



## **INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NA MORFOLOGIA DO SILÍCIO CORROÍDO POR JATO DE PLASMA DE SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> A BAIXA PRESSÃO**

**Shirley Mayumi Wakavaiachi, smw@ita.br**

**Homero Santiago Maciel, homero@ita.br**

**Rodrigo Sávio Pessoa, rspessoa@ita.br**

**Mariana Amorim Fraga, mafraga@ita.br**

**Leandro Leite Tezani, tezani@ita.br**

**Cícero Luiz Alves Cunha, cicero@ita.br**

**Marcos Massi, massi@ita.br**

Laboratório de Plasmas e Processos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900, São José dos Campos-SP.

**Resumo:** Neste trabalho é investigada a influência da concentração do oxigênio na morfologia do silício corroído em um sistema de jato de plasma a baixa pressão utilizando os gases hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>). Os substratos de silício para o processo de corrosão foram mascarados por níquel através de processos fotolitográficos e “lift-off”. As corrosões foram realizadas sob diferentes concentrações de O<sub>2</sub> sendo que as demais condições foram mantidas constantes. As técnicas de perfilometria ótica e microscopia eletrônica de varredura foram empregadas para medir a profundidade corroída e para analisar a morfologia da superfície. Observou-se que o aumento da proporção de O<sub>2</sub> na mistura SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>, mantida em 10 sccm na vazão da mistura gasosa, propiciou um aumento da anisotropia da parede do canal corroído. Além disso, o aumento gradativo da concentração de O<sub>2</sub> reduziu a quantidade de flúor o que resultou na diminuição da rugosidade da superfície.

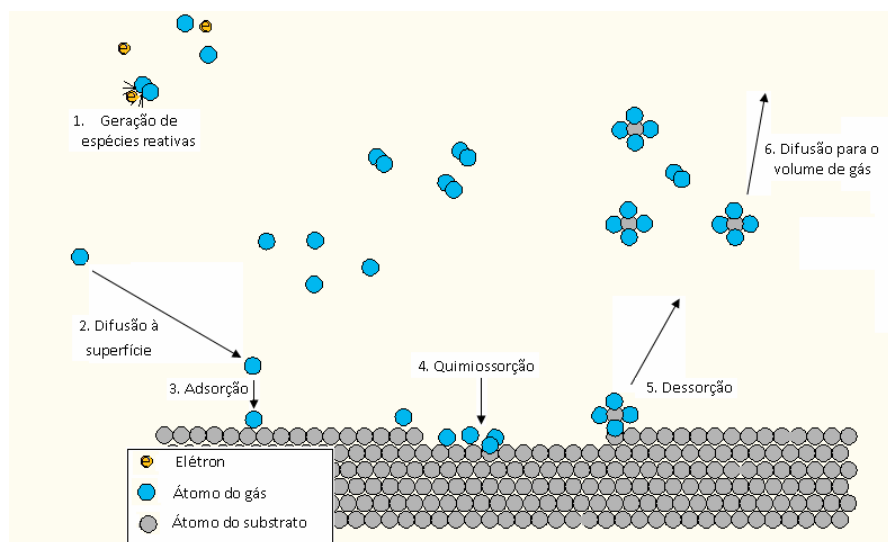
**Palavras-chave:** silício, microfabricação, corrosão seca, jato de plasma, morfologia

### **1. INTRODUÇÃO**

A corrosão do silício (Si) é uma etapa fundamental no processo de microfabricação de dispositivos MEMS (*Micro-electro-mechanical systems*) como sensores e acelerômetros. Atualmente, um dos processos mais utilizados na corrosão desse material é baseado na “tecnologia de plasmas frios”. Esse processo de corrosão “seca” baseia-se nas reações químicas entre o plasma e a superfície do material de modo a promover a remoção do mesmo. A combinação das espécies neutras reativas com as espécies carregadas que constituem o plasma permite a obtenção de uma corrosão rápida, direcional e de grande área. Isto se deve ao fluxo de íons energéticos sobre a superfície do material que proporciona o aumento da velocidade da reação entre espécies reativas do plasma com a superfície estimulando, de uma forma mais eficiente, a dessorção dos produtos voláteis. Estas características permitem o controle fino e preciso do tamanho dos padrões transferidos pela máscara litográfica bem como dos perfis das paredes laterais formadas.

De um modo geral, o processo de corrosão por plasma é constituído de mecanismos físico/químicos conforme ilustrado na Fig. (1) (Madou, 2002 e Tsai, 2007). As etapas 1, 2 e 6 envolvem o que acontece nas fases gasosa/plasma, enquanto nas etapas 3, 4 e 5 ocorrem na superfície do material que está sendo corroído. Os processos de corrosão por plasma são categorizados de acordo com seu mecanismo de atuação, que pode ser físico (como o processo de corrosão por “sputtering”), químico (corrosão por plasmas reativos), ou uma combinação dos dois anteriores (corrosão RIE - *reactive ion etching*) (Madou, 2002; Sugawara, 1998; Pessoa, 2009).

A técnica RIE devido a suas características anisotrópicas é amplamente utilizada no processo de microfabricação de dispositivos baseados em Si. Entretanto, essa técnica de corrosão baseia-se no bombardeamento do substrato por íons energéticos o que geralmente provoca danos na sua superfície. Para minimizar esse problema, novas técnicas de microfabricação têm sido desenvolvidas, dentre elas a técnica de jato de plasma a baixa pressão tem se mostrado uma das mais promissoras (Pessoa et al., 2009). Além de reduzir os danos no substrato, esta técnica também possibilita alta taxa de corrosão, boa anisotropia, seletividade e controle da dimensão crítica da microestrutura (Pessoa et al., 2009).



**Figura 1: Processo químicos ocorrendo no processo de corrosão a plasma (Madou, 2002).**

Gases fluorados como tetrafluorcarbono ( $\text{CF}_4$ ), hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) e o trifluoreto de nitrogênio ( $\text{NF}_3$ ) estão presentes na maioria dos trabalhos sobre corrosão de Si por plasma, não apenas pelo fato destes gases apresentarem baixa toxicidade, mas também por propiciarem a formação de uma grande quantidade de flúor atômico (F) neutro na região de descarga o que resulta em altas taxas de corrosão (Lieberman e Lichtenberg, 2005 e Jansen et al. 2009). Dentre os gases fluorados destacados, o  $\text{SF}_6$  foi utilizado neste trabalho. Processos de corrosão utilizando o gás  $\text{SF}_6$  puro são tipicamente isotrópicos, apresentam altas taxas de corrosão (decorrente da grande quantidade de F atômico gerado) e não formam filmes passivadores nas paredes laterais dos perfis sendo corroídos. Para aumentar a anisotropia do processo é comum adicionar gases como  $\text{O}_2$  à mistura do  $\text{SF}_6$ . A adição de altas concentrações de  $\text{O}_2$  promove a formação de um filme de  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$  que protege o substrato do ataque de espécies reativas resultando na redução da taxa de corrosão lateral assim, favorecendo a anisotropia (Pessoa et al., 2009; Jansen et al. 2009).

A relevância desse trabalho, tanto para processos de microeletrônica como para a fabricação de dispositivos MEMS, é a aplicação de um sistema de jato de plasma que opera a baixa pressão no processo de corrosão profunda do silício. A otimização desta etapa é fundamental para formação das microestruturas mecânicas que constituem esses dispositivos tais como canais, membranas e vigas. Neste trabalho, foi estudado o processo de corrosão do Si em sistema de jato de plasma a baixa pressão, desenvolvido no LPP-ITA, utilizando uma mistura dos gases  $\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2$ . O objetivo é avaliar a influência da concentração de oxigênio sobre a morfologia do silício corroído utilizando as técnicas de: i) perfilometria óptica, para medir a profundidade e rugosidade dos canais formados e ii) microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar as alterações na superfície do canal corroído.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Amostras de Si e sua preparação para os testes de corrosão

Neste trabalho foram utilizados substratos de silício tipo P com 3" de diâmetro, orientação (100) e resistividade de 10 a 20  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Para análise detalhada do processo de corrosão do Si é comum utilizar um filme de metal ou óxido para o mascaramento dos substratos. Esses materiais apresentam alta seletividade o que possibilita a realização de corrosões profundas. Geralmente, o processo de mascaramento dos substratos inicia-se com a etapa de fotolitografia para definir a geometria e as dimensões das estruturas, seguida pela deposição de metal por sputtering ou evaporação e pela técnica de "lift-off" (remoção de metais das áreas indesejadas).

Os substratos deste trabalho foram mascarados com filmes de níquel utilizando um processo estabelecido no Laboratório de Microfabricação do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Como geometria da máscara optou-se por estruturas de linhas com diferentes larguras de 100, 50, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6 e 4  $\mu\text{m}$  espaçadas em 250  $\mu\text{m}$  uma da outra. Após a aplicação do fotoresiste tipo AZ 4210 da marca Hoechst Celonese realizou-se a transferência dos padrões geométricos (processo fotolitográfico) e, subsequentemente, foi depositado um filme de 15 nm de cromo (Cr) e de 100 nm de níquel (Ni) utilizando um sistema por feixes de elétrons UNIVEX-300. As estruturas de linhas foram obtidas pela remoção dos metais das regiões com fotoresiste. A seqüência de etapas realizadas está ilustrada na Fig. (2). A limpeza final dos substratos mascarados foi realizada com detergente neutro (Extran MA 02 neutro 5% MERCK). Em seguida, os substratos foram divididos em 10 quadrados de aproximadamente 10  $\times$  10 mm para serem submetidos ao processo de corrosão sob diferentes condições.

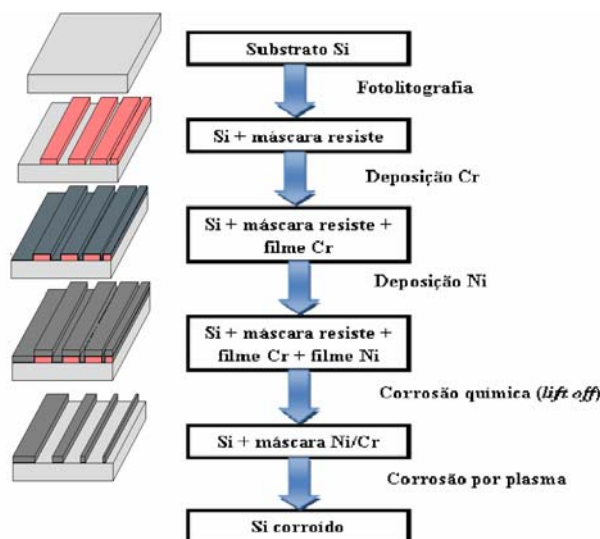


Figura 2. Seqüência geral das etapas de fabricação das estruturas em linha no silício.

## 2.2. Detalhamento do reator a plasma

O detalhamento experimental do sistema de jato de plasma a baixa pressão está ilustrado na Fig. 3(a). Este consiste basicamente de duas câmaras: i) uma câmara catódica construtiva (ou câmara fonte) onde o gás é inserido e o plasma é gerado e; ii) uma câmara anódica (ou câmara de expansão) onde o jato de plasma é formado devido ao efeito da expansão do gás a partir de um orifício (5 mm de diâmetro) situado na região de transição (vide Fig. 3(b)). Para a geração do vácuo é utilizado um conjunto de duas bombas de vácuo (uma mecânica E2M-Edwards e uma turbomolecular EXT266H-Edwards) que possibilita a obtenção de uma pressão de fundo da ordem de  $10^{-6}$  Torr. A medida das pressões nas câmaras é realizada por dois medidores de pressão: Pirani-Edwards e ion gauge-MKS.

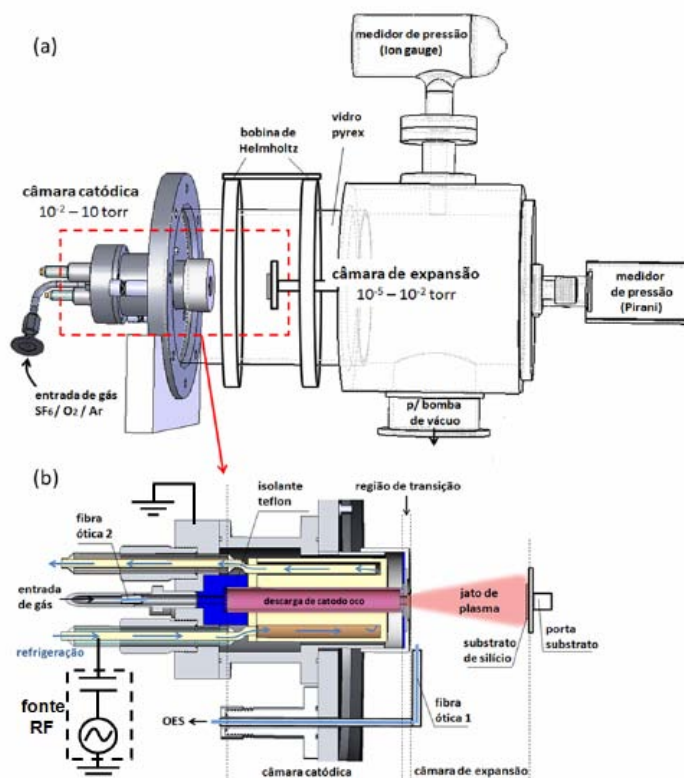


Figura 3. (a) Representação esquemática do reator que contém as câmaras catódica e de expansão. (b) Detalhamento da câmara catódica: esquema da descarga de catodo oco e do jato de plasma fluindo através da constrição gerada pelo orifício entre os eletrodos catodo e o anodo (Pessoa et al. 2009).

O processo de corrosão é realizado pela exposição do substrato de Si ao jato de plasma dos gases SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> na câmara anódica (Fig. 3(b)). Para excitação do plasma, uma fonte de radiofrequência (RF) que opera a uma frequência de 13,56 MHz foi utilizada.

A baixa pressão na câmara de expansão e a alta eletronegatividade do gás SF<sub>6</sub> tornam difícil o confinamento do jato de plasma. A fim de melhorar esse confinamento e a estabilidade do jato de plasma, um campo magnético longitudinal de intensidade da ordem de 5,4 mT foi aplicado com o uso de uma bobina de Helmholtz (vide Fig. 3(a)).

### 2.3. Condições experimentais

Nos experimentos realizados, o substrato de Si sobre o porta-substrato (aterrado) foi posicionado a uma distância de 100 mm do início do jato de plasma. Esta posição garante uma menor exposição do substrato aos íons e elétrons energéticos que são gerados na região de nascimento do jato. A potência da descarga foi fixada em 50 W. A pressão total foi fixada em 2,8 Torr e 5,0 mTorr nas câmaras catódica e de expansão, respectivamente, para um fluxo total de gases de 10 sccm (sccm – standard centimeter cubic per minute). A primeira corrosão foi realizada apenas com gás SF<sub>6</sub>. Posteriormente nas outras amostras, foram realizadas corrosões adicionando-se diferentes concentrações de O<sub>2</sub> (entre 0% e 60 %) a mistura SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>. As corrosões foram realizadas durante 10 minutos.

### 2.4. Métodos de análise do material corroído

A taxa de corrosão e a rugosidade foram determinadas usando um perfilômetro ótico (Wyko NT1100 - Veeco) operando no modo vertical scanner interferometry (VSI). O processamento dos dados desse perfilômetro é realizada através do software Vision v4.20 da Advanced Analyses o qual possibilita determinar a profundidade do material corroído, bem como sua rugosidade quadrática média (rms). Para examinar visualmente a superfície corroída, um sistema Jeol JSM-5310 SEM com voltagem de 15 kV foi utilizado para analisar o perfil de corrosão formado e a altura da parede lateral.

A partir da obtenção do parâmetro da altura de corrosão pelas técnicas de perfilometria e MEV é possível definir as características do processo (Betanzo et. al. 2003).

A taxa de corrosão é definida pela razão entre a profundidade  $h$  do material corroído e o tempo de processo  $t$ :

$$T = \frac{h}{t} \quad (1)$$

O processo anisotrópico acontece quando a corrosão vertical é significativamente mais rápida que a corrosão lateral produzindo um perfil lateral. Esta anisotropia pode ser calculada por:

$$A = 1 - \frac{T_l}{T_v} \quad (2)$$

onde:  $T_l$  é a taxa de corrosão lateral e  $T_v$  é a taxa de corrosão vertical. Um perfil totalmente anisotrópico tem  $A = 1$  (ou seja,  $T_v \gg T_l$ ) e um perfil totalmente isotrópico tem  $A = 0$  ( $T_v = T_l$ ).

A rugosidade rms ( $R_{ms}$ ) foi escolhida para avaliar a rugosidade da superfície corroída porque relaciona a dispersão de alturas, obtida através da média quadrática dos desvios médios em relação à linha média de acordo com a equação (Zanette, 1997):

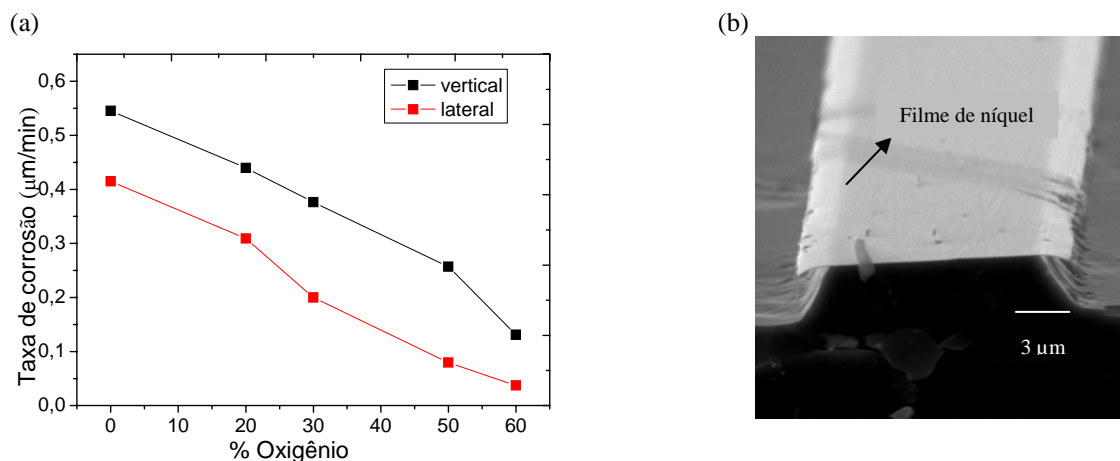
$$R_q = R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{I_m} \int_0^{I_m} y^2(x) dx} \quad (3)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Taxa de corrosão e anisotropia

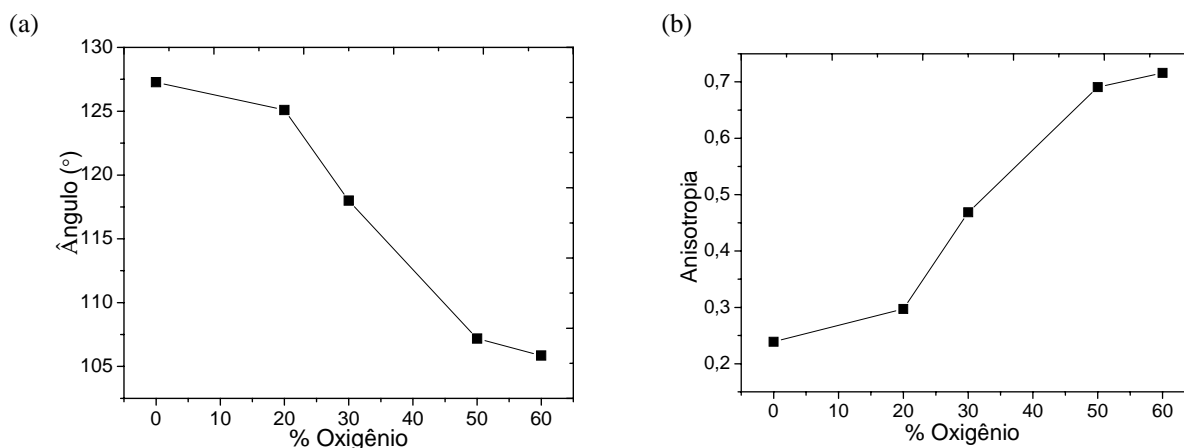
A Fig. 4 (a) ilustra o resultado da taxa de corrosão vertical e horizontal em função da concentração de O<sub>2</sub> na mistura SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> para uma potência de rf fixada em 50 W. A taxa de corrosão vertical (~ 545 nm/min) obtida no plasma de SF<sub>6</sub> puro está associada às altas concentrações de flúor atômico no volume de gás o que, por conseguinte, aumenta a reatividade do processo. Com o aumento gradativo da concentração de O<sub>2</sub>, a taxa de corrosão vertical diminui. Para 60% foi observada uma taxa de corrosão vertical de 131 nm/min, um decréscimo de 24 %. Outro fato a ser comentado da Fig. 4 (a) é sobre a taxa de corrosão lateral, esta mostra que o aumento da concentração de O<sub>2</sub> ocasiona um aumento gradativo na relação da taxa de corrosão vertical com a lateral, permitindo assim a obtenção de uma boa anisotropia no perfil de corrosão. Como exemplo, a Fig. 4 (b) ilustra a imagem de MEV do perfil de corrosão para o plasma de SF<sub>6</sub> (8sccm)/O<sub>2</sub> (2sccm). A anisotropia do perfil (ou ângulo inclinação da parede lateral) melhora quando a concentração de

$O_2$  é elevada, entretanto, as taxas de corrosão são diminuídas em aproximadamente 5 vezes (veja condição 60%  $O_2$  na Fig. 4 (a)).



**Figura 4. (a) Taxa de corrosão medida em função da concentração de  $O_2$ . (b) Imagem de MEV do perfil de corrosão para o plasma de  $SF_6$  (8sccm)/ $O_2$  (2sccm) com resolução de 3500 $\times$ .**

Nota-se que o perfil de corrosão apresenta um ângulo que relaciona a taxa de corrosão vertical e horizontal. O aumento da proporção de  $O_2$  na mistura  $SF_6+O_2$ , diminui o ângulo de corrosão (ver Fig. 5 (a)) e aumenta a relação de anisotropia obtida através da Eq. (2) e mostrada na Fig. 5 (b). Observa-se que a adição de  $O_2$  aumenta a anisotropia da parede do canal corroído devido à formação de uma camada passivadora de filme de  $Si_xO_yF_z$ , com base em trabalhos (Pessoa et al., 2009; Jansen et al. 2009), nas paredes laterais do perfil corroído proveniente do resíduo excessivo do processo de corrosão. Este fato mostra que no processo de corrosão via jato de plasma: i) a difusão dos átomos de flúor no substrato é dificultada com o aumento da concentração de  $O_2$ , pois estes precisam remover átomos de oxigênio que se encontram na superfície para depois reagirem com o silício, ocasionado assim na diminuição da taxa de corrosão; ii) o efeito de corrosão direcional, característico deste tipo de sistema, ocorre para todas as concentrações de  $O_2$ , fato que permite a obtenção de uma melhor anisotropia para maiores concentrações de  $O_2$ .



**Figura 5. Influência da concentração de  $O_2$  sobre: (a) ângulo e (b) anisotropia.**

### 3.2. Caracterização morfológica do silício corroído

A caracterização morfológica do silício corroído foi realizada a partir da técnica de perfilometria ótica. A Fig. (6) mostra os resultados da rugosidade do silício corroído para as condições de 0, 20, 30 e 50% de  $O_2$ . A Fig. 7 (a) ilustra a influência do  $O_2$  na  $R_{RMS}$  da superfície corroída. Observa-se que o ponto de máximo da  $R_{RMS}$  (~19 nm) ocorre com a ausência de  $O_2$ . A partir desse ponto, a rugosidade passa a diminuir gradativamente com o aumento da concentração de  $O_2$ . Isso acontece devido ao aumento da concentração de  $O_2$ , causando a diminuição da quantidade de flúor no volume de gás, ocasionando uma menor interação dos átomos de F com os átomos de Si na superfície do substrato. A baixa rugosidade no silício corroído (escala de nm) é importante em aplicações na microeletrônica que requerem baixos danos as superfícies dos dispositivos construídos.



A Fig. 7 (b) mostra que a rugosidade aumenta com o aumento da taxa de corrosão vertical no fundo do canal decorrente do processo de *sputtering* por íons reativos.

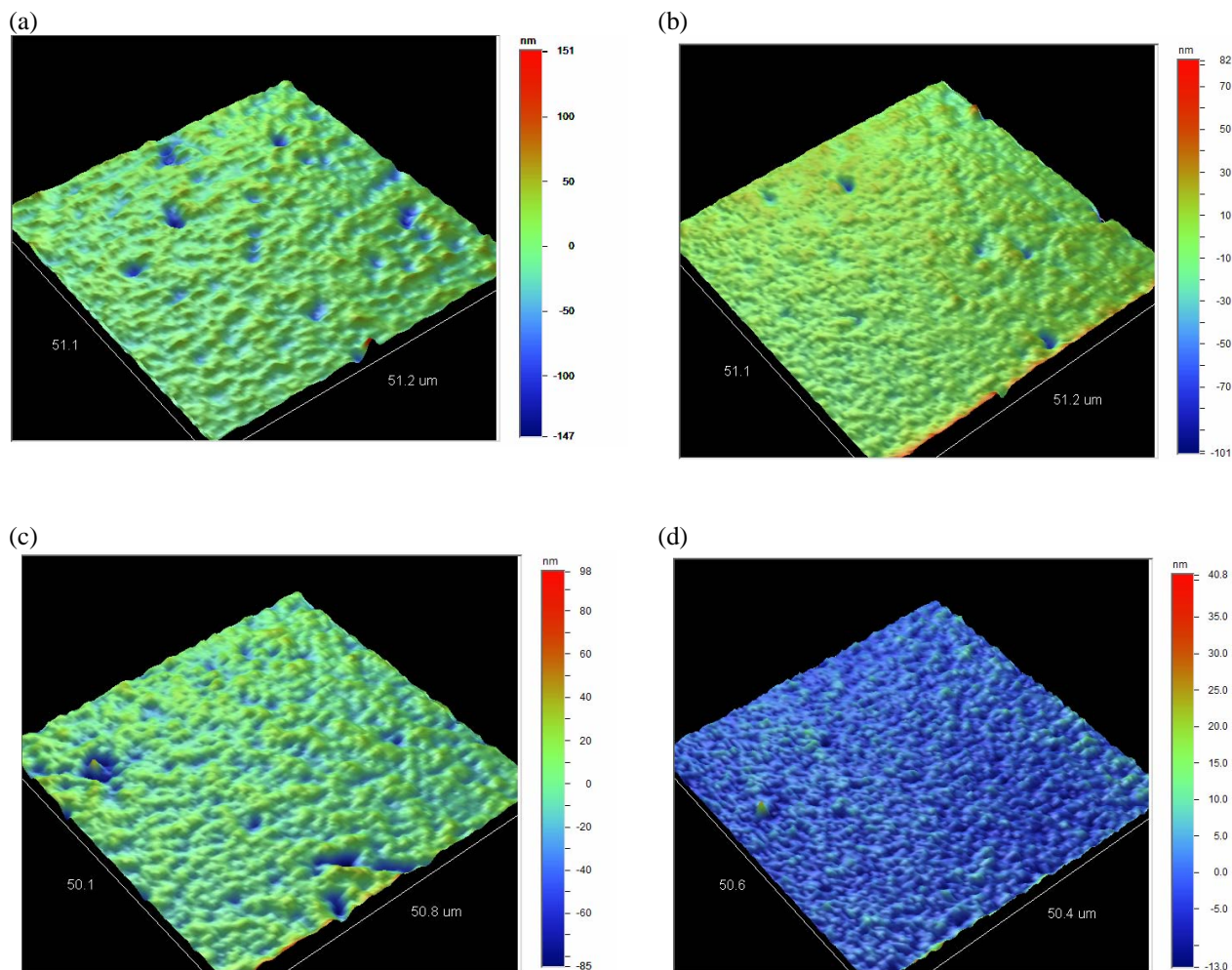


Figura 6. Perfil da rugosidade da superfície de silício corroída para o plasma de (a)  $SF_6$  (10sccm), (b)  $SF_6$  (8sccm)/ $O_2$  (2sccm), (c)  $SF_6$  (7sccm)/ $O_2$  (3sccm) e (d)  $SF_6$  (5sccm)/ $O_2$  (5sccm).

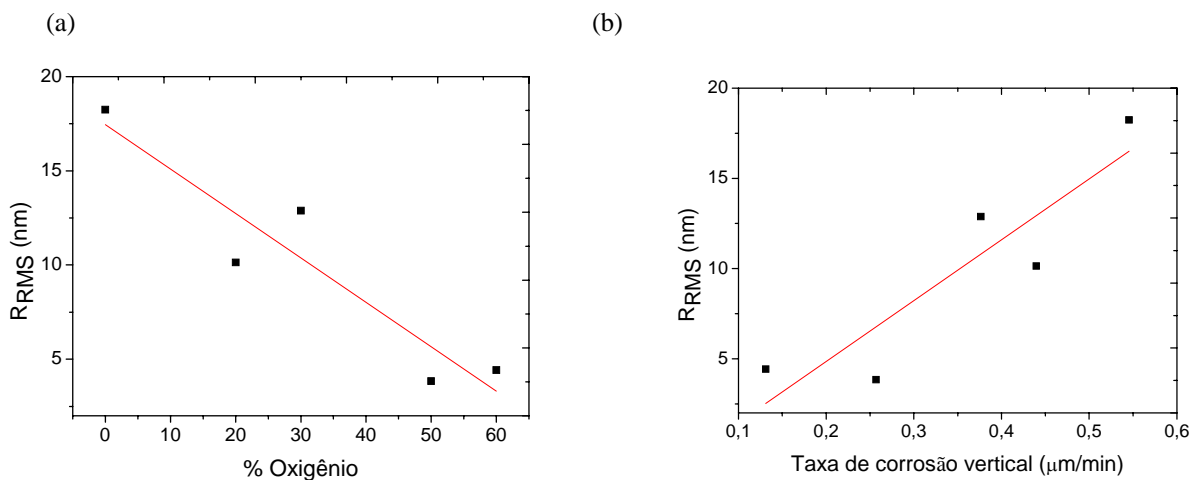


Figura 7. Rugosidade rms da superfície do silício corroído medida em função da: (a) % de  $O_2$  e (b) taxa de corrosão.

#### 4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho investigamos a taxa de corrosão, a anisotropia, o ângulo de corrosão e a rugosidade do silício corroído por jato de plasma utilizando uma mistura dos gases SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> sob diferentes concentrações de O<sub>2</sub> (entre 0 e 60%). As técnicas de perfilometria ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para determinar essas características.

Os resultados apresentaram-se coerentes com trabalhos correlacionados com o processo de corrosão de silício apresentando melhor condições com baixa rugosidade da ordem de nm, taxa de corrosão vertical de aproximadamente 545 nm/min e anisotropia com ângulo de corrosão de 127° obtidos quando a corrosão do Si é realizada com SF<sub>6</sub> puro. A adição de diferentes concentrações de O<sub>2</sub> provoca uma diminuição na quantidade de flúor, resultando numa menor interação entre os átomos desse elemento e os átomos de Si da superfície do substrato. A baixa rugosidade no silício corroído (escala de nm) é importante em aplicações na microeletrônica que requerem baixos danos as superfícies dos dispositivos construídos. Também foi observado que a adição de O<sub>2</sub> aumentou a anisotropia da parede do canal corroído sendo que a taxa de corrosão vertical é aproximadamente duas vezes maior que a horizontal. Este último resultado permitiu uma boa reprodutibilidade dos padrões da máscara através do uso desta técnica, que mostra-se promissora para a microfabricação de dispositivos MEMS.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/MCT) pela colaboração no processo de preparação das amostras e as fundações de fomento a pesquisa CNPq e CAPES pelo suporte financeiro. A Msc. Polyana Radi (LAS-INPE) pelas análises com o perfilômetro ótico e Maria Lúcia Brison (LAS-INPE) pelas análises de MEV.

#### 6. REFERÊNCIAS

- Madou, M. J., 2002, "Fundamentals of Microfabrication", The Science of Miniaturization, ed. 2, Florida, Estados Unidos, pp. 77-103.
- Tsai, W. T., "The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>): Reviews of environmental and health risk analysis", Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007) pp. 1345-1352.
- Sugawara, M., 1998, "Plasma Etching: Fundamentals and Applications", Oxford Science Publications, Nova York Estados Unidos, pp. 66-99.
- Pessoa, R. S., "Estudos de plasmas fluorados aplicados em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais", Instituto Tecnológico de Aeronáutica- ITA, Tese de Doutorado, São José dos Campos, SP-Brasil, 2009.
- Pessoa, R. S.; Tezani, L. L.; Wakavaiachi, S. M.; Maciel, H. S.; Petraconi Filho, G., "Optical Diagnostics of SF<sub>6</sub> Low Pressure Plasma Jet Applied to Silicon Etching". In: 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2009, Natal. ECS Transactions, 2009. v. 23. p. 181-189.
- Jansen, H. V., Boer, M. J., Unnikrishnan, S., Louwerse, M. C., Elwenspoek, "Black silicon method X: a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosh and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment", Journal of micromechanics and microengineering. **19** (2009) 033001 (41pp).
- Betano, C. R., "Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e microssistemas", Universidade Estadual de Campinas-Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, UNICAMP, tese de doutorado, Campinas, SP-Brasil, 2003.
- Lieberman, M. A. and Lichtenberg, A. J., "Principles of plasma discharges and materials processing, ed. 2, John Wiley & Sons, Inc Publication, 2005, United States of America, pp. 571-598.
- Zanette, S. I., "Funcionamento de um microscópio de força atômica", DCP/Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/MCT, Laboratório de Nanoscopia/ CBPF, 1997.

#### 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

**INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF OXYGEN IN MORPHOLOGY SILICON ETCHING BY PLASMA JET SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> LOW PRESSURE**

Shirley Mayumi Wakavaiaichi, smw@ita.br  
Homero Santiago Maciel, homero@ita.br  
Rodrigo Savio Pessoa, rspessoa@ita.br  
Mariana Amorim Fraga, mafraga@ita.br  
Leandro Leite Tezani, tezani@ita.br  
Cicero Luiz Alves Cunha, cicero@ita.br  
Marcos Massi, massi@ita.br

Plasmas and Processes Laboratory – Technological Institute of Aeronautics, S.J. Campos, Brazil

**Abstract:** This paper investigated the influence of oxygen concentration on the morphology of silicon etched in a plasma jet system operated at low pressure of SF<sub>6</sub> and O<sub>2</sub> gases. The photolithographic and lift-off processes were used to mask the Si substrates with lines of Ni film. The etching process was carried out under different concentrations of O<sub>2</sub> whereas the other parameters were kept constant. Optical profilometer and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used to determine the etching depth and surface morphology, respectively. The vertical etching rates above 164 nm/min are obtained for rf power of 50 W and operating pressure of 5 mTorr. The addition of O<sub>2</sub> in the SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> mixture increases the anisotropy of the wall of etched channel. The increase of oxygen concentration and consequent decrease of the amount of fluorine in overall reactive gas volume causes a lowering in the surface roughness of etched channel.

**Keywords:** silicon, microfabrication, dry etching, plasma jet, surface morphology.