

27.3.1990

BC

ANTONIO CARLOS SEABRA

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO DE CORROSÃO POR  
PLASMA E SUA APLICAÇÃO NA CORROSÃO DE SiO<sub>2</sub>

Dissertação apresentada à  
Escola Politécnica da USP  
para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Elétrica.

FD-1093  
e.2

São Paulo, 1990.

FD 1093  
e 2

DEDALUS - Acervo - EPEL



31500012353

ANTONIO CARLOS SEABRA

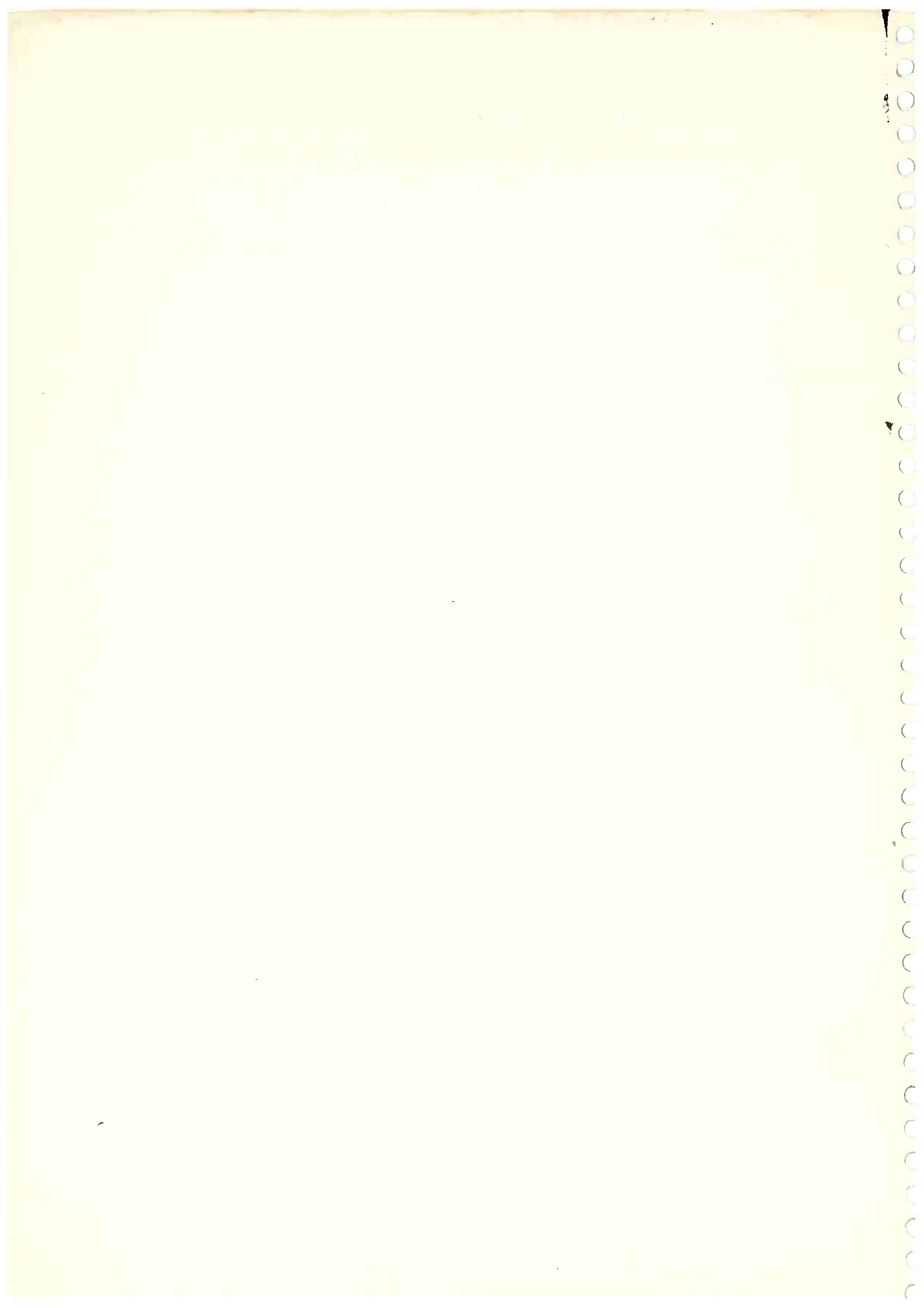
Eng. Eletricista, Escola Politécnica da USP, 1984

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO DE CORROSÃO POR  
PLASMA E SUA APLICAÇÃO NA CORROSÃO DE SiO<sub>2</sub>

Dissertação apresentada à  
Escola Politécnica da USP  
para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Elétrica.

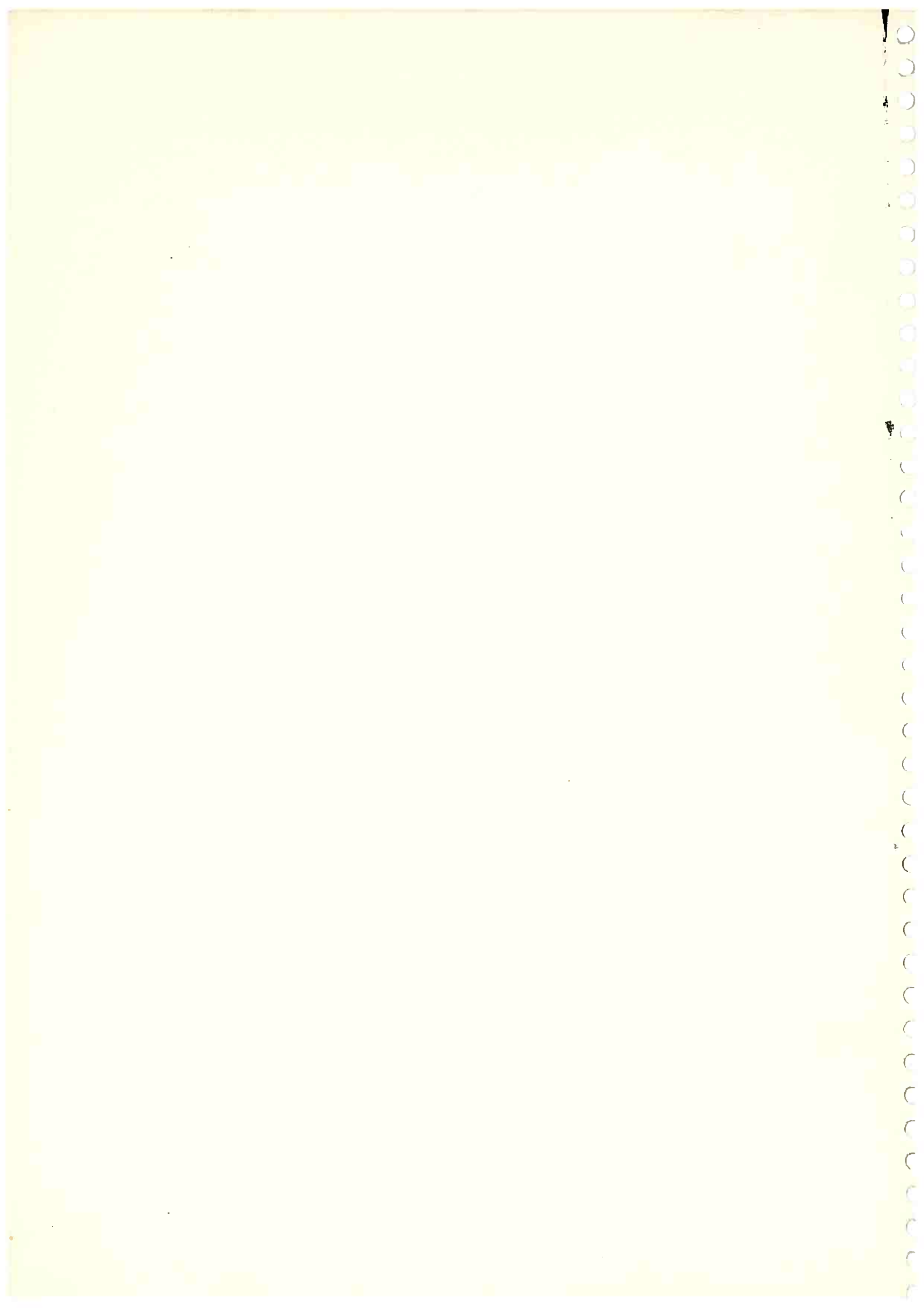
Orientador: Prof. Dr. João Antonio Zuffo, Depto. Eng. Eletricidade

São Paulo, 1990



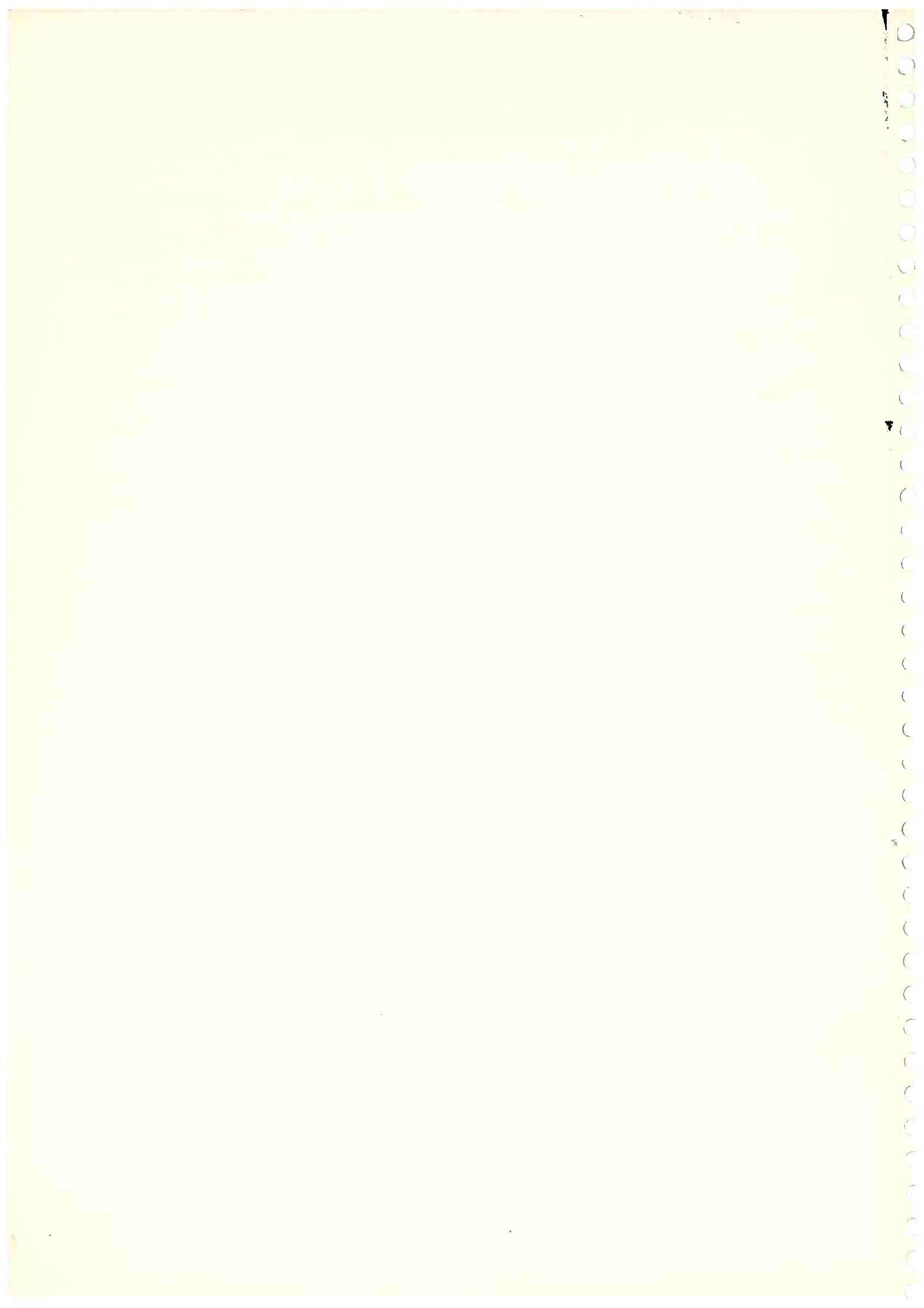
Aos meus pais,

Irene Rina Seabra  
Antonio Seabra de Oliveira



Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

- Fundo de Incentivo à Pesquisa Científica - FIPEC/BB
- Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP
- ITAÚ Componentes S.A.
- SID Microeletrônica S.A.





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Antonio Zuffo pela cuidadosa e incansável orientação;

Ao Prof. Dr. Carlos Américo Morato de Andrade pelas facilidades oferecidas no desenvolvimento de itens relevantes deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart pelas valiosas sugestões;

Ao Prof. Armando Antonio Maria Laganá pelo incentivo e inestimável colaboração;

Aos prezados Dr. Antonio C. Fiori de Mattos e Cláudio de A. Loural pelas proveitosas discussões e manifesto interesse;

A colega Maria Lúcia Pereira da Silva pela valiosa colaboração prestada durante o decorrer deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Edson B. R. Féris e ao colega Wilson José Freitas pelo projeto e construção do gerador de RF;

Aos técnicos Renato Marcelo Franzin e Renato de Freitas Sacchetto pela dedicação exemplar na construção do equipamento;

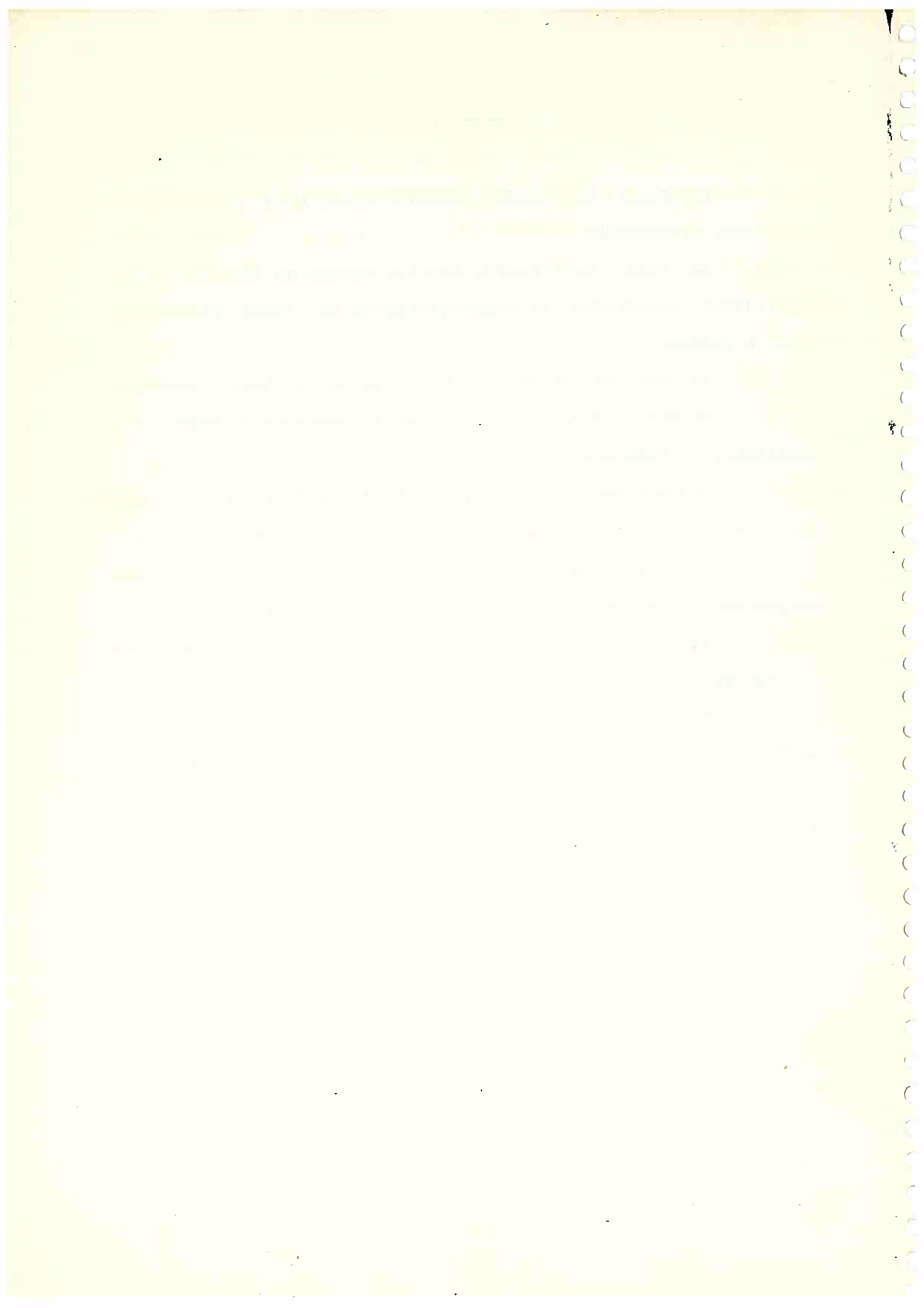
Aos colegas Ivan Cunha do Nascimento e Camilo Rodrigues Neto pela colaboração na realização dos experimentos;

Aos estagiários Rivaldo de O. Ferreira, Sérgio F. dos Santos, Júlio M. Coelho e Paulo Pilon pelas colaborações prestadas;

A Sra. Cristina G. de A. Maurelli pelo exímio trabalho datilográfico;

Aos colegas Alex Markevicius e Néelson Bernardo pela elaboração dos desenhos;

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e involuntariamente foram omitidos.



## RESUMO

Este trabalho apresenta uma metodologia para o projeto e construção de um equipamento de corrosão por plasma na configuração RIE. Um estudo detalhado da técnica de corrosão por plasma foi realizado para permitir a análise detalhada das características das configurações (equipamentos) existentes. Um estudo da corrosão a seco do SiO<sub>2</sub> crescido termicamente foi realizado utilizando-se CF<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> como gases de processo para comprovar a viabilidade do equipamento construído. Este estudo foi aplicado na obtenção de espaçadores para estruturas SALICIDE.

Os principais tópicos deste trabalho são:

- a) estudo da técnica de corrosão por plasma e de suas configurações possíveis;
- b) estudo dos principais mecanismos envolvidos na corrosão a seco de SiO<sub>2</sub> e da metodologia para obtenção de espaçadores para estruturas SALICIDE;
- c) projeto do sistema de admissão de gases considerando-se o consumo de gás reagente durante a corrosão a seco;
- d) projeto do sistema de vácuo para CF<sub>4</sub> considerando-se cuidadosamente as perdas envolvidas;
- e) caracterização do equipamento desenvolvido com os seguintes resultados principais:
  - i) Caracterização preliminar do equipamento:
    - Velocidade efetiva de bombeamento na câmara maior que  $(2,1 \pm 0,6) \text{ l/s}$  a pressão de 1,33 Pa para CF<sub>4</sub>;
    - Variação na uniformidade de corrosão em argônio melhor que 5% na faixa estudada;
    - Relação entre potencial de autopolarização e potencial de plasma para argônio maior que 3:1 na faixa estudada;

- Temperatura de eletrodo durante o processo menor que  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  para a faixa estudada;

ii) Caracterização da corrosão a seco do  $\text{SiO}_2$

- Taxa de corrosão de  $(1,17 \pm 0,03)\text{nm/s}$  para o ponto de operação escolhido em  $\text{CF}_4$  (13,3Pa, 100W, 21,4sccm);
- Variação na uniformidade de corrosão menor que 3% para o ponto de operação escolhido em  $\text{CF}_4$  (lâminas de 50mm);
- Seletividades  $\text{SiO}_2:\text{Si}$  e  $\text{SiO}_2:\text{AZ1350J}$  em torno de 7:1 e 25:1 respectivamente (quando se utiliza uma mistura  $\text{CF}_4+22,5\%\text{H}_2$  em 13,3Pa, 200W e fluxo total de 21,4sccm);
- Grau de anisotropia dependente do perfil da máscara para o processamento em  $\text{CF}_4$  e da ordem de 0,9 para processamento em  $\text{CF}_4+22,5\%\text{H}_2$ ;

Os resultados obtidos comprovaram a adequação da metodologia de projeto empregada e a viabilidade do equipamento desenvolvido. Suas características encontram-se dentro da faixa encontrada em literatura para equipamentos de concepção semelhante.

## ABSTRACT

This work presents a methodology for the design and construction of a RIE plasma etching equipment. A detailed study of the plasma etching technique was done to allow a detailed analysis of the known plasma etching configurations. A study of the plasma etching of thermal SiO<sub>2</sub> in CF<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> plasmas was done to endorse the viability of the equipment built. This study was applied in a test-chip in order to get SALICIDE's spacers.

The main topics of this work are:

- a) Study of the plasma etching technique and its configurations;
- b) Study of the main mechanisms involved in the SiO<sub>2</sub> plasma etching and the methodology for obtaining SALICIDE's spacers;
- c) Design of the gas admission system considering the reactant gas consumption during the plasma etching;
- d) Design of the vacuum system for CF<sub>4</sub> carefully considering the losses involved;
- e) Characterization of the equipment built, with the following main results:
  - i) Preliminary characterization of the equipment:
    - Effective pump speed in the chamber greater than  $(2,1 \pm 0,6) \text{ l/s}$  at a pressure of 13,3 Pa of CF<sub>4</sub>;
    - Non-uniformity of etching in argon less than 5% in the range studied;
    - Self-bias potential and plasma potential ratio for argon greater than 3:1 in the range studied;
    - Electrode temperature during the process less than  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  in the range studied;

ii) Characterization of the SiO<sub>2</sub> plasma etching:

- Etch rate of  $(1,17 \pm 0,03)$  nm/s for the operation point chosen in CF<sub>4</sub> (13.3Pa, 100W, 21.4sccm);
- Non-uniformity of etching less than 3% for the operation point chosen in CF<sub>4</sub> (50mm wafers);
- Selectivities of 7:1 and 25:1 for SiO<sub>2</sub>:Si and SiO<sub>2</sub>:AZ1350J respectively (when using a CF<sub>4</sub>+22.5%H<sub>2</sub> mixture at 13,3Pa, 200W and 21.4sccm total flow);
- Degree of anisotropy dependant on the mask profile for CF<sub>4</sub> processing and equal to 0.9 for CF<sub>4</sub>+22.5%H<sub>2</sub> processing.

The results shown endorse the design's methodology employed and the feasibility of the developed equipment. Its characteristics are in between those reported in literature for equipments of similar conception.

## SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS .....	i
LISTA DE FIGURAS .....	xi
LISTA DE TABELAS .....	xxiii
1 - INTRODUÇÃO .....	1.1
1.1 Objetivos .....	1.3
1.2 Justificativas para a Utilização da Corrosão a Seco ....	1.4
2 - PRINCÍPIOS DE CORROSÃO POR PLASMA .....	2.1
2.1 Principais Características .....	2.1
2.1.1 Direcionalidade .....	2.1
2.1.2 Taxa de Corrosão .....	2.6
2.1.3 Variação na Uniformidade .....	2.7
2.1.4 Seletividade .....	2.7
2.1.5 Considerações Adicionais .....	2.12
2.2 Fenomenologia Básica do Processo de Corrosão por Plasma.	2.17
2.2.1 Comportamento Elétrico do Plasma .....	2.21
2.2.2 Processos Colisionais .....	2.24
2.2.3 Interações Plasma-Superfícies .....	2.27
2.2.4 Geração de Espécies Ionizadas em Plasmas para Microeletrônica .....	2.36
3 - CONFIGURAÇÕES UTILIZADAS E MÉTODOS DE DIAGNOSE .....	3.1
3.1 Configurações Utilizadas .....	3.1
3.1.1 Reator Tipo Barril ou Tipo Túnel .....	3.5
3.1.2 Reator Efluente .....	3.7
3.1.3 Reator Planar ou de Placas Paralelas .....	3.8
3.1.4 Reatores Cilíndricos .....	3.14

3.1.5	Reatores para Corrosão por Feixe de íons .....	3.15
3.2	Comparação entre as Diversas Configurações .....	3.18
3.3	Monitoração de Processo e Detecção de Ponto Final .....	3.19
3.3.1	Detecção de Ponto Final .....	3.20
3.3.1.1	Espectroscopia por Emissão .....	3.20
3.3.1.2	Reflexão Óptica .....	3.24
3.3.1.3	Espectrometria de Massa .....	3.27
3.3.1.4	Variação da Impedância .....	3.28
3.3.1.5	Outros Métodos .....	3.29
3.3.1.6	Comparação dos Métodos de Detecção de Ponto Final .....	3.29
3.3.2	Monitoração e Desenvolvimento de Processos .....	3.30
4 -	CORROSÃO A SECO DO DIÓXIDO DE SILÍCIO .....	4.1
4.1	Introdução .....	4.1
4.2	Gases de Processo .....	4.4
4.3	Mecanismos de Corrosão do SiO <sub>2</sub> em CF <sub>4</sub> .....	4.5
4.4	Efeitos da Adição de Hidrogênio ao CF <sub>4</sub> .....	4.11
4.5	Efeitos da Adição de Oxigênio ao CF <sub>4</sub> .....	4.16
4.6	A Influência da Pressão, Freqüência e Potência em Descargas de CF <sub>4</sub> .....	4.20
4.7	Contaminantes e Defeitos Introduzidos na Corrosão por Plasma .....	4.27
4.8	Aplicação da Corrosão a Seco do Dióxido de Silício na Formação de Espaçadores .....	4.32
5 -	PROJETO DE UM EQUIPAMENTO DE CORROSÃO POR PLASMA .....	5.1
5.1	Escolha da Configuração, Freqüência e Pressão de Trabalho .....	5.1
5.2	Dimensionamento da Câmara de Reação .....	5.4
5.3	Parâmetros Medidos e sua Forma de Controle .....	5.12
5.4	Determinação da Velocidade de Bombeamento Necessária ...	5.17
5.4.1	Velocidade de Bombeamento para Corrosão do SiO <sub>2</sub> ..	5.32



5.4.2	Velocidade de Bombeamento para Corrosão do Si	5.34
5.5	Sistema de Admissão de Gases de Entrada	5.36
5.6	Sistema de Exaustão de Gases	5.38
5.7	Instrumentação de Medida e Controle	5.41
5.8	Construção do Equipamento de Corrosão por Plasma	5.45
5.9	Conclusão	5.50
6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	6.1
6.1	Determinação dos Erros Experimentais Associados às Medi- das das Diversas Grandezas Físicas	6.1
6.1.1	Grandezas Físicas Medidas no Equipamento de Cor- rosão por Plasma	6.1
6.1.1.1	Medida de Pressão	6.2
6.1.1.2	Medidas de Potência Incidente e Refletida	6.4
6.1.1.3	Medidas de Fluxo	6.7
6.1.1.4	Medidas de Potencial de Autopolarização e de Pico de RF no Catodo	6.10
6.1.1.5	Medida de Temperatura de Catodo	6.11
6.1.1.6	Medida do Tempo de Corrosão	6.12
6.1.2	Medidas de Espessura	6.13
6.1.2.1	Medidas de Espessura por Elipsometria	6.14
6.1.2.2	Medidas de Espessura por Perfilometria	6.17
6.1.2.3	Medidas de Espessura por Interferometria	6.19
6.2	Caracterização Preliminar do Equipamento Desenvolvido	6.20
6.2.1	Procedimento Experimental	6.21
6.2.1.1	Determinação da Curva Limite de Bombeamen- to para Ar e para CF <sub>4</sub>	6.22
6.2.1.2	Levantamento da Variação de Uniformidade de Corrosão do SiO <sub>2</sub> para Argônio	6.24
6.2.1.3	Levantamento dos Potenciais de RF e de Au- topolarização para Argônio como Gás de Pro- cesso	6.25

6.2.1.4 Levantamento da Temperatura de Catodo para Argônio como Gás de Processo .....	6.26
6.2.2 Discussão dos Resultados Obtidos .....	6.26
6.3 Caracterização da Corrosão do Dióxido de Silício .....	6.29
6.3.1 Procedimento Experimental .....	6.30
6.3.2 Determinação da Taxa e da Variação de Uniformidade de Corrosão do SiO <sub>2</sub> em Função de QxpxP para CF <sub>4</sub> ..	6.38
6.3.3 Determinação da Seletividade SiO <sub>2</sub> :AZ1350J e SiO <sub>2</sub> : Si em Função de QxpxP para CF <sub>4</sub> .....	6.43
6.3.4 Determinação da Seletividade SiO <sub>2</sub> :AZ1350J e SiO <sub>2</sub> : Si em Função de QxpxP para CF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> .....	6.46
6.3.5 Discussão dos Resultados Experimentais para a Taxa Uniformidade e Seletividades da Corrosão de SiO <sub>2</sub> .	6.48
6.3.6 Determinação do Grau de Anisotropia para Corrosão de SiO <sub>2</sub> em CF <sub>4</sub> e em CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> .....	6.53
6.3.7 Teste de Aplicação da Corrosão a Seco de SiO <sub>2</sub> para a Obtenção de Espaçadores de Óxido (PSG) .....	6.58
6.4 Comparação dos Resultados Experimentais Obtidos com os Resultados Obtidos em Equipamentos Industriais .....	6.60
6.5 Conclusão .....	6.61
7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	7.1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	R.1

## LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
A	grau de anisotropia .....	adim.
$\bar{A}$	átomo neutro .....	--
$A_f$	grau de anisotropia do filme .....	adim.
$A_m$	grau de anisotropia da máscara .....	adim.
$A_s$	área da superfície da lâmina a ser corroída	mm <sup>2</sup>
$A_1$	área da superfície do eletrodo 1 exposta ao plasma .....	mm <sup>2</sup>
$A_2$	área da superfície do eletrodo 2 exposta ao plasma .....	mm <sup>2</sup>
$A^+$	átomo ionizado .....	--
$A^*$	átomo excitado .....	--
$A_{anodo}$	área da superfície do anodo exposta ao plasma	mm <sup>2</sup>
$A_{catodo}$	área da superfície do catodo exposta ao plasma	mm <sup>2</sup>
APCVD	deposição química por fase de vapor a pressão atmosférica .....	--
B	processamento simultâneo de várias lâminas acomodadas conjuntamente .....	--
B	intensidade do campo magnético .....	Tesla
$\vec{B}$	vetor campo magnético .....	--
$\bar{B}$	átomo neutro .....	--
c	velocidade da luz no vácuo (299792458m/s).....	m/s
c.c.	número de moléculas em um centímetro cúbico padrão .....	mol/cm <sup>3</sup>
$\bar{c}_n$	velocidade média das partículas neutras .....	m/s
$\bar{c}_i$	velocidade média dos íons .....	m/s
$\bar{c}_e$	velocidade média dos elétrons .....	m/s
C	capacitância genérica .....	F
$C_p$	capacitância das paredes da câmara de reação ..	F
$C_s$	capacitância de bainha .....	F

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
Ct, Cl	capacitância do alvo ou lâmina .....	F
Cc	condutância de um cotovelo .....	1/s
Cf	condutância de um fole .....	1/s
Ch	condutância total do homogeneizador de fluxos .	1/s
Ch1	condutância da abertura de entrada do homogeneizador de fluxos .....	1/s
Ch2	condutância do primeiro toróide do homogeneizador de fluxos .....	1/s
Ch3	condutância da abertura interna do homogeneizador de fluxos .....	1/s
Ch4	condutância do segundo toróide do homogeneizador de fluxos .....	1/s
Ch5	condutância do terceiro toróide do homogeneizador de fluxos .....	1/s
Ch6	condutância dos dois orifícios de acoplamento com os foles .....	1/s
Ci	condutância em regime de fluxo intermediário	1/s
Cm	condutância de tubos cilíndricos em regime molecular .....	1/s
Ct	condutância de uma tubulação qualquer .....	1/s
Cv	condutância de tubos cilíndricos em regime viscoso .....	1/s
CA	corrente alternada .....	A
CC	corrente contínua .....	A
C1	capacitância do eletrodo 1 .....	F
C2	capacitância do eletrodo 2 .....	F
CT	condutância total da linha de exaustão .....	1/s
Cisob3	condutância de uma tubulação de diâmetro 63mm .	1/s
CVD	deposição química por fase de vapor .....	--
CAIBE	corrosão a seco por moagem iônica com feixe de gás inerte assistido por gás reativo .....	--
CNTP	condições normais de pressão e temperatura (1 atmosfera, 273K) .....	--

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
$d$	altura do filme para criar o espaçador .....	nm
$d'$	espaçamento entre eletrodo (catodo) e blindagem	mm
$\underline{d}$	espessura da bainha .....	mm
$d_1$	espessura da bainha do eletrodo 1 .....	mm
$d_2$	espessura da bainha do eletrodo 2 .....	mm
$d_{\text{anodo}}$	espessura da bainha de anodo .....	mm
$d_{\text{catodo}}$	espessura da bainha de catodo .....	mm
$D$	diâmetro de tubos cilíndricos ou comprimento característico .....	m
$D$	diferença entre a largura da abertura no filme e na máscara .....	$\mu\text{m}$
$D1 \dots D3$	diodos representativos da assimetria de correntes de íons e elétrons .....	--
$D_{\text{rad}}$	densidade de radicais livres .....	$\text{mol}/\text{m}^3$
$D_{\text{fole}}$	diâmetro do fole .....	m
$D_{\text{cotovelo}}$	diâmetro do cotovelo .....	m
$e^-$	carga do elétron ( $1,6021892\text{E}-19\text{C}$ ).....	C
$[e^-]$	concentração de elétrons .....	$\text{el.}/\text{m}^3$
$\bar{E}$	campo elétrico uniforme .....	$\text{V}/\text{m}$
ECR	ressonância ciclotrônica de elétrons .....	--
$E_{\text{ion}}$	energia (média) dos íons próximo ao catodo ( $1\text{eV}=1,6021892\text{E}-19\text{J}$ ).....	J
$f_e$	frequência ciclotrônica de elétrons .....	Hz
$f(e)$	função distribuição de energia dos elétrons ...	--
$[F]$	concentração de átomos de flúor .....	$\text{at.}/\text{cm}^3$
$\bar{F}_e$	força eletrostática .....	N
$\bar{F}_m$	força magnética .....	N
FC	fator de correção para os controladores de fluxo de massa .....	adim.
F/C	relação entre átomos de flúor e de carbono disponíveis para reagir no plasma .....	adim.

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
$h$	espessura original do filme .....	nm
$h'$	altura da porta da estrutura MOS .....	nm
$h_a$	altura do espaçador .....	nm
$h_f$	espessura do filme após a corrosão .....	nm
$h_s$	máxima espessura consumível do substrato .....	nm
$h_1$	altura da entrada do homogeneizador de fluxos .	m
$h_2$	primeira altura interna do homogeneizador de fluxos .....	m
$h_3$	segunda altura interna do homogeneizador de fluxos .....	m
$i$	corrente elétrica AC .....	A
$i(1)$	corrente instantânea fluindo para o catodo ....	A
IM	reator de corrosão por plasma por imagem iônica com feixe inerte .....	--
IEMA	integração em escala muito ampla .....	--
$i_{ion}$	corrente de ions .....	A
$j_i$	densidade de corrente de ions .....	A/m <sup>2</sup>
$j_{i1}$	densidade de corrente de ions no eletrodo 1 ...	A/m <sup>2</sup>
$j_{i2}$	densidade de corrente de ions no eletrodo 2 ...	A/m <sup>2</sup>
$J$	fator adimensional que relaciona $C_m$ e $C_v$ .....	adim.
$k$	constante genérica .....	adim.
$k_{ij}$	coeficiente de rendimento de uma reação .....	adim.
$K_b$	constante de Boltzman ( $1,380662E-23J/K$ ) .....	J/K
$l_f$	largura da abertura no filme .....	$\mu m$
$l_m$	largura da abertura na máscara .....	$\mu m$
$L$	comprimento de componentes de vácuo .....	m
$L_{ef}$	comprimento do fole medido em seu eixo .....	m
LPCVD	deposição química em fase de vapor a baixa pressão .....	--
LOCOS	estrutura MOS com isolamento por oxidação localizada .....	--

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
LDDFET	estrutura MOS de drenço levemente dopado .....	--
$m$	massa de uma partícula neutra .....	kg
$m_e$	massa de um elétron ( $0,9109534E-30$ kg).....	kg
$m_i$	massa de um íon .....	kg
$m/z$	relação massa/carga de um íon .....	--
$M$	massa molecular do gás ( $1uma=1,6605655E-27$ kg) .	--
$Mm$	variação de espessura entre um mínimo e um máximo do sinal interferométrico esperado .....	nm
$Mm_{esp}$	variação de espessura esperada entre um máximo e um mínimo do sinal interferométrico .....	nm
MB	processamento simultâneo de várias lâminas acomodadas separadamente .....	--
MIE	reator de placas paralelas para corrosão com gás inerte utilizando confinamento magnético ..	--
$n$	índice de refração .....	adim.
$n_n$	densidade de partículas neutras .....	mol/m <sup>3</sup>
$n_i$	densidade de íons .....	ion/m <sup>3</sup>
$n_e$	densidade de elétrons .....	el./m <sup>3</sup>
$n_f$	concentração de átomos de flúor .....	at./cm <sup>3</sup>
$n_i$	partículas precursoras da reação .....	--
$n_j$	partículas formadas à partir de suas precursoras .....	--
$[n_i]$	densidade de partículas precursoras .....	mol/m <sup>3</sup>
$n(Si)$	índice de refração do silício .....	adim.
$n(SiO_2)$	índice de refração do dióxido de silício .....	adim.
$N$	densidade do material a ser corroído .....	mol/mm <sup>3</sup>
$p, P$	pressão na câmara de reação .....	Pa
$\bar{p}, \bar{P}$	pressão média em componente(s) de vácuo .....	Pa
$Q$	produto de uma reação no plasma .....	--
$\bar{P}_i$	pressão média onde os termos completamente viscoso e completamente molecular interceptam-se .....	Pa

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
$\bar{P}_m$	pressão média mínima para considerar-se o regime de fluxo como intermediário .....	Pa
$\bar{P}_M$	pressão média máxima para considerar-se o regime de fluxo como intermediário .....	Pa
$\bar{P}_t$	pressão média de transição onde a influência do termo viscoso da condutância é igual à do termo molecular .....	Pa
$\bar{P}_{pc}$	pressão medida considerando-se a incerteza calculada para o pior caso .....	Pa
$\bar{P}_{emp}$	pressão medida considerando-se a incerteza calculada para o erro mais provável .....	Pa
$\bar{P}_{min}$	pressão média para a qual a condutância é mínima .....	Pa
$P_{medido}$	pressão medida na câmara de reação .....	Pa
$P_1$	pressão (maior) na extremidade de componente(s) de vácuo .....	Pa
$P_2$	pressão (menor) na extremidade de componente(s) de vácuo .....	Pa
$P_{atm}$	pressão atmosférica (atmosfera=101323,2Pa) ...	Pa
$P_{final}$	pressão final de bombeamento .....	Pa
$P_{real inc}$	potência incidente real (corrigida) .....	W
$P_{med inc}$	potência incidente medida .....	W
$P_{real ref}$	potência refletida real (corrigida) .....	W
$P_{med ref}$	potência refletida medida .....	W
PE, PPE	reator de placas paralelas para corrosão por plasma sem bombardeamento significativo da lâmina .....	--
PVD	deposição física por fase de vapor .....	--
PECVD	deposição química por fase de vapor estimulada por plasma .....	--
P1 ... P5	pontos de medida na lâmina para determinação de seletividade .....	--
Q	fluxo de gás de entrada .....	sccm
$Q_a$	carga acumulada .....	C



SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
$Q_{pc}$	fluxo medido considerando-se a incerteza calculada para o pior caso .....	SCCM
$Q_{emp}$	fluxo medido considerando-se a incerteza calculada para o erro mais provável .....	SCCM
$Q_{medido}$	fluxo medido na entrada da câmara de reação ...	SCCM
$r$	espécie reagente empregada na corrosão por plasma .....	--
$r_f, RF$	rádio-frequência (notadamente 13,56 MHz) .....	Hz
$r_g$	resistência ôhmica do plasma .....	
$r_{anodo}$	raio do anodo .....	mm
$r_{catodo}$	raio do catodo .....	mm
$r_1 \dots r_4$	raios internos referentes às dimensões do homogeneizador de fluxos .....	mm
$R$	relação de aspecto (altura da porta da estrutura MOS/altura do filme depositado) para criar o espaçador .....	adim.
$R_0$	constante universal dos gases .....	8,314J/K
$R_s$	resistor de bainha representando as perdas por colisão .....	
RIE	reator de placas paralelas para corrosão com bombardeamento significativo da lâmina .....	--
RIBE	reator para corrosão por plasma por moagem iônica com feixe reativo .....	--
sccm	centímetro cúbico padrão por minuto (1 atm., 25°C) equivalente a $4,105E17$ mol/s .....	mol/s
$S$	velocidade de bombeamento para vácuo .....	l/s
$S_{ef}$	velocidade efetiva de bombeamento para vácuo ..	l/s
$S_{fm}$	seletividade filme-máscara .....	adim.
SWAMI	estrutura MOS com isolamento mascarada por parede lateral .....	--
S3DG	silicetação auto-alinhada de fonte, dreno e porta .....	--
SALICIDE	estrutura MOS empregando siliceto auto-alinhado	--
$t$	tempo .....	s

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
$t_c$	tempo de corrosão sem incluir o tempo adicional de corrosão .....	s
$t_t$	tempo total de corrosão .....	s
$t_{ts}$	tempo total que o substrato fica exposto ao plasma .....	s
$T$	temperatura absoluta .....	K
$T_c$	taxa de corrosão .....	nm/s
$T_{cmin}$	taxa de corrosão mínima .....	nm/s
$T_{cmax}$	taxa de corrosão máxima .....	nm/s
$T_{cmedia}$	taxa de corrosão média .....	nm/s
$T_n$	temperatura de uma partícula neutra no plasma .	K
$T_i$	temperatura de um íon no plasma .....	K
$T_e$	temperatura de um elétron no plasma .....	K
$T_{cal}$	temperatura ambiente em que os medidores foram calibrados .....	°C
$T_{trab}$	temperatura ambiente em que os medidores estão operando .....	°C
$T_{real}$	temperatura no catodo considerando o erro mais provável .....	°C
$T_{medida}$	temperatura no catodo que foi efetivamente medida .....	°C
u.a.	unidades arbitrárias .....	--
$U$	fator de utilização de moléculas de $CF_4$ .....	adim.
$\bar{v}$	velocidade vetorial de uma partícula (elétron ou íon) .....	v
$v_f$	potencial flutuante .....	v
$v_p, V_p$	potencial de plasma .....	v
$V$	volume da câmara de reação .....	l
$V_{dc}$	potencial de autopolarização (CC) de eletrodo .	v
$V_t$	tensão de limiar de uma estrutura MOS .....	v
$V_{catodo}$	potencial de autopolarização (CC) de catodo ...	v
$V_{anodo}$	potencial de autopolarização (CC) de anodo ....	v

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
$V_{\text{auto real}}$	potencial de autopolarização (CC) de catodo considerando-se o erro mais provável .....	V
$V_{\text{pico real}}$	potencial de pico (RF) de catodo considerando-se o erro mais provável .....	V
$V_{\text{auto med}}$	potencial de autopolarização (CC) de catodo medido .....	V
$V_{\text{auto med}}$	potencial de pico (RF) de catodo medido .....	V
VC	diferença de potencial sobre o capacitor de bloqueio .....	V
VD	diferença de potencial sobre o gás da descarga.	V
$\langle V(x) \rangle_t$	potencial médio (CC) no tempo em função da distância .....	V
$V_1$	potencial CC no eletrodo 1 .....	V
$V_2$	potencial CC no eletrodo 2 .....	V
W	largura final do espaçador .....	nm
z	número de ionização de uma molécula .....	--
$\nu$	frequência de ionização .....	Hz
$\nu_f$	taxa de corrosão do filme na direção vertical .	nm/s
$\nu_l$	taxa de corrosão na direção horizontal (lateral) .....	nm/s
$\nu_m$	taxa de corrosão da máscara na direção vertical	nm/s
$\nu_s$	taxa de corrosão do substrato na direção vertical .....	nm/s
$\nu_v$	taxa de corrosão na direção vertical (profundidade) .....	nm/s
$\delta$	uniformidade relativa na espessura do filme ...	adim.
$\delta V_{fp}$	deslocamento na tensão de faixa plana de uma estrutura MOS devido à influência do plasma ...	V
$\Delta$	tempo adicional de corrosão (relativo) .....	adim.
$\Delta P$	diferença de pressão entre os extremos do(s) componente(s) de vácuo .....	Pa
$\Delta t$	intervalo de tempo necessário para que o filme seja totalmente corroído .....	s

SÍMBOLO	ATRIBUIÇÃO	UNIDADE
$\theta, \phi$	$\theta$ ângulo de inclinação do perfil do filme ou da máscara .....	°
$\phi_f$	uniformidade relativa na taxa de corrosão do filme .....	adim.
$\phi_m$	uniformidade relativa na taxa de corrosão da máscara .....	adim.
$\alpha$	ângulo entre superfície da amostra e feixe incidente .....	°
$\sigma_{ij}(e)$	secção de choque de uma reação .....	m <sup>2</sup>
$\epsilon_0$	permitividade dielétrica do vácuo (8,85E-12F/M)	F/m
$\lambda$	comprimento de onda .....	nm
$\lambda_D$	comprimento de Debye .....	µm
$\tau$	tempo de residência das moléculas dentro da câmara de reação .....	s
$\eta$	viscosidade do gás .....	Pa.s

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
1.1	Representação do aparato utilizado por W.R. Grove para seus primeiros estudos de plasma (1852) [1.8] .....	1.4
1.2	a) Fotorresiste contendo traçado a ser transferido para o filme isolante; b) transferência de traçado por corrosão isotrópica; c) transferência de traçado por corrosão anisotrópica [1.17] ....	1.7
1.3	Diagrama esquemático de uma célula de memória com capacitor entrincheirado produzido por corrosão a seco utilizado em uma memória dinâmica de acesso aleatório de 4Mb [1.22] .....	1.10
2.1	a) Perfil corroído isotropicamente; b) e c) Perfis corroídos anisotropicamente [2.1] .....	2.2
2.2	Evolução no tempo de perfis corroídos isotropicamente e anisotropicamente considerando-se que exista um tempo adicional de corrosão: a) corrosão isotrópica; b) corrosão anisotrópica; c) perfis ideais, isto é, sem tempo adicional de corrosão [2.5] .....	2.3
2.3	Parâmetros utilizados para definir a grandeza D, diferença entre a largura da abertura no filme (lf) e a largura da abertura na máscara (lm) [2.2] .....	2.4
2.4	Abertura e metalização de contatos: a) Abertura de contato totalmente anisotrópica; b) Abertura de contato com $A=0,4$ ( $\approx 60^\circ$ ). Observe a descontinuidade do metal em a) e seu afinamento no declive em b) .....	2.6
2.5	Posições utilizadas industrialmente para a determinação da taxa de corrosão e da uniformidade em um processo de corrosão por plasma [2.17,2.18] ..	2.7
2.6	Identificação dos parâmetros importantes antes (a) e depois (b) da corrosão para determinação dos requisitos mínimos do processo de corrosão. Baseado na referência [2.2] .....	2.8
2.7	Seletividade filme-máscara (Sfm) mínima em função da relação altura do filme-máxima perda permissível na largura de linha (hf/D) para $\approx 45^\circ$ , $\approx 60^\circ$ , $\approx 90^\circ$ . Baseado na referência [2.2] .....	2.10

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.8	Estrutura hipotética mostrando as dificuldades em se ajustar eficientemente um processo de corrosão por plasma (no caso, de silício policristalino) [2.19] .....	2.12
2.9	Textura da superfície do Si(100) corroído em : a) Uma descarga efluente de F <sub>2</sub> (2,7E12 átomos de flúor/mm <sup>3</sup> a 23°C); b) F <sub>2</sub> não dissociado (2,3E13 moléculas de flúor/mm <sup>3</sup> , 64°C) [2.28] .....	2.15
2.10	Ilustrações mostrando os efeitos de entrincheiramento e facetamento: a) O entrincheiramento resulta do fluxo adicional de íons refletidos para a base da estrutura; b) Antes de uma corrosão a borda do fotorresiste sempre é um pouco arredondada; c) início do facetamento; d) o facetamento evolui até a interface fotorresiste/substrato; e) o substrato forma o seu próprio facetamento [2.36] .....	2.16
2.11	Rendimento de espirramento em função do ângulo da superfície do alvo e do feixe incidente (θ) [2.37] .....	2.17
2.12	Concentração relativa de espécies em descargas luminescentes para corrosão em microeletrônica [2.45] .....	2.18
2.13	a) Descarga luminescente normal em corrente contínua (CC) em um tubo de 0,5 m de comprimento e 133Pa de pressão. As regiões luminosas estão sombreadas [2.49]. b) Descarga luminescente CC normal em sua versão simplificada, apresentando apenas a região luminosa de descarga negativa [2.50] .....	2.20
2.14	Introdução de uma superfície flutuante no interior do plasma: a) Fluxo inicial de partículas em direção à superfície; b) Variação do potencial elétrico nas proximidades da superfície [2.51] ..	2.21
2.15	Representação esquemática da região de carga espacial positiva (bainha) que surge próxima ao catodo: a) Distribuição de potenciais; b) Distribuição de cargas [2.52] .....	2.22
2.16	Diodo metal-semicondutor reversamente polarizado. A queda da tensão aplicada dá-se quase que inteiramente sobre a região de depleção [2.50] .....	2.23
2.17	Principais processos colisionais e de interação com superfícies que ocorrem no plasma [2.54] ....	2.29

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.18	Processos primários ocorrendo no processo de corrosão assistida por plasma. Baseado na referência [2.56] .....	2.30
2.19	Exemplo hipotético ilustrando o caso da reação espontânea (Si) e da reação induzida por bombardeamento (SiO <sub>2</sub> ), mostrando a variação da taxa de corrosão com a energia de bombardeamento (processos assistidos por bombardeamento de íons). $V_x$ e $V_z$ são, respectivamente, as taxas de corrosão lateral e vertical [2.58] .....	2.31
2.20	Modelamento da taxa de corrosão em função do fluxo de gás de entrada para pressão de operação constante. Note-se as limitações na taxa de corrosão por falta de gás reagente ou por excesso de velocidade de bombeamento [2.60] .....	2.32
2.21	Mecanismos básicos envolvidos na corrosão por plasma. a) Mecanismo puramente físico de corrosão; b) Mecanismo puramente químico de corrosão; c) Mecanismo físico-químico sem a formação de camadas protetoras; d) Mecanismo físico-químico com a formação de camadas protetoras e e) Mecanismo foto-químico. Baseado na referência [2.65].	2.35
2.22	Autopolarização CC em uma descarga RF. Devido a maior mobilidade de elétrons comparativamente aos íons, em rádio-freqüências, o capacitor externo C carrega-se negativamente em relação ao plasma [2.70] .....	2.37
2.23	Circuito equivalente aproximado de uma descarga RF com eletrodos planares [2.71] .....	2.38
2.24	Desenvolvimento de uma tensão CC de autopolarização em uma descarga RF. Inicialmente, elétrons em excesso deixam uma carga negativa no capacitor, correspondendo a uma tensão $V_c$ negativa no eletrodo. A tensão no eletrodo vai tornando-se negativa de tal forma que a corrente de elétrons diminua e a corrente de íons aumente até chegar-se a um equilíbrio (fluxo total nulo) [2.70] ....	2.40
2.25	Distribuição de tensões em uma descarga RF com capacitor de bloqueio e eletrodos assimétricos. A tensão de autopolarização CC desenvolve-se nas regiões de bainha segundo a relação inversa das áreas dos eletrodos elevada à quarta potência, isto é, $V_1/V_2 = (A_2/A_1)^4$ . Assim, tensões CC elevadas desenvolvem-se em eletrodos menores [2.50] .....	2.41

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.26	Potencial médio aproximado em função do tempo para uma descarga planar RF: a) Com área de anodo (paredes) muito maior que a área de catodo (eletrodo); b) Com área de anodo relativamente maior que a área de catodo; c) Com área de anodo igual à área de catodo [2.75] .....	2.44
2.27	Movimento de partículas carregadas quando submetidas a um campo elétrico $E$ perpendicular a um campo magnético $B$ . As partículas adentram a região de campo eletromagnético com velocidade $\bar{v}$ perpendicular aos mesmos [2.70] .....	2.46
3.1	Representação esquemática de um equipamento de corrosão a seco .....	3.1
3.2	Árvore representativa das técnicas de corrosão a seco disponíveis [3.1] .....	3.2
3.3	Representação de um equipamento de projeção/corrosão a seco por laser. Máscaras ópticas em placas de quartzo transparentes no UV e máscaras metálicas são utilizadas para criar a imagem. A pressão do gás HBr fluindo sobre a amostra está entre 65Pa e 650Pa [3.6] .....	3.3
3.4	Representação de um equipamento de corrosão a seco por plasma tipo túnel ou barril [3.15,3.16].	3.6
3.5	Representação de um equipamento de corrosão por plasma tipo efluente: a) Utilizando excitação RF; b) Utilizando excitação por microondas [3.18] ...	3.7
3.6	a) Representação de um reator planar (placas paralelas) com áreas de anodo e catodo aproximadamente iguais; b) Distribuição de potenciais médios (CC) em seu interior [3.21] .....	3.9
3.7	Representação esquemática de um reator tipo placas paralelas empilhadas [3.22] .....	3.9
3.8	Representação de um reator tipo placas paralelas com área de catodo menor que a área de anodo [3.23] .....	3.10
3.9	Representação de um reator tipo triodo [3.34] ...	3.12
3.10	Representação de um reator magnetron: a) Detalhe do catodo; b) Detalhe do arranjo de magnetos [3.36] .....	3.13
3.11	Representação de um reator excitado por microondas e com confinamento magnético, gerando o fenômeno de ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR) [3.39] .....	3.14



FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
3.12	a) Representação de um reator cilíndrico (hexodo) [3.42] .....	3.15
3.13	Representação de um reator para corrosão por feixe de íons: a) Configuração básica utilizando um gás inerte; b) Configuração utilizando gases reativos na câmara de ionização e no reator [3.45] .....	3.16
3.14	Representações esquemáticas das configurações apresentadas .....	3.18
3.15	Arranjo experimental típico para a detecção de ponto final por espectroscopia de emissão [3.49].	3.22
3.16	a) Espectro de emissão luminosa (200nm-450nm) de uma descarga de CCl <sub>4</sub> : o espectro superior foi obtido na presença de 12 lâminas com alumínio e o inferior na sua ausência; b) Evolução no tempo da intensidade da linha 309,8nm (Al) durante a corrosão de alumínio [3.56] .....	3.22
3.17	a) Arranjo experimental para a detecção de ponto final por reflexão óptica; b) Princípio de interferência utilizado por esse método de detecção [3.49] .....	3.25
3.18	Intensidade do sinal interferométrico em função do tempo para uma estrutura multicamadas BPSG/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si [3.53] .....	3.26
3.19	Representação esquemática da montagem de um espectrômetro de massa em um equipamento de corrosão por plasma [3.15] .....	3.27
3.20	Representação esquemática de um sistema LIF/RIE. Um laser Nd:YAG energiza um laser de corante que emite no UV. Essa emissão UV é somada à emissão 1,06µm do laser Nd:YAG para produzir uma emissão UV profunda (curta). A saída é dirigida à câmara RIE, paralelamente aos eletrodos, com uma amostragem do sinal para medir sua potência. A emissão fluorescente resultante é coletada perpendicularmente ao feixe de laser e é focalizada na fenda de um monocromador de distância focal de 0,64m. Um integrador sincronizado com o pulso de laser é utilizado para detectar o sinal LIF. O sistema óptico é mantido fixo e o equipamento de RIE é transladado para possibilitar medidas com resolução espacial [3.48] .....	3.32
3.21	Diagramas de reatores incluindo sistema de análise por quimioluminescência [3.90,3.91] .....	3.33

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
3.22	Representação esquemática de um sistema de análise por emissão fotogalvânica [3.97] .....	3.34
3.23	Arranjos experimentais com sondas eletrostáticas: a) Simples; b) Dupla; c) Característica I-V de uma sonda dupla em um plasma de $CCl_4$ , 40Pa, 2 A(rms). As sondas utilizadas são de Rh e possuem diâmetro de 0,12mm [3.94] .....	3.35
3.24	a) Diagrama esquemático de um sistema de análise de superfícies submetidas a descargas RF [3.83]; b) Diagrama esquemático de um sistema empregado no estudo do bombardeamento de superfícies por ions positivos em uma descarga RF [3.105] .....	3.36
4.1	Abertura de janela para contato entre dois níveis [4.21] .....	4.3
4.2	Espécies geradas no plasma através dos processos colisionais [4.49] .....	4.6
4.3	Proposta de mecanismos para corrosão do $SiO_2$ por espécies insaturadas. A letra R denota ligações com $F^\circ$ , $O^\circ$ , ou cadeias de compostos orgânicos fluorados ( $CxFy...$ ). A reação III) pode ocorrer com outros reagentes além do $C_2F_4$ . A reação IV) pode ocorrer com $CF_2^\circ$ ou outros $CxFy^\circ$ além do $CF_3^\circ$ . A existência de bombardeamento iônico é fundamental para a criação das ligações pendentes ("dangling bonds") no $SiO_2$ [4.50] .....	4.7
4.4	Reação química plasma (gás) - superfície assistida por ions (feixe de $Ar^+$ e gás $XeF_2$ ; corrosão de silício) [4.24] .....	4.9
4.5	Taxa de corrosão do Si e do $SiO_2$ como função da porcentagem de fluxo (molec/s) de $C_2F_4$ em $CF_4$ [4.51]. O fluxo total $CF_4+C_2F_4$ corresponde a 100% .....	4.10
4.6	Taxas de corrosão do Si e $SiO_2$ em função da porcentagem de fluxo (molec/s) de $H_2$ em $CF_4$ [4.51] .....	4.12
4.7	Taxa de corrosão do $SiO_2$ e seletividade em relação ao silício em função do fluxo adicional de $CHF_3$ [4.61] .....	4.12
4.8	Taxas de corrosão do $SiO_2$ , Si e resistes em função da porcentagem de $H_2$ em $CF_4$ [4.28] .....	4.15
4.9	Efeito sobre a taxa de corrosão do Si da adição de $O_2$ em $CF_4$ [4.51] .....	4.17

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
4.10	Taxa de corrosão normalizada do silício e intensidade de emissão normalizada de átomos de flúor excitados eletronicamente (307nm) em função da concentração de O <sub>2</sub> em CF <sub>4</sub> [4.57]. A pressão é mantida constante .....	4.18
4.11	Taxa de corrosão do silício em função da concentração de átomos de flúor [F]. As setas indicam aumento na concentração de O <sub>2</sub> em CF <sub>4</sub> [4.57] .....	4.19
4.12	Gráficos apresentando a relação entre tensão de autopolarização e a taxa de corrosão para SiO <sub>2</sub> [4.67,4.68] .....	4.21
4.13	Efeito da variação da pressão na corrosão do SiO <sub>2</sub> e do Si para misturas de CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> com fluxo total de 40sccm e 0,25W/cm <sup>2</sup> : a) Pressão de 3,3Pa; b) Pressão de 8,0 Pa [4.28] .....	4.23
4.14	Efeito da variação da potência (13,56MHz) sobre o ponto de polimerização para SiO <sub>2</sub> em descargas de CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> . A pressão de trabalho é de 6,7Pa e o fluxo total é de 34,2sccm [4.73] .....	4.24
4.15	Efeitos da adição de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> ao plasma de CF <sub>4</sub> com relação à formação de polímeros, seletividade, perfil de corrosão e energia de bombardeamento dos íons [4.24] .....	4.26
4.16	Curva de capacitância em alta frequência (1MHz) em função da tensão de porta antes e depois do carregamento das armadilhas neutras induzidas por radiação no interior do SiO <sub>2</sub> . O filme de SiO <sub>2</sub> dessa amostra foi corroído de 150nm a 94,5nm em um plasma de CF <sub>4</sub> . Aproximadamente 4x10E15 elétrons/cm <sup>2</sup> foram injetados por avalanche no filme de SiO <sub>2</sub> através do substrato de Si. O deslocamento da tensão de faixa plana ("flatband voltage") devido ao carregamento é $\Delta V_{fp} = 1,0 \pm 0,1V$ [4.80].	4.28
4.17	Modelo do mecanismo de deslocamento negativo de V <sub>t</sub> baseado na ionização por impacto dentro do óxido de porta: a) Estrutura em que se observou esse efeito; b) Modelo simplificado da ionização por impacto; c: diagrama de bandas da estrutura MOS supondo a existência da camada de inversão no silício .....	4.29
4.18	a) Corrosão a seco do SiO <sub>2</sub> sobre Si utilizando-se CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> como gás de processo; b) Uma ampliação da superfície do silício mostra as modificações nela introduzidas pelo contato com o ambiente de plasma [4,92] .....	4.31

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
4.19	Exemplo simplificado de seqüência de processo para fabricação de transistores bipolares auto-alinhados com o contato de base de Si-poli [4.102] .....	4.33
4.20	Ilustração salientando as principais diferenças entre os processos LOCOS e SWAMI [4.103] .....	4.33
4.21	Ilustração da seqüência de fabricação de um processo SWAMI de óxido CVD [4.104] .....	4.34
4.22	Ilustração da seqüência de fabricação de um processo S3DG [4.105] .....	4.35
4.23	Ilustração de seqüência de fabricação de um dispositivo LDDFET empregando-se a técnica de espaçador lateral de óxido CVD [4.106] .....	4.36
4.24	a) Representação da formação de um espaçador apresentando as grandezas mais importantes; b) Relação $W/d$ como função de $h/d$ , $\phi$ e do tempo de corrosão adicional ( $\Delta$ ) [4.110] .....	4.38
4.25	a) Altura do espaçador, $h_a$ , em função da espessura do óxido CVD; b) Largura do espaçador, $W$ , em função da espessura do óxido CVD. Linha contínua: expressão analítica; quadrados: simulação assumindo-se dependência angular da taxa de corrosão; cruces: simulação assumindo-se corrosão totalmente anisotrópica; círculos: dados experimentais [4.32] .....	4.40
5.1	Blindagens empregadas em equipamentos de plasma e comportamento das linhas de campo próximo às suas bordas [5.29] .....	5.5
5.2	Perfil de corrosão do alvo em um sistema de deposição por espirramento do tipo diodo. Condições de processo: [5.31] .....	5.6
5.3	Variação da tensão de ruptura relativa em função da freqüência aplicada para um espaçamento inter-eletródico de 10mm no ar a pressão atmosférica [5.52] .....	5.10
5.4	Vista em corte da câmara de reação proposta. Note que o anodo é a própria tampa da câmara. Note também a existência de duas janelas ( $\phi = 50\text{mm}$ ) A e B diametralmente opostas e de um orifício C ( $\phi = 10\text{mm}$ ) perpendicular a estas .....	5.12
5.5	Diagrama esquemático das variáveis mais importantes para o acompanhamento e caracterização da corrosão por plasma gasoso [5.58] .....	5.13

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
5.6	Métodos de controle de pressão: a) Q constante, S variável ( $\tau$ variável); b) S constante ( $\tau$ constante), Q variável [5.58] .....	5.14
5.7	Método de controle de pressão através da variação da velocidade do motor da bomba de vácuo [5.62] .	5.15
5.8	Método de controle da pressão através da inserção de uma condutância variável entre a câmara de reação e a bomba de vácuo [5.62] .....	5.16
5.9	Método de controle da pressão através da injeção de um fluxo de gás inerte entre a câmara de reação, e a bomba de vácuo [5.62] .....	5.16
5.10	Gráfico do parâmetro J como função de D.ϕ. Vários valores característicos do regime de fluxo intermediário estão destacados (baseado na referência [5.73]) .....	5.23
5.11	Condutância de tubos cilíndricos longos com diâmetros de 41mm, 71mm e 103mm de diâmetro em função da pressão em uma de suas extremidades. O fluxo de gases foi variado de 10sccm a 100sccm para cada caso .....	5.26
5.12	Formas de injeção de gás na câmara de reação: a) Injeção frontal; b) Injeção lateral .....	5.28
5.13	Detalhe do sistema de homogeneização de fluxos proposto .....	5.28
5.14	Detalhe da tubulação de conexão completa .....	5.29
5.15	Detalhe do homogeneizador de fluxos,ressaltando suas dimensões características .....	5.30
5.16	Sistema de vácuo proposto para o bombeamento de CF <sub>4</sub> seguindo as especificações de projeto apresentadas .....	5.33
5.17	Dimensões do sistema de vácuo para a corrosão de Si seguindo as especificações de projeto .....	5.36
5.18	Sistema de admissão de gases projetado .....	5.37
5.19	Representação do sistema de energia empregado, destacando os pontos de medição de tensões e potências .....	5.42
5.20	Representação do sistema de medição de temperatura da lâmina empregando-se o termômetro óptico Luxtron Modelo 1000 [5.110] .....	5.44

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
5.21	Evolução da temperatura da lâmina em um reator RIE experimental. Os autores empregaram o medidor Luxtron 1000 e vários tipos de refrigeração: a) b) c) d). Dados de processo: [5.110] .....	5.44
5.22	Diagrama de blocos do equipamento de corrosão por plasma construído .....	5.46a
5.23	Foto do equipamento de corrosão por plasma construído .....	5.49
6.1	Montagem experimental para confirmação da calibração dos medidores de potência .....	6.4
6.2	Comportamento do potencial de catodo (unidades arbitrárias) observando na câmara de reação: a) sem plasma; b) com plasma .....	6.6
6.3	Variação na intensidade média de emissão da espécie F*(704nm) para: a) gerador montado; b) RFX600 .....	6.7
6.4	Temperatura de catodo em função do tempo para um plasma de argônio, 4 sccm, 9,3Pa, 200W: a) sem refrigeração, b) com refrigeração .....	6.12
6.5	Monitoração da linha 703,8 (F*) do espectro luminoso de um plasma de CF <sub>4</sub> mostrando a contaminação na câmara de reação devido ao excesso de óleo mineral responsável pelo consumo de flúor livre .	6.13
6.6	Índice de refração do SiO <sub>2</sub> em função do tipo de oxidação: (a) oxidação seca, b) oxidação em vapor, da sua temperatura e do tipo de substrato (<100> ou <111>). Os dados foram obtidos (700°C-1300°C) para $\lambda = 546,1\text{nm}$ e considerando-se $n_{\text{Si}} = 4.086 - i.0,031$ nesse comprimento de onda, com silício levemente dopado ou intrínseco [6.18,6.19] .....	6.15
6.7	Ampliação de uma região onde pode-se observar flutuação devido às vibrações .....	6.18
6.8	Representação esquemática da montagem empregada para as medidas de curva limite de bombeamento e para a determinação da impedância do homogeneizador de fluxos .....	6.22
6.9	Velocidade efetiva de bombeamento na câmara em função da pressão de trabalho e do gás de processo .....	6.23
6.10	Variação na uniformidade de corrosão (em Ar) para lâminas de 50mm de diâmetro em função do fluxo e da pressão na câmara [6.23] .....	6.25

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
6.11	Potenciais de plasma (-o-) e de autopolarização de catodo (-●-) em função: a) da pressão; b) da potência [6.23] .....	6.26
6.12	Exemplo de tomada de dados durante a caracterização da taxa de corrosão e da variação da sua uniformidade .....	6.31
6.13	Saída de dados do exemplo da figura 6.12 .....	6.32
6.14	Traçado empregado nos experimentos de determinação de seletividade. Note que os traços pontilhados indicam as posições medidas sobre a lâmina e a região hachurada é o óxido exposto .....	6.34
6.15	Exemplo de tomada de dados para a etapa de seletividade .....	6.35a
6.16	Ilustração do procedimento empregado no experimento de determinação do grau de anisotropia ....	6.36
6.17	Taxa de corrosão do SiO <sub>2</sub> e variação na sua uniformidade em função da pressão e do fluxo de gás. Parâmetros de processamento: 50W(0,21W/cm <sup>2</sup> ), gás CF <sub>4</sub> e óxido crescido pirogenicamente (1000°C) ...	6.39
6.18	Taxa de corrosão do SiO <sub>2</sub> e variação na sua uniformidade em função da pressão e do fluxo de gás. Parâmetros de processamento: 100W(0,5W/cm <sup>2</sup> ), gás CF <sub>4</sub> e óxido crescido pirogenicamente (1000°C) ...	6.40
6.19	Taxa de corrosão do SiO <sub>2</sub> e variação na sua uniformidade em função da pressão e do fluxo de gás. Parâmetros de processamento: 200W(1,1W/cm <sup>2</sup> ), gás CF <sub>4</sub> e óxido crescido pirogenicamente (1000°C) ...	6.41
6.20	Comportamento da tensão de autopolarização de catodo em função da pressão de processo para gás CF <sub>4</sub> mantendo-se o fluxo de gás constante. Demais parâmetros explicitados na própria figura .....	6.42
6.21	Comportamento da taxa de corrosão do SiO <sub>2</sub> em função da tensão de autopolarização de eletrodo. Demais parâmetros explicitados na própria figura.	6.43
6.22	Taxa de corrosão do SiO <sub>2</sub> , Si e fotorresiste AZ1350J em função da variação da pressão e da potência mantendo-se o fluxo de CF <sub>4</sub> constante [6.24] .....	6.44
6.23	Seletividades SiO <sub>2</sub> :AZ1350J e SiO <sub>2</sub> :Si em função da variação da pressão e da potência mantendo-se o fluxo de CF <sub>4</sub> constante [6.24] .....	6.45

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
6.24	Taxa de corrosão do SiO <sub>2</sub> , Si e fotorresiste AZ1350J em função da variação da porcentagem de H <sub>2</sub> na mistura gasosa CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> e da potência, mantendo-se o fluxo total constante [6.24] .....	6.46
6.25	Seletividades SiO <sub>2</sub> :AZ1350J e SiO <sub>2</sub> :Si em função da variação da porcentagem de H <sub>2</sub> na mistura gasosa CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> e da potência mantendo-se o fluxo total constante [6.24] .....	6.47
6.26	Exemplo da evolução do sinal interferométrico no tempo. Note-se a variação no tempo da taxa de corrosão. Condições especificadas no gráfico [6.24] .....	6.52
6.27	Perfis obtidos com um microscópio eletrônico de varredura (SEM) das amostras: a)A5 (sem fotorresiste) e b)A4 (sem fotorresiste). Condições de processamento para A4 e A5 explicitadas na tabela 6.14 .....	6.54
6.28	Fotografias mostrando os perfis de borda do fotorresiste antes de uma corrosão por plasma: a)Para dimensões de largura tira/espaco de 4µm x 4µm; b)Para dimensões de largura tira/espaco de 12µm x 20µm. Ampliação de 800 vezes .....	6.55
6.29	Perfis simulados considerando-se os dados das tabelas 6.14 e 6.15. a) Para a lâmina A5 (simulação não inclui facetamento); b) Para a lâmina A4 (simulação inclui facetamento) .....	6.55
6.30	a) Foto obtida a partir de um SEM (Philips 535) mostrando o perfil de uma tira de 3µm de largura com máscara de alumínio. Pode-se notar claramente o efeito de micromascaramento; b) Foto em campo escuro da superfície da mesma lâmina mostrando a região de redeposição do alumínio, responsável pelo efeito de micromascaramento [6.25] .....	6.56
6.31	a) Foto obtida a partir de um SEM (Zenith/Cambridge) mostrando o perfil de uma amostra da lâmina A8, mascarada com fotorresiste AZ1350J (ausente na foto) e onde pode-se observar o grau de anisotropia próximo da unidade (A=0,9); b)Foto em campo claro da superfície da mesma amostra mostrando a sua limpeza após a etapa de corrosão por plasma [6.25] .....	6.58
6.32	Foto obtida a partir de um SEM (Zenith/Cambridge) apresentando a estrutura final obtida no experimento de espaçadores. A tira de Si-poli tem largura de 4µm .....	6.59

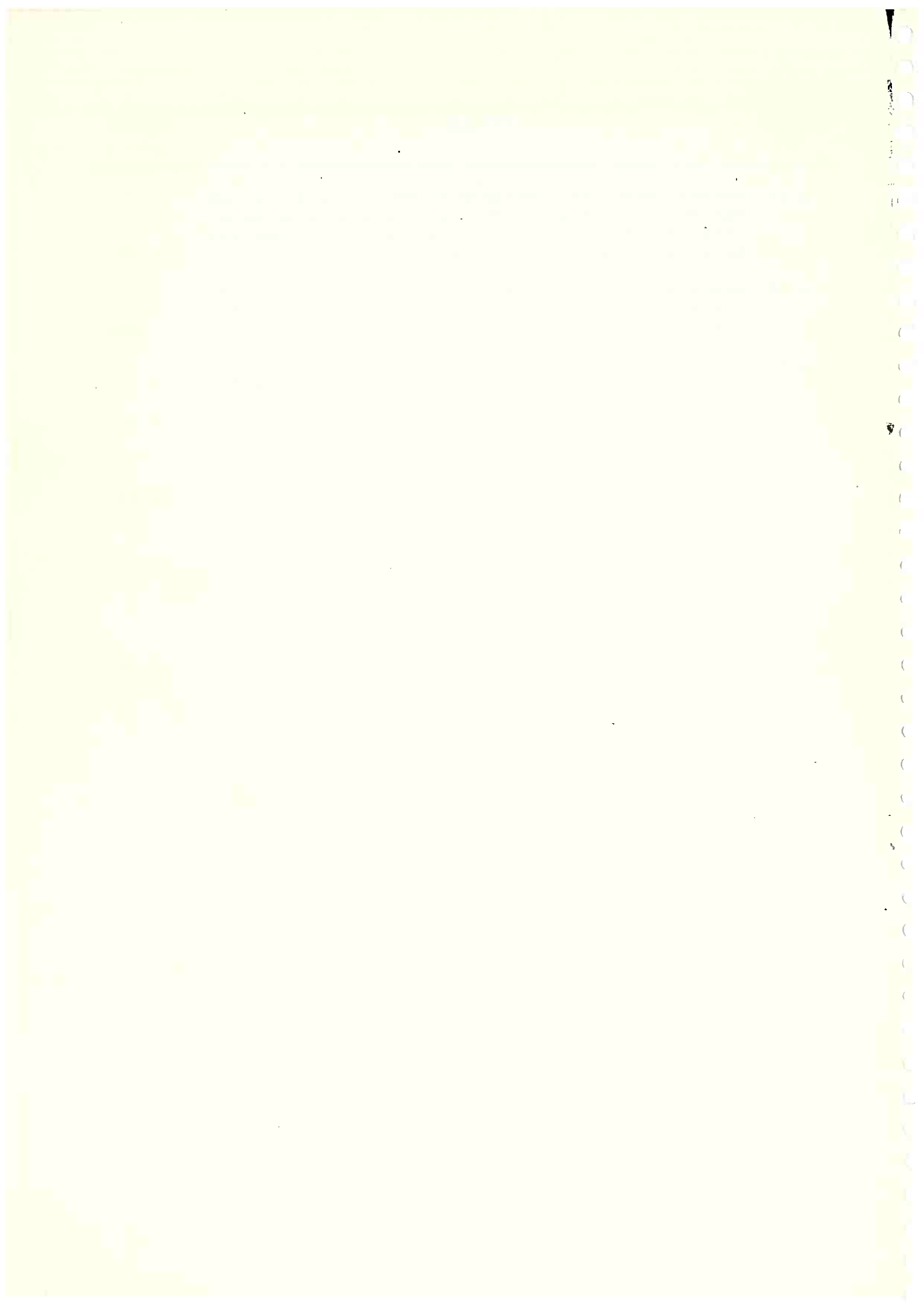


## LISTA DE TABELAS

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
3.1	Alguns equipamentos industriais e suas principais características .....	3.4a
3.2	Métodos de detecção de ponto final em corrosão por plasma [3.47] .....	3.20
3.3	Relação de espécies monitoradas na detecção de ponto final por espectroscopia óptica de emissão.	3.24
3.4	Relação de espécies empregadas na detecção de ponto final por espectrometria de massa .....	3.28
3.5	Técnicas de análise mais empregadas e corrosão por plasma .....	3.31
4.1	Condições de processamento a seco para corrosão de SiO <sub>2</sub> .....	4.4a
4.2	Impacto da relação F/C na seletividade SiO <sub>2</sub> :Si [4.51] .....	4.10
4.3	Resumo das tendências típicas do resultados de processo em função da variação da pressão, potência e frequência de excitação [4.74] .....	4.25
4.4	Fator geométrico (w/d) na formação de espaçadores laterais. Note-se que $R = H/d$ [4.110] .....	4.38
5.1.	Diversas configurações para corrosão por plasma e suas características [5.1] .....	5.1
5.2	Espaçamentos inter-eletródicos encontrados em equipamentos de corrosão por plasma .....	5.8
5.3	Métodos de controle de pressão em um equipamento de corrosão por plasma e suas principais características [5.62] .....	5.17
5.4	Materiais a serem corroidos e suas principais características [5.65,5.66] .....	5.19
5.5	Fluxo máximo necessário de gás CF <sub>4</sub> em função do material a ser corroido e das características de processo .....	5.19
5.6	Regimes de fluxo em função da pressão para os possíveis componentes do sistema de vácuo .....	5.24
5.7	Valores de CT em função das grandezas r <sub>2</sub> , r <sub>4</sub> , h <sub>1</sub> e h <sub>2</sub> , assumindo-se r <sub>1</sub> = 79mm e D = 25,4mm .....	5.32

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
5.8	Perdas no sistema de vácuo discriminadas por seção .....	5.34
5.9	Períodos de troca de óleo e manutenção de bomba em função dos gases de processo [5.95] .....	5.40
5.10	Gasto com troca de óleo durante um ano considerando-se um Lab. de P&D onde realizam-se 5 corrosões por dia (1 corrosão = 4 min.; 1 ciclo total = 8 min) .....	5.40a
6.1	Principais características do medidor de pressão do tipo manômetro de capacitância modelo MKS-BARATRON 22711-00010A [6.2] .....	6.2
6.2	Erros de medida associados ao medidor de pressão MKS-BARATRON 227AA-00010A [6.2] .....	6.3
6.3	Comparação das medidas de potência incidente e refletida realizadas pelo refletômetro construído e pelo gerador RFX600 [6.6]. O refletômetro foi previamente calibrado em 200W utilizando-se um medidor de potências padrão BIRD-43 .....	6.5
6.4	Principais características dos controladores de fluxo de massa modelos MKS-1259B-00100SV e MKS-1259B-00500SV [6.8] .....	6.8
6.5	Fatores de correção empregados para os controladores de fluxo de massa para diversos gases. Para obter o fluxo real multiplicar o valor lido no mostrador dos controladores pelo fator de correção [6.8] .....	6.9
6.6	Erros de medida associados aos controladores de fluxo de massa [6.2] .....	6.10
6.7	Comparação entre dez medidas elipsométricas de índice de refração realizadas no LME/USP e no CPqD-Telebras .....	6.16
6.8	Comparação entre quatro medidas de espessura (nm) na mesma lâmina realizadas no LME/USP e no CPqD-Telebras .....	6. 17
6.9	Comparação entre medidas realizadas no mesmo ponto realizadas com um intervalo de quatro meses no CPqD-Telebras .....	6.17
6.10	Resultados obtidos para dez medidas perfilométricas consecutivas realizadas no mesmo ponto do bloco padrão (49,8nm±2,5nm) .....	6.18

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
6.11	Determinação da variação de espessura entre um máximo e um mínimo (Mm) da intensidade do sinal interferométrico por comparação com medidas elipsométricas (Mmesp=108nm) .....	6.19
6.12	Resultados obtidos para as curvas limites de bombeamento de acordo com o gás de processo empregado ( $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ ) .....	6.22a
6.13	Resultados obtidos para a condutância dos foles e cotovelos e para a condutância do homogeneizador em função da pressão (gás de processo: $\text{CF}_4$ ). Adotou-se $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ .....	6.24
6.14	Especificação das condições de processamento da etapa de corrosão por plasma para as lâminas Al a A8 [6.27] .....	6.37
6.15	Ângulo de inclinação das paredes do fotorresiste em função da largura da tira e da largura do espaço. O fotorresiste AZ1350J foi aquecido a $100^{\circ}\text{C}$ [6.27] .....	6.54
6.16	Comparação entre os ângulos observados e os ângulos calculados através do programa de simulação [6.27] .....	6.56



## 1 - INTRODUÇÃO

A fabricação de circuitos integrados (CI) requer inúmeras etapas de processo. Depois do projeto, o primeiro passo na fabricação de um CI é a transformação, no sistema PAC (CAD), dos símbolos e parâmetros dos componentes elétricos em traçados de formas geométricas na lâmina de material semicondutor. A associação desses traçados forma os dispositivos que compõem o circuito integrado. Os traçados são particionados em níveis que estabelecem a seqüência de processamento desses CIs: um nível para a configuração dos eletrodos de porta, outro nível para a abertura de vias de contato, etc.. Estes são os chamados níveis de mascaramento. Uma vez definido o traçado de cada nível de mascaramento, sua codificação é transmitida a um sistema de geração de traçados que o transpõe diretamente para um filme sobre a superfície da lâmina ou, mais comumente, para placas de vidro impregnadas com elementos fotosensíveis ou com filmes metálicos, chamadas de fotomáscaras ou simplesmente máscaras.

Por meio da exposição à luz ultra-violeta ou a outro tipo de radiação, transfere-se os traçados das máscaras para um filme sensível (resiste) previamente aplicado sobre a superfície da lâmina. O conjunto destas operações, até que as vias sejam abertas, é chamado de litografia [1.1]. Este procedimento repete-se para cada nível de mascaramento sendo que entre essas transferências pode-se realizar deposições, implantações, oxidações, difusões, etc..

Os traçados gerados nos resistes não fazem parte dos dispositivos finais, são apenas réplicas que devem ser, por sua vez, transferidas ao substrato ou aos filmes (de compostos de silício ou metais) que comporão o dispositivo real e que se encontram logo abaixo da camada de resiste. Um método de transposição dos traça-

dos para as camadas inferiores remove seletivamente as partes destas camadas que não estejam protegidas pelo resiste. Esta etapa de processo é chamada de corrosão ("etch" [1.2]).

O método de corrosão convencionalmente empregado em microeletrônica para essa transferência tem sido a corrosão líquida ("wet etching") que, através de uma imersão ou borrifamento de produtos químicos sobre a superfície da lâmina ataca as regiões desprotegidas pelo resiste, gerando os traçados desejados. Este é o método empregado em microeletrônica desde 1959, quando da invenção do processo planar por J.Hoerni e R.Noyce [1.3].

No início dos anos 70, a dimensão mínima exigida para a fabricação de uma memória de acesso direto de 1kb, contendo entre 2000 e 5000 dispositivos, era da ordem de 10 $\mu$ m. Para a fabricação desse CI, a corrosão líquida mostrava-se adequada [1.4]. Hoje em dia, no entanto, os requisitos necessários para a fabricação de uma memória dinâmica de acesso direto de 4 Mb, com 9 milhões de componentes e dimensões mínimas de 0,8 $\mu$ m [1.5] são incompatíveis com a utilização desse método de corrosão [1.6].

Para satisfazer tamanho volume de integração, a tecnologia de semicondutores passou por importantes transformações, sendo uma delas a utilização da corrosão a seco ("dry etching") ao invés da corrosão líquida convencional.

A corrosão a seco (geralmente realizada por meio da exposição da lâmina a um plasma gasoso para a remoção seletiva de material da sua superfície) possibilita maiores resoluções e melhor fidelidade de reprodução, sendo mais adequada para a era da integração em escala muito ampla (VLSI).

Nos últimos anos, com o interesse crescente pela utilização da corrosão a seco, novas técnicas e novos equipamentos foram desenvolvidos, eliminando-se alguns problemas inicialmente encontrados.

Isso tornou possível a corrosão de filmes finos de materiais semicondutores tanto de forma totalmente anisotrópica (deixando uma borda perpendicular) como de forma isotrópica (deixando uma borda arredondada). Este avanço com relação à corrosão líquida aumentou grandemente o controle das dimensões nos CIs, possibilitando um aumento significativo na densidade dos mesmos [1.7] e limitando a mínima dimensão possível à resolução máxima da etapa litográfica.

### 1.1 Objetivos

Este trabalho fará uma introdução às técnicas de corrosão a seco empregadas em microeletrônica, apresentando uma breve comparação com as técnicas de corrosão líquida e traçando um pequeno histórico das necessidades que motivaram o seu desenvolvimento. Será feita uma descrição sucinta da fenomenologia envolvida na corrosão a seco apresentando as principais configurações e técnicas de acompanhamento de processamento utilizadas, definindo-se os termos comumente empregados. A seguir serão detalhados os aspectos envolvidos na corrosão a seco do dióxido de silício, aplicando-se esses conceitos na obtenção de espaçadores ("spacers") empregados em estruturas MOS "salicide" ("self aligned silicide") e estruturas LDDFET ("low doped drain and source FET").

A parte experimental consta do projeto e construção de um equipamento de corrosão a seco por plasma gasoso na configuração ions reativos (RIE-"Reactive Ion Etching") para lâmina única. O equipamento desenvolvido será descrito detalhadamente. A seguir serão apresentados e analisados os resultados de sua caracterização, envolvendo as especificações técnicas, além de resultados exaustivos para a corrosão de dióxido de silício crescido termicamente, culminando com a determinação dos parâmetros de processa-

mento para a obtenção de espaçadores utilizando-se um detector de ponto final (interferômetro óptico).

A conclusão fará uma comparação entre os resultados obtidos e aqueles especificados para sistemas industriais, mostrando a aplicabilidade do sistema desenvolvido. Por fim, serão sugeridas modificações com as quais pode-se aperfeiçoar o sistema desenvolvido.

## 1.2 Justificativas para a Utilização da Corrosão a Seco

A corrosão assistida por plasma teve seu início no século XIX com os trabalhos pioneiros de Michael Faraday e Sir William Crokes, que investigaram descargas gasosas em vácuo. W.R. Grove também comprovava, há mais de cem anos, a erosão de materiais submetidos a essas descargas [1.8] utilizando-se do sistema mostrado na figura 1.1, que já continha os principais elementos de um moderno equipamento de corrosão por plasma.

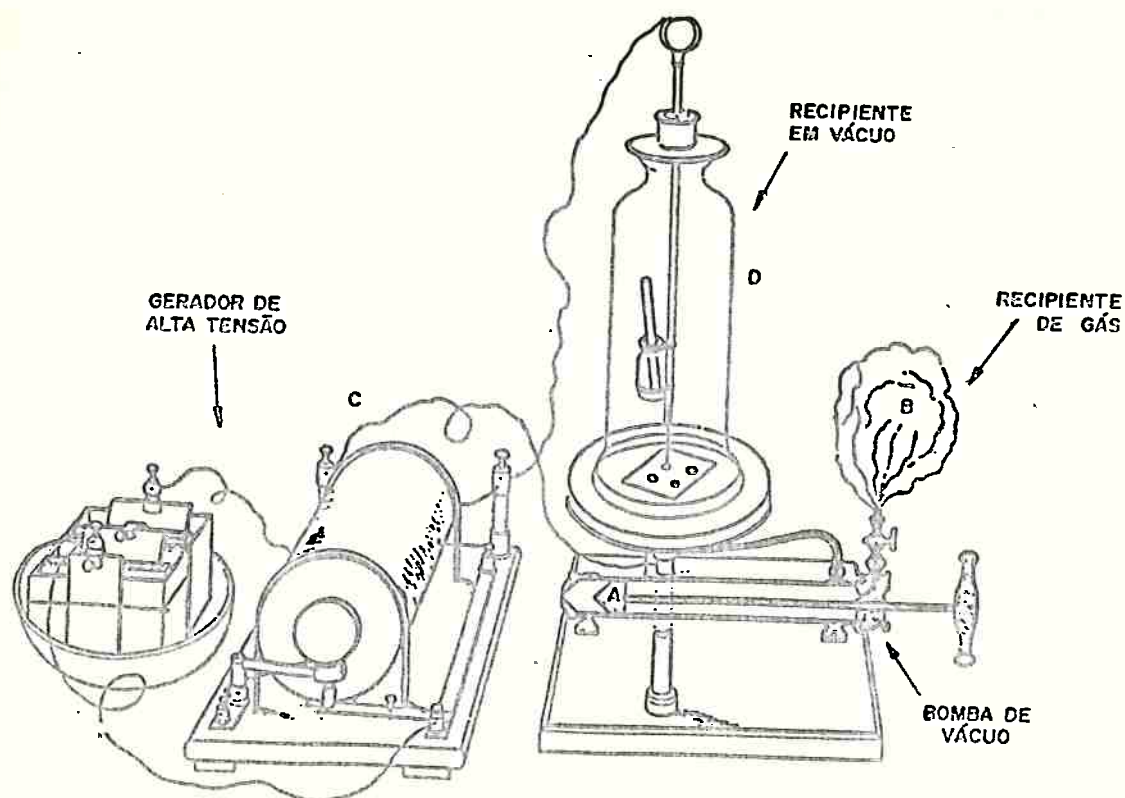


Figura 1.1 Representação do aparato utilizado por W.R.Grove para seus primeiros estudos de plasma (1852) [1.8].



No entanto, as primeiras aplicações de plasmas gasosos nas etapas de corrosão para produção de CIs datam do final dos anos 60 [1.2]. Nessa época, fotorresistes negativos eram largamente empregados nas etapas de transferência de traçados para as lâminas. Ocorre que esses fotorresistes eram de difícil remoção [1.9], requerendo em certos casos uma imersão em ácido sulfúrico concentrado fervente e agitação mecânica para serem retirados. Adotando-se um processo empregado comumente na indústria química para a análise de compostos orgânicos por queima em oxigênio (queima por plasma- "plasma ashing"), começou-se então a utilizar plasmas de oxigênio para realizar essas remoções que contavam com as vantagens adicionais de eliminar o problema de manipulação de compostos agressivos, mostravam maior tolerância quanto à adesão do fotorresiste no filme e provavelmente o mais importante, a possibilidade de utilização de técnicas de monitoração do ponto final de corrosão, conferindo um maior grau de automatização a essa etapa de processo. De início, esta inovação foi rapidamente absorvida pela indústria de microeletrônica [1.10]. No entanto, a falta de compreensão das características dessa etapa de processo, tida como simples e eficiente, foi seu próprio calcanhar de Aquiles. O rendimento dos dispositivos que passavam por etapas de remoção de fotorresistes em plasma caía significativamente, levando aqueles que as utilizavam a abandoná-las inteiramente por volta de 1971. Posteriormente descobriu-se que o problema era justamente a eficiência com que essas etapas cumpriam sua tarefa: removia-se totalmente os fotorresistes (polímeros), deixando-se, no entanto, todas as impurezas a eles agregadas (resultantes da péssima qualidade dos fotorresistes) sobre a superfície da lâmina. A melhoria nas especificações dos fotorresistes aliada a um conhecimento mais aprofundado da etapa de remoção por plasma permitiram a sua volta

ao cenário da microeletrônica, desta vez, definitivamente [1.10]. Foi também no final dos anos 60 que se começou a investigar a utilização de plasmas gasosos para a corrosão de silício e seus compostos. Em 1971, S. Irving, K.E. Lemmons e G.E. Bobs anunciaram, através de uma patente [1.11], que era possível a dissociação de tetraflúor-metano ( $\text{CF}_4$  - Freon®14) em um plasma, produzindo átomos de flúor e outros radicais livres que reagem vigorosamente com o silício e seus compostos [1.12]. Segundo B.Chapman [1.13], esta descoberta ocorreu acidentalmente ao introduzir-se as lâminas no ambiente de plasma nos então novíssimos carregadores de TEFLON®.

Entre 1972 e 1974, pesquisadores de vários laboratórios de renome encontravam-se profundamente envolvidos no desenvolvimento de uma camada de passivação inorgânica para dispositivos MOS. O material que mais se adequou a esse fim foi o nitreto de silício depositado por plasma. Embora esse material apresentasse muitas características desejáveis, não foi encontrado um reagente capaz de realizar através dele a abertura de janelas de maneira a expor as plataformas de metalização utilizadas nas interligações por solda subseqüentes, pois o mesmo composto utilizado para a sua corrosão era utilizado na corrosão das camadas de metalização que se desejava expor [1.14]. Este problema foi resolvido eficientemente com o uso de plasmas de  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ . Ao mesmo tempo, plasmas de  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  foram empregados na transferência de traçados para camadas de nitreto de silício depositadas por fase de vapor, utilizadas como junções de vedação ("junction seals"). A corrosão do nitreto de silício foi a primeira aplicação significativa da corrosão por plasma na fabricação de CIs [1.15].

Esses avanços já evidenciavam a importância da corrosão a seco, que, além disso, apresenta facilidades de automação, emprega em muitos casos gases relativamente inofensivos e consideravelmente

mais baratos que os reagentes empregados em corrosão líquida (um exemplo é o  $CF_4$ , utilizado como gás refrigerante, sendo facilmente transportado, armazenado e empregado) e também produz problemas de poluição ambiental muito menores que a corrosão líquida [1.16].

No entanto, o principal fator para a utilização em grande escala da corrosão a seco foi a própria evolução da microeletrônica, que buscou cada vez mais um aumento na compactação dos CIs. Isto requer um maior controle e uma maior fidelidade nas dimensões e formas das geometrias obtidas.

Técnicas de corrosão líquida corroem as camadas com a mesma velocidade em todas as direções, isto é, isotropicamente, originando perfis como os apresentados na figura 1.2b.

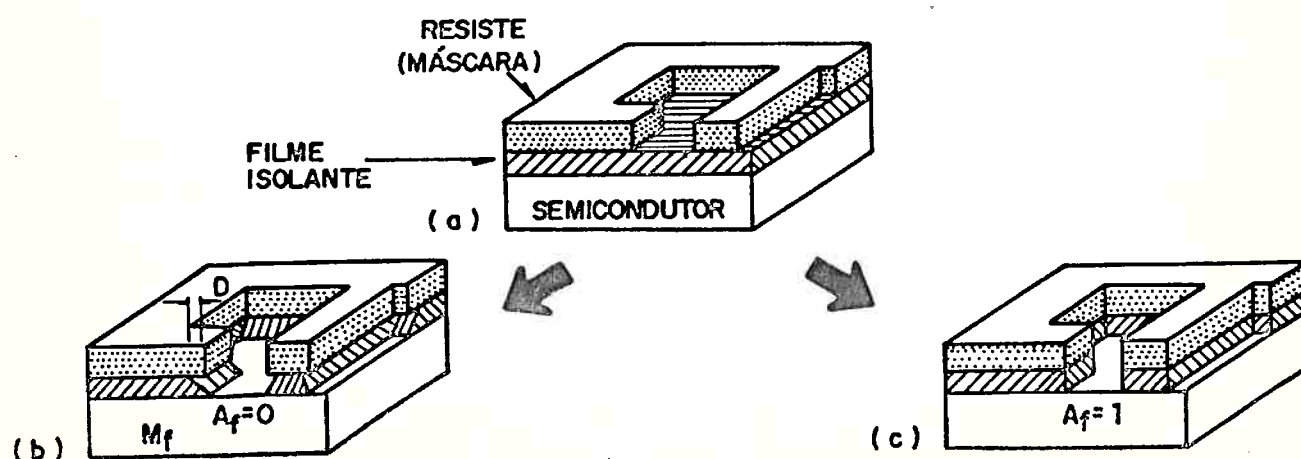


Figura 1.2 a) Fotorresiste contendo traçado a ser transferido para o filme isolante; b) transferência de traçado por corrosão isotrópica; c) transferência de traçado por corrosão anisotrópica [1.17].

Assim, a corrosão líquida não reproduz fielmente as dimensões presentes na camada de resiste, acarretando a retirada de material também embaixo desta. Isso pode levar a situações em que uma linha é totalmente consumida. As técnicas de corrosão a seco, por sua natureza, conferem um grau de direcionalidade às partículas que atingem a superfície da lâmina, podendo gerar perfis como o

apresentado na figura 1.2c, denominado de perfil anisotrópico. Naturalmente, em se obtendo tal perfil, os limites de resolução da transferência de traçados para a lâmina ficam dependentes tão somente da resolução da etapa litográfica. Esta alta resolução das técnicas de corrosão a seco foi, evidentemente, a razão mais importante para o seu desenvolvimento e aceitação.

O emprego de novos materiais na fabricação de CIs também incentivou o desenvolvimento dessas técnicas. Além do nitreto de silício, pode-se citar o emprego de filmes de silicetos que muitas vezes são difíceis, se não impossíveis, de serem atacados por técnicas de corrosão líquida [1.18].

Tendo em conta essas aplicações, foram sendo desenvolvidas técnicas cada vez mais apuradas que se aproveitavam não apenas do grau de direcionalidade conferido às espécies ionizadas que atingem a superfície a ser atacada mas também da alta reatividade das espécies envolvidas na corrosão. Surgiu assim uma vasta gama de técnicas de corrosão a seco em contraposição às chamadas técnicas líquidas já existentes. A cada técnica de corrosão a seco desenvolvida procurou-se associar uma nomenclatura que evidenciasse as condições dos parâmetros de operação (potência, pressão, gases, etc.) e também a preponderância de mecanismos físico-químicos ou, mais recentemente, luminosos [1.19]. Isso gerou uma nomenclatura complexa e por vezes confusa, a tal ponto de um mesmo termo significar coisas completamente diferentes para diferentes pessoas [1.19]. Já o salto qualitativo foi enorme, permitindo o controle do perfil obtido dentro de uma ampla faixa (pode-se obter para um mesmo filme uma corrosão tanto isotrópica quanto anisotrópica, boas seletividades e um bom desempenho dos dispositivos obtidos).

Hoje em dia, praticamente todos os materiais podem ser atacados por técnicas de corrosão a seco. Um dos materiais que apresentou

melhores resultados na corrosão a seco foi o silício policristalino. Assim, a corrosão a seco é comumente empregada em tecnologias bipolares para atacar silício policristalino e nitretos, sendo que o restante dos materiais são corroídos por via líquida [1.4].

Em compensação, poucas etapas de corrosão líquida são empregadas em VLSI ou em tecnologias MOS devido principalmente às dimensões empregadas. Nesses casos, porém, onde camadas de óxido ou de metais são empregadas e as dimensões permitem, as técnicas de corrosão líquida ainda são empregadas. Um fator natural para essa utilização é que as estações de corrosão líquida foram empregadas durante muito tempo, conferindo uma maturidade muito maior a essas técnicas do que às técnicas de corrosão a seco, que se encontram ainda em sua infância. Além disso, não se deve imaginar que as técnicas de corrosão líquida não foram objeto de estudos e aperfeiçoamentos. Assim, o emprego da corrosão líquida por borrifamento ("spray etching") permitiu a definição de geometrias em alumínio com até 1,5 $\mu$ m de largura e perfis relativamente anisotrópicos [1.4], acompanhada de um grau de automatização muito grande. O uso de quantidades muito grandes de água deionizada e de reagentes sempre foi um ponto negativo das técnicas de corrosão líquida. Estas quantidades foram bastante reduzidas com a utilização de sistemas de filtragem, novos métodos de limpeza ("rinsing") e conceitos de projetos modulares [1.4,1.20]. Por outro lado, esses aperfeiçoamentos eliminaram uma das vantagens das estações de corrosão líquida, que era justamente o seu baixo custo inicial frente aos sistemas de corrosão a seco.

Obviamente, as técnicas de corrosão a seco apresentam também seus inconvenientes. Primeiramente, são técnicas que necessitam ainda de aprimoramento e melhor compreensão, abrindo um vasto campo de pesquisas. Sua seletividade, isto é, a habilidade de

corroer materiais diferentes com diferentes taxas de corrosão durante um mesmo processamento, é muito inferior à das técnicas de corrosão líquida, que pode praticamente ser igual a infinito. O mais crítico, talvez seja, no entanto, outro aspecto. Toda lâmina que esteja em contato com um plasma será exposta a um sem número de radiações que podem muitas vezes alterar consideravelmente o desempenho dos dispositivos nela integrados [1.21].

Atualmente este tem sido um ponto de intenso estudo e experimentação mas o que se pode afirmar, sem dúvida, é que apesar desses problemas os CIs mais sofisticados empregam técnicas de corrosão a seco como é o caso da memória dinâmica de 4Mb apresentada na figura 1.3. Neste caso o capacitor entrincheirado ("trenching capacitor") para armazenamento de informações só pôde ser fabricado com o advento das técnicas de corrosão a seco.

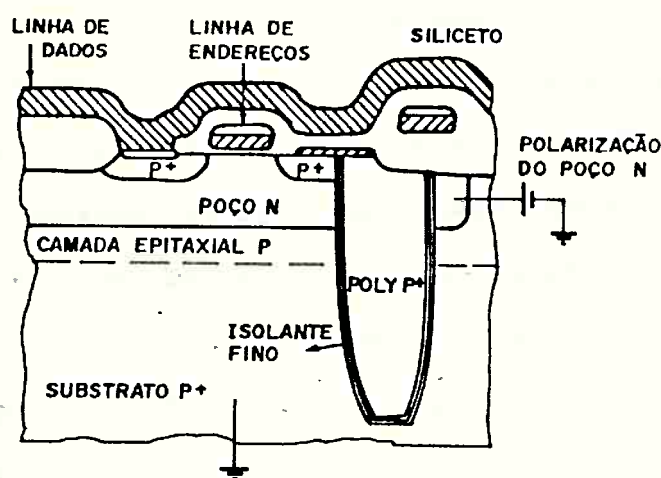


Figura 1.3 Diagrama esquemático de uma célula de memória com capacitor entrincheirado produzido por corrosão a seco utilizado em uma memória dinâmica de acesso aleatório de 4Mb [1.22].

Convém notar também que as técnicas de corrosão a seco são altamente compatíveis tanto com a tecnologia do silício como com a tecnologia do arseneto de gálio e outros compostos III-V, o que confere um caráter abrangente à sua utilização [1.23,1.24,1.25].

## 2 - PRINCÍPIOS DE CORROSÃO POR PLASMA

O que recomenda a utilização da corrosão a seco como etapa de processo em microeletrônica é a sua habilidade em gerar os traçados finais desejados com extrema fidelidade às dimensões da máscara. O estudo da influência dos parâmetros da etapa de corrosão torna-se assim indispensável para a otimização dos resultados finais. Necessita-se, portanto, compreender os mecanismos envolvidos na corrosão por plasma e como se pode, a partir das variáveis globais de entrada, obter os resultados finais desejados. Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos que tornam mais claras essas relações. Inicialmente serão definidas as características do traçado final que devem ser controladas. A seguir será apresentada a fenomenologia básica envolvida na corrosão por plasma, enfatizando-se os aspectos relacionados às características obtidas.

### 2.1 Principais Características

Quatro características são as mais importantes na avaliação do desempenho da etapa de corrosão: a taxa de corrosão ("etch rate"), a direcionalidade ("anisotropy" ou "directionality"), a seletividade ("selectivity") e a uniformidade ("uniformity"). Estas características serão abordadas em detalhe, sendo que outras características serão examinadas sucintamente.

#### 2.1.1 Direcionalidade

A direcionalidade é conferida ao processo pela sua habilidade em corroer um mesmo material com taxas de corrosão distintas na direção horizontal e na direção vertical, como mostrado na figura 2.1. Assim, se a taxa de corrosão na direção vertical for igual à

horizontal, o perfil avança igualmente em todas as direcções, como na figura 2.1a, e a corrosão é dita isotrópica. Caso a corrosão seja anisotrópica mas apresente uma componente lateral de corrosão, obtém-se o perfil da figura 2.1b. Caso a taxa de corrosão na direcção horizontal seja nula, obtém-se o perfil da figura 2.1c, onde a corrosão é dita totalmente anisotrópica.

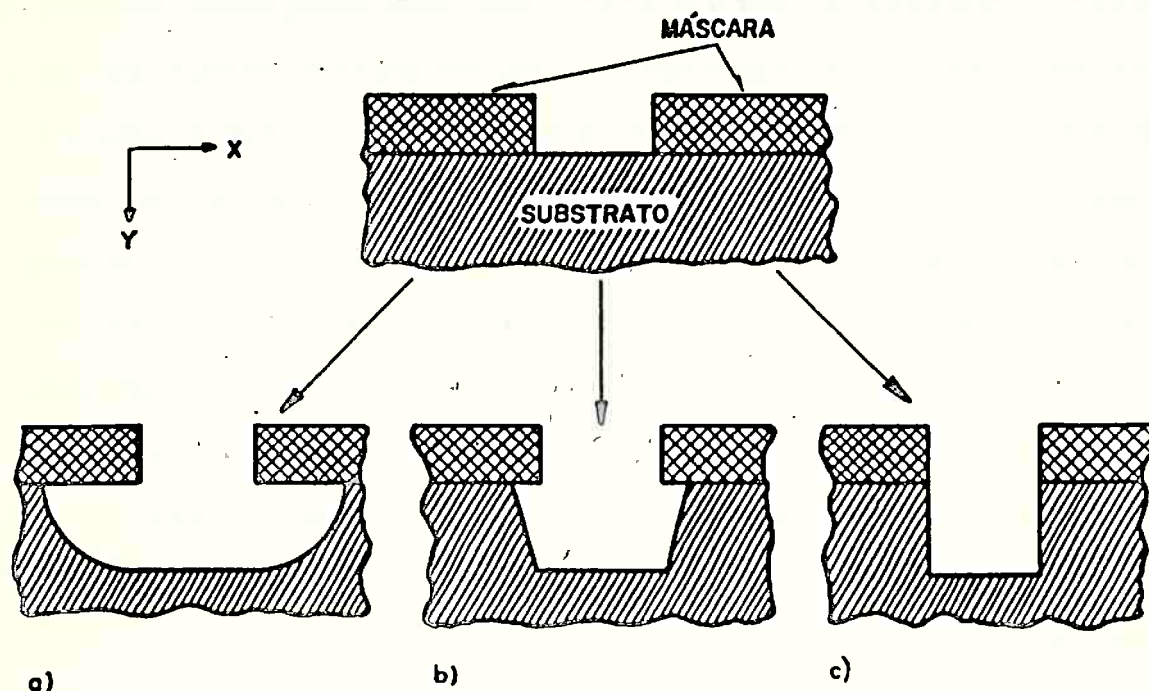


Figura 2.1 a) Perfil corroido isotropicamente; b) e c) Perfis corroidos anisotropicamente [2.1].

Torna-se interessante, neste ponto, analisar as limitações introduzidas na mínima dimensão possível em função do perfil (isotrópico/anisotrópico) obtido. Para tanto, será utilizada a abordagem empregada por C. J. Mogab [2.2], onde define-se um fator A como indicador do grau de anisotropia:

$$A = 1 - \frac{v_1}{v_v} \quad (2.1)$$

onde  $v_1$ ,  $v_v$  são as taxas de corrosão na direcção horizontal (lateral) e vertical, respectivamente. Saliente-se que esta não é a única forma de se definir o conceito de anisotropia (confrontar [2.2], [2.3] e [2.4], por exemplo). Logo, se a corrosão for isotró



pica, o fator  $A$  assume o valor zero. Caso a corrosão seja totalmente anisotrópica, ela assumirá o valor 1. No entanto, se a corrosão for anisotrópica com uma componente lateral não nula,  $A$  assumirá um valor tal que  $1 > A > 0$ . Um exemplo [2.2] de perfil de corrosão em função do tempo de um filme sendo removido é mostrado na figura 2.2a para uma corrosão isotrópica ( $A = 0$ ) e na figura 2.2b para uma corrosão anisotrópica ( $A = 0,9$ ). Se o filme for corroído exatamente até sua extinção, o perfil para  $A = 0$  será semelhante a um quarto de circunferência, enquanto o perfil para  $A = 0,9$  é praticamente vertical (exceto próximo ao pé da estrutura onde ele é arredondado). Se a corrosão prolongar-se além desse instante, mesmo o perfil com  $A = 0$  poderá tornar-se vertical, embora a corrosão lateral (responsável pela perda de fidelidade com relação à máscara) seja bem maior que para o caso onde  $A = 0,9$ , como mostrado na figura 2.2c. Como salientado por alguns autores [2.3], verifica-se que a apresentação de uma imagem de SEM com paredes verticais não significa que a corrosão tenha sido anisotrópica, é necessário verificar-se também se não houve uma corrosão lateral excessiva.

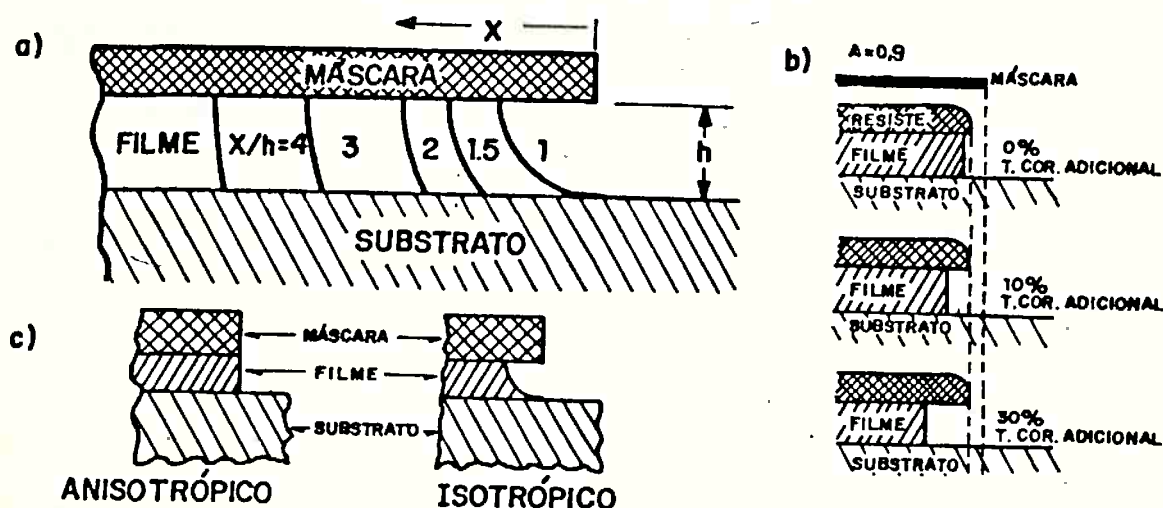
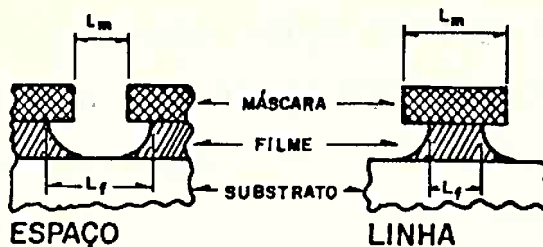


Figura 2.2 Evolução no tempo de perfis corroídos isotropicamente e anisotropicamente considerando-se que exista um tempo adicional de corrosão: a) corrosão isotrópica; b) corrosão anisotrópica; c) perfis ideais, isto é, sem tempo adicional de corrosão [2.5].

Além disso, observando-se a figura 2.3 pode-se definir uma grandeza adicional  $D$  como sendo a diferença entre a largura da abertura no filme ( $l_f$ ) e a largura da abertura na máscara ( $l_m$ ).



$$D = l_f - l_m$$

Figura 2.3 Parâmetros utilizados para definir a grandeza  $D$ , diferença entre a largura da abertura no filme ( $l_f$ ) e a largura da abertura na máscara ( $l_m$ ) [2.2].

Onde

$$D = l_f - l_m \quad (2.2)$$

Convém salientar que essa corrosão que se processa por baixo da máscara é chamada normalmente de corrosão por baixo ("undercut").

$$\text{Como } v_i = \frac{D}{\Delta t} \quad \text{e} \quad v_v = \frac{h_f}{\Delta t}$$

sendo  $\Delta t$  o intervalo de tempo necessário para que o filme seja totalmente corroído e  $h_f$  a espessura do filme.

Substituindo-se  $v_i$  e  $v_v$  na expressão 2.1 e utilizando-se a expressão 2.2, tem-se que:

$$A = 1 - \frac{l_f - l_m}{2h_f} \quad \therefore l_f = 2h_f(1 - A) + l_m \quad (2.3)$$

evidenciando a dependência entre largura do filme ( $l_f$ ), largura da máscara ( $l_m$ ), espessura do filme ( $h_f$ ) e grau de anisotropia ( $A$ ).

Admita-se que se deseja definir uma janela de  $1\mu\text{m}$  em um filme

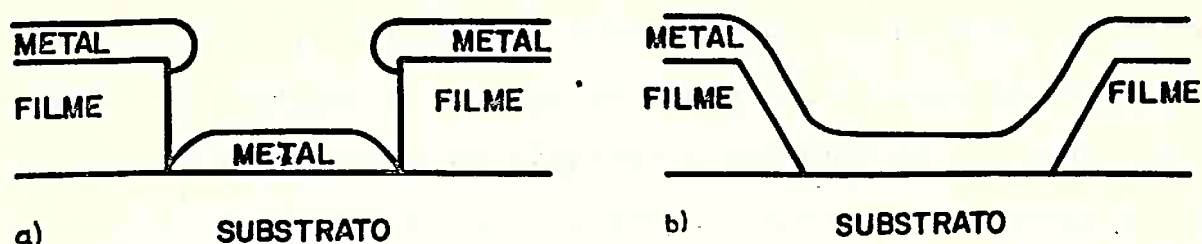
de 500nm de espessura (em um filme de isolamento inter-camadas, por exemplo). Se o grau de anisotropia  $A$  for igual a 1, a largura de abertura na máscara será a mesma da largura de abertura no filme, isto é,  $1\mu\text{m}$ . Se, no entanto, a corrosão for isotrópica, isto é,  $A = 0$ , a largura da abertura na máscara deverá ser igual a zero! Naturalmente, isso é um exemplo fictício, que evidencia a importância de se obter perfis anisotrópicos em determinadas circunstâncias.

Na prática, o grau de anisotropia [2.4] pode ser obtido medindo-se em um microscópio eletrônico de varredura (MEV - SEM) a distância lateral corroída ( $D$ ) quando se consome todo o filme verticalmente, sem que a corrosão se prolongue além desse instante (note-se que caso isso ocorra, pode-se até obter  $A < 0$ ) e garantindo-se que a máscara não seja corroída, de forma a facilitar as medidas.

O caráter eminentemente isotrópico da corrosão líquida torna-a inutilizável em tais casos, associando-se a isso também os problemas de tensão superficial (impossibilitando a troca do reagente líquido em cavidades muito pequenas) [2.5,2.6] e a formação de bolhas [2.6] nessas cavidades.

Esses fatores limitam o emprego da corrosão líquida para aberturas maiores que  $3\mu\text{m}$  [2.7,2.8,2.9] ou, mais especificamente, para filmes com relação de aspecto (largura da abertura/espessura do filme) maiores que 5:1 [2.10]. Esse fato é seguramente um fator limitante em VLSI.

No entanto, a utilização de processos totalmente anisotrópicos não é recomendada para abertura de contatos, pois ao se depositar a camada de interconexão, ela poderá se romper, conforme apresentado na figura 2.4.



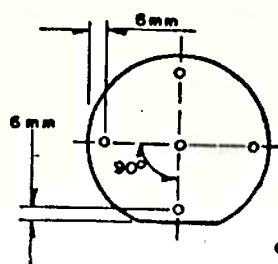
**Figura 2.4** Abertura e metalização de contatos: a) Abertura de contato totalmente anisotrópica; b) Abertura de contato com  $A=0,4$  ( $\theta=60^\circ$ ). Observe a descontinuidade do metal em a) e seu afinamento no declive em b).

Neste caso, um perfil com  $60^\circ$  de inclinação é mais recomendado [2.11,2.12] e pode ser obtido por meio de várias técnicas que empregam a corrosão a seco [2.13,2.14,2.15,2.16]. Portanto, o tipo de perfil desejado está intrinsecamente ligado à aplicação, requerendo uma grande flexibilidade da etapa de processo para sua obtenção.

### 2.1.2 Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão normalmente é fornecida em  $\text{\AA}/\text{min}$ , mas será adotado o Sistema Internacional de Medidas (MKS). A taxa de processamentos de corrosão a seco pode variar entre  $0,5\text{nm/s}$  ( $300 \text{\AA}/\text{min}$ ) e  $20\text{nm/s}$  ( $12000 \text{\AA}/\text{min}$ ) aproximadamente.

A taxa de corrosão é obtida através da média aritmética das taxas observadas em cinco pontos distintos da lâmina, conforme a figura 2.5 [2.17,2.18]. Estas cinco taxas são obtidas medindo-se as espessuras do filme em questão antes e depois da etapa de corrosão. Deve-se observar que a velocidade de corrosão durante o processo não é necessariamente constante, fato ignorado por esse procedimento, o que torna o valor obtido um valor médio tanto espacialmente quanto temporalmente.



° PONTOS DE MEDIDA

**Figura 2.5** Posições utilizadas industrialmente para a determinação da taxa de corrosão e da uniformidade [2.17,2.18].

### 2.1.3 Variação na Uniformidade

A variação na uniformidade da taxa de corrosão é normalmente determinada medindo-se a espessura do filme antes e depois de um ataque por plasma em cinco posições sobre a lâmina [2.17,2.18], conforme a figura 2.5. A variação na uniformidade pode ser definida para três casos distintos: a variação na uniformidade dentro da lâmina, a variação na uniformidade lâmina a lâmina (calculada a partir dos 5 pontos por lâmina e empregando-se todas as lâminas da mesma corrida) e a variação na uniformidade corrida a corrida (calculada utilizando-se o valor da taxa de corrosão média para cada uma de 5 corrosões consecutivas).

Nos casos acima, a variação na uniformidade é determinada por:

$$\pm \% \text{ variação na uniformidade} = \frac{T_{\text{cmáx}} - T_{\text{cmín}}}{2 \cdot T_{\text{cmé dia}}} \times 100 \% \quad (2.4)$$

que é a expressão normalmente empregada pelos fabricantes de equipamentos e será, portanto, a adotada. Algumas vezes, emprega-se erroneamente o termo "uniformidade" (que normalmente designa a relação  $T_{\text{cmín}}/T_{\text{cmáx}}$ ) em lugar do termo "variação na uniformidade".

### 2.1.4 Seletividade [2.2]

Anteriormente, apenas as características do filme a ser corroi-

do foram consideradas. Na prática, raramente pode-se considerar a máscara e o substrato como imunes à corrosão, particularmente na corrosão a seco. Assim, deve-se considerar que todo material exposto ao plasma apresentará uma taxa de corrosão.

A seletividade é definida como a relação entre as taxas verticais de corrosão de materiais distintos, notadamente entre o material que se deseja corroer e sua máscara ou entre este material e o seu substrato. Seletividade com relação à máscara está ligada ao controle da largura final da geometria, enquanto a seletividade com relação ao substrato está intimamente ligada a questões de desempenho e rendimento [2.2].

Pode-se determinar a seletividade com relação à máscara necessária para se obter uma determinada largura de linha, conhecendo-se a uniformidade de espessura do filme  $\delta$ , a uniformidade nas taxas de corrosão do filme  $\phi_f$  e da máscara  $\phi_m$ , a inclinação do perfil de borda da máscara  $\theta$ , o tempo total de corrosão  $t$ , os graus de anisotropia da corrosão do filme  $A_f$  e da máscara  $A_m$  e a máxima perda permissível na largura da linha  $D$ , como mostra a figura 2.6.

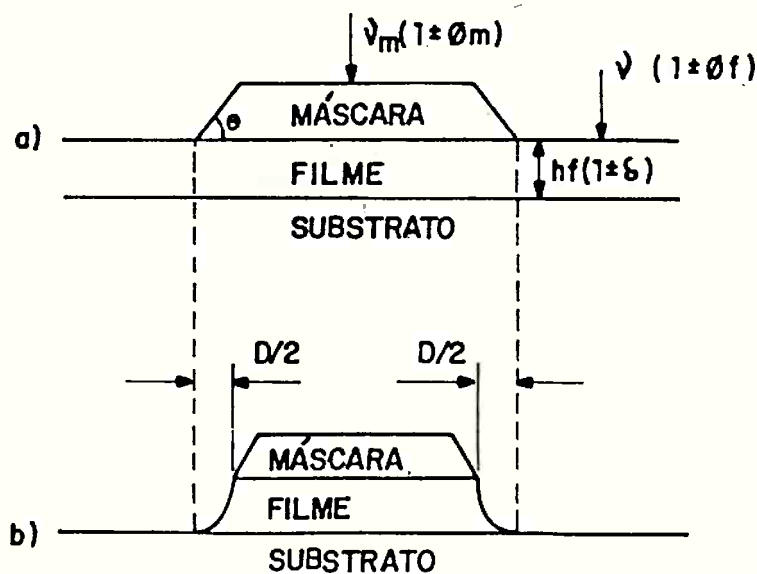


Figura 2.6 Identificação dos parâmetros importantes antes (a) e depois (b) da corrosão para determinação dos requisitos mínimos do processo de corrosão. Baseado na ref. [2.2].

Considere-se um filme de espessura média , podendo ter nos piores casos, espessura  $h_f(1-\delta)$  ou  $h_f(1+\delta)$  , onde  $0 \leq \delta \leq 1$  especifica a uniformidade do filme. Suponha-se ainda que a taxa de remoção do filme esteja dentro da faixa  $v_f(1 \pm \phi_f)$  , onde  $0 \leq \phi_f \leq 1$  . Para obter-se a seletividade necessária para garantir que a máxima perda na largura da linha seja D, considere-se o pior dos casos, isto é, a taxa de corrosão da máscara seja máxima, o filme seja o mais espesso possível e sua taxa de corrosão seja mínima. Neste caso, o tempo de corrosão será dado por:

$$t_c = \frac{h_f(1+\delta)}{v_f(1-\phi_f)} \quad (2.5)$$

Normalmente, costuma-se prolongar a corrosão por um tempo adicional para que haja garantia de remoção completa do filme (tempo adicional de corrosão - "overetching") sobre degraus ou outros desníveis no filme. Assim, admite-se que o tempo total de corrosão seja dado por  $t_t = t_c(1+\Delta)$  , isto é:

$$t_t = \frac{h_f(1+\delta)}{v_f(1-\phi_f)} \cdot (1+\Delta) \quad (2.6)$$

A perda total na largura da linha será dada por:

$$\frac{D}{2} = (v_{vm} \cdot \cotag \theta + v_{lm}) \cdot t_t \quad (2.7)$$

desde que  $(v_{vm} \cdot \cotag \theta + v_{lm}) \geq v_{fl}$  . Substituindo-se a expressão 2.6 na expressão 2.7 obtém-se :

$$\frac{D}{2} = \frac{v_{vm}}{v_f} \cdot (\cotag \theta + \frac{v_{lm}}{v_{vm}}) \cdot \frac{(1+\delta) \cdot (1+\Delta)}{(1-\phi_f)} \cdot h_f \quad (2.8)$$

Como  $v_{ml}/v_{mv} = 1 - A_m$  e assumindo-se o pior dos casos, onde  $v_{mv} = v_m(1+\phi_m)$ , obtém-se:

$$\frac{D}{2} = \frac{v_m}{v_f} \cdot [\cotag \theta + (1 - A_m)] \cdot \frac{(1+\delta) \cdot (1+\Delta) \cdot (1+\phi_m)}{(1-\phi_f)} \cdot h_f \quad (2.9)$$

Mas a seletividade do filme com relação à máscara (Sfm) é dada

por  $v_f/v_m$ , ou seja:

$$S_{fm} = 2 \cdot [\cotag \theta + (1 - A_m)] \cdot \frac{(1 + \delta) \cdot (1 + \Delta) \cdot (1 + \phi_m)}{(1 - \phi_f)} \cdot \frac{h_f}{D} \quad (2.10)$$

Admitindo-se, como exemplo, que a uniformidade de corrosão é de 5% para o filme e para a máscara, que a uniformidade na espessura do filme é de 5% e que um tempo adicional de corrosão de 10% é utilizado. Neste caso,  $\phi_f = \phi_m = 0,05$ ,  $\delta = 0,05$  e  $\Delta = 0,1$ . Assim:

$$S_{fm} = 26[\cotag \theta + (1 - A_m)] \cdot \frac{h_f}{D} \quad (2.11)$$

Considerando-se os casos onde  $\theta = 45^\circ$  (ângulo natural de facetamento do resiste),  $\theta = 60^\circ$  (impressão por projeção com varredura) ou  $\theta = 90^\circ$  (impressão por contato) e  $A_m = 0$  ou  $A_m = 1$ . Esses casos estão representados na figura 2.7.

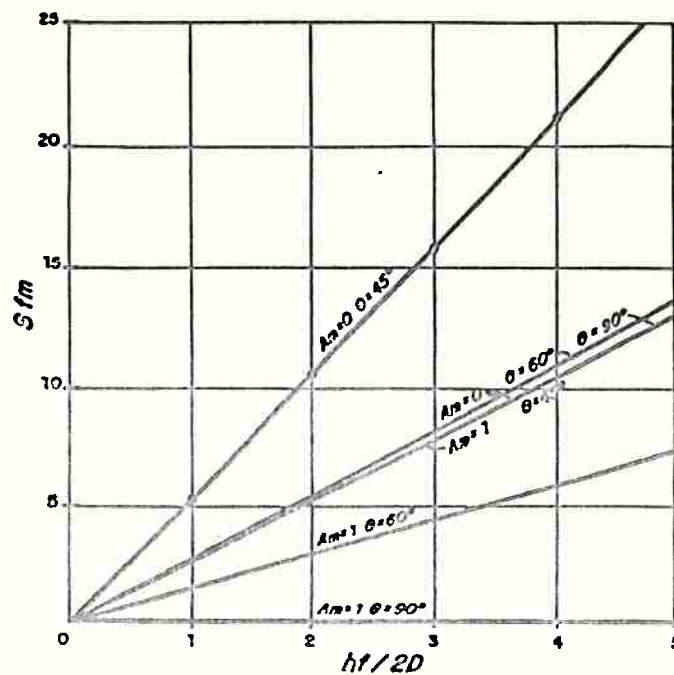


Figura 2.7 Seletividade filme-máscara (S<sub>fm</sub>) mínima em função da relação altura do filme-máxima perda permissível na largura de linha (h<sub>f</sub>/D) para  $\theta = 45^\circ$ ,  $\theta = 60^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ . Baseado na referência [2.2].

Portanto, desejando-se obter uma inclinação de  $80^\circ$  na parede lateral de um filme com  $h_f = 500\text{nm}$ , isto é,  $D = 180\text{nm}$  ( $h_f/D \approx 3,0$ ) e utilizando-se uma máscara com  $\theta = 45^\circ$  e  $A_m = 1$ , necessita-se de



uma seletividade filme-máscara mínima de 7. Se a inclinação de parede desejada for de  $85^\circ$  para os mesmos parâmetros, então a seletividade filme-máscara mínima necessária será de aproximadamente 15.

Pode-se obter uma expressão análoga para a seletividade filme-substrato,  $S_{fs}$ , supondo-se que a taxa de corrosão do filme é a maior onde a espessura do filme é menor e a taxa de corrosão do substrato é a maior. O tempo total de corrosão é o mesmo dado pela expressão 2.6, sendo que o tempo total que o substrato fica exposto ao plasma será dado por:

$$t_{ts} = t_t - \frac{h_f (1 - \delta)}{v_f (1 + \phi_f)} \quad (2.12)$$

Definindo-se  $h_s$  como a máxima espessura consumível do substrato, ela será igual a:

$$h_s = t_{ts} \cdot v_s \quad (2.13)$$

$$h_s = \left[ \frac{(1 + \delta) \cdot (1 + \Delta)}{(1 - \phi_f)} - \frac{(1 - \delta)}{(1 + \phi_f)} \right] \frac{h_f}{v_f} v_s \quad (2.14)$$

Utilizando-se as expressões 2.6, 2.12 e 2.14, obtém-se:

$$S_{fs} = \frac{v_f}{v_s} = \frac{h_f}{h_s} \left[ \frac{(1 + \delta)(1 + \Delta)(1 + \phi_f) - (1 - \delta)(1 - \phi_f)}{(1 - \phi_f^2)} \right] \quad (2.15)$$

$$S_{fs} = \frac{hf}{h_s} \left[ \frac{2(\phi_f + \Delta + \delta \cdot \Delta) + \delta \cdot (2 + \Delta) + \Delta}{(1 - \phi_f^2)} \right] \quad (2.16)$$

A figura 2.8 apresenta um circuito hipotético [2.19] com duas camadas de silício policristalino e óxidos isolantes onde pode-se verificar a importância da seletividade e do grau de anisotropia durante uma etapa de corrosão.

Nesse exemplo, para se evitar a extinção do óxido fino isolante no ponto B durante o tempo adicional de corrosão necessário para se consumir todo o silício policristalino no ponto A, necessita-

se, pelo menos, de um processo com  $Sfs = 300$  ( $h_f = 600\text{nm}$ ,  $h_s = 5\text{nm}$ ,  $\Phi_f = 0,05$ ,  $\delta = 0,025$ ,  $\Delta = 0,8$ ,  $A=1$ ). Se o grau de anisotropia for diminuído, a remoção do silício policristalino no ponto A torna-se mais simples. No entanto, pode ocorrer que a perda na largura da linha definida no ponto C seja excessiva, não permitindo a utilização desse processo.

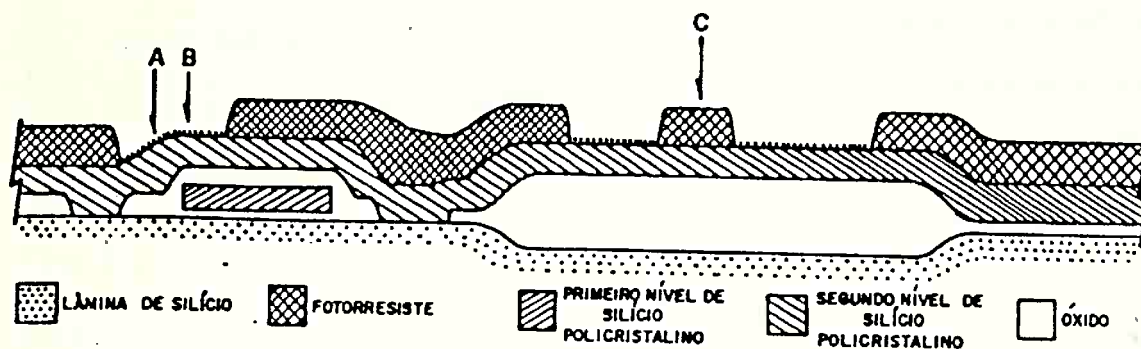


Figura 2.8 Estrutura hipotética mostrando as dificuldades em se ajustar eficientemente um processo de corrosão por plasma (no caso, de silício policristalino) [2.19].

Deve-se mencionar que existem programas computacionais capazes de simular a evolução dos perfis da máscara, filme e substrato durante a etapa de corrosão, sendo que o mais conhecido e divulgado é o SAMPLE (Simulation and Modeling of Profiles in Lithography and Etching) [2.20,2.21,2.22]. Estes programas são muito úteis para se modelar o perfil do filme levando-se em conta a erosão e o perfil da máscara, as seletividades e o resultado final desejado em um conjunto de estruturas como o da figura 2.8, embora deva-se conhecer de antemão as taxas de corrosão para os diversos materiais.

### 2.1.5 Considerações Adicionais

Além das características citadas, algumas outras devem ser mencionadas. A reprodutibilidade ("reproducibility"), ou seja, a

capacidade de se obter as mesmas características de corrosão ao longo do tempo, é um fator muito importante e já inviabilizou por algum tempo a implantação de processos ou equipamentos de corrosão de alumínio, por exemplo [2.23]. A reprodutibilidade é uma das características mais imprevisíveis de um processo de corrosão pois depende da própria confiabilidade das partes integrantes de um equipamento, da sensibilidade do processamento à história prévia do sistema e às variações ambientais, além das próprias variações nas características dos filmes utilizados [2.23,2.24,2.25,2.26].

Quando a taxa de corrosão depende da área da superfície exposta à corrosão, chama-se esse fenômeno de efeito de carga ("loading effect") [2.27]. Ele é uma indicação de que existe uma disponibilidade limitada de espécies ativas na corrosão para atacar o material. Logo, quando elas são consumidas, a corrosão não pode continuar até que novas espécies atinjam a superfície. Algumas das situações onde a ocorrência desse fenômeno é muito evidente são: a) dependência da taxa de corrosão com o número de lâminas presentes na câmara de reação [2.28]; b) dependência da taxa de corrosão com a variação da área exposta durante a evolução da corrosão [2.29]. Isto é, quando o filme é removido em algumas regiões da lâmina e em outras não (seja por desuniformidade na taxa de corrosão, variações na espessura do filme ou variações topográficas) resta apenas uma área residual a ser corroída. Isso implica que mais espécies do plasma ficam disponíveis para atacar essa área residual e para atacar as paredes laterais do filme, o que significa que o grau de anisotropia pode variar durante a corrosão de acordo com as características do filme e das estruturas na lâmina [2.29].

A distribuição de gases no interior da câmara de reação pode

adicionar-se ao efeito de carga de forma a causar desuniformidades na taxa de corrosão. O chamado efeito "olho de boi" ("bullseye effect") muitas vezes observado em corrosões por plasma [2.30], no qual a taxa de corrosão nas bordas da lâmina é maior que a taxa de corrosão no centro da lâmina, é devido a uma depleção de espécies ativas na corrosão no centro da lâmina. Pode-se compreender facilmente esse efeito observando-se que normalmente a renovação dessas espécies nas bordas da lâmina processa-se mais facilmente que no seu centro.

Efeitos na rugosidade final da superfície da lâmina também podem ser observados. Supõe-se que o bombardeamento energético da superfície promove um aumento na rugosidade das superfícies exibindo algumas vezes cones de tamanho sub-micrométrico [2.28]. A formação e o grau de texturização da superfície é dependente dos tipos de plasma a que uma superfície foi previamente exposta e dos tipos de materiais da câmara e de sua qualidade [2.31,2.32].

Além disso, foi constatado que os materiais constituintes da câmara, tais como alumínio [2.33], aço inoxidável [2.32] ou resíduos de carbono do plasma gasoso [2.32] podem ser depositados ou implantados na superfície da lâmina dependendo das condições de processo. Isso sugere que a rugosidade da superfície resulta de pequeníssimas quantidades de impurezas de superfície provenientes das paredes da câmara e que não são atacadas durante o processo. Esse efeito de rugosidade induzida por material redepositado é comumente denominado de micro-mascaramento e por meio dele compreende-se a importância da utilização de materiais que forneçam produtos voláteis quando reagirem com os gases de processo.

Uma superfície policristalina pode também apresentar um grau de rugosidade devido a variações na taxa de corrosão de acordo com a orientação cristalina ou diferenças de composição em uma escala

microscópica. Esse fenômeno torna-se mais pronunciado quando existe um bombardeamento energético direcionado da superfície [2.28].

Outrossim, em alguns casos onde não existe bombardeamento das superfícies, também pode ocorrer um aumento de sua rugosidade [2.28] como evidenciado na figura 2.9. Este é o caso, por exemplo, de superfícies de silício monocristalino submetidas a atmosferas de flúor atômico ou flúor molecular. Neste caso, é interessante notar que a corrosão por átomos de flúor apresenta uma rugosidade mais elevada do que por moléculas de flúor.

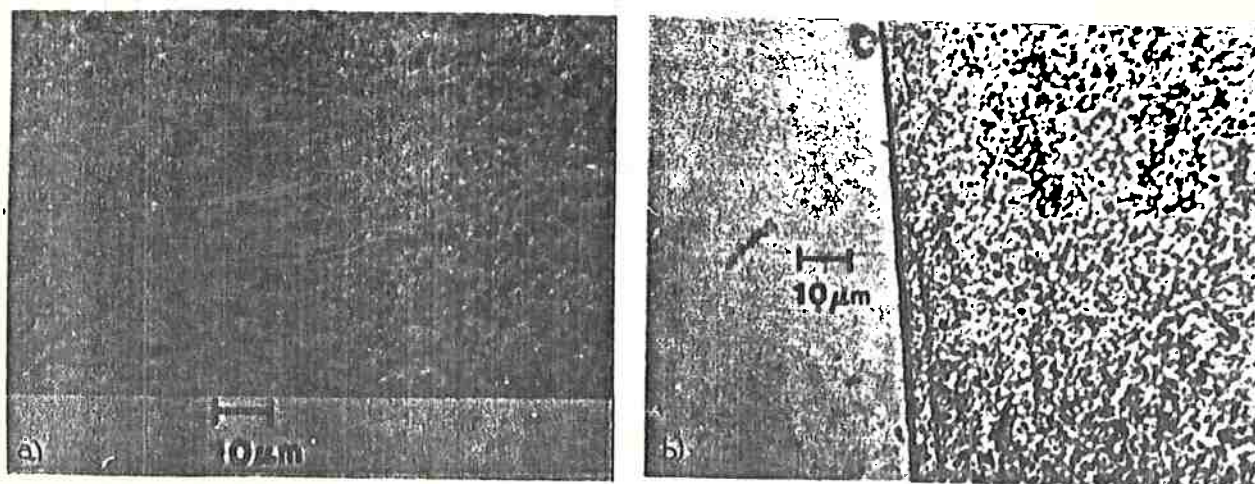


Figura 2.9 Textura da superfície do Si(100) corroído em : a) Uma descarga efluente de  $F_2$  ( $2,7E12$  átomos de flúor/ $mm^3$  a  $23^\circ C$ ); b)  $F_2$  não dissociado ( $2,3E13$  moléculas de flúor/ $mm^3$ ,  $64^\circ C$ ) [2.28].

Dois fenômenos adicionais que podem ocorrer em processos assistidos por bombardeamento iônico e que podem modificar o perfil de corrosão esperado do filme são os efeitos de entrincheiramento ("trenching") e de facetamento ("faceting") [2.34,2.35].

O fenômeno de entrincheiramento é representado na figura 2.10a e advém puramente do maior fluxo de íons na base do degrau devido à reflexão dos íons que colidem com a parede lateral do mesmo, causando um aumento local na taxa de corrosão. O efeito de

facetamento representado nas figuras 2.10b a 2.10d, caracteriza-se pelo surgimento de uma face no perfil do material corroído devido ao bombardeamento da superfície.

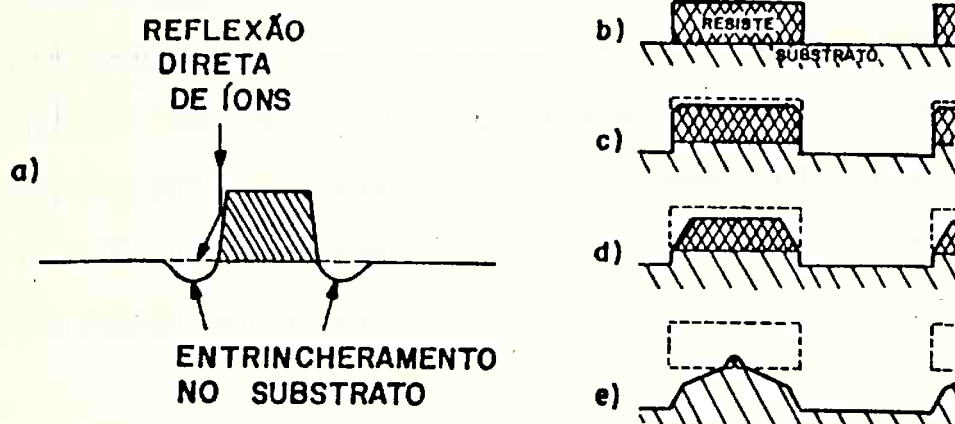
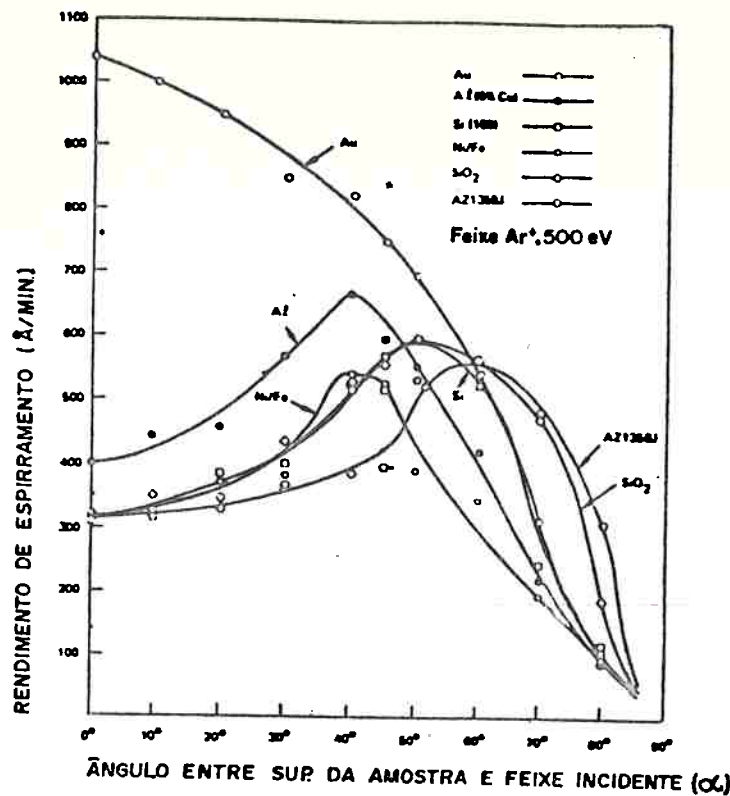


Figura 2.10 Ilustrações mostrando os efeitos de entrincheiramento e facetamento: a) O entrincheiramento resulta do fluxo adicional de íons refletidos para a base da estrutura; b) Antes de uma corrosão a borda do fotorresiste sempre é um pouco arredondada; c) início do facetamento; d) o facetamento evolui até a interface fotorresiste/substrato; e) o substrato forma o seu próprio facetamento [2.36].

Este efeito ocorre devido ao fato do rendimento de espirramento ("sputtering yield") ser função do ângulo entre a superfície do filme e dos íons incidentes, conforme ilustrado na figura 2.11 para diversos materiais. O facetamento (nome emprestado do processo de lapidação de pedras preciosas) inicia-se normalmente nos cantos vivos da estrutura pois esses cantos já apresentam um certo arredondamento. Estando essa face inclinada em relação à direção de íons incidentes do ângulo de máximo rendimento, pode ocorrer que, se houver um tempo suficiente de corrosão, essa face seja indesejavelmente transferida para o filme que se deseja corroer, como apresentado na figura 10e.



**Figura 2.11** Rendimento de espirramento em função do ângulo da superfície do alvo e do feixe incidente ( $\alpha$ ) [2.37].

Muitas vezes, durante a corrosão, formam-se polímeros em certas regiões da lâmina [2.38] que requerem cuidados adicionais para sua remoção [2.39]. Adicionalmente, estando a lâmina em contato com o plasma, ela pode sofrer bombardeamento iônico significativo, implantando-se algumas espécies que devem ser posteriormente desativadas [2.40,2.41], além da contaminação por meio de materiais presentes na câmara como já citado. Pode haver também a introdução de armadilhas positivas ou neutras em óxidos devido à radiação emitida pelo plasma [2.42]. Outros fenômenos inusitados podem ocorrer [2.40,2.41] e devem ser também considerados.

## 2.2 Fenomenologia Básica do Processo de Corrosão por Plasma

Plasma é um gás parcialmente ionizado, com um mesmo número de cargas elétricas positivas e negativas e um número diferente de moléculas ionizadas, totalmente homogêneo, com densidade e

potencial elétrico bem definidos [2.43].

O emprego de plasma em microeletrônica visa aproveitar a existência desses íons, radicais livres e outras espécies excitadas de forma a interagi-los física e quimicamente com superfícies direta ou indiretamente expostas ao seu contato. Em realidade, as descargas luminescentes (luminosas) utilizadas em microeletrônica apenas aproximam-se das condições mencionadas acima. Apesar disso, muitos dos conceitos da teoria de plasmas são de grande valia na compreensão e previsão [2.44] do comportamento das descargas luminescentes, mesmo de uma forma semi-quantitativa. Assim, dentro da microeletrônica, os termos descarga luminescente e plasma têm sido utilizados indistintamente [2.43] mas deve-se sempre ter em mente que as descargas utilizadas não são plasmas ideais.

Além disso, os plasmas empregados em microeletrônica são os chamados plasmas fracamente ionizados, isto é, apenas entre 0,01% e 0,0001% [2.45] das moléculas estão ionizadas, e o restante das moléculas estão neutras, como visto na figura 2.12.

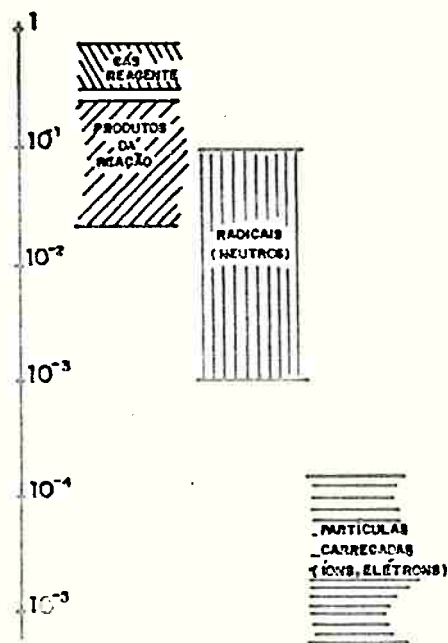


Figura 2.12 Concentração relativa de espécies em descargas luminescentes para corrosão em microeletrônica [2.45].

Para melhor compreender sua formação e comportamento, imagine-



se um tubo preenchido de gás argônio a uma pressão de 13,3Pa (vácuo). Nesta pressão, tem-se aproximadamente  $3,5 \times 10^{12}$  moléculas/mm<sup>3</sup>. Isto é, tomando-se um cubo com 1µm de lado, encontra-se 3500 moléculas em seu interior. Além disso, vale observar também que os átomos de argônio movem-se rápida e aleatoriamente seguindo uma distribuição maxwelliana de velocidades que depende da sua massa e temperatura. No caso do argônio (20°C) a velocidade térmica média é da ordem de 450m/s (1600km/h!) [2.46]. Assumindo-se que todos os átomos locomovam-se com velocidades iguais à velocidade média da distribuição pode-se calcular o caminho livre médio percorrido por um átomo de argônio antes que ele colida com outro corpo. A pressão de 13,3Pa (20°C) um átomo de argônio percorre, em média, 0,1mm antes de uma colisão [2.46]. Introduza-se no interior desse tubo dois eletrodos distanciados de 15cm submetidos a uma diferença de potencial de 1,5kV. Inicialmente, como as moléculas do gás podem ser consideradas neutras, não ocorre passagem de corrente elétrica. Assim, desenvolve-se um campo elétrico constante e uniforme de módulo 10V/mm entre os eletrodos. Se, por alguma razão, um elétron livre é introduzido entre os eletrodos (pode ocorrer pela passagem de um raio cósmico [2.47]) ele será acelerado pelo campo elétrico e, considerando-se o caminho livre médio nestas condições, o elétron certamente não adquirirá de início energia cinética suficiente para arrancar um elétron da última camada de uma molécula do gás [2.47]. No entanto, imaginando-se que o elétron livre possa durante sua jornada adquirir energia cinética (significa dizer que as colisões por ele realizadas são elásticas) [2.47], a partir de um determinado instante ele possuirá energia cinética suficiente para arrancar um elétron de uma molécula (colisão inelástica). Agora tem-se dois elétrons livres que podem repetir o mesmo processo, de tal forma que pode-se estabelecer uma condição de ionização paç

cial do gás que, se contar com número suficiente de elétrons para mantê-la, pode ser auto-sustentável. Outros fenômenos podem ocorrer [2.48], como por exemplo o impacto de um elétron com uma molécula que cause a excitação dessa molécula durante um certo intervalo de tempo após o qual ela é de-excitada emitindo um fóton no espectro visível, atribuindo uma cor à descarga luminescente. Quando a condição de ionização (ou ruptura) da descarga é atingida, corrente flui pelo circuito externo evidenciando o estado ionizado do gás. Uma descarga auto-sustentável apresenta algumas características elétricas peculiares. Primeiramente, a tensão entre eletrodos reduz-se e a corrente de descarga desenvolve-se até atingir um valor de equilíbrio onde o balanço de energias seja satisfeito. Além disso, o gás ionizado comporta-se como um corpo condutor de tal forma que a queda de potencial no interior da descarga dá-se apenas nas regiões limitrofes entre gás ionizado (plasma) e eletrodos, como apresentado na figura 2.13.

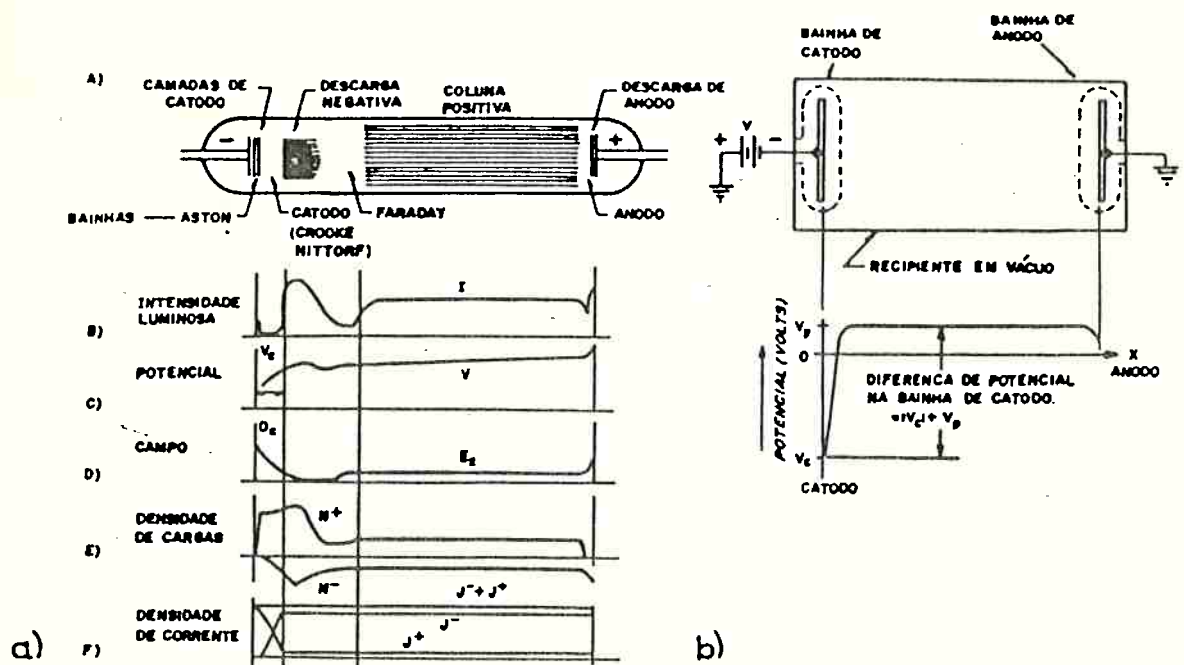


Figura 2.13 a) Descarga luminescente normal em corrente contínua (CC). As regiões luminosas estão sombreadas [2.49]. b) Descarga luminescente CC normal em sua versão simplificada, apresentando apenas a região luminosa de descarga negativa [2.50].

### 2.2.1 Comportamento Elétrico do Plasma

Se, no entanto, for imerso um corpo estranho no interior do plasma [2.51], este será bombardeado por íons e elétrons. Considerando-se que a velocidade térmica média dos elétrons, comparativamente a dos íons, é muito maior [2.51], eles bombardearão o corpo estranho com maior intensidade fazendo com que este carregue-se negativamente em relação ao plasma. Isto implica no surgimento de um campo elétrico na interface plasma/superfície que tende a repelir elétrons e a atrair íons para a superfície de forma a garantir a neutralidade de cargas nesta. Esta região de campo elétrico intenso é chamada de região de bainha ("sheath") ou espaço negro ("dark space"). Assim, pode-se concluir que surge uma distribuição de potenciais como apresentada na figura 2.14 onde a maior parte da d.d.p. entre anodo e catodo desenvolve-se na bainha. Nessa figura, a relação  $n \cdot c / 4$  representa o fluxo de partículas em direção a superfície flutuante (índice "e" para elétrons, índice "i" para íons e índice ausente para partículas neutras), onde  $n$  é a densidade de partículas e  $c$  a sua velocidade.

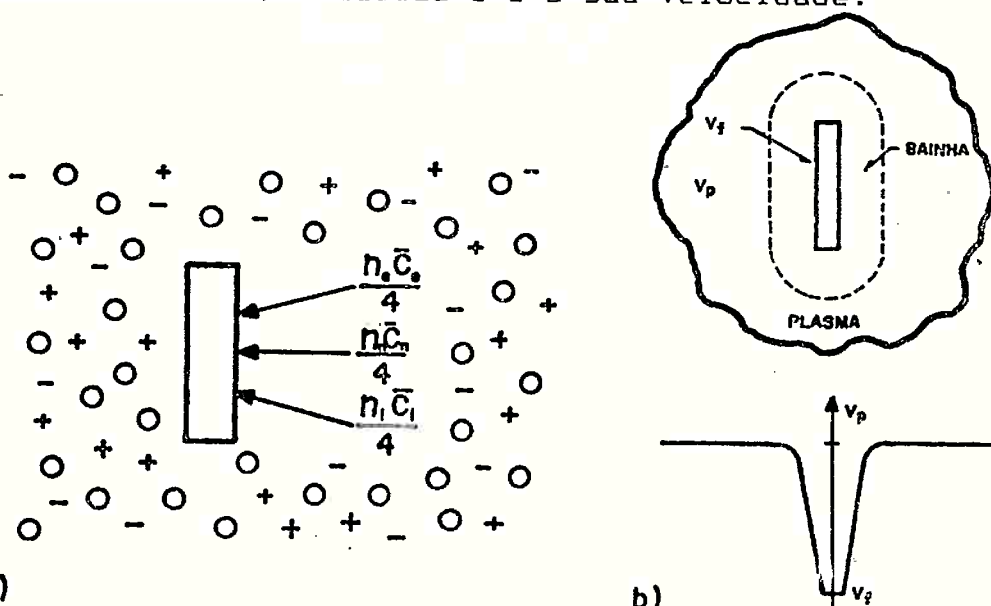


Figura 2.14 Introdução de uma superfície flutuante no interior do plasma: a) Fluxo inicial de partículas em direção à superfície; b) Variação do potencial elétrico nas proximidades da superfície [2.51].

Assim, quaisquer elétrons próximos ao catodo serão, comparativamente, rapidamente acelerados em direção ao plasma devido a sua menor massa comparativamente aos íons. Estes, por sua vez, são acelerados em direção ao catodo, mas com menor velocidade. Assim, na média estes últimos permanecem um tempo maior na região de bainha e em qualquer instante sua concentração nesta região é maior que a de elétrons, como ilustra a figura 2.15.

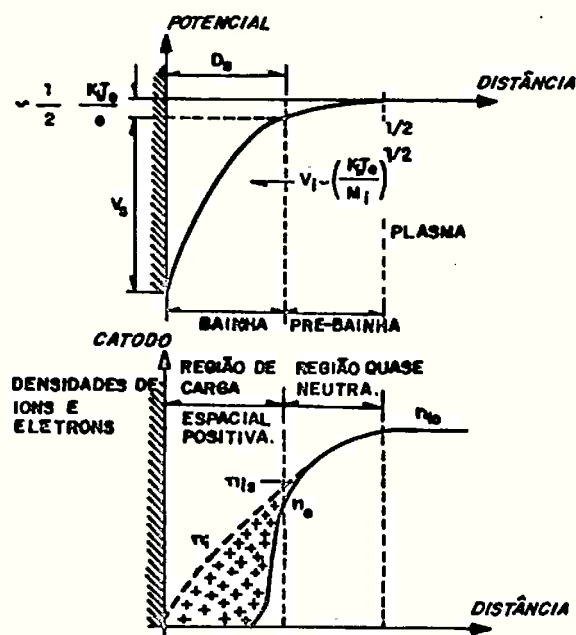


Figura 2.15 Representação esquemática da região de carga espacial positiva (bainha) que surge próxima ao catodo: a) Distribuição de potenciais; b) Distribuição de cargas [2.52].

É interessante fazer uma analogia deste comportamento com o comportamento de um material semiconductor [2.50]. O plasma comporta-se semelhantemente a um material semiconductor tipo n como mostrado na figura 2.16. Em ambos os casos elétrons livres rápidos coexistem com uma rede relativamente fixa de átomos neutros e positivamente carregados. Por causa desses elétrons livres, o plasma ou o material semiconductor não suportará uma queda de tensão no seu volume já que a distribuição de cargas livres se rearranjará de tal forma a reduzir o campo elétrico. Assim, o

campo elétrico passa a existir apenas nas regiões de polarização de cargas que são conhecidas como bainhas (no caso de plasmas) ou como regiões de depleção (no caso de semicondutores). Note-se que a maior mobilidade dos elétrons comparativamente aos íons positivos no interior do plasma garante que sempre o plasma estará a um potencial mais elevado que as superfícies que estejam em contato com ele. Além disso, existem meios de se estimar a d.d.p. entre o plasma e cada uma das superfícies de contato. Isso permite o cálculo da energia com que as partículas do plasma bombardeiam uma superfície, que podem incluir lâminas a serem processadas.

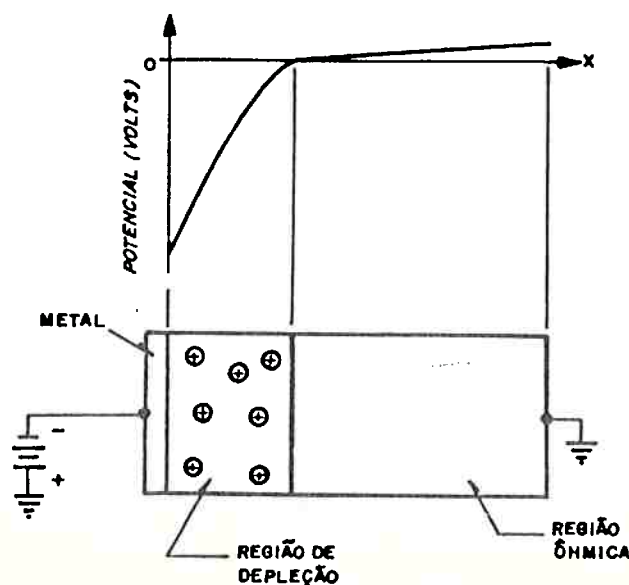


Figura 2.16 Diodo metal-semicondutor reversamente polarizado. A queda da tensão aplicada dá-se quase que inteiramente sobre a região de depleção [2.50].

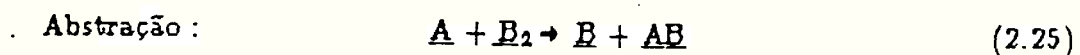
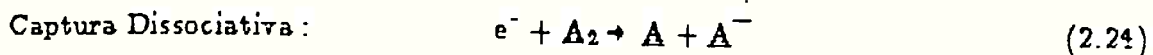
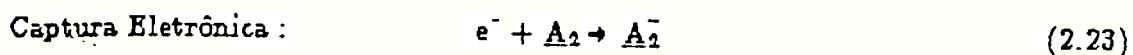
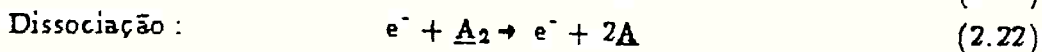
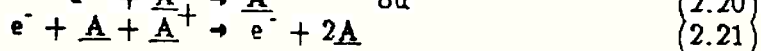
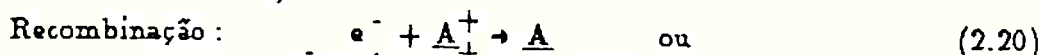
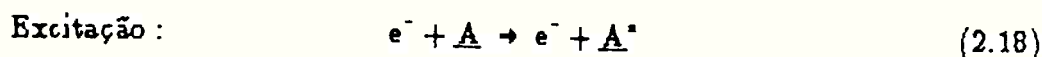
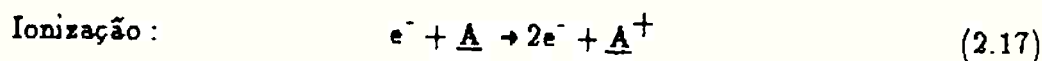
Naturalmente, íons e elétrons livres não podem coexistir indefinidamente pois tenderão a se recombinar. Isto é, plasma é um estado excitado de um gás neutro que, se não perturbado, retornará ao seu estado fundamental, implicando que para sua manutenção íons e elétrons devem ser gerados continuamente por alguma fonte externa de energia.

—A luminosidade reduzida da região de bainha é devida ao campo

elétrico intenso dessa região. Como os elétrons são fortemente acelerados nessa região, sua densidade é reduzida diminuindo a probabilidade de colisões. Além disso, quando eles colidem no espaço negro, devido a alta energia adquirida, favorece-se o processo de ionização em relação ao processo de excitação/relaxação e assim poucas colisões elétron-moléculas capazes de gerar emissões luminosas ocorrerão quando comparadas ao corpo do plasma [2.52].

### 2.2.2 Processos Colisionais

A formação e as características do plasma são extremamente importantes para os processos assistidos por plasma. Além do comportamento elétrico já citado, vale salientar os processos colisionais mais importantes e que estão descritos detalhadamente na literatura [2.48]. São eles:



Existe uma probabilidade para que cada um desses processos ocorra [2.44], normalmente expressada como uma seção de choque. No entanto, desde que a seção de choque para cada processo pode ser expressa probabilisticamente, então a chance de qualquer desses processos ocorrer é dada pela soma das probabilidades

individuais. Assim, existe uma secção de choque total que é a soma das secções de choque individuais e é uma medida, por exemplo, da probabilidade de um elétron ser espalhado elástica ou inelasticamente.

Processos em plasma para microeletrônica utilizam a descarga gasosa para criar radicais livres, ions e outra espécies excitadas que reagem com as superfícies expostas [2.44]. Os elétrons acompanham o campo elétrico que criou a descarga, ganhando energia deste campo. Essa energia é transferida ao gás pelas colisões entre elétrons e o gás mencionadas acima. Para a auto-sustentação do plasma, as moléculas do gás devem ser ionizadas a uma taxa igual àquela de perda de elétrons e ions por recombinação no plasma e nas superfícies. As recombinações no plasma são reacções envolvendo três corpos que são reduzidas às pressões empregadas na prática, sendo então as recombinações com as superfícies as mais importantes. Os processos de ionização que mantêm a descarga podem ocorrer tanto no corpo do plasma por colisões entre espécies neutras e elétrons como por elétrons secundários emitidos pelas superfícies sujeitas ao bombardeamento iônico.

A taxa com que radicais livres, ions e outros estados excitados formam-se na descarga (por impacto de elétrons) pode ser quantificada em termos de uma expressão para a taxa de reacção química:

$$\frac{d[n_j]}{dt} = k_{ij}[e^-][n_i] \quad (2.26)$$

No caso,  $d[n_j]/dt$  é a taxa de formação de espécies  $n_j$  a partir de seus precursores  $n_i$ ,  $[e^-]$  é a concentração de elétrons e  $[n_i]$  é a concentração de espécies neutras precursoras. O coeficiente  $k_{ij}$  pode ser calculado a partir da secção de choque  $\sigma_{ij}(e)$  específica da reacção. A secção de choque é função da energia dos elétrons, de

tal forma que:

$$k_{ij} = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \cdot \sigma_{ij}(e) \cdot f(e) \cdot de \quad (2.27)$$

A raiz quadrada é simplesmente a velocidade do elétron e  $f(e)$  é a função distribuição de energia dos elétrons. Portanto,  $k_{ij}$  é igual ao produto da velocidade do elétron, da fração de elétrons a uma dada energia e da seção de choque, integrada em todas as energias possíveis.

A distribuição de energia dos elétrons é, tipicamente, uma função similar à distribuição Maxwell-Boltzman, ou seja, uma grande parte dos elétrons tem energia abaixo do valor médio da distribuição e a fração de elétrons com energia superior à média decai exponencialmente com o aumento da energia. Devido à elevada relação entre massas de moléculas e elétrons, a transferência de energia por troca de momento durante as colisões elétrons-moléculas é bastante baixa. Dessa forma, os elétrons preservam suas elevadas energias, tipicamente entre 1eV e 10eV. A energia dos elétrons é dissipada primordialmente através de colisões inelásticas com espécies neutras, dando origem às espécies excitadas. Essas espécies excitadas têm menor barreira de energia para as reações químicas que as espécies neutras originais e portanto podem reagir mais facilmente a menores temperaturas. Processos que requerem energias de colisão próximas à energia média dos elétrons, tais como captura dissociativa, são relativamente insensíveis a mudanças na energia média dos elétrons. Os processos que requerem energias mais elevadas, como a ionização, aumentam rapidamente sua participação quando a energia média dos elétrons é elevada. Aumentando-se a potência entregue à descarga aumenta-se (tipicamente) tanto a energia média dos elétrons como sua concentração. Além disso, a composição de



espécies neutras do plasma determina os processos inelásticos através dos quais a maior parcela da energia dos elétrons é dissipada, e portanto influencia fortemente a distribuição de energia dos mesmos.

A ionização pode ocorrer em um única colisão elétron-molécula, mas para moléculas poliatômicas colisões múltiplas são mais significativas para a ocorrência de ionização. Radicais livres normalmente têm menores potenciais de ionização que seus precursores e portanto podem contribuir substancialmente para o processo de ionização. Ions também podem ser criados por processos de transferência de carga onde uma espécie neutra é ionizada durante uma colisão íon-espécie neutra.

### 2.2.3 Interações Plasma-Superfícies

No entanto, não apenas as características da fase gasosa devem ser consideradas, mas também as interações da fase gasosa com as superfícies em contato com o plasma.

Primeiramente, os íons (ou elétrons) que encontravam-se na região de plasma e foram acelerados através da região de bainha em direção ao catodo podem causar o surgimento de elétrons secundários, isto é, elétrons provenientes da superfície do catodo (seja este condutor ou não) que devido ao impacto foram liberados e posteriormente acelerados em direção ao plasma. Esses processos (particularmente a emissão de elétrons secundários por impacto de íons) são extremamente importantes e em alguns casos considerados como a fonte principal de elétrons para a manutenção da descarga [2.53]. Uma vez iniciada, necessita-se apenas de uma quantidade suficiente de elétrons produzidos tanto no corpo do plasma quanto nas regiões limitrofes para a sua manutenção. Na realidade, se o

anodo é gradualmente aproximado do catodo, a coluna positiva da figura 2.13a diminui até extinguir-se completamente. A seguir o mesmo ocorre com o espaço negro de Faraday, gerando algo semelhante ao apresentado na figura 2.13b. Finalmente, uma parte substancial da região de descarga negativa pode ser extinguida antes da produção de ions tornar-se insuficiente para manter a descarga. Na prática, observa-se que a descarga extingue-se quando o espaço negro é da ordem do comprimento da região de descarga negativa [2.49]. Uma forma de contornar-se essa limitação em comprimento mínimo, dado um certo recipiente, é pelo aumento da densidade de ions. Isso pode ser feito elevando-se a d.d.p. entre anodo e catodo.

Aplicando-se baixas tensões e obtendo-se baixas correntes, uma descarga com densidade de corrente e potencial constantes é obtida. Aplicando-se uma maior potência observa-se um aumento no tamanho da região do catodo que entra em contato com o plasma e que pode gerar elétrons secundários, mantendo-se ainda densidade de corrente e potencial constantes, mas maiores. Neste caso ainda trata-se de uma descarga normal. Quando toda a região de catodo é utilizada e ainda aumenta-se a potência fornecida ao sistema, observa-se que a densidade de corrente não é mais uniforme. Neste caso, tem-se uma descarga anormal ou descarga obstruída. As aplicações em microeletrônica utilizam-se de descargas anormais, apresentando apenas a região de descarga negativa [2.54,2.55].

Outra interação importante entre plasma e superfícies é aquela que resulta no equilíbrio termodinâmico dos diversos processos colisionais citados e que pode ser visto esquematicamente na figura 2.17.

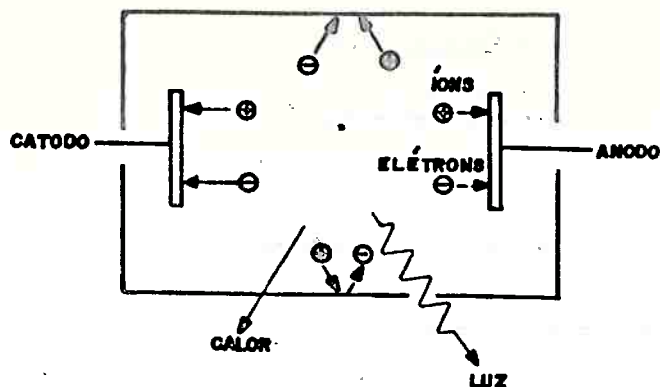
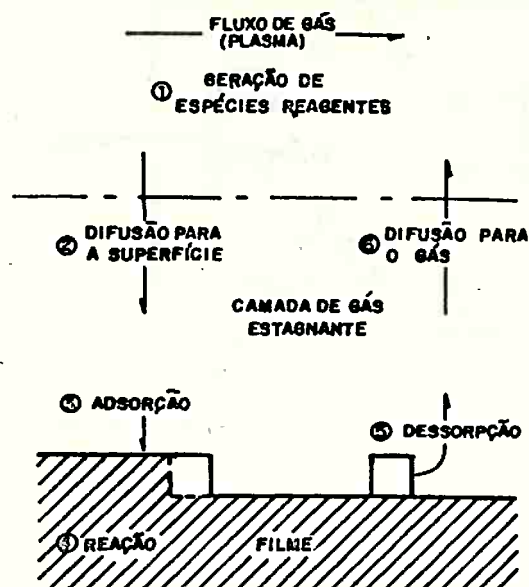


Figura 2.17 Principais processos colisionais e de interação com superfícies que ocorrem no plasma [2.54].

Para os processos de corrosão assistidos por plasma, outra interação importante é a observada entre as espécies neutras existentes no plasma e a superfície da lâmina. O conceito básico da corrosão por plasma é bastante simples. A descarga é utilizada para produzir espécies reativas (átomos, radicais neutros e ionizados) a partir de um gás molecular, muitas vezes não reativo. O gás é selecionado de tal forma que possa gerar espécies que reajam quimicamente com o material a ser atacado e de tal forma que os produtos da reação sejam voláteis nas condições de processo. Assim, um processo de corrosão puramente químico assistido por plasma necessita que oito passos ocorram coordenadamente, como mostrado na figura 2.18: a) admissão (controlada) do gás; b) geração no corpo do plasma de espécies reativas convenientes; c) difusão dessas espécies do plasma para a superfície a ser atacada; d) adsorção dessas espécies sobre a superfície; e) reação das espécies com a superfície formando produtos voláteis; f) dessorção dos produtos voláteis; g) difusão dos produtos para o corpo do plasma; h) exaustão dos produtos voláteis. Se qualquer uma dessas etapas não ocorrer, o processo cessa.



**Figura 2.18** Processos primários ocorrendo no processo de corrosão assistida por plasma. Baseado na referência [2.56].

A admissão do gás deve ser feita com a instrumentação adequada, para obter-se um perfeito controle sobre a quantidade admitida. Em alguns casos a geração de espécies convenientes no corpo do plasma é feita em microeletrônica por meio de descargas de corrente alternada (CA) devido à baixa eficiência de ionização e à impossibilidade de se trabalhar com materiais isolantes visto que estes não permitem o fluxo de corrente elétrica contínua. Assim, opta-se pela utilização de descargas de corrente alternada (CA), notadamente em rádio-freqüências (RF) e em microondas [2.50]. Além disso pode-se também aumentar a eficiência de ionização com a utilização de campos magnéticos [2.57].

As etapas de b) a g) da figura 2.18 estão intrinsecamente ligadas aos mecanismos físico-químicos encontrados no plasma. Pode-se considerar dois casos distintos na corrosão por plasma: a corrosão espontânea e a corrosão induzida por bombardeamento de ions. O primeiro caso resulta da interação da superfície com as espécies neutras reativas e manifesta-se durante uma etapa de

corrosão pela existência da corrosão lateral por baixo da máscara, que indica a corrosão na ausência de bombardeamento. O segundo caso evidencia a interação entre superfície e espécies neutras que ocorre (a níveis práticos) apenas na presença de bombardeamento iônico. Estes dois casos são apresentados na figura 2.19.

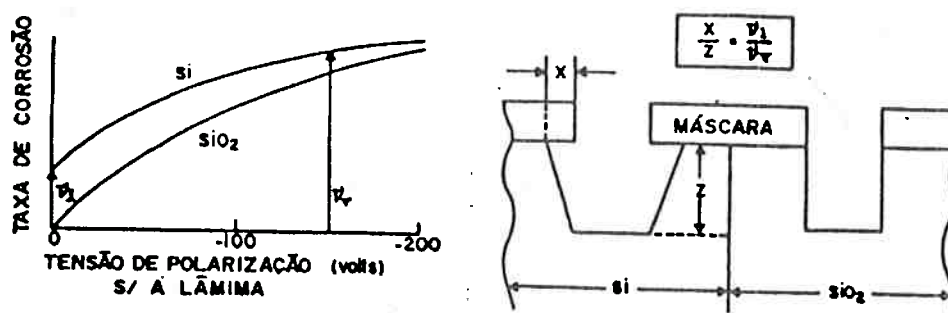


Figura 2.19 Exemplo hipotético ilustrando o caso da reação espontânea (Si) e da reação induzida por bombardeamento ( $\text{SiO}_2$ ), mostrando a variação da taxa de corrosão com a energia de bombardeamento (processos assistidos por bombardeamento de íons).  $v_l$  e  $v_v$  são, respectivamente, as taxas de corrosão lateral e vertical [2.58].

Preocupando-se apenas com o aspecto da difusão de espécies até a superfície, deve-se considerar primeiramente que o tempo de vida dessas espécies deve ser suficientemente longo para permitir a sua reação antes da recombinação no plasma. Não por acaso, as principais espécies responsáveis pela corrosão são espécies metaestáveis ( $1\text{ms}-1\text{s}$ ) [2.59] com tempos de vida suficientemente longos para viabilizar a reação com a superfície. Por outro lado, deve-se garantir também que o tempo de permanência dessas espécies na câmara de reação seja suficientemente longo para permitir a reação. A figura 2.20 ilustra essa necessidade [2.60]. A primeira porção da curva mostra uma limitação pelo fato de, embora as espécies difundirem-se eficientemente, sua densidade ser baixa, evidenciando a falta de gás reagente. Já a segunda porção da curva mostra que, embora a quantidade de gás reagente seja suficiente, pode-se produzir uma situação onde a velocidade de bombeamento é

tão elevada que as espécies não têm oportunidade de reagir.

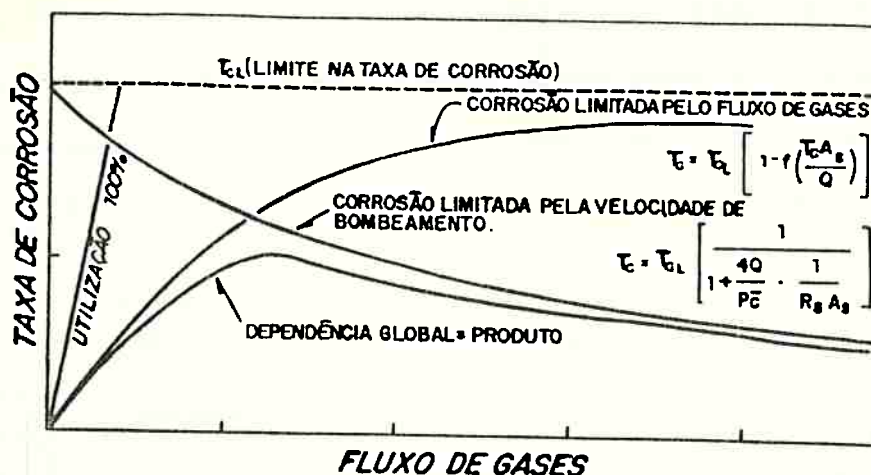
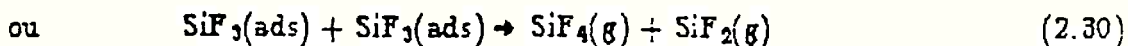
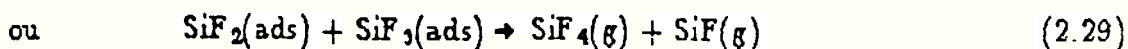
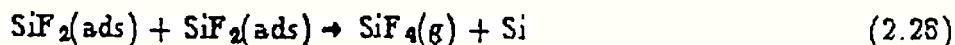


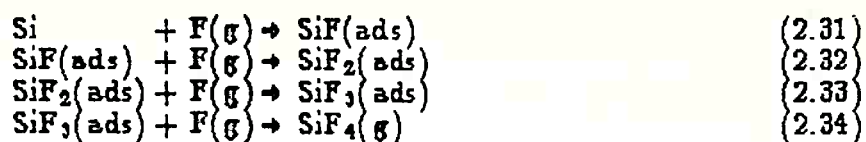
Figura 2.20 Modelamento da taxa de corrosão em função do fluxo de gás de entrada para pressão de operação constante. Note-se as limitações na taxa de corrosão por falta de gás reagente ou por excesso de velocidade de bombeamento [2.60].

Os processos de adsorção, no caso de espécies halogenadas adsorvendo-se sobre o silício, em hipótese ocorrem primeiramente em sítios nos quais seus vizinhos estejam desocupados, devido a existência de fortes interações repulsivas [2.61]. Uma segunda hipótese sugere também que além dessa preferência, os átomos adsorvidos na superfície reorganizam-se de tal modo a criar um ordenamento na superfície. O estudo desses mecanismos é importante uma vez que estão intrinsecamente ligados às reações químicas das superfícies em estudo. No caso particular do silício, na presença de gases que contêm flúor, prevê-se que as reações mais prováveis seriam:



ao invés do processo de fluoração sucessiva proposto inicialmente

[2.62]:



Como visto acima, os possíveis mecanismos de reação envolvidos nesses processos são objeto de intenso estudo e um breve resumo será apresentado no capítulo 4 especificamente para o caso do SiO<sub>2</sub> em gases fluorados.

O processo de dessorção é extremamente importante e para que ele seja realizado é necessário que pelo menos um produto da reação seja volátil e estável termodinamicamente. Isso significa que as condições de pressão e temperatura devem ser propícias para que haja a formação e não a dissociação do produto volátil.

Radicais livres têm altos coeficientes de adsorção ("sticking probability") sobre a maioria das superfícies e rapidamente (tipicamente) quimiossorvem e reagem com as superfícies em contato. Uma das funções básicas do plasma é evitar as altas barreiras de energia encontradas na adsorção dissociativa de moléculas relativamente inertes. Por exemplo, CF<sub>4</sub> não adsorve em muitas superfícies mas os radicais F° e CF<sub>x</sub>° (x < 4) produzidos na descarga adsorvem e reagem facilmente. CF<sub>2</sub>° pode polimerizar em superfícies como o Si formando um filme que inibe a corrosão por átomos de flúor. Na corrosão do SiO<sub>2</sub>, no entanto, acredita-se que o CF<sub>2</sub>° seja tanto uma fonte de flúor atômico para volatilizar o silício como uma fonte de carbono que reage com o oxigênio do SiO<sub>2</sub> formando produtos voláteis. As energias de ativação observadas para reações com radicais livres são tipicamente de décimos de elétron-volt, e portanto essas reações freqüentemente seguem o comportamento da equação de Arrhenius, ou seja, a taxa varia exponencialmente com a quantidade  $-E_a/k_b.T$ , onde  $E_a$  é a barreira de energia (energia de ativação),

$K_b$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta.

Para uma reação espontânea nesse tipo de sistema observa-se que a única espécie volátil possível é o  $\text{SiF}_4$  [2.61]. Já no caso onde ocorre bombardeamento, observa-se também a presença de radicais  $\text{SiF}_x^\circ$  ( $0 < x < 4$ ) devido tanto ao efeito de espirramento quanto ao efeito de evaporação induzida [2.61].

Uma conclusão definitiva, mesmo para um sistema específico, ainda não pode ser formalizada. Não obstante, vários modelos [2.61, 2.62, 2.63, 2.64] procuram contribuir para a elucidação dos mecanismos envolvidos.

No entanto, pode-se simplificar o problema procurando simplesmente distinguir o tipo de mecanismo que esteja ocorrendo sobre a superfície da lâmina. Uma forma bastante adequada de fazê-lo é classificando-se os mecanismos em quatro grupos distintos [2.65]: a) mecanismo puramente físico; b) mecanismo puramente químico; c) mecanismo físico-químico e d) mecanismo foto-químico. Eles estão representados na figura 2.21.

O mecanismo puramente físico é baseado na remoção de material apenas por bombardeamento físico, como mostrado na figura 2.21a. Esse mecanismo é altamente direcional mas pouco seletivo, uma vez que todos os materiais podem ser removidos por bombardeamento.

O mecanismo puramente químico, apresentado na figura 2.21b, é o oposto, sendo altamente seletivo e não direcional (embora possa seguir orientações cristalográficas em alguns casos).

O mecanismo físico-químico é uma combinação dos dois anteriores que, no entanto, produz resultados bastante distintos. A maneira pela qual eles interagem varia de acordo com as condições de processamento. Em geral, a combinação é sinérgica devido a: a) um espirramento físico facilitado quimicamente (ligações fracas geradas quimicamente facilitam o espirramento); b) uma reatividade



química maior devido a criação de defeitos na superfície; c), um espirramento químico (o bombardeamento físico fornece energia para a realização das reações químicas). Qualquer um desses mecanismos gera uma maior taxa de corrosão nas regiões expostas ao bombardeamento comparativamente às regiões não expostas, como ilustra a figura 2.21c. Além disso, esse mesmo processo físico-químico pode tornar-se mais complexo ao envolver a formação de uma camada protetora sobre certas regiões da superfície, dependendo das reações químicas envolvidas. Essa camada protetora (ou passivante) pode ser vantajosa ao formar-se sobre regiões não expostas ao bombardeamento, resultando em um bloqueio das reações químicas sobre elas e a um conseqüente aumento de anisotropia, como observa-se na comparação entre as figuras 2.21c e figura 2.21d. Além disso, essa camada pode formar-se sobre materiais específicos mesmo que eles estejam submetidos a bombardeamento. Dessa forma pode-se aumentar a seletividade do processo.

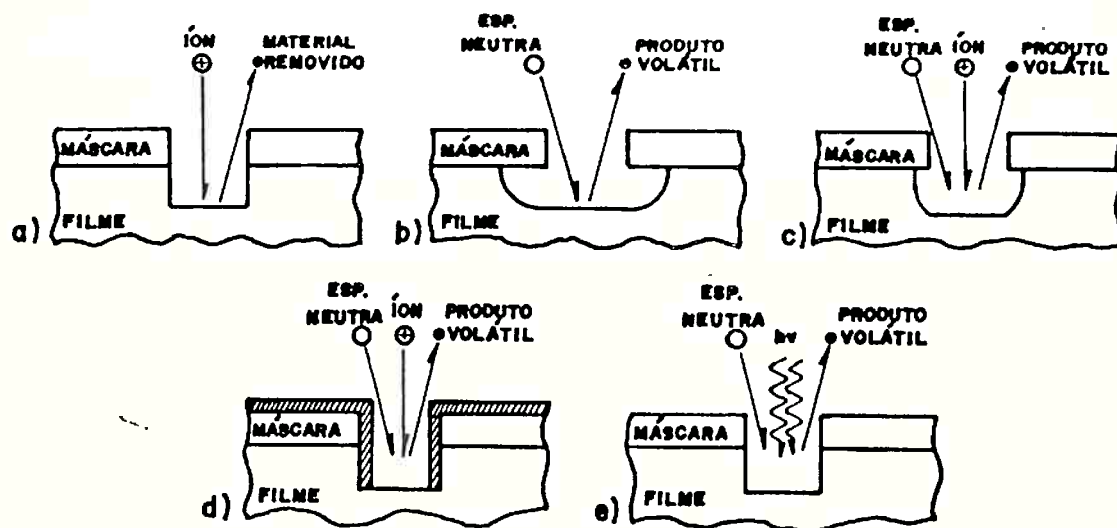


Figura 2.21 Mecanismos básicos envolvidos na corrosão por plasma. a) Mecanismo puramente físico de corrosão; b) Mecanismo puramente químico de corrosão; c) Mecanismo físico-químico sem a formação de camadas protetoras; d) Mecanismo físico-químico com a formação de camadas protetoras e e) Mecanismo foto-químico. Baseado na referência [2.65].

O quarto processo, designado por foto-químico, é semelhante ao físico-químico só que as reações são estimuladas por fótons, possibilitando a obtenção de um processo com elevado grau de anisotropia e boa seletividade, como mostrado na figura 2.21e.

#### 2.2.4 Geração de Espécies Ionizadas em Plasmas para Microeletrônica

Como já foi dito, a utilização de descargas CC sofre um inconveniente muito sério: a impossibilidade de corroer materiais dielétricos. Pode-se eliminar esse problema com a utilização de descargas CA de forma que a carga positiva acumulada durante uma porção do ciclo do sinal CA possa ser neutralizada pelo bombardeamento de elétrons no próximo ciclo. Infelizmente, freqüências da ordem da freqüência de rede não são uma boa solução porque o tempo que o material dielétrico necessita para carregar-se é muito menor que a freqüência de oscilação e portanto durante uma boa parte do tempo a descarga não ocorrerá. Assim, em baixas freqüências tem-se uma série de descargas de curta duração com os eletrodos alternando-se consecutivamente como catodo e anodo. Estima-se qual deva ser a mínima freqüência de utilização [2.66] para que a descarga torne-se estável simplificando-se o problema e supondo-se a corrente constante. A carga acumulada em  $t$  segundos será:

$$Q_a = it \quad (2.35)$$

ou como  $C = \frac{Q_a}{V} \quad (2.36)$

$$t = \frac{C \cdot V}{I} \quad (2.37)$$

Utilizando-se um exemplo prático [2.66], um alvo de quartzo de 3,175mm de espessura tem uma capacitância aproximada de

$0,01\text{pF}/\text{mm}^2$ . Supondo-se  $V = 1000\text{V}$  e a densidade de corrente (típica) de ions da ordem de  $0,01\text{mA}/\text{mm}^2$  tem-se  $t \approx 1\text{Hs}$ . Isto é, pode-se produzir uma descarga praticamente contínua para frequências iguais ou superiores a  $1\text{MHz}$ .

Na prática, uma descarga pode ser mantida continuamente a partir de  $100\text{kHz}$  [2.67]. Porém, neste caso, cada eletrodo servirá continua e alternadamente como anodo/catodo, o que não é muito eficiente nem em pulverização nem em corrosão por plasma.

Se, no entanto, um capacitor é colocado em série com a descarga, como na figura 2.22a, um novo fato torna-se evidente. Devido à diferença de mobilidades entre elétrons e ions, a partir de determinada frequência, conhecida como frequência de oscilação de ions [2.68,2.69], os ions não mais acompanharão as oscilações do sinal CA (devido a sua menor mobilidade) embora, devido a sua maior mobilidade, os elétrons ainda possam acompanhar tais oscilações.

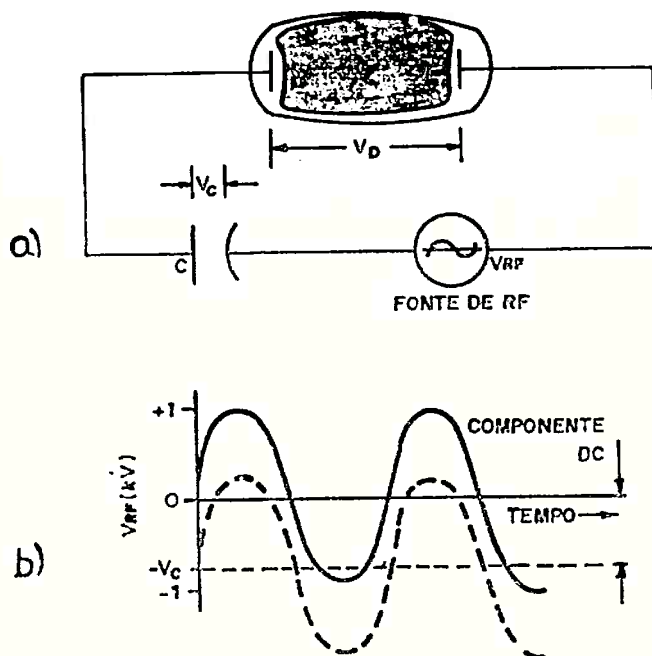


Figura 2.22 Autopolarização CC em uma descarga RF. Devido a maior mobilidade de elétrons comparativamente aos ions, em rádio-frequências, o capacitor externo  $C$  carrega-se negativamente em relação ao plasma [2.70].

Neste caso, observa-se que o capacitor não se descarregará suficientemente rápido durante o ciclo de condução de íons para remover totalmente a carga acumulada durante o ciclo de condução de elétrons (o que pode ocorrer em baixas frequências). Essa carga residual do capacitor adicionará uma componente CC à forma de onda CA, como ilustra a figura 2.22b.

Esse fenômeno pode ser descrito eletricamente por meio de um circuito equivalente da descarga [2.71], como o da figura 2.23.

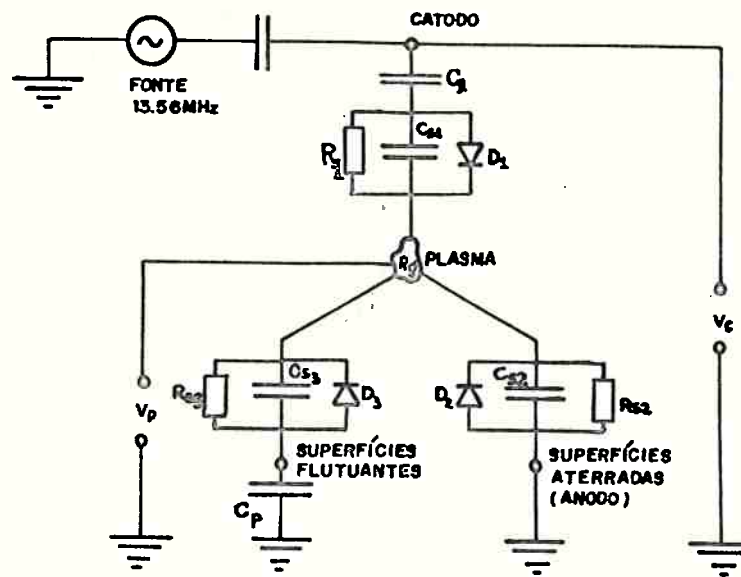


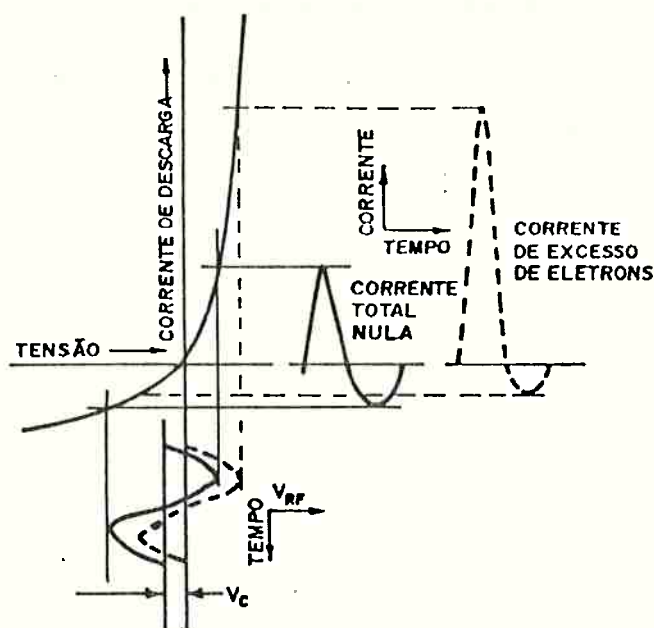
Figura 2.23 Circuito equivalente aproximado de uma descarga RF com eletrodos planares [2.71].

Nesse circuito, a resistência  $r_g$  representa o plasma (é praticamente nula) e está em série com o modelo da região de bainha, cujas propriedades assemelham-se às de um diodo  $D$  (que representa a assimetria da corrente de íons e elétrons através da bainha) em paralelo com um capacitor  $C_s$  (representando a região de carga espacial) e com um resistor  $R_s$  (representando as perdas por colisão na região de bainha), este normalmente desconsiderado. Além disso, se o alvo (ou lâminas) é isolante, então suas capacitâncias  $C_t$  ( $C_1$ ) devem ser consideradas, assim como as

capacitâncias para as paredes do reator  $C_p$ . Em uma análise simplificada basta apenas considerar-se  $r_g$ ,  $D$  e  $C_s$ . O comportamento de diodo na região de bainha pode ser representado por uma relação corrente-tensão (I-V) como da figura 2.24. É importante lembrar que este comportamento de diodo é representativo apenas para frequências suficientemente elevadas de tal forma que os íons não possam seguir as rápidas variações do campo elétrico. Como isso ocorre na faixa de centenas de kHz a alguns MHz, costuma-se identificá-las como rádio-frequências (RF). A frequência mais utilizada para esse fim é de 13,56MHz, que está alocada internacionalmente para aplicações industriais.

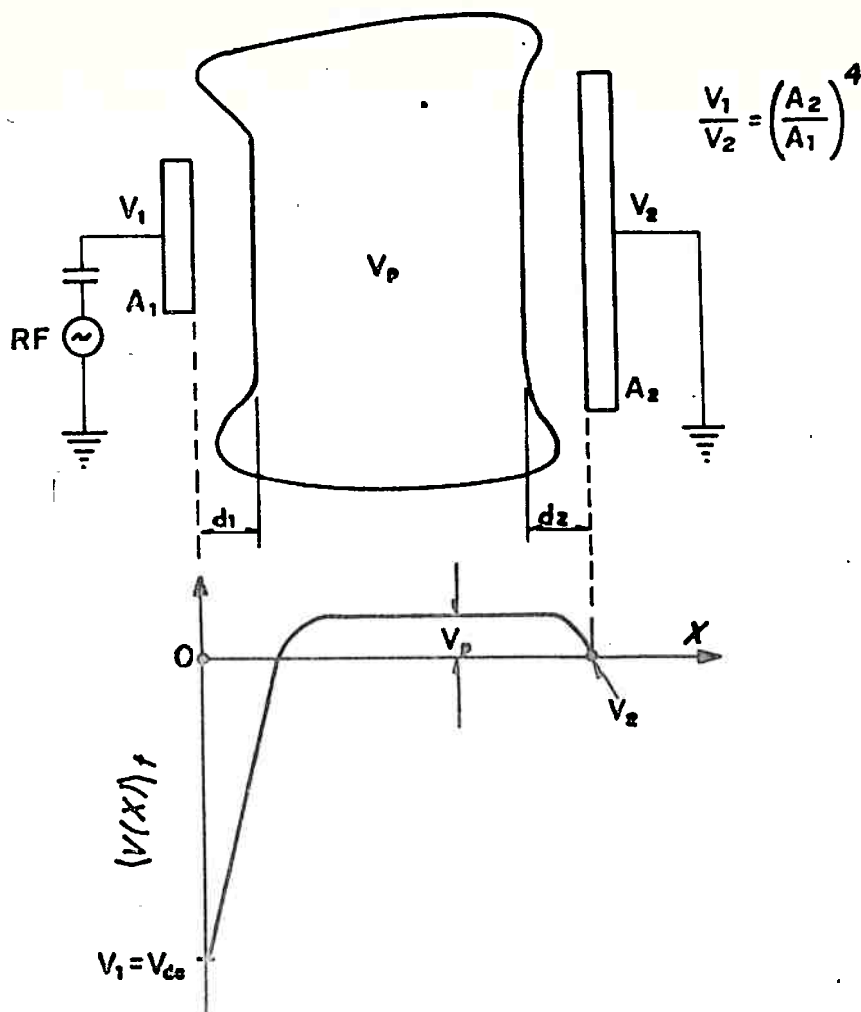
Já foi citado que nestas frequências o capacitor externo da figura 2.22a acumulará uma tensão CC (figura 2.22b). Essa tensão CC será adicionada à tensão RF reduzindo a tensão total (CC+RF) do eletrodo ligado ao capacitor durante o semiciclo positivo (elétrons fluindo para o eletrodo). Considerando-se que, neste caso, os íons provenientes do plasma serão submetidos a um campo elétrico mais intenso durante o semi-ciclo negativo e os elétrons serão submetidos a um campo elétrico mais fraco durante o semi-ciclo positivo, o fluxo total de íons para o eletrodo aumentará, enquanto o de elétrons diminuirá.

A carga do capacitor aumentará até que o fluxo total de corrente durante um ciclo completo de RF torne-se nulo. Isso pode ser ilustrado no diagrama I-V da figura 2.24 como um deslocamento (no ponto de operação do diodo) para tensões negativas de tal forma que a carga total transferida, numericamente igual à área sob a curva  $i(t)$ , seja zero. Essa tensão, chamada de tensão de autopolarização ("self-bias voltage"), depende enormemente das condições da descarga.



**Figura 2.24** Desenvolvimento de uma tensão CC de autopolarização em uma descarga RF. Inicialmente, elétrons em excesso deixam uma carga negativa no capacitor, correspondendo a uma tensão  $V_c$  negativa no eletrodo. A tensão no eletrodo vai tornando-se negativa de tal forma que a corrente de elétrons diminua e a corrente de ions aumenta até chegar-se a um equilíbrio (fluxo total nulo) [2.70].

Um material isolante comportar-se-á exatamente como o modelo discutido acima, possibilitando sua corrosão ou pulverização. Muitas vezes essa característica pode-se tornar um problema formidável, como constatado em alguns experimentos [2.72,2.73,2.74], onde a d.d.p. que surge entre metal e substrato em uma estrutura MOS sobre a lâmina pode causar a ruptura do óxido dielétrico.



**Figura 2.25** Distribuição de tensões em uma descarga RF com capacitor de bloqueio e eletrodos assimétricos. A tensão de autopolarização CC desenvolve-se nas regiões de bainha segundo a relação inversa das áreas dos eletrodos elevada à quarta potência, isto é,  $V_1/V_2 = (A_2/A_1)^4$ . Assim, tensões CC elevadas desenvolvem-se em eletrodos menores [2.50].

A distribuição de tensões em uma descarga RF é altamente dependente de fatores geométricos, como pode ser constatado se for modelado o processo de transporte de íons através da região de bainha da forma proposta por Koenig-Maissel [2.71]. Baseando-se na figura 2.25 e considerando-se as simplificações implícitas no modelo proposto, onde a bainha é suposta isenta de colisões, a densidade de corrente de íons é suposta uniforme e igual em ambos os eletrodos, tem-se que:

$$j_i = \frac{k \cdot V^{3/2}}{m_i^{1/2} \cdot d^2} \quad (2.38)$$

onde  $V$  é a queda de tensão através da bainha,  $d$  é a espessura da bainha,  $m_i$  é a massa do íon e  $k$  uma constante. Como assume-se que  $j_{i1} = j_{i2}$ , tem-se:

$$\frac{V_1^{3/2}}{d_1^2} = \frac{V_2^{3/2}}{d_2^2} \quad (2.39)$$

Modelando-se a região de bainha como um capacitor em paralelo com um diodo em aberto, com capacitância proporcional à área do eletrodo em questão e inversamente proporcional a  $d$ , tem-se:

$$C_b = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (2.40)$$

E considerando-se que a tensão RF será capacitivamente dividida entre as duas regiões de bainha:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} \quad (2.41)$$

que fornece, combinando-se a expressão 2.40 e a expressão 2.41:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{A_2 d_1}{A_1 d_2} \quad (2.42)$$

Substituindo-se a expressão 2.39 na expressão 2.42:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left[ \frac{A_2}{A_1} \right]^4 \quad (2.43)$$

Assim, a bainha próxima do menor eletrodo sofrerá a maior d.d.p. e a razão entre as quedas de tensão é fortemente dependente da razão de áreas entre eletrodos (na prática verifica-se que o fator 4 é exagerado, sendo em média menor que 2 e variando entre 1,0 e aproximadamente 4 [2.75,2.76]). É importante notar que estabelece-se um princípio geral em que para se aumentar a d.d.p. entre eletrodo e plasma deve-se reduzir a área desse eletrodo.

Em realidade, este modelo foi desenvolvido para sistemas de

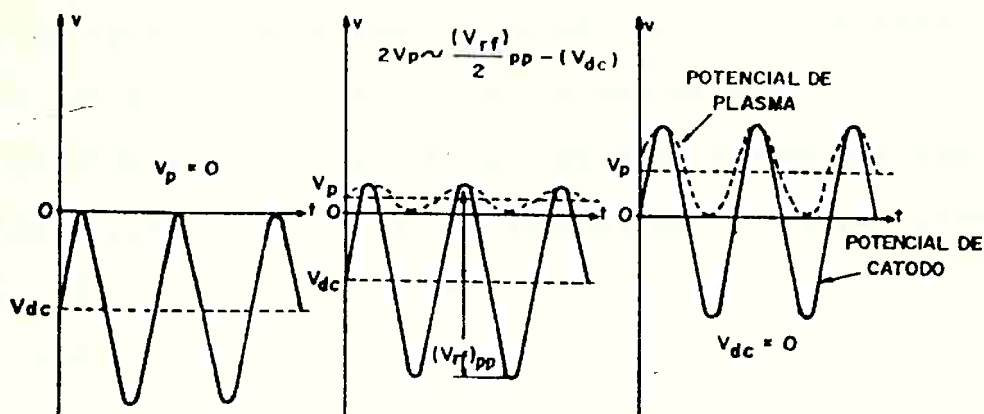


deposição por RF operando em pressões de décimos de pascal, sendo que sua generalização para maiores pressões deve levar em conta os efeitos de colisão na região de bainha. Além disso a razão de áreas deve ser sempre considerada como entre as áreas efetivas dos eletrodos, isto é, as porções dos eletrodos vistas pelo plasma. Finalmente, a hipótese de que as densidades de corrente em ambos os eletrodos é igual é questionável [2.77]. Um tratamento mais rigoroso, considerando as variações temporais e assumindo-se o modelo de Langmuir concluiu que essa relação é melhor aproximada por [2.6]:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left[ \frac{A_2}{A_1} \right]^3 \quad (2.44)$$

Esta relação, como visto, aproxima-se mais dos dados experimentais.

Através dessa relação, conclui-se que quando se deseja um bombardeamento efetivo da lâmina, o que pode ocorrer em processos de corrosão por plasma, a lâmina deve ser colocada sobre o menor eletrodo. Muitas vezes, o maior eletrodo pode ser a própria parede da câmara de reação que representa uma grande área comparativamente à área do eletrodo. Nesse caso costuma-se aterrar as paredes da câmara e a d.d.p. plasma/paredes será pequena enquanto a d.d.p. plasma/eletrodo será elevada. Esse resultado é muito semelhante ao sistema CC, como mostrado na figura 2.26b. Há um grande bombardeamento por ions do menor eletrodo enquanto no maior o bombardeamento é pequeno. A perfeita similaridade entre os sistemas RF e CC evidencia-se também pelo fato que o eletrodo menor é chamado de catodo, em uma clara alusão ao similar CC (simplesmente pelo fato dele estar a um potencial CC mais negativo). A figura 2.26a mostra um caso onde a área do anodo é muito maior que a área de catodo de tal forma que  $V_p=0$ . Caso os eletrodos sejam de mesma área tem-se a distribuição de potenciais da figura 2.26c.



**Figura 2.26** Potencial médio aproximado em função do tempo para uma descarga planar RF: a) Com área de anodo (paredes) muito maior que a área de catodo (eletrodo); b) Com área de anodo relativamente maior que a área de catodo; c) Com área de anodo igual à área de catodo [2.75].

Além de permitir o bombardeamento de superfícies isolantes, a descarga RF é mais eficiente em termos de ionização que a sua equivalente CC. Isso pode ser observado experimentalmente. A baixas frequências o comportamento é muito semelhante à descarga CC com limitações semelhantes, particularmente com relação à mínima pressão de operação (em torno de 5Pa [2.78]). Mas, aumentando-se a frequência de operação a mínima pressão reduz-se, atingindo valores em torno de 0,1Pa em 13,56MHz [2.79]. Nestas circunstâncias, parece haver algum mecanismo adicional ocorrendo ou, então, uma fonte adicional de ionização por elétrons. Outra manifestação do mesmo efeito é que, a uma dada pressão, a impedância da descarga diminui com o aumento da frequência, tal que a uma dada tensão obtém-se uma maior corrente através da descarga.

Essas observações, no entanto, carecem de explicações conclusivas [2.76]. Uma provável fonte de ionização adicional seriam os elétrons secundários emitidos pelas paredes do reator

através de um fenômeno de ressonância, onde o campo elétrico invertendo-se no instante exato levá a um maior efeito de ionização [2.79]. Outra suposição é de que o campo de RF modula tanto a tensão de bainha como sua espessura. Assim, pode ocorrer que um elétron aproximando-se da região de bainha adquire energia dessa oscilação de bainha e é arremessado de volta ao interior do plasma com energia adicional [2.79]. Além disso, sabe-se que no caso de descargas CC os elétrons tendem a ficar confinados no interior do plasma devido às quedas de potencial nas bainhas. No caso de descargas RF presume-se que este efeito seja maior, já que durante a maior parte do ciclo de RF a barreira para escapar do plasma é muito maior que no caso CC [2.79].

Um aumento maior na eficiência de ionização pode ser obtido aumentando-se ainda mais a frequência [2.80]. Por esse motivo, em alguns casos, opera-se na faixa de microondas (mais especificamente 2,45GHz). Com isso pode-se obter graus de ionização muito elevados sem contudo criar-se uma d.d.p. entre plasma e eletrodo exageradamente elevada. Neste caso o mecanismo aceito como responsável pelo maior grau de ionização é aquele em que um elétron realiza uma colisão elástica em um tempo adequado com respeito à fase do campo elétrico, de tal forma que sua velocidade e energia aumentam [2.79]. Idealmente, um elétron deveria fazer uma colisão elástica com um átomo e mudar o sentido de seu movimento no instante em que o campo também inverte o seu sentido. Dessa forma um elétron pode obter energia de ionização a partir de campos elétricos relativamente fracos [2.79].

Outra forma bastante utilizada de se aumentar a eficiência de ionização é evitando-se que elétrons secundários emitidos pelo catodo e que ainda não tenham se recombinado na descarga venham a ser coletados pelo anodo e perdidos pela descarga. Isso pode ser feito garantindo-se que suas trajetórias tenham seu comprimento

aumentado ou então que elas sejam alteradas de tal forma que os elétrons tendam a retornar ao catodo. Assim, o tempo que os elétrons permanecem no volume do plasma e conseqüentemente a probabilidade de ionização são aumentadas. O encurvamento das trajetórias pode ser obtido aplicando-se um campo magnético acima e paralelamente à superfície do catodo. O movimento dos elétrons secundários resultante da existência de um campo elétrico  $E$  (direção  $\bar{y}$ ) e um campo magnético  $B$  (direção  $\bar{z}$ ) perpendiculares entre si é apresentado na figura 2.27.

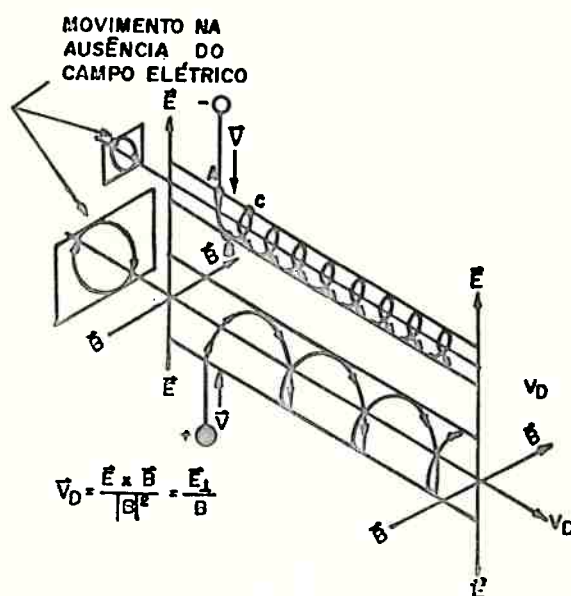


Figura 2.27 Movimento de partículas carregadas quando submetidas a um campo elétrico  $E$  perpendicular a um campo magnético  $B$ . As partículas adentram a região de campo eletromagnético com velocidade  $\vec{v}$  perpendicular aos mesmos [2.70].

Pode-se descrever o movimento de um elétron neste caso supondo-se que ele, ao ser ejetado do catodo, possui velocidade nula. Logo a força magnética que atuará sobre ele é nula ( $F_m = e\vec{v} \times \vec{B} = 0$ ). Baseando-se na figura 2.27, nota-se que ele será acelerado na direção  $\bar{y}$  pelo campo elétrico ( $F_e = eE$ ), ganhando velocidade nessa direção e passando a sofrer a ação do campo magnético ( $F_m = e\vec{v} \times \vec{B}$ ) na direção  $\bar{x}$  (se ele estiver presente), conferindo-lhe uma

componente de velocidade paralela à superfície do cátodo ( $d\bar{x}/dt = Be \bar{y}/m$ ) (ponto A).

Essa velocidade na direção  $\bar{x}$  produz então uma força magnética na direção  $\bar{y}$  (negativa) que se opõe à força elétrica reduzindo a força total na direção  $\bar{y}$  até que ela torne-se zero (ponto B). Nesse ponto a velocidade é máxima na direção  $\bar{x}$  e o movimento é todo realizado na direção  $\bar{x}$ , paralela à superfície. Uma vez que a força magnética é sempre perpendicular ao vetor velocidade, ela não aumenta a magnitude da velocidade do elétron, apenas afetando sua direção.

A partir do ponto B, a força magnética é orientada na direção do eixo  $\bar{y}$  negativo e o elétron reverte o movimento que inicialmente era em direção ao anodo e dirige-se agora ao catodo. Dirigindo-se ao catodo ele é desacelerado até atingir o ponto C, onde a velocidade é nula. O processo repete-se, apenas levando-se em conta que o elétron movimentou-se na direção  $\bar{x}$ . Esse movimento pode ser representado matematicamente pela equação de uma cicloide no plano x-y [2.70].

Devido a esse tipo de movimento próximo ao catodo (englobando a região de bainha), a eficiência de ionização é aumentada e a impedância da descarga é reduzida em relação ao tipo CC. Isso implica em uma menor d.d.p. na região de bainha para uma dada potência, implicando em ions menos energéticos bombardeando o catodo.

Esse campo magnético pode tanto ser gerado por um magneto permanente (mais comum) como por um eletromagneto. É importante notar que o campo magnético adequado é aquele em que a trajetória dos ions é pouco afetada por ele, enquanto a trajetória dos elétrons é influenciada o suficiente para produzir o efeito magnetron descrito.

Uma terceira forma de aumentar-se o grau de ionização do plasma, que no fundo é uma combinação das duas primeiras, é aquela em que se cria o plasma em baixas pressões (133MPa a 13,3MPa) com o auxílio de uma fonte de microondas ("microwave etching") e de um campo magnético, dando origem à configuração conhecida como ECR [2.81,2.82]. Quando a frequência orbital dos elétrons livres do plasma que estão sujeitos ao campo magnético iguala-se à frequência do sinal de microondas ocorre um fenômeno de ressonância ciclotrônica dos elétrons ("Electron Cyclotron Resonance"-ECR) e eles ganham energia [2.81,2.83]. A frequência ciclotrônica dos elétrons é dada por [2.83]:

$$f_c = \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{m_e c} \quad (2.45)$$

onde  $f_c$  é a frequência ciclotrônica dos elétrons,  $e$  é a carga do elétron,  $m_e$  a massa do elétron,  $c$  é a velocidade da luz e  $B$  é a intensidade do campo magnético em Gauss. Como a frequência padrão de operação em microondas é 2,45GHz, a expressão 2.45 mostra que para ocorrer ressonância a intensidade do campo magnético deve ser de 075G.

## 3 - CONFIGURAÇÕES UTILIZADAS E MÉTODOS DE DIAGNOSE

Uma vez apreciada a formação do plasma, suas características e como alterá-las com o objetivo de melhorar determinados aspectos, é interessante analisar-se como são implementadas, na prática, as descargas gasosas utilizadas para a corrosão por plasma e como podem ser extraídas informações do processamento com vistas ao seu estudo, controle e melhoria.

### 3.1 Configurações Utilizadas

Os equipamentos de corrosão a seco podem ser representados esquematicamente como na figura 3.1. Dependendo da implementação de cada um dos blocos, e de como eles estão acoplados entre si, atribui-se uma designação específica ao equipamento ou arranjo experimental.

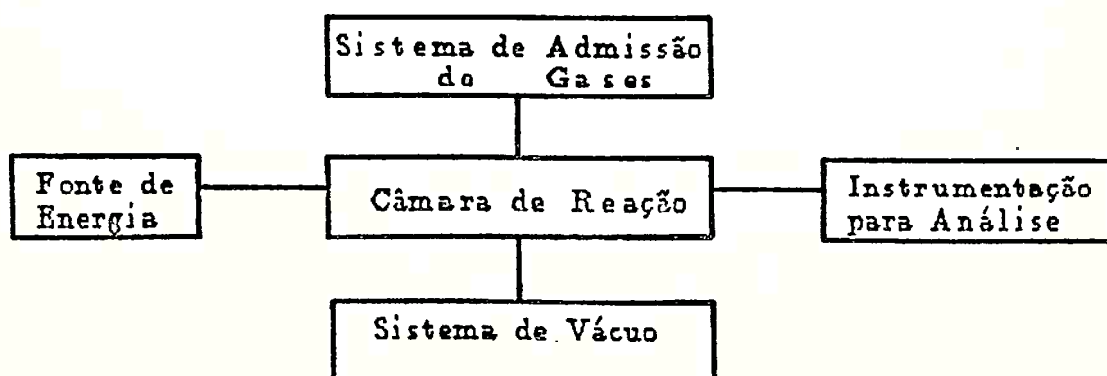


Figura 3.1 Representação esquemática de um equipamento de corrosão a seco.

Em realidade, uma miríade de designações, muitas vezes conflitantes entre si, é utilizada tornando difícil a clara identificação de qual a melhor configuração para determinada aplicação. Portanto, uma análise criteriosa de cada configuração

deve-se basear no amplo conhecimento da fenomenologia envolvida. Assim, optou-se pela apresentação das várias técnicas empregadas procurando-se justificar sua nomenclatura e identificando, à luz das informações fornecidas no capítulo 2 deste trabalho, o conjunto de características a elas associadas. Neste sentido, a árvore apresentada na figura 3.2 é elucidativa [3.1].

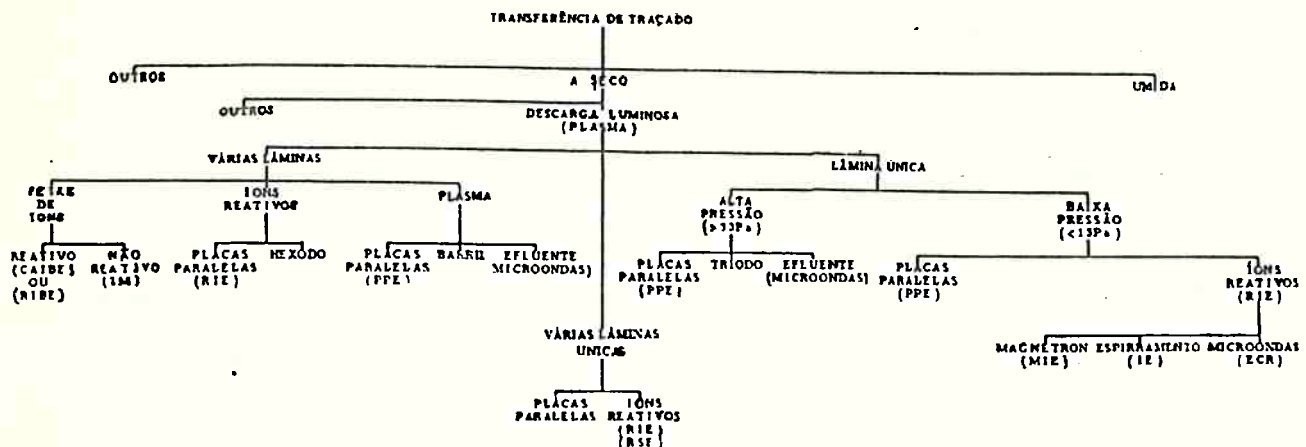


Figura 3.2 Árvore representativa das técnicas de corrosão a seco disponíveis [3.1].

O primeiro ramo, designado por "outros", representa qualquer técnica de geração de traçados que não seja realizada em um banho líquido ou assistida por um gás excitado. Pode-se citar como exemplo a dissolução de  $\text{SiO}_2$  sob fotorresiste negativo por permeação de HF em fase gasosa [3.2]. As técnicas de corrosão líquida são aquelas normalmente utilizadas em microeletrônica e amplamente referenciadas em literatura [3.3,3.4]. As técnicas de corrosão a seco englobam as técnicas que utilizam, de alguma forma, uma descarga ardente como fonte de reagentes e também técnicas que não se utilizam da mesma. Dentre as técnicas de corrosão a seco que não utilizam descargas luminescentes, a mais conhecida é a corrosão a seco assistida por laser [3.5,3.6], cujo mecanismo foi apresentado na figura 2.21e e uma implementação



possível é aquela da figura 3.3.

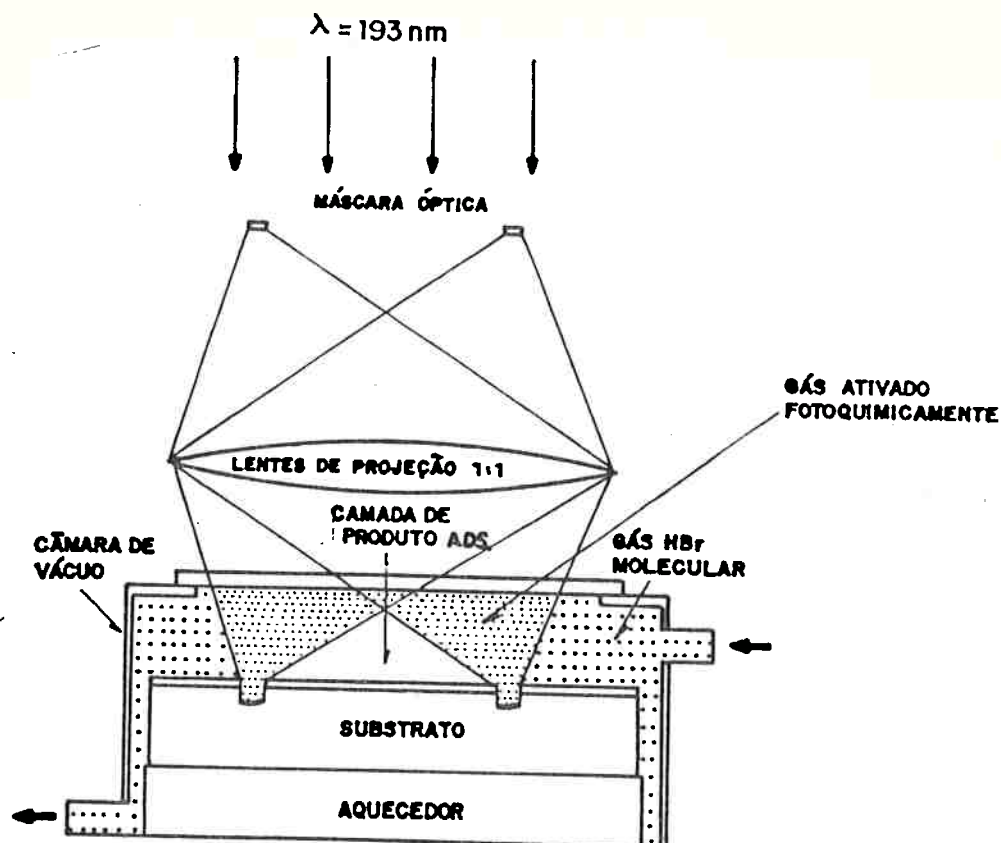


Figura 3.3 Representação de um equipamento de projeção/corrosão a seco por laser. Máscaras ópticas em placas de quartzo transparentes no UV e máscaras metálicas são utilizadas para criar a imagem. A pressão do gás HBr fluindo sobre a amostra está entre 65Pa e 650Pa [3.6].

O laser é considerado uma fonte ideal de fótons porque sua faixa estreita de emissão permite a excitação seletiva de ligações de átomos e moléculas. A grande vantagem da corrosão a seco assistida por laser em relação àquela assistida por plasma é que ela pode ser feita diretamente na lâmina sem o auxílio de uma máscara. No entanto, problemas formidáveis relacionados à resolução, uniformidade do feixe de laser sobre a área da pastilha, confiabilidade do laser, produtividade ("throughput") etc., ainda não permitiram a sua larga utilização em processos para semicondutores.

As técnicas de corrosão a seco assistidas por plasma, escopo

deste trabalho, tem um número impressionante de ramificações. A primeira grande subdivisão prática (ênfatize-se) é quanto ao número de lâminas processadas ao mesmo tempo. Pode-se processar várias lâminas ("batch-B"), uma única lâmina ("single wafer-SW") ou várias lâminas únicas ("mini-batch-MB"), onde tem-se várias câmaras do tipo lâmina única incorporadas no mesmo equipamento. A tabela 3.1 apresenta alguns equipamentos industriais subdivididos segundo essa nomenclatura (B,SW,MB).

A justificativa para a utilização de um equipamento para várias lâminas está relacionada à capacidade de produção ("throughput") Para óxido de silício térmico, ela é da ordem de 60 lâminas/hora [3.7] para um equipamento várias lâminas, enquanto para um equipamento lâmina única ela é da ordem de 30 lâminas/hora [3.8]. Obviamente este último apresenta um controle muito maior sobre a qualidade final da corrosão. No entanto, é importante mencionar que praticamente todas as configurações encontram defensores no mercado de equipamentos.

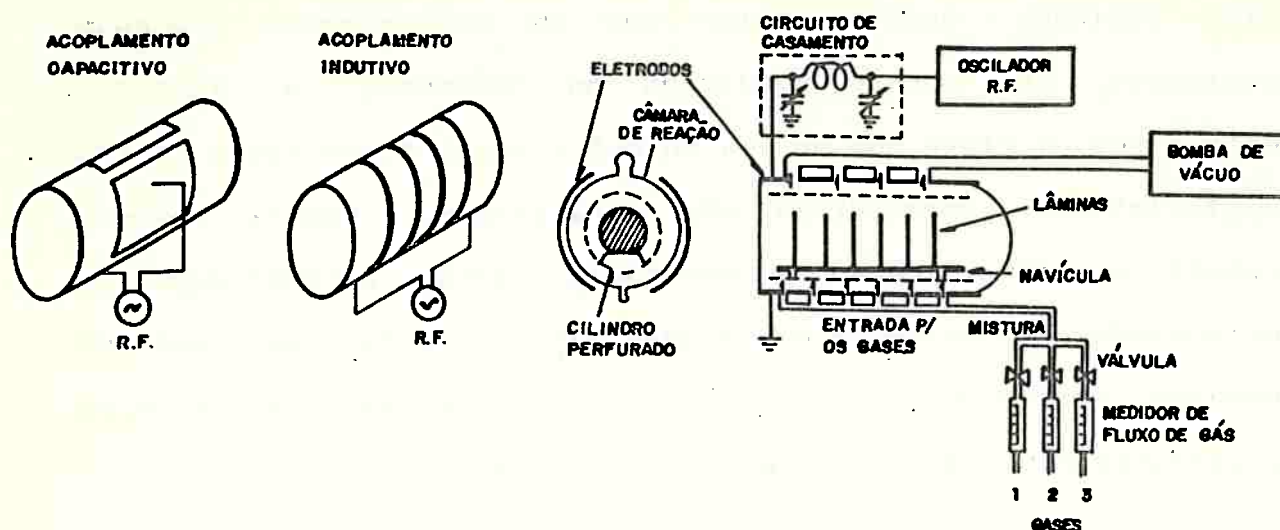
Historicamente, os primeiros tipos de equipamentos desenvolvidos eram normalmente para várias lâminas [3.9] e voltados à corrosão de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e silício policristalino. Hoje em dia, no entanto, quando o custo de uma única lâmina processada pode atingir US\$ 3.000,00 [3.10], é essencial restringir ao máximo as variações lâmina-a-lâmina, perdas por mau funcionamento, tempo de desenvolvimento de processo, etc. e garantir a facilidade de automação e a determinação precisa de fim de processo. Assim, a técnica de lâmina única tornou-se viável. No entanto, ainda hoje, quando necessita-se de uma alta produção aliada aos benefícios da técnica de lâmina única, implementa-se um equipamento para várias (até quatro) lâminas únicas [3.11].



Independentemente da técnica em questão, se lâmina única ou se várias lâminas, pode-se dizer que os equipamentos empregam basicamente as mesmas condições no referente a aspectos construtivos. É claro que se uma ou outra opção é utilizada certas características específicas são enfatizadas. Assim, embora persista a classificação apresentada, serão apresentadas as configurações normalmente empregadas dando-se ênfase ao tipo de mecanismo empregado (como descrito em 2.2.3) e não tanto se eles são voltados para lâmina única ou várias lâminas.

### 3.1.1 Reator Tipo Barril ou Tipo Túnel

O reator tipo barril foi o primeiro tipo de equipamento de corrosão por plasma utilizado industrialmente [3.12]. Ele originou-se de reatores mais antigos utilizados para oxidação de materiais orgânicos, isto é, queima por plasma ("plasma ashing") [3.13]. Esses reatores operam em pressões entre 26Pa e 266Pa, com os eletrodos colocados externamente, podendo ser tanto as duas placas de um capacitor como os terminais de uma bobina (figura 3.4). Esses sistemas foram utilizados para remover fotorresistes pela reação com oxigênio, em um ambiente de plasma. Descobriu-se acidentalmente que quando introduzia-se as lâminas em um carregador de TEFLON\* não apenas o fotorresiste era atacado [3.13], devido à dissociação do material do carregador quando em contato com o plasma. Assim, passou-se a empregar o gás tetraflúor-metano (Freon 14 - CF<sub>4</sub>) como gás reagente, contando ainda com algum outro aditivo, notadamente oxigênio (O<sub>2</sub>). Estes reatores acomodam tipicamente entre 20 lâminas a 50 lâminas de até 200mm podendo processar até 400 lâminas/hora [3.14].



**Figura 3.4** Representação de um equipamento de corrosão a seco por plasma tipo túnel ou barril [3.15,3.16].

O reator consiste de um tubo cilíndrico, normalmente feito de quartzo, com o gerador de RF aplicado externamente. Um tubo metálico perfurado é colocado no interior do reator de tal forma a confinar a descarga na região anular entre o tubo metálico e o tubo de quartzo (paredes da câmara). As lâminas são colocadas em um carregador no centro do tubo metálico e normalmente não estão conectadas eletricamente a outras partes. Os radicais livres criados pela descarga difundem-se a partir da região de descarga até as lâminas, mas os íons energéticos e elétrons do plasma não atingem a região das lâminas. Como a corrosão é promovida apenas pelos radicais livres sem contar com o auxílio de íons energéticos, a corrosão é puramente química, isto é, ela tende a ser isotrópica, bastante seletiva (seletividades maiores que 100:1 [3.16] são normalmente obtidas) e normalmente com pouco ou nenhum dano por radiação. Essa natureza isotrópica da corrosão limita sua aplicação à remoção de fotorresistes e etapas não críticas. No entanto, alguns materiais, tal como alumínio (Al), não podem ser corroídos nesses reatores pois necessitam de bombardeamento de

ions energéticos para remover por espirramento o óxido nativo ( $Al_2O_3$  no caso do Al).

### 3.1.2 Reator Efluente

Neste tipo de reator as espécies ativas são criadas em um plasma que não está em contato com as lâminas, como mostrado na figura 3.5. Assim, uma vez geradas essas espécies, elas são transportadas em direção às lâminas. Normalmente utiliza-se microondas para gerar as espécies ativas de tempo de vida longo necessárias neste tipo de configuração, devido principalmente ao maior grau de ionização do plasma obtido (vide seção 2.2.4). Esse tipo de reator foi inicialmente introduzido por Horiiki e Shibagaki [3.17] preocupados com danos às estruturas integradas, sendo esta a principal razão para a sua utilização. Note-se que neste tipo de reator a corrosão também é isotrópica por ser um processo puramente químico. A produtividade desses equipamentos pode atingir 800 lâminas/hora [3.14].

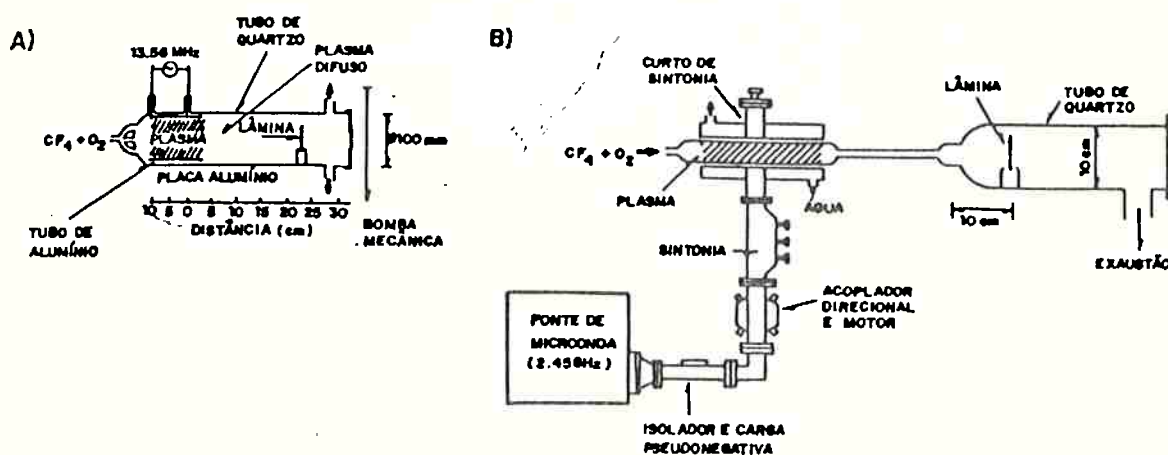


Figura 3.5 Representação de um equipamento de corrosão por plasma tipo efluente: a) Utilizando excitação RF; b) Utilizando excitação por microondas [3.18].

### 3.1.3 Reator Planar ou de Placas Paralelas

Como descrito anteriormente, lâminas expostas aos íons energéticos do plasma permitem a ocorrência de corrosões assistidas por íons (item 2.2). Configurações que utilizem placas paralelas podem direcionar íons energéticos para as superfícies a serem atacadas, devido a aceleração que esses íons sofrem ao entrarem na região de bainha. Assim, os mecanismos b) a d) da figura 2.21 podem ser observados neste tipo de reator, dependendo das condições de operação. O primeiro reator de placas paralelas foi introduzido comercialmente pela "E.T. Systems" em 1976 nos E.U.A. [3.19] baseando-se nos conceitos desenvolvidos e testados por R.A. Heinecke da STL-Inglaterra [3.20], empregando o reator desenvolvido por A.R. Reinberg para deposição de filmes finos por PECVD [3.21].

Esse tipo de reator tem características bastante próprias e é exemplificado na figura 3.6a. Primeiramente, os eletrodos são praticamente simétricos e o grau de confinamento do plasma é elevado, dando origem a distribuição de potenciais da figura 3.6b. Assim, pode-se obter diferenças de potencial elevadas que permitem a corrosão assistida por íons. No entanto, neste caso, tanto as lâminas como o outro eletrodo são bombardeados, o que pode causar problemas de contaminação. Além disso, para confinar-se o plasma no espaço entre os eletrodos costuma-se operar em pressões na faixa de 13,3Pa a 133Pa onde o caminho livre médio é da ordem de 0,1mm (50Pa) de forma que os íons realizam várias colisões antes de atingirem a superfície da lâmina e neste caso a energia cinética adquirida pelos íons não é a energia equivalente à d.d.p. plasma/eletrodo (entre 1eV e 100eV). Sistemas construídos nessa configuração podem ser tanto lâmina única como várias lâminas.

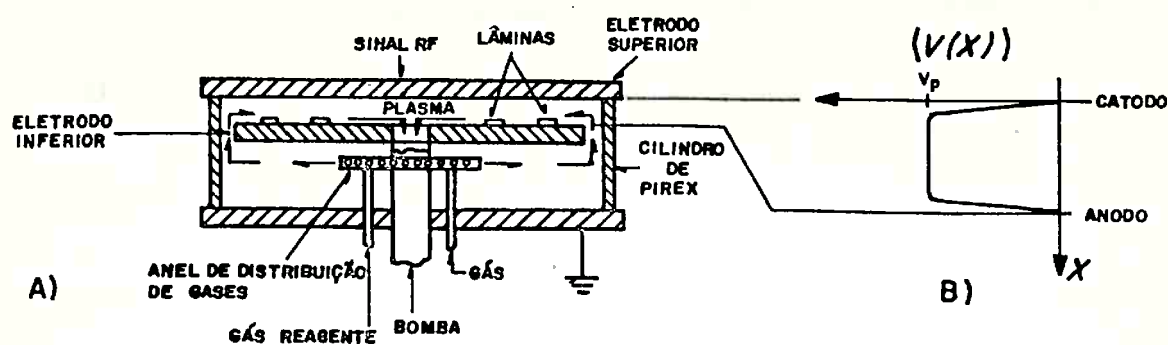


Figura 3.6 a) Representação de um reator planar (placas paralelas) com áreas de anodo e catodo aproximadamente iguais; b) Distribuição de potenciais médios (CC) em seu interior [3.21].

A figura 3.7 apresenta uma configuração bastante particular, chamada de configuração de placas empilhadas. Neste caso tem-se um par de eletrodos para cada lâmina, opera-se em 450KHz e suas maiores aplicações são para a corrosão de  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  e silício policristalino [3.22].

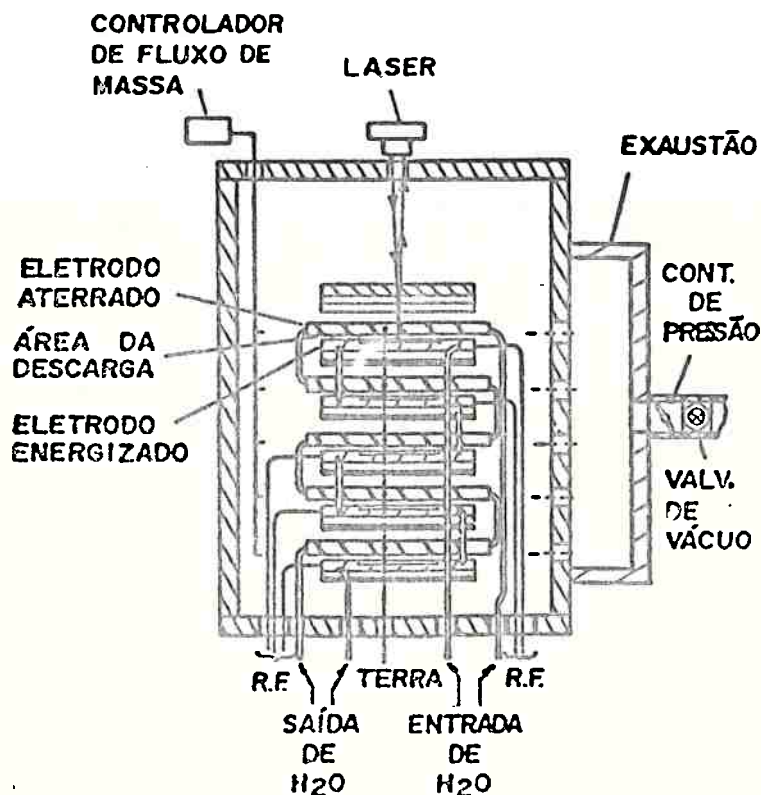


Figura 3.7 Representação esquemática de um reator tipo placas paralelas empilhadas [3.22].



Pode-se aumentar a importância do mecanismo de bombardeamento físico tornando-se os eletrodos assimétricos e diminuindo-se a pressão de trabalho, como visto na figura 3.8.

Isso possibilita uma distribuição de potenciais semelhante à apresentada na figura 2.26b, onde além da maior d.d.p. plasma/eletrodo tem-se também um maior caminho livre para as partículas. Neste tipo de configuração pode-se atingir d.d.p. de até 1000eV entre plasma e eletrodo [3.24], sendo comum a utilização de potenciais entre 200V e 500V [3.25] (note-se que, neste caso, o potencial de plasma é pequeno quando comparado ao potencial de autopolarização de eletrodo e pode-se assumir que a d.d.p. plasma/eletrodo é aproximadamente igual ao potencial de autopolarização).

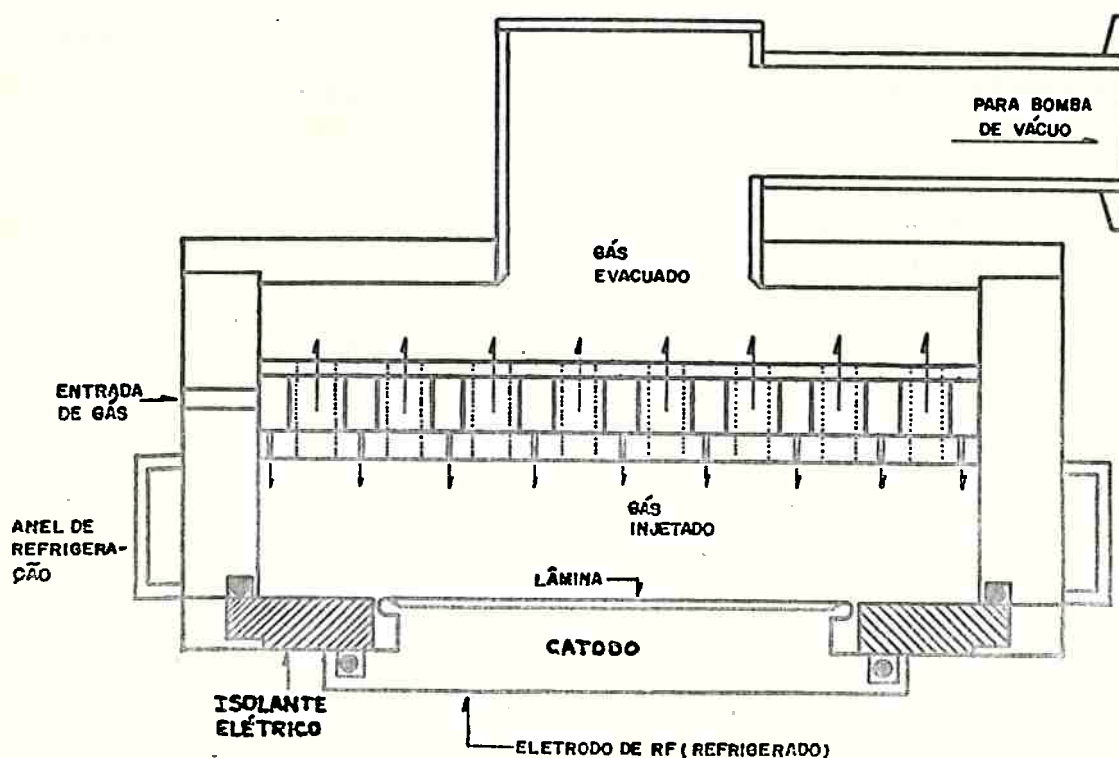


Figura 3.8 Representação de um reator tipo placas paralelas com área de catodo menor que a área de anodo [3.23].

Embora neste trabalho procure-se classificar as configurações pelos mecanismos básicos envolvidos, é importante ressaltar que outras alternativas de classificação existem [3.26,3.27,

3.28,3.29,3.30]. Uma dessas alternativas classifica todas as configurações onde as lâminas estão em contato direto com o plasma de corrosão por plasma. Em outro caso, o termo corrosão por plasma ("plasma etching") e o mecanismo de corrosão química tornam-se sinônimos e portanto a corrosão em um reator tipo túnel ou tipo efluente é designada de corrosão por plasma, enquanto a corrosão em reatores de placas paralelas dependendo do mecanismo de corrosão dominante, pode também estar incluída nessa categoria. Alguns grupos atribuem o termo corrosão por plasma às configurações que operam em alta pressão ( $>133\text{Pa}$ ) e finalmente, outros grupos o atribuem às configurações onde as lâminas são colocadas sobre o eletrodo aterrado. Neste último caso, bastante comum, o tipo de reator apresentado na figura 3.7 receberia a denominação de configuração de corrosão por plasma (PE, "plasma etching configuration") ou modo corrosão por plasma ("plasma etching mode"). Da mesma forma, configurações operando em baixa pressão ( $<13,3\text{Pa}$ ) ou com as lâminas colocadas no eletrodo de RF ou com eletrodos de diferentes áreas são chamadas de configuração de corrosão por íons reativos RIE, ("reactive ion etching"). O tipo de reator apresentado na figura 3.8 enquadra-se nessa denominação. Normalmente, essa designação pode ser dada a qualquer configuração onde os mecanismos de corrosão puramente química e por bombardeamento ocorram simultaneamente e sejam importantes nos resultados finais obtidos. Uma designação sinônima para RIE é corrosão por espirramento reativo (RSE, "Reactive Sputter Etching").

O nome "Corrosão por Íons Reativos" (RIE, "Reactive Ion Etching") costuma designar processos onde a corrosão por plasma é acompanhada de um bombardeamento de íons. Esta designação é pouco correta já que a corrosão, realizada por radicais e espécies reativas, é principalmente auxiliada pelo bombardeamento iônico.

Assim, este tipo de processo seria melhor designado por processo de corrosão por plasma assistida por íons [3.31].

A configuração RIE notabilizou-se principalmente pela capacidade de corroer alumínio e suas ligas. Isso deve-se principalmente aos íons altamente energéticos que, inicialmente, são capazes de remover o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) superficial e a seguir manter a superfície limpa para prosseguimento da corrosão [3.32]. Por outro lado, essa energia elevada também é razão de seu maior problema: os danos às camadas superficiais dos filmes expostos, incluindo implantação de elementos e destruição de redes cristalinas [3.33], como será visto na seção 4.7 para o caso específico da corrosão do  $SiO_2$ .

Para contornar-se o problema de altas energias associadas aos íons, esta tem sido mantida no nível mínimo necessário para determinada aplicação. Algumas tentativas de obter-se altas taxas de corrosão sem no entanto recorrer a altas energias de íons têm sido feitas através da inserção de um terceiro eletrodo no sistema (triode, "triode mode") [3.24,3.34], como mostra a figura 3.9. Neste caso a energia de RF é dividida entre dois eletrodos de tal forma que a diferença de potencial entre plasma/eletrodo não é extremamente elevada. Bons resultados foram obtidos dessa forma.

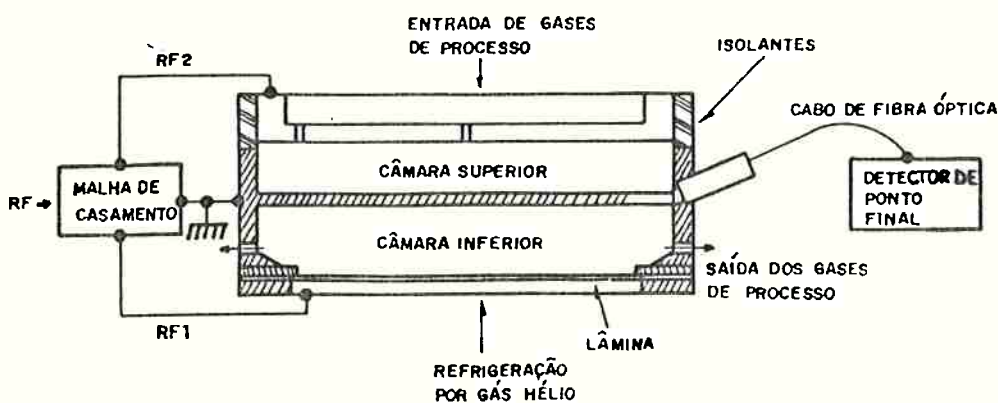


Figura 3.9 Representação de um reator tipo triodo [3.34].

Na prática observa-se que a baixas pressões (em torno de 1,3 Pa) facilmente obtém-se perfis anisotrópicos embora estes não sejam impossíveis a altas pressões ( $\approx 133$ Pa) [3.26]. Mas, operando-se em baixas pressões, reduz-se as taxas de corrosão significativamente o que impõe certas restrições. Assim, alguns fabricantes optaram por operar em baixas pressões mas com o auxílio de um campo magnético, criando uma descarga magnetron ("magnetron etching") [3.35] como mostrado na figura 3.10, aumentando-se a eficiência de ionização e conseqüentemente a taxa de corrosão.

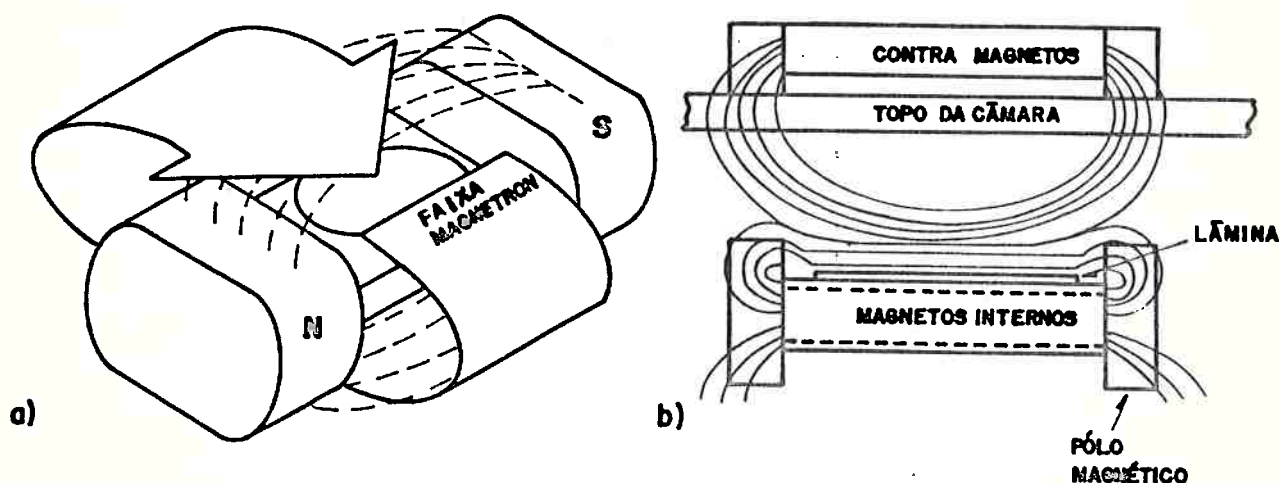


Figura 3.10 Representação de um reator magnetron: a) Detalhe do catodo; b) Detalhe do arranjo de magnetos [3.36].

Outra opção adotada é a de empregar uma fonte ECR no sistema, como citado na seção 2.2.4. A primeira versão implementada desta configuração é apresentada na figura 3.11, onde o plasma é criado em uma determinada região e extraído para a região sobre a lâmina. A fonte ECR pode ser adaptada a um equipamento já existente [3.37,3.38] desde que sejam feitas algumas modificações. A configuração ECR tem merecido destaque por desvincular a densidade do plasma do potencial de polarização do eletrodo onde repousam as lâminas. Assim, está-se livre para ajustar densidade de plasma e

polarização de eletrodo sem que haja mútua dependência [3.39].

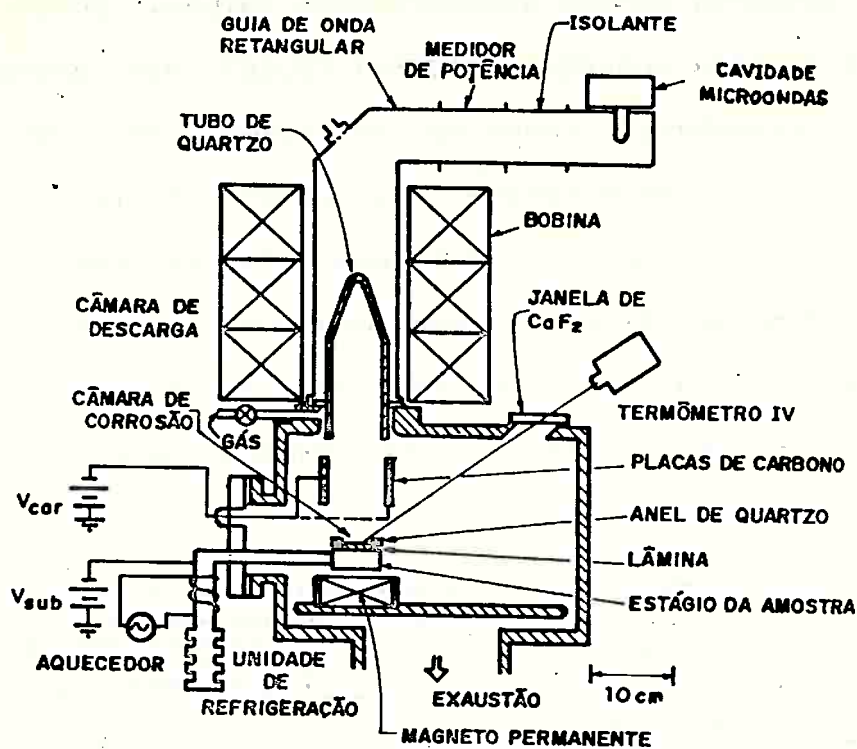


Figura 3.11 Representação de um reator excitado por microondas e com confinamento magnético, gerando o fenômeno de ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR) [3.39].

### 3.1.4 Reatores Cilíndricos

Reatores cilíndricos possuem a forma apresentada na figura 3.12. O eletrodo energizado é hexagonal e situa-se no interior do reator, utilizando-se as paredes externas do reator como contra-eletrodo. O resultado é que a área do eletrodo interno é aproximadamente metade da área do eletrodo externo [3.40]. Assim, obtém-se um tipo de reator assimétrico capaz de permitir de um lado o bombardeamento do eletrodo energizado onde as lâminas repousam e de outro um bombardeamento mínimo do eletrodo aterrado e de outras superfícies. Os reatores cilíndricos também são considerados reatores operando no modo RIE, com pressões de operação variando de 2,7Pa a 13,3Pa [3.41]. Alguns desses reatores têm carregamento

automático e sistemas de vácuo complexos. Chegam a custar 1 milhão de dólares e são certamente os de custo mais elevado. São empregados para corrosão de todos os tipos de materiais, incluindo alumínio e suas ligas, possuindo um desempenho considerado excelente.

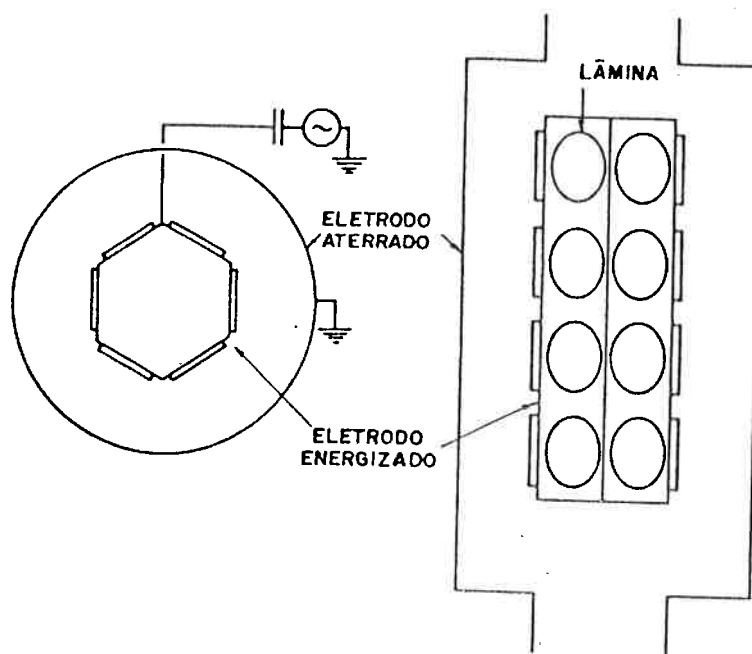


Figura 3.12 a) Representação de um reator cilíndrico (hexodo) [3.42].

### 3.1.5 Reatores para Corrosão por Feixe de íons

Um dos grandes problemas dos processos onde o plasma está em contato íntimo com a lâmina é que as variáveis de processo tornam-se extremamente interligadas. Assim, uma alteração na pressão afeta tanto a densidade de espécies ionizadas como também a sua distribuição sobre as lâminas, altera a distribuição de potenciais no interior do reator e o próprio volume do plasma. O mesmo pode ser dito para outras variáveis macroscópicas, como fluxo, potência de RF ou composição da mistura gasosa. Assim, um parâmetro macroscópico influencia uma série de parâmetros microscópicos. Para se contornar esse problema, idealizou-se um sistema onde um

gás é introduzido em uma fonte de ions do tipo Kaufmann [3.43]. Através de um par de grades de extração, controladas independentemente, ions são extraídos (tipicamente com energias entre 500eV - 1000eV) e arremessados ao porta-substratos como um feixe uniforme de diâmetro próximo de 100mm. Em adição a esses ions energéticos, espécies neutras que se difundem da fonte podem participar da corrosão. A corrosão é realizada a baixas pressões (1300HPa) e é acompanhada muitas vezes de uma combinação de mecanismos químicos e físicos. Inerente a esta técnica é a capacidade de controlar independentemente os mecanismos físicos e químicos [3.44,3.45]. Um exemplo é mostrado na figura 3.13.

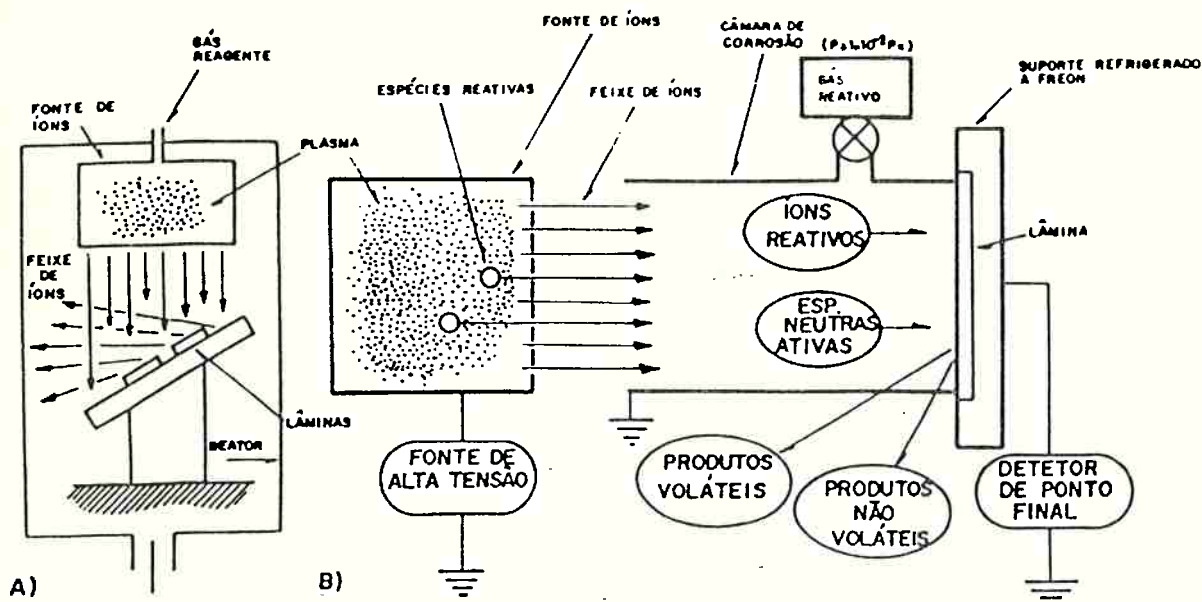


Figura 3.13 Representação de um reator para corrosão por feixe de ions: a) Configuração básica utilizando um gás inerte; b) Configuração utilizando gases reativos na câmara de ionização e no reator [3.45].

Quando utiliza-se um gás nobre o processo é puramente físico e os ions energéticos são extraídos da fonte de ions e dirigidos às lâminas. Neste caso o processo recebe o nome de moagem por feixe iônico (IM - "ion beam milling"). Uma vez que a corrosão é um processo de espirramento, os produtos da mesma não são voláteis e

problemas de redeposição e entrincheiramento são comuns. Para minimizar esses problemas, o processo de moagem por feixe iônico é realizado com inclinação e rotação do porta lâminas. Suas maiores vantagens são a alta resolução (produziu-se estruturas com 0,1 $\mu$ m de largura de linha [3.45]), alto grau de anisotropia, bom controle sobre parâmetros de processo (energia do feixe, densidade do feixe, etc.) e poucos problemas quanto a defeitos gerados por radiação. Por outro lado a falta de seletividade, efeitos de redeposição e entrincheiramento, facetamento de fotorresistes e baixas taxas de corrosão são desvantagens deste tipo de configuração.

Utilizando-se um gás reativo, o processo torna-se físico-químico, combinando as vantagens das configurações planares (seletividade, integridade de fotorresistes e boas taxas de corrosão) com aquelas da moagem por feixe iônico (alta resolução, anisotropia, controle independente dos parâmetros de processo, minimização dos danos por radiação). Neste caso a configuração recebe o nome de moagem por feixe iônico reativo (RIBE, "reactive ion beam milling"). A composição química do gás é escolhida para volatilizar eficientemente a camada a ser corroida com boa seletividade com respeito à máscara e ao substrato. A energia é ajustada independentemente para maximizar a taxa de corrosão ao mesmo tempo que fornece um equilíbrio apropriado entre as componentes química e física da corrosão.

Existe uma terceira possibilidade para essa configuração chamada de corrosão por feixe iônico assistida quimicamente (CAIBE, "chemically assisted ion beam etching"). Neste caso, além do feixe de ions propriamente dito adiciona-se um jato de gás nas proximidades da lâmina de tal forma que se tenha a interação feixe e gás molecular próximo à superfície da lâmina.



### 3.2 Comparação entre as Diversas Configurações

A figura 3.14 apresenta uma representação esquemática de cada uma das configurações apresentadas:

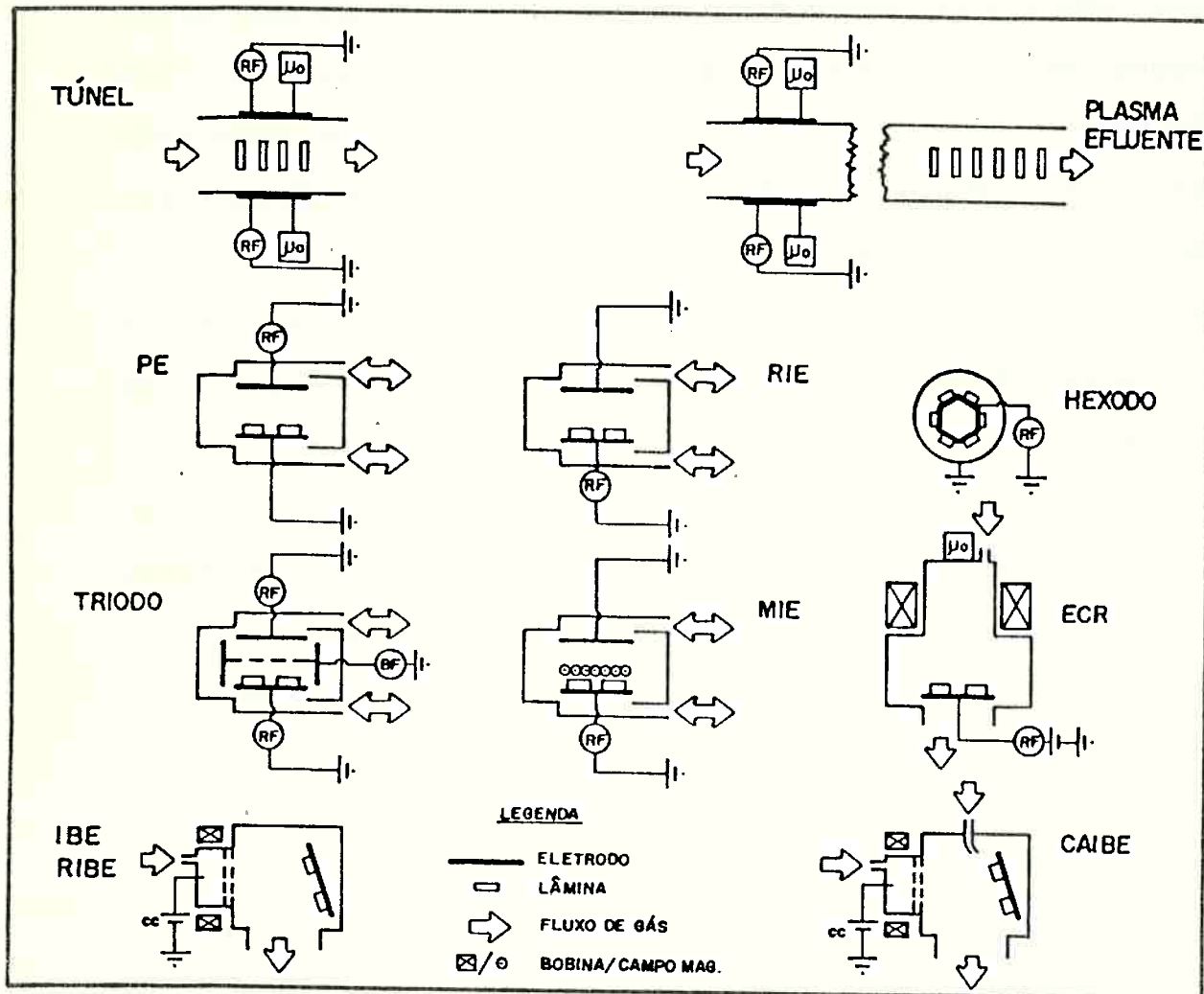


Figura 3.14 Representações esquemáticas das configurações apresentadas.

Todas as configurações citadas apresentam vantagens e desvantagens. A escolha de uma delas está ligada diretamente às especificações do processo que se pretende desenvolver. No caso particular deste trabalho, os critérios para escolha de uma configuração serão abordados na seção 5.1. A título de ilustração, algumas considerações podem ser tecidas. Por exemplo, a remoção de fotorresistas é realizada em reatores tipo túnel uma vez que ela pode ser isotrópica, podendo ser realizada com o auxílio de microondas. No entanto, existem indícios [3.46] que mesmo nesse

caso ocorrem efeitos danosos aos dispositivos, motivo pelo qual em certas aplicações essa remoção é realizada em configurações do tipo efluente ou através de outros meios em que não se utiliza o plasma [3.46]. No caso da corrosão de alumínio tem-se utilizado a configuração RIE ou a configuração cilíndrica (hexodo) quando a relação custo/benefício o permite. Já para silício policristalino, óxidos e nitretos as possibilidades são inúmeras, sendo a escolha nitidamente uma questão de objetivos e condições de contorno.

### 3.3 Monitoração de Processo e Detecção de Ponto Final

Equipamentos de corrosão a seco utilizados em produção VLSI necessitam de instrumentos para monitoração de processo e detecção de ponto final bastante precisos devido à sua complexidade. A maior razão para essa complexidade é o grande número de parâmetros a serem controlados e a interação desses parâmetros de uma forma não completamente compreendida ainda. Em um equipamento típico de corrosão por plasma pode-se citar como parâmetros a serem controlados a potência (ou densidade de potência) do gerador de energia, a composição e o fluxo total da mistura gasosa, a pressão, a temperatura do substrato, a quantidade de material a ser atacado, as condições das paredes do reator, o histórico anterior das lâminas, etc. A única forma de se conseguir uma boa reprodutibilidade é através do controle eficiente desses parâmetros. No entanto, em equipamentos industriais alguns desses parâmetros são dificilmente controláveis ou, muitas vezes, incontroláveis, como por exemplo as condições das paredes da câmara, vazamentos virtuais, retrodifusão e degaseificação. Por outro lado, quando o ataque do filme que serve como substrato deve ser mínimo e o nível de produção elevado, a determinação precisa

do fim de processo é imprescindível. Além disso, algumas dessas técnicas de análise mostram-se extremamente úteis na elucidação dos mecanismos físico-químicos envolvidos.

### 3.3.1 Deteccção de Ponto Final

Existem várias formas de se fazer a detecccção de ponto final. A tabela 3.2 apresenta um resumo dos métodos de detecccção de ponto final citados em literatura, princípios de operação e grandezas medidas.

**TABELA 3.2: MÉTODOS DE DETECCÇÃO DE PONTO FINAL EM CORROSÃO POR PLASMA [3.47].**

MÉTODO DE DETECCÇÃO	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	GRANDEZAS MEDIDAS	TIPO DE INFORMAÇÃO
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO	Intensidade luminosa emitida pela descarga	Emissão luminosa de espécies reativas e produtos da reação	média
REFLEXÃO ÓPTICA	Fenómeno de interferência ou diferença de refletividades	Variação nas espessuras dos filmes	localizada
ESPECTROMETRIA DE MASSA	Alteração na composição gasosa	Reagentes, espécies neutras ou reativas, produtos da reação	média
MONITORAÇÃO DA IMPEDÂNCIA	Alteração de impedância do plasma	Variação no potencial de auto-polarização	média
SONDAS DE LANGMUIR	Modificação na densidade ou distribuição de energia de íons ou elétrons	Corrente coletada pela sonda	localizada
MONITORAÇÃO DA PRESSÃO	Alteração na pressão total	Variação da pressão	média

#### 3.3.1.1 Espectroscopia por Emissão [3.47,3.48].

Uma vez que as técnicas de corrosão por plasma são uma fonte luminosa, não é surpreendente que a técnica óptica mais comum seja a caracterização espectroscópica da descarga luminescente. Sua

utilização como método para detecção de ponto final é a mais antiga dentre as técnicas apresentadas na tabela 3.2. A aplicação inicial dessa técnica foi realizada por S.M. Irving [3.49] que observou a mudança de coloração da descarga luminescente quando o fotorresiste era totalmente consumido em um plasma de oxigênio. A aplicação quantitativa da espectroscopia por emissão foi feita por E.O. Degenkolb e colaboradores [3.50] na remoção de fotorresiste. Os trabalhos de W.R. Harshbarger e colaboradores [3.51], e B.J. Curtis e H.J. Brunner [3.52] estenderam a sua aplicação para a área de corrosão a seco de uma forma mais abrangente. Atualmente, sistemas sofisticadíssimos [3.53,3.54] encontram-se à disposição para a utilização industrial e não apenas de laboratório.

Um arranjo experimental é apresentado na figura 3.15. Dependendo da aplicação esse tipo de montagem pode ser composto simplesmente de um filtro óptico e um fotodiodo [3.55] ou então de complexos arranjos que incluem fibras ópticas, detectores matriciais de estado sólido e sistemas de aquisição e análise de dados computadorizados [3.53]. No entanto, o essencial é que independentemente do arranjo pode-se detectar a luz emitida pelas espécies excitadas presentes no plasma, sejam das espécies reativas, reagentes ou produtos da reação. O espectro de emissão luminosa de um átomo, molécula ou radical livre em um plasma pode ser considerado como uma característica única de cada espécie gasosa e, em aproximação de primeira ordem, as intensidades dos comprimentos de onda mais importantes (característicos) de determinada espécie podem ser correlacionadas com sua densidade no plasma e para detecção de ponto final pode-se assumir essa consideração como válida.

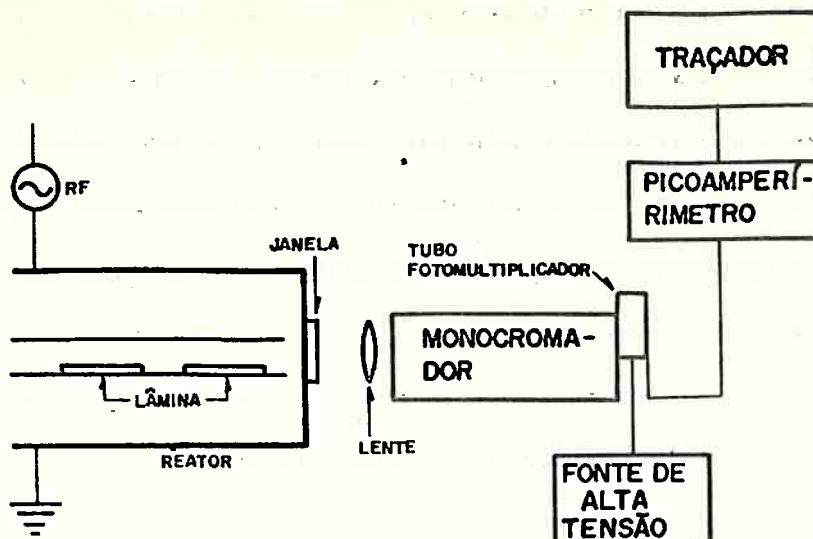


Figura 3.15 Arranjo experimental típico para a detecção de ponto final por espectroscopia de emissão [3.49].

O método comumente empregado para seleção do(s) comprimentoo(s) de onda adequado(s) implica na obtenção de espectros na presença e na ausência do material a ser corroído. A comparação dos dois espectros indica os comprimentos de onda sensíveis ao material durante a etapa de corrosão, como apresentado na figura 3.16a.

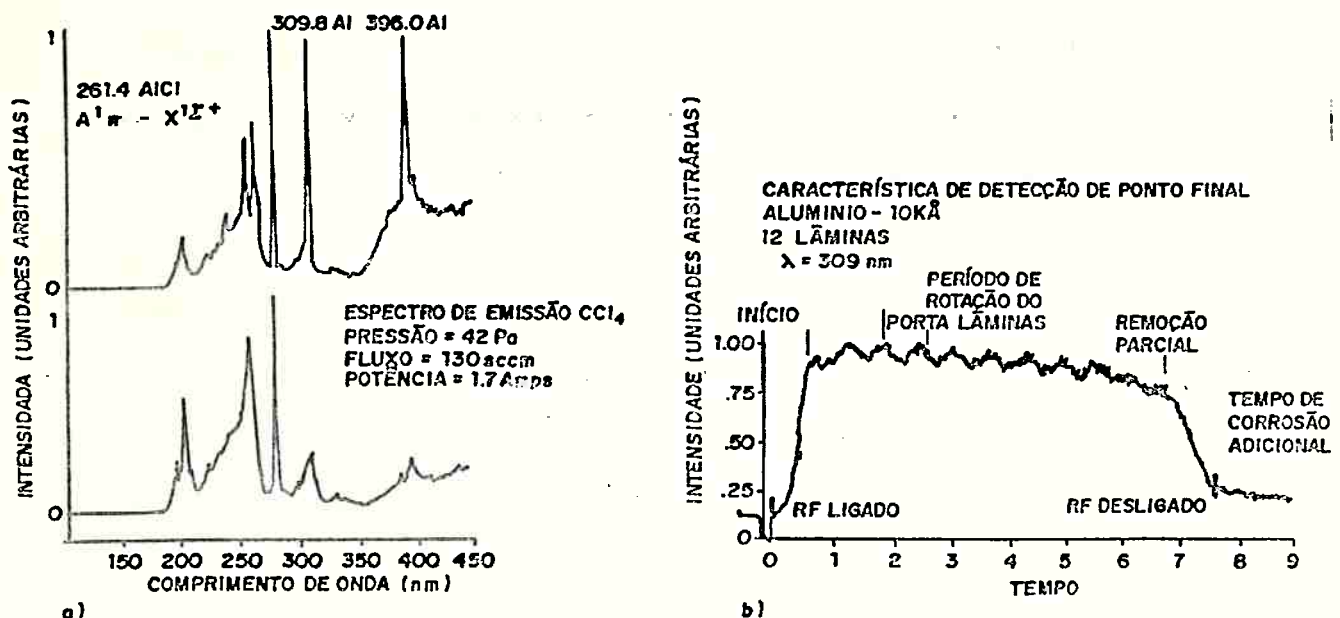


Figura 3.16 a) Espectro de emissão luminosa (200nm-450nm) de uma descarga de  $\text{CCl}_4$ : o espectro superior foi obtido na presença de 12 lâminas com alumínio e o inferior na sua ausência; b) Evolução no tempo da intensidade da linha 309,8nm durante a corrosão de alumínio [3.56].

Para detectar-se o ponto final da corrosão a intensidade de emissão da linha mais sensível é monitorada. Quando a corrosão chega ao final a intensidade de emissão modificar-se-á indicando que o filme foi corroído. Naturalmente, se a linha monitorada corresponder a uma espécie reagente, ao final haverá um aumento da intensidade de emissão; caso contrário, se a linha monitoradora corresponder a um produto da reação, ao final haverá uma diminuição da intensidade de emissão, como mostra a figura 3.16b.

A utilização da espectroscopia de emissão como método de detecção de ponto final apresenta algumas vantagens importantes. Ela é um método não intrusivo que requer apenas a existência de uma janela para observação da descarga, o que facilita enormemente sua utilização em equipamentos industriais. Além disso, por ser uma técnica amplamente estudada e bastante desenvolvida, sua aplicação torna-se bastante simples. Note-se que dificilmente um espectro obtido por determinado instrumento pode ser comparado a um outro obtido por outro instrumento já que na prática os espectros fornecidos (publicados) não costumam ser corrigidos para a eficiência quântica do detector empregado [3.49] e linhas intensas em um caso podem ser de difícil identificação em outro.

A sensibilidade do método é um parâmetro bastante importante. Em primeiro lugar, a monitoração de produtos do processo é mais sensível uma vez que as espécies da reação estão presentes em excesso no interior do reator. Outro fato importante é que mesmo utilizando-se de técnicas sofisticadas de tratamento de sinais é difícil obter-se um processo industrial de detecção de ponto final por espectroscopia de emissão em que a área do material a ser corroído seja menor que 3% da área total exposta [3.55] embora fabricantes aleguem que esse limite é abaixo de 2% [3.8]. Na fabricação de circuitos lógicos essa relação pode ser da ordem de

1% a 2%, o que torna essa técnica inviável industrialmente [3.55].

A tabela 3.3, baseada na referência [3.48], apresenta uma pequena relação de espécies comumente monitoradas por espectroscopia de emissão na detecção de ponto final de materiais utilizados em microeletrônica. Dependendo do equipamento utilizado, até 8 linhas espectrais podem ser monitoradas simultaneamente nas mais diversas combinações [3.53].

TABELA 3.3 RELAÇÃO DE ESPÉCIES MONITORADAS NA DETECÇÃO DE PONTO FINAL POR ESPECTROSCOPIA OPTICA DE EMISSÃO.

FILME A SER CORROÍDO	GASES EMPREGADOS	ESPÉCIES MONITORADAS	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	REFERÊNCIA
FR	O <sub>2</sub>	CO(p) OH(p) H(p) O(x)	298,484,520 309 658 777,843	[3.50],[3.57] [3.58],[3.59]
SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	CO(p)	484,520	[3.55],[3.60]
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> ,CN(p) N <sub>2</sub> (p) F(x)	674 387 704	[3.51],[3.60] [3.61]
Si-poli	SF <sub>6</sub> ,CF <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> Cl Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub>	F(x) CO(p) SiCl(p)	704 298,484,520 287	[3.41],[3.55] [3.62],[3.63] [3.64],[3.60]
Al Al-Cu	Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , BCl <sub>3</sub>  BCl <sub>3</sub>	Al(p) AlCl(p) CCl(x) Cu(p) BCl(x)	308,396 261 255 325 272	[3.52],[3.53] [3.58],[3.62] [3.65],[3.66]
TaSi <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub>	SiCl(p)	288	[3.64]

p=produto  
x=reagente

### 3.3.1.2 Reflexão Óptica [3.49,3.67,3.68]

Alguns métodos de detecção de ponto final não monitoram as condições de plasma mas sim a superfície da lâmina submetida à corrosão. Desses métodos, o mais popular é o método de reflexão óptica ou interferometria laser (figura 3.17a). Esse método baseia-se tanto nas diferenças de refletividade do filme sendo corroído e de seu substrato como nos efeitos de interferência no

filme que está sendo corroído. Monitorando-se as alterações de refletividade em função do tempo pode-se acompanhar o processo de corrosão. No caso de um filme opaco há uma modificação na reflexão quando ele é consumido. Essa modificação é proporcional à relação entre as refletividades do filme e de seu substrato. No caso de um filme transparente, a intensidade refletida variará de uma forma aproximadamente senoidal como o decréscimo na espessura do filme.

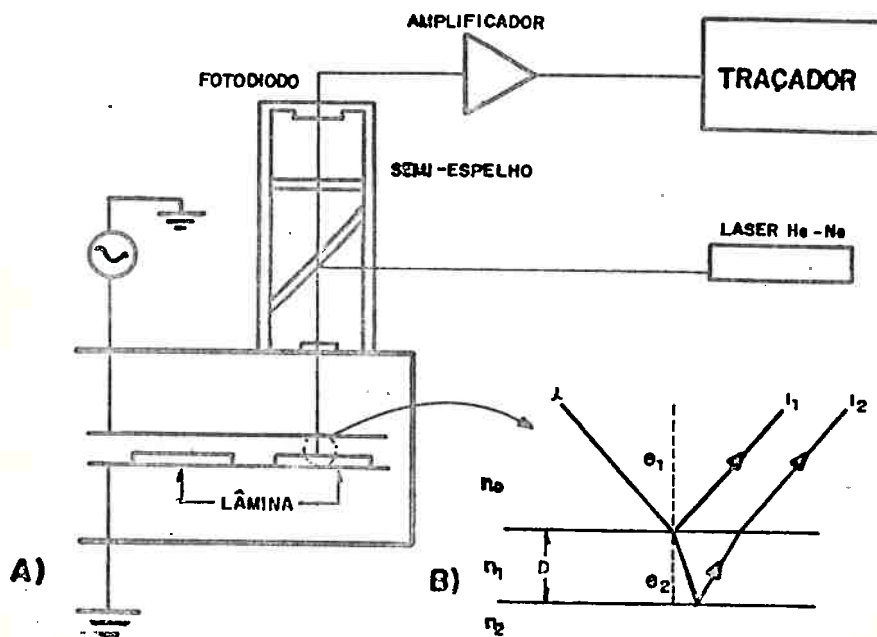


Figura 3.17 a) Arranjo experimental para a detecção de ponto final por reflexão óptica; b) Princípio de interferência utilizado por esse método de detecção [3.49].

A figura 3.17b exemplifica o princípio de interferência ocorrendo na superfície da lâmina.  $I_1$  e  $I_2$  são feixes refletidos que se somam de acordo com suas fases dando origem ao feixe observado pelo fotodiodo. Para montagens em que o feixe incide normalmente em relação à superfície da lâmina, a espessura de material corroído entre dois máximos ou dois mínimos é dada por  $\lambda/2n$  onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente e  $n$  é o índice de refração do filme [3.67].



O período da intensidade refletida em função do tempo é determinado pelo índice de refração do filme e pela sua taxa de corrosão. A refletividade do filme em um dado comprimento de onda é dada pelo seu índice de refração e sua espessura. Um exemplo é apresentado na figura 3.18.

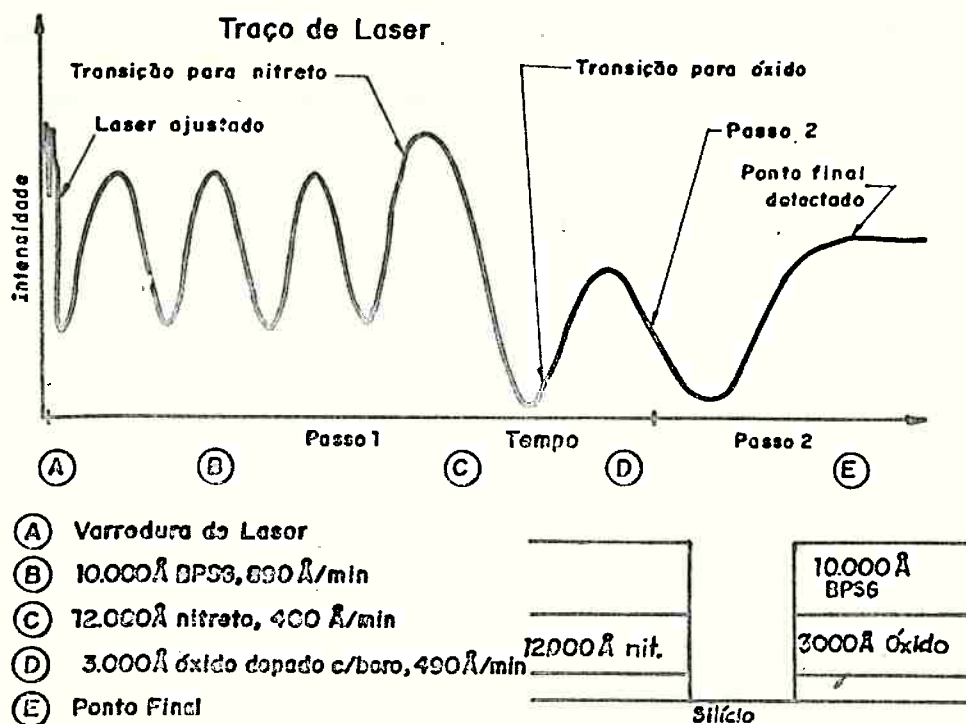


Figura 3.18 Intensidade do sinal interferométrico em função do tempo para uma estrutura multicamadas BPSG/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si [3.53].

Esse método tem uma grande vantagem. A periodicidade do sinal refletido, como mostra a figura 3.18, pode ser utilizada para monitorar a taxa de corrosão durante o processo de corrosão, quando o filme não for opaco. No caso em que ele é opaco, observa-se apenas a diferença de refletividades das superfícies do filme que está sendo corroído e de seu substrato (como exemplo, a refletividade de um filme fino de alumínio é maior que a do silício, motivo pelo qual quando o primeiro está sendo corroído a intensidade do feixe é maior, reduzindo-se assim que o silício é exposto). Esse método é independente do material corroído, isto é,

utiliza-se exatamente o mesmo arranjo experimental para diversos materiais. Sua grande limitação é a necessidade de se posicionar o feixe de luz incidente sobre uma região adequada. Alguns sistemas solucionaram esse problema convenientemente [3.53,3.69] por meio da movimentação automática do feixe ou então considerando-se o efeito de interferência global sobre áreas ativas na lâmina. Obviamente, o mais simples é utilizar-se uma lâmina teste para a monitoração. Além disso, por realizar as medidas em um único ponto, o método não garante que o resultado obtido é representativo do que ocorre em outras regiões da lâmina ou em outras lâminas.

### 3.3.1.3 Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa é uma técnica poderosa de análise e detecção de ponto final. A figura 3.19 mostra um diagrama de uma montagem típica dessa técnica. Neste caso o espectrômetro de massa analisa uma amostra do ambiente de plasma. A principal função do orifício de amostragem é permitir que o espectrômetro de massa opere em pressões da ordem de  $0,133\text{mPa}$  ( $1\mu\text{Torr}$ ) enquanto o plasma é mantido em pressões acima de  $0,133\text{Pa}$  ( $1\text{mTorr}$ ).

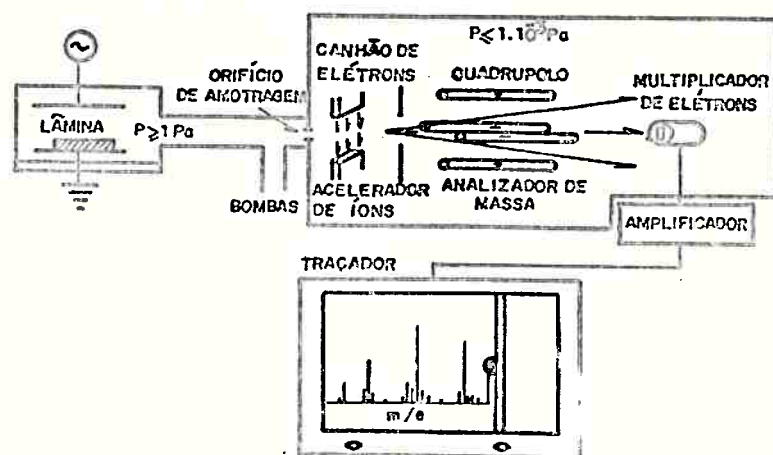


Figura 3.19 Representação esquemática da montagem de um espectrômetro de massa em um equipamento de corrosão por plasma [3.15].

A detecção de ponto final por espectrometria de massa monitora basicamente produtos da reação. Na corrosão de silício, nitreto de silício e óxido de silício, empregando gases fluorados, costuma-se monitorar o íon de  $M/z = 85$ , referente à produção de tetrafluoreto de silício ( $\text{SiF}_4$ ), embora outros íons também sejam possíveis, como apresentado na tabela 3.4. Em geral, a sensibilidade desta técnica é similar àquela da espectroscopia por emissão [3.49].

**TABELA 3.4 RELAÇÃO DE ESPÉCIES EMPREGADAS NA DETECÇÃO DE PONTO FINAL POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.**

FILME A SER CORROÍDO	GASES EMPREGADOS	ESPÉCIES MONITORADAS	RELAÇÃO $M/z$	REFERÊNCIA
$\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{F}_6, \text{CHF}_3, \text{C}_3\text{F}_8$	$\text{SiF}_3^+$ $\text{O}^+$ $\text{CO}^+$ $\text{Si}^+$	85 16 28 28	[3.70], [3.72]
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{CF}_4\text{-O}_2$	$\text{SiF}_3^+$ $\text{N}^+$ $\text{N}_2/\text{CO}^+$ $\text{NO}^+$ $\text{C}_2\text{F}_5^+$	85 14 28 30 119	[3.70], [3.71] [3.73]
Si-poli	$\text{CF}_4\text{-O}_2$	$\text{SiF}_3^+$	85	[3.70]

A espectrometria de massa não é empregada amplamente em produção para detecção de ponto final devido a sua complexidade e custo da instrumentação. Fabricantes de equipamentos e engenheiros de processo, preferem utilizar técnicas que requerem menor espaço, menos atenção e menor custo. Outra limitação encontrada é que a relação sinal/ruído na maioria dos casos não permite o acompanhamento da evolução da corrosão para pequenas áreas expostas.

#### 3.3.1.4 Variacão da Impedância

A mudança nas características físico-químicas do plasma podem levar a uma alteração de sua impedância. Pode-se citar o exemplo onde ao final da corrosão de uma camada não condutora atinge-se

uma camada condutora: as características do plasma mudam drasticamente [3.74]. Este método foi aplicado na detecção de ponto final de corrosão de materiais como Al [3.75], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [3.60] e Si-poli [3.76]. Uma vantagem dessa técnica é que ela utiliza instrumentos incorporados aos equipamento de corrosão para fazer o diagnóstico.

Alguns fabricantes [3.77,3.78] utilizam esse método como um método secundário de detecção de ponto final. Por ser um método totalmente indireto (poucas informações podem ser dele extraídas) pouco se tem estudado a respeito. No entanto ele permanece como uma forma econômica de determinação de ponto final.

#### 3.3.1.5 Outros Métodos

Sondas de potencial não têm sido empregadas como detectores de ponto final devido a sua rápida degradação em ambientes corrosivos e aos excessivos cuidados necessários para a interpretação dos resultados obtidos [3.79]. Se os dados forem extraídos com as devidas precauções eles podem ser úteis na caracterização da descarga para escalamento e transferência de processos [3.79]. A variação da pressão também pode ser utilizada para a determinação de ponto final, mas, como em muitos casos procura-se manter a pressão de processo fixa, este método não é recomendável [3.80,3.81].

#### 3.3.1.6 Comparação dos Métodos de Detecção de Ponto Final

Nesta comparação serão considerados apenas os três métodos principais, isto é, espectroscopia por emissão, reflexão óptica e espectrometria de massa. Devido a falta de dados referentes ao emprego das variações de impedância e pressão, e ao uso limitado das sondas de potencial, estes métodos não serão considerados.

Do ponto de vista de detecção de ponto final, é preferível utilizar a espectroscopia por emissão, comparativamente à espectrometria de massa, já que ela é mais econômica e de fácil instalação. No entanto, uma comparação entre a espectroscopia de emissão e a reflexão óptica revela que esta última apresenta algumas vantagens do ponto de vista de processo pois, além de permitir a determinação do ponto final de uma forma direta, também pode em alguns casos fornecer a taxa de corrosão em tempo real. Além disso, ela independe das condições de plasma, retratando apenas o comportamento da superfície da lâmina para com o processo. Finalmente, ela apresenta uma restrição de área mínima exposta muito menor que as outras técnicas. É claro que, em muitas circunstâncias, a área que ela necessita não é diretamente disponível, requerendo uma sofisticação adicional da instrumentação para que haja uma busca [3.53] da melhor posição sobre a lâmina antes do acompanhamento do processo. É sintomático, no entanto, que equipamentos sofisticados como o "Precision Etch 8310" da Applied Materials [3.7,3.53] utilizem esse tipo de detecção de ponto final.

### 3.3.2 Monitoração e Desenvolvimento de Processos

Além da determinação de ponto final é importante que se possa acompanhar o processo para certificar-se que este permaneça o mesmo ao longo do tempo ou então para poder-se diagnosticar as causas de eventuais falhas. A redefinição de parâmetros de processo para novas aplicações pode ser feita pelo usuário, necessitando-se neste caso de ferramentas de análise capazes de avaliar precisamente as características do processo. Ainda mais, pensando-se na investigação básica que ainda hoje é alvo de grande interesse [3.82] pode-se imaginar a importância dessas técnicas no desen-

volvimento e aplicação de corrosão por plasma em microeletrônica.

A tabela 3.5 apresenta uma relação das técnicas de análise empregadas durante a etapa de corrosão por plasma visando a compreensão dos mecanismos envolvidos.

TABELA 3.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE MAIS EMPREGADAS EM CORROSÃO POR PLASMA.

TÉCNICA DE ANÁLISE	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	TIPO DE INFORMAÇÃO	REFERÊNCIAS
MICROBALANÇA DE CRISTAL	Modulação da frequência de ressonância do cristal	Perda média de material	[3.83]
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO	Intensidade x frequência de emissão da descarga	Espécies existentes no plasma com possível resolução espaço-temporal	[3.47], [3.66] [3.85], [3.87]
ESPECTROMETRIA DE MASSA	Relação massa/carga de espécies neutras ou ionizadas do plasma	Cinética e mecanismos de reações heterogêneas	[3.68], [3.86] [3.87], [3.88] [3.89]
QUIMIOLUMINESCÊNCIA	Intensidade de emissão luminosa dos produtos da reação	Cinética e mecanismos de reações heterogêneas	[3.90], [3.91]
SONDAS DE LANGMUIR	Coleção de íons e elétrons do plasma em função do potencial aplicado	Potencial de plasma, energia e densidade de íons e elétrons	[3.92], [3.93] [3.94]
FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER	Excitação laser localizada de espécies específicas do plasma	Espécies existentes no plasma com resolução espaço-temporal	[3.47], [3.95] [3.96], [3.97]
ESPECTROSCOPIA I.V. E RAMAN	Excitação laser localizada de espécies específicas do plasma	Deteção simultânea de várias espécies do plasma com resolução espaço-temporal	[3.98], [3.99] [3.101]

Uma revisão das técnicas empregadas no estudo de processos de corrosão a plasma tornar-se-ia demasiadamente extensa. Para essa revisão sugere-se consultar as obras citadas na tabela 3.5. Uma breve consideração crítica foi apresentada por J.W.Coburn [3.79], sendo aqui parcialmente reproduzida.

Em processos assistidos por plasma, técnicas de análise óptica provaram ser as mais valiosas tanto em pesquisa aplicada quanto em pesquisa básica. Espectroscopia óptica de emissão continua sendo a técnica mais popular devido a facilidade de implementação. A utilização da emissão óptica de uma espécie presente em quantidade conhecida como padrão de normalização na análise de outras espécies [3.85] (actinometria) provou ser um complemento importante a essa técnica.

A fluorescência induzida por laser tem sido utilizada com mais frequência em estudos básicos. Nessa técnica [3.47], um laser é sintonizado na frequência de excitação eletrônica de uma determinada espécie. O decaimento radiativo subsequente à excitação dessa espécie produz um espectro de emissão característico que é monitorado por um monocromador. Para discriminar com relação à emissão óptica do plasma, que agora é uma interferência, um sistema sincronizado e um laser pulsado são utilizados, como mostra a figura 3.20.

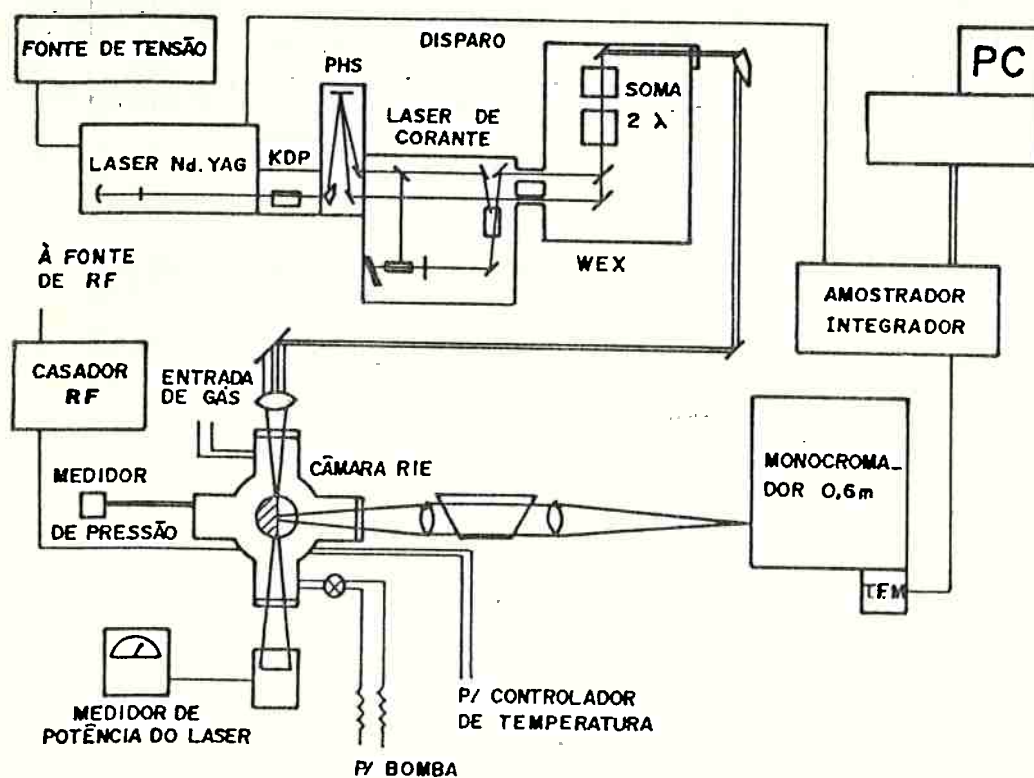


Figura 3.20 Representação esquemática de um sistema LIF/RIE. Um laser Nd:YAG energiza um laser de corante que emite no UV. Essa emissão UV é somada à emissão 1,06 µm do laser Nd:YAG para produzir uma emissão UV profunda (curta). A saída é dirigida à câmara RIE, paralelamente aos eletrodos, com uma amostragem do sinal para medir sua potência. A emissão fluorescente resultante é coletada perpendicularmente ao feixe de laser e é focalizada na fenda de um monocromador de distância focal de 0,64m. Um integrador sincronizado com o pulso de laser é utilizado para detectar o sinal LIF. O sistema óptico é mantido fixo e o equipamento de RIE é transladado para possibilitar medidas com resolução espacial [3.48].

Essa técnica foi empregada na detecção com resolução espacial da concentração de átomos de oxigênio [3.48] em um sistema com lâminas, evidenciando as condições de depleção dos átomos próximo à lâmina. Ela também foi utilizada no modelamento da concentração de íons na região de bainha [3.95]. No entanto, a complexidade e o alto custo associado impediram até o momento a sua utilização generalizada. A disponibilidade recente de lasers de corante excitados por lasers de nitrogênio ("nitrogen pumped dye lasers") pode tornar essa técnica economicamente competitiva [3.48].

A quimioluminescência baseia-se na análise da radiação emitida por produtos de uma reação química como forma de relaxação após a reação. Essa emissão é distinta daquela produzida por espécies excitadas diretamente por colisões inelásticas com elétrons [3.96]. Normalmente a quimioluminescência é realizada após a região de plasma, como na figura 3.21, analisando-se separadamente esse fenômeno sem a interferência da emissão da região de plasma [3.90,3.91]. A instrumentação utilizada é semelhante àquela empregada na espectroscopia por emissão. A técnica de quimioluminescência é utilizada principalmente para estudar o mecanismo e a cinética de reações heterogêneas do plasma [3.96].

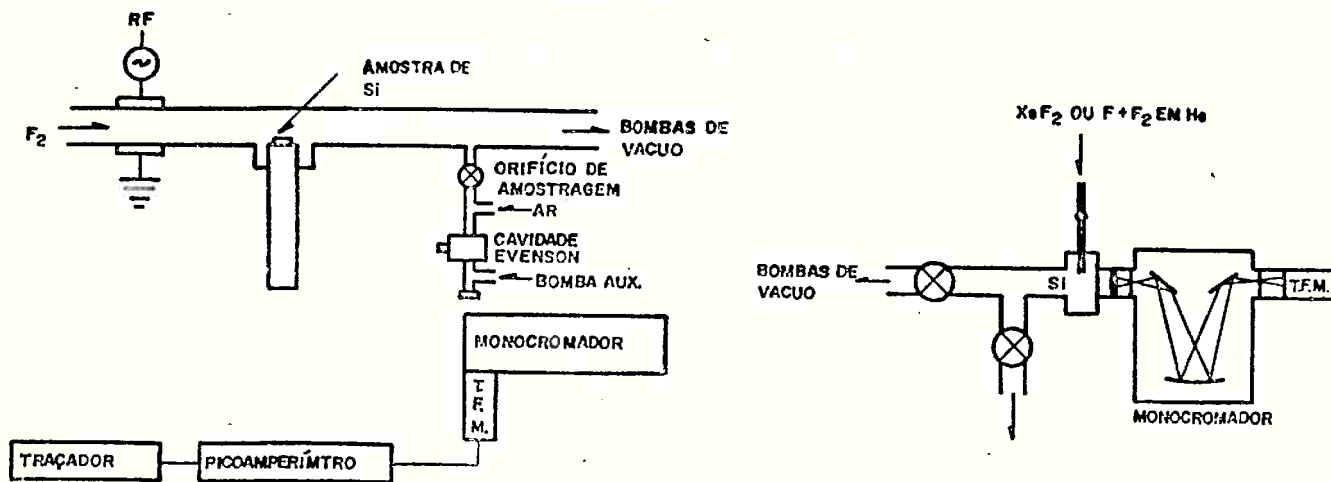


Figura 3.21 Diagramas de reatores incluindo sistema de análise por quimioluminescência [3.90,3.91].



Espectroscopia optogalvânica por laser está-se tornando uma ferramenta importante no estudo de plasmas para microeletrônica [3.49] devido à sua habilidade em monitorar processos de transição não radioativa e íons da bainha com alta sensibilidade. Nesta técnica, uma mudança momentânea nos parâmetros da descarga é induzida por meio da absorção de um pulso de laser. Essa mudança pode ser medida pela monitoração da corrente de íons para o catodo ou por uma sonda de Langmuir [3.97]. Um arranjo experimental para essa técnica é representado na figura 3.22 e foi utilizado na medida semi-quantitativa (com resolução espacial) dos íons negativos  $\text{Cl}^-$  e  $\text{BCl}^-$  de descargas RF de  $\text{Cl}_2$  e  $\text{BCl}_3$ , na região de bainha.

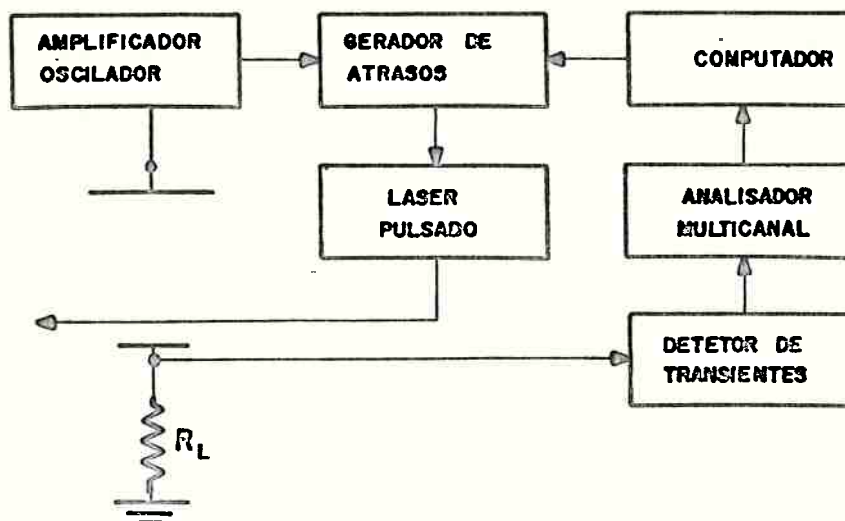


Figura 3.22 Representação esquemática de um sistema de análise por emissão fotogalvânica [3.97].

Técnicas de espectroscopia no infravermelho também têm sido utilizadas, devido a sua alta resolução espectral, possibilitando a determinação da distribuição interna de energia das espécies do plasma. Espectroscopia Raman já foi utilizada no estudo de plasmas utilizando lasers de UV pulsados. Sua vantagem é a possibilidade de se monitorar várias espécies diferentes simultaneamente. No entanto, a sensibilidade final da técnica limita-a às medidas das espécies dominantes no plasma [3.47].

A espectrometria de massa tem sido utilizada mais comumente como técnica de análise de gases efluentes [3.87,3.88]. Neste caso, através da comparação do espectro da descarga antes e durante a corrosão pode-se determinar os produtos primários da reação, sua composição e as espécies reativas [3.87]. Este mesmo arranjo pode ser utilizado na análise da pureza dos gases, limpeza do sistema, detecção de vazamentos [3.102,3.103,3.104], etc..

A utilização de sondas eletrostáticas é uma das técnicas mais empregadas em plasmas, como exemplificado na figura 3.23.

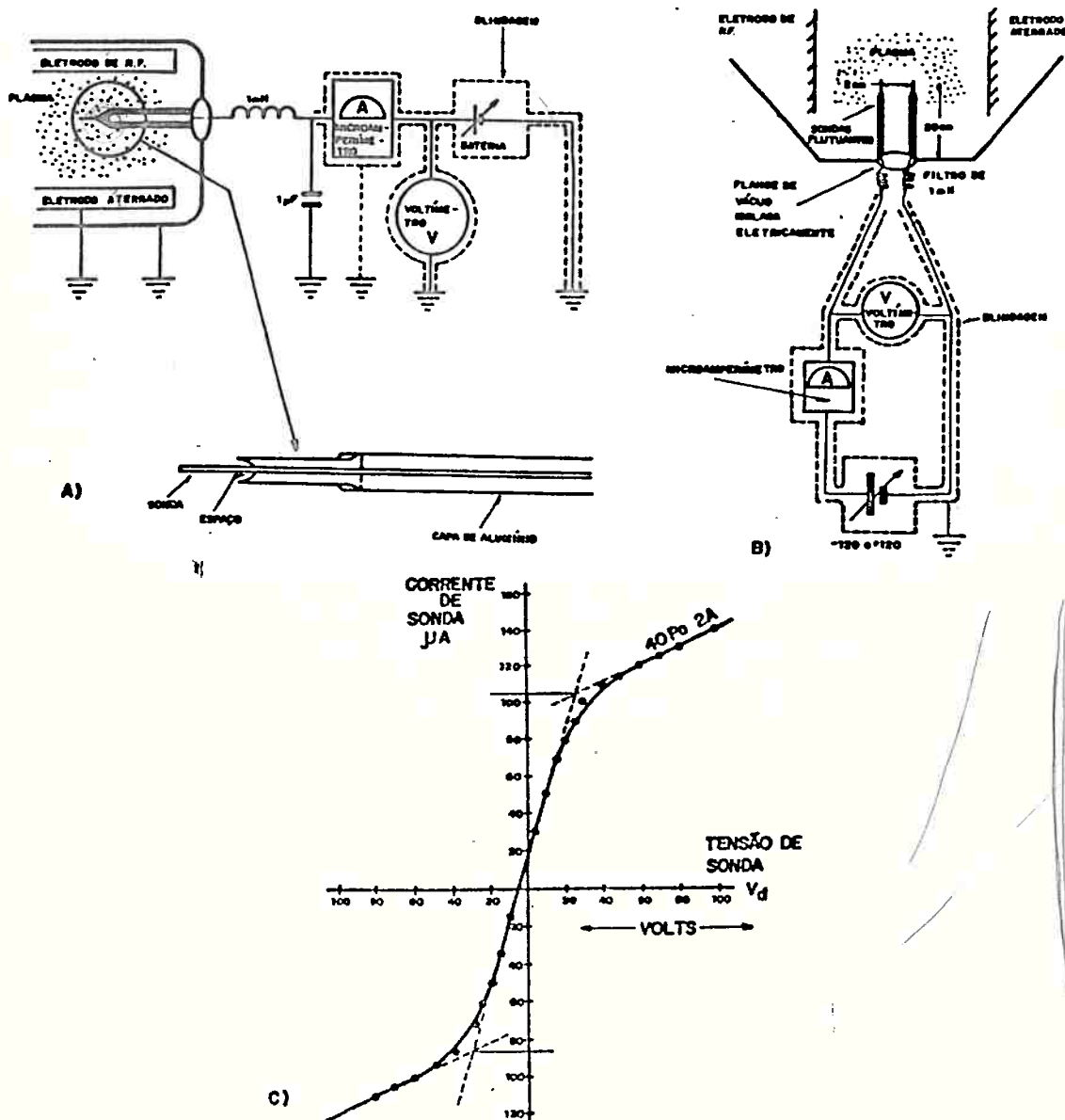


Figura 3.23 Arranjos experimentais com sondas eletrostáticas: a) Simples; b) Dupla; c) Característica I-V de uma sonda dupla em um plasma de  $\text{CCl}_4$ , 40 Pa, 2 A(rms). As sondas são de Rh e possuem diâmetro de 0,12mm [3.94].

Com sondas eletrostáticas pode-se medir a densidade de elétrons e íons e suas respectivas temperaturas (energias) que, por estarem relacionadas com a probabilidade de ocorrerem os processos colisionais descritos em 2.2.2, são parâmetros extremamente importantes. Dois exemplos de arranjo experimental [3.94] são apresentados na figura 3.23a e 3.23b e uma curva I-V característica na figura 3.23c. Um estudo detalhado da utilização de sondas eletrostáticas em corrosão por plasma é apresentado por Morgan [3.94] que além de obter uma estimativa para a densidade de íons pôde constatar comportamentos interessantes de descargas em  $CCl_4$ .

Deve-se mencionar que alguns estudos em plasma, principalmente aqueles relacionados às reações químicas na superfície da lâmina, só podem ser realizados em sistemas complexos como os apresentados na figura 3.24.

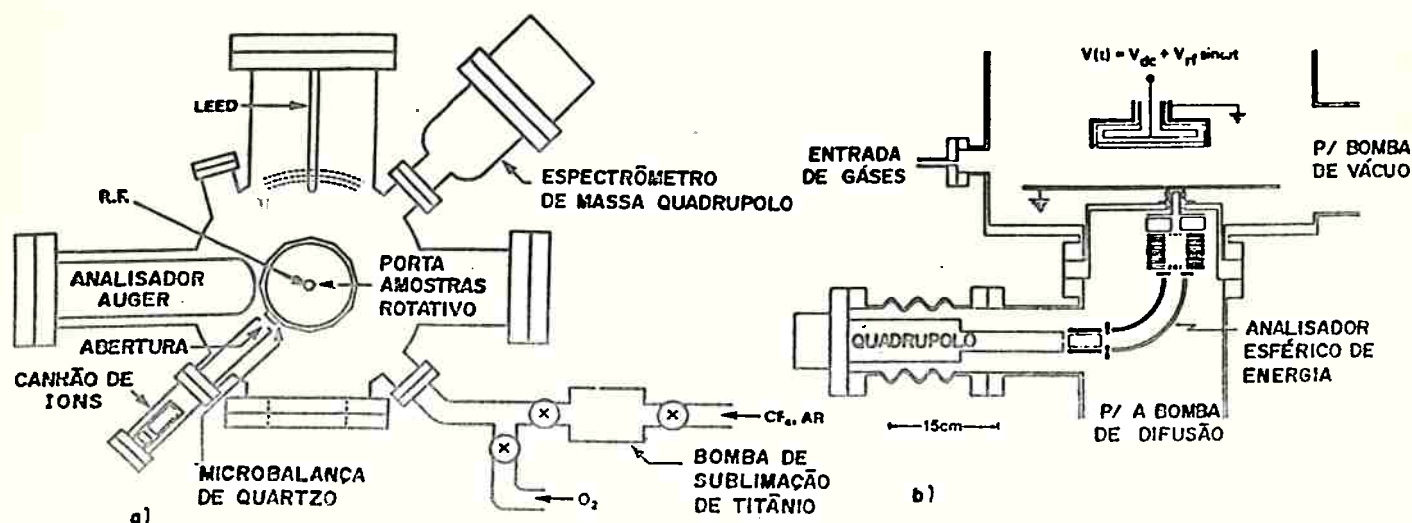
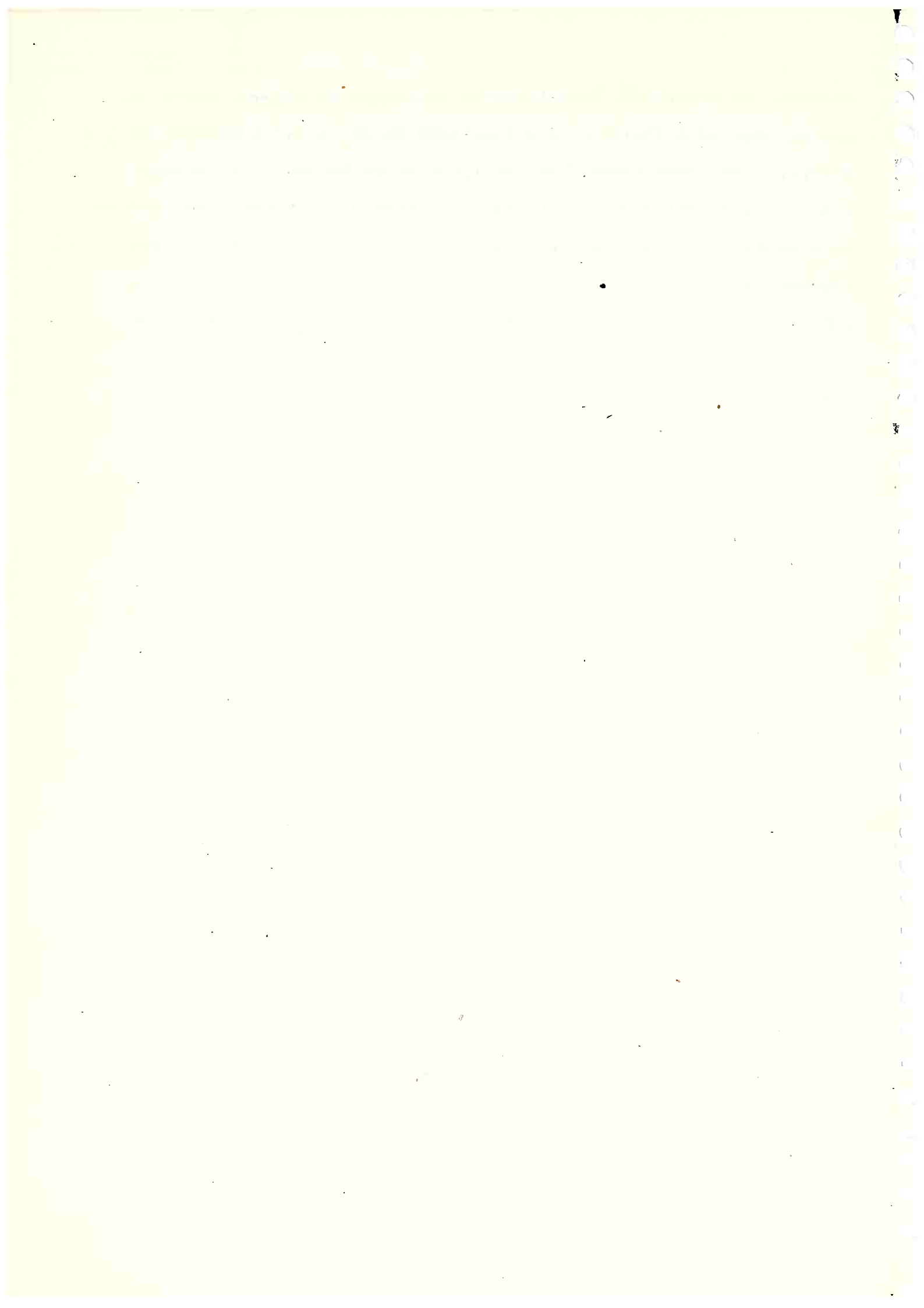


Figura 3.24 a) Diagrama esquemático de um sistema de análise de superfícies submetidas a descargas RF [3.83]; b) Diagrama esquemático de um sistema empregado no estudo do bombardeamento de superfícies por íons positivos em uma descarga RF [3.105].

Estes sistemas costumam ser empregados em pesquisa já que sua incompatibilidade com sistemas industriais é total. Com eles pode-se analisar a importância dos íons e espécies neutras na

química do processo, permitindo-se inclusive um estudo sobre a energia dos íons [3.105]. A dificuldade em se variar a posição do orifício de amostragem, as influências da bainha e a própria interpretação dos dados [3.79] são problemas que limitam o seu uso no diagnóstico de plasmas reativos. No entanto, as contribuições relevantes já prestadas por esse tipo de arranjo experimental na compreensão das descargas sugere que ele continue sendo uma forma utilizada para investigações básicas. Esse sistema permitiu a J.W. Coburn e colaboradores elucidar muitos dos mecanismos associados à corrosão por plasma, como por exemplo a importância da deposição e remoção de polímeros sobre a superfície [3.106] na seletividade e a importância do bombardeamento da superfície por íons do plasma [3.105].

A utilização de técnicas cada vez mais especializadas e sofisticadas parece uma tendência clara no estudo de plasmas devido em grande parte à importância comercial do mesmo. Mas, como ressaltado por J.W. Coburn [3.79], o fator necessário e mais importante no desenvolvimento de processos em plasma continua sendo a paciência, a perseverança e o bom senso do engenheiro de processos.



## 4 - CORROSÃO A SECO DO DIOXIDO DE SILÍCIO

4.1 Introdução

Filmes de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) são largamente empregados na fabricação de dispositivos semicondutores, encontrando várias aplicações em circuitos integrados IEMA (VLSI).

O  $\text{SiO}_2$  não dopado é utilizado como:

- material dielétrico em dispositivos [4.1,4.2];
- camada de isolação entre níveis de interconexão [4.3,4.4,4.5];
- máscara de bloqueio de difusão de dopantes no silício ou no controle da implantação iônica e seu bloqueio em regiões não desejadas [4.4];
- camada de proteção para evitar a difusão para fora ("out-diffusion") [4.1,4.2,4.4,4.5] durante ciclos de altas temperaturas;
- isolante entre dispositivos [4.1,4.2];
- material para aumentar a espessura do óxido de campo [4.3,4.4,4.5];
- material para passivar a superfície do silício [4.1,4.2];
- óxido de tunelamento em memórias de apenas leitura eletricamente alteráveis (MAL - EAROM) [4.1].

O  $\text{SiO}_2$  dopado (normalmente com P, B ou As) é utilizado como:

- camada isolante entre metais [4.4];
- passivação final sobre dispositivos [4.3,4.6];
- fonte de armadilhamento de impurezas [4.3,4.7];
- barreira de difusão [4.3];
- camada de planarização de superfícies [4.3,4.8] e de contatos ("contact reflow") [4.8];
- fontes de difusão [4.4,4.9].

Várias técnicas para a obtenção de filmes de  $\text{SiO}_2$  têm sido desenvolvidas. Comumente estes filmes são obtidos através do crescimento térmico (em menor escala crescimento anódico por plasma ou banho) [4.1,4.2] em diversas condições [4.10,4.11] ou, então, depositados sob diferentes condições de temperatura e reações químicas (LPCVD, PECVD, APCVD, PVD) [4.12,4.13], embora existam ainda outras técnicas disponíveis [4.14].

A escolha da técnica de obtenção do filme de  $\text{SiO}_2$  depende diretamente da aplicação a que se destina. Quando a interface entre o óxido e o silício deve ter uma baixa densidade de cargas, a oxidação térmica é preferida [4.2,4.15]. As exigências impostas na fabricação de circuitos IEMA (VLSI) têm incorporado novos requisitos na obtenção desses filmes. Os requisitos mais importantes estão associados às baixas temperaturas de processamento de forma a não perturbar as estruturas já estabelecidas [4.16] e a deposição conforme ("conformal deposition") sobre superfícies com desniveis abruptos [4.17] embora outros requisitos também sejam importantes [4.18,4.19].

A corrosão desses filmes também possui requisitos bastante específicos que devem ser observados. A qualidade de um processo de corrosão de  $\text{SiO}_2$ , como de outros materiais, é julgada tendo por parâmetros a produtividade, taxa de corrosão, reprodutividade, uniformidade e seletividade. Além disso, deve-se também ter um bom controle das dimensões e do perfil de corrosão (grau de anisotropia) obtidos, aliados a um alto rendimento.

Naturalmente, a produtividade, a taxa de corrosão, a reprodutividade, a uniformidade, o controle das dimensões obtidas e o rendimento devem ser os maiores possíveis. Já a anisotropia e a seletividade [4.20] são altamente dependentes da aplicação a que se destina. Por exemplo, se o objetivo for a definição de linhas

de interconexão, deve-se obter o maior grau de anisotropia possível para possibilitar melhor ocupação da área disponível. Se, no entanto, necessita-se fazer a abertura de uma janela em um filme para permitir o contato entre os filmes imediatamente abaixo e imediatamente acima, deve-se obter um perfil gradual para as paredes da janela, de forma a não estreitar ou mesmo romper o filme que fará o contato (figura 4.1) [4.21].

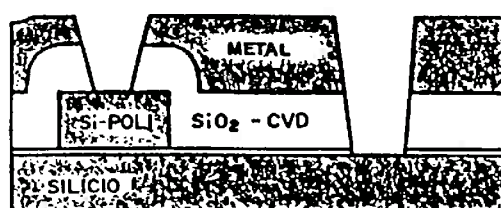


Figura 4.1 Abertura de janela para contato entre dois níveis [4.21].

A diversidade de aplicações exige um estudo detalhado das formas de obtenção dessas estruturas. Com o intuito de testar o equipamento desenvolvido, será estudada a corrosão a seco do SiO<sub>2</sub> visando a introdução de um passo de processo que no momento necessita ser desenvolvido no LSI/DEE/EPUSP. Será estudada especificamente a criação de espaçadores de óxido para a estrutura "salicide".

A escolha da corrosão do SiO<sub>2</sub>, além de motivada pelas necessidades presentes, também está baseada na sua menor complexidade, pois não é tão sensível a fatores como temperatura de substrato [4.22] e efeito de carga [4.22,4.23], além de, em certos casos, ser pouco sensível à composição do filme ou ao processo de densificação, principalmente quando utilizado um processo RIE [4.23].

A etapa de corrosão por plasma tem como variáveis macroscópicas mais importantes a composição estequiométrica da mistura gasosa, o fluxo total da mesma, a pressão de trabalho, a



potência fornecida pelo gerador ao sistema e a sua frequência de operação. Um processo para corrosão de  $\text{SiO}_2$  deve considerar a influência desses parâmetros sobre os resultados finais desejados. O objetivo deste capítulo é justamente estudar os mecanismos de corrosão envolvidos e a sua dependência com os parâmetros mencionados.

#### 4.2 Gases de Processo

Na corrosão a seco de qualquer material, os gases de processo e suas reações têm uma importância fundamental nos resultados finais, como descrito no capítulo 2. A escolha dos gases de processo baseia-se na possibilidade de se obter, termodinâmica e cineticamente, produtos voláteis à temperatura ambiente ou próximo dela [4.24,4.25] e a pressões de processos típicas (entre 1,3Pa e 1kPa). No caso da corrosão a seco do  $\text{SiO}_2$ , a tabela 4.1 apresenta os gases utilizados. Naturalmente esses gases satisfazem a exigência acima mencionada. Note-se que os gases normalmente utilizados são basicamente compostos orgânicos fluorados [4.23]. Isso ocorre porque eles também permitem a obtenção de perfis totalmente anisotrópicos utilizando como máscaras os resistses convencionais, além de serem gases de baixo custo, fácil manuseio e muito seguros.

A adição de  $\text{O}_2$ , He,  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  procura alterar convenientemente as características de processamento tais como taxa de corrosão, seletividade, uniformidade e grau de anisotropia final. A adição de He (ou Ar) como gás diluente tem por finalidade a diminuição da temperatura do processamento e a conseqüente preservação do resiste empregado [4.47]. Em muitos casos, a pressão total é aumentada deixando-se as pressões parciais dos gases reagentes

TABELA 4.1 CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO A SECO PARA CORROÇÃO DE SiO<sub>2</sub>

TIPO DE SiO <sub>2</sub>	GÁS DE PROCESSO	EQUIPTO OU CONF.	FLUXO (10 <sup>18</sup> mol/s)	PRS. (Pa)	DEN. POT. (W/cm <sup>2</sup> )	TAXA SiO <sub>2</sub> /sub	SELETIV.	APLICAÇÃO	REFRR.
CVD	CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	RIR	.	.	.	.	.	Espagador	[4.20]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +SF <sub>6</sub> +He	RIR (T <sub>a</sub> 903C)	.+3,6+45	266	575W	9,2	.	Ab. contat.	[4.20]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +SF <sub>6</sub> +He	RIR (T <sub>a</sub> 903C)	.+0,9+45	266	650W	.	.	.	[4.20]
PECVD	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> +He	RIR	.	77	1,6	.	.	Ab. contat.	[4.26]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +4%NH <sub>3</sub>	RIR	5,4	4,0	0,5	0,33	7	Aniso	[4.27]
PSG	CHF <sub>3</sub> +4%NH <sub>3</sub>	RIR	5,4	4,0	0,5	0,83	17	Aniso	[4.27]
.	CF <sub>4</sub> +0-48%H <sub>2</sub>	RIR	18	3,3	0,25	0,72	1,2-40	Aniso	[4.28]
TERM.	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	RIR	11+2,2	4,0	0,90	1,33	20-30	Aniso	[4.29]
PSG	CF <sub>4</sub> +30%H <sub>2</sub>	RIR	.	.	.	.	.	Ab. contat.	[4.30]
LPCVD	38%CHF <sub>3</sub> +25%O <sub>2</sub> +Ar	RIR (An 503)	18	4,0	225W	.	.	Ab. contat.	[4.31]
TEOS/LTO	CF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	RIR	.	.	.	0,50	20	Aniso/Esp.	[4.32]
PSG/LTO	CHF <sub>3</sub> +15%O <sub>2</sub>	RIR (150KHz)	11	10	0,11	0,45	6	Espagadores	[4.33]
TEOS	CHF <sub>3</sub>	RIR (PK2440)	45	27	0,87	0,67-1,33	2-10	An./Contat.	[4.34]
TEOS	CHF <sub>3</sub> +10-15%O <sub>2</sub>	RIR (PK2440)	45+4,5-7	27	0,87	1,17	4	Ab. Contat.	[4.34]
.	CF <sub>4</sub>	MIR (MIR 710)	.	0,7	0,3-	0,67-	40-80	-	[4.35]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +20-110%H <sub>2</sub>	MIR	15+3-17	6,7	1,5	18,3-10,0	16-8	Aniso	[4.36]
PSG/LTO	CHF <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub>	HEX (AM8110)	34+3,6	8,0	1200W	.	.	Ab. Contat.	[4.37]
PSG/LTO	CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	HEX (AM8110)	45	8,0	1200W	0,53-	3-10	Ab. Contat.	[4.37]
PECVD	CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	HEX (AM8110)	45	8,0	1200W	0,17-	2-4	Ab. Contat.	[4.37]
TERM.	90%CHF <sub>3</sub> +10%CO <sub>2</sub>	HEX (AM)	.	6,7-	1000W	.	20	Aniso/Esp.	[4.38]
PSG/CVD	CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	HEX (AM)	27+18	8,0	800W	.	.	Ab. Contat.	[4.38]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub>	HEX (LFR)	27-36+2,7-4	5,3-	0,21-	0,42-	13-16	Aniso	[4.39]
PSG	CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	HEX (LFR)	22+22/31	7,3	0,25	1,4-	.	Ab. Contat.	[4.39]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	HEX	.	.	.	0,9	5	Ab. Contat.	[4.40]
.	CF <sub>4</sub> +Ar	PPE (100KHz)	4,5-45+18	146	2,0	6,5	10-0,8	Aniso	[4.41]
.	CF <sub>4</sub> +CF <sub>2</sub> +Ar	PPE (100KHz)	3,1+1,3+18	146	1,3-	2,5-	10-15	Aniso	[4.41]
TERM/CVD	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> +CHF <sub>3</sub> +He	PPE (B.IPC)	60%+35%+5%	.	7,0	1,2	5	Aniso	[4.42]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +He	(B.IPC6440)	1250+45-179	1330	15,3	6,7-	10	Ab. Contat.	[4.43]
LPCVD	CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +He	(B.IPC6440)	1250+76-179	1330	15,3	10-	.	Ab. Contat.	[4.43]
TERM.	CHF <sub>3</sub>	PFR (380KHz)	9,0	66,5	1,0	1,0	Alta	Aniso	[4.44]
PSG	CHF <sub>3</sub>	PFR (380KHz)	9,0	66,5	1,0	2,0	Alta	Aniso	[4.44]
LPCVD	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> +CHF <sub>3</sub> +He	PPE (B.IPC)	.	1330	10,0	10	3,3	Aniso/Esp.	[4.45]
LPCVD	20%CF <sub>4</sub> +15%O <sub>2</sub> +He	(T <sub>a</sub> 703)	.	266	400W	2,5-	.	Ab. Contat.	[4.31]
TERM.	CHF <sub>3</sub> +CF <sub>4</sub>	TRIDODO(GCA)	.	16,0	500W	16,7	15	Aniso	[4.46]

praticamente inalteradas, de tal forma que o resfriamento dá-se parcialmente pelo aumento da pressão total. Surpreendentemente, o gás hélio mostra-se o mais adequado para esse resfriamento para pressões de operação acima de 133Pa [4.47]. Dentro dessa classe de gases, o estudo dos mecanismos de reação e das características de processo pode ser feito através da introdução na câmara de processo de uma mistura de gases elementares ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $F_2$ , etc.). No entanto, por razões de segurança e disponibilidade, costuma-se utilizar gases compostos por vários elementos químicos. Assim, dos gases utilizados relacionados na tabela 4.1 os elementos químicos que apresentam alguma reatividade quando dissociados são o F, o O e o C e em menor grau, o N e o H. Portanto, utilizando gases compostos por esses elementos onde se possa variar a composição da mistura, pode-se estudar os mecanismos envolvidos.

Um excelente ponto de partida é o estudo do processo ao empregar-se o tetraflúor-metano ( $CF_4$  - Freon 14). Um passo a mais pode ser dado analisando um processo onde se empregue misturas de  $CF_4$  e  $H_2$  ou  $CF_4$  e  $O_2$ . Por fim, um estudo mais abrangente deve incluir o estudo do sistema  $CF_4$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ . A inclusão de compostos que contenham nitrogênio estende ainda mais esse horizonte.

#### 4.3 Mecanismos de Corrosão do $SiO_2$ em $CF_4$

Ao se aplicar um campo de rádio-freqüência sobre um gás, suas moléculas dissociam-se em espécies neutras e radicais livres, por meio de colisões que elas sofrem com elétrons que absorvem a energia do campo elétrico. Estima-se que o número de moléculas dissociadas seja da ordem de  $1E15 \text{ molec./cm}^3/\text{s}$  e que o grau de ionização esteja entre  $1E-4$  e  $1E-6$  ions/espécie neutra [4.48]. Uma representação das espécies geradas [4.49], é apresentada na figura 4.2.

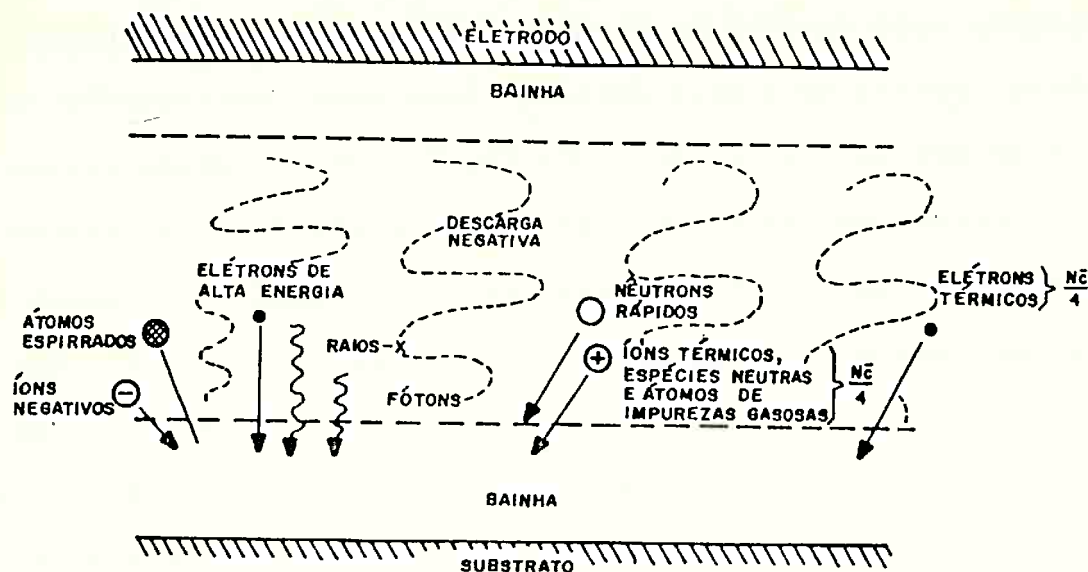


Figura 4.2 Espécies geradas no plasma através dos processos colisionais [4.49].

Existem muitas especulações [4.25,4.50,4.51,4.52,4.53] a respeito de quais os mecanismos físico-químicos envolvidos na corrosão do Si e do SiO<sub>2</sub> em descargas gasosas, como já foi mencionado na seção 2.2.3. É geralmente aceito que a maior parcela da corrosão do Si processa-se através da sua reação com átomos de flúor [4.24,4.50] embora o mecanismo exato dessa reação ainda suscita discussões [4.25] (vide seção 2.2.3).

A corrosão seletiva do SiO<sub>2</sub>, por sua vez, é normalmente atribuída a radicais CF<sub>3</sub><sup>o</sup>, como proposto inicialmente por R.A. Heinecke [4.54], embora até hoje isso não tenha sido confirmado experimentalmente [4.55]. Flamm e colaboradores [4.50] propuseram uma seqüência de reações envolvendo espécies insaturadas, como apresentado na figura 4.3, que necessitam da presença de bombardeamento iônico para se realizarem:

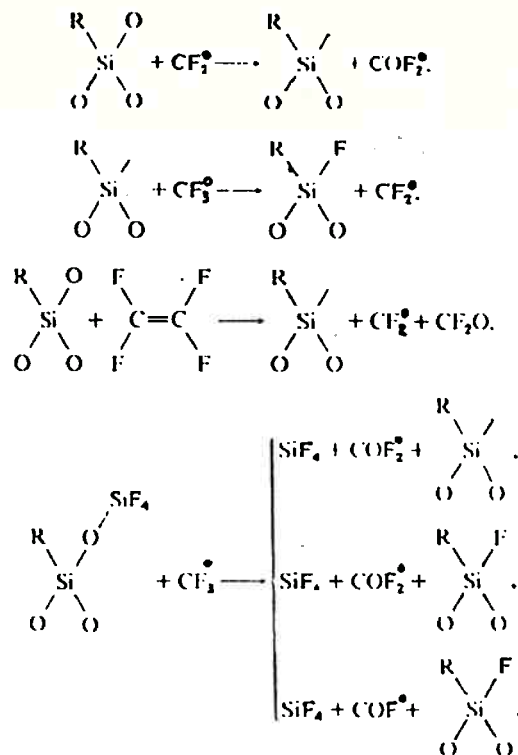


Figura 4.3 Proposta de mecanismos para corrosão do SiO<sub>2</sub> por espécies insaturadas. A letra R denota ligações com F°, O°, ou cadeias de compostos orgânicos fluorados (C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>...). A reação III) pode ocorrer com outros reagentes além do C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. A reação IV) pode ocorrer com CF<sub>2</sub>° ou outros C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>° além do CF<sub>3</sub>°. A existência de bombardeamento iônico é fundamental para a criação das ligações pendentes ("dangling bonds") no SiO<sub>2</sub> [4.50].

Flamm e colaboradores [4.50] também determinaram que na ausência de bombardeamento as taxas de corrosão do SiO<sub>2</sub> e do Si por átomos de flúor é dada por:

$$T_c(\text{SiO}_2)[\text{nm/s}] = (10,2 \pm 0,8 \times 10^{-17}) \cdot n_f \cdot T^{1/2} \cdot e^{-0,163 \text{ eV}/kT} \quad (4.1)$$

$$T_c(\text{Si})[\text{nm/s}] = (4,85 \pm 0,3 \times 10^{-16}) \cdot n_f \cdot T^{1/2} \cdot e^{-0,108 \text{ eV}/kT} \quad (4.2)$$

onde  $n_f$  é a concentração de átomos de flúor (por cm<sup>3</sup>),  $T_c$  é a taxa de corrosão em nm/s,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k_B$  é a constante de Boltzmann (8,617E-5 eV/K). A temperatura ambiente, e densidade de flúor atômico  $n_f = 3\text{E}15$  átomos/cm<sup>3</sup> típica [4.56], as expressões 4.1 e 4.2 fornecem  $T_x(\text{SiO}_2) = 0,092 \text{ nm/s}$  e  $T_x(\text{Si}) = 3,67 \text{ nm/s}$ . Isto significa que embora pequena, existe uma taxa de corrosão

de  $\text{SiO}_2$  na ausência de bombardeamento. Por outro lado, o valor elevado da taxa de corrosão do Si é um indicio que este material, em  $\text{CF}_4$ , é corroído basicamente por átomos de flúor livre, como verificado experimentalmente [4.24,4.57].

As reações químicas que ocorrem devido à interação plasma-superfície não são apenas determinadas pela presença das espécies ativas. A taxa com que essas espécies ativas reagem com uma superfície sólida pode ser aumentada dramaticamente por um bombardeamento simultâneo da superfície com partículas energéticas (normalmente na faixa 100eV-500eV [4.58]), que são compostas primariamente de ions positivos, freqüentemente também de elétrons e ocasionalmente de fótons [4.59]. Esta interação química de plasma-superfície assistida por bombardeamento gerou as técnicas de corrosão denominadas de corrosão assistida por ions, sendo a responsável pelo sucesso da técnica de corrosão por plasma. Ela enfatiza uma característica importante destas técnicas: a existência de uma fonte de bombardeamento de partículas energéticas sobre as superfícies a serem corroídas aumenta a taxa de reação de processos que ocorrem espontaneamente e permite a ocorrência de reações que podem ser ativadas por esse tipo de fenômeno [4.24]. A constatação desse fenômeno pode ser vista através da figura 4.4 e da figura 2.19, onde observa-se claramente que a taxa de corrosão devida apenas ao bombardeamento energético por um feixe de ions de argônio ou devido à presença do gás  $\text{XeF}_2$  é cerca de dez vezes menor que a observada na presença simultânea dos dois mecanismos.

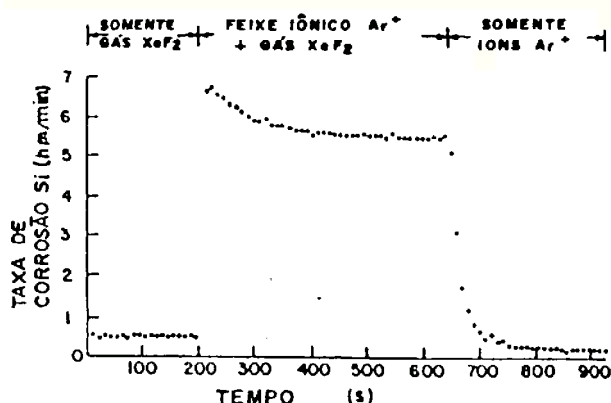


Figura 4.4 Reação química plasma (gás) - superfície assistida por ions (feixe de Ar<sup>+</sup> e gás XeF<sub>2</sub>; corrosão de silício) [4.24].

Uma vez constatada a possibilidade da corrosão de silício e dióxido de silício em plasmas de compostos orgânicos fluorados, especialmente em CF<sub>4</sub>, resta analisar a forma pela qual pode-se obter o controle sobre os resultados da corrosão, principalmente sobre a seletividade, a taxa de corrosão e o grau de anisotropia. Um primeiro passo foi dado por Heinecke [4.54], quando observou que a taxa de corrosão do silício diminuía relativamente à taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> quando se tornava a descarga deficiente em átomos de flúor. Coburn e Kay [4.24,4.51] procuraram então sistematizar e explicar essa observação. Assim, variaram a relação F/C através da adição de gases tais como tetraflúor-etano (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Freon 114) à descarga de CF<sub>4</sub> medindo simultaneamente as taxas de corrosão do Si e SiO<sub>2</sub>. Desses experimentos, cujos resultados estão apresentados na figura 4.5, pode-se tirar duas conclusões importantes [4.51]:

- a) a relação entre as taxas de corrosão SiO<sub>2</sub>/Si aumenta quando a relação F/C é diminuída (adição de C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> ao CF<sub>4</sub>);
- b) começa a ocorrer polimerização quando a composição da mistura gasosa é em torno de 1:1 CF<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, que é a mesma composição elementar do octafluoropropano (C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>-Freon 218).

Comprovou-se também que a mistura  $\text{CF}_4:\text{C}_2\text{F}_4(1:1)$  comporta-se semelhantemente ao  $\text{C}_3\text{F}_8$ .

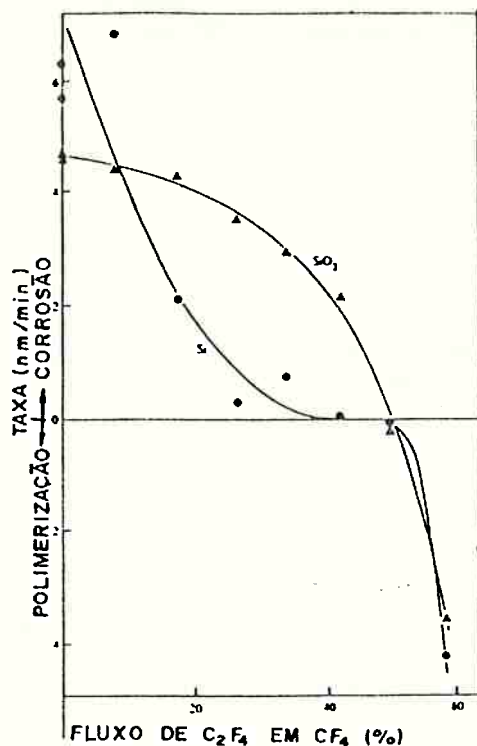


Figura 4.5 Taxa de corrosão do Si e do  $\text{SiO}_2$  como função da porcentagem de fluxo (molec/s) de  $\text{C}_2\text{F}_4$  em  $\text{CF}_4$  [4.51]. O fluxo total  $\text{CF}_4 + \text{C}_2\text{F}_4$  corresponde a 100%.

Assim, a melhor seletividade do  $\text{SiO}_2$  em relação ao Si é obtida através da utilização de gases que são relativamente deficientes em flúor. Na tabela 4.2 estão representados estes gases, sua relação F/C e a seletividade correspondente:

TABELA 4.2 IMPACTO DA RELAÇÃO F/C NA SELETIVIDADE  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [4.51]

GÁS	RELAÇÃO F/C	SELETIVIDADE
$\text{CF}_4$	4:1	1:1
$\text{C}_2\text{F}_4$	3:1	3:1
$\text{C}_3\text{F}_8$	2,7:1	5:1
$\text{CHF}_3$	2:1	10:1

Pode-se compreender o resultado apresentado nas primeiras três



linhas da tabela 4.2 através do conceito da relação F/C introduzido por Coburn e Kay [4.51]. Utilizando-se a relação estequiométrica F/C das espécies ativas na corrosão para o CF<sub>4</sub> (isto é, supostamente CF<sub>4</sub>, F<sub>2</sub>, etc. não participam dessa relação enquanto CF<sub>3</sub><sup>o</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>o</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>o</sup>, CF<sup>+</sup>, C<sup>o</sup>, F<sup>o</sup>, etc. participam), tem-se que inicialmente a relação F/C é 4. No entanto se flúor atômico for consumido pela reação com silício, a relação F/C diminui, aumentando a seletividade SiO<sub>2</sub>:Si. Se mais silício for adicionado ao sistema, haverá um maior consumo de flúor atômico, diminuindo a relação F/C e aumentando a seletividade SiO<sub>2</sub>:Si ainda mais. A utilização de gases com uma relação F:C menor que 4, como C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ou C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, tem o mesmo efeito que a introdução de silício na câmara de reação. Plasmas onde a relação F/C é menor que 4 são ditos plasmas deficientes em flúor ("fluorine-deficient plasmas") [4.51].

O efeito observado pela utilização de CHF<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pode ser compreendido pelo estudo do efeito da adição de H<sub>2</sub> ao CF<sub>4</sub>.

#### 4.4 Efeitos da Adição de Hidrogênio ao CF<sub>4</sub>

Heinecke [4.54] mostrou que a adição de hidrogênio a gases de compostos orgânicos fluorados (tanto adicionando H<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ao CF<sub>4</sub> como utilizando CHF<sub>3</sub>) resulta em um aumento na razão entre as taxas de corrosão do SiO<sub>2</sub> e do Si, obtendo-se seletividades maiores que 10:1 (CHF<sub>3</sub>). Ephrath [4.29,4.60] otimizou estes resultados utilizando um sistema RIE e obteve seletividades de até 30:1 com misturas 40% H<sub>2</sub>-CF<sub>4</sub>. A influência da adição de H<sub>2</sub> sobre a seletividade em uma descarga gasosa de CF<sub>4</sub> é mostrada na figura 4.6.

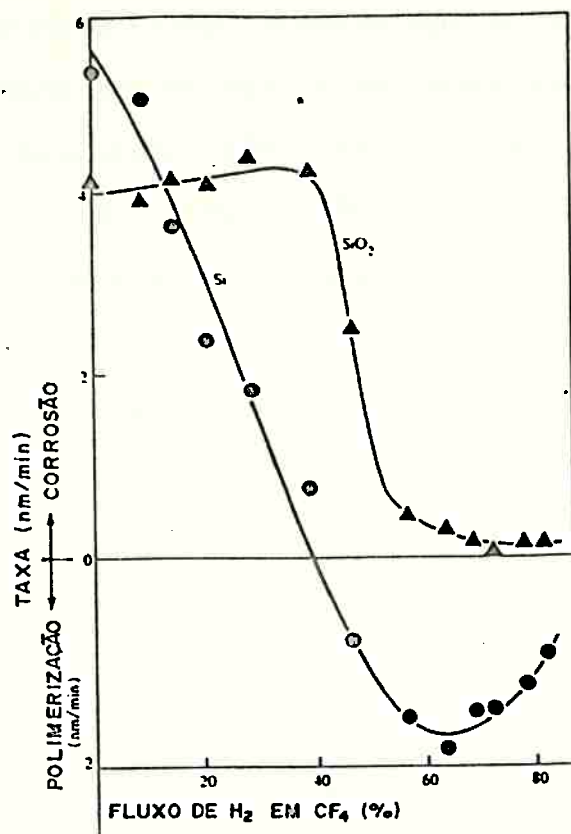


Figura 4.6 Taxas de corrosão do Si e SiO<sub>2</sub> em função da porcentagem de fluxo (molec/s) de H<sub>2</sub> em CF<sub>4</sub> [4.51].

A influência da adição de CHF<sub>3</sub> sobre a seletividade em uma descarga de CF<sub>4</sub>+Ar é mostrada na figura 4.7. Não é conveniente comparar os valores absolutos entre si uma vez que os dois foram obtidos em sistemas diferentes mas é importante observar-se o comportamento dos resultados em ambos os casos.

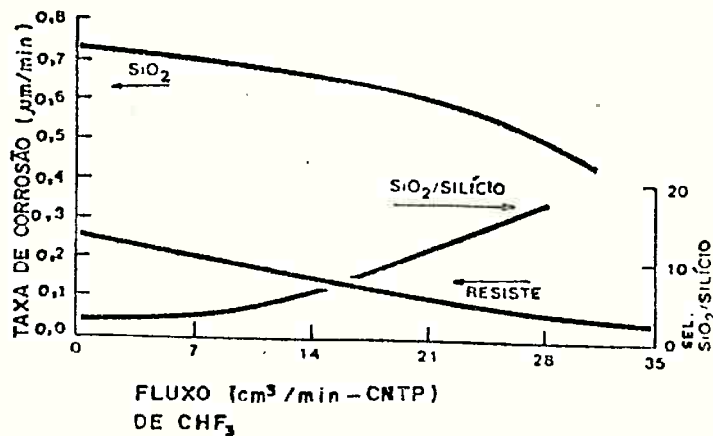


Figura 4.7 Taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> e seletividade em relação ao silício em função do fluxo adicional de CHF<sub>3</sub> [4.61].

A principal função do hidrogênio é a redução da concentração de flúor atômico pela formação de HF, principalmente através das seguintes reações [4.50]:



Acredita-se que o HF não participa significativamente nos processos de corrosão ou polimerização. Conseqüentemente, flúor na forma HF é excluído da relação F/C [4.51].

Outro mecanismo observado [4.50] é que os átomos de hidrogênio gerados pela reação acima ou pela dissociação no plasma também reduzem a concentração de flúor atômico através de reações exotérmicas, tais como:



Portanto, convém salientar que a relação F/C para CHF<sub>3</sub> apresentada na Tabela 4.2 leva em conta a existência desses mecanismos, onde, se o hidrogênio não suprime nenhum flúor, a relação F/C efetiva é 3 e se ele é totalmente eficiente na supressão de flúor, tanto por ligação com o flúor livre como por dissociação, a relação F/C efetiva é 2 [4.51].

Se o plasma tornar-se extremamente deficiente em flúor, ocorrerá a formação de filmes de carbono (polímeros) sobre as superfícies da lâmina e da câmara, inibindo o processo de corrosão. Essa deposição de polímeros supostamente inicia-se pela criação de ligações pendentes ("dangling bonds") no óxido devido ao bombardeamento iônico [4.50] como ilustrado na figura 4.3 para o SiO<sub>2</sub>. Grupos de radicais na interface filme/substrato tenderão a converter esses pontos em grupos SiFx e recobrir os defeitos expostos com polímeros [4.50]. Quando o SiO<sub>2</sub> é corroído em plasmas de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> com grandes quantidades de silício presentes, a

concentração de flúor atômico pode em realidade aumentar com o aumento da concentração de  $H_2$ . Isto porque a formação de polímeros sobre a superfície diminui a taxa de ataque do silício o que acarreta um aumento na concentração de flúor atômico no plasma.

Em alguns casos, pode-se utilizar a deposição de polímeros como um inibidor da corrosão de silício [4.52,4.60], desde que ainda ocorra a corrosão do  $SiO_2$ , o que é possível pois o oxigênio liberado durante a corrosão do  $SiO_2$  reage com as espécies insaturadas e forma produtos voláteis, postergando a formação de filmes de polímeros sobre esse material [4.51]. O mesmo não ocorre com o silício.

O ajuste da composição dos gases de entrada torna-se um fator extremamente importante no ajuste da seletividade  $SiO_2/Si$ . Deve-se aumentar a concentração de espécies insaturadas (deficientes em flúor) para aumentar a seletividade  $SiO_2:Si$ , mas não excessivamente, pois isto acarretará a deposição de polímeros sobre a superfície do  $SiO_2$ . O ponto ótimo de operação é obtido com uma porcentagem de  $H_2$  um pouco menor que a porcentagem do ponto de formação de polímeros sobre o  $SiO_2$ . Convém salientar que adicionando-se nitrogênio à descarga, como por exemplo através da adição de  $NH_3$ , inibe-se o crescimento dessa camada de polímeros pela conversão do material depositado em compostos cianogênicos voláteis [4.27].

Um estudo abrangente sobre a influência de  $H_2$  quando adicionado ao  $CF_4$  foi realizada por Ephrath e Petrillo [4.28]. O reator por eles utilizado é do tipo RIE com espaçamento entre os eletrodos de 33mm e com o catodo tendo um diâmetro de 178mm. A figura 4.8 apresenta um dos resultados obtidos nesse sistema.

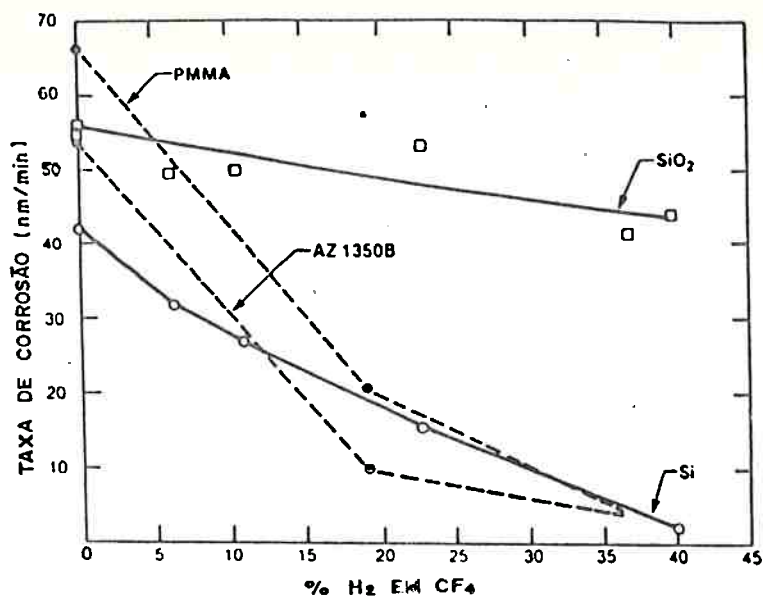


Figura 4.8 Taxas de corrosão do SiO<sub>2</sub>, Si e resins em função da porcentagem de H<sub>2</sub> em CF<sub>4</sub> [4.28].

Segundo os autores o plasma de CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, nas condições analisadas, forma um filme de polímero sobre as superfícies aterradas do reator quando a porcentagem de hidrogênio no CF<sub>4</sub> atinge aproximadamente 10%. O filme de polímero não se forma no catodo (SiO<sub>2</sub>) até que essa porcentagem esteja entre 40% e 50%. Como foi dito, é desejável corroer o SiO<sub>2</sub> em porcentagens elevadas de H<sub>2</sub> para que se tenha uma boa seletividade SiO<sub>2</sub>:Si. No entanto, essa porcentagem não pode ser muito elevada para que não ocorra a deposição de polímeros sobre a superfície do catodo e da lâmina. O ponto de porcentagem de H<sub>2</sub> onde passa a se formar um filme de polímero sobre a lâmina é chamado de ponto de polimerização ("polymer point"). Esse ponto foi determinado aumentando gradualmente a porcentagem de H<sub>2</sub> para um fluxo total constante e observando se há formação de polímero sobre a superfície do silício por meio de um interferômetro óptico (vide seção 3.3.1.2). Uma vez determinado o ponto de polimerização, a porcentagem de H<sub>2</sub> foi reduzida de 1% a 2%, garantindo-se que nesse

novos pontos não há polimerização e que a seletividade  $\text{SiO}_2:\text{Si}$  é elevada. É importante observar que Dehrlein e colaboradores [4.62] demonstraram que esse mecanismo de polimerização é essencial para a obtenção de altas seletividades em descargas de compostos orgânicos fluorados.

Note-se que um processo onde haja a formação de polímeros sobre superfícies do reator deve ser evitado ao máximo. Assim, em alguns casos o processo de corrosão é composto de vários passos [4.21,4.39], sendo o último passo, onde o silício pode ficar exposto, o passo responsável por apresentar uma alta seletividade [4.21].

Outra forma de eliminar-se átomos de flúor da descarga gasosa para maximizar a seletividade é através da introdução de uma grande superfície de material capaz de reagir rapidamente com átomos de flúor, como é o caso de uma superfície de Si ou C. Pode-se utilizá-las como material de eletrodo onde as lâminas são colocadas [4.22,4.63].

#### 4.5 Efeitos da Adição de Oxigênio ao $\text{CF}_4$

Embora a corrosão por plasma de  $\text{SiO}_2$  não utilize  $\text{O}_2$  como gás aditivo, é importante o estudo da mistura  $\text{CF}_4+\text{O}_2$  pelos efeitos que ela causa no sistema Si/ $\text{SiO}_2$ . Isso permite um conhecimento mais abrangente das várias situações que podem ocorrer, mesmo indevidamente, durante um processo de corrosão por plasma de  $\text{SiO}_2$ .

Muitos trabalhos têm mostrado que a adição de  $\text{O}_2$  a plasmas de compostos orgânicos fluorados normalmente resulta em um aumento significativo na taxa de corrosão do Si [4.50,4.51,4.57]. Como exemplo, pode-se observar na figura 4.9 que a adição de  $\text{O}_2$  é capaz de modificar o comportamento do sistema de uma forma

bastante significativa, indo de um estado em que a taxa de polimerização é elevada até um estado onde a taxa de corrosão é elevada [4.51]. No exemplo da figura 4.9 utilizou-se um arranjo experimental onde existe uma área de silício exposto suficientemente grande para consumir todo flúor atômico disponível. Dessa forma, para a situação inicial onde utiliza-se apenas  $CF_4$ , há a formação de polímeros sobre o silício.

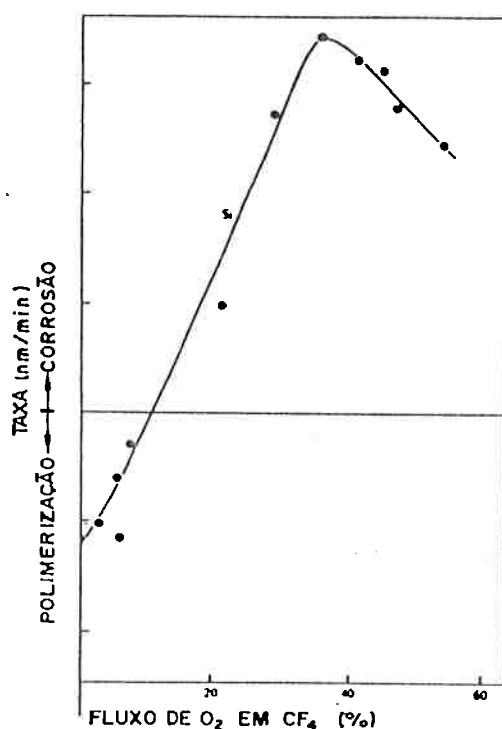
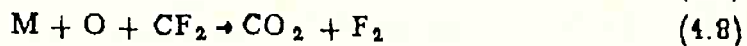


Figura 4.9 Efeito sobre a taxa de corrosão do Si da adição de  $O_2$  em  $CF_4$  [4.51].

Em termos da relação F/C, pode-se considerar que o oxigênio aumenta esta relação se, no seu cômputo, incluir-se apenas espécies ativas na corrosão, semelhantemente ao que foi feito na adição de  $H_2$ . Isto é, moléculas estáveis como CO e  $CO_2$ , que não se espera que participem da corrosão ou da polimerização, não devem ser incluídas na relação F/C. Conseqüentemente,  $O_2$  (ou mesmo  $CO_2$ ) pode ser designado como um supressor de carbono [4.51] e como um promotor do aumento de átomos de flúor disponíveis [4.50]:



Reações semelhantes ocorrem com outros compostos orgânicos fluorados insaturados como C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ou C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> [4.50]. Além desse tipo de reações, outros tipos ocorrem e também tomam parte nos mecanismos de corrosão e polimerização [4.51] mas não serão abordados aqui.

Mogab e colaboradores [4.57], baseados nos resultados experimentais apresentados na figura 4.10 concluíram que a adição de O<sub>2</sub> ao CF<sub>4</sub> pode resultar em um efeito adicional àquele mencionado.

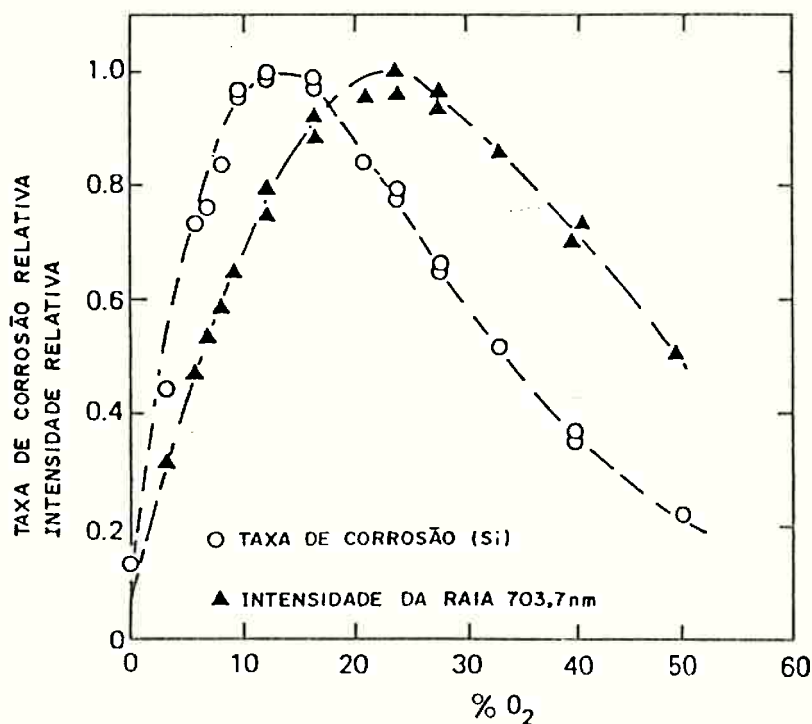


Figura 4.10 Taxa de corrosão normalizada do silício e intensidade de emissão normalizada de átomos de flúor excitados eletronicamente (307nm) em função da concentração de O<sub>2</sub> em CF<sub>4</sub> [4.57]. A pressão é mantida constante.

Inicialmente, como esperado, aumentando-se a porcentagem de O<sub>2</sub> adicionado ao CF<sub>4</sub> aumenta-se a quantidade de flúor atômico



disponível e a taxa de corrosão do silício, como observado na figura 4.9 e na figura 4.10 para baixas porcentagens de  $O_2$ . No entanto, para fluxos de  $O_2$  mais elevados, além do  $O_2$  produzir flúor atômico adicional ele também pode quimiossorver sobre a superfície do silício, estabelecendo um mecanismo de competição com o  $F^\circ$ , reduzindo a taxa de corrosão do silício. Esses dois mecanismos atuando ao mesmo tempo levam a que para baixas concentrações de  $O_2$  aumenta-se a concentração de flúor atômico e a taxa de corrosão de silício. Mas, adicionando-se mais oxigênio esse efeito é reduzido pela ação protetora da camada quimiossorvida, fazendo com que o máximo de concentração de flúor não coincida com o máximo de taxa de corrosão de silício. Aumentos ainda maiores de  $O_2$  à mistura gasosa resultam na diluição das espécies importantes na corrosão, reduzindo a taxa de corrosão do silício. Das expressões 4.6 a 4.8 observa-se que o aumento da concentração de flúor atômico é obtido pela remoção de radicais  $CF_x^\circ$  do plasma, reduzindo portanto a taxa de corrosão do  $SiO_2$ . Os resultados e conclusões acima também são confirmados pela medida direta da concentração de átomos de flúor por quimioluminescência (vide seção 3.3.2), como apresentado na figura 4.11.

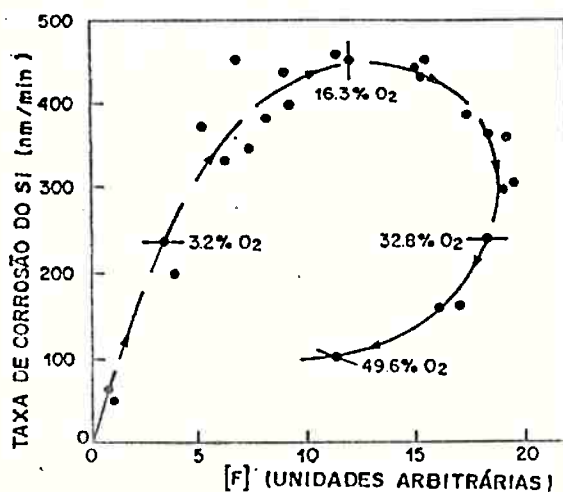


Figura 4.11 Taxa de corrosão do silício em função da concentração de átomos de flúor [F]. As setas indicam aumento na concentração de  $O_2$  em  $CF_4$  [4.57].

Convém observar que a adição de CO<sub>2</sub> à descarga não produz os mesmos efeitos que a adição de O<sub>2</sub> [4.39]. Para baixas concentrações de CO<sub>2</sub>, flúor atômico é suprimido da descarga pela reação com o carbono adicional, isto é, ocorre a esperada diminuição da relação F/C da descarga sem contudo utilizar-se de radicais CF<sub>x</sub><sup>o</sup> importantes para a corrosão de SiO<sub>2</sub>. Com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>, este auxilia a formação de polímeros, comportando-se semelhantemente à adição de H<sub>2</sub> à descarga.

#### 4.6 A Influência da Pressão, Freqüência e Potência em Descargas de CF<sub>4</sub>

Tomando-se uma descarga de CF<sub>4</sub>, operando no modo RIE, pode-se prever qualitativamente seu comportamento quanto a variações na pressão, freqüência e potência. Excelentes estudos têm sido realizados nesse sentido, porém nenhuma teoria completa foi ainda desenvolvida [4.64,4.65,4.66,4.67,4.68]. Para tornar os conceitos mais claros, pode-se adotar um modelo que procura elucidar, sob certos aspectos, algumas das complexas interrelações entre as variáveis de processo.

O modelo proposto por Kinoshita e colaboradores [4.67], neste sentido, é de grande auxílio (saliente-se que este modelo é aplicado a processos efetivamente assistidos por bombardeamento de ions). Eles empregaram uma expressão aproximada, tal que:

$$T_x \propto I_{ion} \cdot E_{ion} \cdot D_{rad} \quad (4.9)$$

onde T<sub>x</sub> é a taxa de corrosão, I<sub>ion</sub> é a densidade de corrente de ions próximos ao catodo, E<sub>ion</sub> é a energia (média) dos ions próximos ao catodo e D<sub>rad</sub> é a densidade de radicais livres

próximos ao catodo. Outros modelos semelhantes são apresentados em literatura [4.65].

O aumento da potência, segundo a relação 4.9, aumenta a taxa de corrosão de duas maneiras: primeiramente a densidade de íons (a corrente de íons) e a densidade de radicais livres é aumentada e, em segundo lugar, a energia desses íons também é aumentada. Assim, espera-se que a taxa de corrosão de um material que esteja sendo corroído por um processo assistido por íons aumente com o aumento da potência. Na prática, verifica-se que essa dependência é aproximadamente quadrática [4.67,4.68]. Para o caso do  $\text{SiO}_2$  onde a taxa de corrosão é fortemente dependente da energia de bombardeamento, o mais correto é associar-se a taxa com o potencial de autopolarização de eletrodo [4.67,4.68]. No caso de um sistema RIE, esse potencial de autopolarização se aproxima do valor de pico da tensão RF aplicada (como descrito na seção 2.2.4), de tal forma que esta última apresenta uma relação linear com a taxa de corrosão, como observado na figura 4.12.

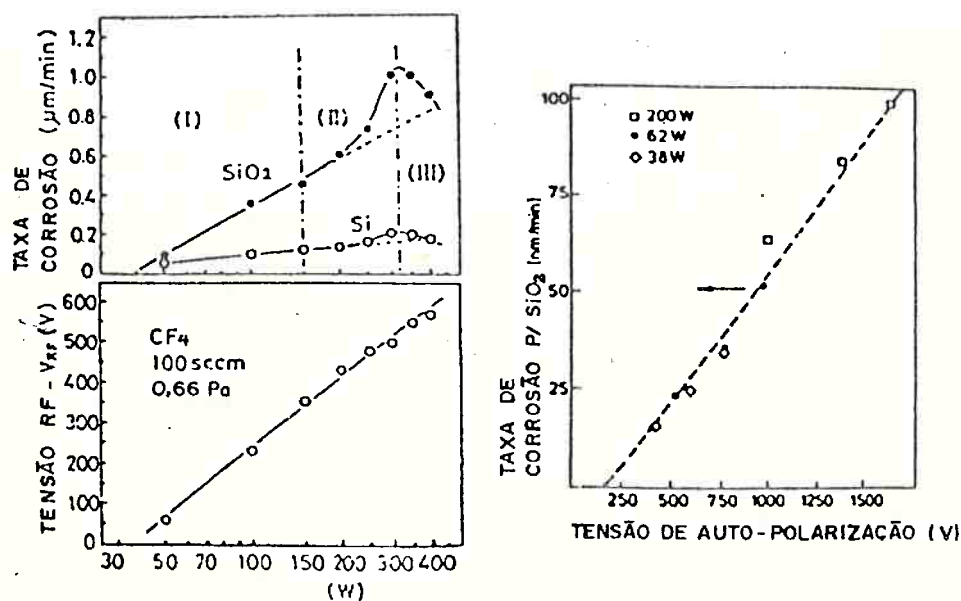


Figura 4.12 Gráficos apresentando a relação entre tensão de auto polarização e a taxa de corrosão para  $\text{SiO}_2$  [4.67,4.68].

Observa-se na figura 4.12a uma região (II) onde essa dependência deixa de ser linear. Este caso pode ocorrer quando elétrons altamente energéticos provocam múltiplas colisões [4.67] (mais freqüente em descargas magnetron). O comportamento da região (III) dessa figura, onde observa-se uma redução na taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  com o aumento da potência e da tensão de autopolarização, é atribuído às altas taxas de dissociação resultando na formação de radicais  $\text{CF}_2^\circ$  e íons  $\text{CF}_2^+$  que por sua vez formam polímeros do tipo  $(\text{CF}_2)_n$  sobre a superfície da lâmina.

O aumento da potência também afeta a seletividade  $\text{SiO}_2:\text{Si}$ . Já se observou a redução dessa seletividade para descargas magnetron empregando  $\text{CF}_4+\text{H}_2$  como gás de processo, supostamente devido ao alto grau de dissociação do  $\text{CF}_4$  nessas condições [4.69].

O aumento da potência para realizar um processo está intrinsicamente ligado à possibilidade de obter-se plasmas uniformes que garantam uniformidade sobre a lâmina e com temperaturas de eletrodo tais que a máscara não degrade [4.70,4.71]. Além disso, por aumentar o efeito de bombardeamento da lâmina, o aumento de potência pode implicar em perda de seletividade.

A pressão atua sobre o processo de duas formas distintas. Por um lado, a elevação da pressão aumenta a densidade de íons e de radicais livres, tendendo a aumentar a taxa de corrosão do material. Por outro lado, elevando-se a pressão o caminho livre médio das partículas é diminuído, tornando as colisões na região de bainha mais freqüentes e portanto reduzindo a energia dos íons. Assim, normalmente existe uma pressão bem determinada onde esses dois efeitos fornecem um valor máximo para a taxa de corrosão. No caso do  $\text{SiO}_2$ , a taxa de corrosão diminui rapidamente para pressões acima de 15Pa [4.65].

Estima-se que neste caso a energia de íons necessária para promover a reação  $\text{SiO}_2 - \text{CF}_x^0$  seja da ordem de 200eV a 300eV [4.65,4.72]. Para o silício, considerando-se que sua reação espontânea com flúor atômico é eficiente (produz taxas da ordem de 3,67nm/s em condições normais de plasma sem o auxílio de bombardeamento [4.56]), o efeito de bombardeamento não é tão significativo e a análise acima não deve ser empregada (em tal caso sugere-se consultar o trabalho de Tachi e Okudaira [4.53]).

Particularmente interessante é a observação dos efeitos causados pela variação da pressão e da potência em descargas  $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ . O efeito da variação da pressão pode ser visto na figura 4.13.

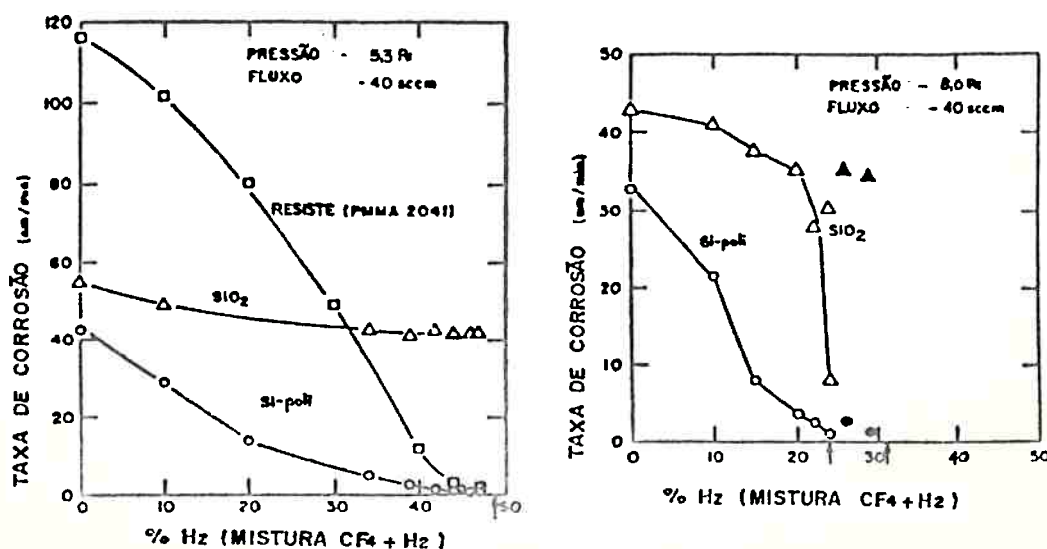


Figura 4.13 Efeito da variação da pressão na corrosão do  $\text{SiO}_2$  e do Si para misturas de  $\text{CF}_4 + \text{H}_2$  com fluxo total de 40 sccm e  $0,25\text{W}/\text{cm}^2$ : a) Pressão de 3,3 Pa; b) Pressão de 8,0 Pa [4.28].

Variando-se a pressão de 3,3 Pa para 8,0 Pa há uma pequena diminuição na taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  e também do Si (em ambos os casos a diminuição da energia dos íons reduz as taxas de corrosão). É muito interessante notar também que o ponto de polimerização reduz-se de aproximadamente 48% de  $\text{H}_2$  em  $\text{CF}_4$  para

entre 24% e 32% (os autores observam que neste último caso o ponto de polimerização torna-se instável e atribuem esse fato à dificuldade em se controlar a tendência de polimerização uma vez que as reações na fase gasosa tornam-se mais importantes). A influência da potência no ponto de polimerização é apresentada na figura 4.14. Neste caso o fluxo total é de 34,2sccm e a pressão de 6,7Pa [4.73]. Novamente, outras variáveis podem influenciar essas tendências e devem ser cuidadosamente consideradas [4.28,4.73].

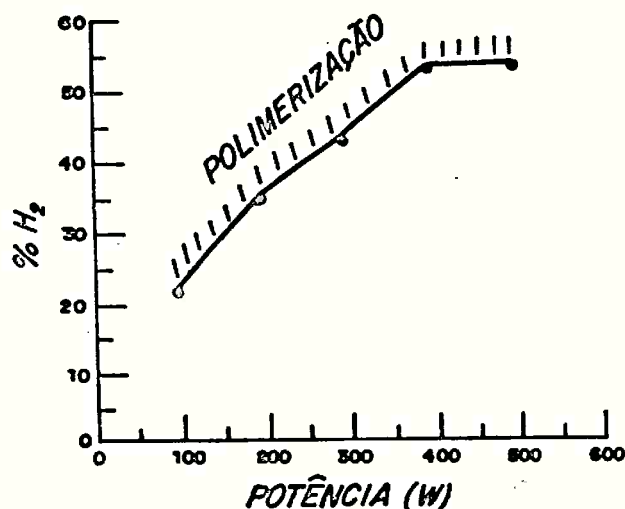


Figura 4.14 Efeito da variação da potência (13,56MHz) sobre o ponto de polimerização para SiO<sub>2</sub> em descargas de CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. A pressão de trabalho é de 6,7Pa e o fluxo total é de 34,2sccm [4.73].

A frequência de excitação altera características fundamentais da descarga. Daniel L.Flamm procurou elucidar os efeitos da frequência em processos de corrosão por plasma [4.64]. Segundo suas considerações quatro efeitos distintos podem ser notados: 1) A frequência de excitação pode alterar a distribuição espacial de espécies e de campos elétricos na descarga; 2) A frequência determina se a energia e a concentração de espécies são constantes no tempo ou se elas variam durante o ciclo do sinal; 3) A frequência de excitação influencia enormemente a tensão mínima de ignição do plasma e também a energia com que os ions bombardeiam a

superfície; 4) A freqüência pode modificar a forma da função distribuição de energia de elétrons e portanto os tipos de reação que predominam. Aumentando-se a freqüência de excitação, a impedância capacitiva da região de bainha diminui. A potência dissipada por bombardeamento iônico e por aceleração de íons e elétrons na bainha com relação à potência fornecida efetivamente ao plasma também diminui. Além disso, a redução da impedância da bainha e o aumento na produção de íons no interior do plasma reduzem a tensão de bainha que por sua vez reduz a energia de bombardeamento [4.64,4.74]. Em freqüências acima de 3MHz, os íons praticamente não respondem às variações de campo elétrico na freqüência do sinal de excitação, sendo acelerados apenas pela componente contínua da tensão de bainha. Em freqüências menores que 3MHz, no entanto, eles respondem às variações de campo elétrico tanto no plasma como na bainha, causando um aumento na sua energia de bombardeamento e melhorando a anisotropia.

A influência desses parâmetros nos resultados de processo pode ser reunida como na tabela 4.3. Convém notar que são tendências gerais que podem estar sujeitas a outros fatores [4.74].

**TABELA 4.3** Resumo das tendências típicas dos resultados de processo em função da variação da pressão, potência e freqüência de excitação [4.74].

RESULTADOS DE PROCESSO	PARÂMETROS DE PROCESSO		
	POTÊNCIA	FREQÜÊNCIA	PRESSÃO
GRAU DE ANISOTROPIA	+	-	-
SELETIVIDADE	-	+	+
UNIFORMIDADE	*	*	-

- + Correlação positiva
- Correlação negativa
- \* Correlação desprezível ou imprevisível

No momento, um controle completo de todos os parâmetros de plasma de forma a obter-se a seletividade e o perfil desejados é

impossível devido ao grande número de efeitos gerados a partir da modificação de qualquer de seus parâmetros. Por isso, a utilização de métodos estatísticos na definição de um conjunto racional de experimentos [4.75,4.76,4.77] tem mostrado resultados interessantes.

Além disso, outros parâmetros nem sequer podem ser mantidos constantes ou até controlados, como é o caso da composição e qualidade do óxido a ser corroído, a concentração de dopantes nesse óxido, sua espessura, a quantidade de área exposta, o processo litográfico utilizado, etc. Felizmente, tem-se constatado que a corrosão de  $\text{SiO}_2$ , quando é realizada em um sistema RIE, é pouco sensível à composição do filme [4.63]. O efeito de carga, que é de grande importância em muitos processos de corrosão por plasma, também tem mostrado pequena influência na corrosão de  $\text{SiO}_2$  [4.22,4.23,4.78]. A figura 4.15 ilustra o efeito da adição tanto de hidrogênio quanto de oxigênio a um plasma de  $\text{CF}_4$ , além de incluir os efeitos da pressão e energia de bombardeamento dos íons [4.24].

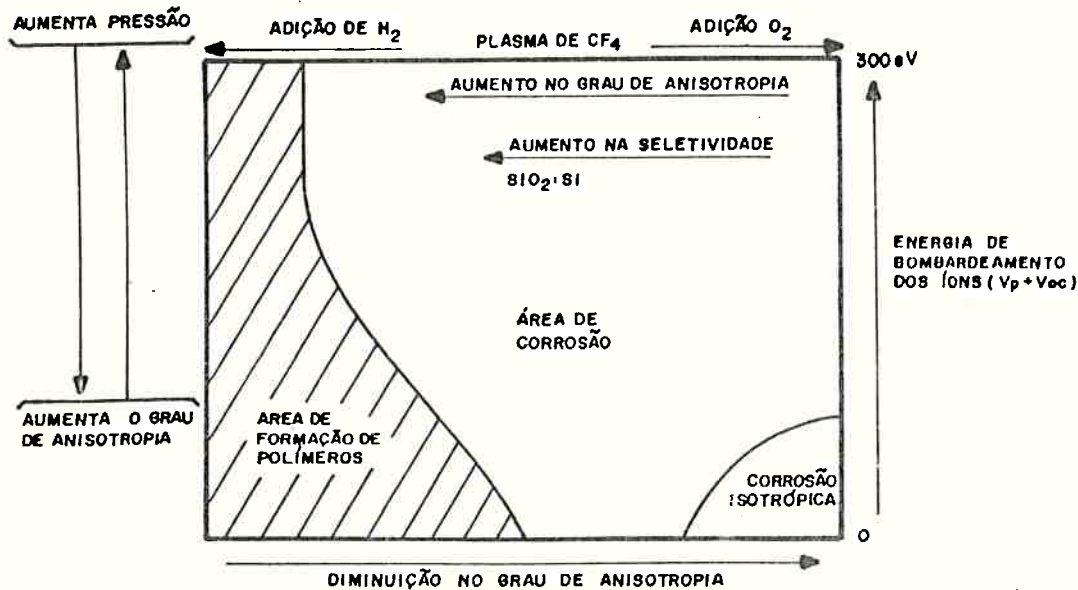


Figura 4.15 Efeitos da adição de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  ao plasma de  $\text{CF}_4$  com relação à formação de polímeros, seletividade, perfil de corrosão e energia de bombardeamento dos íons [4.24].



#### 4.7 Contaminantes e Defeitos Introduzidos na Corrosão por Plasma

Como citado no capítulo 2, a exposição de uma lâmina ao plasma pode ter efeitos secundários muito importantes. No caso particular da corrosão por plasma de SiO<sub>2</sub> e do sistema SiO<sub>2</sub>/Si esses efeitos têm despertado muito interesse [4.52,4.79,4.80]. Neste caso pode-se definir três tipos de problemas distintos:

- O efeito do plasma na degradação da tensão de ruptura dielétrica do SiO<sub>2</sub> [4.81,4.82,4.83,4.84];
- O efeito do plasma na formação de polímeros sobre as superfícies expostas [4.52,4.62];
- O efeito do plasma na introdução de defeitos e contaminantes no silício e no SiO<sub>2</sub> expostos [4.52,4.85].

Naturalmente esses efeitos secundários causam degradação no desempenho elétrico dos dispositivos [4.79,4.85].

Embora grande parte dos CI's produzidos ainda empreguem óxidos e porta de espessuras superiores a 30nm, os dispositivos mais avançados requerem portas muito mais finas. Em contrapartida, esses dispositivos avançados são mais susceptíveis a raios X, íons e fótons energéticos encontrados no plasma [4.86]. Muitos dos defeitos gerados por essas partículas são reversíveis por meio de uma etapa térmica posterior [4.29,4.87,4.88,4.89,4.90]. No caso particular do SiO<sub>2</sub>, as alterações das características elétricas podem ser facilmente observadas por meio de curvas de capacitância em alta frequência, pois armadilhas produzidas no SiO<sub>2</sub> por íons e fótons em um reator RIE acarretam deslocamentos na tensão de faixa plana ("flatband voltage") de dispositivos MOS como mostrado na figura 4.16:

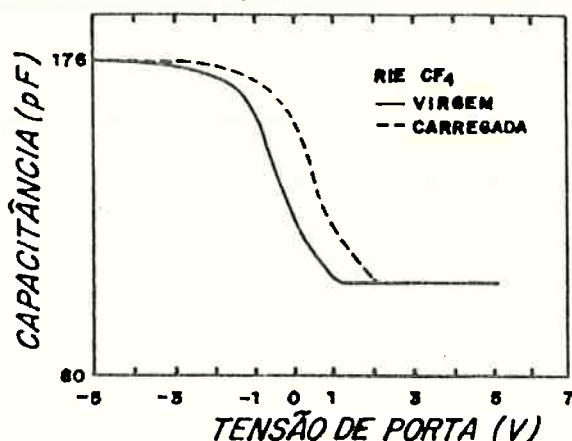


Figura 4.16 Curva de capacitância em alta frequência (1MHz) em função da tensão de porta antes e depois do carregamento das armadilhas neutras induzidas no interior do SiO<sub>2</sub> por radiação. O filme de SiO<sub>2</sub> dessa amostra foi corroído de 150nm a 94,5nm em um plasma de CF<sub>4</sub>. Aproximadamente  $4 \times 10^{15}$  elétrons/cm<sup>2</sup> foram injetados por avalanche no filme de SiO<sub>2</sub> através do substrato de Si. O deslocamento da tensão de faixa plana ("flatband voltage") devido ao carregamento é  $\Delta V_{fp} = 1,0 \pm 0,1V$  [4.80].

Ions com energias significativas podem ser implantados no óxido. Deslocamentos atômicos causados pelos ions podem gerar armadilhas de elétrons ou lacunas. Recozimentos a alta temperatura (1000°C em N<sub>2</sub>) podem eliminar os deslocamentos mas as armadilhas geradas pelos ions implantados ainda permanecem [4.91]. Ions e fótons de alta energia podem gerar armadilhas positivas e neutras. Recozimentos a 400°C em N<sub>2</sub> podem eliminar essas armadilhas positivas enquanto recozimentos a 600°C podem eliminar as neutras [4.80].

Outro mecanismo de alteração das características do óxido pode ser explicado com o auxílio da figura 4.17. Neste caso [4.79], assim que a camada isolante (no caso Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é corroída, um potencial eletrostático elevado desenvolve-se através do óxido de porta em consequência da grande diferença de potencial entre plasma e catodo. Isso produz uma região de depleção profunda no

substrato de silício sob o óxido. Uma grande parte da diferença de potencial fica aplicada na região de depleção até que esse potencial atinja o valor de ruptura da região de depleção. Nesse momento uma camada de inversão de elétrons estabelece-se e o campo elétrico através do óxido aumenta, possibilitando a injeção de elétrons por tunelamento do silício para o óxido gerando uma corrente de porta.

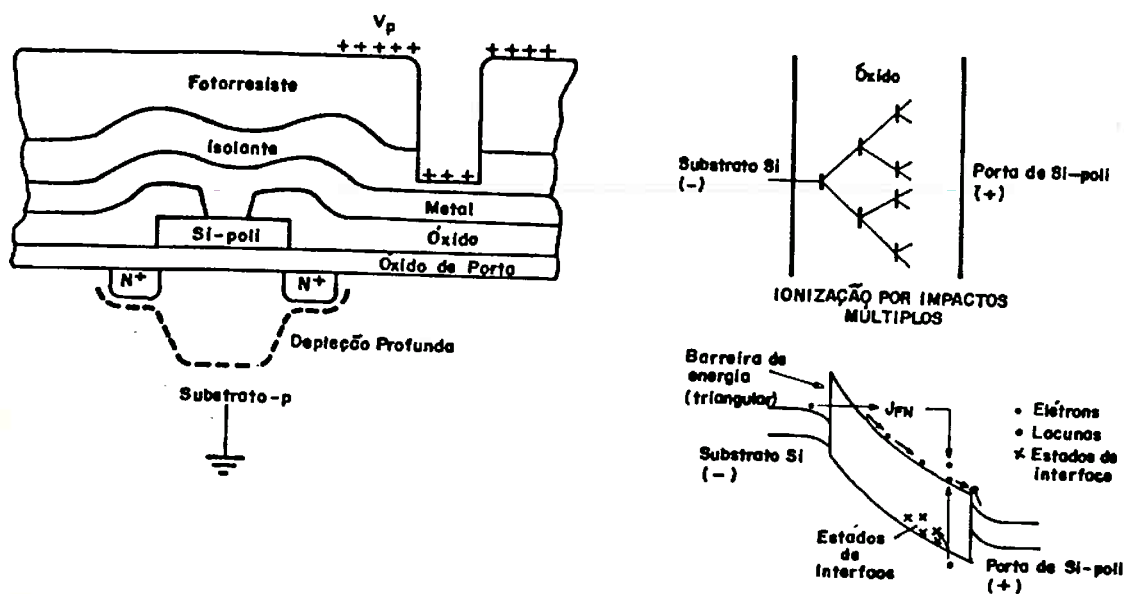


Figura 4.17 Modelo do mecanismo de deslocamento negativo de  $V_t$  baseado na ionização por impacto dentro do óxido de porta: a) Estrutura em que se observou esse efeito; b) Modelo simplificado da ionização por impacto; c: diagrama de bandas da estrutura MOS supondo a existência da camada de inversão no silício.

Aumentando-se ainda mais o campo elétrico através do óxido uma parcela desses elétrons quentes gera pares elétron-lacuna no óxido através de ionização por impacto e a seguir são coletados pela porta assim como os elétrons gerados por impacto. As lacunas, por terem menor mobilidade, ou são armadilhadas no óxido ou deslocam-se para a interface  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  onde também são armadilhadas causando um deslocamento negativo da tensão de limiar. Com o aumento do campo elétrico na interface  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ , aumenta o

tunelamento de elétrons. Por outro lado, a redução do campo elétrico no interior do óxido reduz o efeito de ionização por impacto que poderia causar uma ruptura definitiva do óxido. Uma forma de se evitar a ocorrência desse efeito durante a corrosão por plasma é a redução da queda de potencial através do óxido colocando-se um material dielétrico entre o catodo e a lâmina que atuará como um divisor de tensão. Isso pode ser feito recobrendo-se as costas da lâmina com um óxido espesso.

Um terceiro mecanismo observado é a ruptura dielétrica do óxido para baixas tensões de polarização. Uma vez que isso ocorre durante a corrosão do silício policristalino [4.82] e durante a remoção de fotorresiste [4.81,4.84], esse aspecto não será abordado.

A figura 4.18 apresenta o estado final da superfície de silício após um ataque em plasma de  $CF_4+H_2$  para remover o óxido [4.92]. Primeiramente observa-se um filme de polímeros de aproximadamente 5nm de espessura (como medido por elipsometria [4.62]) que revelou em estudos de XPS [4.52] possuir uma complicada estrutura com ligações C-C e/ou C-H, C-CFx<sup>o</sup> e/ou CO<sup>o</sup>, CF<sup>o</sup>, CF<sub>2</sub><sup>o</sup> e CF<sub>3</sub><sup>o</sup>. Essa camada tem importância fundamental para a seletividade SiO<sub>2</sub>:Si [4.62] e portanto é parte necessária para o processo de corrosão. A seguir observa-se [4.52,4.85] uma fina camada de SiO<sub>2</sub> (aproximadamente 1,5nm de espessura) que é formada devido à exposição à atmosfera e à permeação de O<sub>2</sub> através da camada de polímeros. Estudos de XPS [4.52] dessa camada também revelam a existência de átomos de carbono. Abaixo dessa camada de SiO<sub>2</sub> observa-se a existência de uma camada de silício altamente amorfizada de aproximadamente 3nm [4.52,4.93]. A amorfização dessa camada pode ser constatada pelo emprego de técnicas de canalização de ions [4.93] e espectroscopia Raman [4.52,4.94]. Através de estudos de XPS constatou-se a existência de ligações Si-C nessa

região. Por fim, observa-se a existência de uma camada de silício com espessura aproximada de 30nm [4.52] que apresenta um pequeno grau de amorfização e apresenta hidrogênio implantado [4.94]. Esse hidrogênio implantado muitas vezes está ligado quimicamente ao silício [4.52]. Abaixo dessas camadas, que podem estender-se além dos limites apresentados [4.52,4.88], o silício apresenta as características do silício antes de ser atacado.

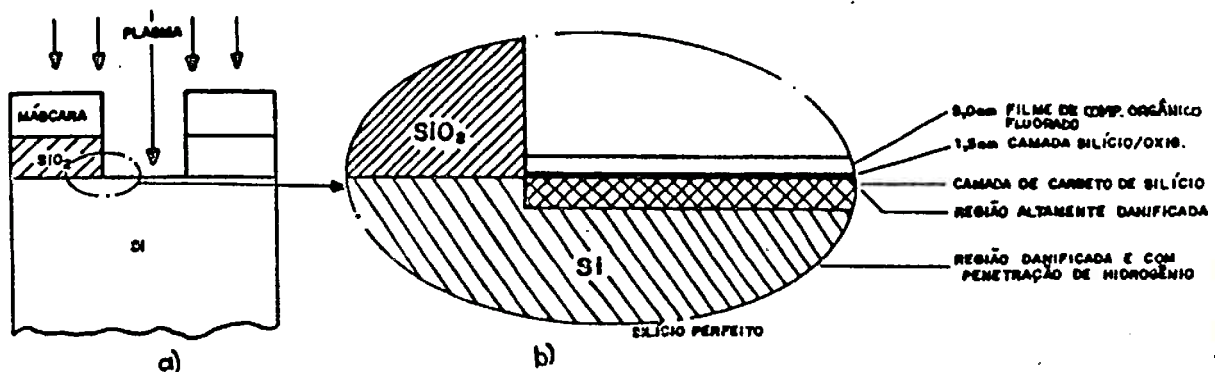


Figura 4.18 a) Corrosão a seco do  $\text{SiO}_2$  sobre  $\text{Si}$  utilizando-se  $\text{CF}_4+\text{H}_2$  como gás de processo; b) Uma ampliação da superfície do silício mostra as modificações nela introduzidas pelo contato com o ambiente de plasma [4.92].

A remoção ou restauração dessas camadas após a corrosão a seco é necessária uma vez que essas camadas comprometem o desempenho elétrico do dispositivo [4.80,4.85,4.89,4.95]. A remoção do filme de polímero pode ser feita através de um plasma de oxigênio [4.80,4.89] que, além de remover a camada de polímeros, cresce uma camada de óxido adicional. Essa camada de óxido e a camada de óxido original podem ser removidas por meio de uma curta imersão (5s) em HF [4.28,4.89]. É importante notar que se a oxidação em plasma consumir uma espessura de silício maior que aquela amorfizada ( $\approx 30\text{nm}$ ), então a imersão em HF será bastante eficiente em remover as contaminações, a exceção daquelas produzidas pela implantação de hidrogênio [4.88,4.96]. A remoção ou restauração da camada danificada pode ser feita por corrosão líquida [4.96],

recozimento em fornos convencionais [4.96,4.97], recozimento térmico rápido (RTR), passivação por implantação de hidrogênio de baixa energia [4.98] e foto-limpeza em  $\text{Cl}_2$  [4.99]. Observa-se que recozimentos em  $\text{N}_2$  ( $950^\circ\text{C}$ ) removem os átomos de flúor mas podem estabilizar os átomos de carbono (Si-C) [4.87] (isso pode até ser mais crítico em RTR [4.100]). Verifica-se que recozimentos em baixas temperaturas (em torno de  $400^\circ\text{C}$ ) são suficientes para restaurar defeitos introduzidos pelo hidrogênio [4.91] enquanto que recozimentos em temperaturas maiores que  $800^\circ\text{C}$  são necessários para restaurar defeitos introduzidos por íons mais pesados [4.91].

#### 4.8 Aplicação da Corrosão a Seco do Dióxido de Silício na Formação de Espaçadores

Como mencionado anteriormente, a corrosão a seco de dióxido de silício será aplicada na obtenção de espaçadores, amplamente utilizados em tecnologias VLSI modernas por possibilitar uma redução nas dimensões dos dispositivos sem promover a ocorrência de fenômenos físicos indesejáveis.

Por exemplo, sabe-se que os avanços na tecnologia bipolar reduziram drasticamente as resistências e capacitâncias parasitárias, viabilizando a construção de dispositivos com menos de 100ps de atraso por porta lógica [4.101]. Uma dessas melhoras pode ser obtida pelo auto-alinhamento do contato de base do Si-poli com a região de emissor, eliminando-se a necessidade de um grande espaçamento entre a borda da região de emissor e o Si-poli de base. Uma possibilidade de realização desse auto-alinhamento é através da criação de espaçadores laterais (figura 4.19) de modo que a separação entre a região de emissor e contato de base fique apenas restrita à largura do espaçador [4.102].

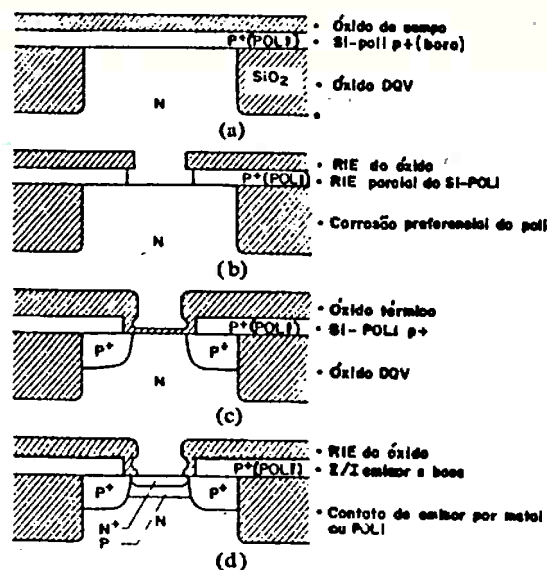


Figura 4.19 Exemplo simplificado de seqüência de processo para fabricação de transistores bipolares auto-alinhados com o contato de base de Si-poli [4.102].

Em tecnologias MOS, estruturas semelhantes a espaçadores podem ser utilizadas para suavizar a topografia da pastilha como no processo de isolamento mascarado por parede lateral (SWAMI—"Side Wall Masked Isolation") [4.103] apresentada na figura 4.20:

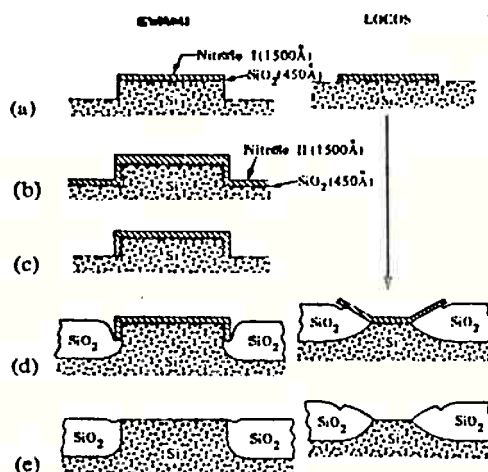


Figura 4.20 Ilustração salientando as principais diferenças entre os processos LOCOS e SWAMI [4.103].

Essa técnica pode substituir a técnica LOCOS convencional, apresentando melhor transcondutância, melhor controle da tensão de limiar, maior densidade de compactação, óxidos de campo mais espessos e ausência do fenômeno de faixas brancas ("white ribbon") [4.103].

Note-se que, embora neste caso essas estruturas sejam formadas basicamente por camadas de nitreto, melhorias na tecnologia SWAMI, como o processo SWAMI de óxido CVD [4.104], utilizam-se de espaçadores de óxido de silício na sua etapa de fabricação (figura 4.21).

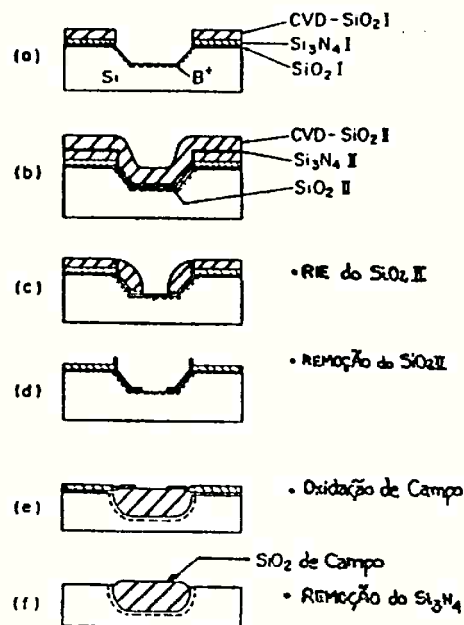


Figura 4.21 Ilustração da seqüência de fabricação de um processo SWAMI de óxido CVD [4.104].

Além dessa melhoria nas características topográficas das pastilhas, os espaçadores de óxidos possibilitam que as características desejáveis dos transistores MOS de canal longo (tal como o comportamento da corrente de dreno na região de sublimiar) sejam obtidas nos transistores MOS de canal curto [4.105]. Poder-se-ia optar pela redução das dimensões dos dispositivos seguindo-se as teorias de escalamento, mas na prática



observa-se que com esse procedimento a elevação da resistência da camada difundida torna-se o fator limitante. Para a minimização dessa resistência sem que se necessite aumentar a profundidade de junção do dispositivo, pode-se evaporar uma camada de platina sobre as regiões de porta, dreno e fonte, produzindo-se uma estrutura de siliceto de platina auto-alinhada como na figura 4.22. Neste caso, para a obtenção de espaçadores é utilizado um processo RIE em  $CF_4/H_2$  até que as superfícies de fonte, dreno e porta sejam expostas.

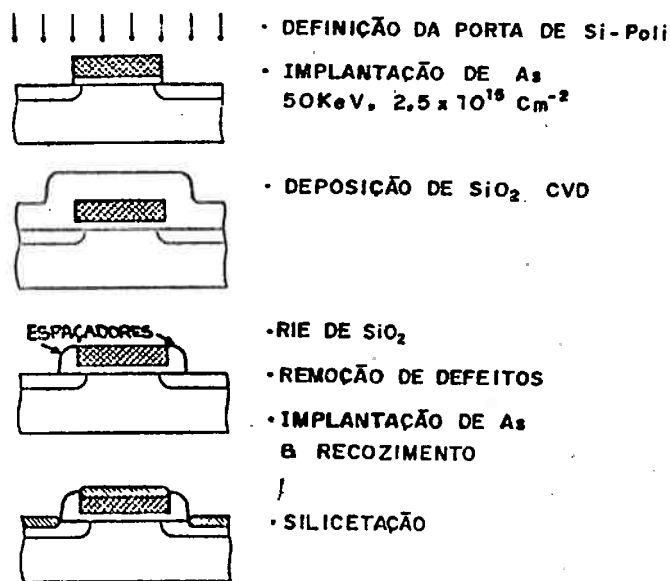


Figura 4.22 Ilustração da seqüência de fabricação de um processo S3DG [4.105].

Da mesma forma os espaçadores de óxido foram utilizados no desenvolvimento da estrutura FET de dreno levemente dopado - LDDFET [4.106], apresentada na figura 4.23. Genericamente, ela é similar ao processo FET de porta de silício convencional, exceto que passos adicionais são introduzidos. O dispositivo é fabricado convencionalmente até a definição da porta de silício-poli com uma máscara de  $SiO_2$  CVD (figura 4.23a). Nesse momento, uma etapa RIE é utilizada para corroer tanto o óxido quanto o filme de Si-poli com

paredes verticais (figura 4.23b). A seguir realiza-se uma implantação n- (de fósforo) (figura 4.23c). Normalmente, a seguir deposita-se uma camada de SiO<sub>2</sub> CVD (figura 4.23d) e utilizando-se uma etapa RIE anisotrópica remove-se a parte planar do óxido CVD. Como resultado, um espaçador lateral circundando a porta de Si-poli é deixado (figura 4.23e).

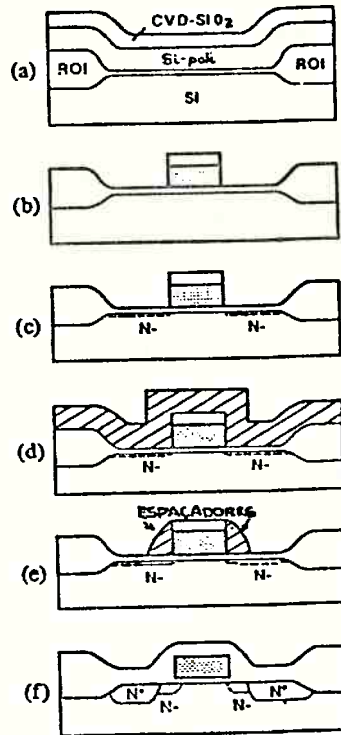


Figura 4.23 Ilustração da seqüência de fabricação de um dispositivo LDDFET empregando-se a técnica de espaçador lateral de óxido CVD [4.106].

A largura desejada do espaçador, que determina o comprimento da região n-, pode ser precisamente controlada em uma etapa RIE ajustando-se fatores geométricos e a espessura do óxido CVD depositado [4.106]. A seguir é realizada uma implantação de arsênio para formar as regiões n+ onde os espaçadores funcionam como máscara, permitindo a permanência de duas estreitas regiões n-. A seguir o processamento convencional é retomado. Referindo-se apenas às etapas de corrosão da figura 4.23, verifica-se que a

estrutura de porta é formada por uma corrosão RIE em duas etapas. Inicialmente remove-se o SiO<sub>2</sub> utilizando-se CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> [4.106] como gás de processo e AZ1350J endurecido em plasma como máscara [4.106, 4.107]. A seguir remove-se o Si-poli em CC12F<sub>2</sub> [4.32,4.106,4.108]. As paredes devem ser verticais para garantir um bom controle sobre o método de fabricação. Para obter-se o espaçador lateral de óxido CVD utiliza-se novamente um processo em CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> [4.32,4.106]. Em todos os passos RIE um detector de ponto final é utilizado para diminuir o tempo de corrosão adicional [4.106]. Utilizando-se a mesma idéia pode-se fabricar estruturas siliceto auto-alinhadas (SALICIDE) para a obtenção de transistores MOS[4.20,4.105,4.109].

Devido a essas aplicações, a caracterização, modelamento e compreensão da etapa de obtenção de espaçadores é bastante importante [4.32,4.33,4.45,4.110]. Existem três características fundamentais que determinam a dimensão final e a forma geométrica do espaçador [4.110]: a) o grau de conformalidade do filme CVD; b) o grau de anisotropia e a uniformidade de corrosão desse filme; c) a topografia da superfície da amostra antes e depois da deposição do filme.

Pode-se fazer uma análise simples supondo-se que a deposição seja conforme e a corrosão tenha grau de anisotropia unitário [4.110]. Neste caso, chamando-se de  $d$  a espessura do filme CVD, de  $h$  a altura do degrau, de  $W$  a largura final do espaçador, de  $\phi$  o ângulo de inclinação da parede do degrau e de  $R$  a relação  $h/d$ , como apresentado na figura 4.24a, tem-se que a relação  $W/d$  pode ser obtida através das expressões da tabela 4.4, representadas graficamente na figura 4.24b.

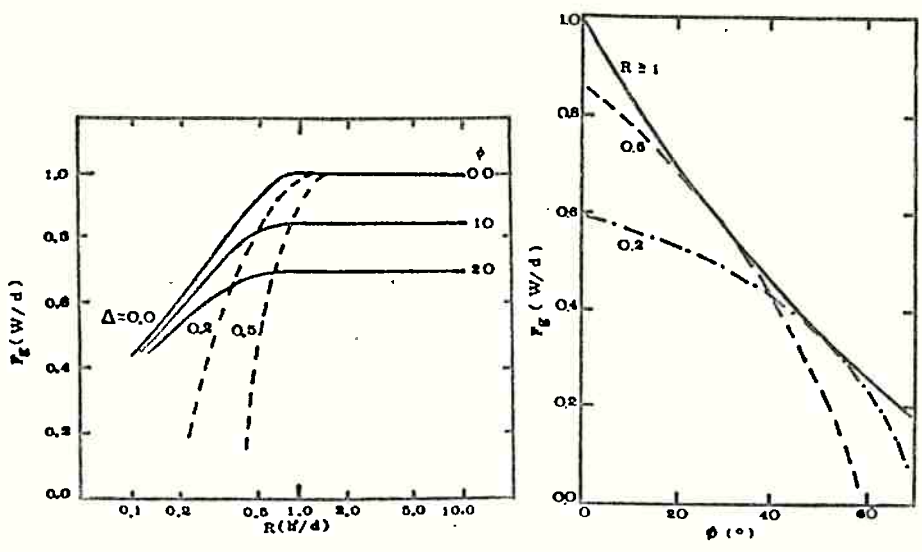
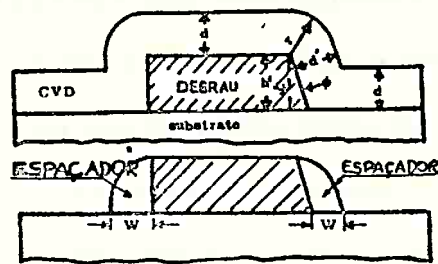


Figura 4.24 a) Representação da formação de um espaçador apresentando as grandezas mais importantes; b) Relação W/d como função de H/d,  $\phi$  e do tempo de corrosão adicional ( $\Delta$ ) [4.110].

TABELA 4.4 FATOR GEOMÉTRICO (W/d) NA FORMAÇÃO DE ESPAÇADORES LATERAIS. NOTE-SE QUE  $R = h/d$  [4.110].

$\Delta = 0$		
R	$\phi = 0$	$\phi > 0$
= 1	$W/d = 1$	$W/d = \sec\phi - \text{tag}\phi$
> 1	$W/d > 1$	$W/d = \sec\phi - \text{tag}\phi$
< 1	$W/d = \cos[\text{sen}^{-1}(1 - R)]$	$W/d = \cos[\text{sen}^{-1}(1 - R) - R \cdot \text{tag}\phi]$
$\Delta > 0$		
= 1	$W/d = \cos(\text{sen}^{-1}\Delta)$	$W/d = \sec\phi - (1 + \Delta) \cdot \text{tag}\phi$ para $\Delta \leq \text{sen}\phi$ $W/d = \cos(\text{sen}^{-1}\Delta) - \text{tag}\phi$ para $\Delta > \text{sen}\phi$
> 1	$W/d = 1$ para $\Delta < R - 1$ $W/d = \cos[\text{sen}^{-1}(1 - R + \Delta)]$ para $\Delta > R - 1$	$W/d = \sec\phi - (1 + \Delta) \cdot \text{tag}\phi$
< 1	$W/d = \cos[\text{sen}^{-1}(1 - R + \Delta)]$	$W/d = \cos[\text{sen}^{-1}(1 - R + \Delta)] - R \cdot \text{tag}\phi$

Como se pode observar, a reprodutibilidade e a precisão da relação  $W/d$  depende enormemente de  $h'/d$  e de  $\Delta$  se  $h'/d < 1,5$ . Na prática [4.110] adota-se então  $h'/d \approx 1,5$  e por simplicidade  $\theta = 90^\circ$  (paredes verticais).

Uma extensão dessa análise, apresentada por Dhong e Petrillo [4.32], concluiu que:

a) Para um filme CVD com  $\frac{h'}{1 - \cos\theta} \leq d$ :

$$W = h' \sqrt{\left[\frac{d}{h'}\right]^2 - \left\{(1+\Delta)\frac{d}{h'} - 1\right\}^2} - h' \cotag\theta \quad (4.10)$$

b) Se, no entanto,  $\frac{\cotag\theta}{\text{sen}\theta} \leq d \leq \frac{h'}{1 - \cos\theta}$ :

$$W = h' \left[ \text{tag}(\theta/2) - \Delta \cdot \cotag\theta \right] \quad \text{para } 0 \leq \Delta \leq \frac{h'}{d} + \cos\theta - 1 \quad (4.11)$$

$$W = h' \sqrt{\left[\frac{d}{h'}\right]^2 - \left\{(1+\Delta)\frac{d}{h'} - 1\right\}^2} - h' \cotag\theta \quad \text{para } \frac{h'}{d} + \cos\theta - 1 \leq \Delta \quad (4.12)$$

c) Para  $0 \leq d \leq h' \frac{\cotag\theta}{\text{sen}\theta}$ :

$$W = d \left[ \text{tag}(\theta/2) - \Delta \cdot \cotag\theta \right] \quad (4.13)$$

A altura do espaçador  $h_0$  pode ser calculada resolvendo uma equação quadrática que determina as intersecções entre um círculo (o perfil do espaçador) e uma linha (o perfil do degrau) [4.32]. Assim, para todos os valores de  $d$ :

$$h_0 = h' \left\{ 1 - \frac{d}{h'} (1 + \Delta) \cdot \text{sen}\theta \cdot \left[ \text{sen}\theta - \sqrt{\frac{1}{(1+\Delta)^2} - \cos^2\theta} \right] \right\} \quad (4.14)$$

Se  $\Delta=0$  então  $h_0 = h'$  e se  $\theta = 90^\circ$  então  $h_0 = h' - d\Delta$ .

Mesmo com essa análise mais apurada, sua validade é limitada pelas hipóteses simplificadoras. No entanto, ela fornece uma clara idéia dos efeitos produzidos pelos parâmetros de processo nas características dos espaçadores.

No mesmo trabalho, conclui-se que os espaçadores só podem ser e

feticamente modelados por meio de simulação em computador utilizam-se programas como o SAMPLE com a opção de corrosão com dependência angular a ele incorporada. Mesmo assim, para que os resultados simulados coincidam com os resultados experimentais, sugere-se uma modificação nos valores das constantes associadas à expressão da taxa de espirramento em função do ângulo de bombardeamento.

A figura 4.25 apresenta uma comparação entre o modelo analítico, um modelo de simulação assumindo-se a corrosão totalmente anisotrópica, um modelo de simulação assumindo corrosão com dependência angular e dados experimentais obtidos [4.32].

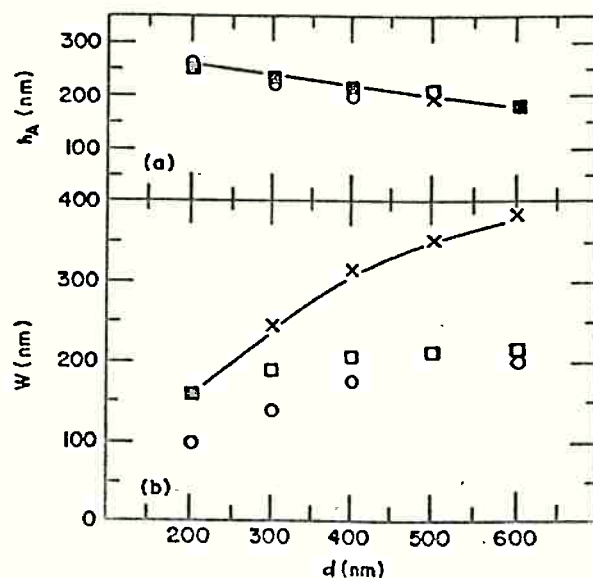


Figura 4.25 a) Altura do espaçador,  $h_A$ , em função da espessura do óxido CVD; b) Largura do espaçador,  $W$ , em função da espessura do óxido CVD. Linha contínua: expressão analítica; quadrados: simulação assumindo-se dependência angular da taxa de corrosão; cruces: simulação assumindo-se corrosão totalmente anisotrópica; círculos: dados experimentais [4.32].

Nessa comparação os autores concluem que mesmo a simulação de perfis realizada pelo programa SAMPLE é bastante deficiente em prever os perfis finais obtidos, e que um ajuste na função de rendimento de espirramento torna o perfil simulado muito mais próximo do real.

## 5 - PROJETO DE UM EQUIPAMENTO DE CORROSÃO POR PLASMA

Neste capítulo serão abordadas as questões que devem ser consideradas quando se pretende projetar um equipamento de corrosão por plasma e aplicá-lo no desenvolvimento e estudo de etapas de processo em microeletrônica.

### 5.1 Escolha da Configuração, Frequência e Pressão de Trabalho

A primeira grande decisão quanto ao tipo de equipamento a ser construído refere-se ao tipo de configuração a ser escolhida dentre as várias existentes, conforme mostrado na tabela 5.1.

TABELA 5.1 DIVERSAS CONFIGURAÇÕES PARA CORROSÃO POR PLASMA E SUAS CARACTERÍSTICAS [ 5.1].

CONFIGURAÇÃO	FAIXA DE PRESSÃO (Pa)	MECANISMOS DE CORROSÃO	SELETIV. SiO <sub>2</sub> /Si	PERFIL SiO <sub>2</sub>	TAXA DE COR. SiO <sub>2</sub> (nm/min)
Barril ou Túnel	133 - 13,3	químico	excelente	isot.	20
Plasma Efluente	133 - 13,3	químico	excelente	isot.	1000
Plasma Planar (PE ou PPE)	1,3k - 13,3	químico e físico	muito boa	isot. a anisot.	100
Espirramento (IE)	13,3 - 1,33	físico	ruim	anisot.	25
Ions Reativos (RIE ou RSE)	13,3 - 1,33	químico e físico	boa	isot. a anisot.	50
Espir. c/ Conf. Magnético (MIE)	1,33 - 0,13	físico	ruim	anisot.	100
RIE com Conf. Magnético (MRIE)	1,33 - 0,13	químico e físico	boa	isot. a anisot.	600
Triodo	1,33 - 0,13	químico e físico	boa	isot. a anisot.	50
Feixe de Ions (IM ou IBE)	0,013	físico	ruim	anisot.	35
Feixe de Ions Reativos (RIBE)	0,013	químico e físico	boa	anisot.	100
IBE Assistido Quím. (CAIBE)	0,013	químico e físico	boa	isot. a anisot.	100
Res. Ciclot. de Elétrons (ECR)	0,13	químico e físico	boa e excelente	isot. a anisot.	ND

As metas principais do equipamento a ser construído são basicamente:

- a) Permitir corrosão anisotrópica;
- b) Permitir taxas de corrosão e uniformidade compatíveis com a literatura;
- c) Permitir seletividades filme/máscara e filme/substrato requeridas por processos CMOS atuais;
- d) Poder ser utilizado, a priori, para a corrosão de  $\text{SiO}_2$ , Si/Si-poli,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e Al;
- e) Possuir versatilidade para comportar alterações visando a melhoria de desempenho;
- f) Permitir o acompanhamento por instrumentos de análise (prioritariamente interferômetro laser, espectrofotômetro, espectrômetro de massa e sonda de potencial);
- g) Servir como equipamento de processo e como equipamento de investigação.

Assim, a configuração túnel ou barril e a configuração efluente foram descartadas por apresentarem perfis isotrópicos [5.2,5.3] uma vez que baseiam-se primordialmente no mecanismo puramente químico. As configurações utilizando gases inertes, isto é, corrosão por espirramento, por íons confinados magneticamente e por feixe de íons apresentam baixa seletividade [5.1] pois tratam-se de processos puramente físicos o que as torna de pouco interesse tendo em vista os objetivos citados.

As outras configurações, por serem todas baseadas em mecanismos físicos e químicos (em maior ou menor grau), tornam a escolha complexa. Embora as configurações de corrosão por feixe de íons reativos e por feixe de íons assistidos quimicamente sejam promissoras [5.4], devido a sua excelente anisotropia e alta controlabilidade [5.5,5.6,5.7,5.8], elas ainda necessitam



desenvolver taxas de corrosão mais elevadas [5.9] e formas efetivas de neutralização do feixe de ions. Além disso, esses equipamentos são de maior complexidade que a maioria das outras configurações [5.10] e por esse motivo são de custo inicial mais elevado. A chamada configuração plasma planar, embora muito semelhante à configuração corrosão por ions reativos, utiliza-se menos do fenômeno físico, o que a impossibilita, na prática, de corroer materiais como alumínio e suas ligas [5.11,5.12,5.13]. Observe-se que o aumento da potência da fonte de excitação aumenta o bombardeamento físico tornando as condições muito semelhantes às condições da configuração RIE. No entanto, devido aos eletrodos serem praticamente simétricos, isso implica em um bombardeamento excessivo tanto do eletrodo onde as lâminas não repousam como de outras paredes da câmara (isto é, aumentando-se a potência aumenta-se significativamente o potencial de plasma com relação às superfícies aterradas - vide figura 2.26). Esse bombardeamento excessivo pode levar a problemas de redeposição de materiais [5.14,5.15] que requerem o emprego de materiais de câmara ou eletrodo especiais [5.16]. Assim, optou-se como ponto de partida pela construção e estudo de um equipamento de corrosão por plasma na configuração RIE lâmina única operando a baixas pressões (tip. 13,3Pa), possibilitando a corrosão anisotrópica de um número maior de materiais, além de garantir uma boa uniformidade [5.17,5.18]. Como salientado na tabela 5.1, as seletividades obtidas nessa configuração podem ser consideradas satisfatórias para as aplicações em tecnologias MOS [5.19,5.20,5.21,5.22] ou bipolares [5.23,5.24] tradicionais. É importante notar também que essa configuração permite o desenvolvimento de outras configurações como a configuração corrosão por ions reativos confinados magneticamente (MRIE) [5.25] que permite taxas de corrosão

substancialmente mais elevadas [5.25] mantendo ainda uma boa seletividade. As duas grandes desvantagens da corrosão por íons reativos são: a) ela precisa de melhores seletividades em alguns casos específicos [5.20]; b) ela pode gerar defeitos que comprometem o desempenho elétrico dos dispositivos, como salientado na seção 4.7 deste trabalho.

Outra decisão importante refere-se ao número e ao diâmetro das lâminas a serem processadas. Considerou-se satisfatório operar com lâminas de 100mm de diâmetro tendo em vista a utilização deste equipamento em laboratório. Optou-se também pelo processamento lâmina-a-lâmina uma vez que a maior preocupação é com o controle sobre os resultados obtidos e nem tanto com a produtividade. Note-se que por essa razão, associada ao aumento no diâmetro das lâminas, esta tem sido a opção preferida mesmo industrialmente.

A fonte de excitação poderia ser concebida de diversas formas. Optou-se por trabalhar em 13,56MHz levando-se em conta a eficiência de ionização [5.26] e a configuração utilizada. A utilização de fontes de excitação em outras frequências não deve ser descartada. O dimensionamento e desenvolvimento do gerador utilizado neste equipamento está descrito em [5.27] e aqui será feita menção apenas às suas características técnicas.

A pressão de trabalho, prevista em função da literatura [5.1,5.28], situa-se para essa configuração aproximadamente entre 1,3Pa e 13Pa (10mTorr a 100mTorr) como apresentado na tabela 5.1.

## 5.2 Dimensionamento da Câmara de Reação

Sabendo-se que o equipamento opera na configuração RIE para lâmina única pode-se dimensioná-lo mais precisamente. Como pretende-se trabalhar com lâminas de 100mm de diâmetro, deve-se dimen-

sionar adequadamente o diâmetro do eletrodo onde a lâmina repousará. A característica que mais depende da relação diâmetro da lâmina/diâmetro do eletrodo é a uniformidade. A uniformidade depende de dois aspectos distintos: da distribuição de campos elétricos sobre o eletrodo e da distribuição espacial de espécies sobre a lâmina. Esta última dependência relaciona-se a outros fatores geométricos tais como espaçamento entre eletrodos ou forma de introdução e exaustão de gases. Já a distribuição de campos elétricos sobre o eletrodo, em primeira instância, depende diretamente do seu tamanho e do tipo de blindagem empregada para focalizar o plasma, como mostra a figura 5.1.

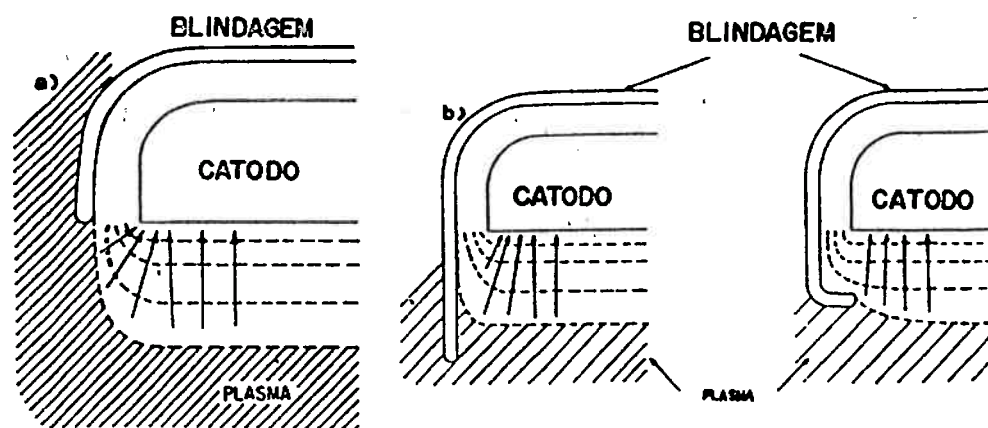


Figura 5.1 Blindagens empregadas em equipamentos de plasma e comportamento das linhas de campo próximo às suas bordas [5.29].

Assumindo-se que a relação diâmetro da lâmina/diâmetro do eletrodo influencia em primeira ordem apenas a distribuição de campos elétricos, pode-se estabelecer essa relação considerando-se o perfil de erosão do alvo para um sistema de deposição por espirramento do tipo diodo. Essa comparação é conservadora pois em sistemas por deposição as potências empregadas são mais elevadas [5.30,5.31], levando a maiores desuniformidades por basearem-se apenas em mecanismos físicos de bombardeamento. Assim, para um sistema de deposição desse tipo tem-se para o alvo (utilizando a

blindagem apresentada na figura 5.1a) o perfil apresentado na figura 5.2. Baseando-se nessa figura, pode-se prever uma uniformidade melhor que 5% para um diâmetro de 100mm se o alvo for de 150mm de diâmetro. Na prática, os equipamentos comerciais (para a mesma especificação de 5% de variação na uniformidade - valor comum nesses equipamentos [5.32,5.33,5.34]) empregam eletrodos apenas pouco maiores (alguns milímetros) que a lâmina [5.34,5.35]. Claro que isso exige uma otimização de processo. No entanto, para uma primeira abordagem, a utilização de um eletrodo com diâmetro de 150mm é satisfatória.

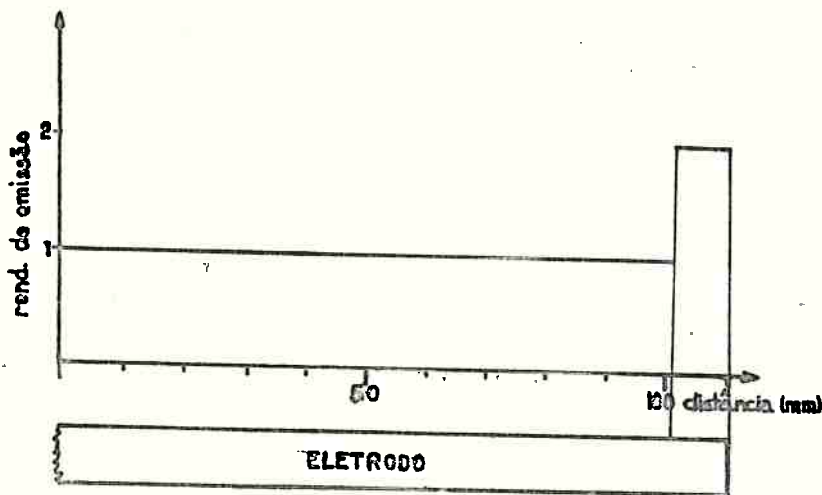


Figura 5.2 Perfil de corrosão do alvo em um sistema de deposição por espirramento do tipo diodo. Condições de processo:  $10\text{mTorr} < p < 30\text{mTorr}$ ,  $0,73\text{W/cm}^2 < P < 2,92\text{W/cm}^2$  [5.91].

Por sua vez, baseando-se nas considerações teóricas e nos dados práticos discutidos na seção 2.2.4, pode-se estimar o tamanho do outro eletrodo como sendo:

$$\frac{V_{\text{anodo}}}{V_{\text{catodo}}} = \left[ \frac{A_{\text{catodo}}}{A_{\text{anodo}}} \right]^n \quad (5.1)$$

onde  $n$  pode variar de 1 a 4. Como não se deseja que átomos das paredes do anodo sejam arrancados por bombardeamento, deve-se

manter  $V_{anodo} < 30V$  [5.15], pois mesmo metais com baixa energia de limiar de espirramento, como o Cu (17eV [5.37]) e com espirramento dos mais elevados [5.37], têm rendimento de espirramento da ordem de 0,005 para íons  $Ar^+$  com 30eV de energia [5.38]. Isso significa que um plasma com densidade típica de íons da ordem de  $1E11cm^{-3}$  pode, na pior das hipóteses, gerar uma concentração de 5E08 átomos de Cu por  $cm^3$ . Levando-se em conta a redeposição acentuada desses átomos à pressões da ordem de 13,3Pa [5.39], pode-se considerar irrisória a quantidade depositada sobre a lâmina de átomos provenientes do anodo (ou superfícies aterradas). Por outro lado, processos de corrosão por plasma para alumínio podem empregar  $V_{catodo}$  da ordem de 500V [5.12,5.13]. Assim, no pior dos casos:

$$\left(\frac{A_{catodo}}{A_{anodo}}\right)^n = \frac{30}{500} \quad (5.2)$$

Assumindo-se  $A_{catodo} = \pi.(50)^2$  [ $6.mm^2$ ] e  $1 < n < 2$  (valores de  $n$  observados na prática - ref.seção 2.2.4):

$$\pi.(102)^2 < A_{anodo} < \pi.(206)^2 \quad (5.3)$$

No entanto, a área de anodo é difícil de ser calculada adequadamente pois envolve o cômputo da área de todas as paredes em contato com o plasma que estejam aterradas (o potencial de anodo é o próprio terra na configuração RIE - vide seção 2.2.4 e 3.1.3). Em primeira aproximação, pode-se estimá-la considerando que o plasma esteja em contato com toda a parede lateral da câmara até a altura do catodo. Assim, um dado adicional precisa ser estimado, o espaçamento inter-eletródico. Esse espaçamento influencia tanto a taxa de corrosão quanto a uniformidade de um processo [5.40].

A tabela 5.2 apresenta os espaçamentos inter-eletródicos utilizados em literatura.

TABELA 5.2 ESPAÇAMENTOS INTER-ELETRÓDICOS ENCONTRADOS EM EQUIPAMENTOS DE CORROSÃO POR PLASMA.

EQUIPAMENTO	FABRICANTE	CONFIGURAÇÃO	ESPAÇAMENTO	REFERÊNCIA
DRIE100	Drytek	PPE/RIE	max. 50mm	[5.32]
AME8300	Applied Materials	HEX	≈ 60mm	[5.33]
GCA606	GCA	Triodo	max. 80mm	[5.34]
Plasma Settle	Airco Temescal	PE	max. 50mm	[5.43]
MIE700	MRC	MIE	≈ 60mm	[5.44]
RIE100TC	The Semi Group	RIE	max. 80mm	[5.45]
AutoEtch 690	LAM Research	RIE	max. 25mm	[5.46]
QUAD System	Drytek.	RIE	5 a 50mm	[5.47]
RIE8000	Plasma Technology	RIE	50mm	[5.48]

Deve-se salientar que equipamentos operando a pressões mais elevadas, por não utilizarem tanto o efeito de bombardeamento, trabalham com os eletrodos em proximidade (áreas dos eletrodos praticamente iguais). Já os equipamentos que operam em pressões menores possuem um espaçamento inter-eletródico maior. Considerando-se os dados da tabela 5.2, optou-se por trabalhar inicialmente com um espaçamento inter-eletródico de 60mm, que no futuro pode permitir um estudo das características de processo em função da variação desse parâmetro, já que a sua redução é simples do ponto de vista construtivo.

Para que a relação (5.3) seja satisfeita e considerando-se como área de anodo o eletrodo de anodo e as paredes laterais da câmara, tem-se:

$$A_{\text{anodo}} = 2 \cdot \pi \cdot r_{\text{anodo}} \cdot 60 + \pi \cdot r_{\text{anodo}}^2 \quad (5.4)$$

Que substituída na relação 5.3 resulta:

$$58\text{mm} < r_{\text{anodo}} < 154\text{mm} \quad (5.5)$$

Adotando-se o pior caso onde pode-se ainda obter  $V_{\text{catodo}} \sim 500\text{V}$  sem que  $V_{\text{anodo}} > 30\text{V}$  escolheu-se  $r_{\text{anodo}} = 154\text{mm}$  (em realidade 150mm).

Visando a limitar o plasma na porção superior da câmara, isto é, visando a que a base da câmara não fizesse parte do anodo, utilizou-se a blindagem apresentada na figura 5.1a. Como observado em literatura [5.49], este tipo de blindagem associa uma capacitância de valor considerável em paralelo com as capacitâncias plasma/eletrodos, motivo pelo qual empregam-se formas geométricas que visem à minimizá-la. A distância entre a blindagem e o eletrodo deve ser fixada de forma a não permitir a formação de plasma entre ambos, ou seja, não deve haver a ruptura do meio. Para gases fluorados, a tensão de ruptura mínima situa-se em torno de 500Vdc como pode-se extrair das curvas de Paschen [5.50]. Neste caso  $\bar{p} \cdot d' = 250\text{mm} \cdot \text{Pa}$  e portanto para  $1,33\text{Pa} < \bar{p} < 13,3\text{Pa}$  tem-se  $19\text{mm} < d' < 190\text{mm}$  para que se esteja sobre o mínimo da curva de Paschen. Como a distância entre blindagem e eletrodo será provavelmente menor que 19mm pode-se prever que quanto menor a distância maior a tensão de ruptura. Deve-se esperar uma diminuição no valor apresegado para a frequência de operação proposta (13,56MHz - entre a frequência de trânsito de íons e a frequência de transferência de momento de elétrons [5.51]) como observado na figura 5.3, que no entanto não deve ser significativa.

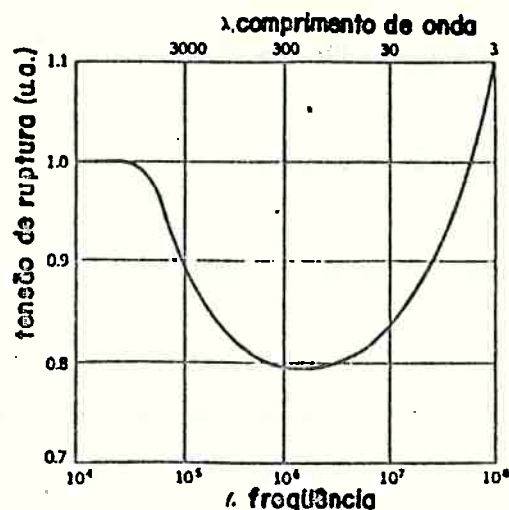


Figura 5.3 Variação da tensão de ruptura relativa em função da frequência aplicada para um espaçamento inter-eletródico de 10mm no ar a pressão atmosférica [5.52].

Como se deseja uma tensão de catodo de aproximadamente 500V e verificando-se que na prática a distância inter-eletródica será muito menor que 19mm, espera-se que não haja ruptura do meio.

Por outro lado, para não haver a formação de plasma no espaço ( $d'$ ) entre eletrodo e blindagem deve-se garantir que [5.53]:

$$d' \gg \lambda_D \quad (5.6)$$

onde  $\lambda_D$  é o comprimento de Debye dado por:

$$\lambda_D = \left[ \frac{2 \cdot \epsilon_0 \cdot K_B \cdot T_e}{n_i \cdot e^2} \right]^{1/2} \quad (5.7)$$

onde  $n_e$  é a densidade de elétrons livres e que tipicamente está entre  $1E16 \text{ m}^{-3}$  [5.51] e  $1E18 \text{ m}^{-3}$  [5.54] e  $T_e$  é a temperatura de elétrons tal que  $k_B T_e$  normalmente entre 2eV [5.55] e 10eV [5.56] e portanto:

$$\lambda_D \approx 90 \mu\text{m} \quad (5.8)$$



Assim, para evitar a formação de plasma (que ocorrendo no espaço entre anodo e catodo pode alastrar-se para a região entre eletrodo e blindagem) deve-se garantir que  $d' \cong 100\mu\text{m}$  o que na prática é bastante difícil. No entanto, a formação de uma região de bainha sobre o catodo cria em escala macroscópica uma blindagem semelhante a blindagem microscópica pelo conceito do comprimento de Debye. Portanto, se o espaçamento catodo/blindagem for menor que a espessura da bainha sobre o catodo pode-se evitar a formação de plasma nessa região. A espessura da bainha pode ser estimada utilizando-se a equação 2.42:

$$\frac{d_{\text{anodo}}}{d_{\text{catodo}}} = \left( \frac{V_{\text{anodo}}}{V_{\text{catodo}}} \right)^{2/4} \quad (5.9)$$

$$d_{\text{catodo}} = d_{\text{anodo}} \cdot \left( \frac{V_{\text{catodo}}}{V_{\text{anodo}}} \right)^{4/2} \quad (5.10)$$

Em aplicações práticas  $V_{\text{catodo min}} \cong 100\text{V}$  e  $V_{\text{anodo max}} \cong 30\text{V}$  (como projetado). Além disso,  $d_{\text{anodo}}$  mínimo é aquele observado em reatores operando a pressões elevadas (em torno de  $250\text{Pa}$ ) que é da ordem de  $1\text{mm}$  [5.57]. Portanto:

$$d_{\text{catodo min}} \cong 1\text{mm} \cdot 5 \quad (5.11)$$

O que implica que se  $d' < d_{\text{catodo min}}$  não ocorrerá a formação de plasma. Adotou-se, então, um espaçamento entre catodo e blindagem de  $2\text{mm}$ . Os dimensionamentos acima expostos deram origem ao reator da figura 5.4.

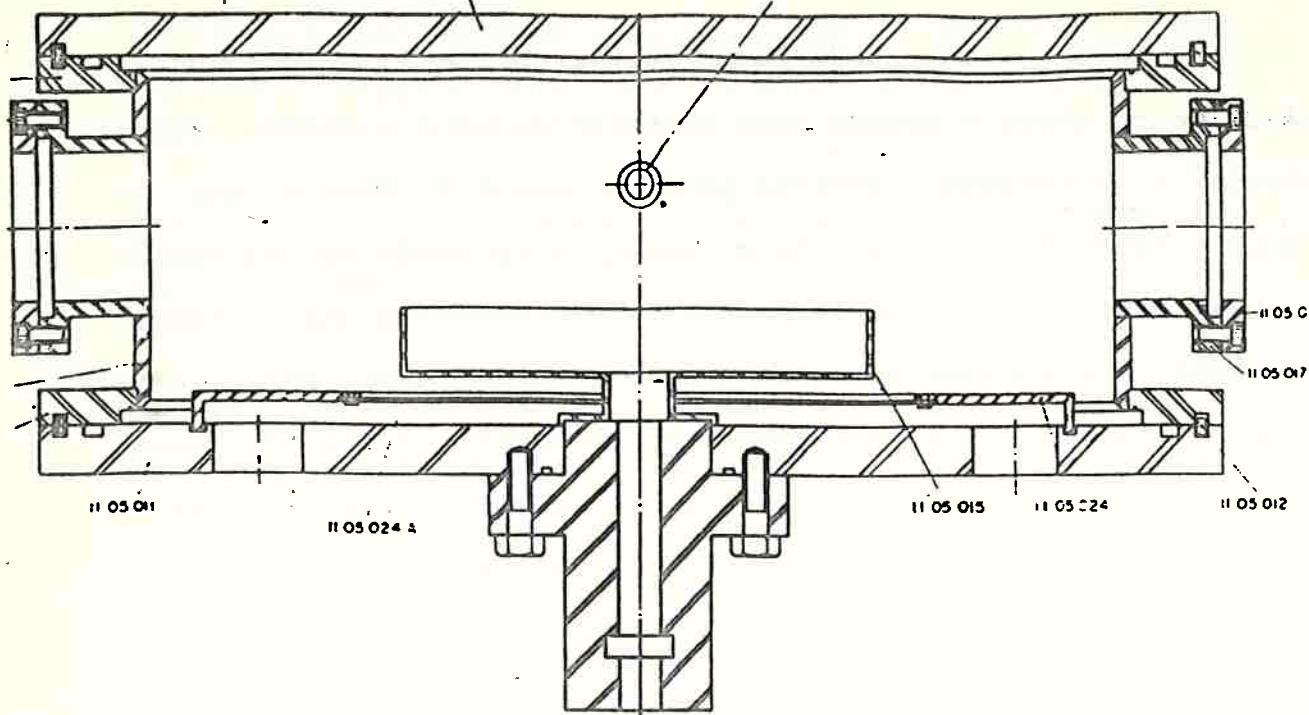


Figura 5.4 Vista em corte da câmara de reação proposta. Note que o anodo é a própria tampa da câmara. Note também a existência de duas janelas ( $\phi = 50\text{mm}$ ) A e B diametralmente opostas e de um orifício C ( $\phi = 10\text{mm}$ ) perpendicular a estas.

Estando a configuração básica definida, pode-se dimensionar outros parâmetros importantes para o processo.

### 5.3 Parâmetros Medidos e sua Forma de Controle

Para o acompanhamento e caracterização do processo de corrosão por plasma gasoso é necessário fazer a medida de alguns parâmetros do sistema. É importante notar que na corrosão por plasma não existe um conjunto de parâmetros estabelecidos que definam exatamente quais as condições operacionais do sistema [5.58]. Procura-se contornar esse problema escolhendo-se um conjunto de parâmetros associados com a descarga gasosa que possam ser manipulados de uma forma sistemática e permitam uma repetição quase que total de cada um dos processamentos efetuados.

Para esse fim, os parâmetros escolhidos foram a pressão  $p$ , a

velocidade efetiva de bombeamento  $S$ , o tempo de residência das moléculas gasosas dentro da câmara  $\tau$ , o fluxo do gás de entrada  $Q$  e o volume da câmara de reação  $V$  [5.58]. Convém lembrar que esses parâmetros estão relacionados entre si por  $Q = Sp$  e  $\tau = V/S$  [5.59]. A potência da fonte de excitação por ser ajustada independentemente não entra nessas considerações. Pode-se representar esquematicamente esses parâmetros como na figura 5.

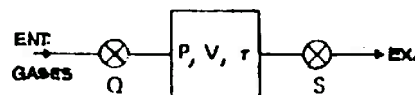


Figura 5.5 Diagrama esquemático das variáveis mais importantes para o acompanhamento e caracterização da corrosão por plasma gasoso [5.58].

Para manipular esses parâmetros, é necessário então dispor dos seguintes itens:

- a) um medidor para o fluxo  $Q$ ;
- b) um ajuste para o fluxo  $Q$ ;
- c) um medidor para a pressão  $p$ ;
- d) um ajuste para a pressão  $p$ .

Desta forma  $p$  e  $Q$  podem ser controlados independentemente e como pode-se medi-los, também  $S$  ou  $\tau$  estarão determinados.

Com isso é possível estabelecer um fluxo inicial  $Q$  e então a pressão pode ser ajustada. Note-se que a pressão  $p$  na câmara pode ser controlada de duas formas distintas:

- 1) Mantendo  $Q$  constante e variando-se  $S$  (conseqüentemente  $\tau$ );
- 2) Mantendo  $S$  constante (e portanto  $\tau$ ) e variando  $Q$  (logo  $Q/p$  constante). Estes dois métodos são representados esquematicamente na figura 5.6:

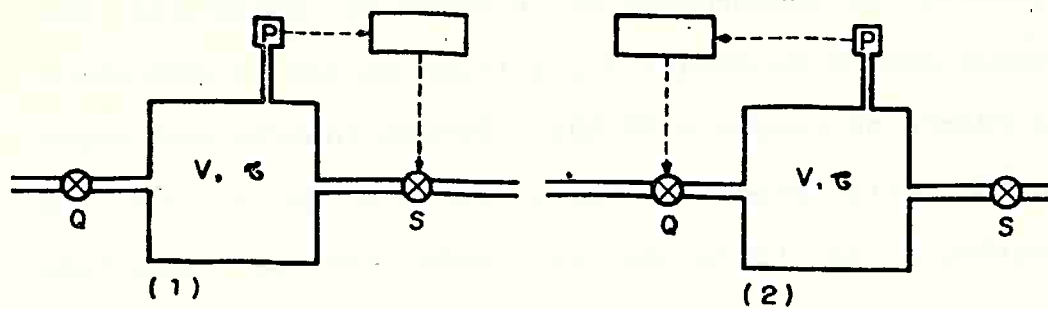


Figura 5.6 Métodos de controle de pressão: a)  $Q$  constante,  $S$  variável ( $r$  variável); b)  $S$  constante ( $r$  constante),  $Q$  variável [5.58].

Não se tem claro qual desses dois métodos de controle de pressão é o mais adequado [5.58], mas o fato de o processo de corrosão por plasma gasoso consumir uma parcela do gás de entrada pode ser um argumento favorável ao primeiro método, já que mantendo  $S$  constante podem ocorrer casos onde  $Q$  seja muito pequeno, de forma que o gás seja totalmente consumido e se tenha apenas produtos da reação dentro da câmara, tornando o processo ineficiente. De forma mais geral, o segundo método permite que a parcela dos gases consumida na reação varie, alterando a composição dos gases presentes na câmara e, possivelmente alterando a velocidade de reação (taxa de corrosão) do sistema. Utilizando-se o primeiro método, ou seja, fazendo-se  $Q$  constante, esse problema fica reduzido, mas nesse caso  $r$  torna-se variável. É ainda importante salientar que a dependência, por exemplo, da taxa de corrosão com a pressão, pode ser totalmente diferente se um método ou outro é utilizado [5.59].

Possivelmente o melhor método é através da fixação de  $Q$  e controlando a pressão por meio do ajuste de  $S$ , que é o método comumente empregado em equipamentos convencionais [5.60,5.61].

Surge dessa forma uma nova questão, isto é, qual a forma pela qual deve-se variar a velocidade efetiva de bombeamento  $S$ . Existem três métodos para fazê-lo [5.62]:

- 1) Controlando a velocidade do motor da bomba de vácuo;
- 2) Introduzindo uma condutância variável (válvula estranguladora) entre a câmara e a bomba de vácuo;
- 3) Injetando um fluxo de gás inerte entre a câmara e a bomba de vácuo.

O primeiro método está representado na figura 5.7:

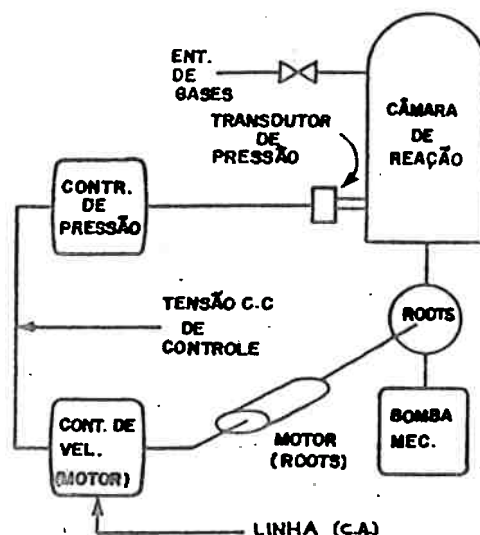


Figura 5.7 Método de controle de pressão através da variação da velocidade do motor da bomba de vácuo [5.62].

Através dessa figura observa-se que este método requer um controlador de velocidade do motor da bomba, quer seja por variação da frequência da corrente alternada, quer seja por controladores com retificador controlado de silício (no caso de corrente contínua). As duas grandes desvantagens desse método são a resposta lenta às variações de pressão visto que os motores apresentam tempos de aceleração e desaceleração elevados e a perda de compressão na bomba, que pode criar uma situação onde as pressões de exaustão e de entrada igualem-se, causando efeitos adversos na bomba de vácuo.

O segundo método está representado na figura 5.8. As válvulas empregadas nesse caso são do tipo borboleta. Isso requer a utili-

zação de técnicas de controle não linear para a sua utilização próximo à posição totalmente fechada. Por isso, muitos dos sistemas disponíveis no mercado não possibilitam um controle preciso mas possibilitam respostas rápidas à variações de pressão. Além disso, esse método é aplicável a qualquer tipo de bomba de vácuo.

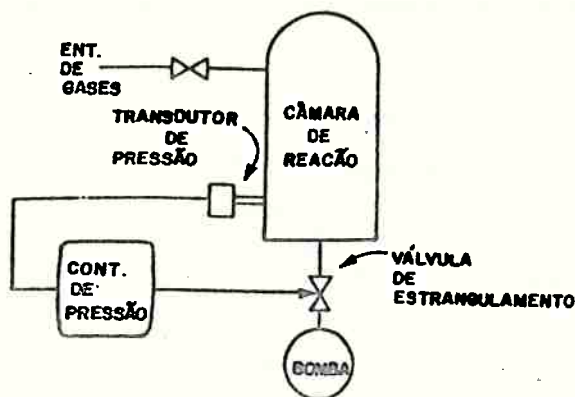


Figura 5.8 Método de controle da pressão através da inserção de uma condutância variável entre a câmara de reação e a bomba de vácuo [5.62].

O terceiro método está representado na figura 5.9:

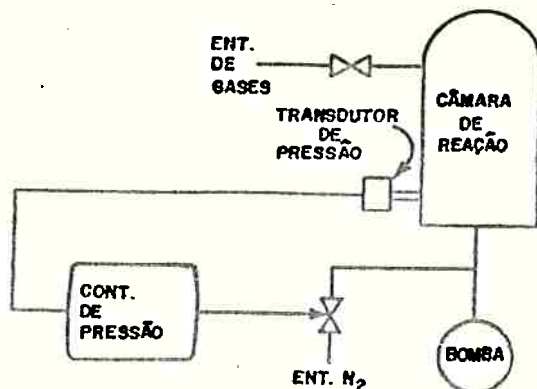


Figura 5.9 Método de controle da pressão através da injeção de um fluxo de gás inerte entre a câmara de reação e a bomba de vácuo [5.62].

Ele utiliza a injeção de um gás inerte (normalmente nitrogênio) como forma de aumentar a vazão de gás na entrada da bomba (mas não na câmara), possibilitando assim a manutenção de um determinado

valor de pressão. Esse método requer a utilização de bombas com suficiente capacidade de trabalhar com fluxos de gases elevados, pois caso contrário o gás inerte pode retrodifundir até a câmara de reação.

A tabela 5.3 apresenta as principais características de cada um desses métodos. Considerando-se essas características, conclui-se que o método mais adequado é o de válvula estranguladora, que possui a faixa de controle mais ampla, nenhum custo adicional e tempos de resposta reduzidos.

TABELA 5.3 MÉTODOS DE CONTROLE DE PRESSÃO EM EQUIPAMENTOS DE CORROSÃO POR PLASMA E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS [5.62].

MÉTODOS DE CONTROLE	var. de velocidade do motor	válvula estranguladora	injeção de gás entre bombas
FAIXA DINÂMICA	pequena (10 a 1)	grande (100 a 1)	média (500 a 1)
TIPOS DE BOMBAS EMPREGADAS	rotativas que permitem variar sua rotação	qualquer	qualquer
TEMPO DE RESPOSTA	moderado	rápido (5s)	rápido (5s)
CAPITAL INICIAL	controlador do motor (AC ou DC)	válvula de estrangulamento	válvula de injeção de gás
RESISTÊNCIA A GASES EFLUENTES	total	moderada	total
CUSTOS ADICIONAIS	nenhum	nenhum	gás inerte
REQUISITOS ESPECIAIS	dimensionamento cuidadoso	nenhum	dimensionamento cuidadoso

#### 5.4 Determinação da Velocidade de Bombeamento Necessária

Este cálculo pode ser feito de uma forma grosseira e apenas para alguns casos.

No caso do plasma ser de  $CF_4$ , estabeleceu-se em literatura [5.58, 5.59, 5.63] um método de cálculo que será aqui utilizado. Definindo-se o fator de utilização como:

$$U = \frac{\text{taxa de corrosão de átomos do substrato}}{\text{fluxo de entrada } (CF_4)} \quad (5.12)$$

sendo  $T_x$  = taxa de corrosão [nm/s]  
 $A_s$  = área a ser corroída [mm<sup>2</sup>]  
 $Q$  = fluxo de CF<sub>4</sub> de entrada [molec/s] (1sccm=4,48x10<sup>17</sup>)  
 (molec/s, 0°C, 101kPa)  
 $N$  = densidade do material a ser corroído [molec/mm<sup>3</sup>]

tem-se

$$U = 1 \times 10^6 \frac{N \cdot A_s \cdot T_x}{Q} \quad (5.13)$$

O fator  $U$  descreve basicamente a relação entre o fluxo de entrada e a taxa de corrosão desde que o fluxo seja pequeno (é o caso do R.I.E) [5.64]. Neste caso, a limitação da velocidade de corrosão é devida ao número de espécies ativas geradas. A medida que o fluxo aumenta, embora sejam geradas mais espécies ativas, o tempo de permanência delas na câmara de reação diminui ( $\tau = V \cdot p / Q$ ) tendo assim menor probabilidade de reação. Este caso, em geral, ocorre no P.P.E. [5.64] sendo de análise mais complexa. A taxa real de corrosão, produto desses dois efeitos, é aquela já apresentada na figura 2.20.

Como o efeito da diminuição do tempo de vida torna-se mais pronunciado aumentando-se o fluxo, ao se considerar apenas o efeito do fator  $U$  está-se superestimando o fluxo necessário a uma dada taxa de corrosão, ou seja, o sistema estará sendo dimensionado com um fator de segurança. Este efeito tem pouca influência em um sistema de corrosão por plasma gasoso do tipo R.I.E..

Para se estar próximo à máxima taxa de corrosão possível, variando-se apenas o fluxo, fatores de utilização menores que 20% devem ser utilizados no R.I.E. [5.64], sendo que J.W.Coburn menciona 10% [5.58]. Esta abordagem omite a contribuição do espirramento que situa-se entre 10% e 20% do valor da taxa de corrosão total. O cálculo aqui apresentado, portanto, é bastante conservador.

Pode-se fazer esta abordagem para todos os materiais que se



planeja corroer, embora ela seja de confiança apenas para aqueles materiais corroídos em  $CF_4$  ( $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $WSi_2$ ). Esses materiais e suas características estão listados na tabela 5.4:

TABELA 5.4 MATERIAIS A SEREM CORROÍDOS E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS [ 5.65 ]

MATERIAL	DENSIDADE (molec. /mm <sup>3</sup> )	$U_x(Q/\Gamma_x A_x)$ (molec/s.s/nm.mm <sup>2</sup> )
Si	$4,9905 \times 10^{19}$	$4,9905 \times 10^{12}$
$SiO_2$	$2,3289 \times 10^{19}$	$2,3289 \times 10^{12}$
$Si_3N_4$	$1,4799 \times 10^{19}$	$1,4799 \times 10^{12}$
Al	$6,25 \times 10^{19}$	$6,25 \times 10^{12}$
$WSi_2$	$2,359 \times 10^{19}$	$2,359 \times 10^{12}$
$MoSi_2$	$2,500 \times 10^{19}$	$2,500 \times 10^{12}$
PMMA	$7,1674 \times 10^{18}$	$7,1674 \times 10^{12}$

Para os silicetos  $TiSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $MoSi_2$  e  $WSi_2$  considerou-se apenas as que possuíam a menor e a maior densidade, respectivamente o  $MoSi_2$  e  $WSi_2$ . Assumindo-se  $U = 0,2$  e  $A_{max}$  (lâmina 100mm) =  $7,85 \times 10^3 \text{mm}^2$  obtém-se os dados da tabela 5.5:

TABELA 5.5 FLUXO MÁXIMO DE GÁS  $CF_4$  EM FUNÇÃO DO MATERIAL A SER CORROÍDO E DAS CARACTERÍSTICAS DE PROCESSO.

MATERIAL	$Q/\Gamma_x$ (molec/s.s/nm)	$\Gamma_{max} \times \Gamma_{tip}$ (nm/s)	% $A_x$ corroída Geral/Memór.	$Q_{max}$ (1 lâm.) (molec/s)
Si	$1,9588 \times 10^{18}$	2,50/0,83	<90/70	$4,407 \times 10^{18}$
$SiO_2$	$9,1456 \times 10^{17}$	1,33/0,83	<50/3,0	$6,0818 \times 10^{17}$
$Si_3N_4$	$5,8116 \times 10^{17}$	2,50/1,00	<90/-	$1,3076 \times 10^{18}$
Al	$2,45 \times 10^{18}$	3,33/1,33	<90/70	$7,34 \times 10^{18}$
$WSi_2$	$9,264 \times 10^{17}$	0,67/0,67	<90/-	$5,586 \times 10^{17}$
$MoSi_2$	$9,817 \times 10^{17}$	3,33/0,67	<90/-	$2,942 \times 10^{18}$
PMMA	$2,8146 \times 10^{17}$	2,00/1,17	<90/-	$5,0663 \times 10^{17}$

Dos resultados acima, verifica-se que o dado mais importante é o obtido para o silício, já que seguramente este é o dado mais confiável (é para CF<sub>4</sub>) e os outros estão em torno deste (o alumínio, por exemplo, não é corroído em gases fluorados). Assim, precisa-se no máximo de uma bomba de vácuo tal que  $Q = Sef.p$  (como  $1,3\text{Pa} < p < 13\text{Pa}$   $Sef_{max} = 4,407E18\text{molec/s}$ .  $3,76E-18\text{Pa.l/s}$ .  $\text{s/molec.l}/1,3\text{Pa}$ ). Logo,  $Sef_{maxSi} = 12,61/\text{s}$  para 1 lâmina de 100mm de diâmetro.

No caso de interesse específico deste trabalho, ou seja, a corrosão de SiO<sub>2</sub>,  $Sef_{max} = 6,0818E17\text{molec/s}$ .  $3,76E-18\text{Pa.l/s}$ .  $\text{s/molec.l}/1,3\text{Pa}$ , pois  $1,3\text{Pa} < p < 13\text{Pa}$ . Logo,  $Sef_{maxSiO2} = 1,761/\text{s}$  para 1 lâmina de 100mm de diâmetro.

Para o sistema de vácuo, considera-se três situações:

- a) Vácuo inicial atingir 0,1Pa retirando-se o ar da câmara;
- b) Injeção da mistura de entrada antes de estabelecer o plasma;
- c) Processo de corrosão.

Tipicamente uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio de 28l/s (80m<sup>3</sup>/h nominal) possui uma velocidade de bombeamento de 20 l/s à pressão de 0,1Pa e considerando-se uma perda máxima admissível de 75% da velocidade de bombeamento na tubulação do sistema, o tempo utilizado para evacuar-se a câmara desde a atmosfera até 0,1Pa será [5.67].

$$t = (V/S) \cdot \ln(P_{atm}/P_{final}) \quad (5.14)$$

$$t = \frac{\pi \cdot (150\text{mm})^2 \cdot 90\text{mm} \cdot \ln(1,013 \times 10^5 \text{Pa} / 0,1\text{Pa})}{5 \times 10^6 \text{mm}^3/\text{s}} = 18\text{s} \quad (5.15)$$

Logo, seriam necessários 18s para efetuar a evacuação da câmara desconsiderando-se a degaseificação das paredes da câmara, que já começa a ser importante nessas pressões [5.68].

O efeito da injeção dos gases de entrada sobre a pressão da câmara pode ser avaliado tendo em vista que a pressão final do

sistema será [5.67]:

$$P_{\text{final}} = \left[ \frac{Q}{S_{\text{ef}}} \right] \quad (5.16)$$

Como já visto, o pior dos casos ocorrerá para o silício, onde  $Q_{\text{máx}} = 4,4E18 \text{ molec/s}$  (10sccm) e  $S_{\text{ef.máx}} = 12,61/\text{s}$  (para o óxido de silício  $Q_{\text{máx}} = 6,1E17 \text{ molec/s}$  e  $S_{\text{ef.máx}} = 1,761/\text{s}$ ). Portanto, operando-se em 1,3Pa com 4,4E18molec/s de fluxo deve-se garantir que  $S_{\text{ef}} \geq S_{\text{efmaxSi}} = 12,61/\text{s}$ .

Para isso, deve-se analisar que tipo de sistema de vácuo se necessita durante o processo de corrosão e qual o regime de fluxos em que o sistema se encontra. Será assumido que a temperatura de trabalho é de 20°C e que o gás de trabalho é o CF<sub>4</sub>.

Assumindo-se que a massa molecular do CF<sub>4</sub> é 88,0g [5.65] e seu diâmetro molecular é aproximadamente 383pm [5.69] pode-se calcular o seu coeficiente de viscosidade  $\eta$  [5.70] como sendo 29,8  $\mu\text{Pa.s}$  e seu caminho livre médio (mm) [5.71] como sendo  $6,2/p$  onde  $p$  é dada em pascal.

O regime de fluxos em que o sistema se encontra pode ser agora determinado assumindo-se que serão empregados basicamente tubos cilíndricos (a própria câmara é um tubo cilíndrico curto). Neste caso a condutância de um tubo cilíndrico de diâmetro  $D$  e comprimento  $L$  em regime de fluxo intermediário (que no fundo engloba também os regimes molecular e viscoso laminar) pode ser calculada a partir de uma expressão desenvolvida por Knudsen [5.72] e dada, no sistema MKS, por:

$$C = C_m.J \quad (5.17)$$

onde  $C_m$  é a condutância em regime molecular dada por:

$$C_m = 1,21 \times 10^2 \left[ \frac{T}{M} \right]^{1/2} \frac{D^2}{L} \quad [l/s] \quad (5.18)$$

e J é um fator adimensional dado por:

$$J = \frac{C_v}{C_m} + \frac{1 + (M/R_0T)^{1/2} \cdot DF/\eta}{1 + 1,24 (M/R_0T)^{1/2} \cdot DP/\eta} \quad (5.19)$$

sendo  $C_v$  a condutância em regime viscoso dada por:

$$C_v = \frac{\pi}{0,128\eta} \frac{D^4}{L} \cdot \bar{P} \quad [l/s] \quad (5.20)$$

Utilizando-se as expressões 5.18, 5.19 e 5.20, J pode ser expresso por:

$$J = \frac{1 + 1,059 \left[ \frac{D \cdot \bar{P}}{\eta} \right] \cdot \left[ \frac{M}{R_0T} \right]^{1/2} + 0,0728 \left[ \frac{D \cdot \bar{P}}{\eta} \right]^2 \cdot \left[ \frac{M}{R_0T} \right]}{1 + 1,24 \left[ \frac{D \cdot \bar{P}}{\eta} \right] \cdot \left[ \frac{M}{R_0T} \right]^{1/2}} \quad (5.21)$$

Nessas expressões tem-se:

D = diâmetro do tubo ou comprimento característico (m);

L = comprimento do tubo (m);

$\bar{P}$  = pressão média no tubo (Pa);

$\eta$  = viscosidade do gás (Pa.s);

M = massa de 1 mol do gás (kg);

$R_0$  = constante universal dos gases: 8,314 J/K

T = temperatura (K)

A curva da expressão 5.21 pode ser vista na figura 5.10:

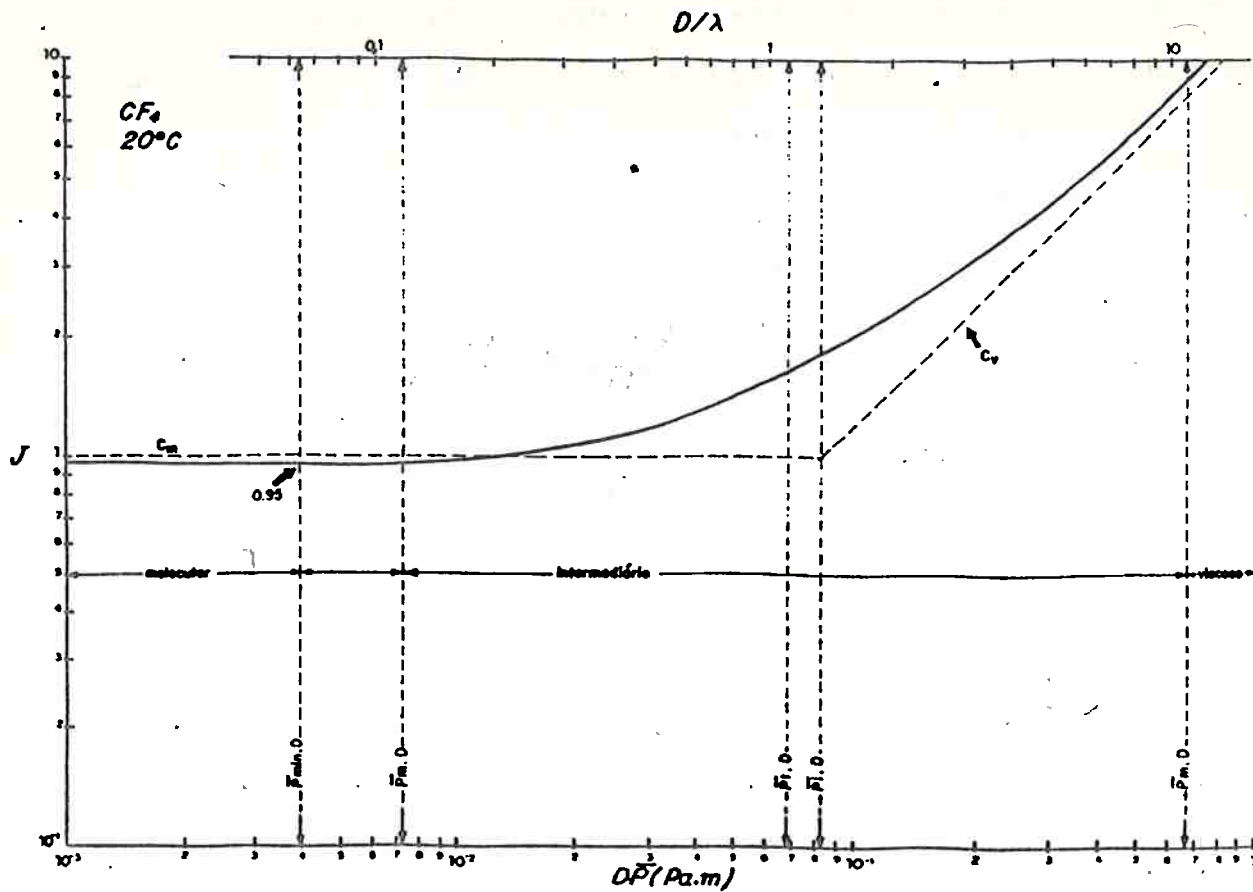


Figura 5.10 Gráfico do parâmetro  $J$  como função de  $D.\bar{p}$ . Vários valores característicos do regime de fluxo intermediário estão destacados (baseado na referência [5.73]).

Na figura 5.10 pode-se verificar que existe um ponto onde a condutância é mínima. Nesse ponto tem-se que [5.74]:

$$\bar{P}_{\min.D} = 2,30.(T/M)^{1/2} \eta \quad [\text{Pa.m}] \quad (5.22)$$

Além disso, os limites da região de fluxo intermediário podem ser dados por [5.75]:

$$\bar{P}_{M.D} = 396.(T/M)^{1/2} \eta \quad [\text{Pa.m}] \quad (5.23)$$

$$\bar{P}_{m.D} = 4,21.(T/M)^{1/2} \eta \quad [\text{Pa.m}] \quad (5.24)$$

onde  $\bar{p}_M$  é a pressão média máxima onde considera-se o fluxo intermediário e  $\bar{p}_m$  é a pressão média mínima onde ainda considera-se o fluxo intermediário. Além disso costuma-se definir uma pressão da transição,  $\bar{p}_t$ , onde a influência do termo viscoso é igual à do termo molecular. Neste caso,  $\bar{p}_t.D$  é dado por [5.75]:

$$\bar{p}_t.D = 40,2.(T/M)^{1/2.7} \quad [\text{Pa.m}] \quad (5.25)$$

Por fim, o ponto onde a linha representando o termo viscoso (fluxo viscoso puro) intercepta a linha representando o termo molecular (fluxo molecular puro) é dado por [5.76]:

$$\bar{p}_i.D = 48,8.(T/M)^{1/2.7} \quad [\text{Pa.m}] \quad (5.26)$$

Assim, como representado na figura 5.10, a região de regime intermediário, para  $\text{CF}_4$  a  $20^\circ\text{C}$  será limitada por:

$$7,24 \times 10^{-3} \leq P.D \leq 6,81 \times 10^{-1} \quad [\text{Pa.m}] \quad (5.27)$$

Em termos práticos, a câmara de reação e as tubulações de exaustão podem então de encontrar nas seguintes situações (Tabela 5.6):

TABELA 5.6 REGIMES DE FLUXO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARA OS POSSÍVEIS COMPONENTES DO SISTEMA DE VÁCUO.

COMPONENTE	REGIME DE FLUXO	
	INTERMEDIÁRIO	VISCOSO LAMINAR
Câmara de reação (D=300mm)	$P < 2,3\text{Pa}$	$2,3\text{Pa} < P < 13,3\text{Pa}$
Tubulação KF25 (D= 24mm)	$P < 13,3\text{Pa}$	—
Tubulação KF40 (D= 41mm)	$P < 13,3\text{Pa}$	—
Tubulação ISO63 (D= 71mm)	$P < 9,7\text{Pa}$	$9,7\text{Pa} < P < 13,3\text{Pa}$
Tubulação ISO100 (D=103mm)	$P < 6,7\text{Pa}$	$6,7\text{Pa} < P < 13,3\text{Pa}$
Tubulação ISO160 (D=153mm)	$P < 4,5\text{Pa}$	$4,5\text{Pa} < P < 13,3\text{Pa}$

Portanto o sistema operará em regime viscoso ou intermediário, dependendo sua pressão de trabalho.

Em regime viscoso, serão utilizados tubos cilíndricos longos (de diâmetro  $D$ ) para a interconexão bombas de vácuo/câmara de reação e portanto a expressão 5.20 é válida ( $\text{CF}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):

$$C_v = 8,24 \times 10^5 \cdot \frac{D^4}{L} \cdot \bar{P} \quad [1/s] \quad (5.28)$$

e [5.77]:

$$Q = C \cdot \Delta P \quad (5.29)$$

onde  $\bar{P}$  é a pressão média na tubulação e  $\Delta P$  é a diferença de pressão entre os extremos da mesma.

Em regime intermediário [5.78]:

$$C = C_m \cdot J = C_m \cdot \left[ \frac{C_v}{C_m} + \frac{1}{1 + \frac{202 D \bar{P}}{250 D P}} \right] \quad [1/s] \quad (5.30)$$

onde  $C_v$  dado acima (5.28) e  $C_m$  para  $\text{CF}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$  dado por [5.79]:

$$C_m = 7,0 \times 10^4 \cdot \frac{D^2}{L} \left[ 1 + \frac{4 \cdot D}{3 L} \right]^{-1} \quad [1/s] \quad (5.31)$$

Levando-se em conta a expressão 5.29 e aplicando-se a expressão 5.30 para  $C = C_i$  obtém-se o gráfico da figura 5.11. Os dados obtidos são referentes a dutos de 1m de comprimento, diâmetros conforme especificado, fluxos de  $4,48\text{E}18$  molec/s (10sccm) ou  $4,48\text{E}19$  molec/s (100sccm) e pressões  $p_1$  (maior) e  $p_2$  (menor) em suas extremidades. Note-se a variação na condutância conforme o regime passa a ser viscoso (laminar).

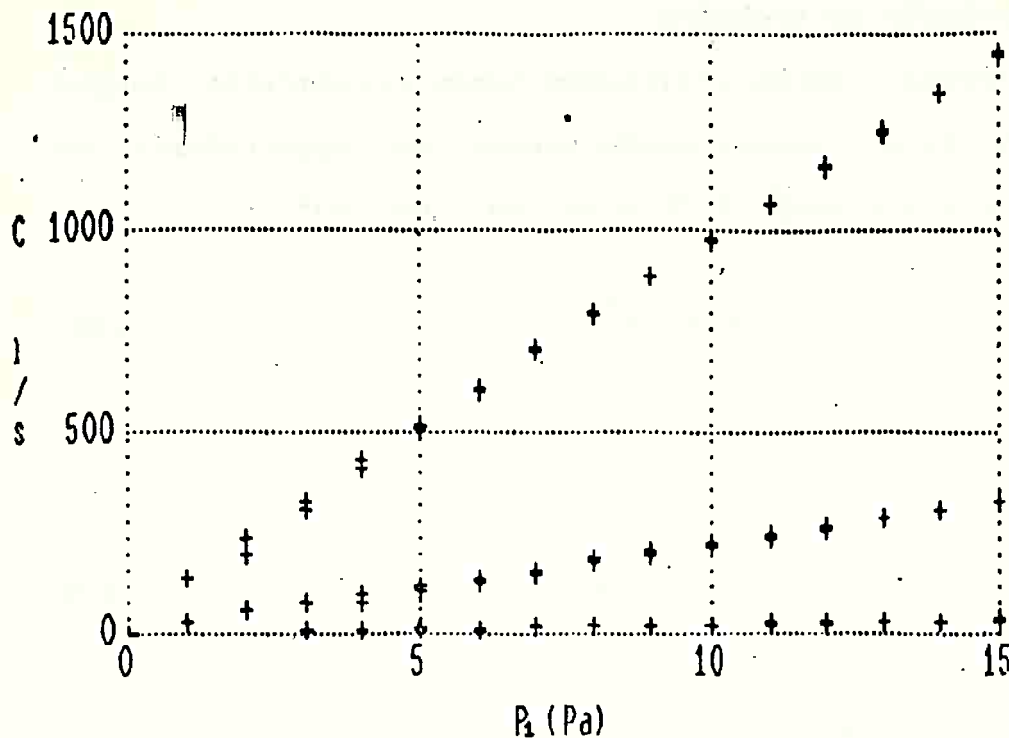


Figura 5.11 Condutância de tubos cilíndricos longos com diâmetros de 41mm, 71mm e 103mm de diâmetro em função da pressão em uma de suas extremidades. Q fluxo de gases foi variado de 10sccm a 100sccm para cada caso.

se  $D=41\text{mm}$  (flange normalizada KF40) e  $L = 1,00\text{m}$

$C_i$  praticamente independe de  $Q$  (10sccm a 100sccm), dependendo de  $p_1$  (1,3Pa a 13Pa) tal que  $4,81/\text{s} < C_i < 34,31/\text{s}$  ( $C_i = 2,45 \cdot p_1 + 1,58$ ).

se  $D=71\text{mm}$  (flange normalizada ISO63) e  $L = 1,00\text{m}$

$C_i$  praticamente independe de  $Q$  (10sccm a 100sccm), dependendo de  $p_1$  (1,3Pa a 13Pa) tal que  $441/\text{s} < C_i < 2981/\text{s}$  ( $C_i = 21,2 \cdot p_1 + 15,4$ ).

se  $D=103\text{mm}$  (flange normalizada ISO100) e  $L = 1,00\text{m}$

$C_i$  praticamente independe de  $Q$  (10sccm a 100sccm), dependendo de  $p_1$  (1,3Pa a 13Pa) tal que  $1751/\text{s} < C_i < 12901/\text{s}$  ( $C_i = 93,1 \cdot p_1 + 51,1$ ).



Lembrando-se que:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{ef}} - \frac{1}{C_T} \quad (5.32)$$

onde  $S$  é a velocidade da bomba,  $S_{ef}$  é a velocidade de bombeamento efetiva na câmara (no caso deseja-se  $S_{ef} = 12,61/s$ ) e  $C_T$  é a condutância total da linha de exaustão (entre bomba e câmara). Dos dados acima observa-se que a utilização de uma tubulação com 41mm de diâmetro (KF25) implica em uma situação inadmissível ( $C_i < S_{ef}$  implica que  $C_T < S_{ef}$  e portanto  $S < 0$ ). Se a tubulação for de 71mm de diâmetro (ISO63) a perda de velocidade de bombeamento será de 30% (devido apenas à influência de  $C_i$  em  $C_T$ ) ou então a 7% se ela for de 103mm de diâmetro (ISO100). Além disso, a utilização do método de fixação do fluxo  $Q$  e do controle da velocidade efetiva de bombeamento  $S$ , como descrito na seção 5.3, implica na utilização de uma válvula borboleta que, se de diâmetro 103mm, tem um custo adicional de 50% que torna a escolha de uma tubulação de 71mm de diâmetro, a princípio, mais adequada.

Como dito, deve-se considerar que a câmara de reação não estará ligada diretamente à tubulação escolhida e sim por meio de um acoplamento adequado (portanto existe a possibilidade de que ela não seja a principal responsável pela perda de velocidade de bombeamento). No caso do sistema RIE lâmina única, para se manter a simetria do sistema do ponto de vista da lâmina tem-se duas opções práticas: ou injeta-se os gases de processo pelo centro do anodo (figura 5.12a) e retira-se o gás pela base da câmara ou vice-versa (figura 5.12b). A primeira opção é mais plausível tendo em vista que a lâmina fica voltada diretamente para a fonte gasosa.

Em muitos sistemas comerciais, o sistema de injeção de gases é bastante sofisticado [5.80], como foi mostrado na figura 3.8.

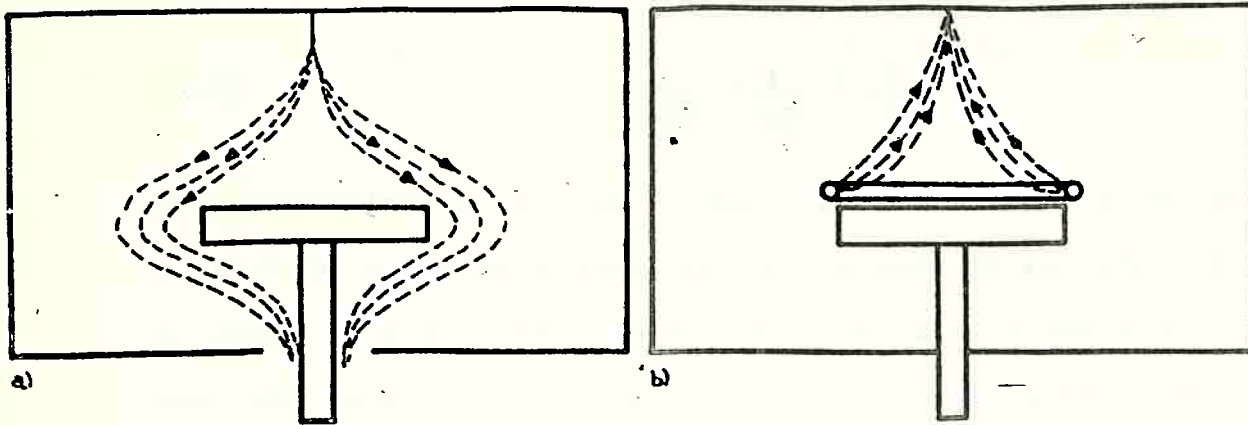


Figura 5.12 Formas de injeção de gás na câmara de reação: a) Injeção frontal; b) Injeção lateral.

Não obstante, convém salientar que em um sistema para várias lâminas é muito mais eficiente [5.81,5.82] injetar-se os gases pela base da câmara e retirá-los pelo centro do eletrodo como mostrado na figura 3.6. Além disso, a retirada dos gases da câmara, para fazer-se simetricamente, deveria ocorrer por toda a borda do catodo. Uma solução prática adotada (doravante denominado de sistema de homogeneização de fluxos) está apresentada na figura 5.13. O dimensionamento correto do sistema de homogeneização proposto é fundamental para o bom desempenho do processo. Logo, as perdas a ele associadas devem ser devidamente consideradas.

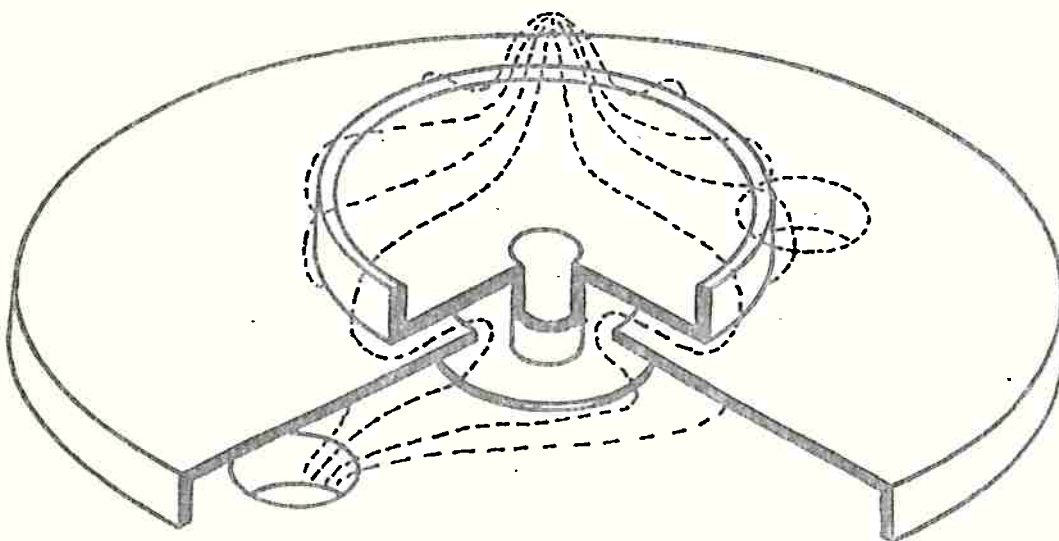


Figura 5.13 Detalhe do sistema de homogeneização de fluxos proposto.

Esses elementos adicionais introduzidos devem ser considerados no cálculo de impedâncias do sistema de vácuo. O primeiro deles é a tubulação adicional de conexão à câmara mostrada na figura 5.14:

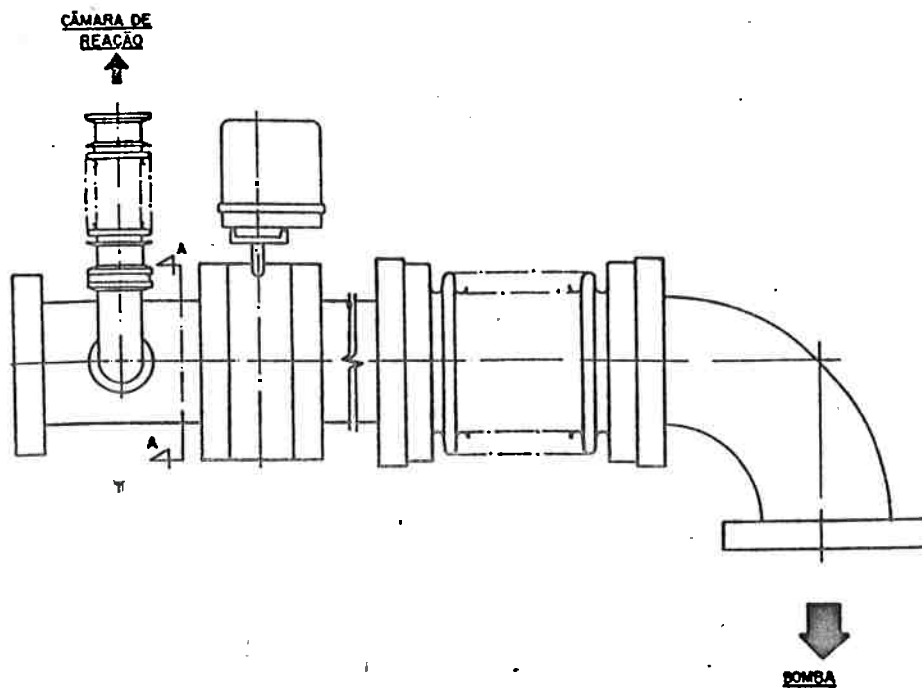


Figura 5.14 Detalhe da tubulação de conexão completa.

Designando-se de tubulação total (que resultará na condutância total  $C_T$  mencionada acima) os componentes mostrados na figura 5.14, tem-se que calcular, ainda, a condutância dos foles ( $C_f$ ) e a condutância dos cotovelos ( $C_c$ ).

A condutância do fole (tubo curto), em regime molecular ( $CF_4$ ,  $20^\circ C$ ) pode ser dada por [5.79]:

$$C_f = 7,0 \times 10^4 \cdot \frac{D^3}{L} \left[ 1 + \frac{4 \cdot D}{3 \cdot L} \right]^{-1} \quad [1/s] \quad (5.33)$$

e a condutância do cotovelo, em regime molecular ( $CF_4$ ,  $20^\circ C$ ) por [5.83]:

$$C_c = 7,0 \times 10^4 \cdot \frac{D^3}{L_{ef} + 0,665D} \cdot \left[ 1 + \frac{4 \cdot D}{3 \cdot L_{ef} + 0,665D} \right]^{-1} \quad [1/s] \quad (5.34)$$

onde  $L_{ef}$  é o comprimento do fole medido em seu eixo.

Do ponto de vista prático seria conveniente utilizar-se foles e cotovelos de 24mm de diâmetro (KF25). Este será, portanto, o ponto de partida. Através da figura 5.10 verifica-se que para o pior caso ( $D\bar{p} = 24 \cdot 10^{-3} \times 0,665 = 1,6 \times 10^{-2} \text{Pa}\cdot\text{m}$ )  $J=1$  o que valida os cálculos supondo-se regime molecular (expressão 5.17). Assim, a condutância total da tubulação é dada por:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{\text{isol}} + 2 \times C_f} + \frac{1}{2 \times C_c} \quad (5.35)$$

ou seja, para  $D = 2,4 \times 10^{-2} \text{m}$ ,  $L = 0,1 \text{m}$  e  $L_{ef} = 0,1 \text{m}$ :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{44} + \frac{1}{2 \times 7,3} + \frac{1}{2 \times 6,5} \quad [1/\text{s}]^{-1} \quad (5.36)$$

e portanto  $C_t = 6,01/\text{s}$ . Observa-se que os foles e cotovelos são uma limitação severa na condutância do sistema (o projeto inicial considera  $S_{efmax} = 12,61/\text{s}$  e neste caso  $S_{efmax} = 7,01/\text{s}$ ). Por fim, as perdas no sistema de homogeneização de fluxos também devem ser consideradas (figura 5.15):

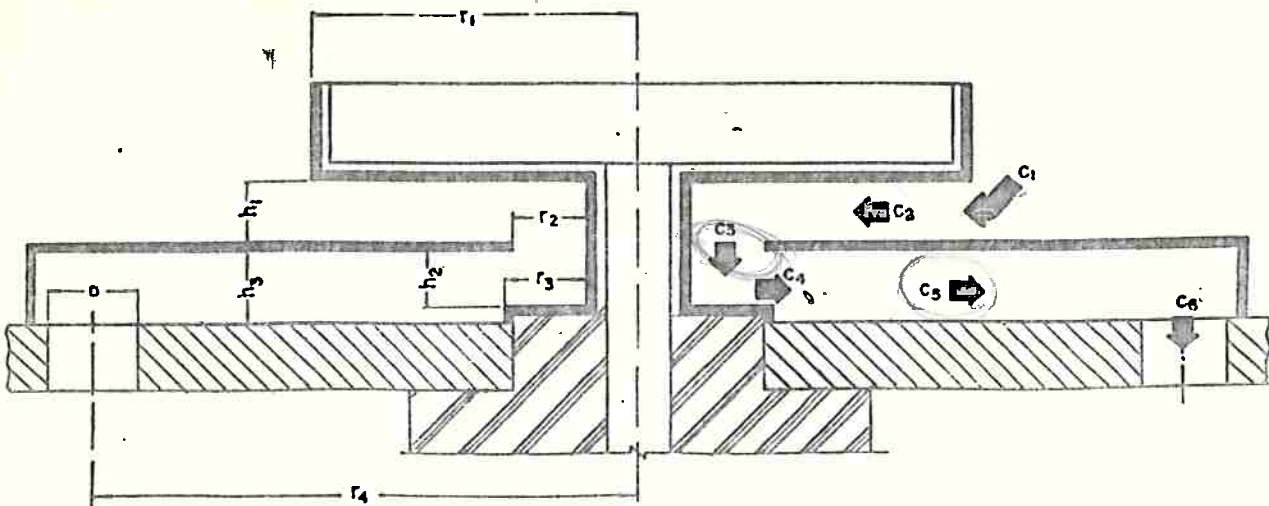


Figura 5.15 Detalhe do homogeneizador de fluxos, ressaltando suas dimensões características.

Devido às dimensões características do homogeneizador utilizado

o regime é adotado como molecular (provavelmente  $h_1, h_2, h_3 < 5\text{mm}$ , ou seja, na figura 5.10 tem-se  $D \cdot \bar{p} < 3,3 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}$ ).

Calculando-se regime molecular e empregando-se as expressões para cálculo de condutâncias de orifícios [5.84] e a expressão de Knudsen (para  $\text{Ch}_2, \text{Ch}_4$  e  $\text{Ch}_5$ ) [5.72] obtém-se, para  $\text{CF}_4$  a  $20^\circ\text{C}$ :

$$C_{h1} = 4,17 \times 10^5 \cdot r_1 \cdot h_1 \quad [1/\text{s}] \quad (5.37)$$

$$C_{h2} = 5,73 \times 10^5 \cdot \frac{h_1^2}{\ln(r_1/r_2)} \quad [1/\text{s}] \quad (5.38)$$

$$C_{h3} = \infty$$

$$C_{h4} = 5,73 \times 10^5 \cdot \frac{h_2^2}{\ln(r_3/r_2)} \quad [1/\text{s}] \quad (5.39)$$

$$C_{h5} = 5,73 \times 10^5 \cdot \frac{h_2^2}{\ln(r_4/r_2)} \quad [1/\text{s}] \quad (5.40)$$

$$C_{h6} = 1,04 \times 10^5 \cdot D^2 \cdot 2 \quad [1/\text{s}] \quad (5.41)$$

Portanto, a condutância total do homogeneizador,  $C_h$ , será dada por:

$$\frac{1}{C_h} = \frac{1}{C_{h1}} + \frac{1}{C_{h2}} + \frac{1}{C_{h3}} + \frac{1}{C_{h4}} + \frac{1}{C_{h5}} + \frac{1}{C_{h6}} \quad (5.42)$$

E a condutância total do sistema,  $C_T$ , será dada por:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_t} \quad (5.43)$$

de modo que a velocidade mínima de bombeamento será aquela dada pela expressão 5.32.

Portanto, a escolha criteriosa das grandezas envolvidas no sistema de homogeneização e mesmo já adotadas na tubulação é extremamente importante. Serão considerados dois casos distintos: o da corrosão de  $\text{SiO}_2$  e o da corrosão de  $\text{Si}$ .

5.4.1 Velocidade de Bombeamento para Corrosão do SiO<sub>2</sub>

Neste caso,  $S_{ef} = 1,761/s$  e portanto da expressão 5.32  
 $S = (C_t \cdot 1,8) / (CT - 1,8)$ . Empregando as expressões 5.37 a 5.43 tem-se:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_t} + \frac{2,4 \times 10^{-6}}{r_1 \cdot h_1} + \frac{\ln(r_1/r_2)}{5,73 \times 10^3 h_1^2} + \frac{\ln(r_2/r_3)}{5,73 \times 10^3 h_2^2} + \frac{\ln(r_4/r_2)}{5,73 \times 10^3 h_3^2} + \frac{4,8 \times 10^{-6}}{D^2} \quad (5.44)$$

Pode-se tabular os valores de CT para diversas combinações de valores desses parâmetros, assumindo-se  $C_t = 6,31/s$  (expressão 5.35),  $r_1$  fixado pelo eletrodo (79mm),  $h_2 = h_3$  e  $D = 25,4mm$ :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{6,0} + \frac{3,0 \times 10^{-3}}{h_1} + \frac{\ln(0,079/r_2)}{5,73 \times 10^3 h_1^2} + \frac{\ln(r_4/r_2)}{5,73 \times 10^3 h_2^2} + \frac{1}{134} \quad (5.45)$$

Pode-se construir então a tabela 5.7:

TABELA 5.7 VALORES DE  $C_T$  EM FUNÇÃO DAS GRANDEZAS  $r_2$ ,  $r_4$ ,  $h_1$  E  $h_2$   
 ASSUMINDO-SE  $r_1 = 79mm$  E  $D = 25,4 mm$ .

$r_2$ (mm)	$r_4$ (mm)	$h_1$ (mm)	$h_2$ (mm)	$C_T$ (1/s)
20,0	110	4,0	4,0	1,9
25,0				2,1
30,0				2,3
20,0	110	7,0	4,0	2,4
25,0				2,6
30,0				2,8
20,0	110	10	4,0	2,6
25,0				2,8
30,0				3,0
20,0	110	4,0	8,0	2,6
25,0				2,9
30,0				3,1
20,0	110	7,0	8,0	3,7
25,0				3,8
30,0				4,0
20,0	110	10	8,0	4,0
25,0				4,2
30,0				4,4
20,0	110	4,0	12,0	2,8
25,0				3,1
30,0				3,3
20,0	110	7,0	12,0	4,0
25,0				4,2
30,0				4,4
20,0	110	10	12,0	4,5
25,0				4,6
30,0				4,8

Adotando-se  $h_1 = 4\text{mm}$ ,  $h_2 = 8\text{mm}$ ,  $r_2 = 25\text{mm}$ ,  $r_3 = 30\text{mm}$  e  $r_4 = 110\text{mm}$ , da tabela 5.7 tem-se que  $CT = 2,91/\text{s}$  e assim:

$$S = \frac{2,9 \times 1,8}{2,9 - 1,8} = 4,7 \text{ l/s } (17 \text{ m}^3/\text{h}) \quad (5.46)$$

Portanto não haverá problemas quanto à velocidade máxima de bombeamento, uma vez que o valor encontrado está dentro dos valores disponíveis no mercado, sendo apenas necessário um ajuste dessa velocidade através da válvula borboleta proposta. O sistema de vácuo proposto para o bombeamento de  $\text{CF}_4$  durante a corrosão de  $\text{SiO}_2$  está apresentado na figura 5.16:

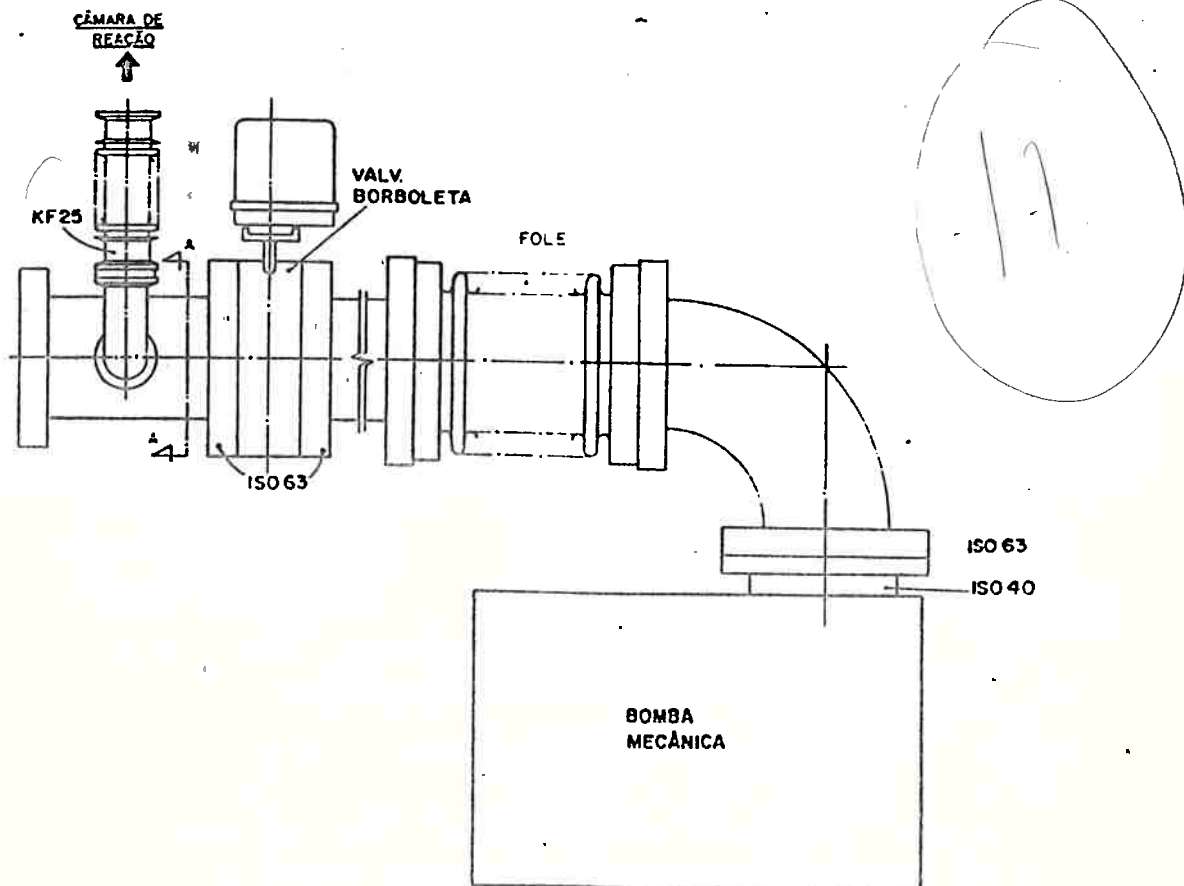


Figura 5.16 Sistema de vácuo proposto para o bombeamento de  $\text{CF}_4$  seguindo as especificações de projeto apresentadas.

### 5.4.2 Velocidade de Bombeamento para Corrosão do Si

Como já visto,  $S_{ef} = 12,61/s$  e assim  $1/S = 1/12,6 - 1/CT$  ou  $S = (12,6 \cdot CT)/(CT - 12,6)$ .

A expressão acima mostra claramente que CT precisa ser maior que  $14,21/s$  o que torna o sistema projetado para a corrosão do  $SiO_2$  inadmissível.

Convém analisar cuidadosamente cada um dos componentes responsáveis pelas perdas do sistema. A tabela 5.8 apresenta um resumo dessas perdas.

**TABELA 5.8: PERDAS NO SISTEMA DE VÁCUO DISCRIMINADAS POR SECÇÃO.**

PROJETO INICIAL ( $P_{min}=1,33Pa$ )			PROJETO MODIFICADO ( $P_{min}=2,8Pa$ )		
$C_{tubo}$	(ISO 63)	44,0 l/s	$C_{tubo}$	(ISO 63)	75,0 l/s
$C_{cot.}$	(x2 KF25)	13,0 l/s	$C_{cot.}$	(x2 KF40)	62,4 l/s
$C_{foles}$	(x2 KF25)	14,6 l/s	$C_{foles}$	(x2 KF40)	53,0 l/s
$Ch_1$		133 l/s	$Ch_1$		560 l/s
$Ch_2$		8,0 l/s	$Ch_2$		144 l/s
$Ch_4$		201 l/s	$Ch_4$		1134 l/s
$Ch_5$		28,2 l/s	$Ch_5$		159 l/s
$Ch_6$	(x2 KF25)	131 l/s	$Ch_6$	(x2 KF40)	350 l/s

Pode-se observar pelos valores da tabela 5.8 "Projeto Inicial" que as grandezas que devem ser alteradas são, pela ordem de importância,  $h_1$  (afeta  $Ch_1$  e  $Ch_2$ ),  $D_{fole} = D_{cotovelo}$  (afeta  $C_{cot.}$ ,  $C_{foles}$  e  $Ch_6$ ) e  $h_3$  ou  $r_4$  (afetam  $Ch_5$ ) e a seguir Ct.

Na prática, encontram-se sistemas com velocidades de



bombeamento de 20l/s, 271/s e 831/s [5.85,5.86]. Para poder-se utilizar um sistema com velocidade de bombeamento de 20l/s, aplicando-se a equação (5.32),  $CT > 481/s$ . Mesmo que todas as condutâncias da tabela 5.8 fossem elevadas para em torno de 60l/s ter-se-ia  $CT \approx 101/s$  o que indica a impossibilidade dessa proposta. Da mesma forma, para um sistema com velocidade de bombeamento de 271/s,  $CT > 241/s$  encontra-se muito acima de um valor prático razoável. Já para um sistema com velocidade de bombeamento de 831/s,  $CT > 14,81/s$  que é um valor razoável como será visto adiante. Assim, assumindo que  $S = 831/s$  pode-se redimensionar os componentes. Adotando-se foles e cotovelos com diâmetro de 41mm (KF40),  $2x Cc = 631/s$ ,  $2x Cf = 531/s$ ,  $Ch6 = 3501/s$  e portanto  $Ct$  torna-se um limitante importante. Impondo-se que o sistema não opere abaixo de 2,8Pa,  $Ct = 751/s$ , de tal forma que:

$$\frac{1}{C_{h1}} + \frac{1}{C_{h2}} + \frac{1}{C_{h4-3}} < \frac{1}{S_{ef}} - \frac{1}{S} - \frac{1}{C_{is063}} - \frac{1}{2xC_f} - \frac{1}{2xC_c} - \frac{1}{C_{h6}} \quad (5.47)$$

$$\frac{1}{C_{h1}} + \frac{1}{C_{h2}} + \frac{1}{C_{h4-3}} < \frac{1}{12,6} - \frac{1}{83} - \frac{1}{75} - \frac{1}{63} - \frac{1}{53} - \frac{1}{350} \quad [1/s] \quad (5.48)$$

$$\frac{2,4 \times 10^{-6}}{r_1 \cdot h_1} + \frac{\ln(r_1/r_2)}{5,73 \times 10^3 h_1} + \frac{\ln(r_4/r_2)}{5,73 \times 10^3 h_1} < \frac{1}{60,4} \quad [1/s] \quad (5.49)$$

$$\frac{1}{h_1} + \frac{1}{15,1h_1} + \frac{1}{11,8h_2} < \frac{1}{1,84 \times 10^{-2}} \quad [1/s] \quad (5.50)$$

Como  $15,1 \cdot h_1^2 > h_1$  (pois  $h_1 > 66\mu m$ ) e adotando-se  $15,1 \cdot h_1^2 = 11,8 \cdot h_2^2$  então  $h_1 > 16,5mm$  e  $h_2 > 18,7mm$ .

Assumindo-se  $h_1 = 17mm$ ,  $h_2 = 19mm$  e demais valores anteriores:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{15} \rightarrow S = \frac{12,6 \times 15,0}{12,6 - 15,0} = 77,71/s \quad (280 \text{ m}^2/h) \quad (5.51)$$

Observa-se da tabela 5.8 "Projeto Modificado" que agora a restrição é imposta por  $D_{fole} = D_{cotovelo}$  e que um... reprojeto deveria iniciar-se com essa modificação.

Assim, um possível sistema para bombeamento de CF4 durante a

corrosão de Si é apresentado na figura 5.17. Ele pode ser comparado com o da figura 5.16.

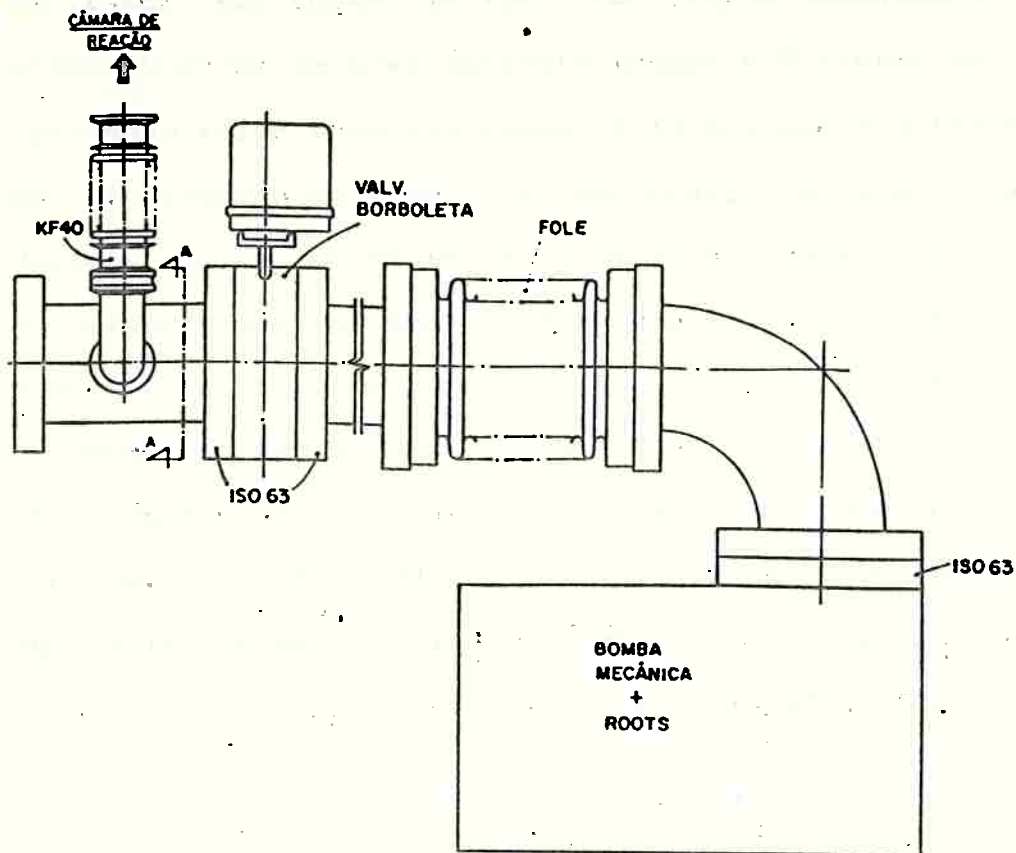


Figura 5.17 Dimensões do sistema de vácuo para a corrosão de Si seguindo as especificações de projeto.

Convém ressaltar que neste caso como  $h_1$  e  $h_2$  aproximadamente iguais a 20mm, da figura 5.10,  $J \approx 2$  e portanto pode-se esperar um desempenho do sistema melhor que o previsto pelas equações (5.33), (5.34) e (5.42).

### 5.5 Sistema de Admissão de Gases de Entrada

Pode-se controlar o fluxo de entrada de gases de diversas formas, sendo que a maneira mais adequada seria por meio da utilização de medidores de fluxo de massa, que quando acoplados a uma unidade de controle recebem a designação de controladores de

fluxo de massa. Estes são aparelhos muito precisos e que atuam na faixa de fluxo utilizada neste trabalho, sendo que a mudança do tipo de gás empregado implica na utilização de fatores de correção adequados.

O sistema será composto por três linhas de gases independentes, utilizando cada uma um controlador de fluxo e uma válvula de bloqueio (as linhas podem eventualmente não ser utilizadas em determinada situação) após o que faz-se a junção das três linhas, dirigindo-se à seguir à câmara de corrosão. Uma linha adicional, de nitrogênio, será utilizada para o retorno da pressão da câmara à pressão atmosférica, pois se isso fosse feito injetando-se ar na câmara, a quantidade de impurezas na câmara e o tempo para se obter o vácuo necessário seriam maiores (fenômeno de adsorção das paredes da câmara). Note-se que ao menos uma das três linhas projetadas tem que ser, necessariamente, de aço inoxidável, pois conterà gases corrosivos (é importante dizer que os controladores de fluxo e válvulas de bloqueio devem suportar esses gases, como geralmente acontece), sendo que as demais podem ou não sê-lo. A figura 5.18 apresenta o sistema de gases construído.

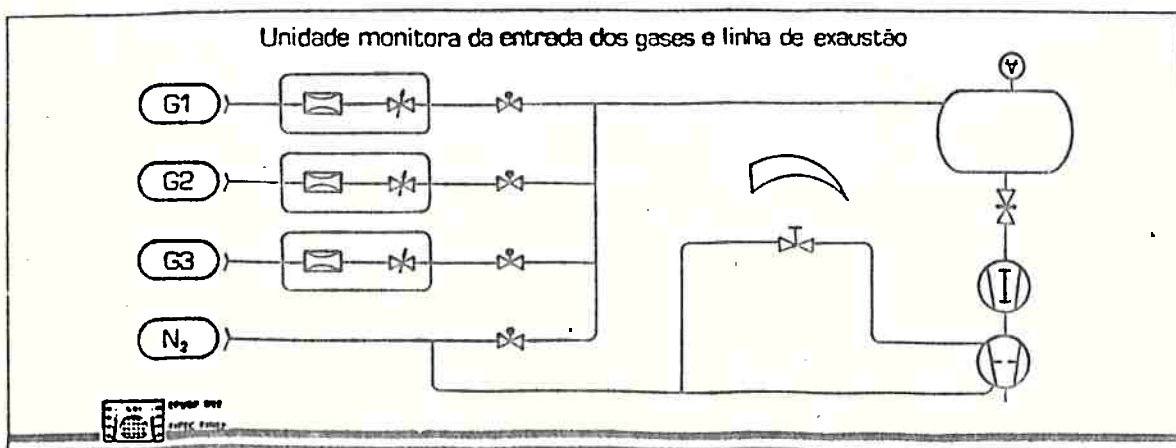


Figura 5.18 Sistema de admissão de gases projetado.

## 5.6 Sistema de Exaustão de Gases

Embora o conjunto de bombeamento já tenha sido definido, assim como a forma de controle da pressão, algumas outras considerações devem ser feitas para o correto funcionamento do sistema de bombeamento.

Devido à agressividade de alguns prováveis gases de processo, como por exemplo o  $Cl_2$ , todo o sistema de exaustão deve ser feito de material resistente à corrosão. Alumínio e ligas de alumínio são freqüentemente empregados como materiais de construção de câmaras [5.87]. No entanto, essas ligas são atacadas por HCl e ácidos de Lewis [5.89,5.90] o que as torna mais susceptíveis à corrosão. Pode-se tratar esses materiais quimicamente de forma a torná-los resistentes à corrosão mas, do ponto de vista prático é difícil obter-se alumínio de boa qualidade e alta pureza além de equipamentos de soldagem desse material. Outra opção é a utilização de aços inoxidáveis que apresentem boa resistência à corrosão tal como o AISI304 ou preferencialmente o AISI316. Como esses materiais são facilmente encontrados, trabalhados e soldados, além de apresentarem boas qualidades (principalmente o AISI316) eles foram os escolhidos. Em particular, a câmara de reação e a linha de exaustão foram construídas utilizando-se aço inoxidável AISI316. As vedações devem ser de VITON ou qualquer outro material semelhante (KALREZ, por exemplo) sendo que deve-se tomar cuidado quanto à pureza das soldas de argônio [5.91].

Como citado anteriormente, para se obter uma velocidade de bombeamento de 831/s para pressões da ordem de 1Pa, emprega-se na prática um conjunto bomba Roots e bomba mecânica de duplo estágio.

A bomba Roots não necessita de cuidado adicional, desde que projetada para operar em ambientes com gases corrosivos, pois

somente partes a seco, ou seja, sem lubrificação, estarão em contato com o ambiente evacuado [5.90,5.91].

A bomba mecânica é um caso mais delicado, uma vez que suas partes móveis necessitam ser continuamente lubrificadas [5.90] e o óleo utilizado para esse fim entra em contato com o ambiente corrosivo. Se o óleo for comum, isto é, hidrocarbonado (óleo mineral), ele será continuamente degradado, perdendo suas características de peso molecular e viscosidade que implica em uma perda de eficiência de bombeamento [5.92]. Paralelamente a isso, na medida em que o óleo vai perdendo a sua capacidade de neutralização do ambiente corrosivo, este agirá sobre a bomba mecânica, pois diferentemente do caso da bomba Roots, onde não há a retenção dos gases evacuados sob nenhuma forma, aquela reage ou absorve os gases através do óleo, fazendo com que estes gases dissolvidos possam atacar as paredes da bomba [5.93]. É necessário então que o óleo seja rotineiramente verificado para que ele não se torne mais degradado do que um máximo permissível (especificado pelo fabricante [5.90]), momento em que deve ser substituído. Muitas vezes, essa troca permanente torna-se altamente custosa, permitindo a utilização de óleos sintéticos especiais (perfluorocarbonados ou clorofluorocarbonados) [5.91,5.94] que são inertes, isto é, não reagem com a atmosfera gasosa e portanto não necessitam ser trocados. Por outro lado, isso é extremamente pernicioso para a bomba, pois se os reagentes não são neutralizados pelo óleo, eles atacam muito mais rapidamente as paredes da bomba [5.90]. A forma de se evitar esse fato, é por meio da utilização de uma unidade externa de filtragem de óleo, onde vários filtros se incumbem de reter os reagentes químicos, inclusive ácidos de Lewis, garantindo a conservação da bomba [5.90,5.91,5.93,5.94].

A escolha de um desses sistemas prende-se tão somente ao fator

econômico. Com base na literatura existente [5.91,5.95], obteve-se os dados das tabelas 5.9 e 5.10. Considerou-se que [5.95]:

- Ciclo de corrosão 50% do ciclo total de operação;
- Industrialmente utiliza-se uma máquina 20horas/dia, 5 dias/semana;
- Utilizando CCl<sub>4</sub>;
- Consumo normal (RIE): 7l de óleo em 20 horas (troca diária);
- Com utilização de filtro externo, óleo mineral destilado em vácuo (ALCATEL 200), troca reduziu em 24 vezes.

**TABELA 5.9 PERÍODOS DE TROCA DE ÓLEO E MANUTENÇÃO DE BOMBA EM FUNÇÃO DOS GASES DE PROCESSO [5.95].**  
Nota: Lab. P&D : 8 meses = 90h de corrosão.

GASES DE PROCESSO	ÓLEO E SISTEMA DE FILTRO	PERÍODO DE TROCA DE ÓLEO	PERÍODO DE MAN. DA BOMBA
CF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	Alcatel 100 sem filtro externo	30h - 40h	2 a 3 meses
	Alcatel 100 com filtro externo	400h	1 ano
CF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	Alcatel 103 sem filtro externo	30h	-----
	Alcatel 200 sem filtro externo	60h - 80h	-----
	Carbonofluorado com filtro ext.	não se notou alterações em 6 meses	não se notou alterações em 6 meses
CCl <sub>4</sub>	Alcatel 103 sem filtro externo + armadilha de N <sub>2</sub>	40h	-----
	Inland 41 com filtro externo + armadilha de N <sub>2</sub>	Em 90h de corrosão não houve alteração	Em 90h de corrosão não houve alteração
CCl <sub>4</sub>	Alcatel 114PFPE sem filtro ext. c/ armad. de N <sub>2</sub>	-----	Em 10 dias de operação estava seriamente danificada.
	Alcatel 114PFPE com filtro ext. c/ armad. de N <sub>2</sub>	3 meses p/ fluorados ----- 6 meses p/ clorados	-----

Utilizando as tabelas 5.9 e 5.10 conclui-se que a escolha mais adequada recai sobre a utilização de óleo mineral. No entanto um problema adicional se apresenta. É sabido que óleos minerais têm retrodifusão apreciável abaixo de 15Pa [5.96] e que o mesmo é aplicável à fluidos inertes como o Halo-Vac 1000 [5.97]. Portanto deve-se evitar que a pressão na entrada da bomba de vácuo mecânica

TABELA 5.10 GASTO COM TROCA DE ÓLEO DURANTE 1 ANO CONSIDERANDO-SE UM LAB. P&D ONDE REALIZAM-SE 5 CORROSÕES POR DIA (1 CORROSÃO = 4 min; 1 ciclo total = 8 min).

GASES DE PROCESSO	ÓLEO E SISTEMA DE FILTRO	PERÍODO DE TROCA DE ÓLEO	PERÍODO DE MANUT. DA BOMBA	CUSTO DO ÓLEO (US\$)	GASTOS COM ÓLEO EM 1 ANO (US\$)
CF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	Alcatel 100 sem filtro externo	1,5 a 2 meses	5 a 7 anos	2,5 x 8	120 a 160
	Alcatel 100 com filtro externo	2,5 anos	35 anos	6,0 x 8	20
	Alcatel 103 sem filtro externo	1,5 meses	—	2,5 x 16	320
CF <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	Alcatel 200 sem filtro externo	3 a 4 meses	—	2,5 x 12	90 a 120
	Alcatel 200 sem filtro externo + armadilha de N <sub>2</sub>	2 meses	—	2,5 x 16	240
CCl <sub>4</sub>	Inland 41 com filtro externo + armadilha de N <sub>2</sub>	Em 7 meses de corrosão não haverá alteração	Em 7 meses de corrosão não haverá alteração	2,0 x 800	1600
	Alcatel 114PFPE sem filtro ext. c/ armad. de N <sub>2</sub>	—	Em 1,5 anos de operação estará seriamente danific.	1,5 x 800	1200
CCl <sub>4</sub>	Alcatel 114PFPE com filtro ext. c/ armad. de N <sub>2</sub>	7 anos p/ fluorados ----- 14 anos p/ clorados	—	2,0 x 800	1600





esteja abaixo de 13,3Pa. Isso pode ser feito injetando-se um fluxo de nitrogênio entre a bomba Roots e a bomba mecânica. Considerando-se um fator de compressão K da bomba Roots de aproximadamente 50 [5.98], conclui-se que a pressão mínima que o sistema pode atingir na câmara sob essas circunstâncias é de 0,27Pa, que ainda é satisfatório. Além disso, a bomba mecânica deve ser instalada de tal forma a evitar que o seu reservatório interno de óleo entre em contato com o ar atmosférico (absorvendo vapor de água). Isso é evitado conectando-se os acessos ao reservatório a uma linha de gás com fluxo de nitrogênio. Da mesma forma, se o lastro de gás for utilizado, ele deve ser empregado com nitrogênio. Adicionalmente, a utilização de um filtro externo de óleo (filtro de carvão ativado [5.90,5.91,5.93,5.99]) também é imprescindível. Por fim, a exaustão deve ser tratada convenientemente (por meio de peneiras moleculares [5.99,5.100]). Durante a manutenção do sistema ou das bombas de vácuo precauções importantes devem ser tomados [5.99] para evitar-se o contato com gases aprisionados no interior da bomba mecânica.

### 5.7 Instrumentação de Medida e Controle

Além do conhecimento dos parâmetros importantes de processo, deve-se prestar especial atenção à forma de medição dos mesmos. As três variáveis macroscópicas mais importantes são a potência (uma vez que a frequência está fixada em 13,56MHz), o fluxo de gases e a pressão. Para a medição de potência o ideal seria que, na figura 5.18, fosse feita a medida entre a malha de acoplamento e o cátodo. No entanto isso é pouco prático, razão pela qual normalmente esta medida é feita à saída do gerador de potências por um circuito conhecido como refletômetro [5.101]. O refletômetro permite

tanto a medida de potência incidente como de potência refletida. Dessa forma, uma medida mais confiável deve levar em conta as perdas na malha de acoplamento e na própria câmara de reação. Existem formas de se estimar essas perdas [5.49], mas na prática, o mais conveniente (principalmente em sistemas com eletrodos consideravelmente assimétricos) é medir-se diretamente no catodo a tensão C.C. de autopolarização que mostra-se mais relacionada com as características de plasma e com os resultados de processo [5.58,5.102]. Assim, além do medidor de potências (refletômetro) deve-se dispor de um medidor de tensão de autopolarização, composto basicamente de um divisor capacitivo, um filtro de r.f. e um medidor de tensão C.C.. Outra forma de medir-se a tensão de autopolarização é simplesmente por meio do acoplamento de um osciloscópio adequado ao catodo do sistema [5.58,5.103]. A figura 5.19 apresenta o sistema empregado.

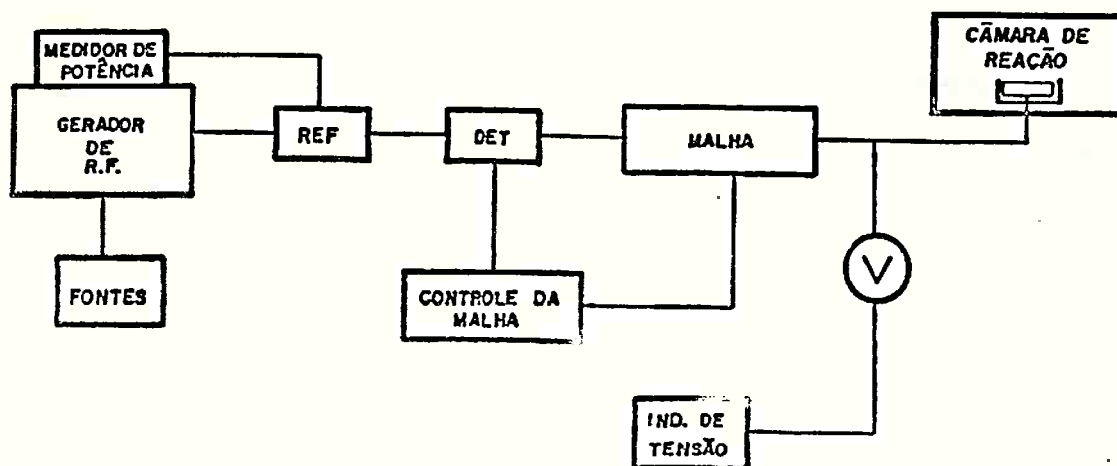


Figura 5.19 Representação do sistema de energia empregado, destacando os pontos de medição de tensões e potências.

O fluxo de gases deve ser medido com uma precisão da ordem de 1%, já que pode-se encontrar situações como a descrita na seção 4.4. Isso deixa como única escolha a utilização de controladores de fluxo de massa, e mesmo nesse caso deve-se tomar um cuidado considerável com as derivações por temperatura e com as condições da

linha de gases [5.104]. Os fabricantes desses medidores fornecem dados suficientes para especificá-los corretamente [5.105].

A medida de pressão, embora a princípio uma tarefa simples, requer também inúmeros cuidados. Primeiramente, deve-se levar em conta que o medidor deve necessariamente medir pressão total independentemente do gás utilizado. Em segundo lugar ele deve ser resistente a gases corrosivos. Em terceiro lugar, na faixa de 1,3Pa a 13,3Pa ou uma década acima (133Pa) deve-se medir a pressão com uma precisão de pelo menos 10% do valor lido em toda a escala. Assim, a escolha recai sobre os manômetros de capacitância [5.89,5.106] que apresentam todas essas características, além de operarem com essa precisão dentro de uma faixa de 3 décadas.

Além dessas variáveis, outra variável importante é a temperatura de catodo [5.107,5.108,5.109]. Sabe-se que o catodo, se não refrigerado, pode atingir temperaturas superiores a 120°C [5.109] que, embora não sejam críticas para a corrosão do SiO<sub>2</sub> em configuração RIE nem mesmo no tocante a variação da taxa de corrosão (vide seção 4.1), podem degradar as características do resiste empregado. Assim deve-se medir a temperatura de processo e controlá-la senão rigidamente, ao menos para que não ultrapasse 100°C. Existem várias formas de se realizar o controle de temperatura, sendo que a melhor forma de realizá-lo é por meio da refrigeração das costas da lâmina com gás hélio a 1,3kPa e 20°C [5.109,5.110,5.111]. A melhor forma de medir-se a temperatura é por meio de um termômetro por fluorescência [5.108,109] (por exemplo "Luxtron Model 1000 Optical Thermometer") como ilustra a figura 5.20.

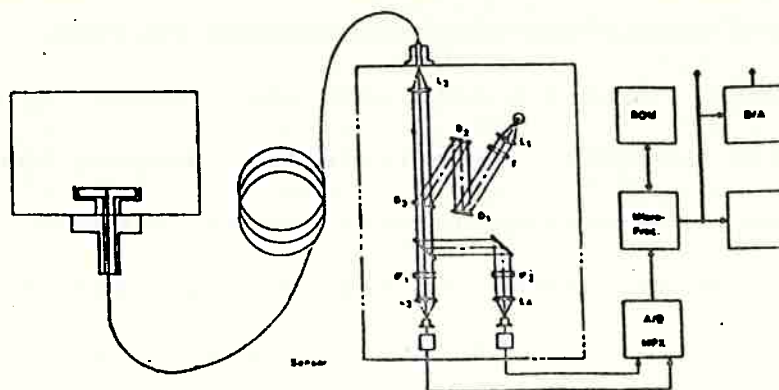


Figura 5.20 Representação do sistema de medição de temperatura da lâmina empregando-se o termômetro óptico Luxtron Modelo 1000 [5.110].

A evolução da temperatura da lâmina em função do tempo e para diversos métodos de refrigeração pode ser vista na figura 5.21.

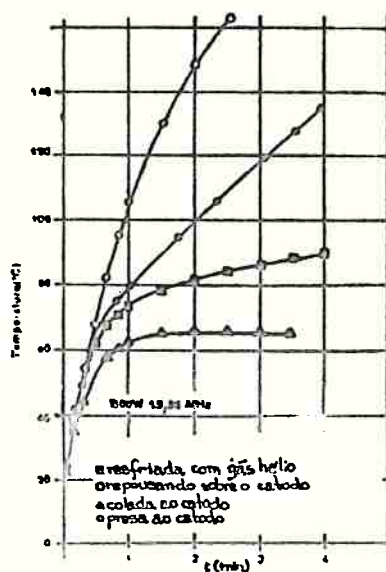


Figura 5.21 Evolução da temperatura da lâmina em um reator RIE experimental. Os autores empregaram o medidor Luxtron 1000 e vários tipos de refrigeração: a) b) c) d). Dados de processo: 10Pa, 300W, 13,56MHz, (-26°C) [5.110].

No entanto, ambas as soluções são custosas e complexas. Optou-se por, inicialmente, realizar-se as medidas de temperatura por meio de um termopar (Precisão de 1°C na faixa de 0°C a 200°C) e por refrigerar-se o eletrodo com água comum. Note-se que esta

última opção pode implicar em perdas de potência já que a água pode comportar-se como condutora elétrica.

Embora o equipamento conte com um espectrômetro de massa [5.113] e um espectrofotômetro [5.114], optou-se pela utilização do interferômetro óptico como monitor principal de ponto final por ser um instrumento simples e também por fornecer a taxa de corrosão em tempo real para o SiO<sub>2</sub>.

Outro acessório incorporado ao equipamento é um sistema de aquecimento das paredes da câmara visando a facilitar a limpeza desta quando se fizer necessário.

### 5.8 Construção do Equipamento de Corrosão por Plasma

A construção do equipamento de corrosão por plasma transcorreu em um período aproximado de dois anos, envolvendo três alunos de pós-graduação e dois técnicos em caráter praticamente integral. A documentação detalhada dos componentes e montagem, desde as partes mecânicas até partes eletrônicas, encontra-se publicada em relatórios internos [5.115].

Na construção da câmara de reação e da linha de exaustão optou-se inicialmente pela construção do sistema para corrosão de SiO<sub>2</sub> pois não se tinha dados a respeito da uniformidade do sistema. Assim, uma vez que o sistema para corrosão de SiO<sub>2</sub> implica em uma maior perda de condutância no homogeneizador, isto é, ele permite uma maior homogeneização de fluxos, ele é mais recomendado em uma primeira etapa. Posteriormente, ao se realizar as corrosões de silício e em se constatando a necessidade do aumento da condutância do sistema, este pode ser modificado.

O sistema de gases, como salientado anteriormente, consta de três controladores de fluxo de massa e três válvulas de bloqueio

além da sistema de acionamento eletrônico.

O medidor de pressão escolhido foi um manômetro de capacitância com faixa de leitura de 1,3kPa a 0,13Pa com precisão de 0,15% do valor lido e estabilidade térmica melhor que 0,1Pa/°C.

O medidor de tensão de autopolarização de catodo é um aparelho relativamente simples e também permite a medida da tensão de pico-a-pico de r.f. no catodo [5.116].

O detector de ponto final é composto de um laser de He-Ne de 1mW, de um semi-espelho e de um sistema de detecção baseado em um foto-transistor TIL81 [5.117].

O medidor de temperaturas e termopar utilizados é o conjunto ENGRO-2100J1 [5.118].

Abaixo apresenta-se as especificações mais importantes para o sistema e suas partes integrantes (como ilustrado na figura 5.22):

a) Unidade de Controle de Fluxo de Gases:

Três controladores de fluxo de massa modelo MKS 2259:

- Duas unidades com fluxo máximo de 100sccm de N<sub>2</sub> (42sccm de CF<sub>4</sub>), precisão de 0,2sccm e uma unidade com fluxo máximo de 500sccm de N<sub>2</sub> (220sccm de CF<sub>4</sub>), precisão de 1sccm;
- Conexões do equipamento totalmente construídas com tubos de aço inoxidável AISI 316;
- Quatro válvulas de bloqueio BRASIL VACUUM VS50E construídas em aço inoxidável AISI 316, modo de operação normalmente fechado e acionamento elétrico;
- Unidade de controle com facilidades para controle dos pontos de ajuste; acionamento dos controladores de fluxo de massa e válvulas de bloqueio por meio de microcomputador;

b) Câmara de Reação (Projeto conjunto LSI/USP - LED/UNICAMP) e Linha de Exaustão:

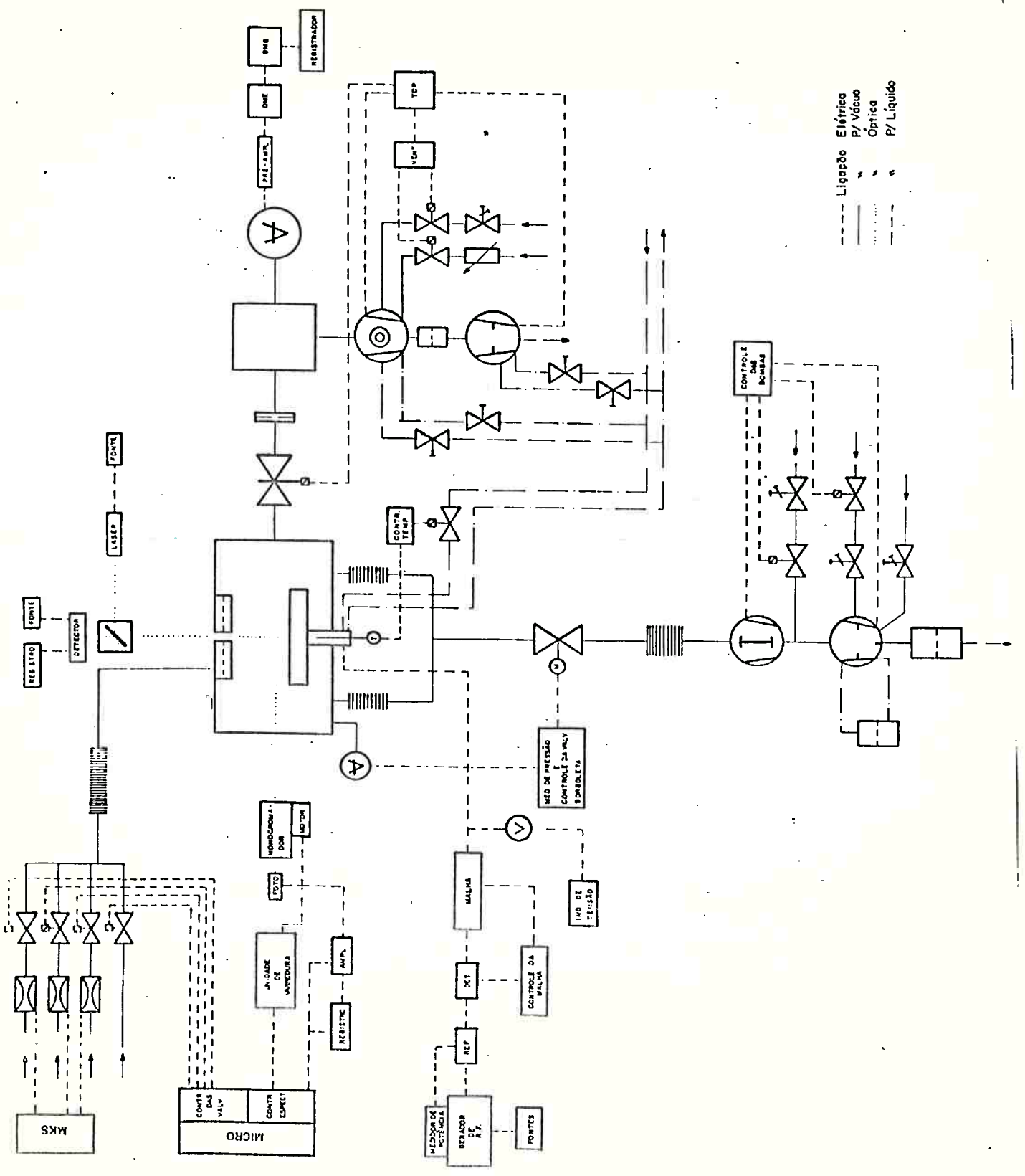
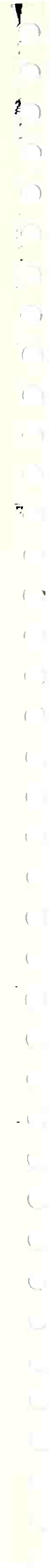


Figura 5.22 Representação esquemática do equipamento de corrosão por plasma construído.





- Totalmente construídas em aço inoxidável AISI 316, com anéis de vedação em VITON;
- Diâmetro interno do eletrodo superior de 300mm e espaçamento entre eletrodos de 60mm;
- Eletrodo inferior (catodo) de cobre eletrolítico com 150mm de diâmetro, refrigerado a água e com parte superior removível para permitir troca do material de cobertura do catodo;
- Pressão de processo medida com manômetro de capacitância MKS BARATRON 227 AA resistente à corrosão e com faixa de leitura de 0,13Pa a 1,3kPa com Pa de precisão;
- Válvula borboleta BRASIL VACUUM VB. E (para ajuste da pressão de trabalho na câmara) construída em aço inoxidável AISI 316 de acionamento elétrico com especificação ISO 63.

c) Sistema de bombeamento principal:

- Conjunto bomba mecânica EDWARDS E2M40 e bomba Roots EDWARDS EH250 com velocidade de bombeamento de 80l/s lubrificação por óleo mineral;
- Filtro externo de óleo EDWARDS EOF100A com meio de carvão ativado;
- Medidor de pressão do reservatório de óleo EDWARDS e pressostato de alarme EDWARDS OPS-100C;
- Filtro de saída EDWARDS MF100E para purificação dos gases expelidos;
- Fluxos de nitrogênio para reservatório de óleo ( 1/s), lastro de gás ( 1/s) e entrada da bomba mecânica ( 1/s) para preservação do sistema de bombeamento.

d) Gerador de Rádio-Freqüência e malha de acoplamento

- Freqüência de operação de 13,56MHz;
- Potência útil de saída continuamente ajustável até 800W utilizando válvulas 4-400B;

- Medidores de potência incidente (0-1000W) e refletida (0-200W) incorporados;
- Proteção contra sobrecargas;
- Malha de acoplamento em "L" utilizando dois capacitores ajustáveis à vácuo (EEV) e controle de casamento automático;
- Medidor de tensão de pico de rf (0-1999Vpp), 10V de precisão e medidor de tensão de autopolarização de catodo (0-600V), 10V de precisão.

e) Interferômetro óptico

- Tubo de laser de He-Ne de 1mW EALING-OPTICS;
- Semi espelho FUNBEC;
- Sistema de detecção baseado em fototransistor TIL81 e com ajuste de ganho (100x-1000x) e zero, diretamente acoplável a registradores x-y.

f) Sistema de espectrofotometria

- Monocromador Funbec-UNICROM 100, precisão de 0,5nm e resolução de 1nm, com faixa de varredura de 200nm a 900nm;
- Varredura automática por microcomputador;
- Detecção de luz por fotomultiplicadora HAMAMATSU-R928;
- Amplificação de sinal incorporada permitindo saída direta para registrador x-y.

g) Sistema de espectrometria de massa

- Acoplado diretamente à câmara de corrosão através de orifício de 100µm de diâmetro e com sistema de bombeamento diferencial;
- Câmara do espectrômetro construída em aço inoxidável AISI 316 podendo ser aquecida até 250°C;
- Espectrômetro de massa BALZERS QMS311 modelo 078 com fonte de ions acoplada;
- Faixa de análise de 1 uma a 300 uma com resolução de 1 uma

para faixas de pressão de 10-4mbar a 10-13 mbar.

h) Sistema de bombeamento para espectrômetro de massa

- Conjunto de bombeamento turbomolecular BALZERS TSU 172 composto de bomba turbomolecular TPU 170 e bomba mecânica DUO 016 B;
- Imune a gases corrosivos;
- Refrigeração a água;
- Unidade de ventilação para casos de falta de energia elétrica ou quando se necessite de quebra de vácuo.

O sistema como um todo foi disposto fisicamente como mostra a figura 5.23 utilizando-se dois modelos de gabinetes TAUNUS (ISO RACK e ISO RACK), ocupando uma área de 0,60m x 3,00m x 2,0m.

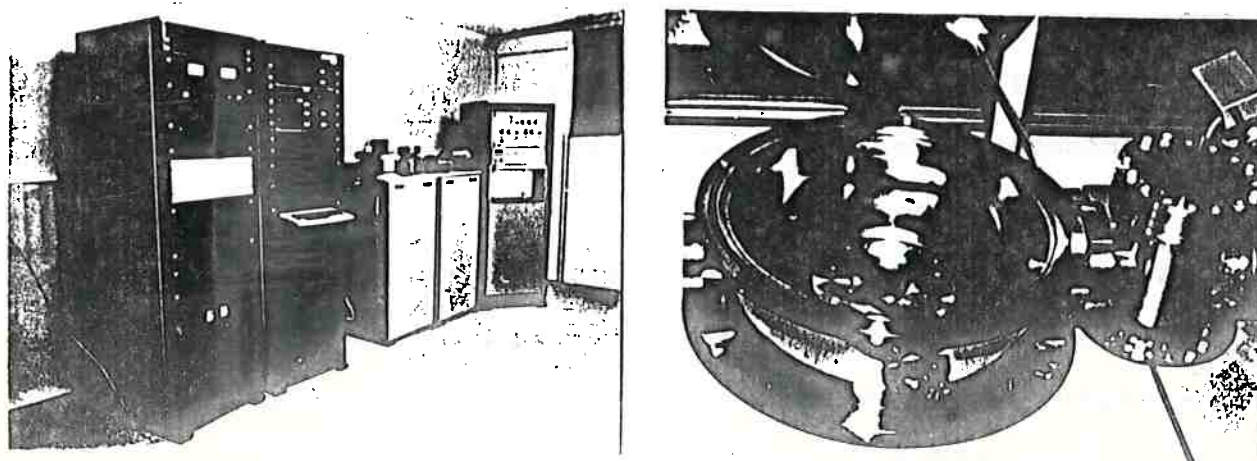


Figura 5.23 a) Foto do equipamento de corrosão por plasma construído; b) Detalhe da câmara de reação aberta.

Os cilindros de gases foram dispostos ao lado do sistema por serem gases não tóxicos embora esse procedimento não seja recomendado para o H<sub>2</sub>. Note-se que durante a montagem do equipamento não se dispunha de linhas e salas de gases.

Com o sistema montado partiu-se então para a sua caracterização.

## 5.9 Conclusão

Verificou-se no decorrer deste trabalho a possibilidade de se estimar a capacidade de bombeamento do sistema para o caso da corrosão de Si e SiO<sub>2</sub>. Essas estimativas permitem prever grande diferença nos sistemas de vácuo destes dois casos específicos, mas pode-se superar essas diferenças através da elaboração de um único sistema versátil o suficiente para que se adapte tanto a um quanto a outro.

Foi também apresentada uma maneira de dimensionamento da tubulação de exaustão e do homogeneizador de fluxos com um enfoque eminentemente prático, visando respeitar tanto o desempenho exigido quanto as restrições impostas.

Por fim, procurou-se salientar os cuidados a serem tomados na escolha do material de construção dos sistemas e na escolha dos medidores empregados, de modo a orientar a concepção geral do sistema de vácuo empregado.

Fica assim estabelecido um primeiro plano geral quanto às necessidades mínimas de um sistema para corrosão por plasma, procurando atender às especificações exigidas sem desconsiderar os problemas de ordem prática encontrados.

## 6 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais mais relevantes para a caracterização do equipamento desenvolvido e para a caracterização da corrosão a seco de dióxido de silício. Para que essas caracterizações fossem executadas a contento, procedeu-se a determinação dos erros experimentais associados às medidas das grandezas físicas envolvidas.

### 6.1 Determinação dos Erros Experimentais Associados às Medidas das Diversas Grandezas Físicas

Como mencionado acima, a validação dos resultados experimentais deve considerar o erro associado à medida de cada grandeza envolvida. Neste item será analisado o erro associado às principais medidas, divididas em dois grandes grupos, o de medidas realizadas durante a corrosão por plasma e o de medidas realizadas antes ou depois da corrosão.

#### 6.1.1 Grandezas Físicas Medidas no Equipamento de Corrosão por Plasma

Dentre as grandezas físicas medidas no equipamento de corrosão por plasma, as mais importantes são a pressão, potência incidente e refletida, fluxo, potencial de autopolarização, potencial de RF, temperatura de catodo e tempo de corrosão.

### 6.1.1.1 Medida de Pressão

A medida de pressão é realizada diretamente na câmara de reação como apresentado na figura 6.1. O medidor empregado é um manômetro de capacitância [6.1] fabricado pelo MKS Instruments modelo BARATRON-227AA-00010A [6.2]. A utilização desse tipo de medidor é imprescindível uma vez que opera-se com gases corrosivos. As principais características desse medidor são:

TABELA 6.1: Principais características do medidor de pressão do tipo manômetro de capacitância modelo MKS-BARATRON 227AA-00010A [6.2].

Faixa de medida de pressão	0,13 Pa a 1,3 kPa
Precisão da medida	±0,15% da leitura
Coefficiente de temperatura	zero : 0,11 Pa/°C faixa: 0,0004 x leitura/°C

Logo, no pior caso [6.3]:

$$P_{\text{pior caso}} = P_{\text{medido}} \pm [0,015 \cdot P_{\text{medido}} + 0,11 + 0,0004 \cdot P_{\text{medido}}] \cdot |T_{\text{trab}} - T_{\text{cal}}| \quad [\text{Pa}] \quad (6.1)$$

Où, considerando-se o erro mais provável [6.4]:

$$P_{\text{emp}} = P_{\text{medido}} \pm \left\{ (0,015 \cdot P_{\text{medido}})^2 + [0,11^2 + (0,0004 \cdot P_{\text{medido}})^2] \cdot |T_{\text{trab}} - T_{\text{cal}}|^2 \right\}^{1/2} \quad [\text{Pa}] \quad (6.2)$$

Considerando-se situações típicas de processo (0,65 Pa a 65 Pa) e variações entre a temperatura de calibração ( $T_{\text{cal}}$ ) e a temperatura de trabalho ( $T_{\text{trab}}$ ) de 2°C ou 5°C tem-se:

TABELA 6.2: Erros de medida associados ao medidor de pressão MKS-BARATRON 227AA-00010A[6.2].

P <sub>medido</sub> (Pa)	P <sub>real</sub> (Pa)					
	$\Delta T = 0^{\circ}C$		$\Delta T = 2^{\circ}C$		$\Delta T = 5^{\circ}C$	
	$\Delta p_{pc}$	$\Delta p_{emp}$	$\Delta p_{pc}$	$\Delta p_{emp}$	$\Delta p_{pc}$	$\Delta p_{emp}$
0,67	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$
1,33	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$
3,33	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$
6,65	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$
0,67	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$
0,67	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$
0,67	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,8$	$\pm 0,6$

Além disso, deve-se salientar que esses medidores são extremamente sensíveis à posição de instalação. Portanto, uma vez calibrado o medidor, em hipótese alguma ele deve ser movimentado. (Testes realizados mostraram que este medidor sofre um deslocamento de zero de aproximadamente 4,5Pa quando tem sua posição alterada de 90°C vertical para horizontal).

Além disso, para garantir essa precisão, as recomendações de manual devem ser estritamente seguidas, isto é, o medidor deve ter sido ligado a pelo menos 4 horas e o ajuste de zero deve ser feito com uma pressão menor que 0,1Pa.

Outra consideração importante é que a repetibilidade do ajuste de zero quando submete-se o medidor de pressão a ciclos de alta pressão (no caso pressão atmosférica-quando da abertura da câmara) implica em um deslocamento de zero de  $\pm 0,4Pa$ . Logo, a situação ideal é aquela em que o transdutor esteja ligado continuamente e que a pressão seja mantida dentro da faixa de medidas.

Como o equipamento construído não possuía uma válvula de bloqueio para o medidor de pressão, deixando que este fosse exposto à

pressão atmosférica, era feito o seu zeramento após cada abertura de câmara (obedecendo as recomendações de manual [6.2]).

#### 6.1.1.2 Medidas de Potência Incidente e Refletida

As medidas de potência incidente e refletida são feitas através de um circuito refletômetro [6.6] diretamente acoplado à saída do gerador de RF construído no LSI-EPUSP [6.7]. Este gerador opera em 13,56MHz e permite um ajuste contínuo de potência de 0W à 800W. Os medidores de potência incidente e refletida foram calibrados utilizando-se um medidor padrão de potências modelo BIRD 43. Posteriormente, procedeu-se a uma comparação das potências medidas pelo refletômetro construído e aquelas medidas internamente por um gerador de potências RFX600 da Advanced Energy Industries, Inc. (gerador de estado sólido com precisão de leitura de 3%). Para essas medidas realizou-se a montagem apresentada na figura 6.1, obtendo-se os dados da tabela 6.3.

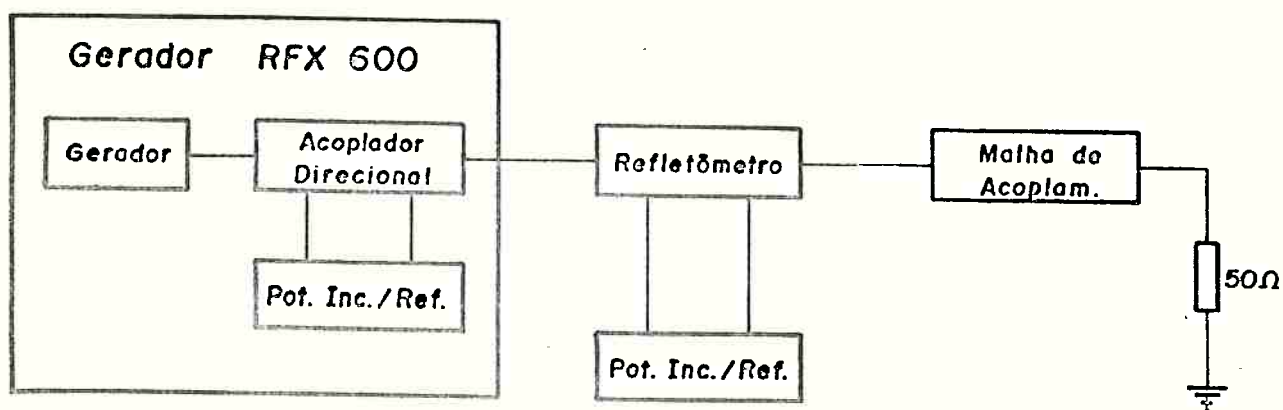


Figura 6.1 Montagem experimental para confirmação da calibração dos medidores de potência.



TABELA 6.3: Comparação das medidas de potência incidente e refletida realizadas pelo refletômetro construído e pelo gerador RFX 600 [6.6]. O refletômetro foi previamente calibrado em 200 W utilizando-se um medidor de potências padrão BIRD-43.

Potência Incidente (W)				Potência Refletida (W)	
Refletômetro construído	RFX600	Refletômetro construído	RFX600	Refletômetro construído	RFX600
10	7	180	175	10	5
20	13	190	186	18	8
25	17	200	198	19	9
30	21	210	203		
40	31	220	218		
50	42	230	228		
60	50	240	236		
70	60	250	246		
80	71	260	256		
90	83	270	266		
100	93	280	277		
110	103	290	286		
120	112	300	294		
130	122				
140	133				
150	142				
160	153				
170	163				

Assumindo-se que os valores medidos pelo gerador RFX600 estejam corretos (3% de precisão) pode-se fazer um ajuste linear que resulta em:

$$P_{\text{real inc}} = 1,018.P_{\text{med inc}} - 8,86 \text{ [W]} \quad (6.3)$$

e

$$P_{\text{real ref}} = 0,426.P_{\text{med ref}} + 0,656 \text{ [W]} \quad (6.4)$$

Convém salientar que além dessa correção, a leitura das potências incidentes e refletidas (na faixa medida) são feitas em escalas com divisão mínima de 10W. Logo a incerteza a elas associada é de 5W (metade da mínima divisão).

Além disso, deve-se esclarecer que o sinal de 13,56MHz gerado é um sinal senoidal contínuo que apresenta uma pequena modulação de amplitude na frequência da rede, como apresentado na figura 6.2. Essa modulação provém dos filtros indutivos-capacitivos empregados na fonte de alta tensão do gerador (não foi utilizado nenhum circuito de estado sólido). Para potências na faixa de 50W a 200W esta ondulação é da ordem de 5% do valor de pico à pico do sinal de RF. Também é interessante observar que uma vez que tenha ocorrido a ignição do plasma, como mostrado na figura 6.2b, a modulação apresenta-se apenas para tensões negativas pois a quantidade de íons necessária para garantir neutralidade de cargas no catodo é aproximadamente a mesma (o potencial de plasma é pequeno comparativamente a tensão de pico à pico de RF).

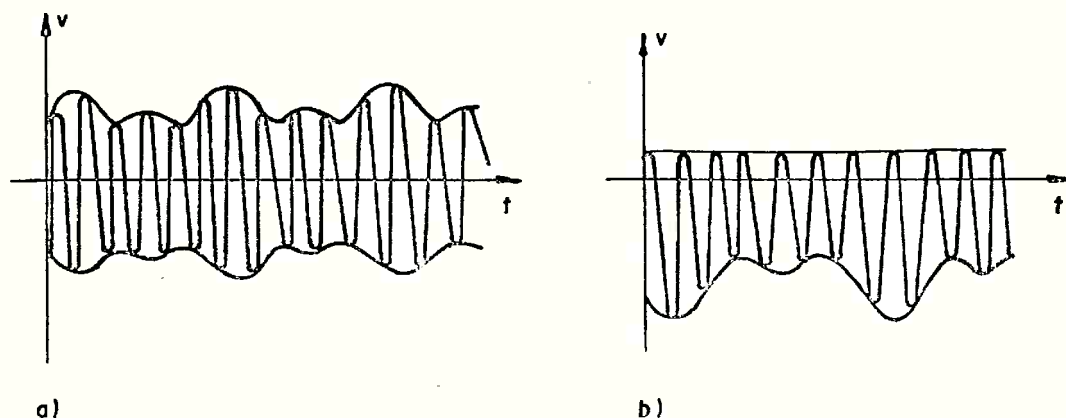


Figura 6.2 Comportamento do potencial de catodo (unidades arbitrárias) observando na câmara de reação: a) sem plasma; b) com plasma.

Observe-se que essa modulação, em primeira aproximação, não causa alteração apreciável no comportamento médio do plasma e principalmente do ponto de vista da reação. Isso pôde ser

comprovado comparando-se a variação temporal da emissão de flúor atômico ( $F^*$ , 704nm) no espectro luminoso com o espectrofotômetro montado. Essa comparação é apresentada na figura 6.3.

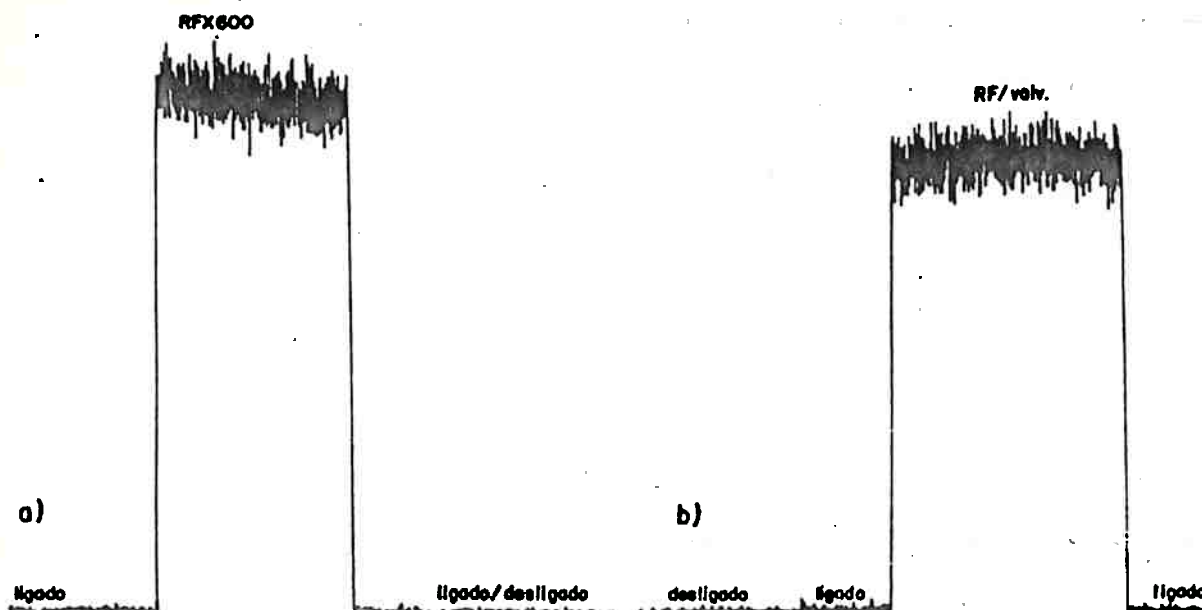


Figura 6.3 Variação na intensidade média de emissão da espécie  $F^*$ (704nm) para: a) gerador montado; b) RFX600.

#### 6.1.1.3 Medidas de Fluxo

As medidas de fluxo e de controle de injeção dos gases de processo são feitas por meio de controladores de fluxo de massa do tipo térmico [6.8]. Existem três controladores disponíveis que permitem injetar três gases distintos ao mesmo tempo. Esses instrumentos são calibrados em sccm (centímetros cúbico padrão por minuto). Embora essa unidade seja extremamente usual para medidas de fluxo em microeletrônica, seu significado não é transparente pois o "centímetro cúbico padrão" não é consensual. Assim, quatro grandes fabricantes [6.9], adotam como temperatura padrão 0°C, 21,1°C, 71°F e 25°C, o que pode causar diferenças de calibração de até 9%. Para se evitar esses problemas pode-se adotar como unidade

moléculas/s. Levando-se em conta que os controladores de fluxo de massa empregados foram fabricados pela MKS Instruments, modelo 1259B-00500SV e modelo 1259B-00100SV (para 500sccm de fluxo de N<sub>2</sub> ou para 100sccm de fluxo de N<sub>2</sub>), e que esse fabricante calibra esses medidores a 25°C, tem-se nesse caso particular que:

$$1 \text{ c.c. (25}^\circ\text{C)} = \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{22400 \text{ cm}^3 \times 298 \text{ K} / 273 \text{ K}} = 2,463 \times 10^{19} \text{ moléculas} \quad (6.5)$$

$$1 \text{ sccm (MKS Inst.)} = \frac{2,463 \times 10^{19} \text{ moléculas}}{60} = 4,105 \times 10^{17} \text{ mol/s} \quad (6.6)$$

Para esses medidores, as principais características são:

TABELA 6.4: Principais características dos controladores de fluxo de massa modelos MKS-1259B-00100SV e MKS-1259B-00500SV [6.8].

Controlador	1259B - 00100SV	1259B - 00500SV
Faixa de medida (N <sub>2</sub> )	0 sccm a 100 sccm	0 sccm - 500 sccm
Precisão	± 0,5 sccm	± 2,5 sccm
Coef. de Temp. zero faixa	0,005 × F.E. /°C 0,001 × leitura /°C	0,005 × F.E. /°C 0,001 × leitura /°C
Máxima pressão de entrada	1,1 MPa	1,1 MPa
Pressão ideal de entrada	55 kPa	55 kPa

Esses dados são válidos apenas quando não se altera a pressão de entrada do medidor [6.9]. Verificou-se na prática que uma alteração de 20kPa pode significar uma alteração de 0,5% do fundo de escala do medidor.

Além disso, esses medidores podem ser fornecidos com calibração para N<sub>2</sub> ou com calibrações especiais para gases específicos. Foram utilizados medidores calibrados para N<sub>2</sub>, e portanto para outros gases deve ser aplicado um fator de correção, como vê-se na tabela 6.5.

TABELA 6.5: Fatores de correção empregados para os controladores de fluxo de massa para diversos gases. Para obter o fluxo real multiplicar o valor lido no mostrador dos controladores pelo fator de correção [6.8].

Gás	N <sub>2</sub>	He	CF <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar	SF <sub>6</sub>	CHF <sub>3</sub>	CBrF <sub>3</sub>
Fator de Correção (FC)	1,00	1,454	0,42	1,00	1,01	1,44	0,26	0,50	0,37

Pode-se então calcular o erro de medida associado aos controladores de fluxo de massa:

$$Q_{\text{pior caso}} = \text{F.C.} \times \{Q_{\text{medido}} \pm [1,0 + (0,05 + 0,001 \cdot Q_{\text{medido}}) \cdot |T_{\text{trab}} - T_{\text{cal}}|]\} \times 4,105 \times 10^{17} \text{ [mol/s]} \quad (6.7)$$

$$Q_{\text{emp}} = \text{F.C.} \times \{Q_{\text{medido}} \pm [1,0^2 + (0,05^2 + (0,001 \cdot Q_{\text{medido}})^2) \cdot |T_{\text{trab}} - T_{\text{cal}}|^2]^{1/2}\} \times 4,105 \times 10^{17} \text{ [mol/s]} \quad (6.8)$$

para os medidores com fundo de escala de 100sccm e

$$Q_{\text{pior caso}} = \text{F.C.} \times \{Q_{\text{medido}} \pm [5,0 + (0,25 + 0,001 \cdot Q_{\text{medido}}) \cdot |T_{\text{trab}} - T_{\text{cal}}|]\} \times 4,105 \times 10^{17} \text{ [mol/s]} \quad (6.9)$$

$$Q_{\text{emp}} = \text{F.C.} \times \{Q_{\text{medido}} \pm [5,0^2 + (0,25^2 + (0,001 \cdot Q_{\text{medido}})^2) \cdot |T_{\text{trab}} - T_{\text{cal}}|^2]^{1/2}\} \times 4,105 \times 10^{17} \text{ [mol/s]} \quad (6.10)$$

para o medidor com fundo de escala de 500sccm.

A tabela 6.6 apresenta os erros associados a diversos valores de fluxo em função da variação de temperatura.

TABELA 6.6: Erros de medida associados aos controladores de fluxo de massa [6.2].

MEDIDOR 1259B - 00100SV						
Q <sub>medido</sub> (sccm)	Erro (sccm)					
	$\Delta T = 0^\circ C$		$\Delta T = 2^\circ C$		$\Delta T = 5^\circ C$	
	$\Delta P_{pc}$	$\Delta P_{emp}$	$\Delta P_{pc}$	$\Delta P_{emp}$	$\Delta P_{pc}$	$\Delta P_{emp}$
5	±0,5	±0,5	±0,6	±0,5	±0,8	±0,6
10	±0,5	±0,5	±0,6	±0,5	±0,8	±0,6
20	±0,5	±0,5	±0,6	±0,5	±0,8	±0,6
50	±0,5	±0,5	±0,7	±0,5	±1	±0,7
80	±0,5	±0,5	±0,8	±0,5	±1	±0,7
100	±0,5	±0,5	±0,8	±0,5	±1	±0,7
MEDIDOR 1259B - 00500SV						
Q <sub>medido</sub> (sccm)	Erro (sccm)					
	$\Delta T = 0^\circ C$		$\Delta T = 2^\circ C$		$\Delta T = 5^\circ C$	
	$\Delta P_{pc}$	$\Delta P_{emp}$	$\Delta P_{pc}$	$\Delta P_{emp}$	$\Delta P_{pc}$	$\Delta P_{emp}$
10	±2,5	±2,5	±3	±3	±4	±3
50	±2,5	±2,5	±3	±3	±4	±3
100	±2,5	±2,5	±3	±3	±4	±3
200	±2,5	±2,5	±3	±3	±5	±3
300	±2,5	±2,5	±4	±3	±5	±3
500	±2,5	±2,5	±4	±3	±6	±4

#### 6.1.1.4 Medidas de Potencial de Autopolarização e de Pico de RF no Catodo

As medidas de potencial de autopolarização e de pico de RF no catodo podem ser feitas com o auxílio de um osciloscópio. Como essas medidas são de extremo interesse (em particular o potencial de autopolarização) na caracterização dos processamentos, optou-se por construir um medidor dedicado [6.10]. Nesse medidor lê-se diretamente o valor dessas duas tensões, sendo que a precisão para o potencial de autopolarização é da ordem de 1% (não se tem idéia

das derivas térmicas) na faixa de 0V a 1000V. No caso de medidor de tensão de pico de RF, o principal erro associado é devido à linearidade, sendo que o medidor é calibrado para tensões de 100Vpico a 400Vpico, tendo uma precisão de aproximadamente 10% dentro dessa faixa. Assim:

$$V_{\text{auto real}} = V_{\text{auto med}} \pm (0,01 \times V_{\text{auto med}} + 1) \text{ [V]} \quad (6.11)$$

$$V_{\text{pico real}} = V_{\text{pico med}} \pm (0,1 \times V_{\text{pico med}} + 1) \text{ [V]} \quad (6.12)$$

Apesar dos erros envolvidos serem apreciáveis, a função básica dessas medidas é utilizar  $V_{\text{autopol}}$  como referência para o processo ao invés da potência do gerador, quando se deseja reproduzir uma determinada condição de processo.

#### 6.1.1.5 Medida de Temperatura de Catodo

A medida de temperatura de catodo é feita por meio de um termopar de Fe-Co (0°C - 900°C) e um indicador [6.11]. Ela pode ser dada por (tempo de resposta <1s):

$$T_{\text{real}} = T_{\text{medido}} \pm (0,0025 \times T_{\text{medido}} + 1) \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (6.13)$$

Foi feito um ensaio onde variou-se a potência fornecida e observou-se a variação da temperatura do catodo. Paralelamente, introduziu-se um termômetro de mercúrio no plasma que fazia contato com a superfície do catodo. Não se observou diferenças de temperatura maiores que 5°C (na faixa de 30°C a 100°C). Na figura 6.4 é apresentada uma curva temperatura em função do tempo ( $T_{\text{xt}}$ ) para o eletrodo (catodo) refrigerado e não refrigerado. Infelizmente, a relação entre temperatura de eletrodo e temperatura da lâmina em contato com ele é de difícil previsão [6.12,6.13], como visto na seção 5.7 deste trabalho.

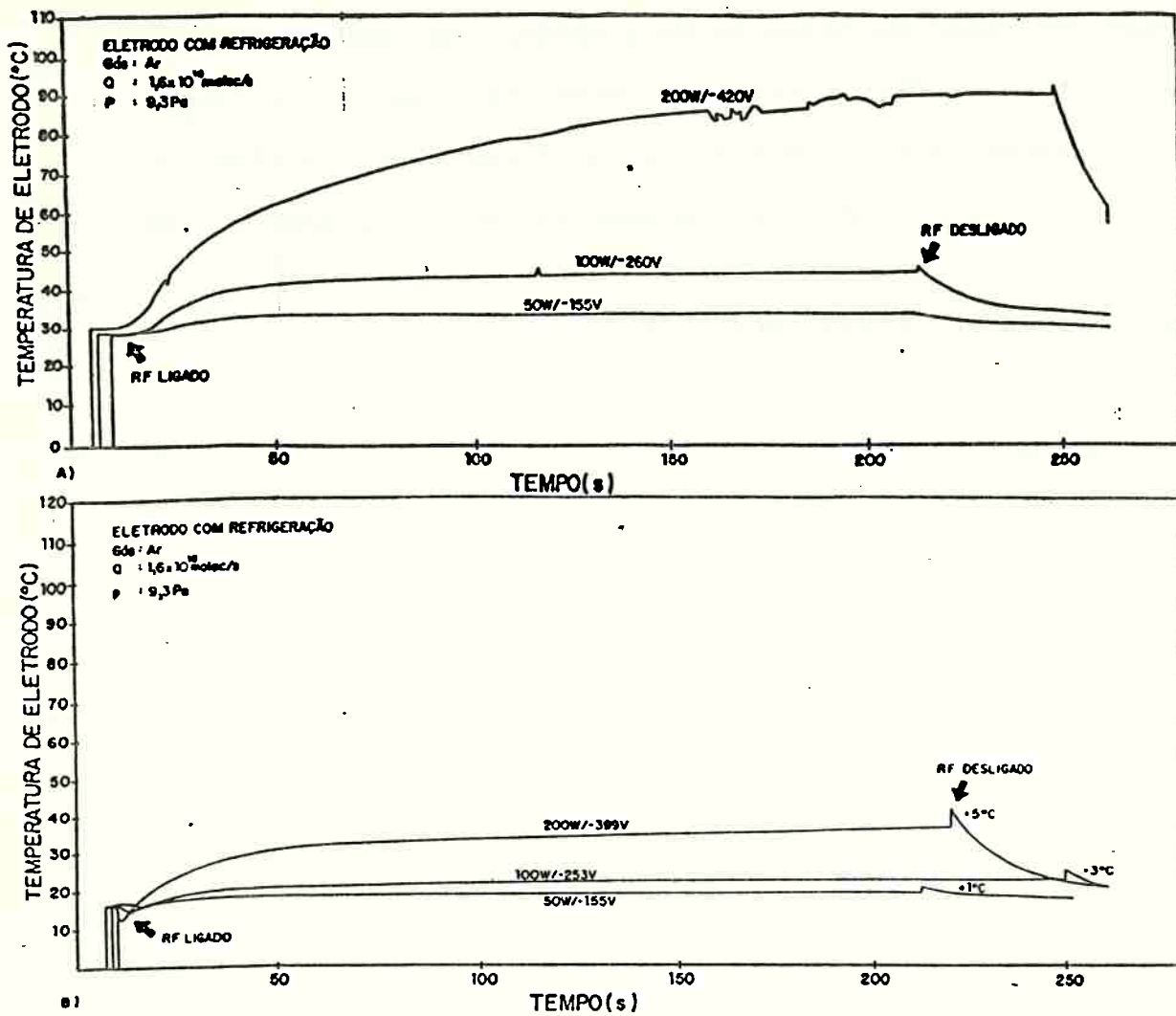


Figura 6.4 Temperatura de catodo em função do tempo para um plasma de argônio, 4 sccm, 9,3 Pa, 200W: a) sem refrigeração, b) com refrigeração.

#### 6.1.1.6 Medida do Tempo de Corrosão

A medida do tempo de corrosão normalmente é feita com o auxílio de um cronômetro. No entanto, sua interpretação não é imediata pois antes de iniciar-se o processo deve-se simular as condições do mesmo de tal forma que a malha de acoplamento automático posicione-se adequadamente. Além disso, é altamente recomendável que algum dos instrumentos de análise do processo (interferômetro, espectrofotômetro ou espectrômetro de massa) esteja acompanhando o processamento para garantir que a corrosão inicie no mesmo instante que se fornece energia ao sistema. Isso pode ser importante em



casos como o ilustrado na figura 6.5 onde a contaminação excessiva da câmara, resultante do óleo proveniente da bomba mecânica, consumia flúor atômico em grande quantidade.

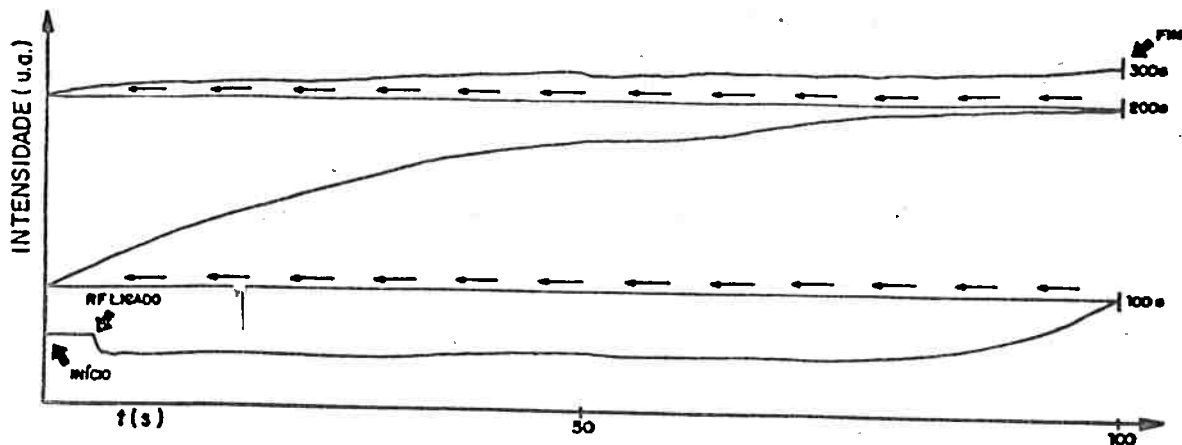


Figura 6.5 Monitoração da linha 703,8 (F\*) do espectro luminoso de um plasma de CF<sub>4</sub> mostrando a contaminação na câmara de reação devido ao excesso de óleo mineral responsável pelo consumo de flúor livre.

Assim, sempre que possível, a medida do tempo de corrosão foi acompanhada por algum instrumento. Nesses casos assumiu-se que o erro associado a essa variável era menor de 5s.

### 6.1.2 Medidas de Espessura

Uma das medidas de caracterização mais importantes é a medida de variação de espessura sobre a lâmina. Para o caso do dióxido de silício, essa medida pode ser realizada de três maneiras distintas: por elipsometria, por perfilometria e por interferometria. As duas primeiras são medidas realizadas ou antes ou depois do processamento, a terceira é realizada no transcorrer da corrosão. No caso de medidas sobre o fotorresiste, utilizou-se tanto da técnica de perfilometria quanto da técnica de interferometria. Para o caso do silício utilizou-se apenas de medidas de perfilometria.

### 6.1.2.1 Medidas de Espessura por Elipsometria

As medidas por elipsometria, embora simples de serem realizadas, requerem certos cuidados. O elipsômetro utilizado para essas medidas foi o GAERTNER L117 existente no LME/USP e posteriormente aquele existente no CPQD-Telebras. Devido ao grande número de medidas a serem realizadas (5 pontos por lâmina, conforme seção 2.1.4) optou-se por realizar as medidas para apenas um conjunto de posições polarizador/analizador e não para dois como realizado comumente. Isso implica que o índice de refração do filme deve ser conhecido "a priori". Os filmes que serão estudados são o fotorresiste AZ1350J da Shipley e o dióxido de silício.

Para o primeiro filme, o índice de refração especificado em catálogo é de 1,63 [6.14], sem deixar claro se para fotorresiste exposto ou não exposto e em que comprimento de onda. Recorrendo à literatura pertinente [6.15], pode-se concluir que este índice de refração é aproximadamente igual a 1,637 para fotorresiste AZ1350J exposto ( $\lambda=632,8\text{nm}$ ) e 1,654 para fotorresiste AZ1350J não exposto ( $\lambda=632,8\text{nm}$ ).

Para o  $\text{SiO}_2$ , a determinação precisa do índice de refração deve levar em conta o processo empregado para sua obtenção (oxidação - seca, pirogênica ou a vapor - ou o tipo de deposição). Neste trabalho serão utilizados principalmente óxidos de silício crescidos pirogenicamente a  $1000^\circ\text{C}$  utilizando-se receitas já desenvolvidas [6.16]. Além disso, deve-se considerar o tipo de silício sobre o qual esse filme será crescido [6.17]. A figura 6.6 [6.18,6.19] apresenta a variação do índice de refração de óxido de silício em função do tipo de oxidação, sua temperatura e do tipo de substrato.

Não foi possível encontrar dados confiáveis referentes à

oxidação pirogênica na literatura consultada. Considerando-se porém que o índice de refração para o  $\text{SiO}_2$  pirogênico situa-se entre o índice para oxidação seca ( $n(\text{SiO}_2)=1,467$  para  $T=1000^\circ\text{C}$  e  $\text{Si}\langle 111 \rangle$  ou  $n(\text{SiO}_2)=1,468$ ,  $T=1000^\circ\text{C}$  e  $\text{Si}\langle 100 \rangle$ , com  $\lambda=546,1\text{nm}$ ) e considerando-se que as características do óxido pirogênico são muito semelhantes às do óxido seco, assumiu-se esse último valor para o óxido pirogênico. Como os elipsômetros utilizados operam em  $632,8\text{nm}$ , estes valores foram corrigidos [6.15] para esse comprimento de onda obtendo-se  $n(\text{SiO}_2)=1,465$  ( $T=1000^\circ\text{C}$ ,  $\lambda=632,8\text{nm}$ ,  $\text{Si}\langle 111 \rangle$ ) e  $n(\text{SiO}_2)=1,466$  ( $T=1000^\circ\text{C}$ ,  $\lambda=632,8\text{nm}$ ,  $\text{Si}\langle 100 \rangle$ ).

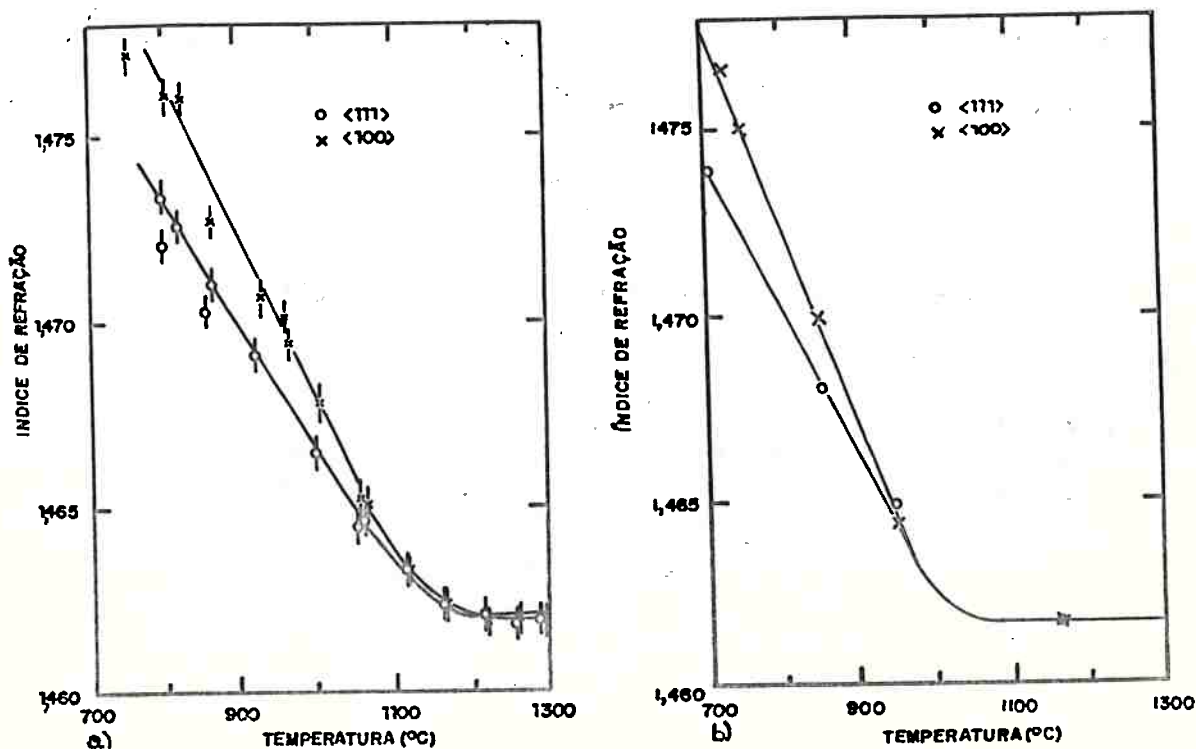


Figura 6.6 Índice de refração do  $\text{SiO}_2$  em função do tipo de oxidação: (a) oxidação seca, b) oxidação em vapor, da sua temperatura e do tipo de substrato ( $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$ ). Os dados foram obtidos ( $700^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$ ) para  $\lambda=546,1\text{nm}$  e considerando-se  $n(\text{Si})=4,086-i,0,031$  nesse comprimento de onda, com silício levemente dopado ou intrínseco [6.18,6.19].

Deve-se salientar que a extração do valor do índice de refração do filme não é imediata a partir das medidas elipsométricas. Isso requer um procedimento de alinhamento prévio do aparelho [6.20].

Embora esses erros tenham que ser admitidos na avaliação da espessura do filme, no caso do índice de refração eles reforçam a utilização de um valor de literatura em lugar de um valor calculado juntamente com a espessura. Assim os erros inerentes às medidas ficam transferidos para determinações da espessura.

Um último valor a ser considerado para a determinação da espessura do filme é o índice de refração do substrato. Utilizou-se o valor  $3,85-0,02i$  ( $\lambda=632,8\text{nm}$ ) fornecido pela GAERTNER Sci.[6.20] sem no entanto pesquisar em literatura se esse valor corresponde ao valor  $4,086-0,031i$  ( $\lambda=546,1\text{nm}$ ) rigorosamente determinado.

O primeiro equipamento empregado na determinação da espessura por elipsometria foi o elipsômetro GAERTNER-L117 do LME/USP. Embora esse equipamento tenha uma precisão de  $10\text{\AA}$  pela especificação do fabricante, problemas com o elipsômetro do LME/USP (a fonte de luz "laser" era constantemente removida para reparo e provavelmente não era devidamente realinhada) tornava suas medidas poucos confiáveis, como verifica-se pela tabela 6.7.

**TABELA 6.7: Comparação entre medidas elipsométricas de índice de refração realizadas no LME/USP e no CPqD-Telebras.**

LME/USP (06/01/87)	CPqD-Telebras (25/06/88)
1,4516	1,46400
1,4158	1,46738
1,5219	1,46264
1,4081	1,46307
1,4103	1,46945
1,4539	1,47703
1,4319	1,47359
1,4180	1,47344
1,4230	1,46922
1,3929	1,46180

A tabela 6.8 apresenta uma comparação de medidas realizadas no

LME/USP e no CPqD-Telebras. A tabela 6.9 mostra a consistência das medidas realizadas no CPqD-Telebras.

TABELA 6.8: Comparação entre quatro medidas de espessura (nm) na mesma lâmina realizadas no LME/USP e no CPqD-Telebras.

Posição	1	2	3	4
LME/USP	59,5	59,9	60,2	59,3
CPqD-Telebras	59,5	59,9	60,2	59,3

TABELA 6.9: Comparação entre medidas no mesmo ponto realizadas com um intervalo de quatro meses no CPqD-Telebras.

LÂMINA	MEDIDA 1 [nm] (13/11/87)	MEDIDA 2 [nm] (24/03/88)
A1	121,5	124,9
A2	117,2	120,8
A3	287,6	274,5
A4	40,7	41,7
A5	38,6	38,6
A6	42,7	42,0
A7	278,2	278,8
A8	260,6	261,7

Adotou-se como índice de refração para o óxido de silício (crescido sobre substrato <111> a 1000°C) o valor  $n = 1,466 \pm 0,007$  obtido pela média e desvio em 99 medidas realizadas no CPqD-Telebras (no caso do LME/USP o índice obtido foi  $n = 1,44 \pm 0,04$ ).

#### 6.1.2.2 Medidas de Espessura por Perfilometria

As medidas por perfilometria foram realizadas com um equipamento Dektak 3030 [6.21], com precisão de medida de 1Å. Em realidade, o bloco padrão de calibração é de 500Å nominal

( $49,8\text{nm} \pm 2,5\text{nm}$ ) o que implica em um erro associado de  $\pm 25\text{\AA}$  para qualquer medida se o aparelho estiver isento de vibrações. A tabela 6.10 apresenta os resultados obtidos para 10 medidas consecutivas realizadas no mesmo ponto do bloco padrão. A figura 6.7 apresenta uma ampliação de uma região de uma dessas medidas onde pode-se observar a flutuação devido a problemas de vibração.

TABELA 6.10: Resultados obtidos para dez medidas perfilométricas consecutivas realizadas no mesmo ponto do bloco padrão de ( $49,8 \pm 2,5$ ) nm.

Medidas para um mesmo ponto (nm)	50,8 - 49,0 - 49,6 - 51,3 - 50,4 49,4 - 50,3 - 48,1 - 49,1 - 48,4
Valor médio (nm)	$50 \pm 1$
Valores médios p/ cinco pontos (nm)	$50 \pm 1 - 49,6 \pm 0,4 - 49,8 \pm 0,6$ $50 \pm 1 - 50,4 \pm 0,9$
Valor médio da amostra (nm)	$50 \pm 2$

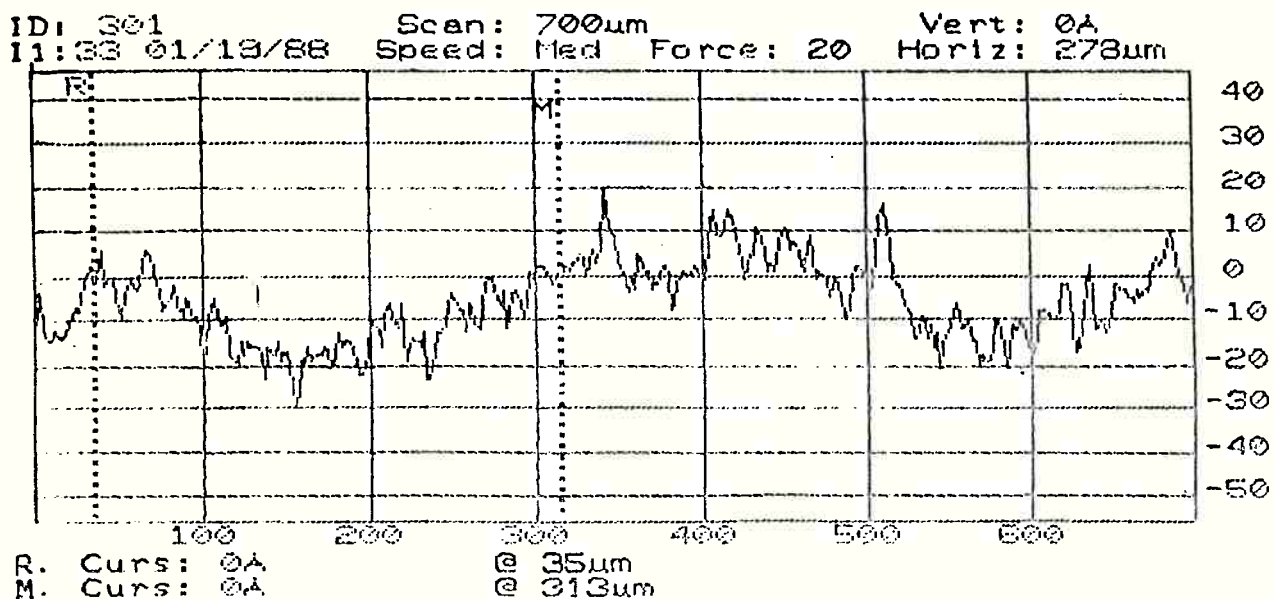


Figura 6.7 Ampliação de uma região onde pode-se observar flutuação devido às vibrações.

Convém salientar que as medidas realizadas com o perfilômetro foram feitas utilizando-se a função "altura média do degrau" ("average step height") onde o aparelho computa as médias dos valores nas porções inferior e superior do degrau e a altura é

calculada pela diferença dessas médias [6.21]. Assim o valor calculado filtra em parte as vibrações observadas. Considerando-se os valores acima é seguro supor que a precisão melhor que  $\pm 2\text{nm}$ .

### 6.1.2.3 Medidas de Espessura por Interferometria

Sabe-se que para um feixe com incidência normal à superfície analisada a variação de espessura entre um máximo e um mínimo (ou vice-versa) é dada por  $Mm = \lambda/4n$  [6.22] onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente e  $n$  é o índice de refração do meio. No caso em questão (laser He-Ne e  $\text{SiO}_2$ ):

$$Mm = \frac{\lambda}{4n} = \frac{632,8}{4 \times 1,465} = 108 \text{ nm} \quad (6.14)$$

No entanto, essa condição é válida somente para casos ideais (onde não há deslocamento de fase na interface filme-substrato), ou seja, filmes transparentes [6.22]. Portanto, na prática, o que deve ser feito é uma correlação entre a figura interferométrica e um outro método independente de medida de espessura. A tabela 6.11 ilustra esse procedimento.

TABELA 6.11: Determinação da variação de espessura entre um máximo e um mínimo ( $Mm$ ) da intensidade do sinal interferométrico por comparação com medidas elipsométrica ( $Mm_{e.p} = 108\text{nm}$ ).

Taxa de corrosão do $\text{SiO}_2$ (nm/s)		Mm recalculado (nm)
medidas elips.	medidas interf.	
$1,05 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,09$	$113 \pm 11$
$1,08 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,1$	$118 \pm 14$
$0,74 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,07$	$122 \pm 13$
$0,42 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,04$	$126 \pm 14$
$0,395 \pm 0,008$	$0,38 \pm 0,07$	$113 \pm 22$
$0,402 \pm 0,007$	$0,34 \pm 0,04$	$128 \pm 16$
$0,38 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,04$	$116 \pm 14$

Da tabela 6.11 o valor médio para a variação de espessura do

SiO<sub>2</sub> térmico é de  $M = (119 \pm 6) \text{ nm}$ , sendo que o valor esperado, como dito, é de 108 nm.

Convém ainda salientar que a determinação de ponto final por interferometria não é imediata, como ilustra a figura 3.17, pois o momento exato da extinção da camada de filme fino não pode ser precisado. Por outro lado, deve-se prolongar o tempo de corrosão para além do tempo de extinção para garantir que o filme tenha sido consumido em toda a lâmina. Esse tempo adicional de corrosão ( $\Delta t$ ) deve levar em conta as desuniformidades envolvidas na espessura do filme e na taxa de corrosão, como descrito na seção 2.1.4 deste trabalho. Devido a esse prolongamento, a determinação do momento exato da extinção do filme perde um pouco de importância, sendo esta muito maior no que se refere a seletividade filme/substrato.

## 6.2 Caracterização Preliminar do Equipamento Desenvolvido

Antes de realizar os testes empregando-se gases reativos deve-se garantir que o equipamento esteja operando de forma adequada. Isso significa garantir que o mesmo apresente um desempenho de bombeamento (p/vácuo) de acordo com o esperado. Além disso deve-se considerar também que não sejam introduzidas desuniformidades na taxa de remoção dos filmes devido a desalinhamentos mecânicos entre o eletrodo e diversas partes da câmara, como contra-eletrodo, anel de blindagem ou homogeneizador de fluxos. Essa verificação pode ser feita empregando-se um plasma de gás inerte (Ar) e observando-se a uniformidade da taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> para diversas condições de processo. Isso garante que o sistema está devidamente simétrico e que distorções por desuniformidades na distribuição de gases e na distribuição de campos elétricos sobre



a lâmina são problemas de menor importância. Complementarmente, o levantamento do potencial de RF, do potencial de autopolarização e da temperatura de catodo para plasmas de gases inertes serve como indicador de que o sistema está operando adequadamente.

### 6.2.1 Procedimento Experimental [6.23]

Obteve-se primeiramente a curva limite de bombeamento para quatro situações distintas (gás Ar com e sem homogeneizador de fluxos, gás  $CF_4$  com e sem homogeneizador de fluxos) que permitiu além da comparação dessas curvas com as curvas esperadas, a determinação também das impedâncias do homogeneizador ( $Ch$ ) e dos foles e cotovelos ( $Cf+Cc$ ).

A seguir, foram empregadas 10 lâminas de silício de 50mm de diâmetro, orientação  $\langle 111 \rangle$ , com óxido crescido termicamente de aproximadamente 200nm ( $T=1100^\circ C$ ). Essas lâminas tiveram a espessura do óxido determinada por elipsometria em cinco pontos conforme procedimento descrito na seção 2.1.4. Posteriormente, as lâminas eram submetidas a um plasma de argônio por tempos extremamente longos (aproximadamente 30 minutos) em condições variadas (pressões de 1,3Pa; 4Pa; 6,6Pa; 13,3Pa; 27Pa; 40Pa; 75Pa, potências de 10W, 50W, 100W e 300W; fluxos de 50sccm, 100sccm, 200sccm e 500sccm), combinadas não exaustivamente que renderam um total aproximado de 30 pontos de operação que foram utilizados para o levantamento das curvas de uniformidade de corrosão em função do fluxo e da pressão e das curvas de potencial de plasma e de eletrodo em função da pressão e da potência. Essas últimas curvas foram obtidas observando-se o sinal de RF no catodo com o auxílio de um osciloscópio Tektronix 2213 e uma ponta de prova atenuadora 1000x (TekP6009), pois o medidor de tensões de auto

polarização não se encontrava pronto.

### 6.2.1.1 Determinação da Curva Limite de Bombeamento para Ar e para CF<sub>4</sub>

Designando-se de  $p_1$  a pressão na câmara de reação, de  $\dot{Q}$  o fluxo de gases na câmara e utilizando-se a montagem apresentada na figura 6.8, obteve-se para os gases Ar, ar, CF<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> os dados apresentados na tabela 6.12. Note-se que para cada gás, a coluna da direita apresenta o mínimo fluxo necessário para ler-se o valor de  $p_1$  almejado, e a coluna da esquerda apresenta o máximo fluxo até o qual ainda se lê o valor de  $p_1$  almejado.

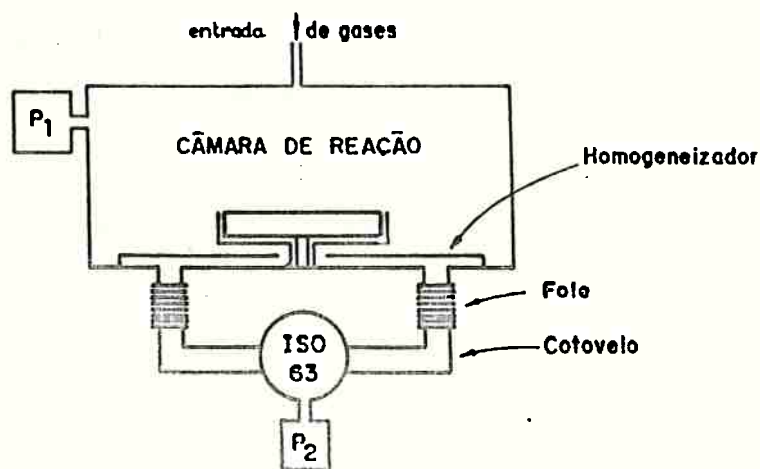


Figura 6.8 Representação esquemática da montagem empregada para as medidas de curva limite de bombeamento e para a determinação da condutância do homogeneizador de fluxos.

TABELA 6.12: Resultados obtidos para as curvas limites de bombamento de acordo com o gás de processo empregado ( $\Delta T = 5^{\circ}C$ ).

Pressão na câmara (Pa)	CF <sub>4</sub> (FC=0,42)			Ar (FC=1,44)		
	Q <sub>min</sub> (s c cm)	Q <sub>max</sub> (s c cm)	Sef <sub>max</sub> (1/s)	Q <sub>min</sub> (s c cm)	Q <sub>max</sub> (s c cm)	Sef <sub>max</sub> (1/s)
10 ± 2	3,7±0,6	4,2±0,6	2,1±0,6	1,7±0,6	1,9±0,6	3 ± 2
20 ± 2	13,8±0,6	14,4±0,6	3,7±0,5	4,5±0,6	4,7±0,6	4,2±0,8
30 ± 2	26,1±0,6	26,9±0,6	4,7±0,4	8,2±0,6	8,4±0,6	5,1±0,6
40 ± 2	42,9±0,6	44,0±0,6	5,8±0,3	12,6±0,6	12,8±0,6	5,8±0,5
50 ± 2	64,1±0,7	65,2±0,7	6,9±0,3	17,9±0,6	18,3±0,6	6,6±0,4
60 ± 2	85,5±0,7	86,9±0,7	7,6±0,3	24,1±0,6	24,7±0,6	7,4±0,4
70 ± 2	112±3	113±3	8,5±0,4	31,0±0,6	31,5±0,6	8,2±0,3
80 ± 2	142±3	143±3	9,5±0,4	38,8±0,6	39,3±0,6	8,9±0,3
90 ± 2	172±3	173±3	10,2±0,4	47,1±0,6	47,5±0,6	9,6±0,3
100 ± 2	207±3	208±3	11,1±0,3	56,0±0,7	56,5±0,7	10,3±0,3
150 ± 2	410±3	412±3	14,6±0,2	108±3	108±3	13,1±0,5
200 ± 2	—	—	2,1±0,5	179±3	179±3	16,4±0,5
300 ± 2	—	—	2,1±0,5	354±3	354±3	21,6±0,3

Pressão na câmara (Pa)	ar (FC=1,00)			H <sub>2</sub> (FC=1,01)		
	Q <sub>min</sub> (s c cm)	Q <sub>max</sub> (s c cm)	Sef <sub>max</sub> (1/s)	Q <sub>min</sub> (s c cm)	Q <sub>max</sub> (s c cm)	Sef <sub>max</sub> (1/s)
10 ± 2	2,1±0,6	2,3±0,6	3 ± 1	10,0±0,6	—	13 ± 3
20 ± 2	6,6±0,6	7,1±0,6	4,3±0,7	22,5±0,6	—	14 ± 2
30 ± 2	13,0±0,6	13,4±0,6	5,6±0,5	38,0±0,6	—	16 ± 2
40 ± 2	20,6±0,6	21,1±0,6	6,6±0,5	53,4±0,7	57,0±0,7	17,7±0,8
50 ± 2	29,6±0,6	30,2±0,6	7,6±0,4	71,0±0,7	—	18,2±0,8
60 ± 2	39,4±0,6	40,2±0,6	8,4±0,3	88,9±0,7	98,0±0,7	20,0±0,7
70 ± 2	50,7±0,7	51,5±0,7	9,3±0,3	122±3	—	22,4±0,8
80 ± 2	62,9±0,7	63,7±0,7	10,1±0,3	146±3	—	23,4±0,8
90 ± 2	76,2±0,7	77,3±0,7	10,8±0,3	173±3	—	24,7±0,8
100 ± 2	90,3±0,7	91,1±0,7	11,6±0,3	200±3	—	25,7±0,8
150 ± 2	180±3	180±3	15,2±0,4	354±3	—	30,3±0,5
200 ± 2	293±3	293±3	18,6±0,3	354±3	—	21,6±0,3

Report of the Committee on the Administration of the Government

Submitted to the House of Representatives

Year	Total	Civil Service	Police	Fire	Other	Total
1950	1,000	800	100	50	50	1,000
1951	1,100	900	110	55	55	1,100
1952	1,200	1,000	120	60	60	1,200
1953	1,300	1,100	130	65	65	1,300
1954	1,400	1,200	140	70	70	1,400
1955	1,500	1,300	150	75	75	1,500
1956	1,600	1,400	160	80	80	1,600
1957	1,700	1,500	170	85	85	1,700
1958	1,800	1,600	180	90	90	1,800
1959	1,900	1,700	190	95	95	1,900
1960	2,000	1,800	200	100	100	2,000

The above figures are based on the 1960 Census

and are subject to revision

as more complete data become available

The figures are in thousands

of persons

and are based on the 1960 Census

and are subject to revision

as more complete data become available

The figures are in thousands

of persons

and are based on the 1960 Census

and are subject to revision

as more complete data become available

The figures are in thousands

of persons

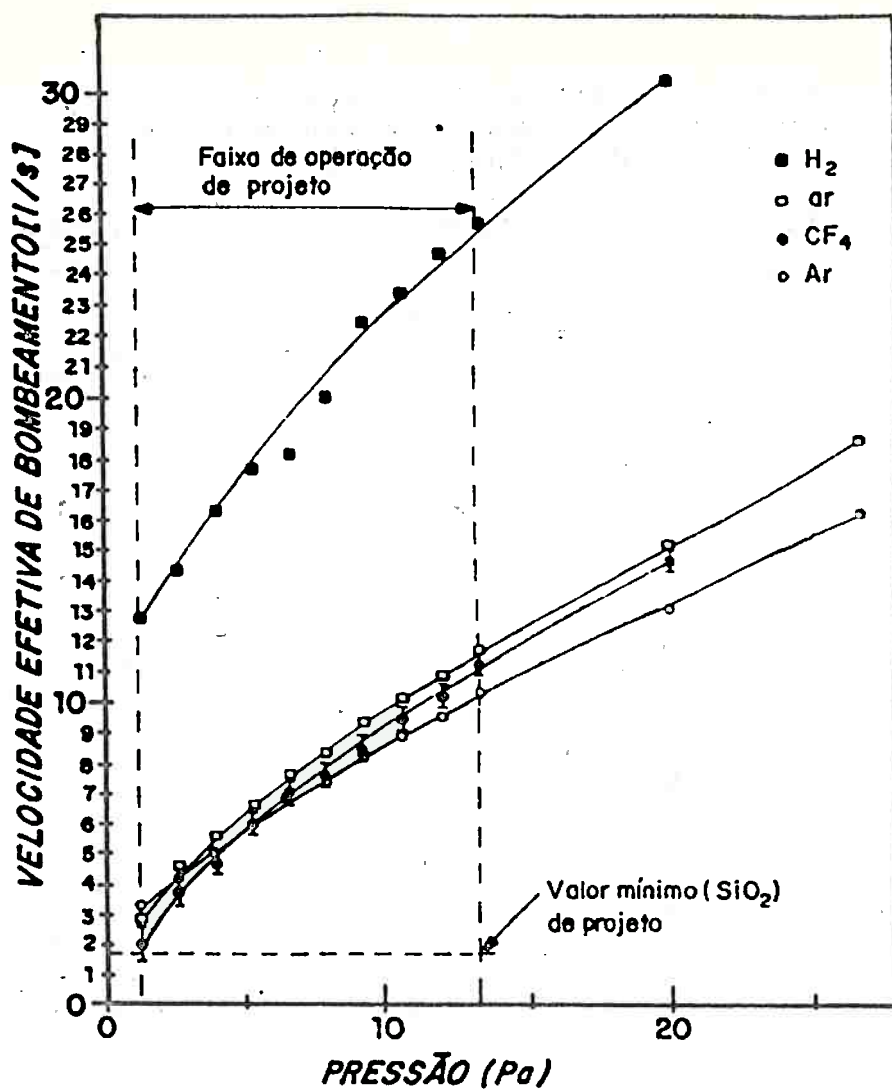


Figura 6.9 Velocidade efetiva de bombeamento na câmara em função da pressão de trabalho e do gás de processo.

Os dados da figura 6.9 estão apresentados na tabela 6.12. Além disso, mediu-se a diferença de pressões entre a pressão na câmara e a pressão na linha de exaustão (vide figura 6.8) que fornece a condutância dos foles e cotovelos adicionada à condutância do homogeneizador (vide expressão 5.29). Removendo-se o homogeneizador e medindo-se a mesma diferença de pressões tem-se então a condutância dos foles e cotovelos, uma vez que  $C_t$  muito elevado. Dessas duas condutâncias pode-se então determinar a condutância do homogeneizador de fluxos (similar à expressão 5.43). Desses dados resultou a tabela 6.13.

TABELA 6.13: Resultados obtidos para a condutância dos foles e cotovelos e para a condutância do homogeneizador em função da pressão (gás de processo:  $CF_4$ ). Adotou-se  $\Delta T = 5^\circ C$ .

Pressão na câmara $p_1$ (Pa)	c/ homogeneizador		s/ homogeneizador		Condutâncias	
	$p_2$ (l/s)	Q (sccm)	$p_2$ (l/s)	Q (sccm)	foles e cotov. (l/s)	homogen. (l/s)
10 ± 2	3 ± 2	6,9±0,6	4 ± 2	9,6±0,6	3 ± 1	14 ± 2
20 ± 2	6 ± 2	18,2±0,6	8 ± 2	27,7±0,6	12 ± 3	15,9±0,8
30 ± 2	8 ± 2	32,5±0,6	12 ± 2	55,0±0,7	16 ± 3	15,2±0,4
40 ± 2	11 ± 2	51,0±0,7	16 ± 2	87,4±0,7	19 ± 2	18,2±0,3
50 ± 2	14 ± 2	71,0±0,7	19 ± 2	125±3	21 ± 2	20,6±0,2
60 ± 2	17 ± 2	96,0±0,7	24 ± 2	170±3	25 ± 2	22,6±0,2
70 ± 2	20 ± 2	126±3	29 ± 2	225±3	29 ± 2	24,8±0,2
80 ± 2	23 ± 2	159±3	34 ± 2	285±3	33 ± 2	27,1±0,1
90 ± 2	27 ± 2	196±3	39 ± 2	345±3	36 ± 2	30,8±0,1
100 ± 2	31 ± 2	236±3	45 ± 2	405±3	39 ± 2	34,1±0,1

#### 6.2.1.2 Levantamento da Variação de Uniformidade de Corrosão do SiO<sub>2</sub> para Argônio

Os dados obtidos para a uniformidade de corrosão para argônio estão apresentados na figura 6.10. Quando essas medidas foram realizadas não se tinha claro os problemas com o elipsômetro do LME/EPUSP, motivo pelo qual o mesmo foi empregado.

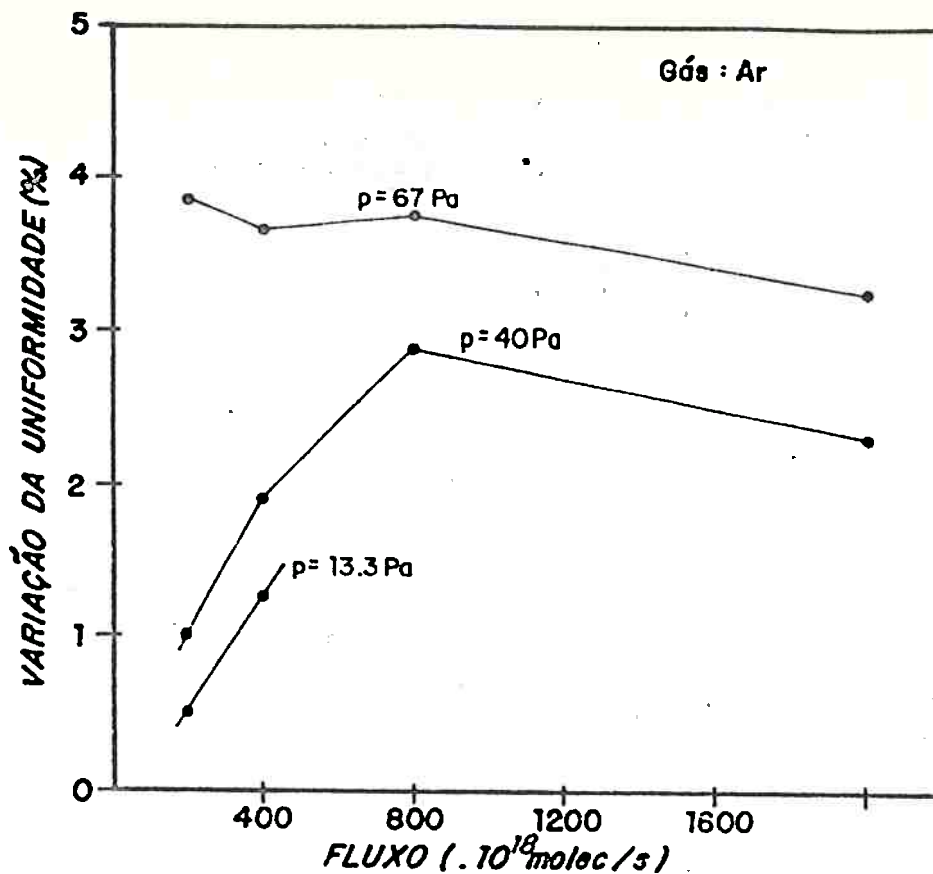


Figura 6.10 Variação na uniformidade de corrosão (em Ar) para lâminas de 50mm de diâmetro em função do fluxo e da pressão na câmara [6.23].

#### 6.2.1.3 Levantamento dos Potenciais de RF e de Autopolarização para Argônio como Gás de Processo

Os dados obtidos para o potencial de RF e para o potencial de autopolarização em função da pressão e da potência para fluxos de 50scm de argônio estão apresentados na figura 6.11. Quando essas medidas foram realizadas o medidor de potenciais não estava pronto, razão pela qual os mesmos foram medidos com o auxílio de um osciloscópio Tektronix 2213 e uma ponta de prova de alta tensão Tektronix P6009.

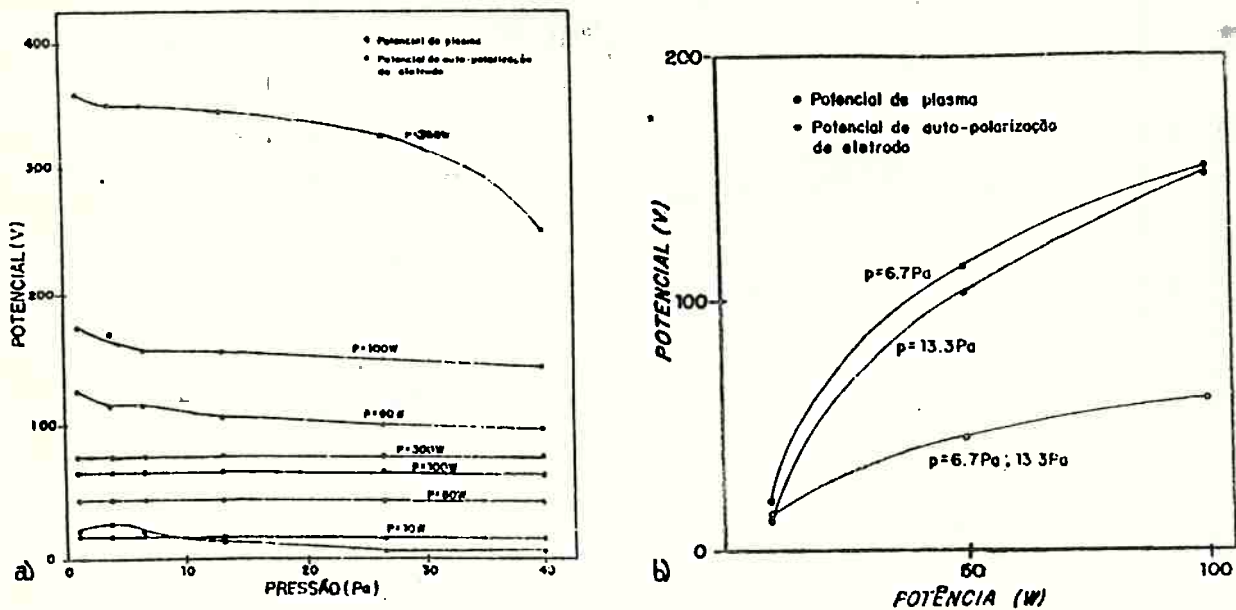


Figura 6.11 Potenciais de plasma (-o-) e de autopolarização de cátodo (-●-) em função: a) da pressão; b) da potência [6.23].

#### 6.2.1.4 Levantamento da Temperatura de Cátodo para Argônio como Gás de Processo

Os dados obtidos para a temperatura de cátodo em função do tempo com e sem refrigeração foram apresentados na figura 6.4. Note-se que o efeito da refrigeração de eletrodo é bastante pronunciado. Note-se também que os potenciais de auto polarização de eletrodo são bem mais elevados que os anteriores. Isso explica-se por serem medidas realizadas com diferença de aproximadamente um ano entre si, período em que se fez uma alteração drástica no modo de conexão entre malha de acoplamento e eletrodo, levando a uma maior eficiência do processo.

#### 6.2.2 Discussão dos Resultados Obtidos

Os dados obtidos para a curva limite de bombeamento mostram claramente que o objetivo almejado, isto é, obter-se 1,761/s de



velocidade efetiva de bombeamento para pressão na câmara de 0,13 Pa foi alcançado, obtendo-se o valor  $(2,1 \pm 0,6) \text{ l/s}$ . Além disso, o valor obtido está próximo do valor esperado de  $2,81 \text{ l/s}$  (empregando-se a expressão 5.46) se for considerado o erro associado, mostrando que o procedimento para cálculo proposto é adequado. Enfatize-se que o valor esperado para a condutância dos foles e cotovelos (expressão 5.36) era de  $6,91 \text{ l/s}$  tendo-se obtido o valor de  $(8 \pm 4) \text{ l/s}$  (para a pressão de  $1,33 \text{ Pa}$ , mais próximo do regime de fluxo molecular) e o valor esperado para a condutância do homogeneizador de fluxos era de  $5,61 \text{ l/s}$  (empregando-se as expressões 5.37 a 5.42 para os valores adotados na tabela 5.7) e o valor obtido foi de  $(14 \pm 2) \text{ l/s}$ . Este valor mostra que o homogeneizador de fluxos já se encontra em regime intermediário para essa pressão (de fato, se for considerado  $p = 0,7 \text{ Pa}$  e  $D = 50 \text{ mm}$  - diâmetro característico equivalente a um círculo de mesma área que a entrada do homogeneizador - então  $D \cdot \bar{p} \cong 0,35$  e pela figura 5.10 está-se realmente em regime de fluxo intermediário). Portanto, nesse aspecto, os resultados obtidos podem ser considerados muito bons.

O levantamento de variação da uniformidade para plasmas de argônio mostrou que os valores obtidos para lâminas de  $40 \text{ mm}$  de diâmetro encontram-se abaixo de 5% para qualquer caso, o que também viabiliza o projeto proposto pois em condições reais a remoção por espirramento será relativamente pequena. Os dados obtidos demonstram que eventuais desalinhamentos mecânicos do conjunto não vão influir significativamente nos resultados dos processos. Note-se que o levantamento da variação de uniformidade foi realizado com o elipsômetro do LME/USP e portanto podem ser dados não confiáveis.

O levantamento dos potenciais de plasma e de autopolarização revelam que se pode atingir valores de autopolarização elevados se isso for necessário. Como exemplo, os resultados a  $300 \text{ W}$  situaram-

se em torno de 350V, valor este que já se encontra dentro da faixa de valores de literatura para a corrosão de alumínio e suas ligas (vide seção 5.1 deste trabalho). Para o caso em estudo, do dióxido de silício, esse valor já pode ser considerado elevado (convém notar que os dados em questão são para argônio e não correspondem necessariamente à situação para CF<sub>4</sub>, embora forneçam indicações). O valor de potência incidente de 10W foi o menor valor para o qual se conseguiu manter um plasma estável. Para esse valor, o potencial de plasma situou-se em torno de 10V, aumentando seu módulo para os casos de 50W(40V), 100W(60V) e 300W(75V), sempre independentemente da pressão. Observa-se também que a relação entre o potencial de plasma e o potencial de autopolarização mantém-se aproximadamente constante quando se altera apenas a potência fornecida. Isso está em pleno acordo com a expressão 5.1 imaginando-se que o valor de  $n$  e o valor das áreas envolvidas seja constante. Pequenas reduções no valor dessa relação de potenciais quando aumenta-se a potência fornecida são perfeitamente coerentes já que neste caso a área de plasma e conseqüentemente a área de anodo tendem a aumentar. No entanto, o valor de  $n$  para essa expressão é muito diferente de quatro como sugere a expressão 5.2, sendo na prática em torno de 0,8 e perfeitamente de acordo com o exposto na seção 2.2.4 deste trabalho. Convém também notar que embora os valores de potencial de plasma sejam coerentes, eles foram estimados a partir de medidas com um osciloscópio e que as características reais do plasma (como seu potencial) só podem verdadeiramente ser determinadas com o uso de sondas de Langmuir ou aparatos mais sofisticados, como descrito na seção 3.3.2 deste trabalho.

O levantamento de temperaturas mostra que efetivamente a refrigeração de eletrodo é fundamental para garantir condições adequadas de processamento. Pode-se também observar que a temperatura de

eletrodo não é uma constante, variando ao longo do tempo, fato esse salientado em literatura e plenamente de acordo com a figura 5.21. A figura 6.4a revela algum ruído na curva para 200W que se deve principalmente ao início de rompimento de isolamento entre termopar e eletrodo (note-se que o termopar possui uma capa aterrada de blindagem que é inserida no interior do catodo energizado). Nessa figura também observa-se que a queda de temperatura é bastante rápida assim que o sinal de RF é desligado e portanto não se pode medir a temperatura de catodo pós plasma e correlacioná-la facilmente com a temperatura de catodo durante o plasma. Na figura 6.4b, o valor de 30°C para a temperatura de catodo em 200W (1,1W/cm<sup>2</sup>) é plenamente aceitável, salientando-se porém que a temperatura na superfície da lâmina pode ser substancialmente maior (vide figura 5.21). De forma geral, os resultados obtidos com esses levantamentos validam as considerações para projeto utilizadas.

### 6.3 Caracterização da Corrosão do Dióxido de Silício

Esta caracterização, que deve ser considerada como uma caracterização inicial, tem por finalidade comprovar a utilidade do equipamento desenvolvido. Essa comprovação será feita por duas formas: a) Pela reprodução e observação de comportamentos frequentemente encontrados em equipamentos de corrosão por plasma (comportamento da taxa de corrosão com relação à pressão, fluxo ou potência, ponto de polimerização para misturas CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, etc); b) Pela obtenção de parâmetros de processamento para definir um processo específico (no caso, para obtenção de espaçadores e para obtenção de estruturas com alto grau de anisotropia). Deve-se deixar claro que a verificação exhaustiva de um processo não foi

realizada, uma vez que divergia do intuito principal e que em continuidade ao projeto de pesquisa esse problema foi posteriormente abordado. A caracterização foi dividida em três etapas principais: a determinação da taxa de corrosão e da sua uniformidade, a determinação das seletividades SiO<sub>2</sub>:AZ1350J e SiO<sub>2</sub>:Si em função de QxPxP e a determinação do grau de anisotropia. Essas etapas foram realizadas tanto para o gás CF<sub>4</sub> como para misturas CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> (neste último caso não foi medida a uniformidade de corrosão). Para comprovar a consistência dos resultados obtidos aplicou-se o processo desenvolvido para obter-se espaçadores de óxido como descrito na seção 4.8.

#### 6.3.1 Procedimento Experimental [6.24,6.25]

Para a determinação da taxa de corrosão e da variação na sua uniformidade [6.24], utilizou-se lâminas de silício oxidadas pirogenicamente sem fotorresiste. Os óxidos foram crescidos a 1000°C até uma espessura aproximada de 350nm. As lâminas possuíam diâmetro de 50mm, eram do tipo n e possuíam orientação (111), por uma questão de disponibilidade. O experimento básico consistiu na medida inicial da espessura com o elipsômetro GAERTNER-L117 com mesa posicionadora (CPqD-Telebras) em quatro pontos da lâmina, sendo um no centro da mesma e os outros três pontos situados no mesmo segmento ligando o centro da lâmina à sua extremidade direita, paralela ao chanfro da lâmina, e equiespaçados de 6,35mm. Essa escolha foi feita por se constatar durante os experimentos com argônio que a desuniformidade era radial e portanto a medida padrão sugerida na seção 2.1.3 traria um número menor de informações. A seguir, efetuava-se a corrosão nas condições desejadas por tempos de dois ou três minutos, de acordo com a taxa estimada pelo

acompanhamento do processamento com o interferômetro óptico. Mediu-se então a espessura de filme remanescente nos mesmos quatro pontos, calculando-se a taxa de corrosão e a variação na uniformidade. Todos os dados de processamento eram anotados juntamente com os resultados obtidos, como exemplifica a figura 6.12.

ETAPA DE OXIDAÇÃO						
LÂMINA	I43		DATA		17/03/88	
FLUXO	O <sub>2</sub>	0,7 l/min	TEMPO	ENTRADA	5min	
	H <sub>2</sub>	0,4 l/min		SAIDA	5min	
TEMPERATURA			TEMPO		4h 16min	
POSICÃO LÂMINA	P1	A1	ESP.	DATA	24/03/88	Campinas
(0,0)	91,5	30,0	3542,9	$\bar{x} = 3551 \text{ nm}$ $U = 0,2\%$		
(1,0)	91,5	30,5	3555,8			
(2,0)	91,8	30,2	3551,5			
(3,0)	91,5	30,5	3555,8			

ETAPA DE CORROSÃO						
LÂMINA	I43		DATA		05/04/88	
POTÊNCIA	INCIDENTE	200w	POTENCIAL	R.F.	435V	
	REFLETIDA	10w		ELETRODO	-425V	
FLUXO	CF <sub>4</sub>		ACOPL.	LOADING	13,5	
				TUNING	165	
PRESSÃO	68mTorr	TEMPO	2'30"	TEMP.	32°C → 89°C	
POSICÃO LÂMINA	P1	A1	ESP.	$\Delta x$	DATA	07/04/88
(0,0)	354,7	35,6	1947,4	1595,5	$\bar{\Delta x}$	159,3nm
(1,0)	354,8	35,2	1957,3	1598,5	$\bar{T x}$	63,7nm/min
(2,0)	354,6	34,8	1966,1	1585,4	$U x$	0,5%
(3,0)	354,8	35,0	1962,1	1593,7	$U_{tx}$	0,4%

Figura 6.12 Exemplo de tomada de dados durante a caracterização da taxa de corrosão e da variação da sua uniformidade.

Para o cálculo das espessuras adotou-se  $n(\text{SiO}_2) = 1,465$  (obtido anteriormente) e empregou-se o programa computacional do antigo NBS norte-americano [6.26]. Dessa forma os resultados obtidos adquiriam o formato da figura 6.13.

```

DADOS PARA 200W .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000
WL      6328.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000
NS      3.85000 .00000 .00000 .02000 .00000 .00000
NF      1.46500 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000

```

CF4, 100 sccm, 68/73mTorr, -425V, 150/90s

MEMO RESFRIADO 32-89

ANTES 24/03/88

```

CD      91.50000 30.00000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
696.0  1.46500 .00000 6.5413E-03 -3.206 -.728 43.75252 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

```

CD      91.50000 30.50000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
708.8  1.46500 .00000 6.6617E-03 -3.689 -.807 50.73243 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

```

CD      91.80000 30.20000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
704.6  1.46500 .00000 6.6228E-03 -2.935 -.643 39.89646 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

```

CD      91.50000 30.50000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
708.8  1.46500 .00000 6.6617E-03 -3.689 -.807 50.73243 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

DEPOIS 07/04/83

```

CD      354.70000 35.60000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
1927.4 1.46500 .00000 -8.3500E-03 -.437 .033 -4.97533 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

```

CD      354.80000 35.20000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
1937.1 1.46500 .00000 -8.2584E-03 -.377 .031 -4.34442 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

```

CD      354.60000 34.80000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
1945.7 1.46500 .00000 -8.1775E-03 -.911 .083 -10.56515 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

```

CD      354.00000 35.00000 45.00000 .00000 .00000 .00000
THICK  NF REAL  KAPPA ADSORPTION  D DEL  D PSI  ERROR  NF-NM  NS-NF  WT FRACTION  NS REAL  KAPPA
1941.8 1.46500 .00000 -8.2139E-03 -.449 .039 -5.20756 .46468 2.38500 .93989 3.85000 .02000

```

Figura 6.13 Saída de dados do exemplo da figura 6.12.

A mesma lâmina era utilizada novamente em outra corrosão de tal forma que a cada duas corrosões eram necessárias apenas três conjuntos de medidas elipsométricas. Esses experimentos foram realizados para três potências distintas (50W - 0,27W/cm<sup>2</sup>; 100W - 0,55W/cm<sup>2</sup> e 200W - 1,1W/cm<sup>2</sup>) varrendo-se quatro fluxos (10,5sccm; 21,0sccm; 31,5sccm e 42,0sccm) e quatro pressões (a menor possível; 6,7Pa; 13,3Pa e 26,6Pa) mantendo-se como gás de processo o CF<sub>4</sub>. Os pontos escolhidos tiveram como base a literatura pertinente e podem ser determinados observando-se atentamente os dados apresentados no capítulo IV deste trabalho.

O experimento para determinação da seletividade [6.24] empregou lâminas de silício oxidadas pirogenicamente com fotorresiste aplicado e fotogravado. Os óxidos foram crescidos a 1000°C até uma espessura aproximada de 800nm. As lâminas empregadas possuíam características iguais às do experimento anterior. A seguir, as lâminas eram recobertas com fotorresiste do tipo AZ1350J. O filme de fotorresiste era espalhado sobre a superfície da lâmina e a seguir aquecido a 80°C durante 20 minutos. A seguir ele era exposto e revelado, sofrendo um aquecimento a 100°C durante 30 minutos para o seu endurecimento. O traçado empregado possuía 3x3 quadrados de 5mm x 5mm com SiO<sub>2</sub> exposto, separados entre si por linhas de fotorresiste de 2mm de largura e envolvidos por dois anéis também de 2mm de largura, sendo um de fotorresiste e outro de SiO<sub>2</sub>. O restante da lâmina era recoberto por fotorresiste de tal forma que apenas 25% da superfície do SiO<sub>2</sub> era exposta ao plasma. O traçado utilizado está apresentado na figura 6.14.

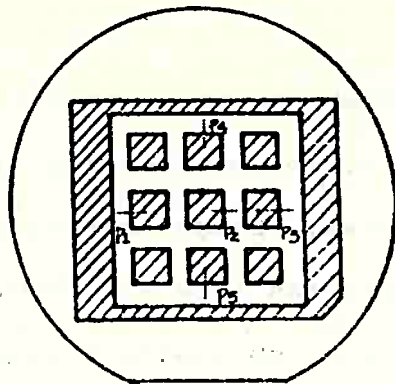


Figura 6.14 Traçado empregado nos experimentos de determinação de seletividade. Note que os traços indicam as posições medidas sobre a lâmina e a região hachurada é o óxido exposto.

Neste caso, o experimento básico [6.24] consistiu na medida dos degraus existentes por meio do perfilômetro DEKTAK 3030 nos cinco pontos apresentados na figura 6.14. Iniciava-se pela medida nesses cinco pontos da espessura inicial do fotorresiste. A seguir, corroía-se o  $\text{SiO}_2$  até a sua extinção, utilizando-se para tal determinação o sinal do interferômetro óptico (assim podia-se calcular também a taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  em tempo real). Em seqüência media-se o novo degrau formado pela camada de  $\text{SiO}_2$  e fotorresiste remanescentes, removendo-se a seguir todo o fotorresiste por meio de um plasma de oxigênio (6,7Pa, 100W e 500sccm) monitorando-se a evolução da remoção do fotorresiste por interferometria óptica e medindo-se novamente o degrau que consistia, naquele momento, apenas do  $\text{SiO}_2$ . Por fim, realizava-se uma nova corrosão nas mesmas condições anteriores monitorando-se a evolução da corrosão do  $\text{SiO}_2$  por interferometria óptica até que ele fosse totalmente consumido. Por fim, media-se o degrau resultante no silício. Esses experimentos foram realizados em dois conjuntos distintos: o primeiro conjunto para duas potências (100W e 200W) varrendo-se normalmente cinco pressões (6,7Pa; 10,0Pa; 13,3Pa; 20,0Pa e 26,7Pa) mantendo-se o fluxo constante no valor que apresentou melhor relação taxa de corrosão/uniformidade no



primeiro experimento e utilizando-se como gás de processo o  $CF_4$ ; o segundo conjunto para as duas mesmas potências, porém fixando-se o par pressão-fluxo nos valores com melhor relação taxa de corrosão/uniformidade/seletividade obtidos a partir do primeiro conjunto, mas variando-se a composição da mistura gasosa  $CF_4+H_2$  (fluxo total constante). Os dados de processo, bem como os resultados obtidos, eram anotados em folhas semelhantes à apresentada na figura 6.15.

Para a realização dos experimentos de anisotropia [6.25] utilizou-se um conjunto de 9 lâminas de silício tipo p, doravante denominadas de A1 a A9, com orientação cristalina (100) e diâmetro de 38mm. Embora o tipo de lâmina empregado não fosse de muita importância, a utilização de lâminas com orientação cristalina (100) permitiu a obtenção de amostras mais adequadas para a observação em microscópio eletrônico de varredura. Sete das lâminas (A1 a A7) foram oxidadas pirogenicamente a  $1000^\circ C$  obtendo-se um óxido de aproximadamente 720nm e as outras duas lâminas (A8 e A9) receberam uma deposição de óxido CVD não dopado de aproximadamente 2000nm. Após a etapa de oxidação, sobre a lâmina A7 foi evaporado aproximadamente 1000nm de alumínio. A seguir, fotogravou-se todas as nove lâminas utilizando-se fotorresiste AZ1350J submetido ao mesmo tratamento térmico descrito anteriormente. O traçado empregado na fotomáscara era composto de conjunto de serpentinas com tiras de comprimento aproximado de 2 mm orientadas perpendicularmente ao chanfro  $\langle 110 \rangle$  da lâmina e de larguras tira/espaco variáveis (4 $\mu m$ /4 $\mu m$ ; 4 $\mu m$ /20 $\mu m$ ; 12 $\mu m$ /20 $\mu m$ ; 6 $\mu m$ /20 $\mu m$ ). Este era o traçado disponível mais adequado para a observação dos perfis. A lâmina A7 teve então o alumínio exposto removido em um banho contendo ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético e água (aproximadamente 3,33nm/s de taxa de ataque a  $40^\circ C$ ) e posteriormente o fotorresis-

ETAPA DE SELETIVIDADE							
LÂMINA					DATA		
POSICÃO NA LÂMINA	P1	P2	P3	P4	P5	$\overline{ESP. (FR)}$	U
ESP.(FR)							
ETAPA DE CORROSÃO				DATA			
POTÊNCIA	INC.			POTENCIAL	R.F.		
	REF.				AUTO		
FLUXO	CF <sub>4</sub>			ACOPL.	LOAD.		
					TUN.		
PRESSÃO		TEMPO		TEMPER.			
ESP. CORROIDA (INTERF.)			TEMPO		$\overline{T_x}$		
POSICÃO NA LÂMINA	P1	P2	P3	P4	P5	$\overline{ESP.(FR+OX)}$	U
ESP.(FR+OX)							
REMOÇÃO UMIDA (DLV) DE F.R. : DATA				TEMPO			
POSICÃO NA LÂMINA	P1	P2	P3	P4	P5	$\overline{ESP. (OX)}$	U
ESP.(OX)							
$\overline{T_x}_{OXIDO}$		$\overline{\Delta x}_{FR}$		$U_{FR}$		$\overline{T_x}_{FR}$	
ETAPA DE CORROSÃO				DATA			
POTÊNCIA	INC.			POTENCIAL	R.F.		
	REF.				AUTO		
FLUXO	CF <sub>4</sub>			ACOPL.	LOAD.		
					TUN.		
PRESSÃO		TEMPO		TEMPER.			
ESP. CORROIDA (INTERF.)			TEMPO		$\overline{T_x}$		ÓXIDO
POSICÃO NA LÂMINA	P1	P2	P3	P4	P5	$\overline{ESP.(SI)}$	U
ESP.(SI)							
$\overline{T_x}(SI)$							

Figura 6.15 Folha de tomada de dados para a etapa de seletividade.

te foi removido em um banho de acetona. A lâmina A9 foi então clivada na direção  $\langle 110 \rangle$ , primeiramente perpendicularmente ao chanfro e a seguir paralelamente a este, resultando em amostras de aproximadamente 10 mm x 7mm de tal forma que o perfil de borda do fotorresiste pôde ser observado e fotografado com o auxílio de um microscópio óptico com ampliação de 700 vezes na ocular (800 vezes na foto). Assim, obteve-se os ângulos de inclinação das paredes do fotorresiste em função das larguras tira/espaco empregadas. O procedimento empregado está ilustrado na figura 6.16.

A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	A <sub>7</sub>	A <sub>8</sub>	A <sub>9</sub>
OXIDAÇÃO TÉRMICA (~720nm)							DEPO. SiO <sub>2</sub> NÃO DOPADO (~2000nm)	
						DEP. Al 2000nm		
FOTOGRAVAÇÃO AZ 1350 J (TIRAS/ESPAÇOS: 4 $\mu$ m/4 $\mu$ m; 4/20 12/20; 6/20) PRÉ-COZIM. (80°C-20min)-EXP.-REV.-PÓS COZIM. (100°C-30min)								
						ATAQUE Al Rem. F.R.	CLIVAGEM Mic. (700x)	
PLASMA DE CF <sub>4</sub> PARA DIVERSAS CONDIÇÕES							PLASMA CF <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	
TABELA I (TAXAS SiO <sub>2</sub> E AZ1350J) TABELA III (01,02)							TAB. II (0)	
INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS								

Figura 6.16 Ilustração do procedimento empregado no experimento de determinação do grau de anisotropia.

As lâminas A1 a A8 foram submetidas a corrosão por plasma nas condições apresentadas na tabela 6.14, sendo monitoradas por interferometria óptica.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The text also mentions that proper record-keeping is essential for identifying and correcting errors in a timely manner.

2. The second part of the document focuses on the role of internal controls in preventing fraud and misstatements. It highlights that a strong internal control system is necessary to ensure that all transactions are properly authorized, recorded, and reviewed. The text also notes that internal controls should be designed to be effective and efficient, and should be regularly evaluated and updated as needed.

3. The third part of the document discusses the importance of transparency and communication in financial reporting. It emphasizes that providing clear and concise information to stakeholders is essential for building trust and confidence in the organization's financial performance. The text also mentions that transparency is a key component of good corporate governance and is essential for attracting investment and financing.

4. The fourth part of the document discusses the importance of compliance with applicable laws and regulations. It emphasizes that organizations must ensure that their financial reporting practices are in full compliance with all relevant laws and regulations. The text also mentions that compliance is essential for avoiding legal and financial penalties and for maintaining the organization's reputation and credibility.

5. The fifth part of the document discusses the importance of continuous improvement in financial reporting. It emphasizes that organizations should regularly review and evaluate their financial reporting processes to identify areas for improvement and to ensure that they are always up-to-date and effective. The text also mentions that continuous improvement is essential for staying ahead of the competition and for ensuring the long-term success of the organization.

6. The sixth part of the document discusses the importance of ethical behavior in financial reporting. It emphasizes that organizations should always act with integrity and honesty in all financial reporting activities. The text also mentions that ethical behavior is essential for building trust and confidence in the organization's financial performance and for maintaining the organization's reputation and credibility.

7. The seventh part of the document discusses the importance of stakeholder engagement in financial reporting. It emphasizes that organizations should actively engage with their stakeholders to understand their needs and expectations and to ensure that their financial reporting practices are aligned with those needs and expectations. The text also mentions that stakeholder engagement is essential for building trust and confidence in the organization's financial performance and for maintaining the organization's reputation and credibility.

TABELA 6.14: Especificação das condições de processamento da etapa de corrosão por plasma para as lâminas A1 a A8 [6.27].

lâmina	gás	fluxo (sccm)	pressão (Pa)	dens. pot. (W/cm <sup>2</sup> )	taxa SiO <sub>2</sub> (nm/s)	taxa AZ1350J (nm/s)
A1	CF <sub>4</sub>	21	6,65	0,53	0,33	0,35
A2	CF <sub>4</sub>	21	13,3	0,53	0,38	0,43
A3	CF <sub>4</sub>	21	26,7	0,53	0,28	0,46
A4	CF <sub>4</sub>	21	6,65	1,1	0,67	0,71
A5	CF <sub>4</sub>	21	13,3	1,1	1,00	1,12
A6	CF <sub>4</sub>	21	26,7	1,1	1,04	1,42
A7	CF <sub>4</sub>	21	13,3	1,1	1,00	1,12
A8	CF <sub>4</sub>	21	13,3	1,1	0,77	0,11

A seguir, o fotorresiste das lâminas A1 a A7 foi removido em acetona ou em uma solução de uma parte de água oxigenada e quatro partes de ácido sulfúrico aquecida a 80°C durante 15 minutos. Essas lâminas foram então clivadas semelhantemente à lâmina A9, recebendo a seguir uma deposição de ouro de aproximadamente 30nm. A partir deste ponto todas essas lâminas tiveram seus perfis observados e fotografados em microscópio eletrônico de varredura (modelo Cambridge Stereoscan 600 disponível no LME/USP), sendo que A7 e A8 também foram observadas e fotografadas em microscópio óptico para avaliação final da textura de sua superfície. Para auxiliar no estudo do perfil resultante no filme de dióxido de silício foi desenvolvido um programa computacional baseado no algoritmo de cadeia de pontos ("string-point model algorithm") empregado no programa SAMPLE já citado (seção 2.1.5).

Por fim, para a obtenção de espaçadores de óxido de silício empregou-se uma lâmina de silício do mesmo tipo do experimento anterior onde cresceu-se um óxido seco de 70nm sobre a sua superfície, depositando-se a seguir aproximadamente 550nm de silício policristalino (650°C, 9 minutos) que era posteriormente dopado

com fósforo (925°C, 25 minutos,  $\text{POCl}_3 + \text{N}_2$ ). Removeu-se então o fosforosilicato em solução decapante P [8 vol. HF(49%) + 13 vol.  $\text{HNO}_3$  (70%) + 6 vol.  $\text{H}_2\text{O}$  D.I.] durante 40 s e o óxido das costas da lâmina em solução "DLV" [1 vol. HF(49%) + 6 vol.  $\text{NH}_4\text{F}$ ] durante 4 minutos. Procedeu-se então a uma oxidação térmica do silício policristalino a 850°C rendendo um óxido de aproximadamente 70nm e a seguir fotogravando-se a lâmina com a mesma máscara de tiras e espaços descrita anteriormente. A gravação do silício policristalino era realizada após a revelação do fotorresiste e a gravação da camada de óxido em solução "DLV". Ela consistiu na remoção de fotorresiste e na corrosão líquida em decapante crômico anisotrópico [8,8 vol. HF(49%) + 200 vol. (47g de  $\text{CrO}_3$  dissolvido em 450ml de  $\text{H}_2\text{O}$ )] para definir um degrau abrupto no silício policristalino [6.27]. A seguir depositou-se uma camada de PSG com aproximadamente 600nm de espessura (concentração de fósforo 7 m/o) e fez-se o seu escoamento a 850 °C, 90s por recozimento térmico rápido [6.27]. Em seqüência realizou-se um processo de corrosão por plasma em 80%  $\text{CF}_4$  (16,8sccm) + 20%  $\text{H}_2$  (4,2sccm), 13,3Pa e 200W monitorando-se com o interferômetro óptico, recebendo a lâmina assim processada uma nova camada de silício policristalino não dopado de aproximadamente 600nm de espessura, sendo então clivada, mergulhada durante 5s em "DLV", recoberta com 5nm de ouro e então observada em microscópio eletrônico (Zenith/Cambridge do IPEN). A camada de silício policristalino final e o mergulho em "DLV" têm por finalidade aumentar o contraste e a visualização da camada de óxido em relação ao silício monocristalino e ao silício policristalino quando se faz a observação por microscopia eletrônica de varredura [6.28].

### 6.3.2 Determinação da Taxa e da Variação de Uniformidade de Corrosão do $\text{SiO}_2$ em Função de $\text{Q}_{\text{p}} \times \text{P}$ para $\text{CF}_4$

Inicialmente realizou-se um conjunto de medidas (50W, 100W e 200W) sem controle da temperatura de eletrodo e com um cabo coaxial (RG063) de interligação entre malha de acoplamento e catodo que aquecia significativamente, fornecendo resultados aceitáveis para 50W e 100W porém obtendo-se variações de uniformidade da ordem de 20% para 200W. Resolveu-se o problema com a instalação da refrigeração e a troca do cabo coaxial, repetindo-se então os experimentos para 200W. Os dados obtidos estão apresentados nas figuras 6.17, 6.18 e 6.19.

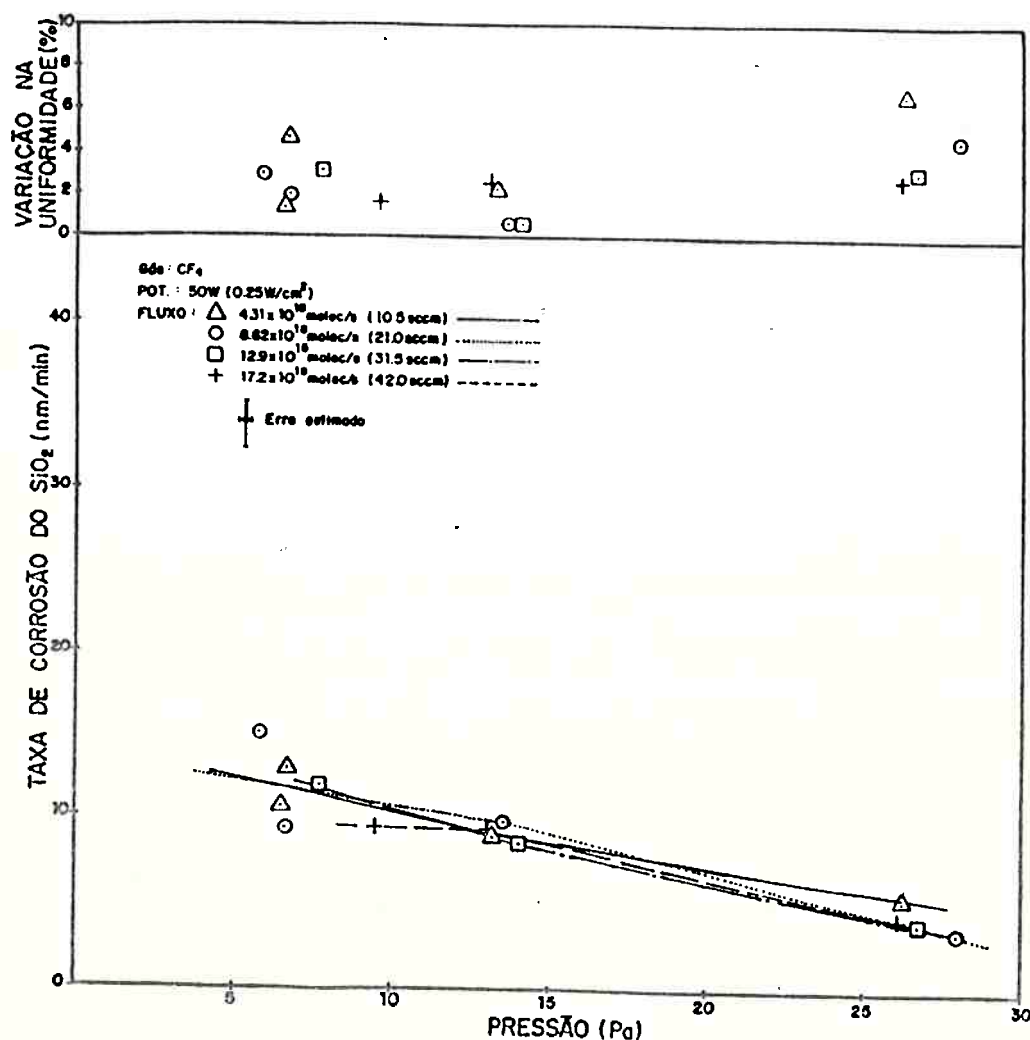


Figura 6.17 Taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> e variação na sua uniformidade em função da pressão e do fluxo de gás. Parâmetros de processamento: 50W(0,21W/cm<sup>2</sup>), gás CF<sub>4</sub> e óxido crescido pirogenicamente (1000°C).

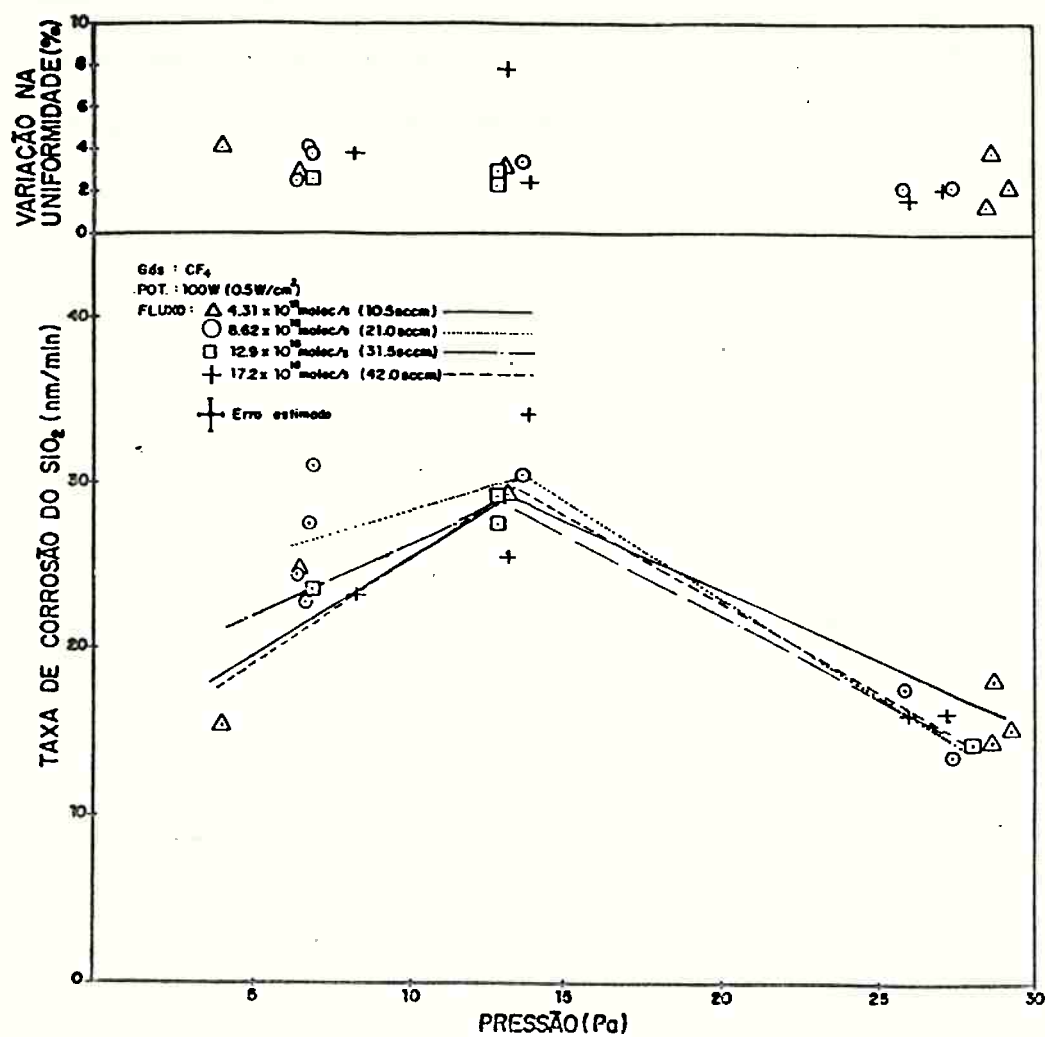


Figura 6.18 Taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> e variação na sua uniformidade em função da pressão e do fluxo de gás. Parâmetros de processamento: 100W(0,5W/cm<sup>2</sup>), gás CF<sub>4</sub> e óxido crescido pirogenicamente (1000°C).



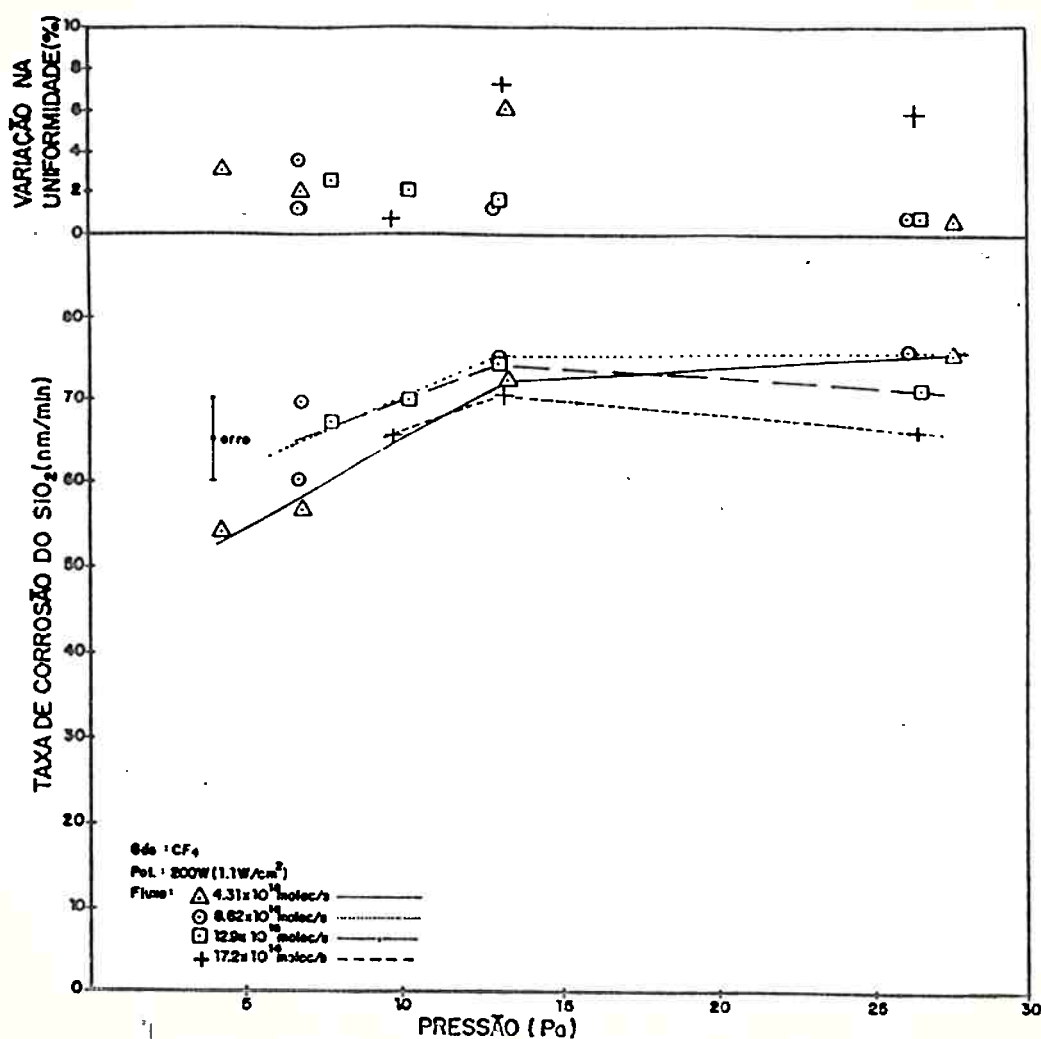


Figura 6.19 Taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> e variação na sua uniformidade em função da pressão e do fluxo de gás. Parâmetros de processamento: 200W (1,1W/cm<sup>2</sup>), gás CF<sub>4</sub> e óxido crescido pirogenicamente (1000°C).

Os erros estimados levaram em conta o erro na determinação das espessuras ( $\pm 1$ nm) e o erro na determinação do tempo de corrosão ( $\pm 5$ s). Para a variável pressão adotou-se um erro fixo de  $\pm 0,6$ Pa (significa dizer que o medidor de pressão era constantemente zerado durante os experimentos), estando implícito um erro de  $\pm 1$  sccm para os fluxos e de  $\pm 5$ W para as potências. No caso da variação de uniformidade, os erros estimados são elevados por se

tratar de uma grandeza obtida a partir da diferença de duas outras grandezas muito próximas entre si, situando-se em torno de 10%.

A figura 6.20 apresenta o comportamento da tensão de auto polarização de catodo em função da pressão e a figura 6.21 apresenta o comportamento da taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  em função da tensão de autopolarização de eletrodo.

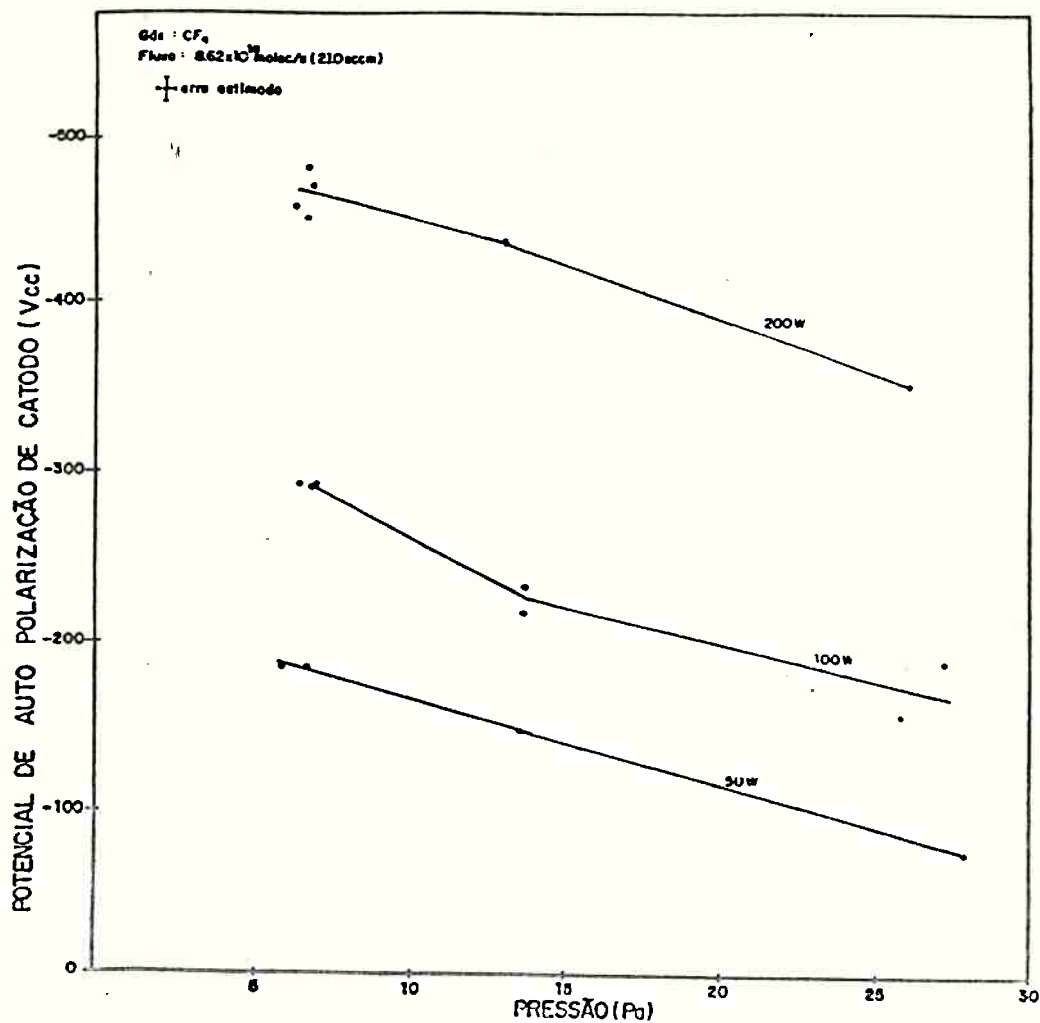


Figura 6.20 Comportamento da tensão de autopolarização de catodo em função da pressão de processo para gás  $\text{CF}_4$  mantendo-se o fluxo de gás constante. Demais parâmetros explicitados na própria figura.

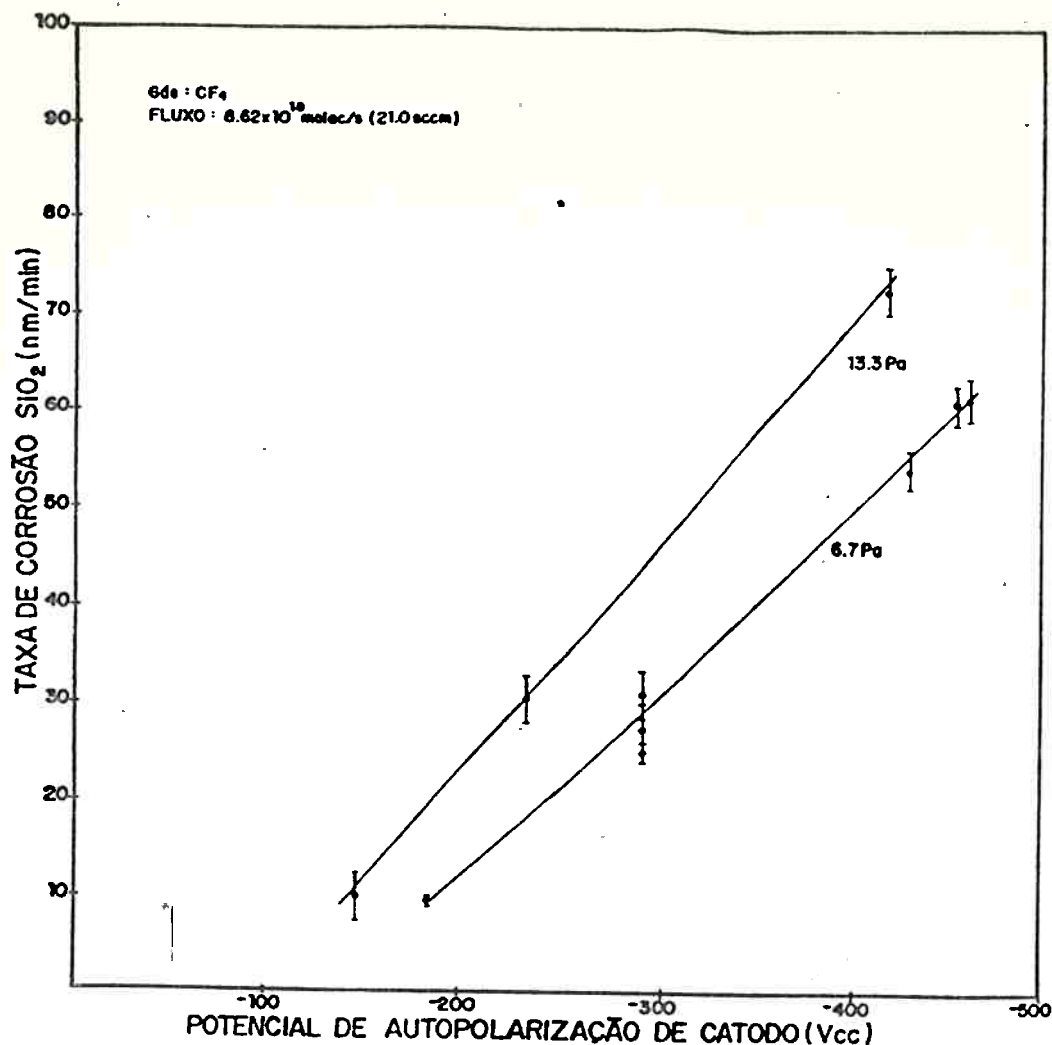


Figura 6.21 Comportamento da taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  em função da tensão de autopolarização de eletrodo. Demais parâmetros explicitados na própria figura.

### 6.3.3 Determinação da Seletividade $\text{SiO}_2:\text{AZ1350J}$ e $\text{SiO}_2:\text{Si}$ em Função de $Q_{\text{rxn}}P$ para $\text{CF}_4$

Por meio do estudo do comportamento da taxa e da variação de uniformidade de corrosão para diversas condições de processamento, fixou-se um fluxo de gás para o qual o compromisso taxa e uniformidade era melhor. Esse valor foi escolhido como sendo 21,0 sccm de  $\text{CF}_4$ . Assim, variou-se a pressão de processamento e a potência obtendo-se os resultados da figura 6.22 e da figura 6.23.

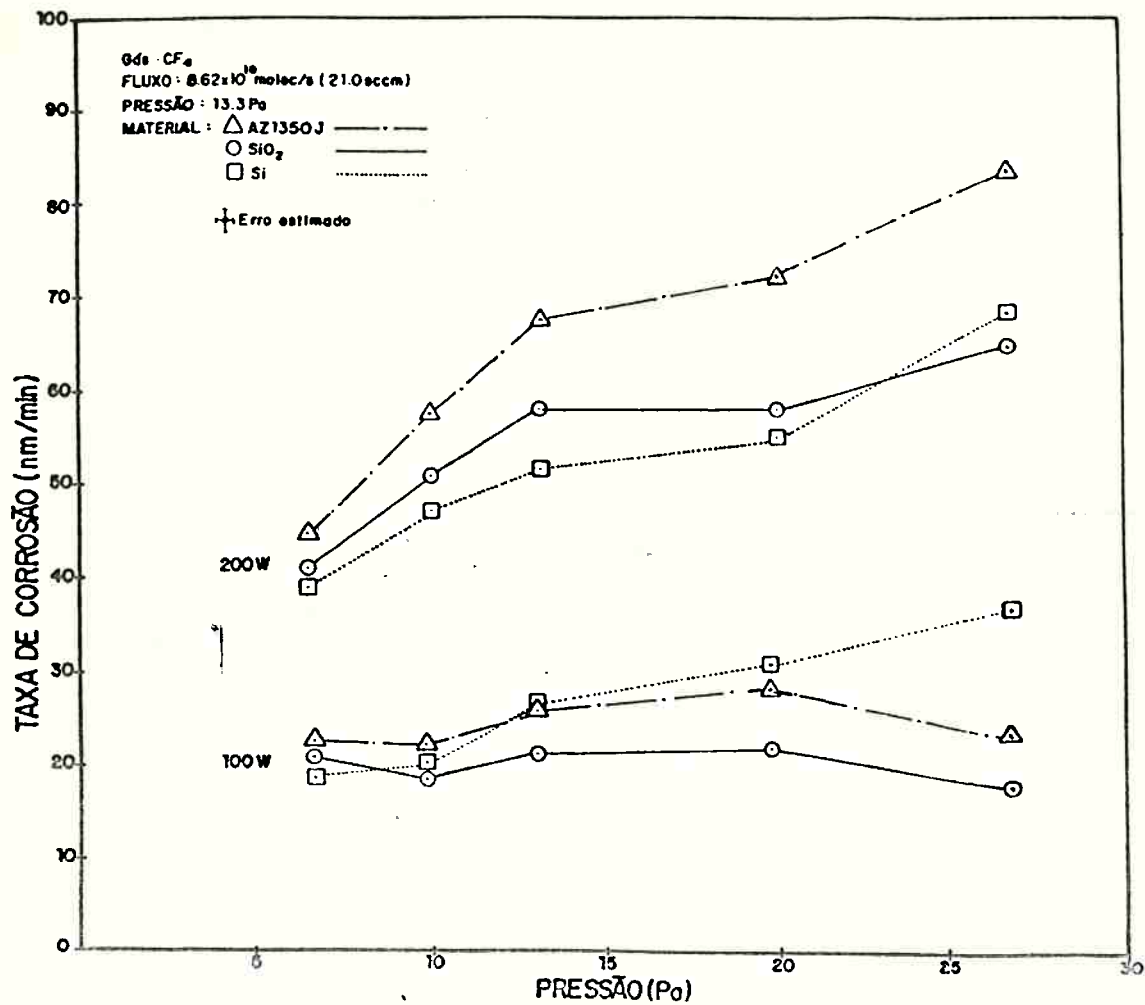


Figura 6.22 Taxa de corrosão do  $SiO_2$ , Si e fotorresiste AZ1350J em função da variação da pressão e da potência mantendo-se o fluxo de  $CF_4$  constante [6.24].

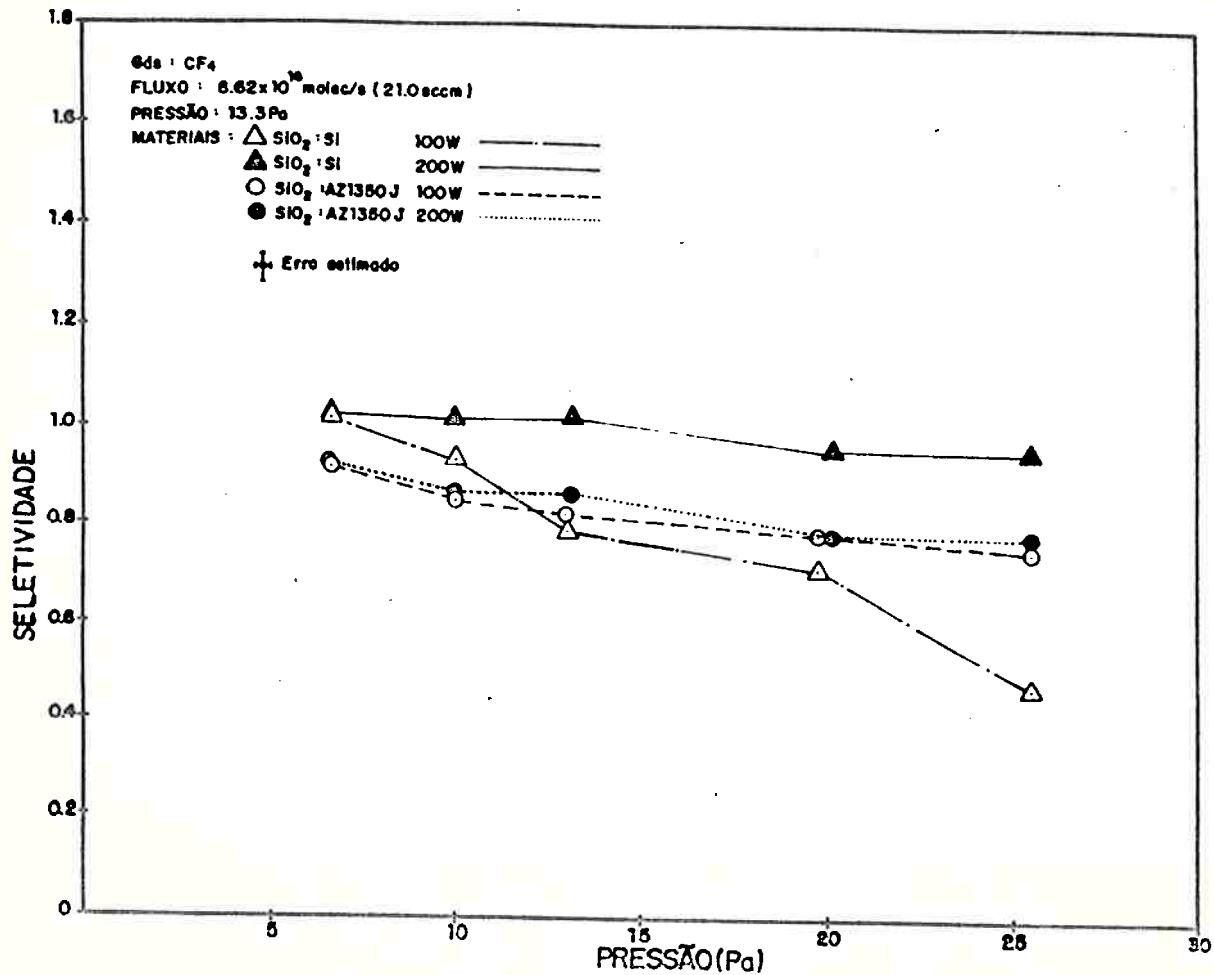


Figura 6.23 Seletividades  $\text{SiO}_2:\text{AZ1350J}$  e  $\text{SiO}_2:\text{Si}$  em função da variação da pressão e da potência mantendo-se o fluxo de  $\text{CF}_4$  constante [6.24].

As medidas de espessura por perfilometria foram de fácil realização. O único cuidado especial tomado foi considerar tempos de corrosão longos (da ordem de 30 minutos) para garantir precisão na determinação das seletividades.

### 6.3.4 Determinação da Seletividade SiO<sub>2</sub>:AZ1350J e SiO<sub>2</sub>:Si em Função de Q<sub>xp</sub>xP para CF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>

Como era esperado, as seletividades SiO<sub>2</sub>:Si e SiO<sub>2</sub>:AZ1350J utilizando-se apenas CF<sub>4</sub> como gás de processo foram muito baixas. A fim de verificar-se a viabilidade de aumentar esses valores, fez-se o mesmo levantamento empregando-se CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> que, como descrito na seção 4.4 deste trabalho, eleva esses valores quando empregada adequadamente. Neste caso, por simplicidade, fixou-se além do fluxo total da mistura gasosa (21sccm) também a pressão de trabalho (13,3Pa) por meio da observação dos resultados do item anterior. Variando-se a porcentagem de H<sub>2</sub> na mistura, para potências de 100W e 200W, obteve-se o resultados das figuras 6.24 e 6.25.

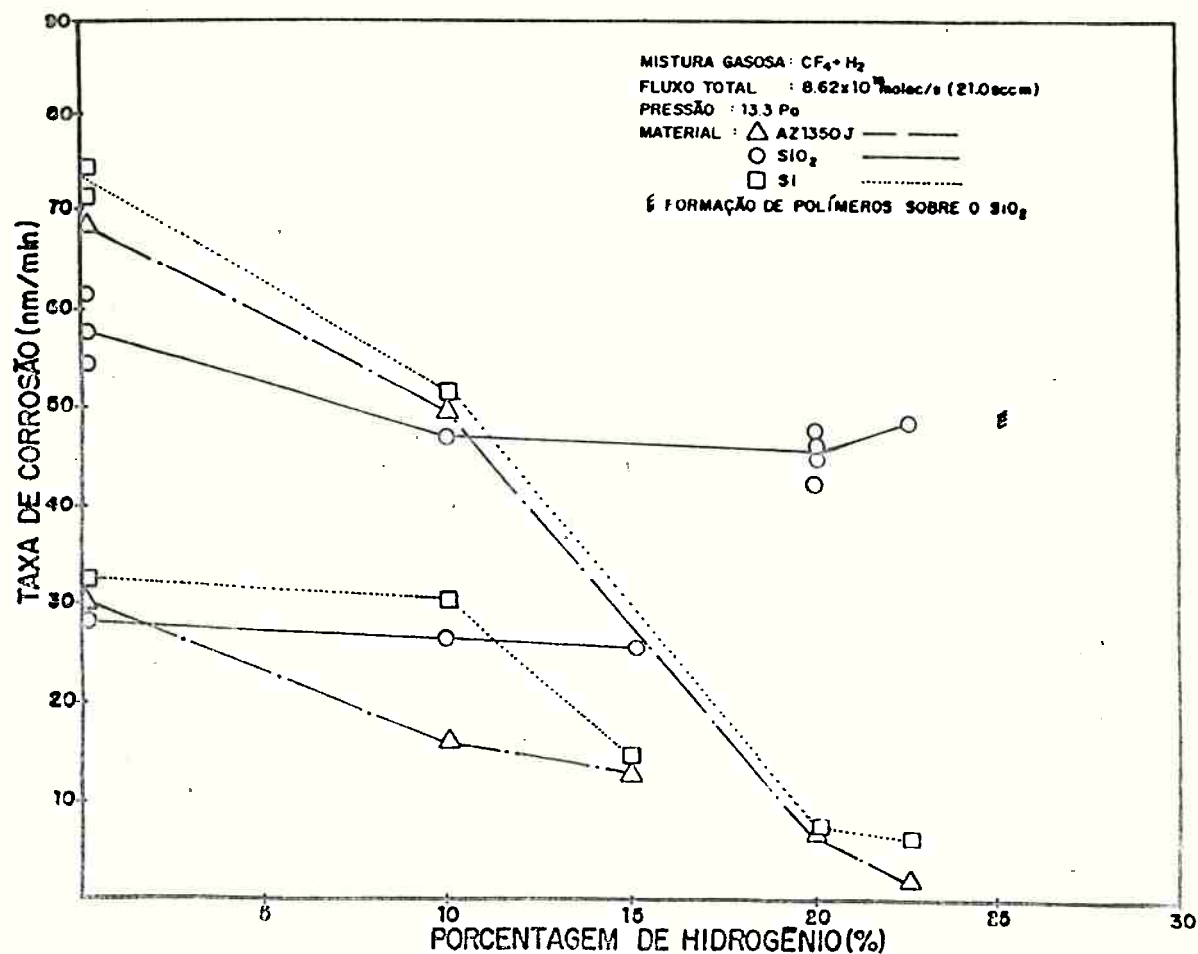


Figura 6.24 Taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub>, Si e fotorresiste AZ1350J em função da variação da porcentagem de H<sub>2</sub> na mistura gasosa CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> e da potência, mantendo-se o fluxo total constante [6.24].

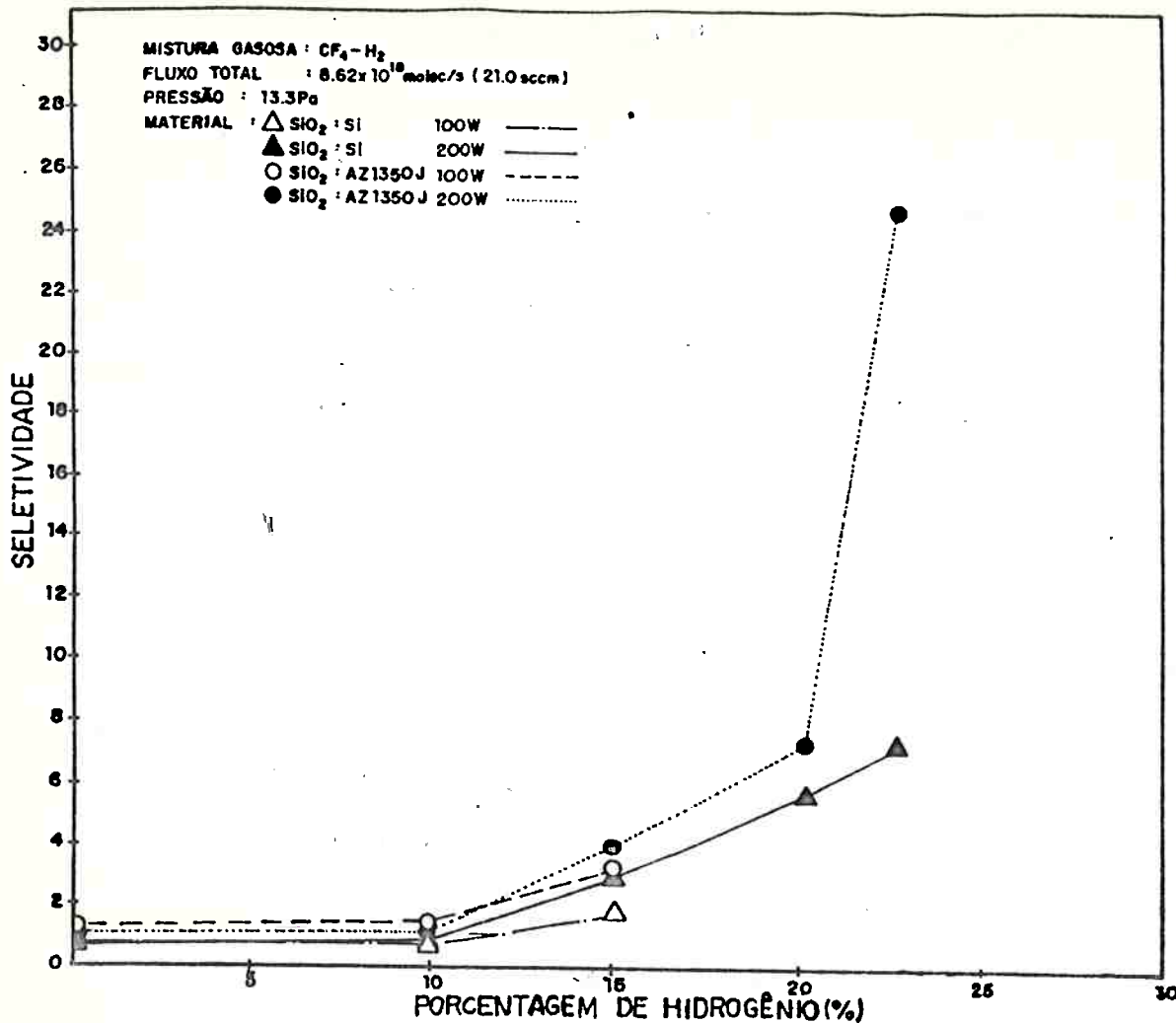


Figura 6.25 Seletividades  $SiO_2:AZ1350J$  e  $SiO_2:Si$  em função da variação da porcentagem de  $H_2$  na mistura gasosa  $CF_4+H_2$  e da potência mantendo-se o fluxo total constante [6.24].

As medidas acima foram realizadas após uma limpeza da câmara e realizando-se primeiramente os processamentos onde a porcentagem de  $H_2$  era menor. Isso foi feito por que a polimerização ocorre indiscriminadamente por toda a câmara, levando à modificação das condições iniciais (memória do sistema) de processamento para processamento.

### 6.3.5 Discussão dos Resultados Experimentais para a Taxa, Uniformidade e Seletividades da Corrosão de SiO<sub>2</sub>

Nas figura 6.17, 6.18 e 6.19 observa-se que o comportamento da taxa de corrosão em função da pressão varia significativamente de 50W (monotonicamente decrescente) para 100W (inicialmente crescente e depois decrescente) e para 200W (monotonicamente crescente, basicamente) dentro da faixa analisada. Esse comportamento pode ser justificado através das considerações tecidas nas seções 4.3 e 4.6 deste trabalho. Sabe-se que a reação do SiO<sub>2</sub> com radicais ionizados e espécies neutras do plasma não é espontânea [6.29,6.30]. Isto é, ela necessita da presença de ions com energias cinéticas elevadas (aproximadamente 100 eV) para ocorrer a uma taxa aceitável na prática. Quanto maior a energia desses ions (dada essencialmente pelo potencial de autopolarização apresentado na figura 6.20), maior a taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> supondo-se uma densidade de radicais constante (vide expressão 4.9 deste trabalho). Por esse efeito, pode-se explicar o comportamento observado na figura 6.19, onde em 6,7Pa mediu-se um potencial de autopolarização de -185V e em 26,7Pa um potencial de autopolarização de -95V. Naturalmente, espera-se que com o aumento da pressão esse comportamento fosse observado já que esse aumento causa uma redução no caminho livre médio das partículas, aumentando a sua seção de choque e possibilitando um aumento na densidade de espécies ionizadas. Este aumento, por sua vez, reduz a impedância do plasma e por conseguinte a diferença de potencial aplicada para uma mesma potência de entrada [6.31]. Porém deve-se considerar que este não é o único efeito presente pois se a energia dos ions for elevada, como no caso da figura 6.17, (-490V em 6,7Pa e -315V em 26,Pa para 200W), o fator mais importante na



determinação da taxa de corrosão não é mais a energia dos íons incidentes, mas sim a densidade de radicais participantes da reação. A figura 6.18 é um caso exemplar da interação existente entre energia de íons, densidades de íons e radicais neutros e a taxa de corrosão.

A figura 6.21 revela que a expectativa de aumento linear da taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  com a tensão de autopolarização (vide seção 4.6) foi observada dentro da faixa analisada. Esse fato reforça a importância do controle do potencial de autopolarização e mesmo da sua utilização como parâmetro de processo no lugar da potência já que o valor desta pode ser mascarado pelas perdas encontradas no sistema.

Embora para diferentes fluxos e mesma pressão e potência as diferenças na taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  sejam da ordem do erro experimental, persistiu uma tendência nas diversas potências onde a taxa de corrosão foi maior em torno de 21,0 sccm de  $\text{CF}_4$ , particularmente para  $p=13,3\text{Pa}$ . Isso pode estar ligado ao tempo de permanência das espécies ativas dentro da câmara de reação e ao deslocamento da relação entre quantidade de produtos e quantidade de reagentes dentro da câmara (vide seção 2.2.3). Mantendo-se a pressão constante, tem-se para baixos fluxos um tempo de permanência das espécies maior e portanto pode ser que a maior parte das espécies participem de reações com a superfície da lâmina e a seguir permaneçam no interior da câmara como produtos da reação, não havendo uma renovação eficiente dos reagentes. Por outro lado, aumentando-se demasiadamente o fluxo, favorece-se a rápida evacuação tanto de produtos como de reagentes, que podem não permanecer na câmara por um tempo adequado para que sua probabilidade de reação atinja valor máximo. Novamente tem-se um valor intermediário para o processo mais eficiente, que parece

estar em torno de 21,0sc/cm. Considerando-se a área da lâmina (aproximadamente 20cm<sup>2</sup>) obtém-se para a expressão 5.12 o valor de  $U=0,5\%$ , 20 vezes menor que os valores de literatura sugeridos (vide seção 5.4). Isso sugere que o reator pode ser otimizado quanto a esse aspecto, alterando-se por exemplo, o volume da câmara de reação. Na prática, deseja-se a maior taxa de corrosão possível. Aliando-se a isso o fato de que para se obter um grau de anisotropia próximo de um é conveniente utilizar-se pressões baixas, escolheu-se como ponto de operação aquele definido pelos valores de 13,3Pa, 200W e 21,0sc/cm, que possui uma taxa de corrosão de aproximadamente  $(1,17 \pm 0,03)$ nm/s.

As medidas de variação de uniformidade, representadas nas mesmas figuras, não apresenta um comportamento geral fortemente dependente das condições de processamento, tornando qualquer análise muito imprecisa. Contribui para isso também o erro estimado para essas medidas que situou-se em torno de 10%. Para o ponto de operação escolhido, em particular, a uniformidade obtida para lâminas de 50mm foi menor que 3%.

As figuras 6.22 e 6.23 apresentam os resultados obtidos para a seletividade SiO<sub>2</sub>:Si e SiO<sub>2</sub>:AZ1350J para CF<sub>4</sub>. Como esperado de literatura (vide seção 4.3), essas seletividades mostraram-se próximas da unidade, para a faixa analisada. Isso mostra a necessidade de se modificar o gás reagente utilizado. Observe-se, no entanto, que a taxa de corrosão do silício aumenta com o aumento da pressão. De fato, sabe-se que a reação Si/espécies do plasma de compostos orgânicos fluorados é espontânea [6.29,6.30], não possuindo uma dependência tão marcante com a energia como no caso do SiO<sub>2</sub>. Isso fortalece a utilização de pressões baixas para favorecer a seletividade SiO<sub>2</sub>:Si, qualquer que seja a composição da mistura de compostos orgânicos fluorados.

As figuras 6.24 e 6.25 apresentam a variação das seletividades SiO<sub>2</sub>:Si e SiO<sub>2</sub>:AZ1350J para 100W e 200W (13,3Pa, fluxo total 21,0 sccm) em função da porcentagem de H<sub>2</sub> adicionada ao CF<sub>4</sub>. Como visto na seção 4.4 e apresentado na figura 4.10, a adição de H<sub>2</sub> ao CF<sub>4</sub> reduz a taxa de corrosão do Si enquanto mantém a taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> praticamente inalterada. Tal fenômeno deve-se em parte à supressão de flúor atômico (principal reagente para a corrosão de Si) sem influenciar significativamente na quantidade de radicais CF<sub>3</sub><sup>o</sup> (principal reagente para a corrosão de SiO<sub>2</sub>). Outro fenômeno significativo é que a presença de hidrogênio facilita a formação e deposição de polímeros, notadamente sobre o silício e as paredes aterradas da câmara. O mesmo ocorre sobre o SiO<sub>2</sub> mas em menor escala dado que o oxigênio presente pode queimar a cadeia de polímeros que tende a formar-se sobre o SiO<sub>2</sub>, e que efetivamente só se forma para grandes concentrações de H<sub>2</sub> (a partir de uma dada porcentagem de H<sub>2</sub>, conhecida como ponto de polimerização sobre o óxido). O efeito global é a redução da taxa de corrosão do Si mantendo-se a taxa de corrosão do SiO<sub>2</sub> praticamente constante até o ponto de polimerização. Esse ponto foi obtido para porcentagens de H<sub>2</sub> em CF<sub>4</sub> em torno de 20% em 200W e 25% em 200W. Esses valores estão abaixo do valor citado como típico em literatura que é de 40% (vide figura 4.15), mas como citado em literatura [6.32], esse valor diminui com o aumento da pressão. Esse fato é razoável pois o aumento de pressão favorece a ionização e o choque entre partículas do plasma, tornando-se menos provável a existência de cadeias longas. Para 15% de H<sub>2</sub> em 100W obteve-se seletividades SiO<sub>2</sub>:Si e SiO<sub>2</sub>:AZ1350J em torno de 2:1 e 3:1 respectivamente, e no caso 22,5% de H<sub>2</sub> em 200W em torno de 7:1 e 25:1 respectivamente. Esses valores são aceitáveis mas no entanto não foram verificados exaustivamente quanto à reprodutibilidade. Em realidade, as

seletividades são difíceis de serem determinadas com precisão uma vez que as taxas tornam-se extremamente baixas, requerendo tempos de corrosão elevados (1 hora) para remover poucos nanômetros, acarretando erros enormes na sua determinação. Alie-se a isso a menor reprodutibilidade de processos empregando polimerização e o fato comprovado [6.33] de que a situação no início da exposição do silício é totalmente diferente da situação minutos depois. Isso implica em uma dependência admirável da seletividade em função do tempo de processamento. Assim, um valor de seletividade só pode ser associado a um determinado processo e estrutura.

Durante a evolução da corrosão do  $\text{SiO}_2$  em presença de Si ou AZ1350J, acompanhou-se o processamento por meio de interferometria óptica e constatou-se que durante os primeiros minutos a taxa de corrosão do  $\text{SiO}_2$  era cerca de 20% maior que ao seu final, como apresentado na figura 6.26:

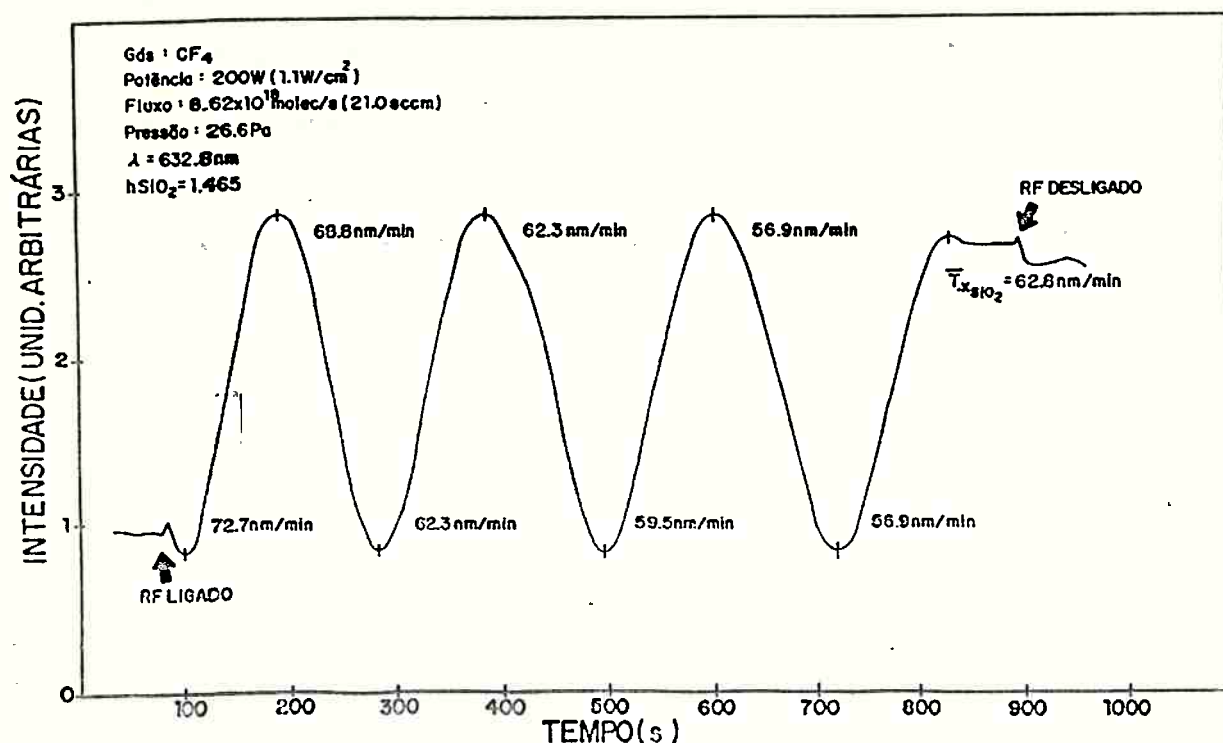


Figura 6.26 Exemplo da evolução do sinal interferométrico no tempo. Note-se a variação no tempo da taxa de corrosão. Condições especificadas no gráfico [6.24].

É provável que isso ocorra devido à interação, mesmo local, entre os materiais existentes sobre a superfície da lâmina e as espécies existentes no plasma [6.33]. Esse fato é muito relevante e evidencia a importância do acompanhamento da evolução do processamento por interferometria óptica ou outro método de determinação de ponto final.

Além disso, ressalte-se também que se espera variações de uniformidade maiores com a utilização de condições que tendam a formar polímeros, não havendo relação entre os resultados da figura 6.17 a 6.23 e aqueles das figuras 6.24 e 6.25.

#### 6.3.6 Determinação do Grau de Anisotropia para Corrosão de SiO<sub>2</sub> em CF<sub>4</sub> e em CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>

A determinação do grau de anisotropia para corrosão por plasma de SiO<sub>2</sub> em CF<sub>4</sub> mostrou ser um problema complexo. Uma vez que a corrosão de SiO<sub>2</sub> em CF<sub>4</sub> é totalmente anisotrópica imaginava-se constatar esse fato facilmente. Para isso utilizou-se as lâminas A1 a A6 para realizar os processamentos descritos na tabela 6.14. Como exemplo dos resultados obtidos por observação em microscópio eletrônico de varredura (Cambridge Stereoscan 600) do perfil das amostras apresenta-se a figura 6.27 (já com fotorresiste removido).

Surpreendentemente, constatou-se que em nenhum dos casos obteve-se grau de anisotropia próximo da unidade.

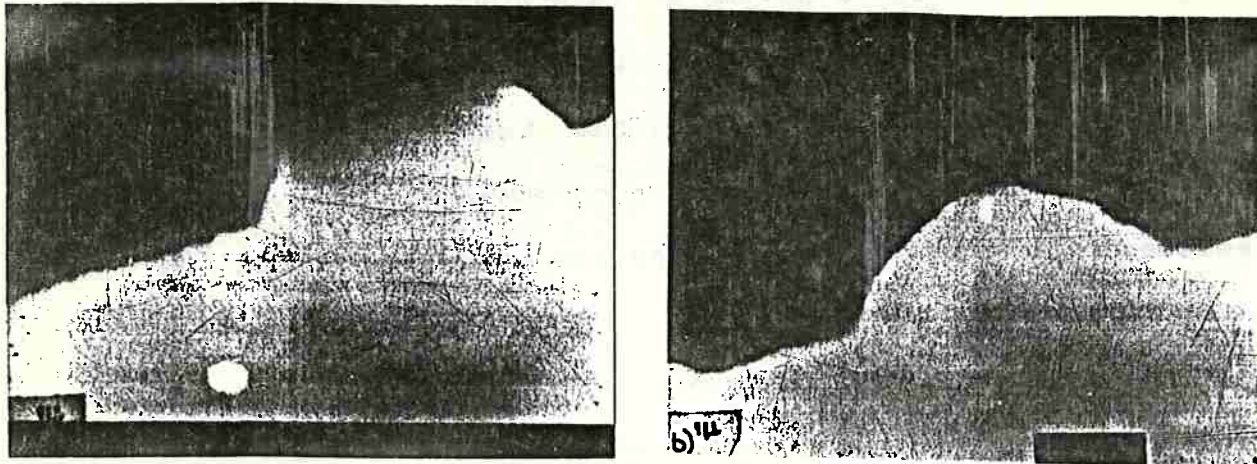


Figura 6.27 Perfis obtidos com um microscópio eletrônico de varredura (SEM) das amostras: a) A5 (sem fotorresiste) e b) A4 (sem fotorresiste). Condições de processamento para A4 e A5 explicitadas na tabela 6.14.

Uma possível razão para esse fato seria que o ângulo de inclinação da borda do fotorresiste revelado fosse muito diferente de  $90^\circ$ , embora pelos dados de literatura [6.35] ele devesse estar próximo desse valor (mais precisamente  $80^\circ$ ) para as condições de fotogração ( $100^\circ\text{C}$ ) apresentadas. Para se verificar essa possibilidade empregou-se a lâmina A9, observando-a em um microscópio óptico com ampliação de 700 vezes na ocular, obtendo-se os resultados da tabela 6.15, exemplificadas nas figuras 6.28 e 6.29.

TABELA 6.15: Ângulo de inclinação das paredes do fotorresiste em função da largura da tira e da largura do espaço. O fotorresiste AZ1350J foi aquecido a  $100^\circ\text{C}$  [6.27].

largura da tira ( $\mu\text{m}$ )	largura do espaço ( $\mu\text{m}$ )	ângulo de inclinação das paredes do fotorresiste ( $^\circ$ )
4	4	$74 \pm 1$
4	20	$78 \pm 6$
6	20	$70 \pm 1$
12	20	$65 \pm 2$

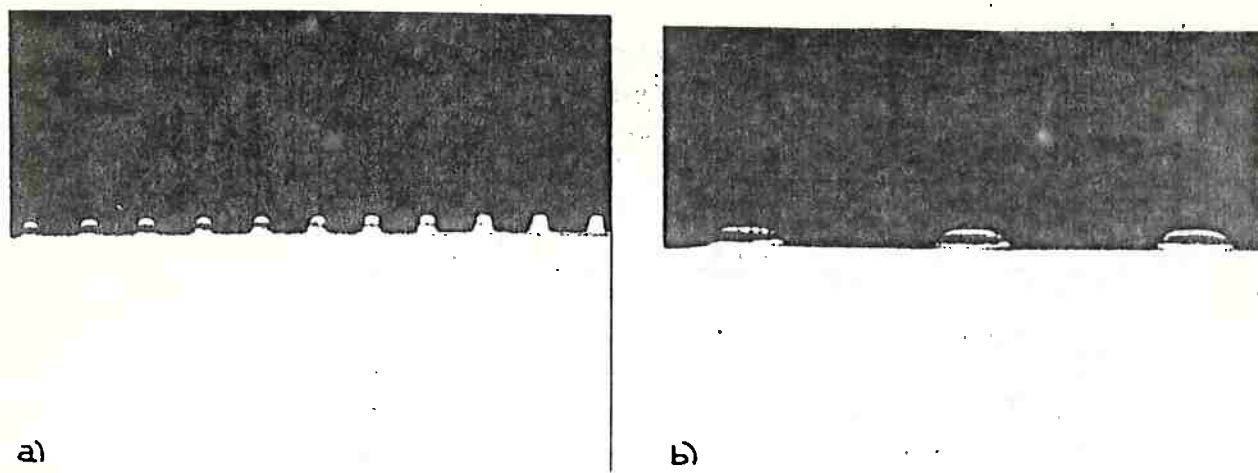


Figura 6.28 Fotografias mostrando os perfis de borda do fotorresiste antes de uma corrosão por plasma: a) Para dimensões de largura tira/espaco de  $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ ; b) Para dimensões de largura tira/espaco de  $12\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ . Ampliação de 800 vezes.

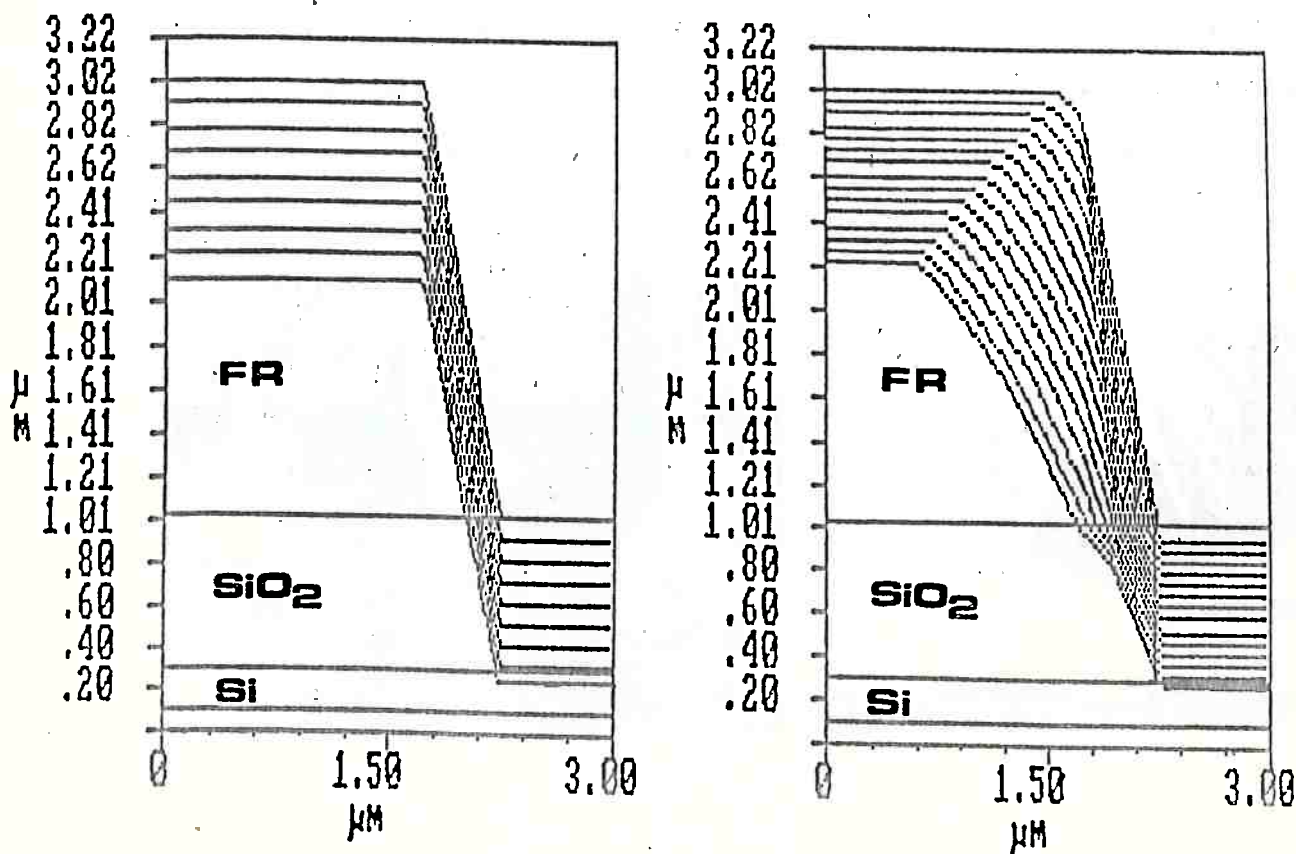
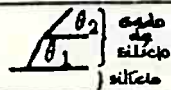


Figura 6.29 Perfis simulados considerando-se os dados das tabelas 6.14 e 6.15. a) Para a lâmina A5 (simulação não inclui facetamento); b) Para a lâmina A4 (simulação inclui facetamento).

Pode-se observar pela tabela 6.16 que, dentro das condições de medida desses ângulos, o modelamento efetuado justifica os resultados obtidos.

TABELA 6.16: Comparação entre os ângulos observados e os ângulos calculados através do programa de simulação [6.27].

	Ângulos Medidos		Ângulos Calculados	
	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_1$	$\theta_2$
A4	$57^\circ \pm 3^\circ$	$30^\circ$	$61^\circ$	$39^\circ$
A5	$59^\circ \pm 2^\circ$	$38^\circ$	$57^\circ$	$30^\circ$
A6	$58^\circ \pm 2^\circ$	$45^\circ$	$55^\circ$	$21^\circ$

Apesar disso, o problema de determinação do grau de anisotropia persistiu. Realizou-se uma nova tentativa empregando-se como máscara um material que não fosse removido pelo plasma. Para isso, utilizou-se a lâmina A7 que empregava alumínio como máscara e que foi submetida ao processamento da tabela 6.14. Novamente os resultados foram surpreendentes e estão apresentados na figura 6.30.

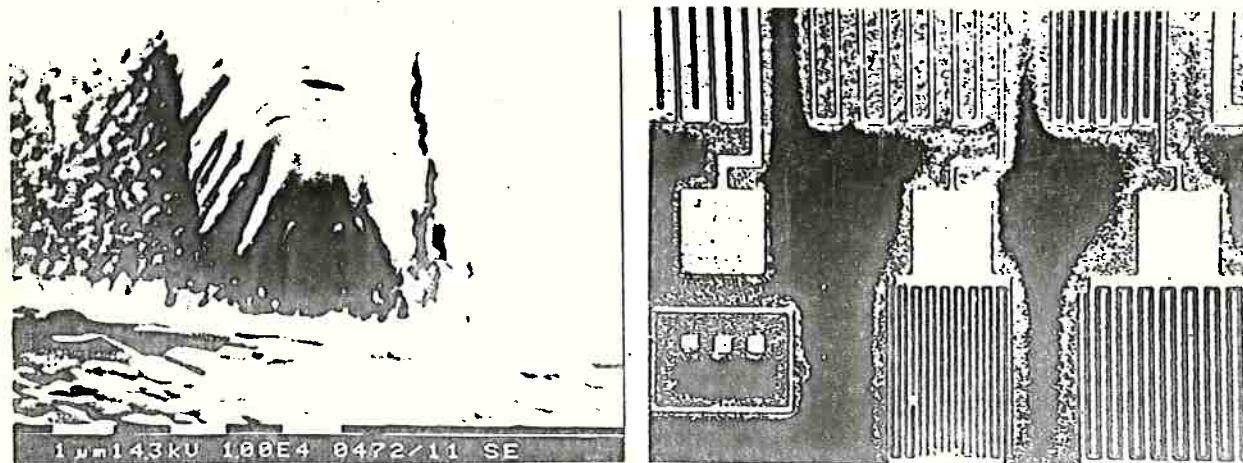


Figura 6.30 a) Foto obtida a partir de um SEM (Philips 535) mostrando o perfil de uma tira de  $3\mu\text{m}$  de largura com máscara de alumínio. Pode-se notar claramente o efeito de micromascaramento; b) Foto em campo escuro da superfície da mesma lâmina mostrando a região de redeposição do alumínio, responsável pelo efeito de micromascaramento [6.25].

A figura 6.30a procura mostrar o perfil observado para a lâmina A7, embora o que se observa claramente é a rugosidade da



superfície que deveria ser corroída. A figura 6.30b mostra a superfície da mesma lâmina através de uma fotografia obtida com um microscópio óptico operando em campo escuro. Observa-se nitidamente um halo em torno das regiões mascaradas com alumínio. Este halo resulta do alumínio espirrado (pelo bombardeamento dos íons do plasma) da máscara e redepositado sobre a superfície do silício em redor. Esse alumínio redepositado atua como micromáscara e não permite a corrosão do dióxido de silício abaixo dele (devido ao ataque com grau de anisotropia unitário). Assim, embora o grau de anisotropia de processos com gás  $CF_4$  não tenha sido verificado experimentalmente, os indícios são muito fortes. Outra conclusão a se tirar desse experimento é que máscaras ou materiais que tenham baixa taxa de corrosão mas que não formam produtos voláteis quando removidos pelo plasma devem ser evitados.

Observe-se também que os problemas de facetamento e ângulo de inclinação do perfil do fotorresiste são amplamente divulgados em literatura, o mesmo não ocorrendo com o efeito de micromascaramento apresentado [6.36].

Em contraste a esse experimento, um excelente resultado pôde ser obtido com o emprego do próprio fotorresiste AZ1350J mas com uma mistura gasosa ( $CF_4+20\%H_2$ ) que fornece alta seletividade  $SiO_2/AZ1350J$ , como utilizado na lâmina AB (tabela 6.14). Neste caso, os resultados obtidos são apresentados na figura 6.31, onde observa-se o grau de anisotropia no  $SiO_2$  próximo da unidade ( $A=0,9$ ) e a limpeza da superfície da lâmina, embora sobre ela possa haver uma fina camada de polímeros como discutido na seção 4.7. Neste caso, os resultados estão totalmente dentro do esperado, como pode-se prever imaginando-se que o filme de fotorresiste tenha  $\theta = 74^\circ$ , taxa vertical =  $0,1nm/s$  e o  $SiO_2$  tenha espessura inicial de  $2200nm$  e taxa vertical =  $0,77nm/s$ . Isso

permite prever um recuo da linha de perfil do fotoresiste, ao final do processo ( $t=48$  minutos), de  $302,4\text{nm}$ , e portanto  $A = 0,86$ .

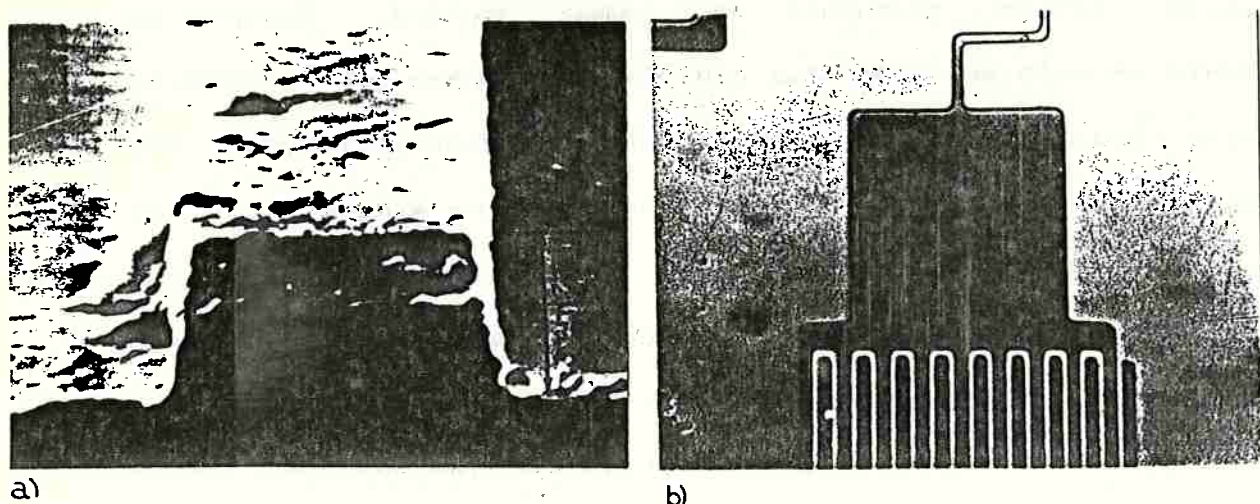


Figura 6.31 a) Foto obtida a partir de um SEM (Zenith/Cambridge) mostrando o perfil de uma amostra da lâmina AB, mascarada com fotoresiste AZ1350J (ausente na foto) e onde pode-se observar o grau de anisotropia próximo da unidade ( $A=0,9$ ); b) Foto em campo claro da superfície da mesma amostra mostrando a sua limpeza após a etapa de corrosão por plasma [6.25].

#### 6.3.7 Teste de Aplicação da Corrosão a Seco de $\text{SiO}_2$ para a Obtenção de Espaçadores de Óxido (PSG)

Outra forma de verificar-se a anisotropia do processo e comprovar o desempenho prático do equipamento é através da obtenção de espaçadores de óxido, como descrito na seção 4.8, em particular para o caso da estrutura LDDFET representada na figura 4.25. Os passos apresentados no final do item 6.3, referentes ao experimento com espaçadores, estão sendo utilizados na prática para o estudo de estruturas STALICIDE [6.27] e no futuro, com a incorporação de espaçadores, para o estudo de estruturas SALICIDE.

O processamento foi realizado a  $200\text{W}$ ,  $13,3\text{Pa}$  e  $\text{CF}_4$  puro, sendo acompanhado por interferometria. Desse processamento resultou a estrutura apresentada na figura 6.32.

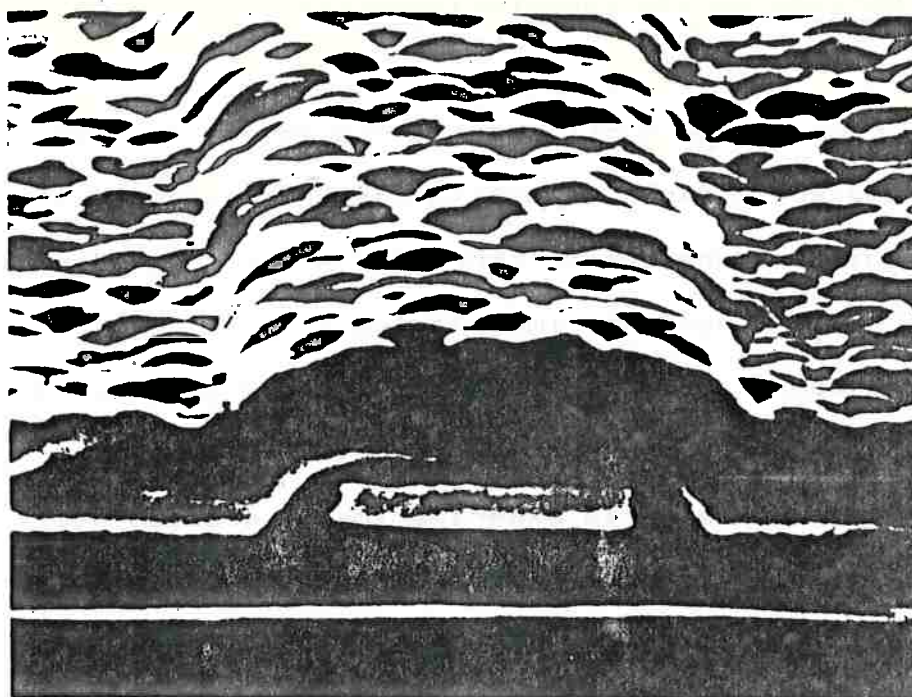


Figura 6.32 Foto obtida a partir de um SEM (Zenith/Cambridge) apresentando a estrutura final obtida no experimento de espaçadores. A porta de Si-poli tem 4 $\mu$ m de largura.

Embora não se tenha removido completamente a camada de óxido sobre a porta de Si-poli, nota-se claramente a formação dos espaçadores ao lado desta. Uma vez que o processo foi acompanhado por interferometria, presume-se que a não extinção da camada de SiO<sub>2</sub> depositado na fotografia apresentada tenha ocorrido por desuniformidades na deposição ou por um excesso de óxido CVD formado sobre o Si-poli com respeito às áreas isentas de Si-poli da lâmina (que são utilizadas pelo interferômetro).

Esse experimento indica que, se testes sistemáticos (completos) forem realizados, a obtenção de espaçadores com características adequadas a dispositivos eletrônicos pode ser plenamente alcançada. Ele também enfatiza o caráter anisotrópico da corrosão a seco de CF<sub>4</sub>. Note-se ainda que visualmente a altura do degrau de Si-poli é igual à largura do espaçador, como prevê-se pela tabela 4.5 (tempo adicional de corrosão = 0s).

#### 6.4 Comparação dos Resultados Experimentais Obtidos com os Resultados Obtidos em Equipamentos Industriais

Embora uma comparação efetiva entre processos só possa ser realizada após uma verificação exaustiva das suas características, o que inclui uniformidade entre corridas e reprodutibilidade, pode-se destacar alguns aspectos importantes.

Primeiramente, com o auxílio da tabela 4.1 pode-se observar que é comum a utilização de gases compostos de C, F, e H na corrosão de SiO<sub>2</sub>, como feito nesta série experimentos. A pressão utilizada encontra-se um pouco acima da faixa de pressões utilizadas na tabela 4.1 para configuração RIE com vias a obtenção de espaçadores ("aniso" na referida tabela). Já a densidade de potência empregada (1,0W/cm<sup>2</sup>) pode ser considerada aceitável (entre 0,25W/cm<sup>2</sup> e 0,9W/cm<sup>2</sup> na referida tabela), o mesmo ocorrendo para o fluxo empregado (10E18molec/s para uma faixa de 5E18 molec/s a 18E18molec/s). O mesmo é válido para a taxa obtida (1,1 nm/s para uma faixa de 0,3nm/s a 1,33nm/s) e para a seletividade SiO<sub>2</sub>:Si (7:1 para uma faixa de 7:1 a 40:1). A respeito desse último valor, deve-se salientar que para memórias de 1Mbit o valor mínimo desejável é de 15:1 [6.37] requerendo um maior estudo quanto a esse problema.

A variação da uniformidade de corrosão também encontra-se dentro do esperado, pois a maioria dos catálogos de fabricantes garantem valores de ±3% a ±5%, quando o valor obtido foi de ±3%. É claro que esses valores garantidos são para lâminas com diâmetros entre 75mm e 150mm enquanto o trabalho foi realizado para lâminas com diâmetro de 50mm. É bastante difícil prever o comportamento desse valor com o aumento do diâmetro, mas o valor apresentado pode servir de base.

### 6.5 Conclusão

Este capítulo apresentou resultados que mostram a viabilidade de utilização do equipamento desenvolvido tanto em pesquisa básica na área de corrosão por plasma como também em etapas de processo para microeletrônica.

Convém ressaltar que as ferramentas implementadas e os componentes utilizados mostraram ser de importância fundamental para o estudo dos resultados obtidos e para a compreensão dos fenômenos envolvidos.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Handwritten text in the center of the page, appearing to be a list or a set of notes.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding paragraph.

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma metodologia para o projeto e construção de um equipamento de corrosão por plasma na configuração RIE. Um estudo detalhado da técnica de corrosão por plasma foi realizado para permitir a análise detalhada das características das configurações (equipamentos) existentes. Um estudo da corrosão a seco do  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente foi realizado utilizando-se  $\text{CF}_4$  e  $\text{CF}_4+\text{H}_2$  como gases de processo para comprovar a viabilidade do equipamento construído. Este estudo foi aplicado na obtenção de espaçadores para estruturas SALICIDE.

Os principais tópicos deste trabalho são:

- a) estudo da técnica de corrosão por plasma e de suas configurações possíveis;
- b) estudo dos principais mecanismos envolvidos na corrosão a seco de  $\text{SiO}_2$  e da metodologia para obtenção de espaçadores para estruturas SALICIDE;
- c) projeto do sistema de admissão de gases considerando-se o consumo de gás reagente durante a corrosão a seco;
- d) projeto do sistema de vácuo para  $\text{CF}_4$  considerando-se cuidadosamente as perdas envolvidas;
- e) caracterização do equipamento desenvolvido com os seguintes resultados principais:
  - i) Caracterização preliminar do equipamento:
    - Velocidade efetiva de bombeamento na câmara maior que  $(2,1 \pm 0,6) \text{ l/s}$  a pressão de 1,33 Pa para  $\text{CF}_4$ ;
    - Variação na uniformidade de corrosão em argônio melhor que 5% na faixa estudada;
    - Relação entre potencial de autopolarização e potencial de plasma para argônio maior que 3:1 na faixa estudada;

- Temperatura de eletrodo durante o processo menor que  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  para a faixa estudada;

ii) Caracterização da corrosão a seco do  $\text{SiO}_2$

- Taxa de corrosão de  $(1,17 \pm 0,03)\text{nm/s}$  para o ponto de operação escolhido em  $\text{CF}_4$  (13,3Pa, 100W, 21,4sccm);
- Variação na uniformidade de corrosão menor que 3% para o ponto de operação escolhido em  $\text{CF}_4$  (lâminas de 50mm);
- Seletividades  $\text{SiO}_2:\text{Si}$  e  $\text{SiO}_2:\text{AZ1350J}$  em torno de 7:1 e 25:1 respectivamente (quando se utiliza uma mistura  $\text{CF}_4+22,5\%\text{H}_2$  em 13,3Pa, 200W e fluxo total de 21,4sccm);
- Grau de anisotropia dependente do perfil da máscara para o processamento em  $\text{CF}_4$  e da ordem de 0,9 para processamento em  $\text{CF}_4+22,5\%\text{H}_2$ ;

Os resultados obtidos comprovaram a adequação da metodologia de projeto empregada e a viabilidade do equipamento desenvolvido.

As características encontram-se dentro da faixa encontrada em temperatura para equipamentos de concepção semelhante.



## 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O trabalho aqui apresentado dividiu-se em três partes distintas:

- Estudo detalhado das técnicas (e configurações) de corrosão por plasma;
- Projeto de um equipamento de corrosão por plasma para aplicação em camadas de SiO<sub>2</sub>;
- Testes iniciais da corrosão por plasma de SiO<sub>2</sub> visando a obtenção de espaçadores.

O estudo detalhado das técnicas e configurações de corrosão por plasma foi realizado da maneira mais ampla possível. Ela envolveu desde consultas à literatura disponível (no país e em alguns casos fora dele), consulta a mais de 20 catálogos de fabricantes diversos até a participação em cursos proferidos por especialistas da área. Além disso, durante o transcorrer do trabalho contou-se com o auxílio de professores e especialistas visitantes que analisaram o trabalho desenvolvido e fizeram sugestões.

Como esse estudo visava o projeto de um equipamento, verificou-se que era muito importante o acesso a publicações recentes e também aquelas não disponíveis no país. Por esse motivo, sugere-se para a execução de trabalhos semelhantes que se tenha acesso a uma base de dados bibliográficos internacional e que se possa obter rapidamente as publicações. Da mesma forma, é importante contar com a colaboração de especialistas que contribuam com o andamento do trabalho (por meio de visitas, palestras e/ou convênios).

O projeto do equipamento de corrosão por plasma mostrou-se adequado às propostas iniciais. Pode-se comprovar pelos resultados obtidos durante os testes iniciais (seção 6.2) e durante os testes de corrosão do SiO<sub>2</sub> (seção 6.3) que é perfeitamente possível

projetar-se um equipamento desse porte baseando-se fortemente em informações de literatura, embora o contato direto com pesquisadores da área seja importante no aprimoramento do projeto.

Embora esses resultados encontrem-se dentro do esperado em literatura (seção 6.4), não se pode afirmar que todos os cuidados tomados são necessários ou suficientes para a elaboração de um projeto desse tipo. Porém, alguns detalhes de projeto mostraram-se extremamente importantes. O primeiro deles é o projeto do sistema de vácuo, que algumas vezes é colocado em segundo plano mas que deve ser realizado com extremo cuidado e detalhamento (nesse particular, a falta de uma válvula de bloqueio entre o medidor de pressão e a câmara tornou o levantamento de dados muito mais demorado). Em segundo lugar, a escolha dos materiais adequados é extremamente importante devido a problemas de redeposição semelhantes aos citados na seção 6.3.6. Em terceiro lugar, a forma de conexão entre gerador de RF e eletrodo deve ser vista com especial atenção (nesse particular, constatou-se que o projeto de uma blindagem de catodo adequada é muito importante, embora não se tenha comprovado os argumentos apresentados na seção 5.2). Por fim, passou-se ao largo de uma variável muito importante nas considerações de projeto: o espaçamento inter-eletródico. Portanto, quanto ao aspecto de projeto, sugere-se para trabalhos futuros:

- Um estudo da influência da blindagem de catodo na transferência de energia efetiva ao plasma;
- Um estudo da variação dos resultados de processo considerando-se o parâmetro "espaçamento inter-eletródico";
- Um estudo considerando a influência da relação de áreas dos eletrodos na relação de potenciais de plasma e de autopolarização;

Os testes de corrosão a seco do SiO<sub>2</sub> em plasmas de CF<sub>4</sub> foram realizados a contento e reproduziram os comportamentos esperados. No entanto, esses testes não permitiram a observação do comportamento da taxa de corrosão e da sua uniformidade em função da pressão e da potência quando se adiciona H<sub>2</sub>. É razoável supor-se que o ponto de máximo, dado pelos parâmetros Q<sub>x</sub>pxP, desloque-se em termos de pressão e fluxo para cada potência e que os resultados para taxa de corrosão e uniformidade se alterem. Outro aspecto importante é que a medida de seletividade deve ser feita estipulando-se um tempo máximo de corrosão adicional e empregando-se esse tempo como parâmetro, devido aos fenômenos citados na seção 6.3.5. Isso, de certa forma, compromete os resultados apresentados na seção 6.3.4 no que se refere a valores. Por fim, durante este trabalho observou-se que, qualquer que seja a técnica de detecção de ponto final empregada, o reconhecimento do momento exato em que ocorre a extinção da camada a ser corroída é de fundamental importância. Portanto, para o estudo mais aprofundado da corrosão de SiO<sub>2</sub> sugere-se:

- Um estudo do comportamento da taxa de corrosão e da sua uniformidade em função da pressão e da potência quando se utiliza gases aditivos como o H<sub>2</sub>;
- Um estudo esclarecendo a melhor forma de obter-se a característica seletividade em um processo de corrosão por plasma;
- Um estudo detalhado estabelecendo o momento em que efetivamente ocorre a extinção da camada a ser corroída, para as diversas técnicas de detecção de ponto final.

Note-se que os testes realizados procuram mostrar o comportamento do sistema quando os parâmetros de processamento são variados e que ajustes devem ser feitos de acordo com a aplicação.

A aplicação no desenvolvimento de espaçadores mostrou que o equipamento construído é viável. No entanto, testes adicionais devem ser realizados, pois o estudo efetuado talvez represente 30% do que é necessário para estabelecer-se um processo adequado e confiável. Note-se que esse estudo completo deve englobar a confecção de transistores MOS.

Como conclusão final, pode-se afirmar que o equipamento construído, na forma em que se encontra, permite o desenvolvimento de processos que se utilizem de gases fluorados, isto é, processos para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , silício, etc.. Com pequenas modificações pode-se perfeitamente incluir o alumínio e suas ligas (e portanto gases clorados) entre esses materiais. Além disso, acredita-se que esse equipamento possa ser empregado em pesquisa básica, desenvolvimento de processos e em linhas piloto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1.1] MCGILLIS, D.A. "Lithography". In: SZE, S.M., ed. VLSI Technology. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.267.
- [1.2] MOGAB, C.J. "Dry Etching". In: SZE, S.M., ed. VLSI Technology. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.303.
- [1.3] AUGARTEN, S. State of the Art: A Photographic Story of The Integrated Circuit. New Haven & New York, Ticknor & Fields, 1983. p.8.
- [1.4] MURRAY, C., ed. Wet Etching Update. Semiconductor International, 9(6):80-5, may, 1986.
- [1.5] INDUSTRY NEWS. Semiconductor International, 9(6):24, may, 1986.
- [1.6] DEHRLEIN, G.S. Applications of RF Plasmas to Etching Processes in Advanced Semiconductor Technology. Seventh Topical Conference on Applications of Radio-Frequency Power Plasmas, Florida, p.442-9, 4-6 may, 1987.
- [1.7] MOGAB, C.J. & HARSHBARGER, W.R. Plasma Process Set to Etch Finer Lines with Less Undercutting. Electronics, 51(18):117-21, 31 aug., 1978.
- [1.8] WEHNER, G.K. & ANDERSON, G.S. "The Nature of Physical Sputtering". In: MAISSEL, L.I. & GLANG, R., ed. Handbook of Thin Film Technology. New York, McGraw-Hill Book Co., 1970. p.3-4.
- [1.9] GANDHI, S.K. VLSI Fabrication Principles. New York, John Wiley & Sons, 1983. p.546-47.
- [1.10] TOLLIVER, D.L. Plasma Processing in Microelectronics: Past, Present, and Future. Solid State Technology, 23(11):99-105, nov., 1980.
- [1.11] IRVING, S.M.; LEMMONS, K.E. & BOBOS, G.E. Gas Plasma Vapor Etching Process. U.S. Patent, 3615956, 1971. ap. TOLLIVER, D.L., op. cit.
- [1.12] MOGAB, C.J., op.cit., p.324-6.
- [1.13] CHAPMAN, B. Introduction to Plasma Processing, Course Notes, Cambridge, Engl., 14sept.-16sept., 1988. [s.n.t.] 276 p.
- [1.14] MOGAB, C.J., op.cit., p.303-4.
- [1.15] *ibid.*, p.304.
- [1.16] WOLF, S. & TAUBER, R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.539.

- [1.17] *ibid.*, p.521.
- [1.18] GANDHI, S.K., *op.cit.*, p.497.
- [1.19] FONASH, S.J. Advances in Dry Etching Processes: A Review. *Solid State Technology*, 28(1):150-9, jan., 1985.
- [1.20] BURGGRAAF, P.S., ed. Wet Etching Today. *Semiconductor International*, 6(3):48-53, feb., 1983.
- [1.21] EPHRATH, L.M. & DIMARIA, D.J. Review of RIE Induced Radiation Damage in Silicon Dioxide. *Solid State Technology*, 24(4):182-8, april, 1981.
- [1.22] LU, N.C. et al. A Substrate-Plate Trench Capacitor (SPT) Memory Cell for Dynamic RAM's. *IEEE Journal of Solid State Circuits*, SC21(10):627-34, oct., 1986.
- [1.23] DONNELLY, V.M. et al. Plasma Etching of III-V Compound Semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology*, A1(2):626-8, april/june, 1983.
- [1.24] IBBOTSON, D.E. & FLAMM, D.L. Plasma Etching of III-V Devices: Part I. *Solid State Technology*, 31(10):77-9, oct., 1988.
- [1.25] IBBOTSON, D.E. & FLAMM, D.L. Plasma Etching of III-V Devices: Part II. *Solid State Technology*, 31(11):105-8, nov., 1988.
- [2.1] COBURN, J.W. Plasma Assisted Etching in VLSI: Equipment-Related Considerations. *Anais da Quarta Oficina Brasileira de Microeletrônica*, p.41-82, Campinas, julho, 1983.
- [2.2] MOGAB, C.J. "Dry Etching". In: SZE, S.M., ed. *VLSI Technology*. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.304-12.
- [2.3] CLARK, H.A. Plasma Processing at Moderate Vacuum. *Solid State Technology*, 19(6):51-4, june, 1976.
- [2.4] ALLEN, K.D. et al. The Plasma Etching of Polysilicon with CF<sub>3</sub>Cl/Argon Discharges: Part I. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(11):2315-25, nov., 1986.
- [2.5] WOLF, S. & TAUBER, R.N. *Silicon Processing for the VLSI Era*. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.522-29.
- [2.6] BISSCHOPS, T.J.; HOOG, F.J. On the Plasmaphysics of Plasma-Etching. *Pure & Applied Chemistry*, 57(9):1311-20, sept., 1985.
- [2.7] COBURN, J.W. Pattern Transfer. *Solid State Technology*, 29(4):17-22, april, 1986.
- [2.8] TOLLIVER, D.L. "The History of Plasma Processing". In: EINSBRUCH, N.G., ed. col. *VLSI Electronics: Microstructure Science*. Orlando, Academic Press, 1984. v.8, p.15.

- [2.9] MURRAY, C., ed. Wet Etching Update. Semiconductor International, 9(6):80-5, may, 1986.
- [2.10] MOGAB, C.J. & HARSHBARGER, W.R. Plasma Processes Set to Etch Finer Lines with Less Undercutting. Electronics, 51(18):117-21, 31 aug., 1978.
- [2.11] TECHNIQUE FOR TAPERING CONTACT WINDOWS. IBM Technical Disclosure Bulletin, 28(11):4921-22, april, 1986.
- [2.12] CHANG, J.S. Selective Reactive Ion Etching of Silicon Dioxide. Solid State Technology, 27(4):214-19, april, 1984.
- [2.13] CASTELLANO, R.N. Profile Control in Plasma Etching of SiO<sub>2</sub>. Solid State Technology, 27(5):203-6, may, 1984.
- [2.14] HULSBOS, D.N. & COLCLASER, R.A. Effect of Photoresist/Plasma Interactions on Poly Etch Profiles. UGIM University Government Industry Symposium, IEEE-CH2401(8):161-3, 1987.
- [2.15] NAGY, A.G. Sidewall Tapering in Reactive Ion Etching. Journal of The Electrochemical Society, 132(3):689-93, march, 1985.
- [2.16] SAIA, R.J. & GOROWITZ, B. Dry Etching of Tapered Contact Holes Using Multilayer Resist. Journal of The Electrochemical Society, 132(8):1954-7, aug., 1985.
- [2.17] APPLIED MATERIALS. AME8100 Etch Systems Technical Specifications. U.S.A., 1982. 15 p.
- [2.18] DRYTEK. The DRIE Plasma Etching Systems Technical Specifications. U.S.A., 1985. 15 p.
- [2.19] LEAHY, M.F. Superfine IC Geometries. IEEE Spectrum, 22(2):36-43, feb., 1985.
- [2.20] REYNOLDS, J.L. et al. Simulation of Dry Etched Line Edge Profiles. Journal of Vacuum Science and Technology, 16(6):1772-5, nov./dec., 1979.
- [2.21] OLDHAM, W.G. et al. A General Simulator for VLSI Lithography and Etching Process-Part II-Application to Deposition and Etching. Transactions on Electron Devices, ED-27(8):1455-9, aug., 1980.
- [2.22] FICHTNER, H. "Process Simulation". In: SZE, S.M., ed. VLSI Technology. 2. ed. , Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.428-31.
- [2.23] BERSIN, R.L. Chemically Selective, Anisotropic Plasma Etching. Solid State Technology, 21(4):117-21, april, 1978.
- [2.24] LEE, W.Y. & ELDRIDGE, J.M. Reactive Ion Etching Induced Corrosion of Al and Al-Cu Films. Journal of Applied Physics, 52(4):2994-9, april, 1981.

- [2.25] FIOR, G.O. et al. High-Selectivity, Silicon Dioxide Dry Etching Process. *Solid State Technology*, 31(4):109-12, april, 1988.
- [2.26] HESS, D.W. & BRUCE, R.H. "Plasma Assisted Etching of Aluminum and Aluminum Alloys". In: WANG, F.F.Y., series ed. *Materials Processing Theory and Practices*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984. v.4, p.15-28.
- [2.27] ENOMOTO, T. Loading Effect and Temperature Dependence of Etch Rate of Silicon Materials in CF<sub>4</sub> Plasma. *Solid State Technology*, 23(4):117-21, april, 1980.
- [2.28] FLAMM, D.L. et al. Basic Chemistry and Mechanisms of Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B1(1):23-30, jan./march, 1983.
- [2.29] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.577-8.
- [2.30] VERDONCK, P. et al. Removal and Patterning of Polymers in an Afterglow Plasma System. *Anais do III Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica*, São Paulo, julho, 1988. v.2, p.176-87.
- [2.31] EPHRATH, L.M. Etching Needs for VLSI. *Solid State Technology*, 25(7):87-92, july, 1982.
- [2.32] ITAKURA, H. et al. Contamination in AlSi Dry Etching. *Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 83(10):331-40, 1985.
- [2.33] OEHRLEIN, G.S. et al. Mechanisms of Silicon Surface Roughening by Reactive Ion Etching. *Surf. and Inst. Anal.*, 8(6):243-6, 1986.
- [2.34] REINBERG, A.R. Perspectives in Dry Etching. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 87(6):1-12, 1987.
- [2.35] MOGAB, C.J. "Dry Etching". In: SZE, S.M., ed. *VLSI Technology*. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.332-34.
- [2.36] WOLF, S. and TAUBER, R.N. , op. cit., p.366.
- [2.37] COMMONWEALTH SCIENTIFIC CORPORATION. Ion Beam Etch Rates. U.S.A., Boletim n.137-78. 4 p.
- [2.38] COBURN, J.W. & KAY, E. Some Chemical Aspects of the Fluorocarbon Plasma Etching of Silicon and its Compounds. *Solid State Technology*, 22(4):117-24, april, 1979.
- [2.39] MATHAD, G.S. Polymer Contamination Studies of a RIE Reactor. *Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 82(6):414-20, 1982.



- [2.40] IKAWA, E. et al. Annealing and Oxidation Effects After CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Dry Etching for Damage Recovery. *Surface Science*, 172:763-72, 1986.
- [2.41] DEHRLEIN, G.S. Reactive Ion Etching Related Si Surface Residues and Subsurface Damage: Their Relationship to Fundamental Etching Mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A5(4):1585-94, july/aug., 1987.
- [2.42] MOGAB, C.J. "Dry Etching". In: SZE, S.M., ed. *VLSI Technology*. 2. ed. , Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.335-36.
- [2.43] CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons, New York, 1980, p.77.
- [2.44] SAWIN, H.H. A Review of Plasma Processing Fundamentals. *Solid State Technology*, 28(4):211-6, april, 1985.
- [2.45] COBURN, J.W. *Plasma Processing*. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Vácuo, Julho, 1987. Notas do Curso, 130 p.
- [2.46] CHAPMAN, B. , op. cit., p.2-10.
- [2.47] WOLF, S. & TAUBER R.N., op. cit., p.336.
- [2.48] CHAPMAN, B., op. cit., p.21-48.
- [2.49] *ibid.*, p.79.
- [2.50] HINSON, D.C. Plasmas for Semiconductor Fabrication: Part I. *Microelectronic Manufacturing and Testing*, 9(10):13-6, sept., 1986.
- [2.51] CHAPMAN, B., op. cit., p.51-7.
- [2.52] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.338.
- [2.53] *ibid.*, p.344.
- [2.54] CHAPMAN, B., op. cit., p.95-6.
- [2.55] WOLF, S. & TAUBER, op.cit., p.339-40.
- [2.56] *ibid.*, p.542.
- [2.57] HILL, M.L. & HINSON, D.C. Advantages of Magnetron Etching. *Solid State Technology*, 28(4):243-6, april, 1985.
- [2.58] COBURN, J.W. & WINTERS, H.F. Plasma Etching: A Discussion of Mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(2):391-403, march/april, 1979.
- [2.59] CHAPMAN, op.cit., p.43.
- [2.60] CHAPMAN, B.N. & MINKIEWICZ, V.J. Flow Rate Effects in Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(2):329-32, march/april, 1978.

- [2.61] PELLETIER, J. A Model for the Halogen-based Plasma Etching of Silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 20:858-69, 1987.
- [2.62] FLAMM, D.L. et al.- "Basic Principles of Plasma Etching for Silicon Devices". In: EINSBRUCH, N.G., ed. col. *VLSI Electronics: Microstructure Science*. Orlando, Academic Press, 1984. v.8, p.223-226.
- [2.63] 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*, B4(2):459-67, march/april, 1986.
- [2.64] GRAVES, D.B. Modelling of Plasma Processing. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 87(6):267-88, 1987.
- [2.65] FONASH, S.J. Advances in Dry Etching Processes-A Review. *Solid State Technology*, 28(1):150-8, jan., 1985.
- [2.66] CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons, New York, 1980, p.142.
- [2.67] WOLF, S. and TAUBER, R., op. cit., p.349.
- [2.68] CHAPMAN, op.cit., p.73.
- [2.69] FLAMM, D.L. Frequency Effects in Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):729-38, may/june, 1986.
- [2.70] HINSON, D.C. Plasmas for Semiconductor Fabrication: Part II. *Microelectronic Manufacturing and Testing*, 9(11):43-5, oct., 1986.
- [2.71] KOENIG, H.R. & MAISSEL, L.I. Application of RF Discharges to Sputtering. *IBM Journal of Research and Development*, 14:168-71, march, 1970.
- [2.72] EPHRATH, L.M. & DIMARIA, D.J. Review of RIE Induced Damage in Silicon Dioxide. *Solid State Technology*, 24(4):182-8, april, 1981.
- [2.73] WATANABE, T. & YOSHIDA, Y. Dielectric Breakdown of Gate Insulator Due to Reactive Ion Etching. *Solid State Technology*, 27(4):263-6, april, 1984.
- [2.74] KIM, S.U. & PUTTLITZ, A.F. Plasma Process Induced Device Degradation. *IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, CHMT-8(4):550-5, dec., 1985.
- [2.75] COBURN, J.W. & KAY, E. Positive-Ion Bombardment of Substrates in RF Diode Glow Discharge Sputtering. *Journal of Applied Physics*, 43(12):4965-71, dec., 1972.
- [2.76] HORWITZ, C.M. Rf Sputtering-Voltage Division Between Two Electrodes. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A1(1):60-8, jan./march, 1983.

- [2.77] CHAPMAN, op.cit., p.158-9.
- [2.78] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op.cit, p.350.
- [2.79] CHAPMAN, B., op.cit, p.147-51.
- [2.80] SUGANO, T., ed. & KIM, H.-G., trad. Applications of Plasma Processes to VLSI Technology. New York, John Wiley & Sons, 1985. p.125.
- [2.81] SUZUKI, K. et al. Microwave Plasma Etching. Japanese Journal of Applied Physics, 16(11):1979-84, nov., 1977.
- [2.82] BURKE, R.R. & POMOT, C. Microwave Multipolar Plasma for Etching and Deposition. Solid State Technology, 31(2):67-71, feb., 1988.
- [2.83] VEECO INSTRUMENTS. 22 important questions about ECR plasma sources. U.S.A., 1987. 8p.
- [3.1] REINBERG, A.R. Perspectives in Dry Etching. Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 87(6):1-12, 1987.
- [3.2] BERSIN, R.L. & REICHELDERFER, R.F. The DryOx Process for Etching Silicon Dioxide. Solid State Technology, 20(4):78-80, april, 1977.
- [3.3] GANDHI, S.K. VLSI Fabrication Principles. New York, John Wiley & Sons, 1983. p.475-99.
- [3.4] WOLF, S. & TAUBER, R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.515-38.
- [3.5] EPHRATH, L.M. Dry Etching Applications and Trends. Proceedings of The First International Symposium on Ultra Large Scale Integration Science and Technology, The Electrochemical Society, 87(11):247-62, 1987.
- [3.6] BREWER, P.D. et al. Laser Assisted Dry Etching. Solid State Technology, 28(4):273-86, april, 1985.
- [3.7] APPLIED MATERIALS. Precision Etch 8300: Specifications. U.S.A., 1985. 13 p.
- [3.8] LAM RESEARCH. Auto Etch 590 Oxide Plasma Etcher: Typical Process Specifications. U.S.A., 1985. 2 p.
- [3.9] TOLLIVER, D.L., op. cit., p.6-9.
- [3.10] LEYBOLD-HERAUS/INFICON, Solid State Technology, 29(4):137, april, 1986.
- [3.11] DRYTEK. Drytek Quad System Technical Information. U.S.A., [s.d.]. 2 p.
- [3.12] TOLLIVER, D.L., op.cit, p.2-3.

- [3.13] CHAPMAN, B. Introduction to Plasma Processing, Course Notes. Cambridge, Engl., 14sept.-16sept., 1988. [s.n.t.], 276 p.
- [3.14] MMT STAFF. Selection Guide: Dry Photoresist Strippers. Microelectronic Manufacturing and Testing, 10(10):39-41, sept., 1987.
- [3.15] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.569.
- [3.16] KUMAR, R. et al. Characterization of Plasma Etching for Semiconductor Applications. Solid State Technology, 19(10):54-9, oct., 1976.
- [3.17] SUZUKI, K. et al. Microwave Plasma Etching. Japanese Journal of Applied Physics, 16(11):1979-84, nov., 1977.
- [3.18] SUGANO, T., ed. & KIM, H.-G., trad. Applications of Plasma Processes to VLSI Technology. New York, John Wiley & Sons, 1985. p.129 e p.151.
- [3.19] HAYES, J. & PANDHUMSOPORN, Planar Plasma Etching of Polycrystalline Silicon. Solid State Technology, 23(11):71-8, nov., 1980.
- [3.20] HEINECKE, R.A.H. Plasma Reactor Design for the Selective Etching of SiO<sub>2</sub> on Si. Solid-State Electronics, 19(12):1039-40, dec., 1976.
- [3.21] REINBERG, R.A. RF Plasma Deposition of Inorganic Films for Semiconductor Applications. Proceedings of The Electrochemical Society, 74(1):19-21, 1974.
- [3.22] WOLF, S. and TAUBER, R.N., op. cit., p.571.
- [3.23] DONOHUE, K.G. In Line Plasma Etching of Aluminum. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 82(6):306-25, 1982.
- [3.24] GCA CORPORATION. Waferetch 606: Configuration and Facilities. U.S.A., 1985. 4 p.
- [3.25] EPHRATH, L.M. Etching Needs for VLSI. Solid State Technology, 25(7):87-92, july, 1982.
- [3.26] REINBERG, A.R. Perspectives in Dry Etching. Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 87(6):1-12, 1987.
- [3.27] FONASH, S.J. Advances in Dry Etching Processes-A Review. Solid State Technology, 28(1):150-8, jan., 1985.
- [3.28] GANDHI, S.K., op. cit., p.501.
- [3.29] SMITH, D.L. "High Pressure Etching". In: EINSBRUCH, N.G., ed. col. VLSI Electronics: Microstructure Science. Orlando, Academic Press, 1984. v.8, p.255-7.
- [3.30] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op.cit, p.571.
- [3.31] ibid., p.544.

- [3.32] HESS, D.W. & BRUCE, R.H. "Plasma Assisted Etching of Aluminum and Aluminum Alloys". In: WANG, F.F.Y., series ed. *Materials Processing Theory and Practices*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984. v.4, p.11.
- [3.33] DEHRLEIN, G.S. Reactive-ion Etching. *Physics Today*, 39(10):26-33, oct., 1986.
- [3.34] BOGLE-ROHWER, E. et al. Wall Profile Control in a Triode Etcher. *Solid State Technology*, 28(4):251-5, april, 1985.
- [3.35] LEAHY, M.F & KAGANOWICZ, G. Magnetically Enhanced Plasma Deposition and Etching. *Solid State Technology*, 30(4):99-104, april, 1987.
- [3.36] HILL, M.L. & HINSON, D.C. Advantages of Magnetron Etching. *Solid State Technology*, 28(4):243-6, april, 1985.
- [3.37] APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY. ECR Plasma Sources. Specifications. U.S.A., 1989. 6p.
- [3.38] VEECO INSTRUMENTS. 22 important questions about ECR plasma sources. U.S.A., 1987. 8p.
- [3.39] SUGANO, T., op.cit., p.125-57.
- [3.40] BROYDO, S. Important Considerations in Selecting Anisotropic Plasma Etching Equipment. *Solid State Technology*, 26(4):159-65, april, 1983.
- [3.41] CHOE, D.HG. Production RIE-II Selective Aluminum Alloy Etching. *Solid State Technology*, 28(3):165-71, march, 1985.
- [3.42] COBURN, J.W. Plasma Assisted Etching in VLSI: Equipment-Related Considerations. *Anais da Quarta Oficina Brasileira de Microeletrônica*, p.41-82, Campinas, julho, 1983.
- [3.43] KAUFMAN, H.R. Technology of Electron-Bombardment Ion Thrusters. In: *Advances in Electronics and Electron Physics*. U.S.A., Academic Press, 36:265-373, 1974.
- [3.44] BOLLINGER, D. & FINK, R. A New Production Technique: Ion Milling (Part I & Part II). *Solid State Technology*, 24(11):79-84, 24(12):97-103, nov./dec., 1980.
- [3.45] POWELL, R.A. & DOWNEY, D.F. "Reactive Ion Beam Etching". In: WANG, F.F.Y., series ed. *Materials Processing Theory and Practices*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984. v.4, p.113-214.
- [3.46] SKIDMORE, K. Use the Right Plasma to Strip Away Resist. *Semiconductor International*, 11(9):54-59, aug., 1988.
- [3.47] SELWYN, G.S. Optical Diagnostic Techniques for RIE. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing*, 87(6):220-53, 1987.

- [3.48] HARSHBARGER, W.R. "Plasma Diagnostics and End-Point Detection". In: EINSBRUCH, N.G., ed. col. VLSI Electronics: Microstructure Science. Orlando, Academic Press, 1984. v.8, p.411-46.
- [3.49] MARCOUX, P.J. & FOO, P.D. Methods of End Point Detection for Plasma Etching. *Solid State Technology*, 24(4):115-22, april, 1981.
- [3.50] DEGENKOLB, E.O. et al. Spectroscopic Study of Radio Frequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists. I. Ultraviolet Spectrum. *Applied Spectroscopy*, 30(5):520-7, may, 1976.
- [3.51] HARSHBARGER, W.R. & PORTER, R.A. Spectroscopic Analysis of R.F. Plasmas. *Solid State Technology*, 21(4):99-103, april, 1978.
- [3.52] CURTIS, B.J. & BRUNNER, H.J. End Point Determination of Aluminum  $CCl_4$  Plasma Etching by Optical Emission Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(5):829-30, may, 1978.
- [3.53] SINGER, P.H., ed. Diagnosing Plasmas and Detecting End-points. *Semiconductor International*, 11(9):66-70, aug., 1988.
- [3.54] DOLINS, S.B. et al. Monitoring and Diagnosis of Plasma Etch Process. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 1(1):23-7, feb., 1988.
- [3.55] MITTAL, S. et al. Endpoint Detection for Contacts and Vias in VLSI Technology. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society*, 87(6):254-66, 1987.
- [3.56] KORMAN, C.S. Endpoint Detection in a Batch Loaded Reactor. *Solid State Technology*, 25(4):115-20, april, 1982.
- [3.57] GREENE, J.E. Optical Espectroscopy for Diagnostic and Process Control During Glow Discharge Etching and Sputter Deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(5):1718-29, sept./oct., 1978.
- [3.58] GRIFFITS, J.E. & DEGENKOLB, E.O. Spectroscopy Stydy of Rad|ofrequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists: II Visible Spectrum. *Applied Spectroscopy*, 31(2):134-7, feb., 1977.
- [3.59] KROGH, O. & BLOM, H.O. Spectroscopic Diagnostics of Photoresist Erosion in an Aluminum Etch Plasma. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society*, 87(6):518-31, 1987.
- [3.60] MARTINET, F. DC Voltage Measurement from an RF Plasma During Plasma Etching and Deposition. *Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society*, 82(6):379-400, 1982.

- [3.61] WEISS, A.D., ed. Plasma Etching of Oxides and Nitrides. Semiconductor International, 6(3):56-62, feb., 1983.
- [3.62] LIGHT, R.W. et al. Plasma Etching Techniques for Polysilicon, SiO<sub>2</sub>, and Al/Si. Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 83(10):530-48, 1983.
- [3.63] LEAHY, M.F. Directional Plasma Etching of Polysilicon in a CF<sub>3</sub>Cl Discharge. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 82(6):176-97, 1982.
- [3.64] HERMANN, J. et al. A Multistep Etch Process for TaSi<sub>2</sub>/Polysilicon Composite Films. Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 87(6):494-506, 1987.
- [3.65] TUCKER, J.D. & POWELL, G.R. Auto Etch 690 Aluminum Etcher. [s.n.t.], Lam Research Corporation. 2 p.
- [3.66] PARK, K.O. Optical Emission and Mass Spectroscopy of Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, and BCl<sub>3</sub> Plasmas During Reactive Etching of Aluminum. Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 83(10):300-9, 1983.
- [3.67] DEATON, R. & GEORGE, A. Quantification of Laser Interference Fringes as Applied to Plasma Etch Endpoint Detection. SPIE: Lasers in Microlithography, 774:162-71, 1987.
- [3.68] BUSTA, H.H. et al. Plasma Etch Monitoring with Laser Interferometry. Solid State Technology, 22(2):61-4, feb., 1979.
- [3.69] HEIMANN, P.A. Optical Etch-Rate Monitoring Using Active Device Areas: Lateral Interference Effects. The Journal of The Electrochemical Society, 132(8):2003-6, aug., 1985.
- [3.70] RABY, B.A. Mass Spectrometric Study of Plasma Etching. Journal of Vacuum Science and Technology, 15(2):205-8, march/april, 1978.
- [3.71] BROWN, H.L. et al. Applications of Mass Spectrometers to Plasma Process Monitoring & Control. Solid State Technology, 21(7):35-8, july, 1978.
- [3.72] OSHIMA, M. Monitoring of Dry Etching Processes of SiO<sub>2</sub> on Si by Using Mass Spectra. Japanese Journal of Applied Physics, 17(3):579-80, march, 1978.
- [3.73] CLARKE, P.E. et al. Mass Spectrometric Studies of Plasma Etching of Silicon Nitride. Journal of Vacuum Science and Technology, 83(6):1614-9, nov./dec., 1985.
- [3.74] LEHMAN, H.W. et al. Plasma Diagnosis by Time Resolved Mass Spectrometry. Solid State Technology, 24(10):69-74, oct, 1981.

- [3.75] UKAI, K. & HANAZAWA, K. End-Point Determination of Aluminum Reactive Ion Etching by Discharge Impedance Monitoring. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(2):385-7, march/april, 1979.
- [3.76] CHANG, P.S. The Importance of Plasma Poly Etching Selectivities. *Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society*, 83(10):489-96, 1983.
- [3.77] APPLIED MATERIALS. AME8100 Etch Systems. U.S.A., 1985. 15p.
- [3.78] GCA CORPORATION. Waferetch 606/616: Endpoint Detection. U.S.A., 1985. 4 p.
- [3.79] COBURN, J.W. Summary Abstract: Diagnostics in Plasma Processing. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):1830-1, may/june, 1986.
- [3.80] HITCHMAN, M.L. & EICHENBERGER, V. A Simple Method of End-point Determination for Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 17(6):1378-81, nov./dec., 1980.
- [3.81] KORMAN, C.S. et al. Etching Characteristics of Polysilicon, SiO<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> in NF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> Plasmas. *Solid State Technology*, 26(1):115-24, jan., 1983.
- [3.82] GOTTSCHO, R.A., MATHAD, G.S. & SCHWARTZ, G.C. Preface. *Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing*, 87(6):iii, 1987.
- [3.83] COBURN, J.W., WINTERS, H.F. & CHUANG, T.J. Ion-surface Interactions in Plasma Etching. *Journal of Applied Physics*, 48(8):3532-40, aug., 1977.
- [3.84] GOTTSCHO, R.A. & MILLER, T.A. Optical Techniques in Plasma Diagnostics. *Pure & Applied Chemistry*, 56(2):189-208, [s.d.], 1984.
- [3.85] COBURN, J.W. & CHEN, M. Optical Emission Spectroscopy of Reactive Plasmas: A Method for Correlating Emission Intensities to Reactive Particle Density. *Journal of Applied Physics*, 51(6):3134-6, june, 1980.
- [3.86] idem [3.71].
- [3.87] MOGAB, C.J. et al. Plasma Etching of Si and SiO<sub>2</sub> The Effect of Oxygen Additions to CF<sub>4</sub> Plasmas. *Journal of Applied Physics*, 49(7):3796-803, july, 1978.
- [3.88] COBURN, J.W. & WINTERS, H.F. Plasma Etching A Discussion of Mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(2):391-403, march/april, 1979.
- [3.89] FERREIRO, L.M. et al. Mass Spectrometric and Ion Energy Diagnostics in the Study of Plasma Etching and Polymerization. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A5(4):2280-4, july/aug., 1987.



- [3.90] MITCHELL, M.J. et al. Chemiluminescence from F and XeF<sub>2</sub> Etching Reactions with Silicon. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B5(5):1444-9, sept./oct., 1987.
- [3.91] DANNER, D.A. et al. Downstream Atomic Monitoring for Absolute Etch Rate Determinations. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(4):905-7, april, 1983.
- [3.92] CHERRINGTON, B.E. Summary Abstract: The Use of Electrostatic Probes for Diagnostics. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A3(3):637-8, may/june, 1985.
- [3.93] STEINBRUCHEL, C. Langmuir Probe Measurements on CHF<sub>3</sub> and CF<sub>4</sub> Plasmas: The Role of Ions in the Reactive Sputter Etching of SiO<sub>2</sub> and Si. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(3):648-55, march, 1983.
- [3.94] MORGAN, R.A. *Plasma Etching in Semiconductor Fabrication*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1985. p.143-202.
- [3.95] BENENSON, D.M. & KWOK, H.S. On Plasma Diagnostics. *Pure & Applied Chemistry*, 54(6):1157-80, 1982.
- [3.96] DONNELLY, V.M.; FLAMM, D.L. & COLLINS, G. Laser Diagnostics of Plasma Etching: Measurement of Cl<sub>2</sub> in a Chlorine Discharge. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 21(3):817-23, sept./oct., 1982.
- [3.97] GOTTSCHO, R.A. & MANDICH, M.L. Time-resolved Optical Diagnostics of Radio Frequency Plasmas. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A3(3):617-24, may/june, 1985.
- [3.98] NISHIZAWA, J. & HAYASAKA, N. The Study of Reaction Process in Si Dry Etching. *Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing*, The Electrochemical Society, 82(6):138-45, 1982.
- [3.99] POLL, H.U. et al. In Situ Analysis of Fluorinated Gases in Plasma Etching by Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 36(4):445-51, 1982.
- [3.101] TSANG, J.C. et al. Raman Spectroscopy of Reactive Ion Etching Induced Surface Damage. *Applied Physics Letters*, 46(6):589-91, march, 1985.
- [3.102] SHANDON, S.P. Using Quadrupole Mass Spectrometers in Semiconductor Manufacturing Applications: Part II. *Microelectronic Manufacturing and Testing*, 10(13):9, dec., 1987.
- [3.103] GOLDFARB, S.R. Mass Spectrometry in IC Fabrication. *Semiconductor International*, 9(11):55-60, oct., 1986.

- [3.104] MORGAN, R.A. Plasma Etching in Semiconductor Fabrication. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1985. p.143-202.
- [3.105] COBURN, J.W. & KAY, E. Positive-Ion Bombardment of Substrates in RF Diode Glow Discharge Sputtering. Journal of Applied Physics, 43(12):4965-71, dec., 1972.
- [3.106] COBURN, J.W. & KAY, E. Some Chemical Aspects of the Fluorocarbon Plasma Etching of Silicon and its Compounds. Solid State Technology, 22(4):117-24, april, 1979.
- [4.1] WOLF, S. & TAUBER, R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.198.
- [4.2] KATZ, L.E. "Oxidation". In: SZE, S.M., ed. VLSI Technology. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.131.
- [4.3] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.188.
- [4.4] ADAMS, A.C. "Dielectric and Polysilicon Film Deposition". In: SZE, S.M., ed. VLSI Technology. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.106.
- [4.5] GANDHI, S.K. VLSI Fabrication Principles. New York, John Wiley & Sons, 1983. p.423.
- [4.6] ibid., p.447.
- [4.7] ibid., p.426.
- [4.8] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op.cit., p.190.
- [4.9] SOUZA, J.P. de; HASENACK, C.M. & SWART, J.W. The Doping of Silicon with Boron by Rapid Thermal Processing. Semiconductor Scientific Technology, 3:277-280, 1988.
- [4.10] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op.cit., p.230-4.
- [4.11] ibid., p.182-91.
- [4.12] ibid., p.182-3.
- [4.13] ibid., p.373.
- [4.14] ibid., p.265.
- [4.15] ibid., p.187.
- [4.16] PARILLO, L.C. "VLSI Process Integration". In: SZE, S.M., ed. VLSI Technology. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.467.
- [4.17] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op.cit., p.185-7.
- [4.18] ADAMS, A.C., op.cit., p.94.

- [4.19] KATZ, L.E., op.cit., p.164.
- [4.20] CHAO, H.H., Iyer, S.S. & Taur, Y. Stepped Oxide Spacer Process for Self-Aligned Silicide Without Bridging. IBM Technical Disclosure Bulletin, 26(7B):3842-4, dec., 1983.
- [4.21] FIOR, G.O. et al. High-Selectivity, Silicon Dioxide Dry Etching Process. Solid State Technology, 31(4):109-12, april, 1988.
- [4.22] MATSUD, S. Selective Etching of SiO<sub>2</sub> Relative to Si by Plasma Reactive Sputter Etching. Journal of Vacuum Science and Technology, 17(2):587-94, march/april, 1980.
- [4.23] MUCHA, J.A. The Gases of Plasma Etching: Silicon-Based Technology. Solid State Technology, 28(3):123-7, march, 1985.
- [4.24] COBURN, J.W. & WINTERS, H.F. Plasma Etching-A Discussion of Mechanisms. Journal of Vacuum Science and Technology, 16(2):391-403, march/april, 1979.
- [4.25] PELLETIER, J. A Model for the Halogen-based Plasma Etching of Silicon. Journal of Physics D: Applied Physics, 20:358-69, 1987.
- [4.26] EVANS, D.R. et al. Dry Etched Vias for Two Layer Interconnect on High Density Bipolar Integrated Circuits. Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 83(10):199-207, 1983.
- [4.27] SMOLINSKY, G. et al. Reactive Ion Etching of Silicon Oxides with Amonia and Trifluoromethane: The Role of Nitrogen in the Discharge. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 82(6):165-75, 1982.
- [4.28] EPHRATH, L.M. & PETRILLO, E.J. Parameter and Reactor Dependence of Selective Oxide RIE in CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 82(6):217-33, 1982.
- [4.29] MATSUD, S. Selective Etching of SiO<sub>2</sub> Relative to Si by Plasma Reactive Sputter Etching. Journal of Vacuum Science and Technology, 17(2):587-94, march/april, 1980.
- [4.30] TECHNIQUE FOR TAPERING CONTACT WINDOWS. IBM Technical Disclosure Bulletin, 28(11):4921-2, april, 1986.
- [4.31] SAIA, R.J. & GOROWITZ, B. Dry Etching of Tapered Contact Holes Using Multilayer Resist. Journal of The Electrochemical Society, 132(8):1954-7, aug., 1985.
- [4.32] DHONG, S.H. & PETRILLO, E.J. Sidewall Spacer Technology for MOS and Bipolar Devices. Journal of The Electrochemical Society, 133(2):389-96, feb., 1986.

- [4.33] CHERNICKI, T. et al. Formation of Sidewall Oxide Spacers by Reactive Ion Etching in CHF<sub>3</sub> and O<sub>2</sub>. Journal of The Electrochemical Society, Extended Abstracts, 83(2):325-6, oct., 1983.
- [4.34] LIGHT, R.W. et al. Plasma Etching Techniques for Polysilicon, SiO<sub>2</sub> and Al/Si. Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 83(10):530-48, 1983.
- [4.35] LIN I, D.C. et al. Magnetron Enhanced Reactive Ion Etching of SiO<sub>2</sub> and Si. Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 83(10):132-42, 1983.
- [4.36] OKANO, H. & HORIIKE, Y. High Rate Reactive Ion Etching. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 82(6):206-16, 1982.
- [4.37] SIRKIN, E.R. & CRABBLE, E. Tapering CVD SiO<sub>2</sub> Vias for Improved Metal Step Coverage Using RIE. Proceedings of The Fourth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 83(10):467-74, 1983.
- [4.38] CHANG, J.S. Selective Reactive Ion Etching of Silicon Dioxide. Solid State Technology, 27(4):214-9, april, 1984.
- [4.39] HG.CHOE, D. et al. Production RIE I. Selective Dielectric Etching. Solid State Technology, 27(4):177-83, april, 1984.
- [4.40] NAGY, A.G. Sidewall Tapering in Reactive Ion Etching. Journal of The Electrochemical Society, 132(3):689-93, march, 1985.
- [4.41] REINBERG, R.A. et al. Selective, High Rate Etching of Silicon Dioxide in Plasma Reactors at High Pressure. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 82(6):198-205, 1982.
- [4.42] MULLINS, C. Single Wafer Plasma Etching 2. SiO<sub>2</sub>: Etching Mechanisms and Characteristics. Solid State Technology, 25(8):88-92, aug., 1982.
- [4.43] CASTELLANO, R.N. Profile Control in Plasma Etching of SiO<sub>2</sub>. Solid State Technology, 27(5):203-6, may, 1984.
- [4.44] ALBIN, S. Highly Selective Plasma Etching of Contact Holes for VLSI. In: Microcircuit Engineering, London, Academic Press, 1983. p.397-404.
- [4.45] BAMPI, S. Um Experimento de Obtenção de Separadores com Óxido CVD de Parede em Processos MOS VLSI. Anais do III Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, São Paulo, julho, 1988. p.188-198.
- [4.46] BOGLE-ROHWER, E. et al. Wall Profile Control in a Triode Etcher. Solid State Technology, 28(4):251-5, april, 1985.

- [4.47] VOGEL, D. & WONG, F. Measurement and Control of Wafer Temperature in a Plasma Etching Reactor. SPIE: Optical Microlithography VI, 772:152-8, 1987.
- [4.48] COBURN, J.W. Plasma Assisted Etching in VLSI: Equipment-Related Considerations: Anais da Quarta Oficina Brasileira de Microeletrônica, Campinas, julho, 1983. p.41-82.
- [4.49] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op.cit., p.346.
- [4.50] FLAMM, D.L. et al. Basic Chemistry and Mechanisms of Plasma Etching. Journal of Vacuum Science and Technology, B1(1):23-30, jan./march, 1983.
- [4.51] COBURN, J.W. & KAY, E. Some Chemical Aspects of the Fluorocarbon Plasma Etching of Silicon and its Compounds. Solid State Technology, 22(4):117-24, april, 1979.
- [4.52] DEHRLEIN, G.S. Reactive Ion Etching Related Si Surface Residues and Subsurface Damage: Their Relationship to Fundamental Etching Mechanisms. Journal of Vacuum Science and Technology, A5(4):1585-94, july/aug., 1987.
- [4.53] 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, B4(2):459-67, march/april, 1986.
- [4.54] HEINECKE, R.A.H. Control of Relative Etch Rates of SiO<sub>2</sub> and Si in Plasma Etching. Solid State Electronics, 18(12):1146-47, dec., 1975.
- [4.55] FLAMM, D.L. et al.- "Basic Principles of Plasma Etching for Silicon Devices". In: EINSBRUCH, N.G., ed. col. VLSI Electronics: Microstructure Science. Orlando, Academic Press, 1984. v.8, p.232.
- [4.56] FLAMM, D.L. et al. XeF<sub>2</sub> and F-atom Reactions with Si: Their Significance for Plasma Etching. Solid State Technology, 26(4):117-21, april, 1983.
- [4.57] MOGAB, C.J. et al. Plasma Etching of Si and SiO<sub>2</sub> the Effect of Oxygen Additions to CF<sub>4</sub> Plasmas. Journal of Applied Physics, 49(7):3796-803, july, 1978.
- [4.58] EPHRATH, L.M. Etching Needs for VLSI. Solid State Technology, 25(7):87-92, july, 1982.
- [4.59] HOLBER, W.M. & OSGOOD Jr., R.M. Photon Assisted Plasma Etching. Solid State Technology, 30(4):139-43, april, 1987.
- [4.60] EPHRATH, L.M. Selective Etching of Silicon Dioxide Using Reactive Ion Etching with CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. Journal of The Electrochemical Society, 126(8):1419-21, aug., 1979.
- [4.61] SINGER, P.H., ed. Dry Etching of SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Semiconductor International, 9(6):98-103, may, 1986.

- [4.62] DEHRLEIN, G.S. et al. Plasma-Deposited Fluorocarbon Films on Silicon Studied by Ellipsometry. *Thin Solid Films*, 143:269-78, 1986.
- [4.63] MATSUO, S. & TAKEHARA, Y. Preferential SiO<sub>2</sub> Etching on Si Substrate by Plasma Reactive Sputter Etching. *Japanese Journal of Applied Physics*, 16(1):175-6, jan., 1977.
- [4.64] FLAMM, D.L. Frequency Effects in Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):729-38, may/june, 1986.
- [4.65] FORTUÑO, G. Silicon Dioxide Reactive Ion Etching Dependence on Sheath Voltage. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):744-7, may/june, 1986.
- [4.66] ZAWAIDEH, E. & KIM, N.S. A Generalized Plasma Etching Model. *Journal of Applied Physics*, 64(8):4199-207, 15 of oct., 1988.
- [4.67] KINOSHITA, H. et al. Plasma Characteristics and Etch Uniformity in CF<sub>4</sub> Magnetron Etching Using an Annular Permanent Magnet. *Journal of Applied Physics*, 62(10):4269-72, 15 of nov., 1987.
- [4.68] HOEK, W.G.M. van den et al. Power Loss Mechanisms in Radio Frequency Dry Etching Systems. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B5(3):647-51, may/june, 1987.
- [4.69] FORTUÑO, G. & DEHRLEIN, G.S. Hollow Cathode Etching of Si and SiO<sub>2</sub> Using CF<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(5):1447-9, may, 1989.
- [4.70] idem [4.47].
- [4.71] MATHAD, G.S. Review of Single Wafer Reactor Technology for Device Processing. *Solid State Technology*, 28(4):221-5, april, 1985.
- [4.72] KELLER, J.H. RIE Plasma and Etch Mechanisms. *Materials Research Society Symposium's Proceedings*, 68:249-60, 1986.
- [4.73] MAUER, J.L. et al. Selective Etching of Oxide in a CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Plasma. *Journal of The Electrochemical Society*, Extended Abstracts, 81(2):674-7, 1981.
- [4.74] SAWIN, H.H. A Review of Plasma Processing Fundamentals. *Solid State Technology*, 28(4):211-6, april, 1985.
- [4.75] YIN, G.Z. et JULLIE, D.W. Orthogonal Design for Process Optimization and its Application in Plasma Etching. *Solid State Technology*, 30(5):127-32, may, 1987.
- [4.76] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.618-46.
- [4.77] ALLEN, K.D. et al. The Plasma Etching of Polysilicon with CF<sub>3</sub>Cl/Argon Discharges: Part I. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(11):2315-25, nov., 1986.

- [4.78] ENOMOTO, T. Loading Effect and Temperature Dependence of Etch Rate of Silicon Materials in CF<sub>4</sub> Plasma. *Solid State Technology*, 23(4):117-21, april, 1980.
- [4.79] KIM, S.U. & PUTTLITZ, A.F. Plasma Process Induced Device Degradation. *IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, CHMT-8(4):550-5, dec., 1985.
- [4.80] EPHRATH, L.M. & DIMARIA, D.J. Review of RIE Induced Damage in Silicon Dioxide. *Solid State Technology*, 24(4):182-8, april, 1981.
- [4.81] SAMUKAWA, S. Damage Caused by Stored Charge During ECR Plasma Etching. *Second Symposium on ULSI, The Electrochemical Society*, 89:238-239, may, 1989.
- [4.82] WATANABE, T. & YOSHIDA, Y. Dielectric Breakdown of Gate Insulator Due to Reactive Ion Etching. *Solid State Technology*, 27(4):263-6, april, 1984.
- [4.83] RYDÉN, K.-H. et al. Oxide Breakdown Due to Charge Accumulation During Plasma Etching. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(12):3113-8, dec., 1987.
- [4.84] TSUNOKINI, K. et al. The Effect of Charge Build-up on Gate Oxide Breakdown During Dry Etching. *19th Conference on State Devices and Materials, Extended Abstracts*, p.195-8, Tokyo, 1987.
- [4.85] FONASH, S.J. Damage Effects in Dry Etching. *Solid State Technology*, 28(4):201-5, april, 1985.
- [4.86] SINGER, P.H., ed. Evaluating Plasma Damage in Thin Oxides. *Semiconductor International*, 10(9):36-8, aug., 1987.
- [4.87] IKAWA, E. et al. Annealing and Oxidation Effects After CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Dry Etching for Damage Recovery. *Surface Science*, 172:763-72, 1986.
- [4.88] VITKAVAGE, D.J. & MAYER, T.M. Residue Formation on Si Surfaces in a CHF<sub>3</sub> Discharge Environment. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B4(6):1283-91, nov./ dec., 1986.
- [4.89] SINGH, A. Removal Processes for Damage and Contamination After CF<sub>4</sub>/40%H<sub>2</sub> Reactive Ion Etching of Silicon. *Microelectronics Journal*, 18(5):13-24, 1987.
- [4.90] MIKKELSEN Jr., J.C. & WU, I.-W. Severe Loss of Dopant Activity Due to CHF<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub> Reactive Ion Etch Damage. *Applied Physics Letters*, 49(2):103-5, 14 july, 1986.
- [4.91] PINTO, R. & BABU, R.S. Annealing of Silicon Damage Caused by Reactive Ion Etching in SF<sub>6</sub> Gas Mixtures. *Applied Physics Letters*, 48(21):1427-9, 26 may, 1986.
- [4.92] DEHRLEIN, G.S. Reactive-ion Etching. *Physics Today*, 39(10):26-33, oct., 1986.

- [4.93] DEHRLEIN et al. Summary Abstract: Reactive Ion Etching Related Si Surface Residues and Subsurface Disorder. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):750-1, may/june, 1986.
- [4.94] TSANG, J.C. et al. Raman Spectroscopy of Reactive Ion Etching Induced Surface Damage. *Applied Physics Letters*, 46(6):589-91, march, 1985.
- [4.95] CHEN, F.Y. & LIN, C.H. Damage of Silicon Induced by Low-Energy Ar Magnetron Discharges. *Semiconductor Science and Technology*, 2:533-6, 1987.
- [4.96] FONASH, S.J. & ROHATGI, A. "RIE Damage and Its Control in Silicon Processing". In: GUPTA, D.C. & LANGER, P.H., ed. *Emerging Semiconductor Technology*. [s.l.], American Society for Testing and Materials, 1986. ASTM STP 960, p.163-72.
- [4.97] OSTLING, M. et al. A Comparison of Different Methods for Removal of Damage Caused by Reactive Sputter Etching of Silicon. *SPIE*, 785:116-119.
- [4.98] WANG, J.S.; FONASH, S.J. & ASHOK, S. Passivation of Dry-Etching Damage Using Low-Energy Hydrogen Implants, *IEEE Electron Device Letters*, EDL4(12):432-5, dec., 1983.
- [4.99] IKAWA, E. et al. Photo Cleaning of Si Surface After Reactive Ion Etching. *IEEE 1987 Symposium on VLSI Technology*, Digest of Technical Papers, 285:27-28.
- [4.100] RAMSON, C.M. et al. Short-time Annealing of Dry-Etching Damage. *Proceedings of The Fifth Symposium on Plasma Processing*, 85(1):579-86, 1985.
- [4.101] SAKAI, T. et al. Elevated Electrode Integrated Circuits. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED26(4):379-85, april, 1979.
- [4.102] WING, T.H. et al. Self Aligned Bipolar Transistors for High-Performance and Low-Power-Delay VLSI. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED28(9):1010-3, sept., 1981.
- [4.103] CHIU, K.Y. et al. A Bird's Break Free Local Oxidation Technology Feasible for VLSI Circuits Fabrication. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, SC17(2):166-70, april, 1982.
- [4.104] SAWADA, S. et al. Improvement in SWAMI Process for VLSI Device Isolation. *Journal of The Electrochemical Society*, Extended Abstracts, 82(2):492-3, 1982.
- [4.105] SHIBATA, T. et al. An Optimally Designed Process for Submicrometer MOSFET's. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, SC17(2):161-5, april, 1982.



- [4.106] TSANG, P.J. et al. Fabrication of High-Performance LDDFET's with Oxide Sidewall-Spacer Technology. *IEEE Journal of Solid State Circuits*, SC17(2):220-6, april, 1982.
- [4.107] MA, W.H.L. - Plasma Resists Image Stabilization Technique (PRIST). *IEDM Technical Digest*, Washington DC, U.S.A., 8-10dec., 1980. p.574-5.
- [4.108] EPHRAIM, L.M. Reactive Ion Etching for VLSI. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED28(11):1315-9, nov., 1981.
- [4.109] NULMAN, J. & KRUSIUS, J.P. High Resolution Electron Beam and Dry Etch Based Process for Self-Aligned 200nm SiFET's. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B3(1):299-305, jan./feb., 1985.
- [4.110] TSANG, P.J. et al. Sidewall Spacer Technology. *Journal of The Electrochemical Society*, Extended Abstracts, B2(2):373-4, 1982.
- [5.1] FONASH, S.J. Advances in Dry Etching Processes A Review. *Solid State Technology*, 28(1):150-9, jan., 1985.
- [5.2] WOLF, S. & TAUBER, R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.569-70.
- [5.3] DIELEMAN, J. & SANDERS, F.H.M. Plasma Effluent Etching: Selective and Non-Damaging. *Solid State Technology*, 27(4):191-6, april, 1984.
- [5.4] INDUSTRY NEWS UPDATE: DRY ETCHING MARKET 'RIE TO DOMINATE'. *Solid State Technology*, 27(4):68, april, 1984.
- [5.5] POWELL, R.A. & DOWNEY, D.F. "Reactive Ion Beam Etching". In: WANG, F.F.Y., series ed. *Materials Processing Theory and Practices*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984. v.4, p.113-214.
- [5.6] HORIIKE, Y.; SHIBAGAKI, M. & KADONO, K. Si and SiO<sub>2</sub> Etching Characteristics by Fluorocarbon Ion Beam. *Japanese Journal of Applied Physics*, Short Notes, 18(12):2309-10, dec., 1979.
- [5.7] GEIS, M.W. et al. A novel Anisotropic Dry Etching Technique. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(4):1390-3, nov./dec., 1981.
- [5.8] LINCOLN, G.A. et al. Large Area Ion Beam Assisted Etching of GaAs with High Etch Rates and Controlled Anisotropy. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B1(4):1043-6, oct./dec., 1983.
- [5.9] PANG, S.W. Dry etching Induced Damage in Si and GaAs. *Solid State Technology*, 27(4):249-56, april, 1984.
- [5.10] BOLLINGER, L.D. Ion Beam Etching with Reactive Gases. *Solid State Technology*, 26(1):99-108, jan., 1983.

- [5.11] WOLF, S. & TAUBER, R.N., op. cit., p.563.
- [5.12] HESS, D.W. & BRUCE, R.H. "Plasma-Assisted Etching of Aluminum and Aluminum Alloys". In: WANG, F.F.Y., series ed. Materials Processing Theory and Practices. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984. v.4, p.33.
- [5.13] REINBERG, A.R. Perspectives in Dry Etching. Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 87(6):1-12, 1987.
- [5.14] DEHRLEIN, G.S.; SCHAD, R.G. & JASO, M.A. Mechanism of Silicon Surface Roughening by Reactive Ion Etching. Surface and Science Analysis, 8:243-6, 1986.
- [5.15] EPHRATH, L.M. Etching Needs for VLSI. Solid State Technology, 25(7):87-92, July, 1982.
- [5.16] CHANG, J.S. Selective Reactive Ion Etching of Silicon Dioxide. Solid State Technology, 27(4):214-9, April, 1984.
- [5.17] BOLLINGER, D.; IIDA, S. & MATSUMOTO, O. Reactive Ion Etching: Its Basis and Future. Solid State Technology, 27(6):167-73, 1984.
- [5.18] STENGER, H.G. et al. Reaction Kinetics and Reactor Modelling of the Plasma Etching of Silicon. AIChE Journal, 33(7):1187-95, July, 1987.
- [5.19] BARKANIC, J.A. et al. Plasma Etching Using NF<sub>3</sub>: A Review. Solid State Technology, 32(4):109-15, April, 1989.
- [5.20] FIOR, G.O.; GIFFEN, L.N. & PALMER, W.W. High Selectivity, Silicon Dioxide Dry Etching Process. Solid State Technology, 31(4):109-12, April, 1988.
- [5.21] BOUCHER Jr., C.F. Highly Anisotropic Trench Etch Process for Silicon-on-Insulator (SOI) Technology Utilizing Fluorine Chemistry. Proceedings of The Symposium on Dry Process, The Electrochemical Society, 88(7):63-70, 1988.
- [5.22] RAD, D.B. & GLEASON, R.E. Etching of Polysilicon Gates for VLSI. Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing. The Electrochemical Society, 87(6):582-98, 1987.
- [5.23] NING, T.H. et al. self-Aligned Bipolar Transistors for High-Performance and Low-Power-Delay VLSI. IEEE Transactions on Electron Devices, ED28(9):1010-3, Sept., 1981.
- [5.24] WASHIO, K.; NAKAMURA, T. & HAYASHIDA, T. Fabrication Process and Device Characteristics of Sidewall Base Contact Structure Transistor Using Two-Step Oxidation of Sidewall Surface. IEEE Transactions on Electron Devices, ED35(10):1596-600, Oct., 1988.
- [5.25] HILL, M.L. & HINSON, D.C. Advantages of Magnetron Etching. Solid State Technology, 28(4):243-6, April, 1983.

- [5.26] CHAPMAN, B. Glow Discharge Processes. New York, John Wiley & Sons, New York, 1980, p.147-51.
- [5.27] FREITAS, W.J. & FÉRIS, E.B.R. Gerador de RF para Equipamento de Corrosão por Plasma. Anais do II Congresso Brasileiro da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, p.605, São Paulo, July, 1987.
- [5.28] REINBERG, A.R. Perspectives in Dry Etching. Proceedings of The Sixth Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 87(6):1-12, 1987.
- [5.29] MAISSEL, L.M. "Application of Sputtering to the Deposition of Films". In: MAISSEL, L.M. & GLANG, R., ed. Handbook of Thin Film Technology. New York, McGraw-Hill Book Co., 1970. p.4.14-5.
- [5.30] TURNER, F. Sputtering Systems. 12th Annual Vacuum Technology Seminar, Varian Associates, Palo Alto, 5 of June, 1974. VR-89, 38p.
- [5.31] SCHWARZ, G.C.; JONES, R.E. & MAISSEL, L.I. Distribution of Material Sputtered from a Disk Electrode. Journal of Vacuum Science and Technology, 6(3):351-4, March, 1969.
- [5.32] DRYTEK. The DRIE Plasma Etching Systems: Technical Specifications. U.S.A., 1985. 16p.
- [5.33] APPLIED MATERIALS. Precision Etch 8300: Specifications. U.S.A., 1985. 14p.
- [5.34] GCA CORPORATION. Waferetch 606: Data Sheet. U.S.A., 1985. 4p.
- [5.35] DONOHUE, K.G. In-Line Plasma Etching of Aluminum. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, The Electrochemical Society, 82(6):306-25, 1982.
- [5.37] CHAPMAN, B., op. cit., p.394-5.
- [5.38] ibid., p.390.
- [5.39] ibid., p.189.
- [5.40] YIN, G.Z. & JILLIE, D.W. Orthogonal Design for Process Optimization and Its Application in Plasma Etching. Solid State Technology, 30(5):127-32, May, 1987.
- [5.41] ELECTROTECH. Plasmafab M1 Dry Etching System. U.S.A., 1985. 8p.
- [5.42] PLASMA TECHNOLOGY. RIE 8000: Production System. Great Britain, [s.d.]. 6p.
- [5.43] AIRCO-TEMESCAL. Plasma Settle II: Cassete to Cassete Load-Lock Plasma/RIE System. U.S.A., 1983. 12p.
- [5.44] MATERIALS RESEARCH CORPORATION. Magnetron Ion Etcher MIE 710. U.S.A., 1985. 2p. [5.45] THE SEMI GROUP. The System 1000. U.S.A., [s.d.], 6p.

- [5.46] LAM RESEARCH. Auto Etch 590 Oxide Plasma Etcher: Typical Specifications. U.S.A., 1985. 1p.
- [5.47] DRYTEK. Drytek Quad System Technical Information. U.S.A., 1985. 2p.
- [5.48] PERKIN-ELMER. Omni-Etch 10000: Dry Processing System. U.S.A., sept., 1982. 8p.
- [5.49] HOEK, W.G.M. van den; VRIES, C.A.M. de & HEIDMAN, M.G.J. Power Loss Mechanisms in Radio Frequency Dry Etching Systems. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 85(3):647-51, may/june, 1987.
- [5.50] SCHREIER, S. On the Breakdown Voltage of Some Electro-negative Gases at Low Pressure. *Transactions on Power, Apparatus and Systems*, 83(5):468-71, may, 1964.
- [5.51] FLAMM, D.L. Frequency Effects in Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):729-38, may/june, 1986.
- [5.52] NASSER, E. *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. New York, John Wiley & Sons, 1971. p.369.
- [5.53] *ibid.*, p.430.
- [5.54] MORGAN, R.A. *Plasma Etching in Semiconductor Fabrication*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1985. p.179.
- [5.55] STEINBRÜCHEL, C. Langmuir Probe Measurements on CHF<sub>3</sub> and CF<sub>4</sub> Plasmas: The Role of Ions in the Reactive Sputter Etching of SiO<sub>2</sub> and Si. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(3):648-55, march, 1983.
- [5.56] MORGAN, R.A., *op. cit.*, p.198.
- [5.57] WARD, R.W. An Introduction to Plasma Etching. *Seminário, Plasma-Therm Inc.. [IMEC/Bélgica], [s.d.]*.
- [5.58] COBURN, J.W. Plasma Assisted Etching: Equipmente Related Considerations. *Anais da Quarta Oficina Brasileira de Microeletrônica*, Campinas, março, 1983. p.41-82.
- [5.59] CHAPMAN, B.N. & MINKIEWICZ, V.J. Flow Rate Effects in Plasma Etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(2):329-32, march/april, 1978.
- [5.60] BURGRAAF, P.S., ed. *Plasma Etching Technology*. *Semiconductor International*, 21(13):49-58, dec., 1979.
- [5.61] MKS INSTRUMENTS. *Mass Flow Control Systems*. U.S.A., 1984, 9p.
- [5.62] CLARK, W.R. & SULLIVAN, J.J. Comparison of Pump Speed Control Techniques for Pressure Control in Plasma/LPCVD Systems. *Solid State Technology*, 25(3):105-7, march, 1982.

- [5.63] CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes.** New York, John Wiley & Sons, New York, 1980, p.330-7.
- [5.64] CHAPMAN, B.N. & HANSEN, T.A. The Implication of Flow-Rate Dependences in Plasma Etching. **Journal of Vacuum Science and Technology**, 51(7):3608-13, july, 1980.
- [5.65] THE CHEMICAL RUBBER CO., **Handbook of Chemistry and Physics**, 52nd. ed., Cleveland, Ohio, 1971. p.B63-156.
- [5.66] THE CHEMICAL RUBBER CO., **Handbook of Chemistry and Physics**, 52nd. ed., Cleveland, Ohio, 1971. p.C75-C542.
- [5.67] O'HANLON, J.F. **A User's Guide to Vacuum Technology.** New York, John Wiley & Sons, 1980. p.281.
- [5.68] *ibid.*, p.131.
- [5.69]
- [5.70] ROTH, A. **Vacuum Technology.** Amsterdam, North-Holland Publishing, 1976. p.44.
- [5.71] *ibid.*, p.37.
- [5.72] *ibid.*, p.107.
- [5.73] *ibid.*, p.111.
- [5.74] *ibid.*, p.110.
- [5.75] *ibid.*, p.112-3.
- [5.76] *ibid.*, p.115.
- [5.77] O'HANLON, J.F., *op. cit.*, p.22.
- [5.78] ROTH, A., *op. cit.*, p.114.
- [5.79] *ibid.*, p.85.
- [5.80] MATHAD, G.S. Review of Single Wafer Reactor Technology for Device Processing. **Solid State Technology**, 28(4):221-5, april, 1985.
- [5.81] REINBERG, R.A. RF Plasma Deposition of Inorganic Films for Semiconductor Applications. **Proceedings of The Electrochemical Society**, 74(1):19-21, 1974.
- [5.82] MOGAB, C.J. The Loading Effect in Plasma Etching. **Journal of The Electrochemical Society**, 124(8):1263-8, aug., 1977.
- [5.83] ROTH, A., *op. cit.*, p.89.
- [5.84] *ibid.*, p.82.
- [5.85] EDWARDS HIGH-VACUUM. **Edwards Vacuum Products**, p.15-31, 1989.

- [5.86] BALZERS. Balzers Vacuum Components, Edition 86/88, p.83-8.
- [5.87] MELLIAR-SMITH, C.M. & MOGAB, C.J. "Plasma Assisted Etching Techniques for Pattern Delineation". In: VOSSEN, J.L. & KERN, W. eds. *Thin Film Processes*. Academic Press, New York, 1978. p.510.
- [5.89] KUMAGAI, H.Y. Design of Plasma Etching and Deposition Systems. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):1800-4, may/june, 1986.
- [5.90] EHV Semiconductor Applications: The Semiconductor Industry. Edwards High Vacuum, England, [s.d.]. Technical Information 03-11305-51-895, p.
- [5.91] DUVAL, P. Vacuum Problems in Today's Integrated Circuit Manufacturing Systems: Part I. *Solid State Technology*, 25(8):110-6, aug., 1982.
- [5.92] O'HANLON, J.F., op. cit., pp163-7.
- [5.93] CURRINGTON, I.; DEVANEY A. & CONNOCK, P. Mechanical Vacuum Pumping Equipment for Applications Involving Corrosive and Agressive Materials. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20(4):1019-22, april, 1982.
- [5.94] SARKOZY, R.F. & GATTI, H.W. Semiconductor Vacuum Processing: Protection of the Mechanical Pumping System. *Solid State Technology*, 29(9):143-9, sept., 1986.
- [5.95] DUVAL, P. Vacuum Problems in Today's Integrated Circuit Manufacturing Systems: Part II. *Solid State Technology*, 25(9):124-30, sept., 1982.
- [5.96] O'HANLON, op. cit., p.259-60.
- [5.97] SIRKIN, E.R. & POWELL, R.D. Identification and Elimination of Chlorofluorocarbon Pump Fluid Contamination in a Plasma Etch System. *Journal of Vacuum Science and Technology*, B1(1):74-6, jan./march, 1983.
- [5.98] O'HANLON, op. cit., p.169-72.
- [5.99] BACHMANN, P. & BERGES, H.P. Safety Aspects of Oil Sealed Rotary Vane Vacuum Pumps in CVD Applications. *Solid State Technology*, 29(7):83-7, july, 1986.
- [5.100] HERB, G.K. et al. Plasma Processing: Some Safety, Health and Engineering Considerations. *Solid State Technology*, 26(8):185-94, aug., 1983.
- [5.101] SANTOS, S.F. dos. Sistema Automático de Casamento de Impedâncias. São Paulo, LSI-EPUSP, dec., 1987. *Relatório Interno*, 21p.
- [5.102] FORTUÑO, G. Silicon Dioxide Reactive Ion Etching Dependence on Sheath Voltage. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4(3):744-7, may/june, 1986.

- [5.103] ALLEN, K.D.; SAWIN, H.H. et al. The Plasma Etching of Polysilicon with CF<sub>3</sub>Cl/Argon Discharges. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(11):2315-25, nov., 1986.
- [5.104] MURRAY, C., ed. Mass Flow Controllers: Assuring Precise Process Gas Flows. *Semiconductor International*, 28(11):72-8, oct., 1985.
- [5.105] SULLIVAN, J.J. A Guide to the Selection of MKS Flow Controllers and Control Valves for Semiconductor Processing. U.S.A., MKS Instruments Inc., [s.n.t.].
- [5.106] MKS INSTRUMENTS. Pressure Measurement. U.S.A., 1986. Short Form Catalog SF-86, 11p.
- [5.107] ENOMOTO, T. Loading Effect and Temperature Dependence of Etch Rate of Silicon Materials in CF<sub>4</sub> Plasmas. *Solid State Technology*, 23(4):117-21, april, 1980.
- [5.108] CARLILE, R.N.; LIANG, V.C. & SMADI, M.M. High Quality Trench Etching in Silicon. *Solid State Technology*, 32(4):119-23, april, 1989.
- [5.109] VOGEL, D. & WONG, F. Measurement and Control of Wafer Temperature in a Plasma Etching Reactor. *SPIE: Optical Microlithography VI*, 772:152-7, 1987.
- [5.110] EGERTON, E.J. et al. Positive Wafer Temperature Control to Increase Dry Etch Throughput and Yield. *Solid State Technology*, 25(8):84-7, aug., 1982.
- [5.111] GCA CORPORATION. Waferetch 606/616 Technical Equipment Note: Wafer Temperature Control. U.S.A., aug., 1985. EN n° WTC-1, 3p.
- [5.113] SILVA, M.L.P. da Estudo da Corrosão de SiO<sub>2</sub>/Si em Plasma de CF<sub>4</sub> por Espectrometria de Massa e Interferometria. *Dissertação de Mestrado*, São Paulo, IQUSP, 1989.
- [5.114] FERREIRA, R.D. Projeto e Construção de um Controlador para Monocromador. *Relatório Interno*, São Paulo, LSI/EPUSP, março, 1988. 19p.
- [5.115] FRANZIN, R.M.; SACCHETTO, R.F. et al. Projeto FIPEC Corrosão por Plasma: Documentação. *Relatório Interno*, São Paulo, LSI/EPUSP, set., 1989. 113p.
- [5.116] PILÓN, P. Sistema de Medição de Tensão na Câmara de Plasma. *Relatório Interno*, São Paulo, LSI-EPUSP, 1988. ms.
- [5.117] SACCHETTO, R.F. Interferômetro Óptico. *Relatório Interno*, São Paulo, LSI/EPUSP, 1987.
- [5.118] INSTRUMENTOS ELETRICOS ENGRD. Manual de Instruções do Indicador-Controlador Modelo 2100. São Paulo, [s.d.]. p.
- [6.1] O'HANLON, J.F. A User's Guide to Vacuum Technology. New York, John Wiley & Sons, 1980. p.51-5.

- [6.2] MKS INSTRUMENTS. MKS Baratron Type 227A Absolute Pressure Gauge Instruction Manual. U.S.A., 1985. p.
- [6.3] IFUSP. Apostila de Medidas Físicas. Laboratório de Física I e II, São Paulo, 1988.
- [6.4] VANIN, V.A. & HELENE, D.A.M. Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental. Edgard Blucher, São Paulo, 1981.
- [6.6] SANTOS, S.F. dos. Sistema Automático de Casamento de Impedâncias. Relatório Interno, São Paulo, LSI-EPUSP, dez., 1987. Interno, 21p.
- [6.7] FREITAS, W.J. & FÉRIS, E.B.R. Gerador de RF para Equipamento de Corrosão por Plasma. Anais do II Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, p.605, São Paulo, julho, 1987.
- [6.8] MKS INSTRUMENTS. MKS Mass Flowmeter & Flow Controller Model 1259B: Instruction Manual. U.S.A., 1985. p.
- [6.9] MURRAY, C., ed. Mass Flow Controllers: Assuring Precise Process Gas Flows. Semiconductor International, 28(11):72-8, oct., 1985.
- [6.10] PILON, P. Sistema de Medição de Tensão na Câmara de Plasma. Relatório Interno, São Paulo, LSI-EPUSP, 1988. ms.
- [6.11] INSTRUMENTOS ELÉTRICOS ENGR0. Manual de Instruções do Indicador-Controlador Modelo 2100. São Paulo, [s.d.]. p.
- [6.12] EGERTON, E.J. et al. Positive Wafer Temperature Control to Increase Dry Etch Throughput and Yield. Solid State Technology, 25(8):84-7, aug., 1982.
- [6.13] VOGEL, D. & WONG, F. Measurement and Control of Wafer Temperature in a Plasma Etching Reactor. SPIE Optical Microlithography VI, 772:152-7, 1987.
- [6.14] SHIPLEY. MICROPOSIT 1300 Series Photo-resist. U.S.A., July, 1983. Catálogo nº MPRO 1300C, 2p.
- [6.15] PLISKIN, W.A. Refractive Index Dispersion of Dielectric Films Used in the Semiconductor Industry. Journal of The Electrochemical Society, 134(11):2819-26, nov., 1987.
- [6.16] ZASNICOFF, L.S. Utilização do Forno de Oxidação Pirogênica. Relatório Interno, São Paulo, LME-EPUSP, [s.d.]. p.
- [6.17] KATZ, L.E. "Oxidation". In: SZE, S.M., ed. VLSI Technology. 2. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Co. [1983] p.142-5.
- [6.18] TAFT, E.A. The Optical Constants of Silicon and Dry Oxygen Oxides of Silicon at 5461Å. Journal of The Electrochemical Society, 125(6):968-94, June, 1978.
- [6.19] TAFT, E.A. Index of Refraction of Steam Grown Oxides on Silicon. Journal of The Electrochemical Society, 127(4):993-4, April, 1980.



- [6.20] ARCHER, R.J. Manual on Ellipsometry. U.S.A., Gaertner Scientific Corporation, 1968.
- [6.21] VEECO-SLOAN TECHNOLOGY DIVISION. Dektak 3030 Surface Profile Measuring System: Installation, Operation and Maintenance Manual. U.S.A., [s.d.]. P/N 153930, rev. 1.7, p.
- [6.22] PINTO, R.C.C. Controle de Processos de Corrosão por Plasma Gasoso por Meios Ópticos. Relatório Interno, São Paulo, LSI/EPUSP, out., 1985, 29p.
- [6.23] SEABRA, A.C.; SILVA, M.L.P. da; ZUFFO, J.A. Construção e Caracterização de um Equipamento de Corrosão por Plasma Gasoso. Anais do II Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, p.539-48, São Paulo, julho, 1987.
- [6.24] SEABRA, A.C.; BRAZ, I.C. & RODRIGUES Neto, C. Otimização da Taxa, Uniformidade e Seletividade na Corrosão a Seco de Filmes de SiO<sub>2</sub> em Plasmas de CF<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. Anais do III Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, p.166-75, São Paulo, julho, 1988.
- [6.25] SEABRA, A.C. Estudo e Controle do Grau de Anisotropia na Corrosão a Seco de Dióxido de Silício. Anais do IV Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, p.361-70, Porto Alegre, July, 1989.
- [6.26] McCRAKIN, F.L. A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements. U.S.A., National Bureau of Standards, April, 1969, Technical Note nº 479, 79p.
- [6.27] SANTOS Filho, S.G. dos. Aplicação de Filmes de Titânio e do Escoamento Térmico Rápido de Camadas de PSG na Fabricação de Circuitos Integrados nMOS. Dissertação de Mestrado, São Paulo, EPUSP, 1988.
- [6.28] DHONG, S.H. & PETRILLO, E.J. Sidewall Spacer Technology for MOS and Bipolar Devices. Journal of The Electrochemical Society, 133(2):389-96, Feb., 1986.
- [6.29] COBURN, J.W. & WINTERS, H.F. Plasma Etching A Discussion of Mechanisms. Journal of Vacuum Science and Technology, 16(2):391-403, March/April, 1979.
- [6.30] TACHI, S. & OKUDAIRA, S. Chemical Sputtering of Silicon by F<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, and Br<sup>+</sup> Ions: Reactive Spot Model for Reactive Ion Etching. Journal of Vacuum Science and Technology, B4(2):459-67, March/April, 1986.
- [6.31] STEINBRÜCHEL, C. Langmuir Probe Measurements on CHF<sub>3</sub> and CF<sub>4</sub> Plasmas: The Role of Ions in the Reactive Sputter Etching of SiO<sub>2</sub> and Si. Journal of The Electrochemical Society, 130(3):648-55, March, 1983.
- [6.32] EPHRATH, L.M. & PETRILLO, E.J. Parameter and Reactor Dependence of Selective Oxide RIE in CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. Proceedings of The Third Symposium on Plasma Processing, 82(6):217-33, 1982.

- [6.33] FEDYNYSHYN, T.H.; GRYNKEWICH, G.W. & MA, T.P. Mask Dependant Etch Rates II. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(10):2580-5, oct., 1987.
- [6.35] WOLF, S. & TAUBER, R.N. *Silicon Processing for the VLSI Era*. 1.ed. rev., Sunset Beach, Lattice Press, 1987. v.1, p.452-3.
- [6.36] DEHRLEIN, G.S.; SCHAD, R.G.; JASO, M.A. Mechanism of Silicon Surface Roughening by Reactive Ion Etching. *Surface and Instrumentation Analysis*, 8(6):243-6, 1986.
- [6.37] ISCOFF, R. ed. *Dry Etching Systems: Gearing Up for Larger Wafers*. *Semiconductor International*, 8(11):48-60, oct., 1985.

