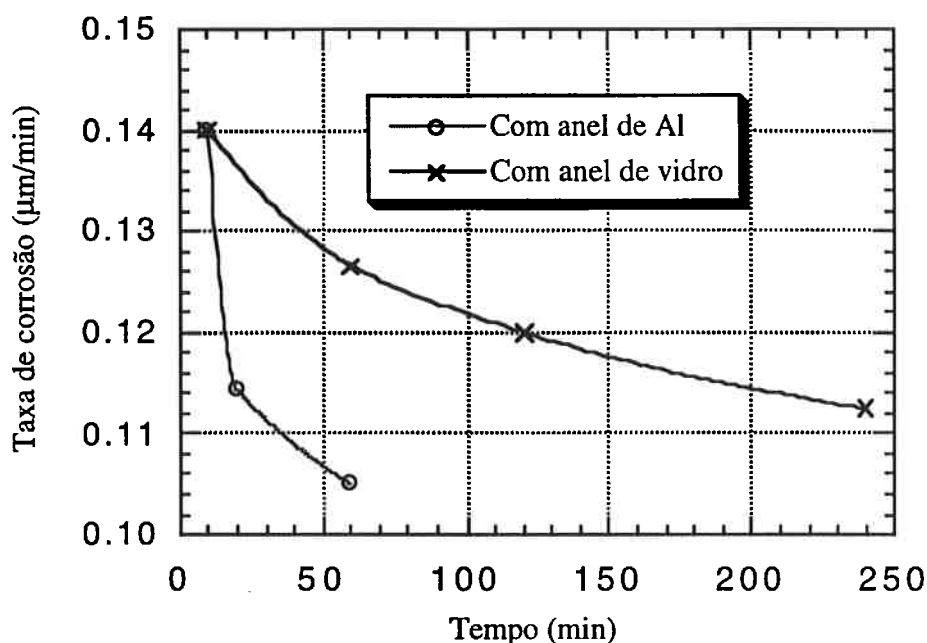


Figura 5.50: Taxa de corrosão em função do tempo para um processo de corrosão com 10 sccm de SF₆, 20 sccm de Ar, 15 sccm de H₂, com 50 mTorr de pressão e 100 W de potência, para os anéis de alumínio e de vidro.

A figura 5.51 mostra um microcanal com 27 µm de altura. Esse canal foi obtido com 240 minutos de processo com 10 sccm de SF₆, 20 sccm de Ar, 15 sccm de H₂ com 50 mTorr de pressão e 100 W de potência.

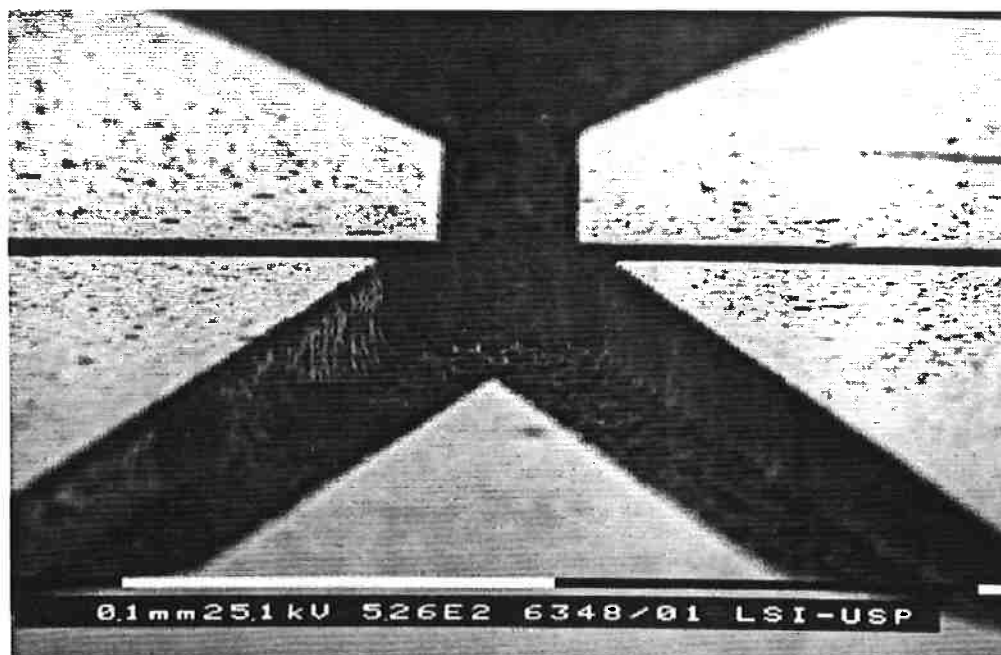


Figura 5.51: Parte central de um amplificador fluídrico com 27 μm de altura, obtido após 240 minutos de processo, com potência de 100 W, pressão de 50 mTorr, vazões de 10 sccm de SF_6 , 20 sccm de Ar e 15 sccm de H_2 .

5.3 Conclusões

Foram obtidas trincheiras com perfil isotrópico com dezenas de micrometros de altura usando plasmas de SF_6 .

Dependendo da configuração do reator e dos materiais usados no mesmo, podemos induzir rugosidade nos microcanais obtidos. Plasmas com alta potência e baixa pressão apresentam maior rugosidade.

O principal mecanismo de geração de rugosidade em plasmas de SF_6 puro com eletrodo de alumínio é a presença de oxigênio. Esse oxigênio pode ser introduzido no sistema, ou pode ser gerado pela corrosão de vidros ou outros materiais que têm em sua composição oxigênio, presentes no interior da câmara de processos.

A adição de gases como o Ar e o O_2 não aumentam as taxas de corrosão, mas afetam a rugosidade obtida.

Mostramos ser possível usar tanto máscaras de alumínio quanto máscaras de SiO₂ em processos de corrosão de silício, podendo ser vantajoso o uso de um ou outro tipo de máscara em processos de corrosão por plasma usados na fabricação de sensores e/ou micromáquinas.

Com o uso do eletrodo de grafite foram obtidas trincheiras com perfil desde isotrópico até completamente vertical usando plasmas de SF₆ e o uso de aditivos.

Conseguimos obter perfis em V com a adição de Ar e perfis verticais com a adição de H₂.

O processo mais vertical foi obtido com 10 sccm de SF₆, 20 sccm de Ar , 15 sccm de H₂, com 100 W e 50 mTorr.

O principal mecanismo de geração de rugosidade em processos com eletrodo de grafite é o micromascaramento do silício pelo carbono/polímero depositado durante o processo de corrosão.

As taxas de corrosão são bastante dependentes da pressão e da potência de RF.

A anisotropia de perfil depende muito da deposição de carbono / polímero nas paredes do canal.

6 Corrosão de silício em um sistema de plasma de alta densidade (ICP - Inductively Coupled Plasma).

6.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados da corrosão de silício usando SF₆ em um sistema de alta densidade tipo ICP por nós desenvolvido no qual uma bobina planar é colocada no interior de um reator de plasma .

Foram testadas duas formas de bobina planar diferentes: “Meander” e “Espiral” em dois sistemas de plasma diferentes. Isto foi devido a problemas de montagem que impediam o uso de bobinas espirais no Plasma I.

São apresentadas as influências dos parâmetros de processo: pressão, potência RF, potência RF aplicada à bobina, vazão de SF₆, nas taxas de corrosão de silício e na anisotropia do perfil .

Foram feitos testes com três tipos de máscara, alumínio evaporado (maior parte do estudo), alumínio sobre SiO₂ (para eliminar o efeito do stress do alumínio evaporado) e NiCr evaporado para verificar a influência desse material nos processos de corrosão.

6.2 Plasma de alta densidade (ICP - Inductively Coupled Plasma).

Nos processos RIE convencionais o ataque iônico e a geração do plasma não podem ser separados pois são resultado da potência RF aplicada. Nestes processos a densidade do plasma é baixa para baixas pressões [6.1].

Um método para aumentar a densidade do plasma é aumentar a potência aplicada ao sistema, esse método no entanto gera mais defeitos na superfície da amostra, pois acarreta um aumento do ataque iônico.

Para aumentar a densidade do plasma sem aumentar a geração de defeitos [6.2] são usados sistemas de alta densidade tais como ECR (Electron Cyclotron Resonance) ou ICP (Inductively Coupled Plasma) [6.3]. Nestes sistemas o plasma é gerado por

microondas (ECR) ou por campos magnéticos (ICP). No primeiro caso conseguem-se plasmas bastante densos 10^{12} íons/cm³, mas há pouca uniformidade. O ICP foi desenvolvido para obter plasmas com alta densidade e maior uniformidade à baixa pressão. Neste processo uma bobina planar é usada para gerar o plasma e é aplicado um outro potencial (DC, RF, LF) no eletrodo para acelerar os íons contra a amostra aumentando a anisotropia das paredes e a taxa de corrosão.

Atualmente os sistemas de plasma de alta densidade (ICP - Inductively Coupled Plasmas) são bastante usados para corrosão de materiais usados em microeletrônica e em micromáquinas [6.4]. Para obter processos mais anisotrópicos é necessário trabalhar com pressões baixas. Quando trabalhamos com RIE (Reactive Ion Etching) temos baixas taxas de corrosão com pressões baixas, ao usarmos um sistema de ICP conseguimos maiores taxas de corrosão mesmo a pressões baixas (<10 mTorr) com esse sistema conseguem-se plasmas com densidades de 1 a 2 ordens de grandeza maiores do que com um sistema RIE convencional [6.5].

Altas razões de aspecto associadas a altas taxas de corrosão são obtidas com estes sistemas de alta densidade.

6.3 Corrosões no Plasma I usando bobina planar tipo Meander.

6.3.1 Equipamento (Plasma I)

Neste trabalho foi modificado um sistema de corrosão por plasma modo RIE de lâmina única [6.6] para um sistema ICP. Para isso foi colocada uma bobina planar (Meander) de 150 mm de lado (tubo de alumínio de 6,35 mm de diâmetro, com intervalo entre as espiras de 15 mm) a 40 mm de altura dentro do reator (entre os dois eletrodos) (figura 6.1).

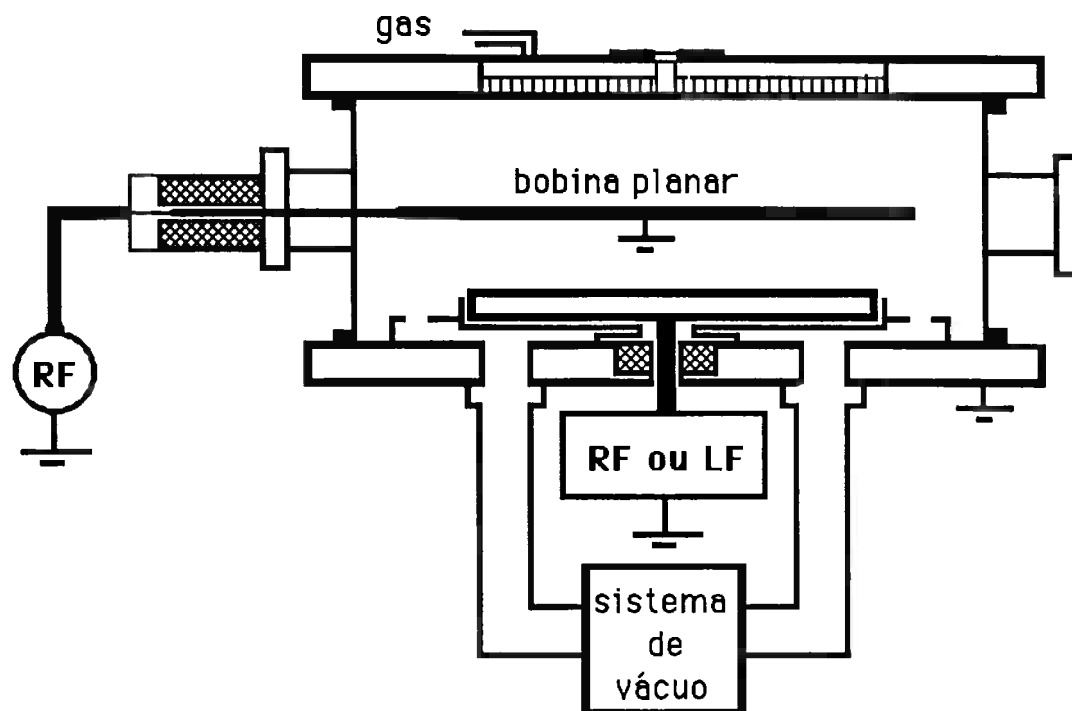


Figura 6.1 : Esquema do reator usado para as corrosões com ICP, onde vemos a localização da bobina no interior do equipamento.

A amostra a ser corroída é colocada sobre o eletrodo de alumínio (no centro abaixo da bobina) .

Foi aplicado RF na bobina, com um gerador e um sistema de acoplamento (por nós projetado) independente do RF acoplado aos eletrodos (com isso foi possível isolar parcialmente a geração do plasma da aceleração dos íons).

A bobina não foi refrigerada, o eletrodo onde está a amostra, foi refrigerado com água a 10 ° C.

Foram feitos testes com pressões de 20 a 100 mTorr, potência na bobina de 0 a 100 W e potência RF no eletrodo de 0 a 150 W [6.7] .

6.3.2 Influência dos parâmetros de processo na corrosão de silício

Como já vimos anteriormente (capítulo 5 - item 5.12) a taxa de corrosão permanece constante para vazões maiores que 10 sccm de SF₆, por isso em nossos primeiros testes manteremos essa vazão para conseguir as menores pressões no sistema de corrosão e assim podermos avaliar em que condições o sistema de plasma de alta densidade melhor se aplica.

Nas figuras seguintes (6.2. - 6.5) são apresentados os resultados da taxa de corrosão em função da potência aplicada à bobina em nosso sistema de corrosão. Nos processos em que não é aplicada potência à bobina, foi mantida a mesma montagem (bobina no interior da câmara) para eliminar efeitos da montagem no resultado dos processos (a bobina foi deixada em potencial flutuante).

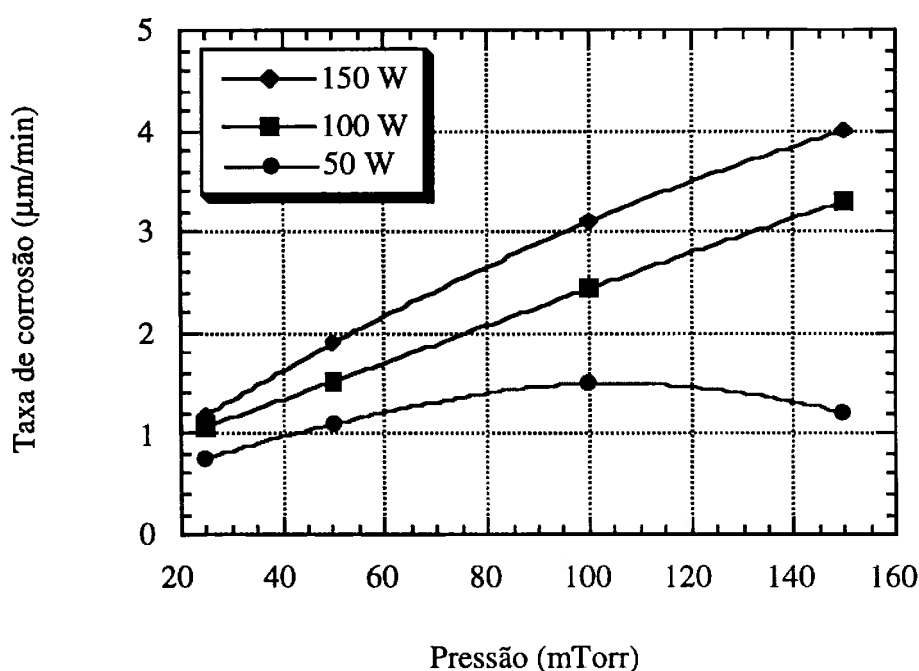


Figura 6.2: Taxa de corrosão de silício em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF₆, 0 W de potência aplicada a bobina, com eletrodo e anel de isolamento de alumínio.

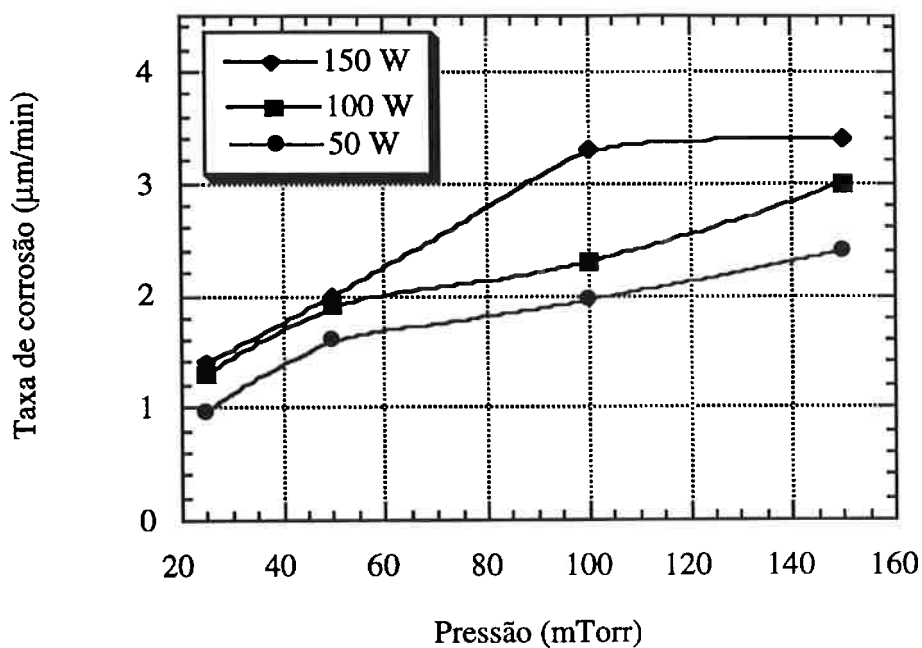


Figura 6.3: Taxa de corrosão de silício em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF_6 , 25 W de potência aplicada a bobina.

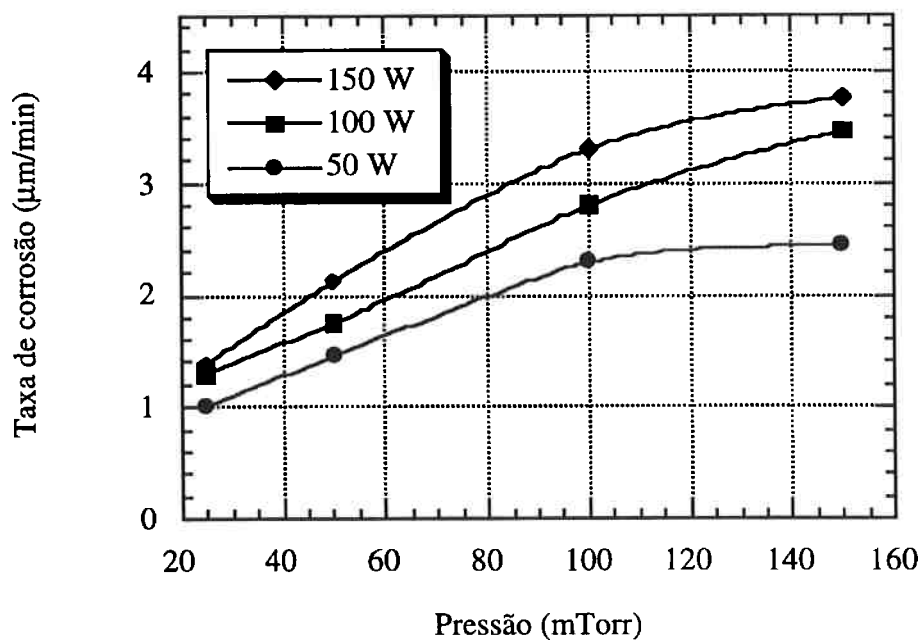


Figura 6.4: Taxa de corrosão de silício em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF_6 , 50 W de potência aplicada a bobina.

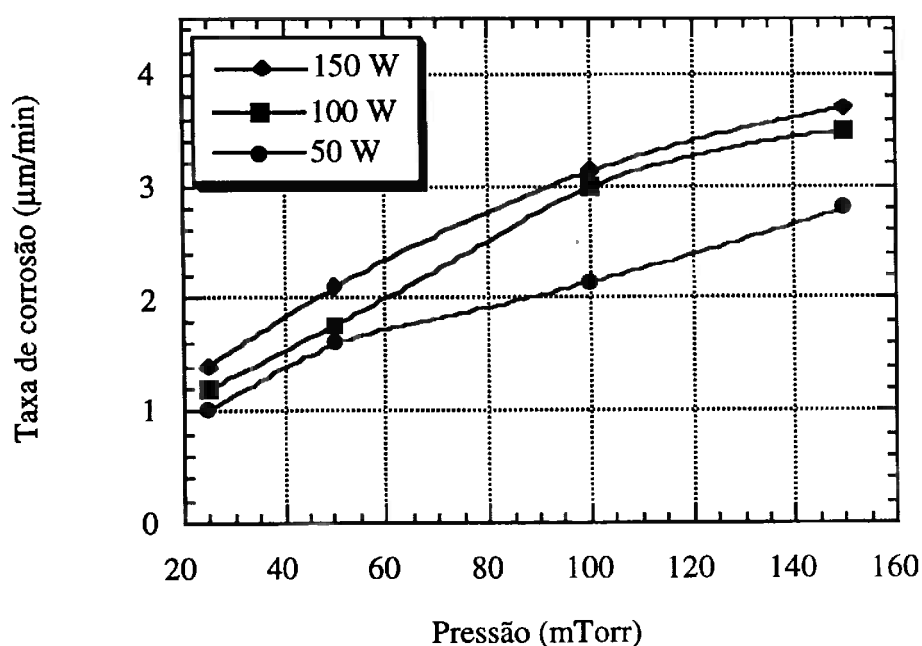


Figura 6.5: Taxa de corrosão de silício em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF₆, 100 W de potência aplicada a bobina.

Observando as figuras 6.2 a 6.5 temos como primeiro resultado que a taxa de corrosão aumenta com a pressão e com as potências, isso já foi observado no capítulo 5, e as causas são as mesmas: com o aumento da pressão e da potência ocorre a maior formação de flúor livre (principal responsável pela corrosão) no sistema que aumenta a taxa de corrosão.

Quando comparamos os gráficos (6.2 a 6.5) podemos perceber a influência da potência aplicada à bobina, que parece ser mais influente em pressões baixas (< 50 mTorr) afetando bastante também nos procesos com 50 W e 150 mTorr. Outro resultado interessante é que a influência da bobina se dá principalmente até 50 W após o que as taxas de corrosão permanecem constantes. Comparando a curva para 50 W do gráfico da figura 6.2 com a curva para 50 W do gráfico da figura 6.3 podemos observar a maior influência da potência aplicada a bobina que chega a dobrar a taxa de corrosão, devido ao grande aumento da dissociação do SF₆ [6.8]. Com o aumento da pressão não diminui a

taxa de corrosão, isto ocorre pelo maior número de modos de dissociação apresentados em plasmas de alta densidade.

Um outro resultado interessante é o IV_{dcl} em função da potência aplicada a bobina. Ao aplicarmos potência à bobina ela funciona como um terceiro eletrodo e o potencial dc medido no gerador acoplado ao eletrodo principal diminui em módulo. Este resultado é interessante pois como esse potencial está diretamente relacionado ao ataque iônico, ocorre uma redução desse valor ao aplicarmos potencial à bobina, ocorrendo a redução dos defeitos gerados por essa causa. As variações do V_{dc} em função da pressão e da potência são apresentadas nas figuras 6.6 a 6.9.

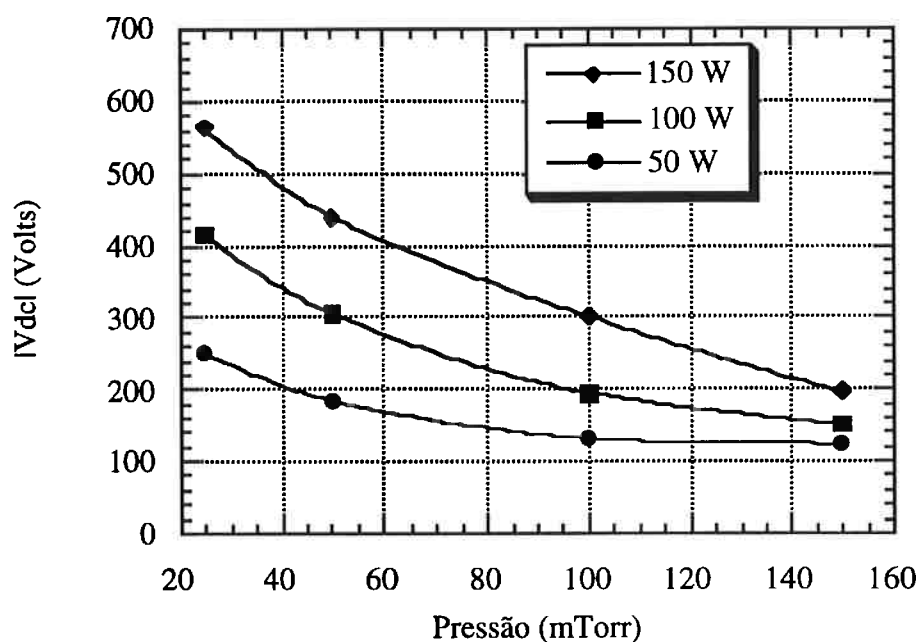


Figura 6.6: V_{dc} em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF_6 , 0 W de potência aplicada a bobina, com eletrodo e anel de isolamento de alumínio.

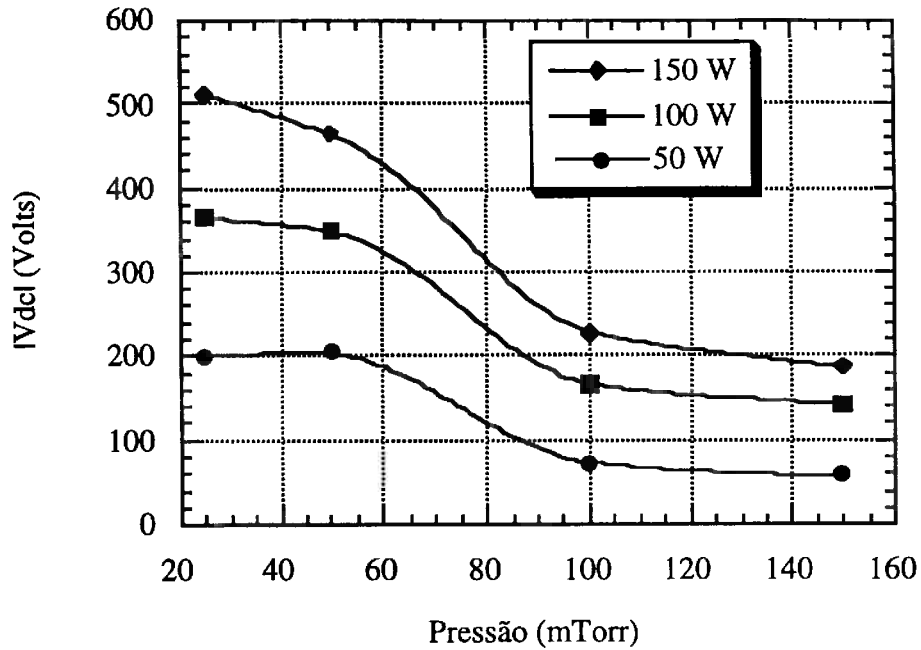


Figura 6.7: Vdc em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF₆, 25 W de potência aplicada a bobina, com eletrodo e anel de isolamento de alumínio.

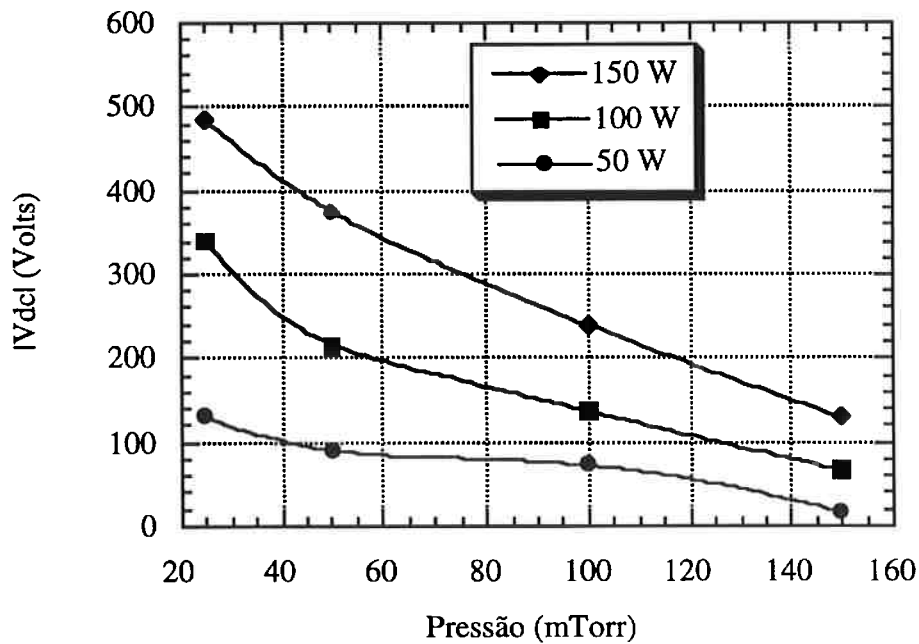


Figura 6.8: Vdc em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF₆, 50 W de potência aplicada a bobina, com eletrodo e anel de isolamento de alumínio.

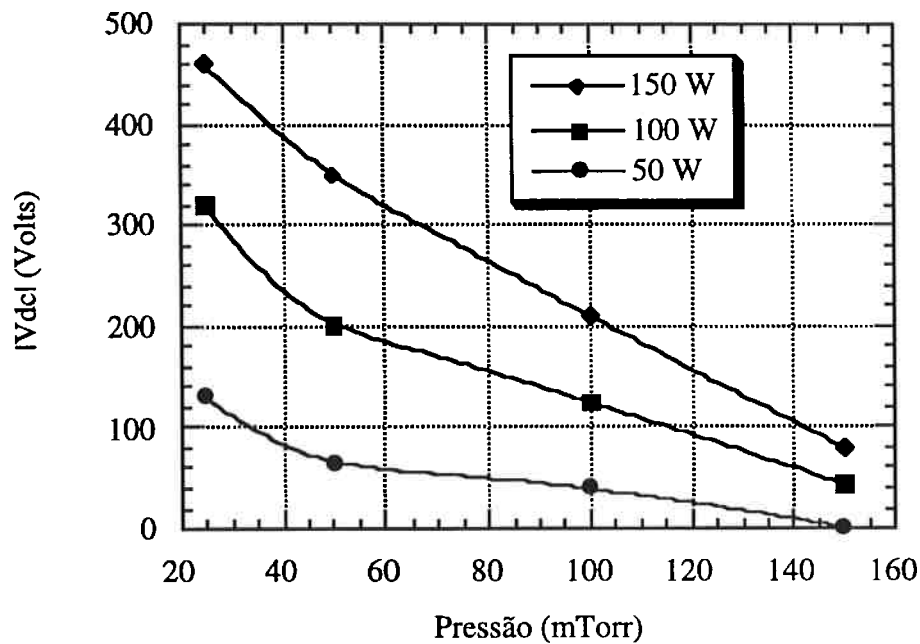


Figura 6.9: V_{dc} em função da pressão e da potência, com vazão de 10 sccm de SF₆, 100 W de potência aplicada a bobina, com eletrodo e anel de isolamento de alumínio.

Pela observação dos gráficos das figuras 6.6 a 6.9 que ocorre um aumento do V_{dc} (em módulo) com a potência aplicada ao eletrodo e uma redução do mesmo com a pressão. Um resultado interessante é observado ao compararmos os gráficos (figuras 6.6 a 6.9) onde ocorre uma diminuição do |V_{dc}| com a potência aplicada à bobina.

Ao relacionarmos todos os gráficos (figuras 6.2 a 6.9) percebemos um resultado já observado (capítulo 5) que a taxa de corrosão não depende do ataque iônico em processos com SF₆. Isso mostra que as características do processo de corrosão são as mesmas, não importa o modo de dissociação utilizado.

Os perfis dos canais obtidos em todos os processos até o momento foram isotrópicos (figura 6.10). Isso é uma característica dos processos com SF₆, como a influência da bobina é maior em pressões baixas (≤ 10 mTorr), iremos baixar a pressão para observar o perfil obtido. Para isso temos de diminuir a vazão de SF₆ para conseguir manter a pressão no interior da câmara de processos.

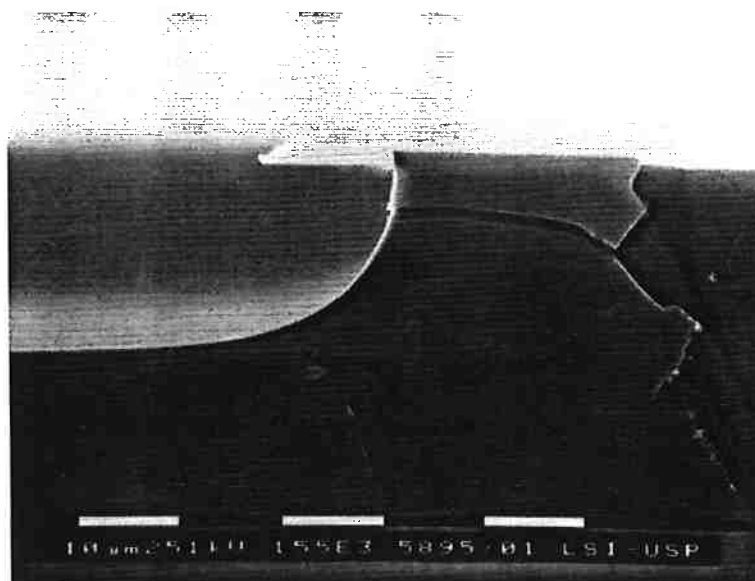


Figura 6.10: Micrografia do perfil obtido em um processo de corrosão com pressão de 100 mTorr, potência no eletrodo de 100 W, potência aplicada na bobina de 100 W, 10 sccm de vazão de SF₆, com eletrodo e anel de alumínio, após 10 min de processo, com taxa de corrosão de 3 μm/min.

Mantendo as mesmas condições de processo da figura 6.10, mas abaixando a pressão para 25 mTorr obtemos o perfil da figura 6.11. Podemos perceber que o perfil é mais anisotrópico e também podemos observar o depósito de polímero na superfície do silício. Isso é provavelmente resultado da alta dissociação do SF₆ e é um depósito de enxofre que gera o mascaramento das paredes, mas não impede a corrosão.

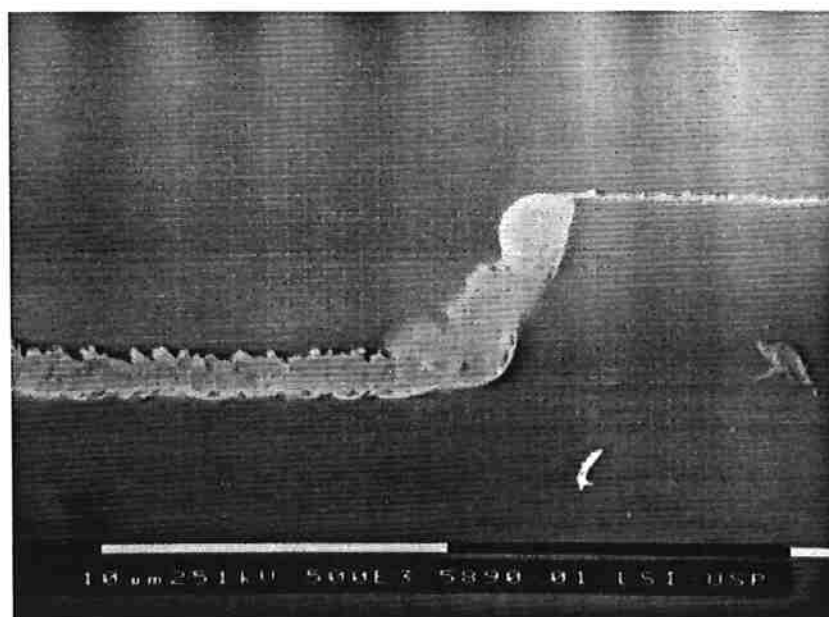


Figura 6.11: Micrografia do perfil obtido em um processo de corrosão com pressão de 25 mTorr, potência de 100 W, potência aplicada na bobina de 100 W, 10 sccm de vazão de SF₆, com eletrodo e anel de alumínio, após 10 min de processo, com taxa de corrosão de 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Comparando as micrografias das figuras 6.11 e 6.12 observamos um aumento na anisotropia de perfil com a diminuição da pressão, assim iremos baixar mais a pressão e tentar assim conseguir perfis mais verticais.

Devido ao sistema de bombeamento do equipamento de Plasma I foi preciso diminuir a vazão de SF₆ para 2 sccm para conseguirmos manter 10 mTorr de pressão nos processos.

Mantendo as potências na bobina planar e no eletrodo em 100 W e abaixando a pressão para 10 mTorr (com vazão de 2 sccm de SF₆) obtemos o perfil apresentado na figura 6.12.

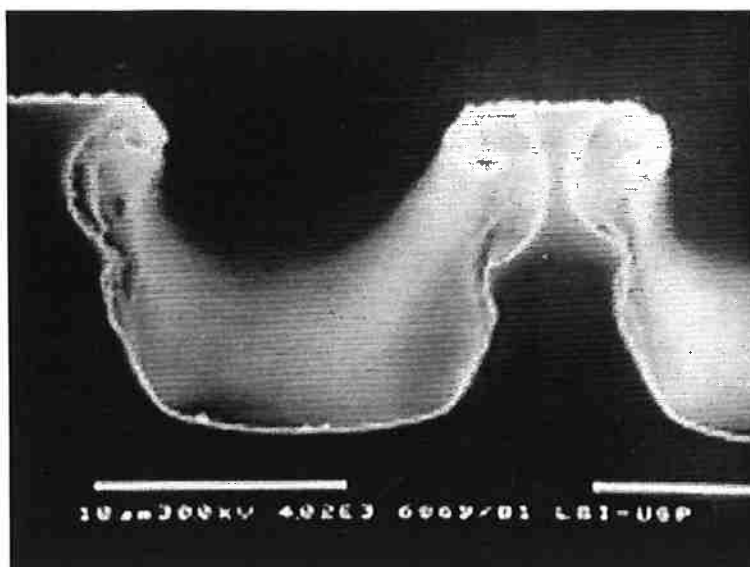


Figura 6.12: Micrografia do canal obtido em silício com 10 mTorr de pressão, 2 sccm de vazão de SF₆, 100 W de potência aplicada ao eletrodo e 100 W de potência aplicada a bobina, usando máscara de alumínio.

Ao observarmos a micrografia da figura 6.12 podemos perceber a maior anisotropia de perfil mas ocorreu uma deformação do perfil, devido ao alto “stress” do filme de alumínio depositado. Camadas de alumínio evaporado tendem a “enrolar” durante o processo de corrosão expondo a superfície do silício alterando o perfil obtido.

Para evitar esse problema fizemos uma máscara com duas camadas sendo a primeira de óxido térmico (230 nm), sobre esse óxido foi depositado um filme de 400 nm de alumínio evaporado térmicamente.

Usando essa máscara fizemos o mesmo processo usado na figura 6.12. O resultado foi a obtenção de um perfil bastante vertical ao usarmos pressão baixa (10 mTorr) e 100 W de potência aplicada ao eletrodo (RIE) e potência de 100 W aplicada à bobina (figura 6.13).

O material usado como máscara resistiu ao processo e não houve perda de “largura de linha” (deformação da estrutura) durante o processo.

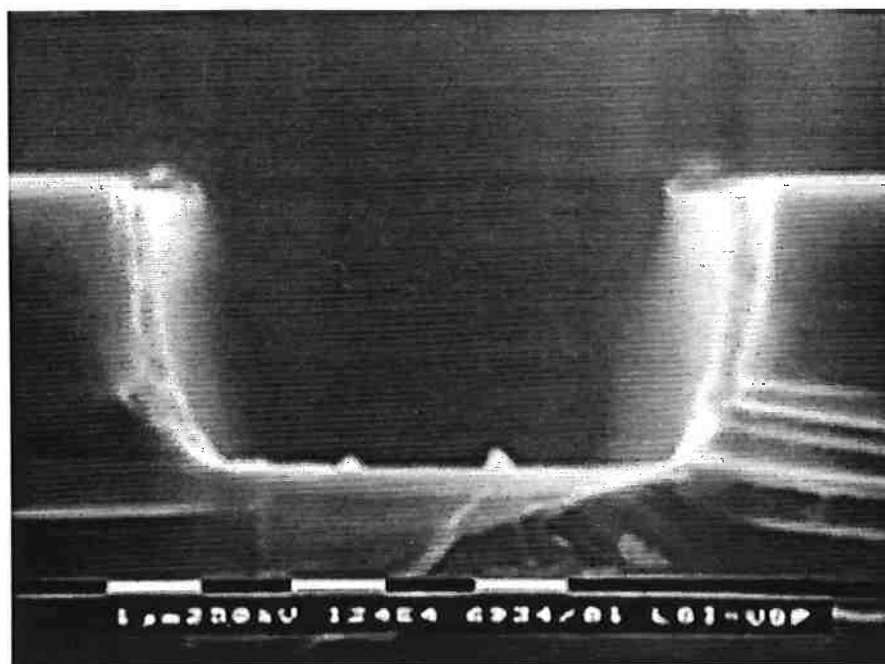


Figura 6.13: Micrografia do canal obtido em silício com 10 mTorr de pressão, 2 sccm de vazão de SF₆, 100 W de potência aplicada ao eletrodo e 100 W de potência aplicada a bobina, usando máscara de alumínio (400 nm) + SiO₂ térmico (230 nm).

Podemos perceber na figura 6.13, o depósito de polímero nas paredes do canal, esse depósito é o responsável pela anisotropia do perfil obtido, pois esse filme mascara as paredes do canal impedindo a corrosão lateral.

Nos próximos testes iremos usar como material de máscara o SiO₂ associado ao alumínio.

6.4 Corrosão de silício no Plasma II com bobina espiral

Para os testes com baixa vazão usamos um outro sistema de corrosão por plasma, pois o sistema de vácuo do equipamento usado até o momento não consegue manter a pressão de 10 mTorr com vazões maiores que 4 sccm de SF₆.

Nos processos foram usadas vazões de 2 a 6 sccm de SF₆ (limite máximo para manter a pressão em 10 mTorr) no sistema de plasma.

6.4.1 Descrição do sistema de plasma II (com bobina espiral)

Neste trabalho foi modificado um sistema de corrosão por plasma modo RIE de lâmina única para um sistema ICP. Para isso foi colocada uma bobina planar (Espiral) de 150 mm de diâmetro com 8 espiras (tubo de alumínio de 6,35 mm de diâmetro, com intervalo entre as espiras de 15 mm) a 30 mm de altura dentro do reator (entre os dois eletrodos) (figura 6.14).

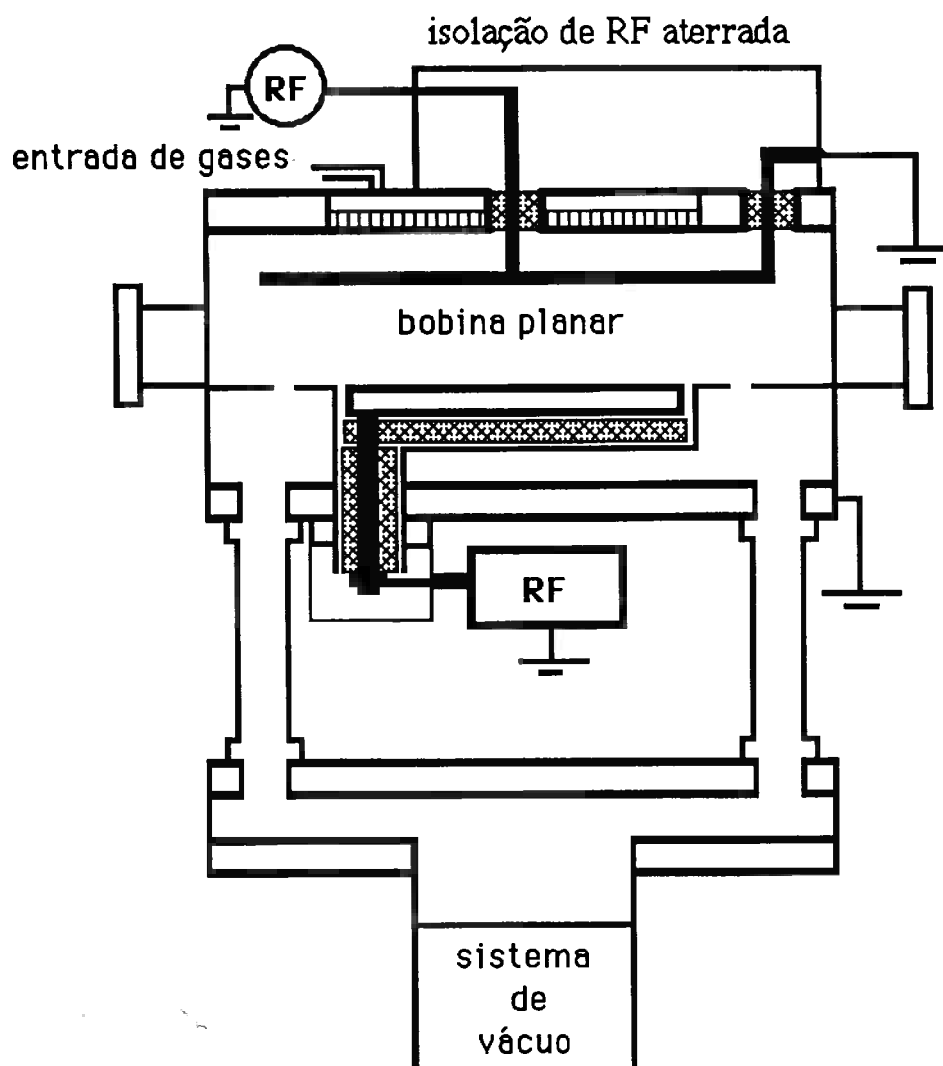


Figura 6.14 : Esquema do reator usado para as corrosões com ICP, onde vemos a localização da bobina no interior do equipamento.

A amostra a ser corroída é colocada sobre o eletrodo de alumínio (no centro abaixo da bobina). Foi aplicado RF na bobina, com um gerador e um sistema de acoplamento (por nós projetado) independente do RF acoplado aos eletrodos.

A bobina e o eletrodo onde está a amostra, foram refrigerados com água a 16 ° C.

Foram feitos testes com pressão de 10 mTorr, potência na bobina de 100 a 200 W e potência RF no eletrodo de 50 a 150 W .

6.4.2 Influência dos parâmetros de processo nas taxas de corrosão e perfis obtidos em silício

O primeiro parâmetro que variamos foi a vazão de SF_6 , pois foi necessário mantê-la bastante baixa para conseguirmos pressões em torno de 10 mTorr em nossos processos. Como ainda não havíamos testado a influência de vazões menores que 10 sccm, testamos processos de corrosão com vazões de 2, 4 e 6 sccm com pressão de 10 mTorr, potência de 50 e 100 W e potência aplicada na bobina de 100 W. A taxa de corrosão de silício nesses processos são apresentadas na figura 6.15.

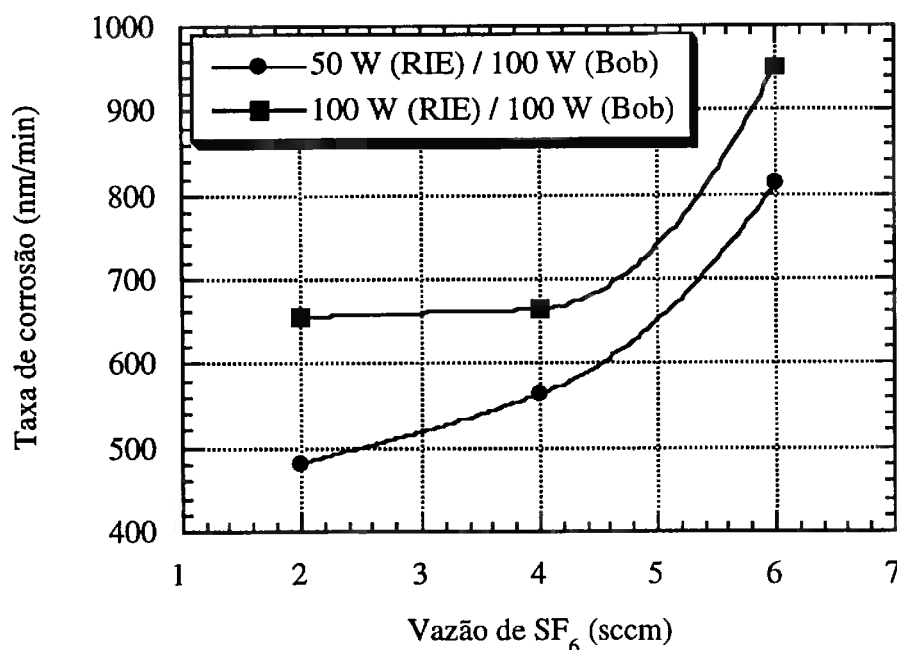


Figura 6.15: Taxa de corrosão versus vazão de SF_6 , com pressão de 10 mTorr, potências de 50 e 100 W (RIE) e potência aplicada à bobina de 100 W.

Pela figura 6.15 (gráfico da taxa de corrosão X vazão de SF_6), percebemos que para vazões muito baixas (< 10sccm) esse parâmetro tem uma grande influência, por isso é necessário tentarmos manter a maior vazão possível (6 sccm) em nossos próximos testes.

Com os resultados do teste anterior variamos os outros parâmetros de processo (potência aplicada ao eletrodo e potência aplicada à bobina), mantendo a vazão de SF₆ fixa em 6 sccm e a pressão fixa em 10 mTorr.

As amostras são todas com máscara de alumínio + SiO₂.

As taxas de corrosão observadas estão apresentadas na figura 6.16 e os perfis obtidos estão representados nas micrografias da figura 6.17.

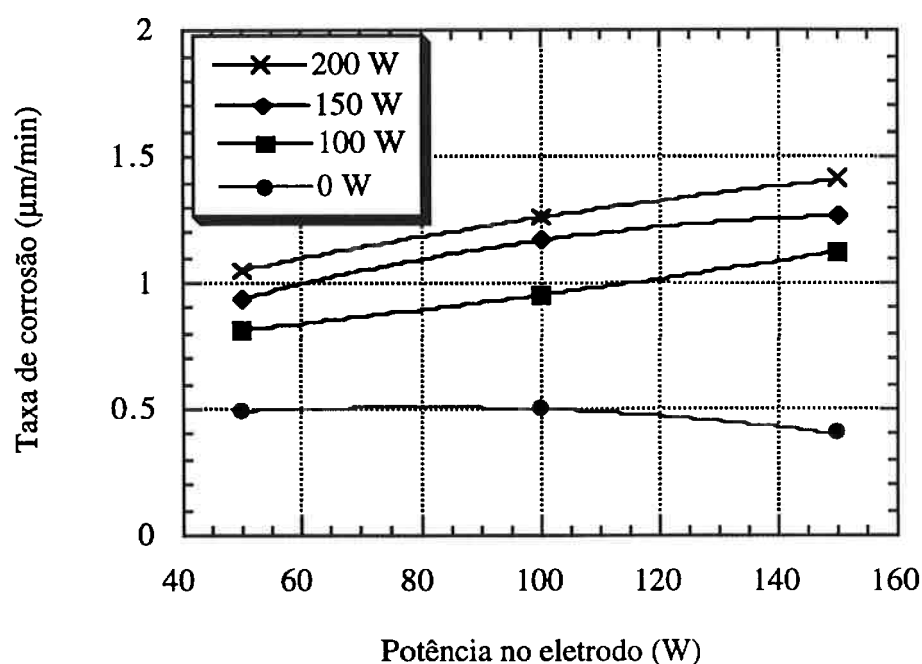


Figura 6.16: Taxa de corrosão do silício em função das potências aplicadas ao eletrodo e à bobina (em destaque), com 10 mTorr de pressão, 6 sccm de vazão de SF₆, usando máscara de alumínio + SiO₂.

Pela figura 6.16 podemos perceber que as taxas de corrosão ao usarmos o sistema ICP (potência aplicada à bobina) são bem maiores que para um processo com um sistema RIE convencional no qual a potência é aplicada somente ao eletrodo (0 W aplicado a bobina). Outro resultado é o aumento da taxa de corrosão com o aumento da potência aplicada à bobina, é interessante observarmos que para 0W de potência aplicada a bobina, a taxa de corrosão chega ao saturação com 100 W de potência no eletrodo. Isso pode

indicar que devido à baixa vazão, a maior potência (> 150 W) promove um aumento na polimerização reduzindo as taxas de corrosão.

Nos processos com potência aplicada à bobina essa saturação não ocorre, isso pode indicar que existem outros modos de dissociação quando usamos o ICP que são diferentes dos obtidos no sistema RIE. Essa maior dissociação pode ser comprovada ao observarmos as figuras 6.15 e 6.17 (micrografias dos perfis obtidos), onde vemos um depósito nas paredes dos canais não encontrados em processos convencionais (capítulo 5)

Podemos verificar que os processos com potência alta aplicada à bobina e ao eletrodo apresentaram os perfis mais verticais, enquanto que os processos com potência de 50 W aplicada ao eletrodo apresentaram corrosões isotrópicas por baixo da máscara. Isso indica que é necessário o ataque iônico para garantir a anisotropia de perfil.

Para evitar o elevado número de etapas de processo para o mascaramento do silício, estudamos o uso de máscaras de NiCr e observamos a influência desse material nos processos de corrosão de silício. Os resultados são apresentados nas figuras 6.18 (taxas de corrosão) e 6.19 (micrografias dos perfis obtidos).

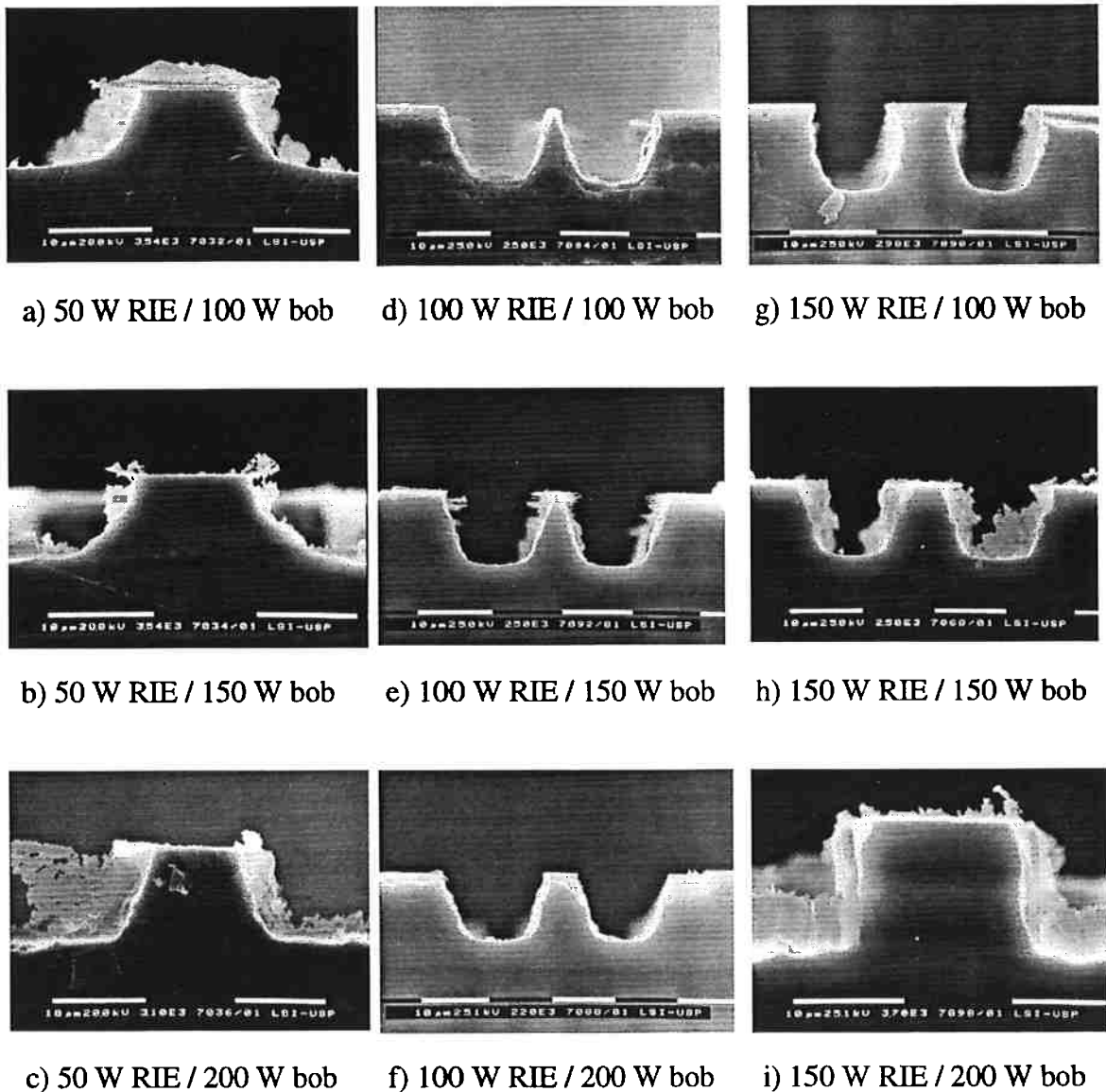


Figura 6.17: Micrografia dos perfis obtidos em silício com 10 mTorr de pressão, 6 sccm de vazão de SF_6 , usando máscara de alumínio + SiO_2 com : a) 50 W RIE / 100 W bob, b) 50 W RIE / 150 W bob, c) 50 W RIE / 200 W bob, d) 100 W RIE / 100 W bob, e) 100 W RIE / 150 W bob, f) 100 W RIE / 200 W bob, g) 150 W RIE / 100 W bob, h) 150 W RIE / 150 W bob, i) 150 W RIE / 200 W bob, após 10 min de processo .

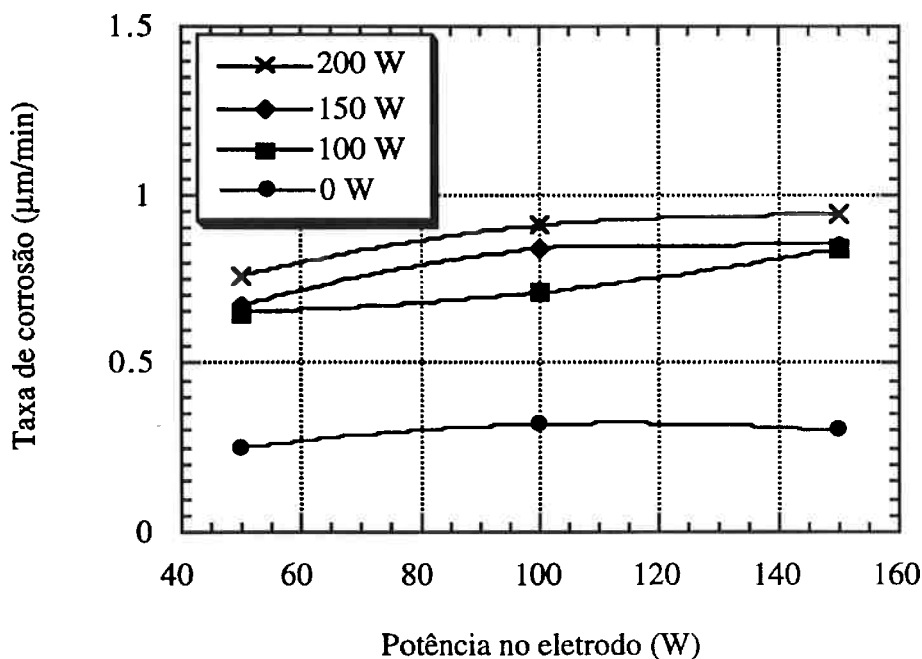
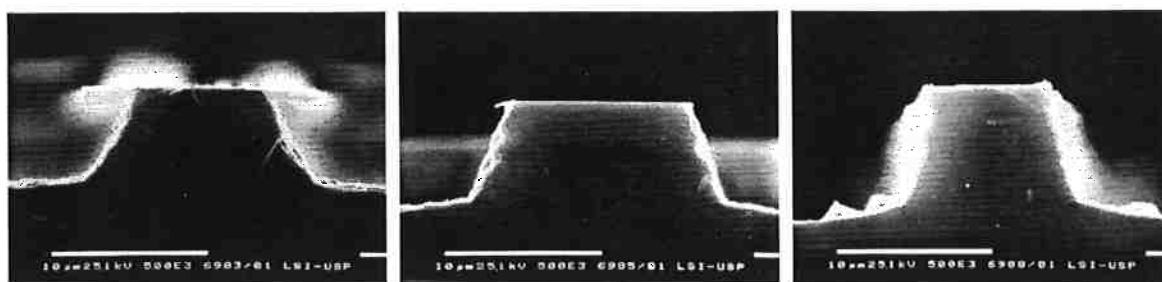


Figura 6.18: Taxa de corrosão do silício em função das potências aplicadas ao eletrodo e à bobina (em destaque), com 10 mTorr de pressão, 6 sccm de vazão de SF₆, usando máscara NiCr.

No gráfico da figura 6.18 observamos as mesmas tendências dos resultados apresentados na figura 6.16. As taxas de corrosão quando usamos a máscara de NiCr são menores que as taxas observadas ao usarmos a máscara de alumínio. Isso é devido provavelmente ao efeito de catalização do flúor que esse material (alumínio) apresenta.

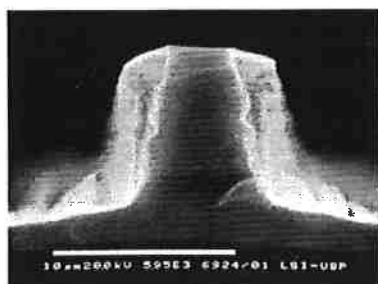
Os perfis obtidos com máscara de NiCr foram os mesmos que foram obtidos com máscara de alumínio+ SiO₂. Podemos verificar isso ao compararmos as figuras 6.17 e 6.19.



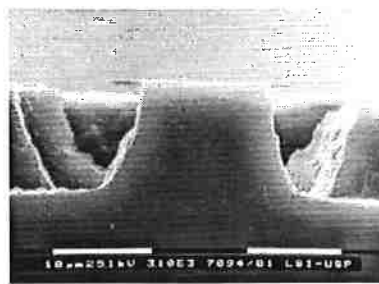
a) 50 W RIE / 100 W bob

d) 100 W RIE / 100 W bob

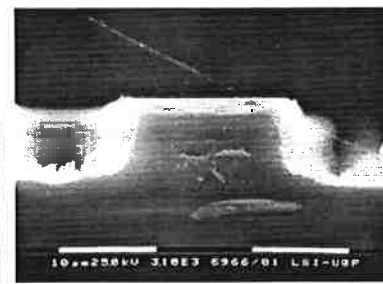
g) 150 W RIE / 100 W bob



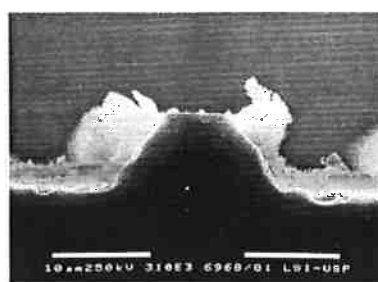
b) 50 W RIE / 150 W bob



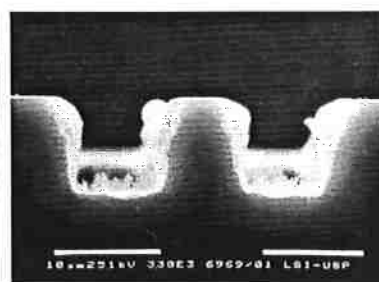
e) 100 W RIE / 150 W bob



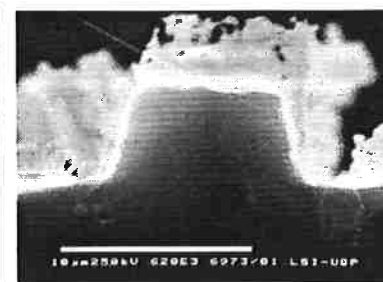
h) 150 W RIE / 150 W bob



c) 50 W RIE / 200 W bob



f) 100 W RIE / 200 W bob



i) 150 W RIE / 200 W bob

Figura 6.19: Micrografia dos perfis obtidos em silício com 10 mTorr de pressão, 6 sccm de vazão de SF₆, usando máscara de NiCr com : a) 50 W RIE / 100 W bob, b) 50 W RIE / 150 W bob, c) 50 W RIE / 200 W bob, d) 100 W RIE / 100 W bob, e) 100 W RIE / 150 W bob, f) 100 W RIE / 200 W bob, g) 150 W RIE / 100 W bob, h) 150 W RIE / 150 W bob, i) 150 W RIE / 200 W bob, após 10 min de processo .

6.5 Conclusões

A inclusão de uma bobina planar no reator de corrosão tornou possível gerar plasma com a potência aplicada à bobina. Essa potência extra aumenta a dissociação do gás de processo tornando possível obter taxas de corrosão mais altas a pressões mais baixas. A separação da potência para gerar o plasma da potência necessária para acelerar os íons torna possível um maior controle do processo.

Com os processos com ICP foram corroídas amostras de silício com SF₆.

Obtemos a melhor anisotropia de perfil com pressão baixa (10 mTorr).

No processo com SF₆ puro com RF no eletrodo, o perfil obtido teve anisotropia de 0,8 mas ocorreu um efeito de deformação da máscara afetando o perfil obtido. Por isso foi necessário usarmos uma máscara de outro material (Al + SiO₂).

Nos processos com SF₆ com máscara de SiO₂ + Al, o perfil mais vertical foi obtido com 150 W de potência aplicada ao eletrodo e 200 W de potência aplicada à bobina com taxa de corrosão de 1,4 µm/min.

Foram também testadas máscaras de NiCr, e os perfis obtidos também foram bastante verticais. Com esse tipo de máscara houve uma redução nas taxas de corrosão de silício em comparação com os resultados obtidos com máscara de alumínio .

O perfil mais vertical foi obtido com 150 W de potência aplicada ao eletrodo e 200 W de potência aplicada à bobina com taxa de corrosão de 0,96 µm/min.

7 Conclusões

7.1 Corrosão de silício com CBrF₃

Foi desenvolvido um processo de corrosão de canais profundos em silício usando o plasma de CBrF₃. Foi também caracterizado o processo de corrosão em função dos parâmetros de processo: pressão, potência RF, vazão de CBrF₃, adição de SF₆ e de Ar. Também foi estudada a influência do material do eletrodo (alumínio e aço inox) nos processos de corrosão sendo sua principal influência a catalização do flúor.

A vazão de CBrF₃ tem pouca influência nos processos de corrosão no intervalo por nós utilizado (20 a 40 sccm), os parâmetros mais importantes são a pressão e a potência pois eles são responsáveis pela quantidade de flúor atômico no interior da câmara de processos.

Conseguimos processos com taxas de corrosão de 56 a 120 nm/min com máscara de SiO₂ e eletrodo de alumínio com seletividade em relação à máscara de até 2,5/1.

Com máscara de alumínio e eletrodo de alumínio conseguimos canais com paredes verticais com altura de 20 µm com taxa de corrosão de 300 nm/min.

Com a adição de SF₆ tivemos um aumento da taxa de corrosão até 350 nm/min com vazão de 10 sccm SF₆ e 20 sccm de CBrF₃, mas houve perda da anisotropia.

Com a adição de 10 % de SF₆ (2 sccm) e 10 % de Ar (2sccm) obtemos perfis verticais com taxa de corrosão de 500 nm/min, mas a profundidade máxima foi de 20 µm.

Ao usarmos o eletrodo de aço inox tivemos uma redução na taxa de corrosão sem perda da verticalidade do perfil, o melhor processo foi obtido com taxa de corrosão de 200 nm/min.

O maior problema por nós encontrado em corrosão com CBrF₃ foi o micromascaramento do silício e a formação de um filme no interior dos canais, que inibe a corrosão em processos com mais de 20 µm de profundidade.

7.2 Corrosão de silício com SF₆

A corrosão com SF₆ apresenta altas taxas de corrosão, por isso foram desenvolvidos processos de corrosão com SF₆ que geram perfis isotrópicos quando usamos eletrodo e máscara de alumínio e fizemos “tips” com 90 µm de altura com taxas de corrosão de até 4,5 µm/min. Foram estudados os parâmetros de processo: pressão, potência RF, vazão de SF₆ e o efeito da adição de Ar e de O₂ ao processo de corrosão.

Observamos que a vazão tem pouca influência na taxa de corrosão, e os parâmetros mais importantes são de novo a pressão e a potência.

A adição de Ar ou O₂ aumenta a taxa de corrosão mas gera canais mais rugosos.

Os materiais usados na montagem da câmara de corrosão também influenciam os processos gerando contaminação com metais ou rugosidades por micromascaramento (pelo oxigênio efluente das peças de vidro).

Foi possível obter canais em silício usando uma máscara de SiO₂ devido à alta seletividade de até 445:1 com taxas de corrosão de silício de 0,89 µm/min.

Com o uso do eletrodo de grafite obtemos perfis isotrópicos com taxa de corrosão de 2,5 µm/min com SF₆ puro.

Com a adição de Ar (vazões de 20 sccm de Ar e 20 sccm de SF₆) ao processo conseguimos taxas de corrosão de 0,7 µm com anisotropia de 0,4 (perfil em V).

Com a adição de H₂ (20 sccm de Ar, 20 sccm de SF₆, 15 sccm de H₂) conseguimos perfis verticais com taxas de corrosão de até 120 nm/min. Com esse processo e uso de anel de vidro (anel de isolamento) conseguimos obter canais de até 30 µm de profundidade.

7.3 Corrosão de silício com plasma de alta densidade

Devido à complexidade da composição dos plasmas usados para obter perfis verticais até o momento e também o uso do eletrodo de grafite que gera micromascaramento devido ao carbono, e também as “baixas” taxas de corrosão, desenvolvemos um sistema de corrosão com plasma de alta densidade que tem como principal vantagem manter altas taxas de corrosão com as baixas pressões necessárias à obtenção de perfis verticais em silício (< 10 mTorr).

Neste desenvolvimento foi colocada uma bobina planar no interior da câmara de processo e foram estudados os parâmetros: pressão, potência RF, vazão de SF₆, potência aplicada à bobina, na anisotropia e nas taxas de corrosão de silício .

Vazões de SF₆ menores que 10 sccm influenciam muito as taxas de corrosão devido à pequena quantidade de flúor no interior do sistema. Tivemos de trabalhar com vazões baixas de 2 a 6 sccm para conseguir pressões no sistema de 10 mTorr.

Foram obtidos processos isotrópicos com pressões maiores que 25 mTorr com taxas de corrosão de até 4 µm/min.

Foram obtidos processos com perfil vertical com taxas de corrosão de 1,4 µm/min com máscara de SiO₂ + Al.

Os processo com máscara de NiCr tiveram taxas de corrosão menores sem perda da anisotropia do perfil. Isso mostra a influência do material da máscara nas taxas de corrosão de silício.

7.4 Aplicações da corrosão de silício por plasma

Os processos desenvolvidos nesse trabalho já estão sendo aplicados na fabricação de dispositivos sensores.

Foram desenvolvidos durante esse trabalho corrosões de microcanais com perfis verticais [7.1], microcanais com perfis isotrópicos [7.2], moldes com perfis isotrópicos para deposição de filmes de diamante [7.3], “tips” em silício para emissores de campo (field emitters)[7.4], filamentos suspensos [7.5] e sondas para sensores químicos [7.6].

8. Sugestão para trabalhos futuros

Como trabalhos futuros propomos:

Desenvolver um equipamento de plasma em que seja possível conseguir uma relação melhor entre a vazão e a pressão, para assim conseguirmos obter taxas de corrosão ($> 5 \mu\text{m}/\text{min}$) mais compatíveis com a obtenção de canais com profundidade de centenas de micrometros.

Estudar outros materiais para máscaramento para obtermos canais mais estreitos ($< 1 \mu\text{m}$) usando para isso litografia de três camadas ou litografia por feixe de elétrons associada a resistes mais espessos (camadas maiores que $20 \mu\text{m}$ de altura).

Estudar a influência de outros materiais de eletrodo por exemplo níquel, cromo, cobre e estanho tanto como catalizador de flúor, e também verificar a contaminação gerada por esses materiais.

Comparar o sistema de corrosão com plasma de alta densidade com bobina interna com um sistema com bobina externa usando alumina com material de isolamento da bobina.

Tentar modelar teoricamente o processo de corrosão com alta densidade usando ferramentas matemáticas desenvolvidas nos últimos anos e assim verificar a influência da forma da bobina na densidade do plasma.

Caracterizar com sondas de Langmuir e espectrometria de emissão, os processos de corrosão de silício aqui desenvolvidos.

Referências bibliográficas

Capítulo 1

- [1.1] MADOU, M. **Fundamentals of microfabrication**. New York, CRC Press, 1997.
- [1.2] MADOU, M. Microfabrication aplicações. In: MADOU, M. **Fundamentals of microfabrication**. New York, CRC Press, 1997. cap. 10.
- [1.3] MADOU, M. Pattern transfer with dry etching techniques. In: MADOU, M. **Fundamentals of microfabrication**. New York, CRC Press. 1997. cap. 2.
- [1.4] RANGELOW, I. W. et al. Fabrication of piezoresistive sensed AFM cantilever probe with integrated tip. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v. 2879. p. 56 - 64. Oct. 1996.
- [1.5] UMBACH, C.C. et al. Characterization of large-area arrays of nanoscale Si tips fabricated using thermal oxidation and wet etching of Si pillars. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 14, n. 6, p. 3420 - 4. Nov/Dec. 1996.
- [1.6] MAMMANA, V. P.; MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; PAVANI FILHO, A.; SALVADORI, M.C. Diamond membranes with controlled porosity. **Diamond and related materials**. v. 6, p. 1824 - 9, 1997.
- [1.7] BARRON, C. C. et al. SAMPLE (Sandia Agile MEMS Prototyping, Layout tools, and Education) In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v.3223, p.10 - 6, Sept. 1997.
- [1.8] PANDHUMSOPORN, T.; et al. High etch rate, anisotropic deep silicon plasma etching for the fabrication of microsensors. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v. 2879, p. 94 - 102, Oct. 1996.
- [1.9] SCHWESINGER, N.; HOTOVY, I.; SÄNDIG, T.; PELZUS, A. The influence of gas composition and mask materials on the etch profile of dry etched structures in silicon. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY, **Proceeding**. Austin, Texas, SPIE, v. 2879, p. 65 - 72. Oct. 1996.
- [1.10] LIEBERMAN, M. A.; GOTTSCHO, R.A. Design of high-density plasma sources for materials processing. In: FRANCOMBE, M. H.; VOSSSEN, J.L. **Plasma sources for thin film deposition and etching**.v. 18, cap. 1, p. 2- 119. Academic Press. 1994.

Capítulo 2

- [2.1] KRAWIEC, T.M.; GIAMMARCO, N.J. Reactive ion etching of deep isolation trenches using sulfur hexafluoride. **ADVANCED TECHNIQUES FOR INTEGRATED CIRCUIT PROCESSING. Proceeding**. Santa Clara California. SPIE. 1990. v. 1392, p. 253 - 64.

- [2.2] VYAS, H.P.; LUTZE, R.S.L.; HUANG, J.S.T. A trench-isolated submicrometer CMOS technology. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 32, n. 5, p. 926 - 32. May 1985.
- [2.3] HANUMAN, P. V. ; LUTZE, R. S. L. ; HUANG, J. S. T. A trench-isolated submicrometer CMOS technology. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 32., n. 5, p 926 - 32. May 1985.
- [2.4] MADOU, M. **Fundamentals of microfabrication**. CRC Press. 1997.
- [2.5] FURLAN, R.; ZEMEL, J.N. Behavior of microfluidic amplifiers. **Sensors and Actuators A**. n. 51, p. 239 - 46. 1996.
- [2.6] TJERKSTRA, R. W. et al. Etching technology for microchannels. In: Conference 10^o MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS. **Proceeding**. Nagoya, Japan.1997, p. 147 - 51.
- [2.7] HOFMANN, W.; MACDONALD, N.C. Fabrication of multiple-level electrically isolated high-aspect-ratio single crystal silicon microstructures. In: Conference 10^oMICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS. **Proceeding**. Nagoya, Japan.1997. p. 147 - 51.
- [2.8] HOFMANN, W.; CHEN, L.; MACDONALD, N. C. Fabrication of integrated micromachined electron guns. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 13, n. 6, p. 2701 - 4, Nov/Dec. 1995.
- [2.9] SIMÕES, E. W.; et al. Fabrication process of free-standing polysilicon microfilaments using PECVD silicon oxide as a sacrificial layer. 8^a WORKSHOP ON MICROMACHING, MICROMECHANICS & MICROSYSTEMS. **Proceedings**.Southampton, U.K. Aug/Sep.1997.p.47 -50.
- [2.10] FONTES, M.B.A.; AVILÉS, J.S.; FURLAN, R. Development of a silicon microprobe for NO detection . In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY, **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v. 3223, p. 64 - 71, Oct. 1997.
- [2.11] VINTRO, L. C. Can micromachining deliver. **Solid State Technology**. p.57- 61. April 1995.
- [2.12] KIM, D.; KWON, S.J.; LEE, J.D. Fabrication of silicon field emitters by forming porous silicon. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 14, n. 3, p. 1906 - 9. May/Jun. 1996.
- [2.13] HUG, S. E.; CHEN, L.; PREWETT, P. D. Sub 10 nm silicon field emitters produced by electron beam lithography and isotropic plasma etching. **Microelectronic Engineering**. n.27, p. 95 - 8, 1995.
- [2.14] HESCHEL, M.; MÜLLENBORN, M.; BOUWSTRA, S. Fabrication and characterization of truly 3-D diffuser/nozzle microstructures in silicon. **Journal of Microelectromechanical Systems**. v. 6, n. 1, p. 41 - 7. Mar. 1997.
- [2.15] JARAUSCH, K.F.; STARK, T.J.; RUSSELL, P.E. Silicon structures for in situ characterization of atomic force microscope probe geometry. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 14, n. 6, p. 3425 - 30. Nov/Dec. 1996.

- [2.16] MOORE, D.F.; HOOLE, A.C.F.; HEAVER, A. Microfabrication of freestanding microstructure. **Microelectronic Engineering**. n.21, p. 459 - 62, 1993.
- [2.17] WILLIAMS, K. R.; MULLER, R.S. Etch rates for micromachining processing. **Journal of Microelectromechanical Systems**. v. 5, n. 4, p. 256 - 69. Dec. 1996.
- [2.18] ROOIJ, N.F. Microfabrication technologies for microsystems In: Conference MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE, v. 3223, p. 64 - 71, Oct. 1997.
- [2.19] MIHAILOVICH, R.E.; MACDONALD, N.C. Mechanical loss measurements of vacuum-operated, single-crystal silicon microresonators. In: Conference MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v. 2639 p. 101 - 13. Oct. 1995.
- [2.20] SAIF, M. T.; MACDONALD, N. C. Planarity of large MEMS. **Journal of Microelectromechanical Systems**. v. 5, n. 2, p. 79 - 97. Jun. 1996.
- [2.21] SANDER, D.; HOFFMANN, R.; RELING, V.; MÜLLER, J. Fabrication of metallic microstructures by electroplating using deep-etched silicon molds. **Journal of Microelectromechanical Systems**. v. 4, n. 2, p. 81 - 6. Jun. 1995.
- [2.22] FLUÖTER, A.; et al. Deposition of diamond on patterned silicon substrates. **Diamond and related materials**. v. 4, p. 930 - 5. 1995.
- [2.23] OEHRLEIN, G.S. Reactive ion etching. In: ROSSNAGEL S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions**. Park Ridge. Noyes. 1990. p. 196 - 232.
- [2.24] VENKATESAN, S. P.; TRACHTENBERG, I.; EDGAR, T. F. Modeling of silicon etching in CF_4/O_2 and CF_4/H_2 plasmas. **Journal of Electrochemical Society**. v.137, n. 7, p.2280 - 90. Jul. 1990.
- [2.25] PINTO, R.; RAMANATHAN, K.V.; BABU, R.S. Reactive ion etching in SF_6 gas mixtures. **Journal of Electrochemical Society**. v.134, n. 1, p.165 - 74 Jan. 1987.
- [2.26] LII, Y.; JORNÉ, J.; CADIEN, K.C.;SHOENHOLTZ JR, E. Plasma etching of silicon in SF_6 . **Journal of Electrochemical Society**. v. 137, n. 11, p. 3633 - 9. Nov. 1990.
- [2.27] DONNELLY, V.M.; FLAMM, D.L. Anisotropic etching in chlorine-containing plasmas. **Solid State Technology**. p. 161 - 6. April 1981.
- [2.28] SATO, M.; ARITA, Y. Etched shape control of single-crystal silicon in reactive ion etching using chlorine. **Journal of Electrochemical Society**. v. 134, n. 11, p. 2856 - 62. Nov. 1987.
- [2.29] MATSUO, S. Selective etching of Si relative to SiO_2 without undercutting by $CBrF_3$ plasma. **Applied Physic Letters**. v. 36, n. 9, p. 768 - 70. May 1980.

- [2.30] KRINGS, A. M.; EDEN, K.; BENEKING, H. RIE etching of deep trenches in Si using CBrF_3 and SF_6 plasma. **Microelectronic Engineering**, n. 6, p. 553- 8, 1987.
- [2.31] YAMAMOTO, R.K. **Estudo e caracterização da corrosão de silício com plasma de CBrF_3 e medidas de propriedades do plasma com sonda de Langmuir**. São Paulo, 1992. 170 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [2.32] KOPALIDIS, P. M.; JORNE, J. Langmuir probe measurements and characterization of silicon etching in SF_6/O_2 discharges. **Journal of Electrochemical Society**. v. 139, n. 3, p. 839 - 44. Mar. 1992.
- [2.33] FLAMM, D. L.; DONELLY, V. M.; IBBOTSON, D. E. Basic chemistry and mechanisms of plasma etching. **Semiconductor International**. v. 6, n. 4, p. 136 - 43. Apr. 1983.
- [2.34] TACHI, S.; OKUDAIRA, S. Chemical sputtering of silicon by F^+ , Cl^+ , and Br^+ ions: reactive spot model for reactive ion etching. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 4, n. 2, p. 459 -67. 1986.
- [2.35] VAN VEEN, G.N.A. Mechanisms in chemical sputtering of semiconductors . In: 6^a SYMPOSIUM ON PLASMA PROCESSING. **Proceeding**. vol. 87-6. p. 672 - 4. 1987
- [2.36] VENKATESAN, S. P.; TRACHTENBERG, I.; EDGAR, T.F. Modeling of silicon etching in CF_4/O_2 and CF_4/H_2 plasmas. **Journal of Electrochemical Society**. v. 137, n. 7, p. 2280 - 90. July 1990.
- [2.37] FLAMM, D. L.; COWAN, P. L.; GOLOVCHENKO, J. A. Etching and film formation in CF_3Br plasmas: some qualitative observations and their general implications. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v. 6, n. 17, p. 1341 - 7. Nov/Dec. 1980.
- [2.38] LII, Y.J. T.; JORNÉ, J. Redeposition during deep trench etching. **Journal of Electrochemical Society**. v. 137, n. 9, p. 2837 - 45, Sep. 1990.
- [2.39] MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S.; Isotropic etching of deep trenches in silicon . In: XI Conference of the Brazilian Microelectronics Society. **Anais**. Águas de Lindóia, Brasil. July/Aug. 1996.
- [2.40] PETIT, B.; PELLETIER, J. A parametric study of the etching of silicon in SF_6 microwave multipolar plasmas: interpretation of etching mechanisms. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 26, p. 825 - 34. 1987.
- [2.41] WELLS, T.; EL-GOMATI, M.M.; WOOD, J. Low temperature reactive ion etching of silicon with SF_6/O_2 plasmas. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 15, n. 2, p. 434 - 8, Mar/Apl. 1997.
- [2.42] HOULE, F.A. Mechanistic studies of etching of silicon by XeF_2 . SYMPOSIUM ON DRY PROCESS. **Proceedings**. v. 88-7, p. 17 - 22. 1988.
- [2.43] TZENG, Y.; LIN, T. H.; WADDELL, J. High-rate anisotropic etching of silicon by remote microwave plasma in sulfur-hexafluoride. **Journal of Electrochemical Society**. v. 137, n. 8, p. 2612 - 18. Aug. 1990.

- [2.44] SEABRA, A. C. **Construção e caracterização de um equipamento de corrosão por plasma e sua aplicação na corrosão de SiO₂**. São Paulo, 1990. 280 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [2.45] ROTH, J. R. Microwave electrical discharges in gases. In: ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. 1995. v. 1, cap. 13, p. 464 - 508.
- [2.46] ROTH, J. R. Inductive RF electrical discharges in gases. In: ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. 1995. v. 1, cap. 11, p. 411 - 14.
- [2.47] SAMUKAWA, S.; OHTAKE, H.; MIENO, T. Pulse-time-modulated electron cyclotron resonance plasma discharge for highly selective, highly anisotropic, and charge-free etching. **Journal of Vacuum Science and Technology A**. v. 14, n. 6, p. 3049 - 58, Nov/Dec. 1996.
- [2.48] CRAVEN, D.; PUECH, M.; PANDHUMSOPORN, T. Anisotropic high-aspect ratio etching in a high-density plasma. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY, **Proceeding**, Austin, Texas, SPIE, v. 2639. Oct. 1995.
- [2.49] SAMUKAWA, S.; OHTAKE, H.; TSUKADA, T. Effect of supplied substrate bias frequency in ultrahigh-frequency plasma discharge for precise etching process. **Journal of Vacuum Science and Technology A**. v. 14, n. 6, p. 3004 - 9, Nov/Dec. 1996.
- [2.50] MASSI, M.; MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S.; Characteristics of silicon etching processes in a RIE reactor modified to include a built-in radio frequency excitation coil. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELECTRONICS SOCIETY, **Proceeding**, Caxambu, Brasil, July/Aug. 1997. SBμ. São Paulo. 1997.

Capítulo 3

- [3.1] 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, 2^o, 1987, São Paulo. **Anais**. São Paulo, SBMicro 1987, p.539 - 48.
- [3.2] FRANZIN, R. M.; VERDONCK, P. B.; MANSANO, R. D.; ORDONEZ, N.; PISANI, M. B. Projeto e construção de um equipamento de corrosão de alumínio por plasma. In: CBRAVIC 13^a, 1992, Campinas. **Anais**. Campinas, Sociedade Brasileira de Vácuo 1992.
- [3.3] VERDONCK, P.; HASENACK, C. M.; MANSANO, R. D. Metal contamination of silicon wafers induced by reactive ion etching plasmas and its behavior upon subsequent cleaning procedures. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 14, n. 1, p. 538 - 42, Jan/Feb 1986.

- [3.4] MASSI, M.; MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S.; Characteristics of silicon etching processes in a RIE reactor modified to include a built-in radio frequency excitation coil. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY, **Proceeding**, Caxambu, Brasil, July/Aug. 1997. SBμ. São Paulo. 1997.
- [3.5] SCHIMMEL, D. G. Chemical recipes. In: BEADLE, W. E.; TSAI, J. C. C.; PLUMMER, R. D. **Quick reference manual for silicon integrated circuit technology**. Wiley - Interscience Publication John Wiley & Sons. 1985. cap. 5, p. 5-1 a 5-15.
- [3.6] MANSANO, R. D. **Corrosão de resistes por plasma para aplicação em litografia de multicamadas**. São Paulo, 1993. 113 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

Capítulo 4

- [4.1] BESTWICK, T. D. et al. Study of oxygen addition to CF₃Br reactive ion etching plasmas: effects on silicon surface chemistry and etching behavior. **Applied Physic Letters**. v. 54, n. 23, p. 2321 - 3, Jun 1989.
- [4.2] FLAMM, D. L.; COWAN, P. L.; GOLOVCHENKO, J. A. Etching and film formation in CF₃Br plasmas: some qualitative observations and their general implications. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v. 6, n. 17, p. 1341 - 7. Nov/Dec. 1980.
- [4.3] VERDONCK, P.; HASENACK, C. M.; MANSANO, R. D. Metal contamination of silicon wafers induced by reactive ion etching plasmas and its behavior upon subsequent cleaning procedures. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 14, n. 1, p. 538 - 42, Jan/Feb 1996.
- [4.4] MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S. Deep trench etching in silicon with fluorine containing plasmas. **Applied surface science**. v. 100/101, p. 583 - 6, 1996.
- [4.5] ENGELHARDT, M.; SCHWARZL, S. A new CBrF₃ process for etching tapered trenches in silicon. **Journal of Electrochemical Society**. v. 134, n. 8, p. 1985 - 8. Aug. 1987.
- [4.6] KRINGS, A. M.; EDEN, K.; BENEKING, H. RIE etching of deep trenches in Si using CBrF₃ and SF₆ plasma. **Microelectronic Engineering**. n. 6, p. 553 - 8, 1987.
- [4.7] FEDYNYSHYN, T. H.; et al. The effect of aluminum vs photoresist masking on the etching rates of silicon and silicon dioxide in CF₄/O₂ plasmas. **Journal of Electrochemical Society**. v. 134, n. 1, p. 206 - 9. Jan. 1987.

Capítulo 5

- [5.1] VERDONCK, P.; HASENACK, C.M.; MANSANO, R.D. Metal contamination of silicon wafers induced by reactive ion etching plasmas and its behavior upon subsequent cleaning procedures. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v.14, n.1, p.538 - 42, Jan/Feb 1996.
- [5.2] MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S. Silicon wall profiles generated by isotropic dry etch process. In: CIP 97, **Proceeding**, LeMans, France. 1997.
- [5.3] RANGELOW, I. W. et al. Fabrication of piezoresistive sensed AFM cantilever probe with integrated tip. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v. 2879. p. 56 - 64. Oct. 1996.
- [5.4] UMBACH, C.C. et al. Characterization of large-area arrays of nanoscale Si tips fabricated using thermal oxidation and wet etching of Si pillars. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v. 14, n. 6, p. 3420 - 4. Nov/Dec. 1996.
- [5.5] TROTT, G. et al. Optical applications of silicon micromachining technology. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v. 3223. p. 120 - 9. Oct. 1997.
- [5.6] BORENSTEIN, J. T.; GREIFF, P.; SOHN, J. B., WEINBERG, M. S. Characterization of membrane curvature in micromachined silicon accelerometers and gyroscopes using optical interferometry. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY. **Proceeding**. Austin, Texas. SPIE. v. 2879. p. 116 - 25. Oct. 1996.
- [5.7] SIMÕES, E. W.; et al. Fabrication process of free-standing polysilicon microfilaments using PECVD silicon oxide as a sacrificial layer. 8^a WORKSHOP ON MICROMACHINING, MICROMECHANICS & MICROSYSTEMS. **Proceedings**. Southampton, U.K. Aug/Sep.1997.p.47 -50.
- [5.8] PETTIT, B.; PELLETIER, J. A parametric study of the etching of silicon in SF₆ microwave multipolar plasmas: interpretation of etching mechanisms. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 26, p. 825 - 34. 1987.
- [5.9] MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S. Mechanisms of surface roughness induced in silicon by fluorine containing plasmas. In 10^a INTERNATIONAL CONFERENCE ON THIN FILMS, **Abstract**, Salamanca, Spain. July 1996.
- [5.10] MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S.; Isotropic etching of deep trenches in silicon. In: 11^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELECTRONICS SOCIETY. **Proceeding**. Águas de Lindóia, Brasil. July/Aug. 1996. SBμ São Paulo 1996. p. 358 - 63.
- [5.11] VERDONCK, P.; SWART, J.; BRASSEUR, G.; DE GEYTER, P. Analysis of the etching mechanisms of tungsten in fluorine containing plasmas. **Journal of Electrochemical Society**. v. 142, n. 6, p. 1971 - 6. June 1995.

- [5.12] BEADLE, W.E.; TSAI, J.C.C.; PLUMMER, R.D. **Quick reference manual for silicon integrated circuit technology**. Wiley - Interscience Publication John Wiley & Sons. 1985.
- [5.13] SYAU, T.; BALIGA, B. J.; HAMAKER, W. Reactive ion etching of silicon trenches using SF₆/O₂ gas mixture. **Journal of Electrochemical Society**. v. 138, n. 10, p. 3076 - 81, Oct. 1991.
- [5.14] JANSEN, H. et al. The black silicon method II: the effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches. **Microelectronic Engineering**. n.27, p. 475 - 80, 1995.
- [5.15] LEGTENBERG, R.; JANSEN, H.; DE BOER, M.; ELWENSPOEK, M. Anisotropic reactive ion etching of silicon using SF₆/O₂/CHF₃ gas mixture **Journal of Electrochemical Society**. v. 142, n. 6, p. 2020 - 8, June 1995.
- [5.16] JOHNSON, W.L. Electrostatically - Shielded Inductively - Coupled RF plasma Sources. In: POPOV, O.A. **High density plasma sources**. Noyes. USA. 1995. cap.3, p.100 - 148.
- [5.17] FONASH, S.J. An overview of dry etching damage and contamination effects. **Journal of Electrochemical Society**. v.137, n.12, p.3885 - 92, Dec. 1991.
- [5.18] YAMAMOTO, R.K. **Estudo e caracterização da corrosão de silício com plasma de CBrF₃ e medidas de propriedades do plasma com sonda de Langmuir**. São Paulo, 1992. 170 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [5.19] DIETRICH, A. B.; VERDONCK, P.; SWART, J.W. Development of spacer etching processes for GaAs IC technologies. In: 11^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY. **Proceeding**. Águas de Lindóia, Brasil. July/Aug. 1996. SBμ São Paulo 1996. p. 411-3.
- [5.20] VERDONCK, P. MANSANO, R.D.; MACIEL, H.S. Silicon surface roughness induced by reactive ion etching process, using a graphite electrode. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY **Proceeding**, Caxambu, Brasil, July/Aug. 1997. SBμ São Paulo, 1997.
- [5.21] MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S. Silicon reactive ion etching for micromachining applications. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY, **Proceeding**, Caxambu, Brasil, July/Aug. 1997. SBμ São Paulo, 1997.
- [5.22] MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S. Anisotropic reactive ion etching in silicon, using a graphite electrode. **Sensors and Actuators Journal** (aceito para publicação).

Capítulo 6

- [6.1] YAMAMOTO, R.K. **Estudo e caracterização da corrosão de silício com plasma de CBrF₃ e medidas de propriedades do plasma com sonda de Langmuir**. São Paulo, 1992. 170 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- [6.2] SUNG, K. T.; PANG, S. W.; COLE, M. W.; PEARCE, N. Electrical characterization and surface analysis of dry etch-induced damage on Si after etching in an ECR source. **Journal of Electrochemical Society**, v. 142, n.1, p. 206 - 10, Jan. 1995.
- [6.3] ROTH, J. R. Inductive RF electrical discharges in gases. In: ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. 1995. v. 1, cap. 11, p. 411 - 14.
- [6.4] PANG, S.W. Dry micromachining of high aspect ratio Si for microsensors. In: MICROMACHINING AND MICROFABRICATION PROCESS TECHNOLOGY, **Proceeding**, Austin, Texas, SPIE, v. 2639 p. 234 - 43. Oct. 1995.
- [6.5] ROTH, J. R. Capacitive RF electrical discharges in gases. In: ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. 1995. v. 1, cap. 12, p. 435 - 38.
- [6.6] SEABRA, A. C. **Construção e caracterização de um equipamento de corrosão por plasma e sua aplicação na corrosão de SiO₂**. São Paulo, 1990. 280 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [6.7] MASSI, M. ; MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S.; Characteristics of silicon etching processes in a RIE reactor modified to include a built-in radio frequency excitation coil. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY, **Proceeding**, Caxambu, July/Aug. 1997. SBμ São Paulo, 1997.
- [6.8] MASSI, M. ; MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S.; Performance characterisation of a RIE reactor with a build-in RF excitation coil. In: 44^a SYMPOSIUM OF THE AMERICAN VACUUM SOCIETY. **Abstract**, San José, California. Oct. 1997.

Capítulo 7

- [7.1] SIMÕES, E. W. **Estudo de dispositivos minituarizados para controle de fluxo de fluidos**. São Paulo. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. (em andamento).
- [7.2] DE SOUZA, S. G. **Microdispositivos fluídicos para separação de produtos químicos**. São Paulo. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. (em andamento).
- [7.3] MAMMANA, V.P. **Membranas porosas auto-sustentadas de diamante**. São Paulo. 1996. 105 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- [7.4] DA SILVA, S. **Desenvolvimento de catodo frio utilizando diamante sobre silício**. São Paulo. Tese (Doutorado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo. (em andamento).

[7.5] SIMÕES, E. W. et al. Fabrication process of free-standing polysilicon microfilaments using PECVD silicon oxide as a sacrificial layer. In: 8^a WORKSHOP ON MICROMACHING, MICROMECHANICS & MICROSYSTEMS. **Proceedings**. Southampton, U.K. Aug/Sept. 1997. p. 47 -50.

[7.6] FONTES, M. B.A. **Desenvolvimento de um sensor de radicais NO**. São Paulo. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. (em andamento).

Artigos desenvolvidos durante o trabalho

MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S. Deep trench etching in silicon with fluorine containing plasmas. In: 13^a CONFERENCE OF INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS **Abstract**. Yokohama, Japan, Sept. 1995.

VERDONCK, P.; HASENACK, C.M.; MANSANO, R.D. Metal contamination of silicon wafers induced by reactive ion etching plasmas and its behavior upon subsequent cleaning procedures. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v.14, n.1, p.538 - 42, Jan/Feb 1996.

MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S. Deep trench etching in silicon with fluorine containing plasmas. **Applied surface science**. v.100/101, p.583 - 6, 1996.

MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S.; Isotropic etching of deep trenches in silicon . In: 11^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY. **Proceeding**. Águas de Lindóia, Brasil. July/Aug. 1996. SB μ São Paulo 1996.

MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S. Mechanisms of surface roughness induced in silicon by fluorine containing plasmas. In 10^a INTERNATIONAL CONFERENCE ON THIN FILMS, **Abstract**, Salamanca, Spain. July 1996.

MAMMANA, V. P.; MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; PAVANI FILHO, A.; SALVADORI, M.C. Diamond membranes with controlled porosity. **Diamond and related materials**. v. 6, p. 1824 - 9, 1997.

MASSI, M. ; MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S.; Characteristics of silicon etching processes in a RIE reactor modified to include a built-in radio frequency excitation coil. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY , **Proceeding** , Caxambu , July/Aug. 1997. SB μ São Paulo, 1997.

MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H. S. Silicon reactive ion etching for micromachining applications. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY , **Proceeding** , Caxambu, Brasil, July/Aug. 1997. SB μ São Paulo, 1997.

VERDONCK, P. MANSANO, R.D.; MACIEL, H.S. Silicon surface roughness induced by reactive ion etching process, using a graphite electrode. In: 12^a CONFERENCE OF THE BRAZILIAN MICROELETRONICS SOCIETY **Proceeding** , Caxambu, Brasil, July/Aug. 1997. SB μ São Paulo, 1997.

- MASSI, M. ; MANSANO, R. D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S.; Performance characterisation of a RIE reactor with a build-in RF excitation coil. In: 44^a SYMPOSIUM OF THE AMERICAN VACUUM SOCIETY , **Abstract** , San José, California. Oct. 1997.
- MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S. Silicon wall profiles generated by isotropic dry etch process. In: CIP 97, **Proceeding**, LeMans, France. 1997.
- ARAES, F.G.; MANSANO, R.D.; VERDONCK, P. Profile Control of plasma etched silicon structures. In: 16^a ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA. Caxambu. 1997, (aceito para publicação na revista **Acta Microscopica**).
- MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S. Mechanisms of surface roughness induced in silicon by fluorine containing plasmas. **Vacuum** (aceito para publicação).
- MANSANO, R.D.; VERDONCK, P.; MACIEL, H.S. Anisotropic reactive ion etching in silicon, using a graphite electrode. **Sensors and Actuators Journal** (aceito para publicação).