

GILBERTO VITOR ZAIA

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL
DA TÉCNICA SOG (*SPIN-ON-GLASS*)**

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

São Paulo
1994

GILBERTO VITOR ZAIA

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL
DA TÉCNICA SOG (*SPIN-ON-GLASS*)**

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador:
Luiz Sérgio Zasnicoff

São Paulo

1994

Biblioteca da Escola Politécnica
Universidade de São Paulo



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 29 dias do mês de julho de 1994, às 15:00 horas,
no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada
pelos Senhores Professores Drs. Luiz Sérgio Zasnicoff, Orientador do candi-
dato, Luiz Carlos Molina Torres e Bernard Waldman

N° Func. Or.: 575194

iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do Senhor

GILBERTO VITOR ZAIA N° USP 6282005

Título da Dissertação: "Estudo Teórico-Experimental da Técnica SOG (SPIN-ON-GLASS)"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora atribuído ao candidato as seguintes notas:

<u>Prof.Dr.Luiz Sérgio Zasnicoff</u>	<u>(9,5)</u>	<u>(nove, cinco)</u>
<u>Prof.Dr.Luiz Carlos Molina Torres</u>	<u>(9,0)</u>	<u>(nove, zero)</u>
<u>Prof.Dr.Bernard Waldman</u>	<u>(9,0)</u>	<u>(nove, zero)</u>

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pelo Secretário da Seção de Pós-Graduação

São Paulo, 29 de julho de 1994.

Presidente

Secretário

Mara Fátima de Jesus Luz Sanches *marafanches*

Observações:

Homologada pela C.P.G. em reunião realizada a 15/08/1994

BC

Zaia, Gilberto Vitor

Estudo Teórico-Experimental da Técnica Spin-On-Glass. São Paulo, 1994.

147p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Elétrica.

1. Caracterização físico-química. 2. Análise Teórica e ensaios experimentais do processo Spin-On-Glass.

Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Elétrica.

A

Meu pai, Omar Zaia.

Minha mãe, Leonor Carnio Zaia.

Meus sobrinhos, André e Daniel.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Luiz Sérgio Zasnicoff, pelo firme incentivo, orientação e colaboração durante todo o trabalho.

Ao Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP, pelas facilidades e infra-estrutura oferecidas para a realização do trabalho experimental.

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S.Paulo (FAPESP) e ao Programa de Capacitação de Recursos Humanos para o Desenvolvimento Tecnológico (RHAE/CNPq), pelo fomento à formação de recursos humanos.

Ao Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da USP.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.(IPEN)

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da USP.

Ao Mestre Carlos Alberto Santos Ramos e ao aluno-estagiário Marco Antonio Albamonte Arruda, pela colaboração nas medidas elétricas.

Aos técnicos do LME pelo auxílio no processamento das amostras e nas medidas realizadas.

A todos aqueles que, involuntariamente, foram esquecidos.

S U M Á R I O

Índice	
Resumo	
"Abstract"	
Lista de símbolos, abreviaturas e palavras da lingua inglesa	

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA.	1.1
1.1 Propagação do Sinal.	1.1
1.2 Problemas de Eletromigração.	1.3
1.3 Limitações para Escala ULSI.	1.4
1.4 A Necessidade de Planarização.	1.4
1.5 Requisitos para Escolha de Dielétricos.	1.7
1.6 Multiníveis de Metalização.	1.16
1.7 Processos Usuais de Deposição.	1.17
1.8 Conclusão sobre as Técnicas.	1.22
2 O MATERIAL "SPIN-ON-GLASS".	2.1
2.1 O SOG como Alternativa Dielétrica.	2.1
2.2 Tipos Usuais de SOG.	2.1
2.3 Características dos Materiais SOG.	2.3
2.4 Esquema de Formação do Filme de SOG.	2.5
2.5 Reações Químicas Típicas do SOG.	2.7
2.5.1 Espectros de Absorção das Ligações OH.	2.10
2.6 Aplicações.	2.14
2.6.1 O Processo SOG/CVD ou CVD/SOG.	2.17
2.6.2 O Processo CVD/SOG/CVD <i>NEB</i> .	2.18
2.6.3 O Processo SOG/CVD/SOG <i>PEB</i> .	2.19
2.6.4 O Processo <i>TEB</i> .	2.21
2.7 Problemas Comuns aos Processos Descritos.	2.22

3 TRABALHO EXPERIMENTAL.	3.1
3.1 Objetivos.	3.1
3.2 Metodologia.	3.2
3.3 Ensaio Químicos dos Tipos de SOG Escolhidos.	3.3
3.3.1 Ensaio de Viscosidade.	3.4
3.3.2 Ensaio Espectroscópicos.	3.5
3.3.3 Ensaio de Densidade.	3.7
3.4 Preparação das Amostras.	3.8
3.4.1 Características do Substrato.	3.8
3.4.2 Limpeza das Lâminas.	3.8
3.5 Testes de Deposição e Recozimento.	3.10
3.5.1 Controle do Equipamento.	3.11
3.5.2 Testes de Verificação da Diluição por Solventes.	3.13
3.5.3 Ensaio com Diferentes Cabeçotes.	3.16
3.5.4 Ensaio de Espessura versus Rotação do Spinner.	3.16
3.5.5 Condição-Padrão de Operação.	3.18
3.5.6 Ensaio de Contração do Filme.	3.19
3.5.7 Ensaio de Contração para Recozimentos Sucessivos	3.20
3.6 Medidas das Taxas de Decapagem.	3.21
3.7 Ensaio de Esforços Mecânicos.	3.22
3.8 Ensaio de Múltiplas Camadas.	3.25
3.9 Ensaio de Rachaduras.	3.26
3.10 Capacitores MOS com Dielétricos de SOG.	3.27
3.10.1 Primeira Série de Capacitores	3.27
3.10.2 Segunda Série de Capacitores	3.29
3.10.3 Terceira Série de Capacitores	3.33
3.11 Testes de Planarização	3.39
3.11.1 Definição de linhas de SiO ₂ Térmico	3.39
3.11.2 Estruturas de Teste de Si/SiO ₂ /SOG/Al	3.41
3.11.3 Estruturas de Teste de Si/SiO ₂ /Al/SOG	3.43
3.11.4 Estruturas de Teste de Si/SiO ₂ /SOG/Al/SOG	3.44
3.11.5 Estruturas de Teste de Si/SiO ₂ /Al/SOG/Al	3.45
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.	4.1
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	5.1

RESUMO

A planarização superficial em processos com multiníveis metálicos, em tecnologias de alta densidade de integração, tem sido um requisito necessário e importante no processamento de CI.

Dentre os vários processos de planarização, as técnicas que utilizam SOG (*Spin-On-Glass*) possuem maior simplicidade de processamento.

Com o objetivo de estabelecer condições para utilização da técnica, foram feitos ensaios experimentais com quatro tipos distintos de SOG disponíveis comercialmente. As principais características físicas, químicas, mecânicas e elétricas foram estudadas, objetivando-se a aplicação dos materiais na suavização e planarização topográfica.

Procurou-se enfatizar as técnicas que resultassem em aplicações possíveis de acordo com os limites da infra-estrutura de nosso laboratório.

Os resultados obtidos comprovam a eficiência do SOG na planarização superficial, perfeita compatibilidade com os processos MOS e propriedades elétricas satisfatórias como isolantes intermetálicos.]

Testes de multi-camadas, na presença do Al, com recozimentos térmicos limitados a temperatura de 425° C e espessura total maior que 600 nm, indicam ausência de rachaduras, excelente aderência e esforços mecânicos de tração não excessivos.

Amostras de capacitores MOS confirmam densidade de contaminação iônica fixa e móvel da ordem de 10^{10} cm⁻², resistividades da ordem de 10^{11} Ω.cm e constantes dielétricas entre 3 e 8, qualificando tais materiais como alternativas viáveis na isolação dielétrica. A tendência de polarização do SOG, contudo, pode limitar a máxima tensão aplicada a estrutura.

Ensaio de planarização, em topografias com degraus de 1 μm e separações variáveis, sobre SiO₂ ou Al, permitem concluir sobre o excelente poder de preenchimento de vales de largura estreita.

A B S T R A C T

The multilevel planarization in high density technologies has been a very important processing step.

Compared to several other planarization processes, the Spin-On-Glass technique is marked by its simplicity of processing, low cost and good planarization results.

In order to establish the proper operation conditions for using SOG materials as intermetallic insulators, four different commercially available kinds of SOG products were used.

One investigated the conditions that were intended for applications in multilevel processes in which Aluminium is widely used and according to our technical and practical cleans rooms limitations.

The experimental results show complete MOS process compatibility, satisfactory physical, electrical and mechanical properties for planarization purposes and a very simple and flexible process handling capability.

Multilayered test structures with 600 nm total SOG thickness, using Al as substrate and annealed up to 425° C during several thermal cycles, show good adhesion, absence of cracking and low magnitude tensile stress.

Electrical isolation effectiveness is evidenced by bulk electrical resistivities about 10^{11} Ω .cm, dielectric constant in the range 3 to 8, and fixed and mobile charge density below 10^{11} cm^{-2} , as extracted from MOS capacitors CV measurements. SOG dielectric polarization, however, is achieved after being exposed to a certain bias voltage level.

Planarization effects were achieved in special test structures with 1- μm thick, 3- μm apart line steps, using both SiO₂ and Al over- and underlayers, resulting in good void filling by the SOG material.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AC	- Corrente Alternada
C	- Capacitância
CI	- Circuito Integrado.
D	- Espessura do substrato.
DLV	- Decapante Lento de Vidro (solução formada por 1HF e 6NH ₄ F).
E	- Módulo de Young.
ϵ	- Constante dielétrica.
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura.
MOS	- Metal Óxido Semicondutor.
RC	- Constante de tempo do atraso da linha.
T	- Temperatura
t	- Espessura do filme.
TEOS	- Tetraetilortosilicato.
V	- Coeficiente de Poisson.

LISTA DE PALAVRAS ESTRANGEIRAS

APCVD - (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition). Técnica de deposição química de filmes em fase gasosa, a pressão ambiente.

Aspect Ratio - Relação de Aspecto, definida pela relação entre a dimensão vertical e a dimensão horizontal de um patamar ou vale

• Bake - Recozimento térmico em uma dada temperatura e ambiente.

BPSG - (Borophosfosilicate Glass). Filme de silicato com determinado conteúdo de Boro e Fósforo.

Chuck - Cabeçote ou suporte pra fixação da lâmina.

Cracking - Geração de rachaduras, fendas, fissuras.

CVD - (Chemical Vapor Deposition) (Deposição química em fase gasosa).

Etch-Back -Crescimento de um filme com subsequente corrosão.

Flow - fluxo, vazão.

Gettering - Captura de íons alcalinos.

IR -(Infra-Red). Infra-Vermelho.

MLN - (Multilevel Metalization). Multiníveis de metalização.

NEB - (Non Etch-Back). Processo de planarização sem a etapa de decapagem do SOG.

PEB -(Partial Etch-Back). Processo com decapagem parcial do SOG..

PECVD - (Plasma Enhanced CVD). CVD auxiliado por plasma.

Reflow - Escoamento.

Step-Coverage - Cobertura de degraus, relacionado principalmente com a região de transição.

Stress - Esforço mecânico

TEB - (Total Etch-Back). Processo de planarização com decapagem total do SOG.

ULSI - (Ultra Large Scale Integration). Integração em escala ultra ampla.

VLSI - (Very Large Scale Integration). Integração em escala muito.ampla.

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Os avanços no desenvolvimento de CIs, historicamente, têm sido fundamentados na teoria do escalamento e na evolução das etapas avançadas de processamento, resultando em circuitos que incorporam vários milhões de dispositivos por pastilha processada, como é o caso das tecnologias em escala superior à VLSI, conforme é indicado na figura 1.1.

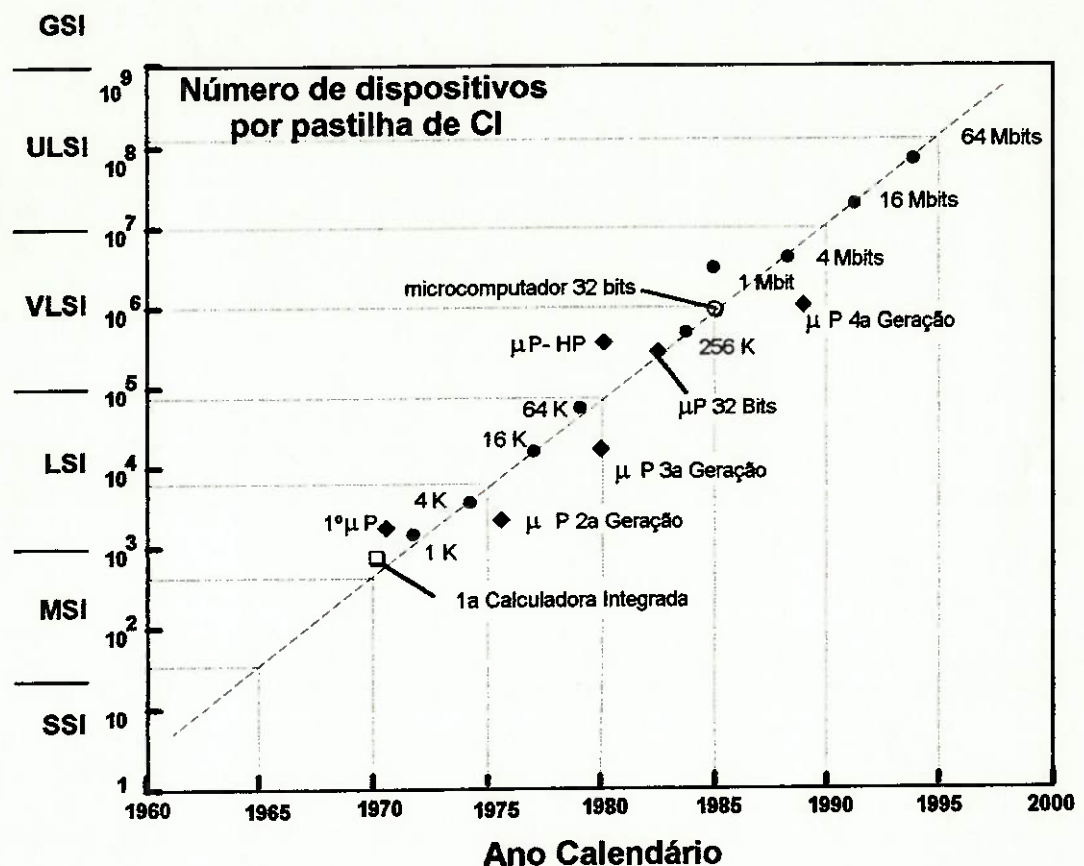


Fig. 1.1: Evolução da densidade de integração de CI comerciais.

Assim, mais e mais densa vai se tornando a pastilha, propiciando uma redução do custo e aumento do desempenho dos dispositivos e na eficiência do CI [1,2].

À medida em que a densidade dos componentes aumenta, a complexidade das interconexões se torna um problema, pois estas representam uma maior limitação na Teoria do Escalamento.

Desta forma, grande porcentagem da área da pastilha passa a ser dominada pelas interconexões, causando prejuízos para o desempenho do dispositivo, uma vez que a frequência máxima de operação depende das resistências e capacitâncias das regiões passivas. Soluções para este problema têm sido muito estudadas nos últimos anos [3,4].

No passado, os circuitos MOS utilizavam normalmente uma ou duas camadas de Si policristalino com um plano de interconexão metálico, devido ao fato dos projetistas se concentrarem mais na solução de problemas da alta densidade propriamente dita, do que com a velocidade final do CI, segundo mostra a figura 1.2 [5].

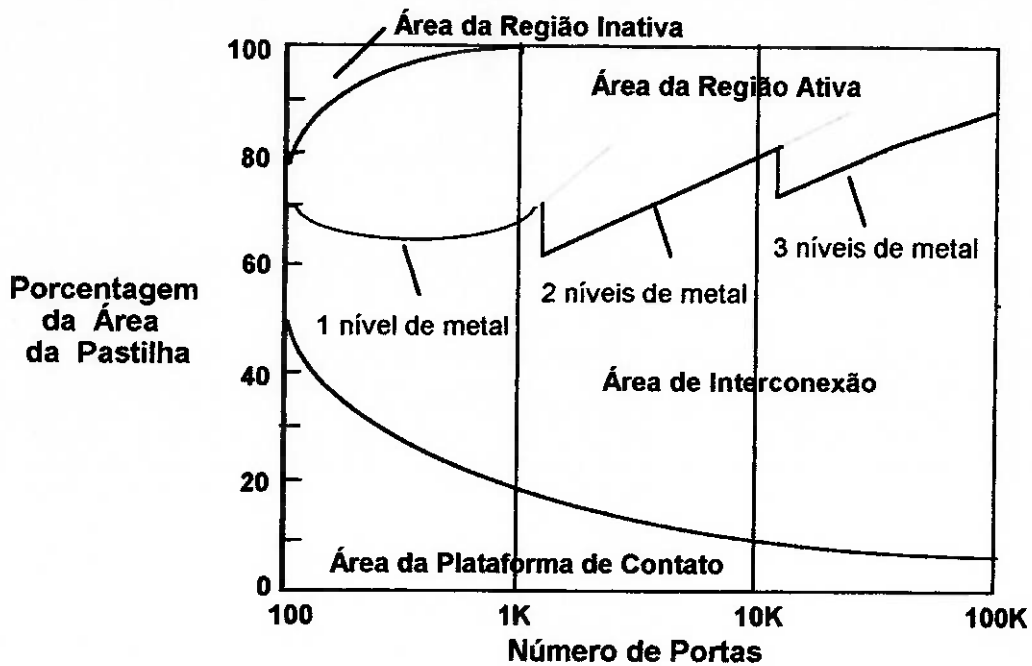


Fig. 1.2: Porcentagem ocupada pela área de metalização, face à área total.

Atualmente, as portas MOS geralmente trabalham com nanosegundos para a propagação do sinal. A figura 1.3 compara a relação entre os tempos de atraso intrínseco por porta lógica e de atraso extrínseco das linhas de interconexão, em função das áreas transversais mínimas utilizadas. Como a velocidade e a densidade finais resultam da evolução da tecnologia, e portanto da área mínima, há a necessidade de utilização de vários níveis metálicos para garantia de alto desempenho.

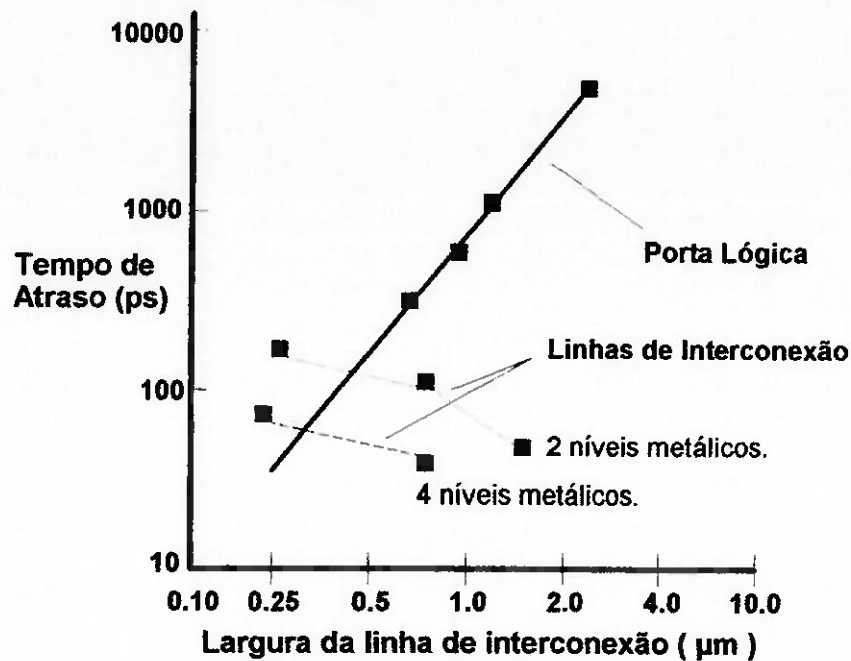


Fig. 1.3: Tempo de propagação do sinal nas linhas, comparado com o tempo de atraso intrínseco por porta lógica.

1.1 Propagação do sinal

A limitação, em desempenho tecnológico, das interconexões, está relacionada com o produto RC das linhas.

A expressão simplificada para o produto RC de uma linha, pode ser dada por:

$$RC = \rho \cdot \frac{l}{D \cdot W} \cdot \frac{l \cdot W \cdot K_{ox} \cdot \epsilon_0}{T_{ox}} = \rho_o \cdot \frac{l^2}{T_{ox}} \cdot K_{ox} \cdot \epsilon_0$$

Onde,

- ♦ ρ = resistividade do material
- ♦ ρ_o = resistência de folha do material condutor = ρ / D
- ♦ l = comprimento da linha de interconexão
- ♦ D = espessura da linha de interconexão
- ♦ W = largura da linha de interconexão
- ♦ T_{ox} = espessura do isolante
- ♦ K_{ox} = constante dielétrica do material isolante
- ♦ ϵ_0 = permissividade do vácuo

Para se reduzir o produto RC (e conseqüentemente aumentar a velocidade de operação) é necessário ter baixo ρ_0 e l pequeno. Isto implica no uso de multiníveis de metalização e materiais de baixos valores de resistividade.

Os principais parâmetros que podem ser controlados são, portanto, a resistividade do condutor, o comprimento das linhas, a espessura e a constante dielétrica do isolante [6,7,8].

A baixa resistividade das linhas dos policetos, silicetos e materiais refratários qualifica-os como eventuais substitutos do Si policristalino nas interconexões locais [9,10,11], visto que os comprimentos envolvidos não são excessivos. O parâmetro mais importante do produto RC, considerando-se agora os planos metálicos, é o comprimento ao quadrado das linhas. A alternativa para o problema seria o uso de multiníveis metálicos [12,13,14].

1.2 Problemas de Eletromigração.

O aumento nos comprimentos das linhas de interconexão ocasionaram um aumento na resistência com o escalamento a menores dimensões, provocando um aumento da densidade de corrente [15,16] na área da seção transversal da linha. Isto faz com que as linhas sejam mais susceptíveis ao efeito de eletromigração.

A tentativa de se adicionar Cu ou Ti no Al não tem sido uma grande vantagem na redução do problema, tão pouco estruturas que incorporam camadas de outros elementos, tais como Ti ou TaSi entre Al/Cu e Si. Possibilitam resolver parte do problema, mas há a dificuldade de controle do processo [17, 18, 19].

Apesar destas tentativas de minimizar a eletromigração, a utilização de multiníveis metálicos é fundamental para a a redução das interconexões.

1.3 Limitações para escala ULSI.

Em escala ULSI, a tecnologia apresenta limitações decorrentes das dificuldades de processamentos inerentes às técnicas de multicamadas (planarização, fotolitografia, etapa de cobertura etc).

As necessidades para o avanço tecnológico são [20,21,22,23]:

- Aumento da densidade de integração.
- Maior flexibilidade de projeto.
- Menor tempo gasto em projeto.
- Maior velocidade de operação do circuito.

Com a evolução do circuito integrado planar contendo milhões de componentes ativos, como mostra a figura 1.4, surgiram vários conflitos, de natureza tecnológica, principalmente devido às características elétricas dos materiais utilizados [24,25,26,27].

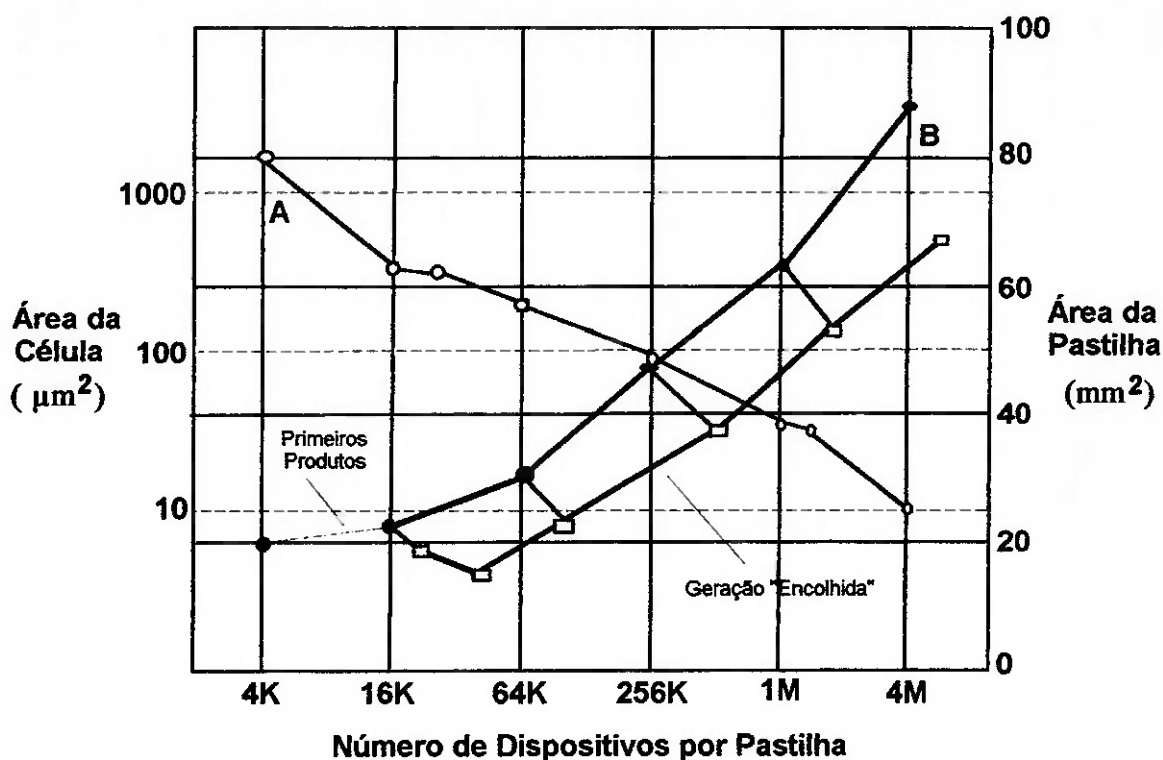


Fig. 1.4: Evolução das áreas da célula básica (curva A) e da pastilha (curva B) de uma DRAM, para diferentes escalas de integração.

A figura 1.5 mostra uma célula típica de uma memória DRAM de 4 MBits. Esta célula é uma típica situação topográfica de memórias dinâmicas encontradas em processos atuais. Observar a acidental topografia formada. Estratégias recentes de projeto de CI enfatizam o problema da propagação do sinal, para pastilhas de áreas gradativamente crescentes, onde é desejada grande rapidez de processamento do sinal. Este fato impõe o uso de planos adicionais

de metalização, tornando o relevo topográfico muito acidentado, prejudicando a etapa de cobertura e de fotogração.

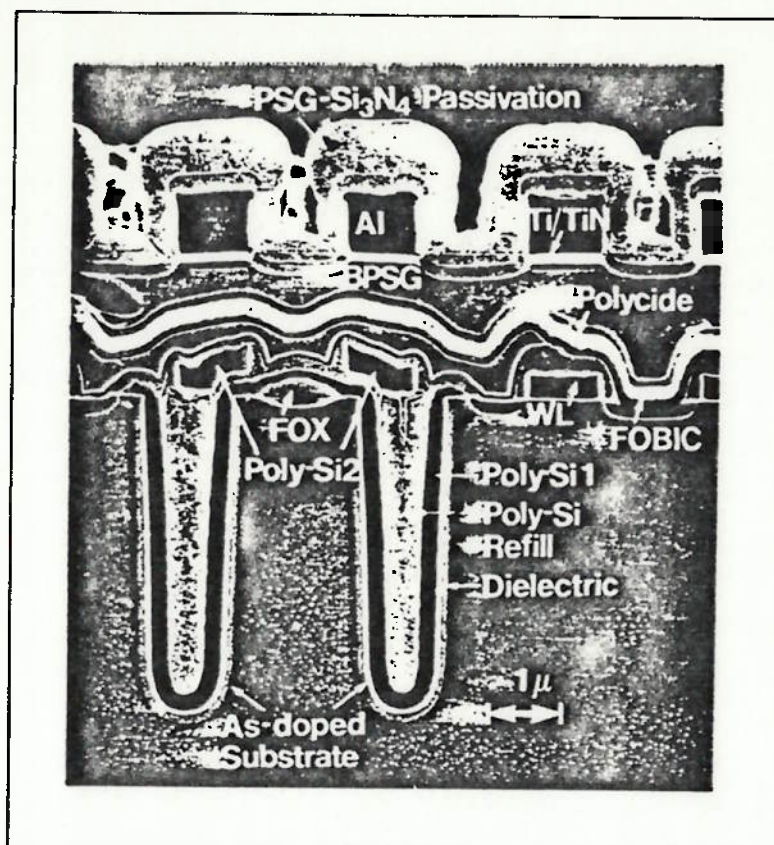


Fig.1.4: Esquema da secção transversal de uma célula DRAM de 4Mbits.[2]

Em estruturas com multiníveis de metalização, a temperatura máxima é restrita, devendo permanecer abaixo de 450° C, quando da presença de Al.

Em tecnologias de dimensões submicrométricas, a litografia ótica é fortemente prejudicada pela perda focal, devido às grandes variações de relevo.

Encolhimentos mínimos, oriundos das etapas de cura dos dielétricos intermetálicos, principalmente na lateral, podem ser transmitidos na vertical, no caso de estruturas tridimensionais com elevada relação de aspecto, gerando regiões com falta ou excesso de metal, diminuindo a confiabilidade [28,29,30,31].

Como consequência, podemos notar a crescente tendência ao empacotamento e topografias mais e mais acidentadas, com mais

etapas de processo e etapas de camadas planarizadoras, mantendo-se a temperatura de cura abaixo de 450 °C, na presença de Al [32,33].

1.4 A necessidade de planarização.

Em tecnologias atuais, já na escala ULSI, são usados planos de interconexão metálica, com dimensões inferiores a 1 µm.

Quanto maior o número de camadas de interconexão e de dielétricos, tanto mais complexa e irregular torna-se a topografia da superfície, gerando problemas para a manufatura. Altas relações de aspecto ocasionam dificuldades de focalização nos processos de fotogração com os equipamentos de litografia, e nas etapas de cobertura de degraus, a metalização causa perda de confiabilidade, devido à probabilidade maior da eletromigração, causando excesso ou falta localizada de metal.

O uso de superfície planarizada surge como a solução para estes problemas. Os dielétricos intermetálicos, além de realizar a função primordial de isolamento elétrica entre os níveis, deve exercer ainda a função de materiais planarizadores. Os critérios básicos para a escolha destes dielétricos planarizadores são abordados a seguir [34,35,36].

1.5 Requisitos para escolha de dielétricos

Entre os vários fatores que definem os requisitos básicos para a escolha do material dielétrico, é importante que as camadas apresentem:

- Baixa constante dielétrica.
- Baixa quantidade de partículas.
- Baixos esforços mecânicos.
- Boa uniformidade do filme.
- Semelhança nas taxas de corrosão entre os demais isolantes.
- Coberturas conformes
- Possibilidade de dopagem.
- Distribuição homogênea de dopantes.
- Excelente poder de escoamento.
- Facilidade de análise e caracterização.

Sob o ponto de vista da técnica utilizada para este fim, devem ser evitados:

- Procedimentos complexos.
- Diferentes taxas de corrosão.
- Altos investimentos e custos de manutenção.
- Baixa repetitividade do processo.

a) Constante dielétrica.

Os circuitos integrados consistem de várias camadas alternadas de materiais condutores e isolantes, formando capacitores secundários que ocasionam capacitâncias parasitas, responsáveis pela degradação do desempenho final, e causando aumento da ambiguidade de áreas presentes em memórias RAM atuais. Para reduzir este efeito isolantes entre níveis metálicos devem ter constante dielétrica K tão baixa quanto possível, ou pelo menos próxima dos óxidos de Si.

b) Quantidade de partículas.

- Provenientes de processamento anterior da lâmina.
- Resíduos das câmaras dos reatores.
- Originárias da nucleação em fase gasosa.

Os dois primeiros grupos compreendem as maiores partículas e o último, partículas inferiores a 1 μm de diâmetro médio.

Em processos CVD de baixa pressão (LPCVD), tem-se reduzido estes fatores a níveis razoáveis, compatíveis com os processos modernos de fotolitografia e fotogração.

Estas partículas prejudicam, ainda, a aderência do filme sobre o substrato.

c) Esforços mecânicos:

Esforços mecânicos acima de um dado valor crítico origina rachaduras ou delaminação do filme. A incorporação de dopantes adequados possibilita reduzir o nível de esforço a um valor satisfatório, como mostra a figura 1.6.

O grau de esforço mecânico é fortemente dependente do tipo de deposição do processo (condições do depósito, espessura final, tipos de dopantes presentes no filme etc.), como mostra a figura 1.6 [37,38,39,40,41,42,43]. Nesta figura observa-se os diferentes níveis de esforços resultantes de combinações distintas de dopantes no processo LPCVD. Notar que os esforços podem ser do tipo de tração ou compressão, função das proporções dos dopantes.

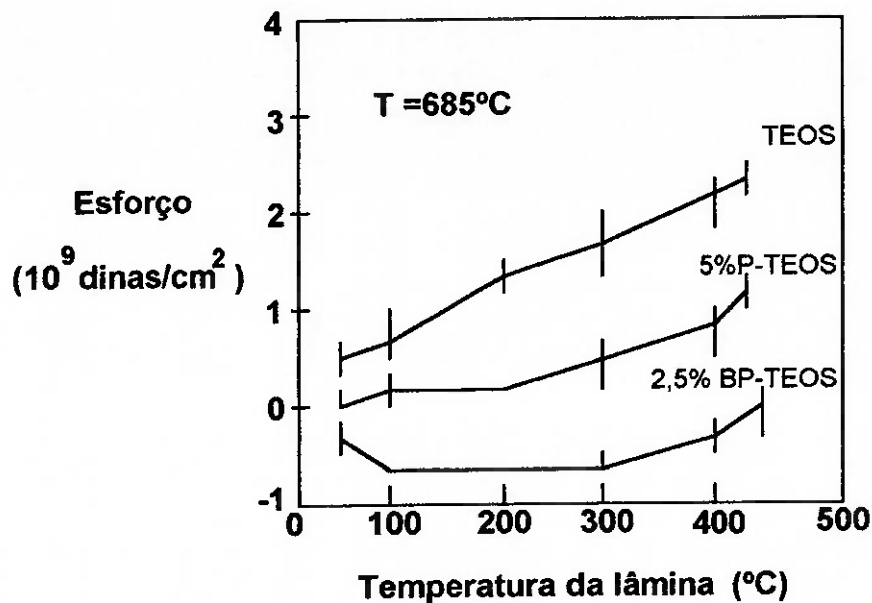


Fig.1.6: Esforços internos em filmes depositados por LPCVD a 685° C, em função da temperatura de recozimento, para diferentes conteúdos de boro e fósforo no óxido.

d) Uniformidade do filme.

A uniformidade das camadas é um dos requisitos fundamentais em tecnologias de alta densidade de componentes, onde são necessárias deposições conformes. Espessuras não homogêneas causam problemas para a litografia. A razão é que o filme atua como uma camada anti-reflectiva de cobertura. Como a variação da espessura causa modificação na intensidade dos feixes de luz da superfície da lâmina, ocorrem problemas focais e, posteriormente, na etapa de corrosão, ocorrerão problemas de seletividade. Nos últimos 5 anos tem-se estudado exaustivamente formas de diminuir a rugosidade e suavizar a topografia, obtendo-se bons resultados.

e) Taxa de Corrosão.

Problemas de corrosão anisotrópica podem ocorrer na presença de pilhas de diferentes materiais, ou seja, para que o processo possua confiabilidade, devem ser usados materiais de composições químicas similares, de preferência iguais.

O processo de recozimento influi diretamente na taxa de decaagem. Um filme dielétrico submetido por longo tempo a recozimento em alta temperatura, tende a apresentar uma menor taxa de corrosão.

d) Cobertura e Relação de Aspecto.

Boa etapa de cobertura é um dos aspectos mais importantes da metalização em vários níveis.

Relação de aspecto é definida como a razão entre espessura da aresta vertical (a) do filme e a espessura da aresta horizontal (r), em sua secção transversal. Esta razão é resultado da superfície topográfica governada pelo processo de deposição do filme, temperatura, pressão etc.

Pesquisas com técnicas de pequenas fendas e o uso de várias técnicas de caracterização permitiu concluir pelo emprego conveniente de polímeros de moléculas orgânicas sobre o TEOS.

Entretanto, certos tipos de óxidos dopados, de reduzida espessura, podem se igualar ou mesmo superar em qualidade polímeros orgânicos.

Em estruturas com relação de aspecto menor que 1, o escoamento da solução polimérica tenderá ser maior do que em situações onde a relação de aspecto for maior que 1.

Considerando-se o primeiro caso, a maioria dos processos de planarização torna-se eficaz.

No segundo caso e para pequenas geometrias, o TEOS e alguns óxidos dopados respondem de forma satisfatória e superiormente às poliimidas.

f) Dopagem das Camadas.

A possibilidade de dopagem permite um recozimento a uma temperatura menor, permite mudar propriedades como, por exemplo,

escoamento, possibilidade de retenção de metais alcalinos, ou mesmo a redução da viscosidade vítrea .

A figura 1.7 mostra a possibilidade de redução da temperatura de recozimento para se obter um escoamento razoável, pelo aumento da concentração de Boro no filme de TEOS/BPSG, por LPCVD.

Ocorrem outros fenômenos como a influência nas propriedades de fluxo pela adição de dopantes.

Alguns tipos de SOG, tanto os silicatos como as siloxanas, incluem certa concentração de fósforo para possibilitar maior escoamento dos filmes em temperaturas menores.

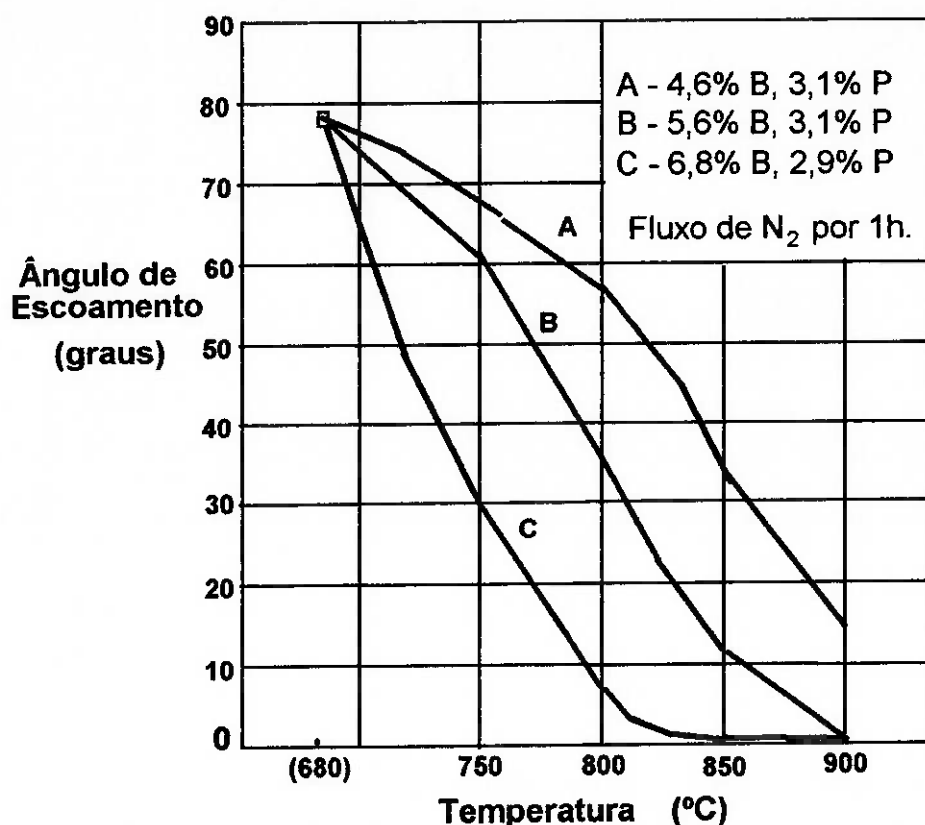


Fig.1.7: Redução do ângulo de degrau pelo escoamento de BPSG em temperaturas altas, para diferentes porcentagens de Boro [2].

Pode ocorrer a susceptibilidade de ataque químico quando da presença de certa concentração de Boro, como resultado da formação de cristais do ácido metabórico de considerável tamanho sobre a superfície, como indica a figura 1.8. Estas partículas são dissolvidas por imersão da lâmina em metanol ou etanol, mas tal procedimento depleta a superfície e não é recomendado em tecnologias ULSI.

A possibilidade de redução da viscosidade vítrea é limitada no que diz respeito à concentração de dopantes, mas a estabilidade do filme é fortemente dependente destes dopantes e também com a umidade atmosférica, tempo de armazenamento do material e processo de cura. No que concerne à deposição em altas temperaturas, realmente nota-se a superior qualidade do filme.

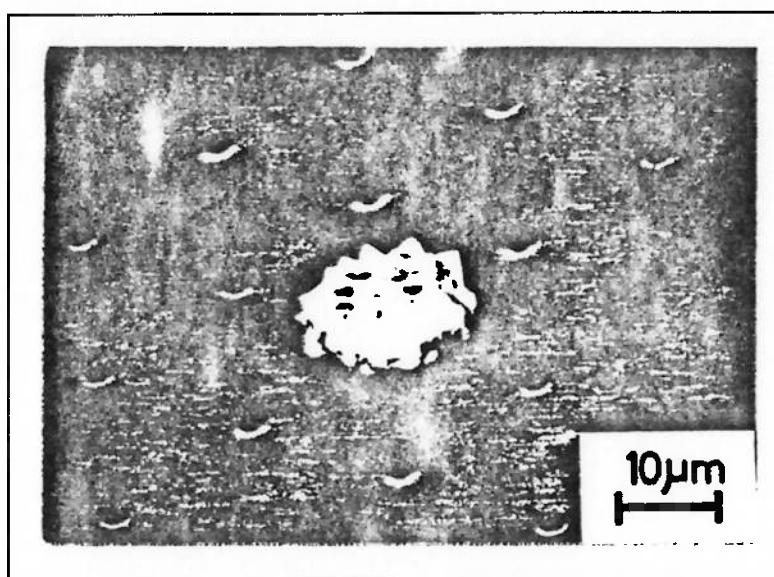


Fig. 1.8: Partícula de BPO₄ formada em BPSG (3,6%B, 4,0% P) na etapa de escoamento, em ambiente de PH₃/O₂. [2]

g) Distribuição homogênea de dopantes.

A concentração de Boro ou Fósforo nas camadas do isolante pode variar ao longo da lâmina ou entre as várias camadas de filmes. Se as oscilações forem muito fortes, ocorrerão diferentes taxas de corrosão e mudarão as propriedades de escoamento.

Métodos que usam CVD a pressão baixa como fonte, podem oferecer as maiores imprecisões porque os fluídos líquidos são mais facilmente controlados do que os vapores. Com cuidadoso controle dos parâmetros, é possível minimizar estes problemas, mas o controle é mais difícil em lâminas com mais de 150 mm de diâmetro.

h) Otimização das Etapas de Escoamento.

O efeito do escoamento vítreo é melhor explicado considerando-se o seguinte mecanismo:

A suavização da superfície do filme amorfo acontece pois o sistema deve satisfazer as condições de mínima energia livre superficial.

O mecanismo dominante tem sido a difusão superficial proporcionalmente à viscosidade do fluido. Para baixas viscosidades, a tensão superficial tende a reduzir a área superficial pela concentração do material em esferas, desde a esfera total observada com o refluxo. Como a planaridade das lâminas envolve-na para cima e a gravidade não se faz sentir pela viscosidade proporcional à área, um rápido aquecimento deveria gerar forças opostas e reacomodar a esfera. Assim, baixas viscosidades com longos tempos de cura ocasionam filmes com posições horizontais e paralelas à lâmina.

Os dopantes reduzem a viscosidade vítrea porque seus óxidos distorcem a estrutura SiO_2 .

Os parâmetros temperatura, ambiente, pressão e tempo promovem variações com impacto sobre o escoamento do filme [44,45,46].

• Temperatura

Como a viscosidade vítrea baseia-se na equação de Arrhenius, a temperatura é um eficiente ruptor da ligação cation-oxigênio.

Em aplicações práticas, entretanto, este aumento é limitado a 900-950°C, porque acima deste patamar tem-se encontrado bolhas causadas pela presença de óxidos de fósforo (P_2O_5) e pela ação do N_2 , conforme mostra a figura 1.9. Outras limitações ocorrem para preservar junções rasas e para minimizar deformações. Assim, temperaturas da ordem de 900°C devem ser assumidas como limite superior de tolerância ao processo ULSI.

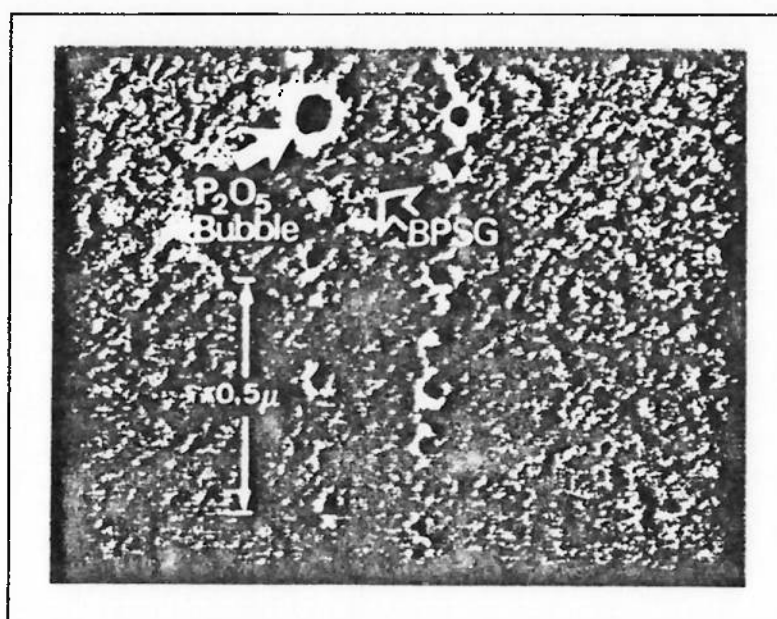


Fig. 1.9: Formação de bolhas de P_2O_5 em óxido TEOS-BPSG (5,3%B, 3,5%P) a $950^\circ C$, 60 min, ambiente de N_2 . [2]

•Ambiente

A quebra da ligação cátion-oxigênio e a suavização do filme podem originar uma atmosfera que provocaria problemas no filme. As partículas podem ser evitadas pela redução do conteúdo de Boro ou pela cobertura com uma fina camada de SiO_2 ou PSG.

Um efeito benéfico se verifica com a utilização de vapores de água que facilitam a quebra da ligação cátion-oxigênio. Vários autores têm demonstrado a superior qualidade do escoamento do filme nestas condições. A atmosfera úmida desenvolve a estabilidade química especialmente em silana-BPSG. A desvantagem, entretanto, é que a estrutura de porta no transistor MOS torna-se oxidada em maior extensão. Isto pode ser minimizado pelo emprego de uma concentração de água mais reduzida ou pelo emprego de nitreto de Si abaixo do BPSG, que serve como barreira evitando-se a autodifusão de dopantes.

Assim, com certas condições de contorno, ambientes com água são excelentes aditivos para um ótimo escoamento do filme.

- Pressão.

A figura 1.10 mostra o efeito da pressão, no escoamento do filme. Um escoamento ativado é resultado não somente da atmosfera como pela combinação desta com a alta pressão.

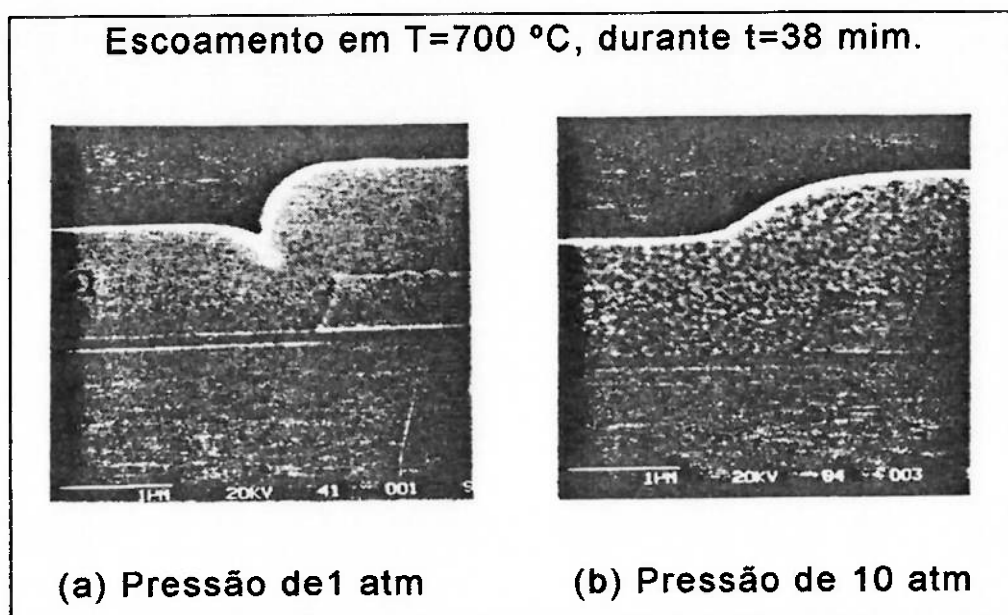


Fig.1.10: Influência da pressão na etapa de escoamento de BPSG (5%B, 3%P), em ambiente úmido. [2]

Possibilita uma diminuição da temperatura para valores abaixo de 700°C , se o processo for realizado em pressões de cerca de 10 atm. Há, contudo, de se proteger de forma mais eficiente a lâmina de Si.

- Tempo

Especialmente em altas viscosidades, tempos longos de recozimento ajudam a planarizar melhor o filme. Entretanto, o problema de difusão de dopantes para o Si pode ocorrer. Corrige-se este problema com o uso de Recozimentos Térmicos Rápidos (RTP).

Assim, vários autores têm reportado a melhoria da qualidade do filme pela utilização de um recozimento rápido, preservando as junções rasas contra termo-migração, que provoca curtos-circuitos localizados nas regiões das junções. Em alguns casos, apenas dois

segundos seriam suficientes para recozer e escoar filmes de baixas viscosidades.

i) Análise do filme.

A análise do filme quanto à uniformidade e às características vítreas tem-se feito por elipsometria, microscopia ótica e viscosímetros padrões [47,48,49]. Além da elipsometria, pode-se utilizar o perfilômetro para medidas da espessura e uniformidade. Para se avaliar a suavização e planarização, utilizam-se geralmente técnicas de SEM, TEM e MEV, com amostras clivadas em secções transversais. O inconveniente desta última técnica é que não produz bom resultado com estruturas complexas.

No caso da análise de dopantes, podem ocorrer coincidências de picos (como, por exemplo, o pico do fósforo sendo 1320 cm^{-1} e o pico do boro, 1400 cm^{-1}), encobrendo os dois elementos, pois um mascara o outro.

A adição de boro distorce a própria banda de absorção. Filmes de silanóis não podem ser empregados nestas medidas, a menos que haja uma prévia densificação.

Se for possível uma análise destrutiva, uma maior quantidade de métodos são tolerados. Por exemplo, a quantidade de B e P pode ser determinada por espectroscopia de massa por elétrons secundários (SIMS), espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford (RBS) e espectroscopia de elétrons Auger (AES). Outros métodos, como a cromatografia, a análise química etc, são também utilizados..

O método de fluorescência de raios-X tem sido muito usado para determinação de P e, algumas vezes, de B.

Nem sempre B e P são usados como dopantes exclusivos. Algumas vezes, outros elementos, como o Ge, são requisitados pela sua boa propriedade de escoamento. No entanto, apresenta problemas por ser muito higroscópico.

1.6 Multiníveis de metalização.

Muitos métodos só se empregam para estruturas que não apresentam interconexões de Al, mas quando da presença deste metal, outros métodos devem ser empregados [50,51,52].

O desenvolvimento de uma camada planarizadora satisfatória envolve técnicas de CVD, "spin-on" e subsequente decapagem reversa.

Por um lado, altas temperaturas proporcionam uma boa qualidade de escoamento e ausência de problemas de cura, devido à acomodação das camadas moleculares.

No caso de métodos com temperaturas mais baixas, a etapa de deposição pode apresentar problemas de esforços mecânicos, constante dielétrica e outros. Há um compromisso entre a qualidade final e o tipo de material e processo usado, para se determinar o melhor método e a melhor situação.

Os esforços mecânicos constituem um fator importante em multiníveis metálicos, porque o Al é menos estável que o Si policristalino e o esforço pode criar problemas como bicos, montículos ou vazios localizados no condutor, favorecendo a eletromigração.

Algumas vezes, B, juntamente com P, são utilizados para reduzir os esforços e capturar metais alcalinos, como o Na.

O processo CVD em pressão ambiente (APCVD) produz filmes com consideráveis esforços mecânicos. Já o processo de CVD auxiliado por plasma (PECVD), não produz tanto esforço quanto o processo APCVD, mas em óxidos com nitreto de Si apresenta maior taxa de esforços. Isto pode ser influenciado pela temperatura, pressão, composição do substrato (afetando definitivamente a uniformidade), taxa de deposição e etapa de cobertura.

1.7 Processos Usuais de Deposição.

Se a deposição do filme for feita em temperaturas baixas, ocorre a possibilidade de se processar em presença de Al. Entretanto, para algumas técnicas, em temperaturas mais baixas, na etapa de recozimento não se eliminam todos os silanóis e água eventualmente presentes nos filmes, responsáveis pela alta constante dielétrica, tornando alta a taxa de decapagem em relação ao óxido térmico [53,54,55].

Dielétricos ideais devem ter baixa constante dielétrica bem como alta resistência elétrica. [56].

Os valores de fadiga dos filmes depositados em baixas temperaturas são maiores que os valores encontrados para aqueles depositados em altas temperaturas, porém estes podem apresentar buracos ou bolhas.

Os processos como PECVD, SOG e planarização com fotoresiste, são aplicados junto com o LPCVD [57]. Os filmes de SOG de fotoresiste podem ser aplicados sobre a superfície das lâminas e centrifugados, havendo um espalhamento e planarização superficial. Sobre estes processos *Spin-On* recai a maior facilidade de aplicação e simplicidade de processamento, em comparação com as técnicas CVD, com a possível integração dos vários processos [58,59,60,61,62]. A figura 1.11 mostra uma foto SEM da secção transversal de uma lâmina processada em tecnologia CMOS para três níveis metálicos e o respectivo efeito da planarização. A espessura e a uniformidade do filme podem ser ajustadas pela modificação da viscosidade, velocidade rotacional do "spinner" e tempo de duração da rotação. É preciso um cuidadoso estudo para se otimizar e associar os processos e suas etapas. Os líquidos usados normalmente nas técnicas *Spin-On* são: fotoresiste convencional, emulsões SOG e poliimida.



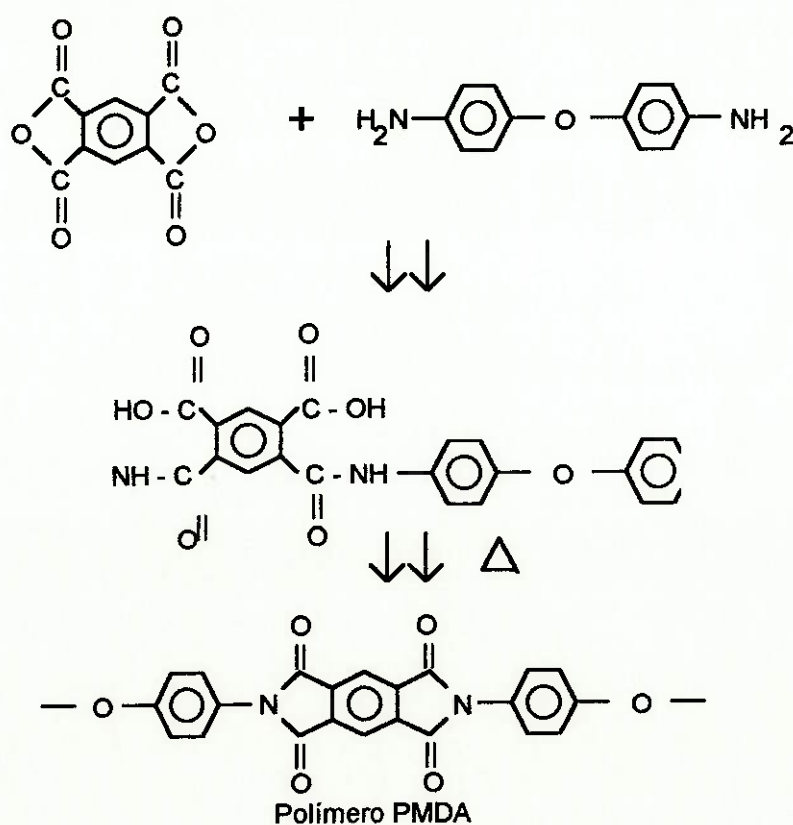
Fig.1.11: Foto SEM da secção transversal de uma lâmina com processo MOS planarizado de 3 níveis metálicos. [95]

No caso do uso de fotoresiste, o encolhimento do filme é pequeno, possuindo bom resultado planarizador. A situação torna-se mais complicada se estruturas com topografias complexas são submetidas à técnica de planarização. Normalmente, a taxa de corrosão do fotoresiste não coincide com a dos filmes CVD ou com as do óxido térmico, causando problemas de sobre-decapagem, ou buracos.

Exposições dos filmes a sensibilizadores com diferentes intensidades resultam em diferentes constantes dielétricas e diferentes taxas de decapagem, pois polimerizam em diferentes proporções o filme. Somente para a etapa final de cobertura é possível que não apresente maiores problemas. Alguns autores aconselham o uso do fotoresiste somente a esta etapa.

A planarização com poliiimida tem a vantagem de baixo custo de equipamento, mas acarreta forte contração do filme na etapa de cura. A poliiimida, como a maioria dos materiais orgânicos, se decompõe a temperaturas superiores a 500°C e nunca apresentará propriedades de um verdadeiro silicato, como no caso de filmes de SOG, e também não compatibiliza as taxas de decapagem.

O processo de síntese de um tipo comumente usado de poliiimida, o PMDA, é indicado a seguir:



Filmes de poliimida apresentam baixos esforços mecânicos e baixa probabilidade de gerar rachaduras na etapa de cura. A figura 1.12 mostra um esquema da planarização com poliimida.

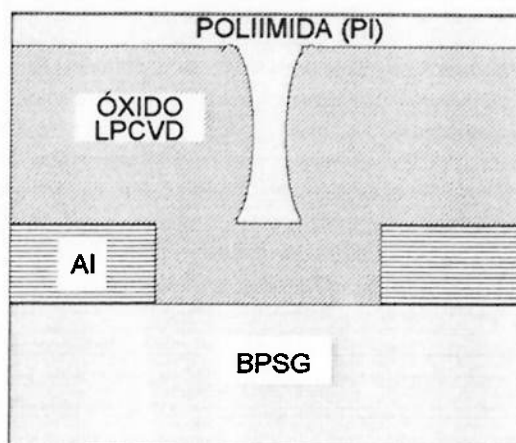


Fig. 1.12: Planarização com camada de Poliimida sobre óxido LPCVD de conformidade reentrante.

A poliimida pode ainda ser aplicada com espessuras maiores, comparativamente aos filmes de SOG, preenchendo satisfatoriamente os vales entre tiras de metal, como indica a figura 1.13. No entanto, é alta a absorção de água por estes filmes de BPSG, aumentando muito a corrosão do metal e prejudicando a aderência, mesmo com promotores de aderência, sendo esta variável de acordo com o tipo de material. A caracterização elétrica de capacitores MOS indicam grandes desvios da tensão de banda plana, quando da presença da poliimida.

A figura 1.13 mostra um processo de planarização usando poliimida. A poliimida possui versatilidade, podendo ser usada em processos de passivação, mesmo sem etapas de corrosão. Entretanto, é limitado seu tempo de vida útil.

Quando se usa o decapante diretamente em camadas espessas, nota-se grande simplicidade pela combinação da deposição e planarização. No entanto, possui limitação geométrica e uma certa imprecisão e limitação. Um aprimoramento da técnica pode ser feito ao se utilizar a câmara de plasma como auxiliar, porém este processo é caro e mais complexo.

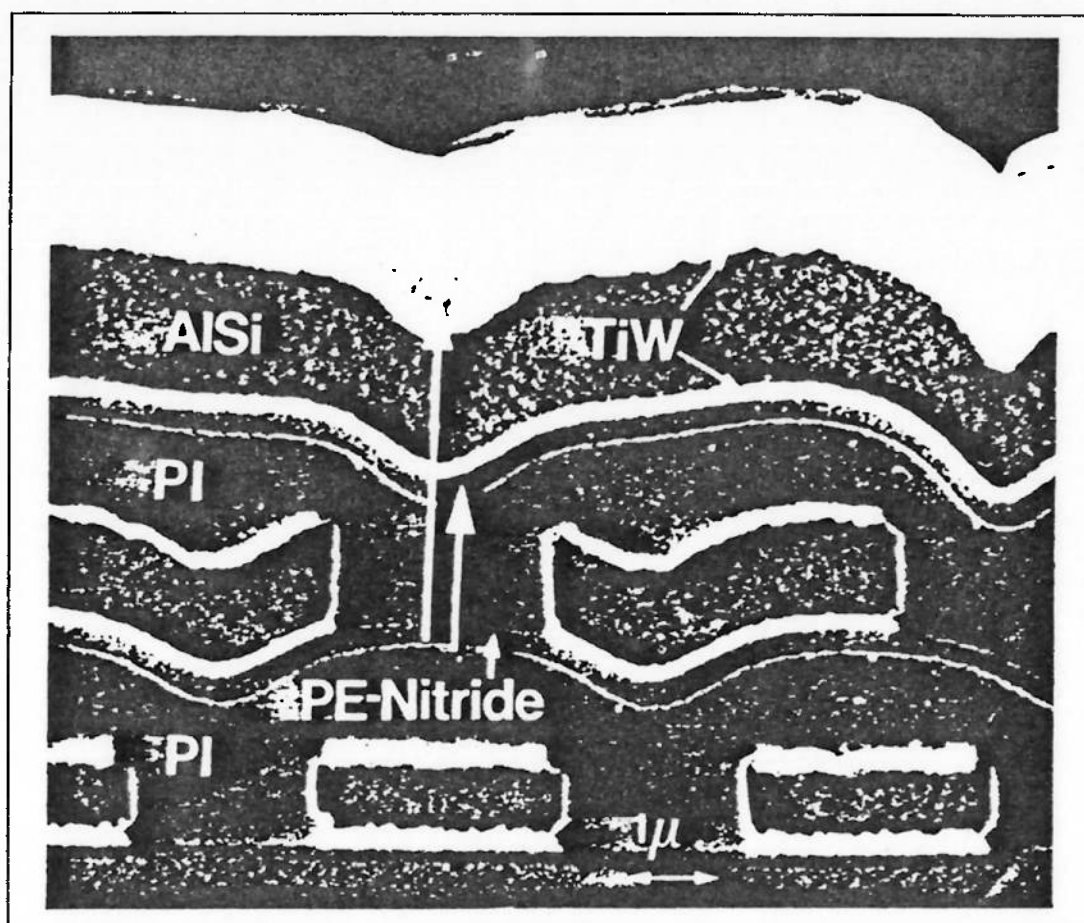


Fig. 1.13: Foto SEM do corte transversal de uma estrutura de 3 camadas de metalização, planarizada pela técnica de poliimida (PI). [2]

Outra técnica, não muito usual, é a pulverização polarizada de quartzo, aplicada por uma tensão negativa de polarização. Apresenta maior controle sobre a deposição e a taxa de corrosão, que tem forte relação com o ângulo de incidência. A figura 1.14 mostra a planarização por este processo.

Neste método, a quantidade de partículas é elevada, e as diferenças de taxas de decapagem são pequenas, em relação ao SiO_2 . São melhores aplicados em processos onde existem linhas com grande espaçamento, podendo causar certas variações para espaçamentos estreitos.

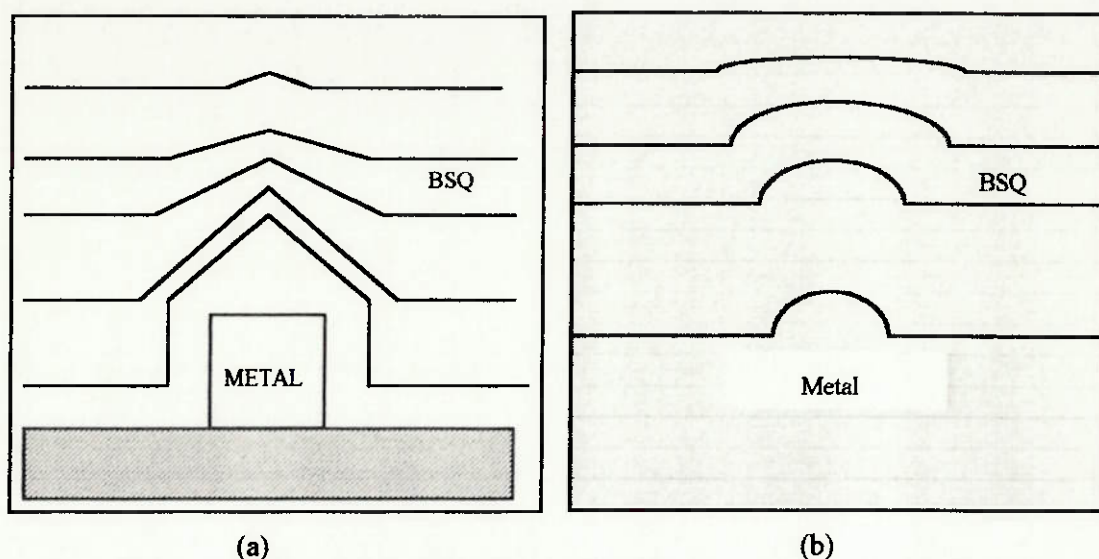


Fig.1.14: Esquemas de planarização de relevos superficiais pela técnica de Pulverização a Quartzo

1.8 Conclusão sobre as técnicas.

As técnicas apresentadas, de maneira bem sucinta, representam apenas uma amostra parcial da gama de opções de isolantes dielétricos aplicados em processos de multi-níveis metálicos, em tecnologias MOS de escala ULSI.

A tabela I compara algumas propriedades físicas da Poliimida com o SOG.

Tabela 1. Comparação das propriedades entre Poliimida, Spin-On-Glass e SiO₂ (Valores típicos).

MATERIAL	Constante Dielétrica	Tensão de ruptura (MV/cm)	Resistividade de Corpo ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Índice de Refração	Coefficiente de Expansão térmica ($1/^\circ\text{C}$)	Esforços (Pa)
Poliimida	3.0-3.8	1.3-4.0	10^{12} - 10^{13}	1.7-1.8	$2\text{-}7 \times 10^{-5}$	$100\text{-}150 \times 10^6$ Tração
SOG	2.3-4.7	0.1-1.0	10^{16}	1.43-1.47	5×10^{-6} 5×10^{-7}	$50\text{-}100 \times 10^6$ Tração
SiO ₂	3.5-4.0	4-9	$0.1\text{-}5 \times 10^{16}$	1.45	$0.3\text{-}2.5 \times 10^{-6}$	30×10^7 Tração (APCVD) $50\text{-}90 \times 10^9$ Compressão (Térmico)

A técnica que será estudada neste trabalho é a SOG (Spin-On-Glass), escolhida em função das vantagens descritas neste capítulo. A geração de 4 Mbits de integração utiliza multicamadas metálicas devido à alta densidade e à complexidade das estruturas. Este fato exigiu a incorporação uma etapa adicional de planarização no processo tecnológico. Pelo consenso de opiniões entre os vários autores pesquisados, fica patente que o SOG, apesar de não preencher todos os requisitos necessários aos dielétricos ideais, possui grandes vantagens devido a sua simplicidade de processamento, sendo largamente utilizado nos processos comerciais atuais.

2 O MATERIAL "SPIN-ON-GLASS"

Os materiais SOG (*Spin-On-Glass*) são de diferentes formulações quanto à presença de não-metais (tais como B e P) e radicais orgânicos, tendo diferentes aplicações, dependendo do seu fim específico [63,64]. São óxidos de Si dissolvidos em solventes como butanol, isopropanol, acetona e etanol, principalmente. Os silicatos se aproximam mais do óxido térmico, mas contém maiores propensões aos esforços mecânicos. Os siloxanos são mais resistentes aos esforços, mas possuem maior quantidade de resíduos orgânicos, causando maiores valores das taxas de decaagem. As ligações do silicato são feitas com átomos de oxigênio e silício, enquanto os siloxanos contém silício, carbono e oxigênio. Os siloxanos possuem radicais variáveis como metil, fenil, etil etc e combinações destes.

Estes radicais ainda persistem incorporados à camada de SOG, sob o denominação genérica de grupos *silanol/água*, quando recozidos a temperaturas inferiores a 600°C. Quando se eleva a temperatura a 900°C, possivelmente todos estes radicais se volatilizam, tornando o filme de siloxano muito parecido ao óxido térmico. Entretanto, temperaturas superiores a 450°C são proibitivas no processamento tecnológico em microeletrônica, quando da presença de Al. Há então um compromisso entre a temperatura de recozimento e o tipo de SOG escolhido.

2.1 O SOG como alternativa dielétrica.

Uma das principais vantagens do SOG é a possibilidade de aplicação sobre regiões localizadas, causando pequena variação de profundidade na via. A desvantagem é que a topografia total é suavizada antes que a planarização ocorra. Para mais de dois níveis de metal, a perfeita planarização torna-se desejável, senão uma necessidade.

Comparado à poliimida, o SOG pode ser aplicado em estruturas, com espessuras bem menores. A constante dielétrica do SOG é muito semelhante à do SiO₂, para recozimentos ordinários, mas a poliimida possui constante dielétrica cerca de 10 a 20% menor que o SiO₂.

Provavelmente a maior vantagem da poliimida é a decapagem por plasma de O_2 , que possui facilidade de controle, resultando em um *etch-stop* no óxido térmico. O SOG, por sua vez, que possui taxa de decapagem similar ao óxido CVD e proporcional ao óxido térmico, o benefício é marcante em processos onde é requerida similaridade das taxas, isto é, em situações em que o SOG/CVD fossem usados conjuntamente.

A tendência dos processos tecnológicos de usar progressivamente conjuntos de multicamadas compostas por CVD aponta para o uso cada vez maior do SOG em detrimento da poliimida [71,72,73].¹

A grande vantagem do SOG é o processamento em temperaturas relativamente baixas, simplicidade de processamento e baixo custo de equipamento.

2.2 Tipos usuais de materiais SOG.

Os principais grupos de SOG, quanto a sua natureza, são:

- Silicatos $(SiO_2)_n$
- Fosfosilicatos $(SiPO_y)_n$
- Siloxanos $(P_xSiO_y)_n$
- Fosfosiloxanos $(R_xSiP_yO_z)_n$

onde o radical R representa o grupo metil e/ou fenil.

A tabela a seguir mostra a comparação entre os diferentes tipos de SOG normalmente utilizados, quanto as suas propriedades e aplicações práticas.

Os solventes nos quais os silicatos ou siloxanos são diluídos, constituem uma mistura que guarda as seguintes proporções:

- isopropanol (20-50)%
- acetona (10-35)%
- etanol (15-20)%
- butanol (0-50)%

¹Nenhum dos esquemas de planarização dielétrica é ideal, e sua escolha deve ser feita levando-se em consideração os fatores que permitam a conclusão do dispositivo com um máximo de confiabilidade.

Tabela 2.1: Principais propriedades dos diferentes tipos de materiais SOG convencionais.

MATERIAL	TIPO SOG	RESISTÊNCIA À TRINCA	PORCENTAGEM DE CONTRAÇÃO**	CONSTANTE DIELÉTRICA	CONTEÚDO SILANOL/H ₂ O*	ESTABILIDADE TÉRMICA +
<i>Silicato</i>	203	Baixa	18-20	9-10	Alto	Excelente
<i>Fosfosilicato</i>	P-5	Baixa	18-20	7-8	Médio	Excelente
<i>Metilsiloxano</i>	305	Média	16-18	7-8	Médio	Boa
<i>Metilsiloxano</i>	306	Média	18-20	<6	Baixo	Boa
<i>Metilsiloxano</i>	311	Alta	10-12	<5	Desprezível	Boa
<i>Fenilsiloxano</i>	204	Média	12-14	>9	Alto	Excelente
<i>Metilfenilsiloxano</i>	208	Média	10-12	>9	Alto	Boa
<i>Fosfosiloxano</i>	PC-302	Média	16-18	8-9	Médio	Boa

* Da Série de Produtos SOG ACCUGLASS (Allied Chemical)

** Qualitativo, de espectros de IR

+ Até 450°C, 60 min, no ar

2.3 Características dos materiais SOG:

Enquanto na forma líquida, os materiais SOG usuais possuem as seguintes propriedades:

- Tempo de vida médio do produto: 6 meses, armazenados em temperatura abaixo de 3°C.
- Nível de contaminação por íons metálicos: < 100ppb.
- Quantidade de partículas sólidas desprezíveis
- Uniformidade: melhor que 98%.
- Viscosidade: entre 1 e 3 cp (1 a $3 \cdot 10^{-2}$ g/cm.seg), em temperatura ambiente..
- Esforços mecânicos internos: entre 1 e 5×10^8 dinas/cm².

As principais características inerentes aos filmes de SOG são:

- Amorfo com grande superfície livre.
- Contém microporos.
- Contém silanóis residuais (- Si - OH)
- Tende a absorver H₂O ou reter resíduos.
- A propriedade dielétrica é determinada pelo conteúdo silanol/água.

As principais vantagens dos filmes SOG, quanto à utilização como dielétricos intermetálicos e planarização, são [77,78,79]:

- Possibilidade de decapagem úmida em qualquer proporção de HF.
- Taxa de decapagem úmida semelhante a de qualquer óxido CVD.
- Não é atacado por promotores de aderência, nem solução de TMAH ou reveladores KOH.
- Boa aderência a vários tipos de substratos, tais como Al, SiO₂ térmico, óxidos CVD, PSG e BPSG (com conteúdos não superiores a 5% de B ou P), Si mono e poli cristalino.
- Os siloxanos podem ser oxidados em ambientes de plasma de O₂.

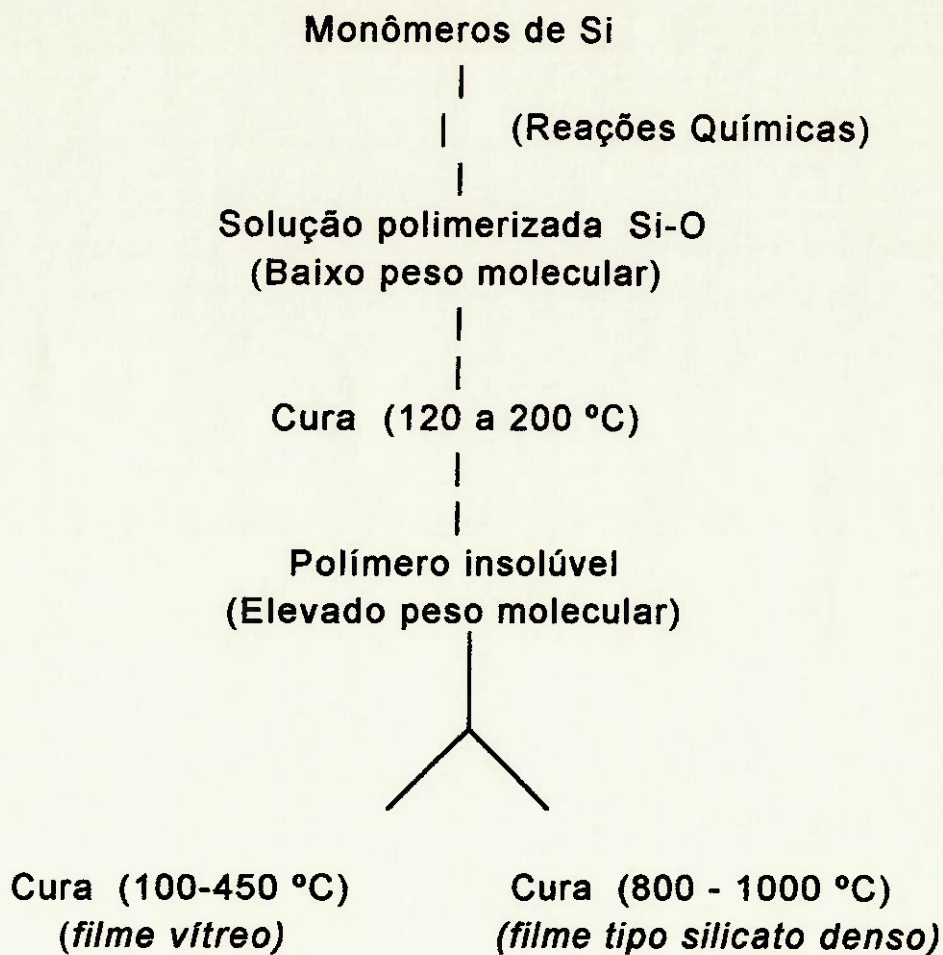
Há a possibilidade de um encolhimento na direção z (vertical) durante a etapa de cura, ocasionando esforços, e conseqüentemente, pequenas fissuras ou até o deslocamento do filme.

Os silicatos não são oxidados nestes mesmos ambientes oxidantes.

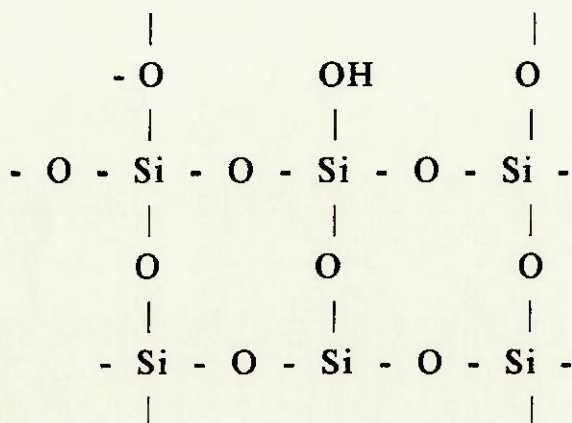
- A planarização é próxima de 100%.
- Os traços de metais (Na, K, Fe etc) e partículas são baixos.
- Estruturas de planarização tipo sanduíche em *partial etch-back* têm demonstrado alta eficiência de desempenho.
- É aplicável em processos com estruturas submicrométricas.
- Apresenta baixo encolhimento e boas propriedades dielétricas.
- Tem caráter planarizador e não conforme, ao contrário da maioria dos processos CVD.

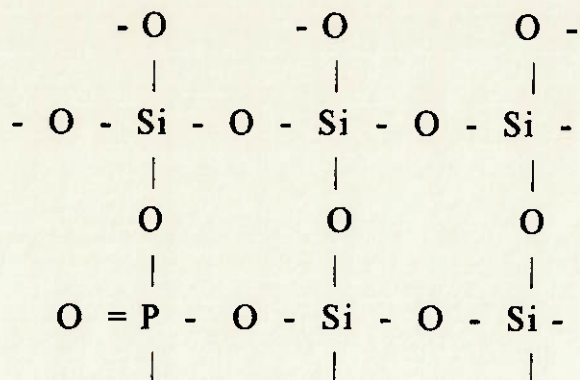
2.4 Esquema de formação do filme de SOG.

O esquema seguinte mostra a sequência típica de formação do filme SOG.

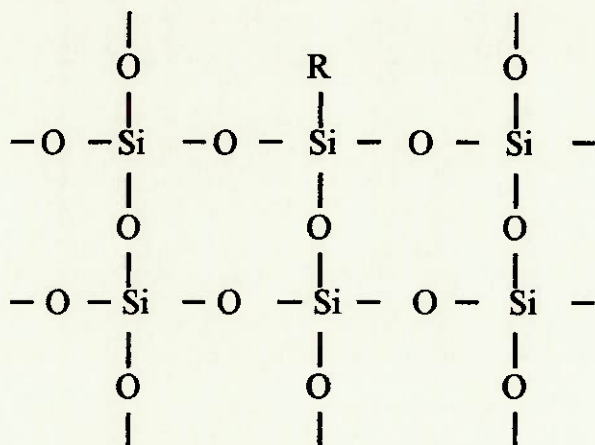


a) Silicato $(\text{SiO}_2)_n$

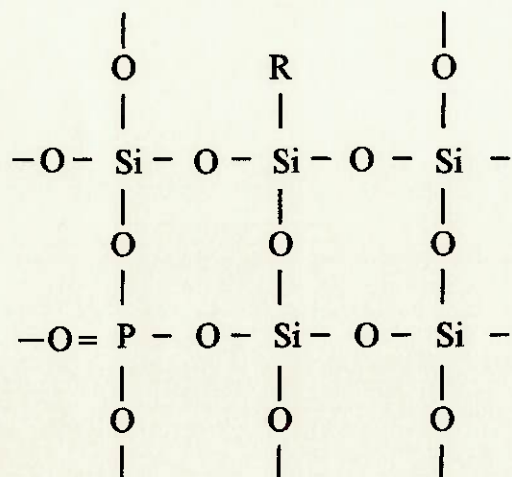


b) Fosfosilicato $(\text{SiP}_x\text{O}_y)_n$ c) Siloxano $(\text{R}_x\text{SiO}_y)_n$

O radical R pode ser CH_3 e/ou C_6H_5

d) Fosfosiloxano $(\text{R}_x\text{SiP}_y\text{O}_z)_n$

O radical R pode ser CH_3 e/ou C_6H_5



2.5 Reações Químicas Típicas do SOG.

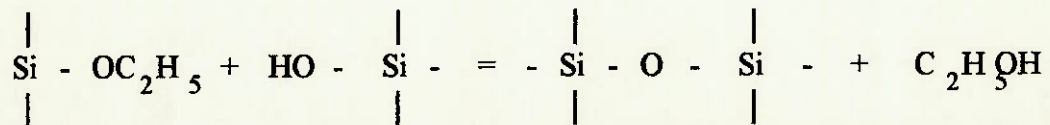
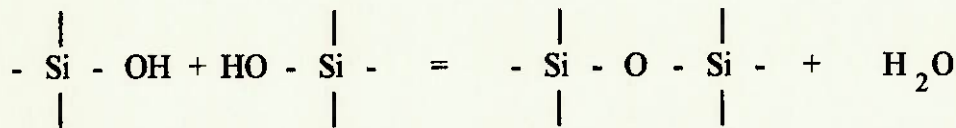
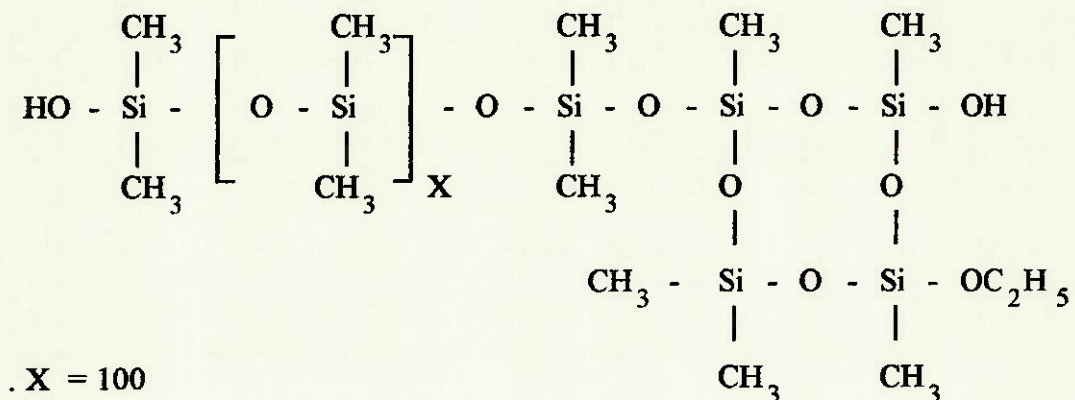
Os filmes de SOG se transformam em vidro inorgânico, sem silanóis e água, se recozidos acima de 900°C (SiO₂).

As propriedades dos silicatos e fosfosilicatos são similares e são verdadeiros vidros inorgânicos.

Os filmes de siloxanos são mais resistentes a quebras.

A porcentagem de P nos silicatos e siloxanos são inferiores a 2%, sendo este nível satisfatório à captura de íons alcalinos.

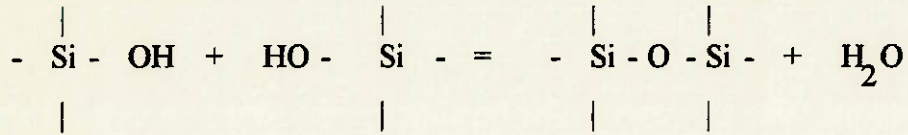
Depois de aplicado e efetuada a rotação, a camada de SOG torna-se um polímero plástico e, recozida acima de 350°C, se condensa segundo a sequência de reações seguintes:



* Determinantes da Reação: concentração molar, pH, radicais orgânicos.



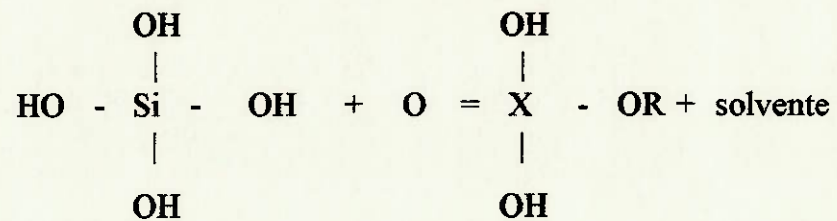
• **Reação de hidrólise-condensação.**



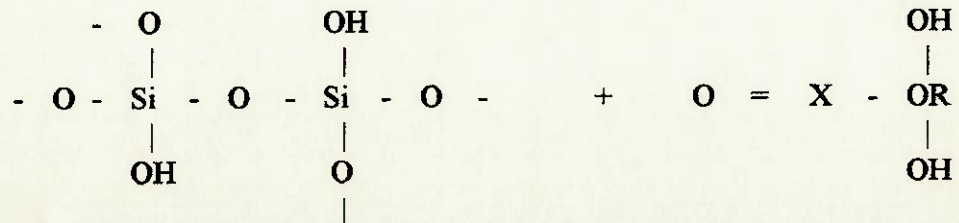
• **Reação de Condensação.**

As transformações sofridas pelo SOG em função da temperatura do recozimentos térmicos são mostradas a seguir:

a) *Emulsões iniciais do material:*



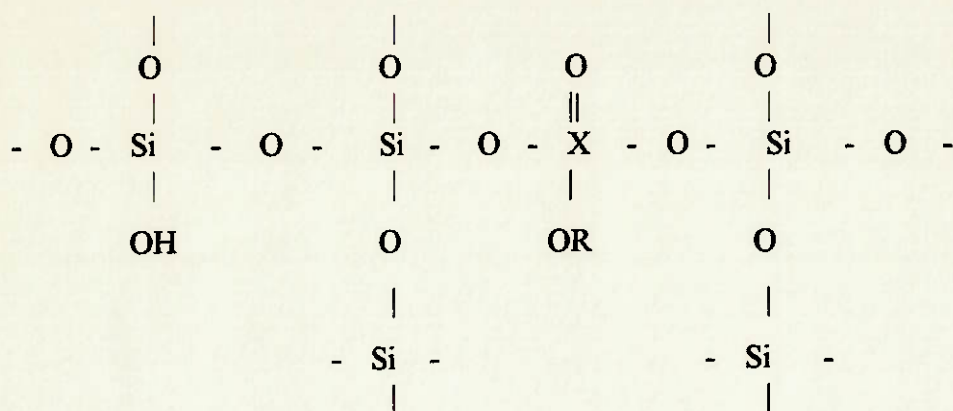
b) *Após aplicação, rotação e cura a 150 ° C (Polimerização)*



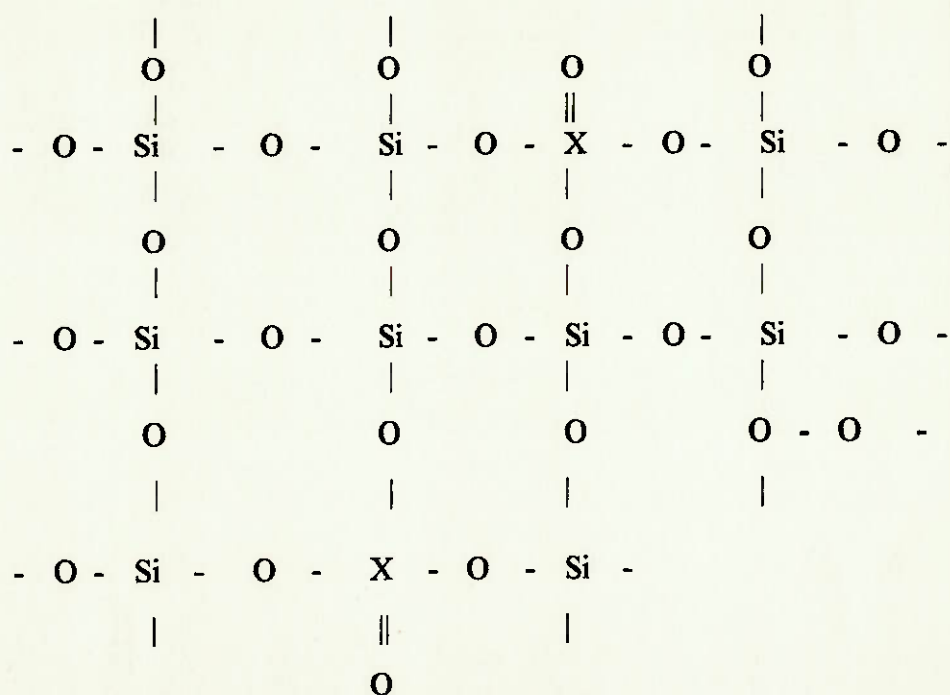
(filme poroso)



c) Após recozimento a 250-350 °C, vidro inorgânico com silanóis.

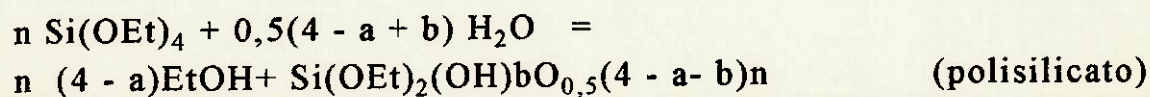


d) Após recozimento a 350-600°C, torna-se um composto inorgânico.



X = P, B, As, Sb.

• **Reação Global.**



2.5.1 Espectros de absorção das ligações OH.

Os espectros de IR registram a presença de silanóis/água nos siloxanos recozidos abaixo de 600°C, como indica a figura 2.1. O pico principal assimétrico característico da ligação Si-O está localizado entre 1060 e 1080 cm^{-1} , possuindo um deslocamento que é função da quantidade de silanóis/água do composto.

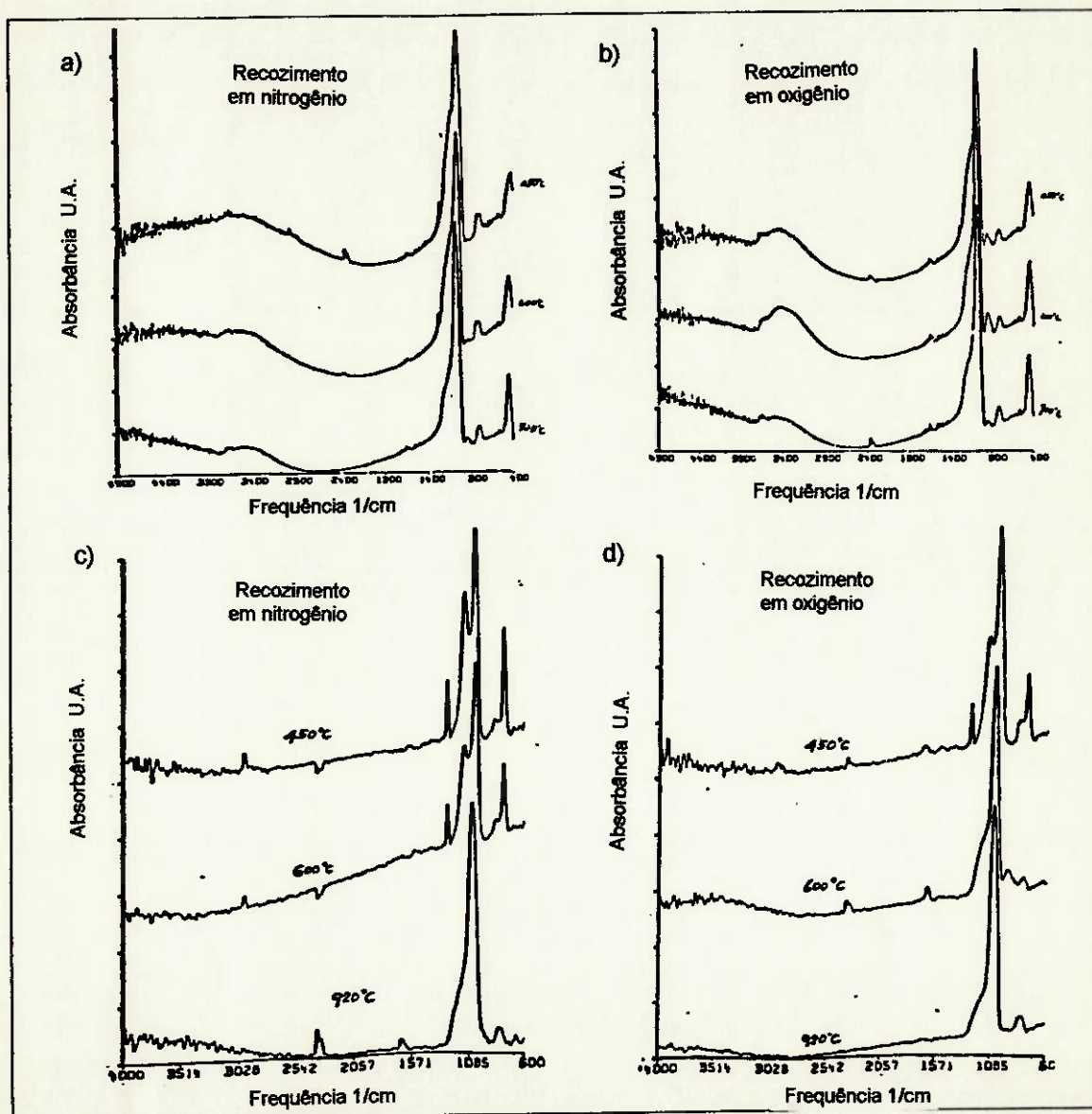


Fig. 2.1: Espectro de IV para dois tipos distintos de SOG siloxanos em duas atmosferas distintas, após recozimento em 3 temperaturas diferentes (450°C, 600°C e 920°C), SOGA (gráficos a e b), SOGB (gráficos c e d), indicando a eliminação gradativa de H_2O .

Estes desvios podem estar relacionados a ligações do grupo OH (silanóis). Quanto mais baixa a temperatura, mais larga a banda, e mais silanóis deve conter, bem como água. Especificamente, o pico a 940 cm^{-1} corresponde a ligação de grupos hidroxilas, e o pico a $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ é absorvido pela vibração da molécula de água. O principal resíduo orgânico é o grupo metil com o silício, formando o pico a 1270 cm^{-1} .

Em trabalhos onde há interconexões de Al a temperatura limite é de 450°C de cura. E nesta temperatura o filme SOG está longe de ser densificado e pode conter significativas taxas de silanóis residuais ($=\text{Si-OH}$) e água absorvida.

Somente onde houver ausência de linhas de Al é que a temperatura de cura pode ser elevada a 900°C , formando o filme livre de silanol e água, conforme indica o espectro mostrado na figura 2.1 e 2.4.

As figuras 2.1 e 2.4 mostram espectros de I.V. com e sem silanol e água.

A presença destes radicais afeta diretamente a constante dielétrica que, quando resultante de amostras submetidas à cura de 900°C é próxima de 4, e quando da cura de 400°C , é aproximadamente igual a 9.

O trabalho, nos últimos anos, tem procurado a diminuição gradativa da temperatura de cura, para livrar o filme da presença de silanol e água, bem como aumentar a resistência a rachaduras, aliviando o esforço mecânico, que, neste último caso, foi conseguido graças ao acréscimo de grupos orgânicos [76].

Em ambiente de O_2 , o conteúdo de OH é consideravelmente alto, enquanto o conteúdo de radicais orgânicos é baixo. Em ambiente de N_2 observa-se o oposto. Acima de 450°C , somente 5% de resíduos orgânicos são observados, inferior aos 67% em atmosfera de O_2 . Isto é indicativo que o O_2 é mais efetivo na oxidação de radicais orgânicos do que N_2 em baixas temperaturas. A figura 2.2 mostra este comportamento típico

O comportamento das trocas dos conteúdos de silanol e água em função da temperatura, é mostrado na figura 2.3.

Da mesma forma que mostrado anteriormente, o espectro da figura 2.4 mostra as bandas indicativas de recozimentos em temperaturas de 425°C e 900°C, mostrando a eliminação de silanóis e H₂O para temperaturas de 900°C.

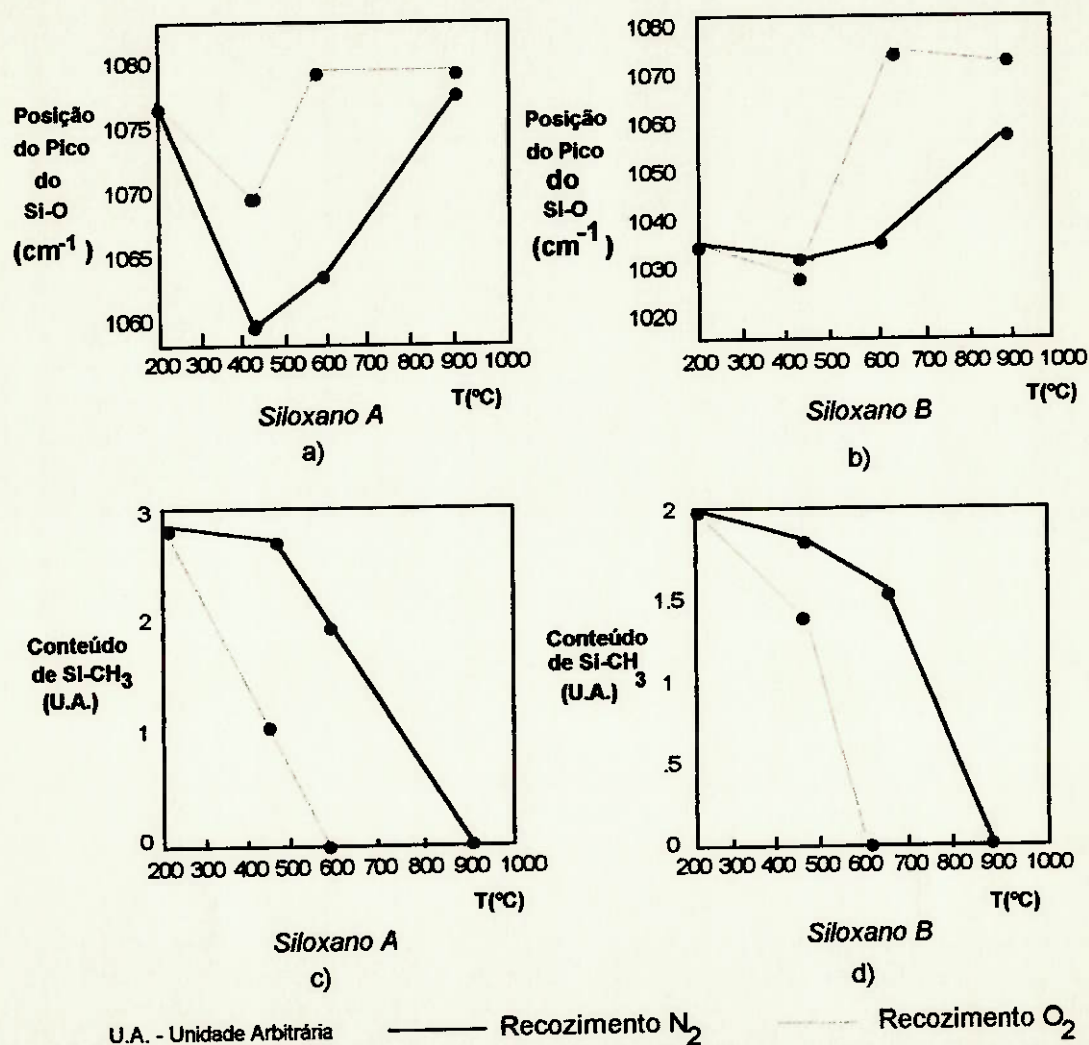


Fig. 2.2: Deslocamentos dos picos de ligação Si-O (gráficos a e b) e conteúdo de Si-CH₃ (gráficos c e d), para dois tipos diferentes de SOG, em função da temperatura de recozimento, indicando a redução gradativa do conteúdo orgânico.

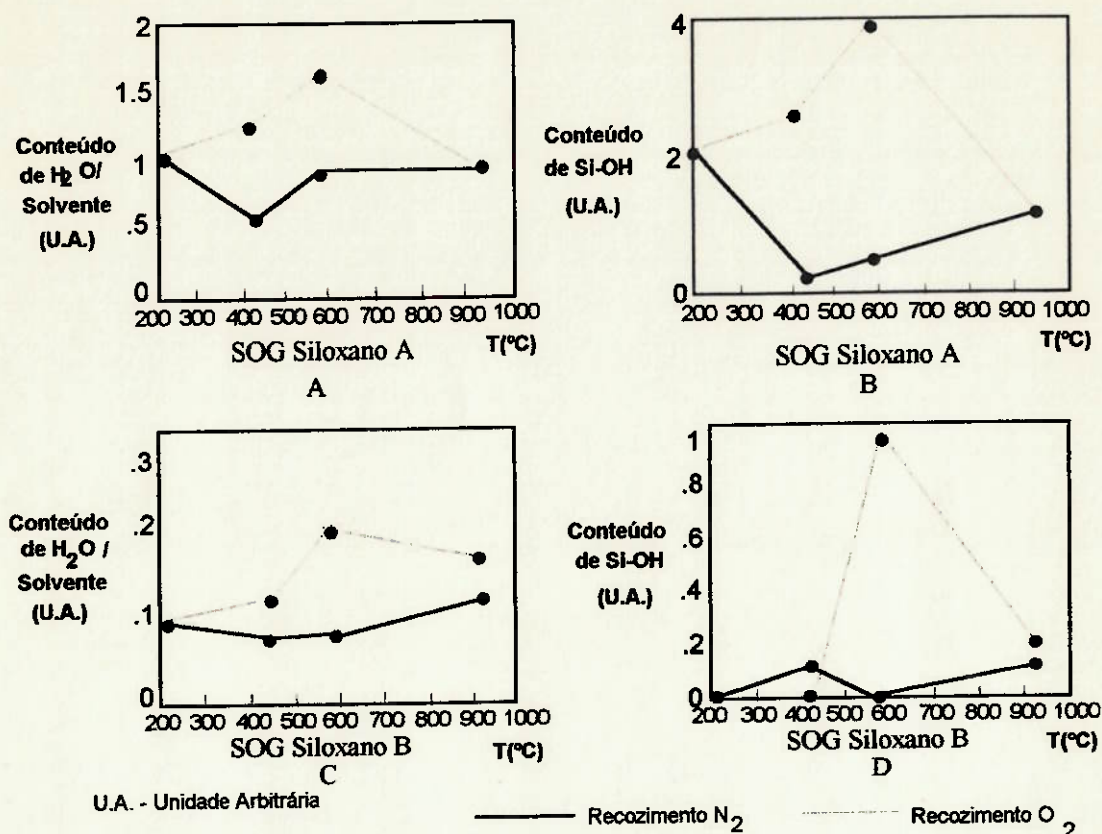


Fig. 2.3: Conteúdo de ligações Si-O (gráficos a e c) e H₂O/Solvente (gráficos b e d), de dois SOG siloxanos distintos, em função da temperatura do recozimento, em ambientes de N₂ e O₂, mostrando a redução gradativa em temperaturas crescentes.

Quando a camada de SOG não expelle os radicais orgânicos de forma satisfatória, a taxa de decapagem resulta em valores elevados, e ocorrem problemas com a diferença entre as taxas da camada e de possíveis óxidos térmicos, originando dificuldades na adequada planarização da estrutura.

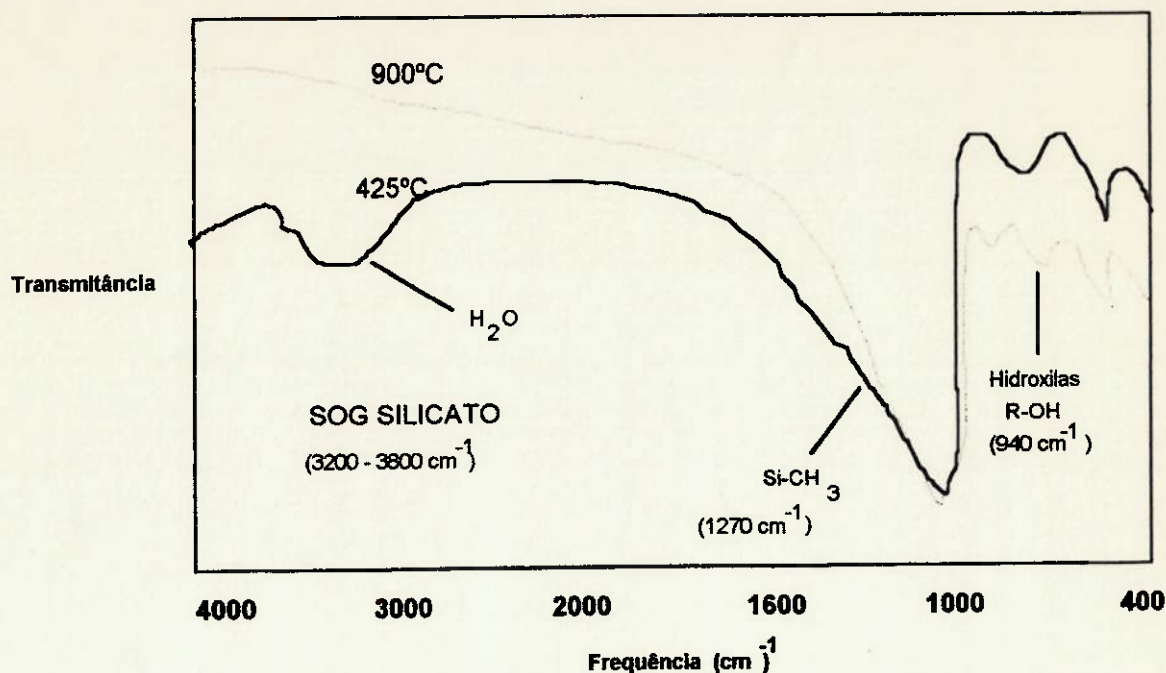


Fig.2.4: Espectros de IV para SOG fosfosilicato em diferentes temperaturas. Observar as bandas características das ligações. [56]

2.6 Aplicações

As aplicações mais usuais do material SOG são as seguintes [80,81,82,83,84]:

- Planarização de inter-níveis metálicos.
- Planarização entre Si policristalino e Al.
- Planarização parcial de camadas de passivação.
- Camada sacrificial na técnica *Etch-back*, em lugar de fotoresiste.

O objetivo fundamental, em qualquer destas aplicações, é tornar a topografia superficial da estrutura a mais plana possível, reduzindo ou eliminando os degraus existentes. Várias técnicas integradas de planarização são usualmente empregadas para este fim, com maior ou menor complexibilidade de processo. As principais técnicas usualmente empregadas são:

- 1) Processo CVD/SOG ou SOG/CVD.
- 2) Processo NEB (*Non etch-back process*) CVD/SOG/CVD.
- 3) Processo PEB (*Partial etch-back process*) CVD/SOG/CVD .
- 4) Processo TEB (*Total etch-back process*).

Apesar do uso predominante em conjunto com óxidos CVD, alguns autores reportam a aplicação do SOG com camadas de Si policristalino, em determinadas planarizações [65,66]. Em situações de ausência de Al, as camadas podem ser recozidas em temperaturas superiores a 800 °C, possibilitando a eliminação completa dos resíduos orgânicos. Testes indicam que a interface BPSG/SOG, em amostras medidas, fica isenta de contaminantes iônicos, pois capacitores MOS testados não apresentam deslocamentos razoáveis nas curvas CxV, resultando em tensões de limiar estáveis. A mais comum aplicação de SOG é como dielétrico intermetálico obtido após a técnica de *back-etch*, conforme mostra a figura 2.5.

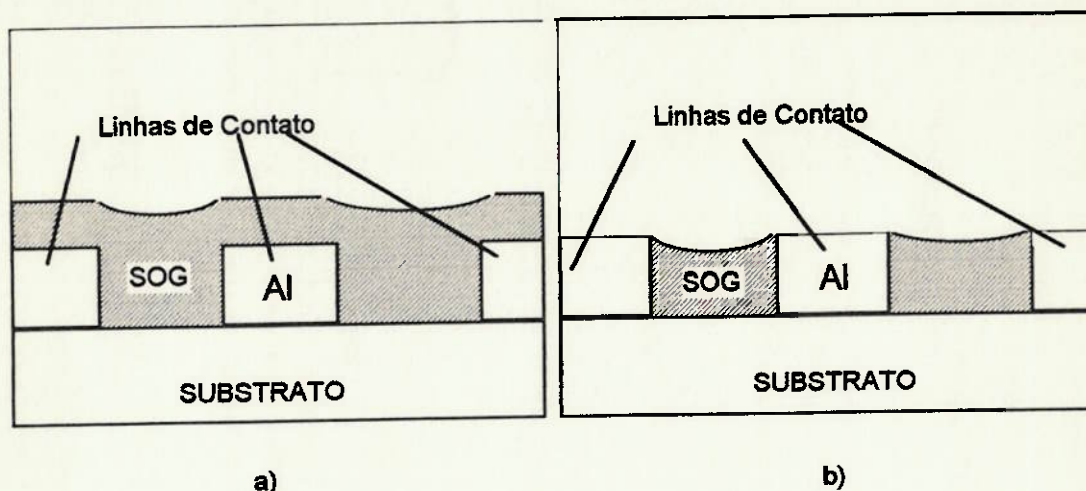


Fig. 2.5: Esquema do processo de isolamento entre níveis metálicos pela técnica de corrosão parcial de SOG, indicando o aspecto antes (a) e após a corrosão da camada de SOG (b).

Devido ao alto poder de escoamento, após aplicação e recozimento, o material preenche os vales existentes entre dois patamares, tornando quase plana a superfície final. A simples corrosão direta da camada, controladamente, permite remover o excesso de SOG sobre os patamares, isolando-os entre si e permitindo acesso aos contatos. Normalmente neste processo, uma fina camada de dielétrico (óxido CVD ou PECVD) é previamente depositada antes da aplicação do SOG, para evitar o contato direto do metal com o material SOG. O filme pode apresentar bolhas se recozido a baixas temperaturas. A técnica de *etch-back* pode, em alguns casos, ser utilizada para remover toda a camada de SOG, assim denominada de *camada sacrificial*, quando houver necessidade ou conveniência.

Quando a etapa de cura for realizada em temperaturas inferiores a 900 °C, é importante que seja evitada a exposição do SOG nas regiões onde forem feitas aberturas de vias para a metalização, pois seus resíduos, além de promover contaminação local, provoca reação com o Al, contamina a câmara de deposição e origina contatos com alta resistência elétrica [67,68,69,70]. O processo TEB é um exemplo típico do uso de camada sacrificial.

Estas aplicações são necessárias em tecnologias com dimensões menores que 1 μm . Pode-se usar, porém, uma camada de SOG não sacrificial. Entretanto, as tecnologias do estado da arte aplicam mais os processos anteriores, devido ao fato de que na presença de interconexões de Al, deve-se usar o processo com cura em baixas temperaturas, e isto provoca a reação do Al com resíduos de SOG, comprometendo o processo, conforme indicado na figura 2.6.

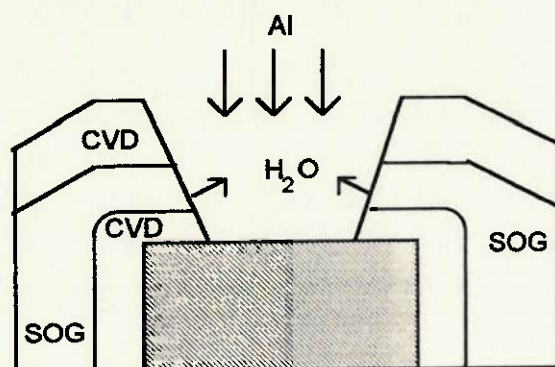


Fig. 2.6: Vista em corte da estrutura CVD/SOG/CVD, indicando a reação de H_2O exalada do SOG, com o filme de Al.

Considerando-se os vários tipos e as várias aplicações possíveis da técnica SOG, concluiu-se a grande versatilidade de processamento. Em situações onde se aplica Al sobre camadas de SOG, tem-se observado problemas de aderência. Ainda, com curas realizadas a 450°C, observou-se a presença de buracos no filme. Observou-se também, problemas de aderência do fotoresiste. Há, então, o compromisso de se adequar cada processo a cada necessidade específica, objetivando obter o máximo número de vantagens possíveis. Ainda que alguns tipos de estruturas com camadas dielétricas entre níveis não possam ser constituídas exclusivamente

de SOG [85,86,87,88,89] dada a sua limitada espessura obtida pelas deposições usuais, a partir de soluções comercialmente disponíveis, múltiplas camadas de SOG são usadas na planarização topográfica do substrato.

O efeito de uma única camada de SOG é ilustrado na figura 2.7, onde são mostrados o efeito da planarização para duas geometrias com diferentes espaçamentos [90].

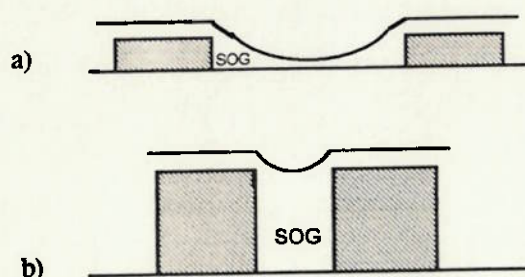


Fig.2.7: Esquematização do efeito da cobertura de filmes SOG sobre relevos a) com grande e b) pequena separação.

Deposições sucessivas de camadas, uma sobre as outras, permitem planarizar mais eficazmente as estruturas, de modo gradativo. A espessura de cada camada individual deve ser controlada adequadamente para se obter o efeito desejado.

2.6.1 O processo SOG/CVD ou CVD/SOG.

A estrutura de isolamento de duas camadas SOG/CVD ou CVD/SOG [91,92] se constitui no mais simples processo de isolamento e planarização dielétrica. Este processo, pela sua simplicidade, é o mais adequado em tecnologias onde o mínimo espaçamento entre linhas é de $1,5 \mu\text{m}$. A figura 2.8 mostra o esquema.

Na figura 2.8a, é esquematizada a estrutura típica do processo SOG/CVD. Como a camada de SOG possui poder de suavização de degraus, observa-se a relativa planarização superficial, mantida mesmo após da deposição do óxido CVD.

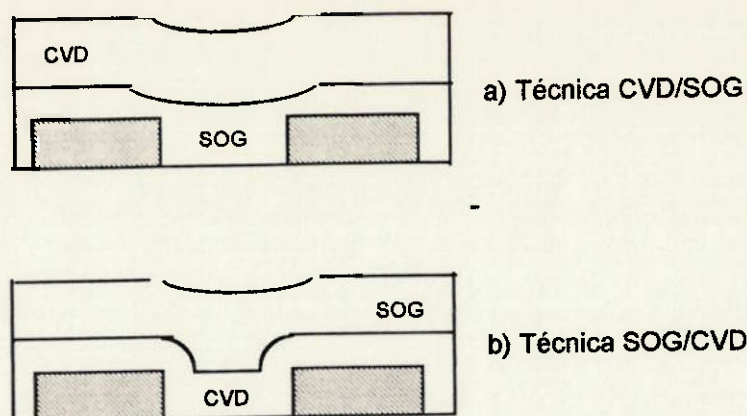


Fig. 2.8: Esquema em corte de estruturas com as técnicas de planarização CVD/SOG (a) e SOG/CVD (b).

O processo CVD/SOG é esquematizado na figura 2.8b. A topografia resultante após a deposição CVD, normalmente conforme, é relativamente planarizada pela camada de SOG.

Em qualquer dos casos, a camada de SOG tem contato íntimo com a camada imediatamente superior ou inferior, podendo causar problemas de aderência, reações com metais e contaminação orgânica.

2.6.2 O processo CVD/SOG/CVD NEB.

A estrutura em sanduíche CVD/SOG/CVD, do tipo sem corrosão (NEB), é representada esquematicamente na figura 2.9, oferece grande flexibilidade de processo, sendo usada normalmente em CIs com espaçamento mínimo entre linhas de $1,2 \mu\text{m}$.

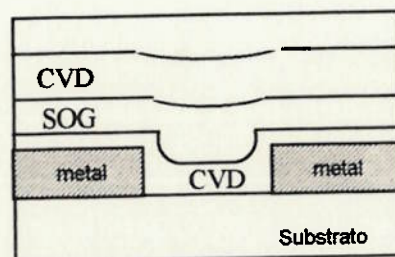


Fig. 2.9: Esquema do processo em CVD/SOG/CVD, sem corrosão.

A grande diferença e principal vantagem desta estrutura em relação à anterior (CVD/SOG), é que o filme SOG fica isolado entre duas camadas de óxido CVD, evitando problemas de aderência que pode ocorrer entre o SOG e a camada de metal ou fotoresiste.

A técnica NEB, embora muito simples, nem sempre é possível de ser aplicada na prática. Em certas condições esta técnica pode ocasionar contaminação das vias de interconexão, devido a depósitos de isolantes causados provavelmente por resíduos poliméricos que surgem após a corrosão da via, ou por reação do Al com a umidade exalada pelo filme de SOG exposto no interior da via, conforme foi mostrado pela figura 2.6.

Este problema é mais pronunciado quando se utilizam filmes tipo siloxano, por ser este mais susceptível à formação de resíduos após a etapa de decapagem por plasma de O₂, para a remoção do fotoresiste. Alternativamente, a técnica NEB pode ser realizada sem causar problemas de contaminação das vias, usando-se um filme de SOG inorgânico de baixa porosidade e boas propriedades dielétricas, tipo fosfosilicato. Este tipo de SOG é muito mais indicado que os silicatos neste caso, devido à sua melhor resistência a rachaduras e delaminação e melhor poder de escoamento. Camadas de SOG tipo fosfosilicato com cerca de 600 nm de espessura (depositadas em duas ou três camadas sucessivas) não apresentam sinais de rachaduras ou delaminação quando submetidas a processo de cura adequado.

2.6.3 O processo SOG/CVD/SOG PEB

No processo CVD/SOG/CVD [93] com corrosão parcial (PEB), a camada planarizadora de SOG é parcialmente removida, de modo que as regiões onde as aberturas de contato serão realizadas estejam isentas ou isoladas da camada de SOG. A figura 2.10 esquematiza a sequência de processamento desta técnica.

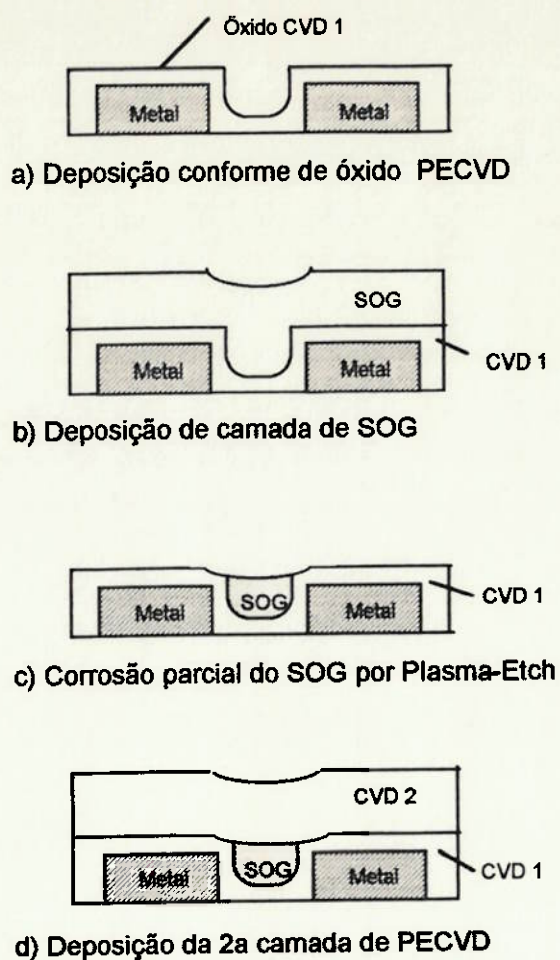


Fig. 2.10: Esquema da sequência de formação da técnica PEB.

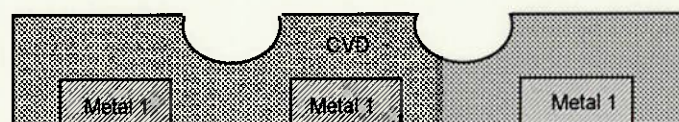
Este procedimento, além de evitar o problema de contaminação das vias, é particularmente útil em circuitos de geometria pequena ($<1\mu\text{m}$), onde é extremamente difícil o preenchimento de vales estreitos, sem que ocorram rachaduras ou formação de vazios. O uso de um filme de SOG como camada sacrificial apresenta diversas vantagens, tais como:

- As taxas de corrosão do óxido CVD e do filme SOG podem ser facilmente casadas compatibilizadas.
- O controle do processo é melhorado.
- A câmara do equipamento de *plasma-etch* fica livre de resíduos e depósitos orgânicos.

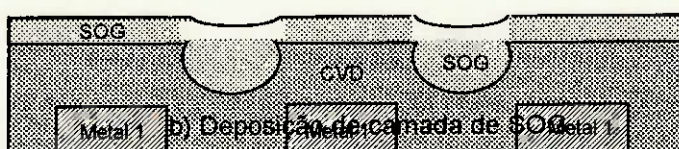
2.6.4 O processo TEB.

O processo SOG de corrosão total é indicado para ser aplicado a todas as estruturas com geometria de dimensões muito pequenas e elevadas relação de aspecto, em tecnologias que empregam a deposição de camadas iniciais por CVD espessas, que costumam gerar perfis reentrantes. O processo PEB é equivalente ao processo *Resist Etch Back* (REB), que utiliza o fotoresiste como camada sacrificial para efeitos de planarização.

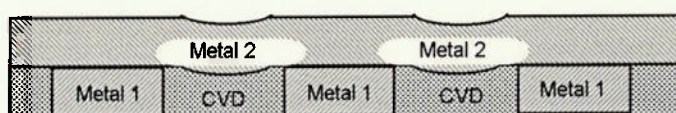
As principais etapas da técnica TEB são apresentadas na sequência de formação da técnica, esquematizada na figura 2.11.



a) Deposição conforme de óxido PECVD espesso



b) Deposição de camada sacrificial de SOG



c) Corrosão total da pilha SOG/CVD por Plasma-Etch e deposição da camada de metal do 2º nível..

Fig. 2.10: Esquema da sequência de formação da técnica TEB.

Como neste processo o filme de SOG é completamente removido, as características importantes apresentadas são:

- Possibilidade de formar filmes relativamente espessos livres de rachaduras.
- Excelente planarização.
- Apresentar taxa de corrosão semelhante à do óxido CVD.

Em comparação com as duplas camadas CVD/SOG, as técnicas de planarização dielétricas por *Total ou Partial Etch-Back* são mais complexas.

Em geral, essas técnicas são empregadas em estruturas de geometria pequena (1µm ou menos), onde outras técnicas de planarização são mais ou menos eficientes e fornecem resultados insatisfatórios.

Em tecnologias planarizadas por TEB, para uma dada geometria, o grau de planarização produzido pelo processo é determinado pelo grau de conformabilidade da camada CVD.

2.7 Problemas comuns aos processos descritos.

Entre os problemas mais comuns encontrados no processamento incluem-se [94] :

- Contaminação de particulado.
- Trincas e fissuras nas camadas dielétricas.
- Aderência pobre e delaminação.
- Contato ruim nas vias.

- Contaminação.

O problema de contaminação particulada está relacionado com a geração de lascas ou partículas de resíduos de SOG, nas várias superfícies do *spinner*.

Este problema pode ser eliminado pelo emprego adequado e limpeza periódica do equipamento. Atualmente, os *dispensers* de SOG usados em escala comercial, são automáticos e de alta produção, e protegidos contra o ambiente externo.

- Trincas e fissuras.

As fissuras podem ocorrer se a camada de SOG for muito espessa. Os esforços mecânicos internos, neste caso, tem intensidade muito elevada, causando rupturas locais ou trincas longas nas camadas depositadas. Ainda, se a composição CVD/SOG for também muito espessa, podem ocorrer fissuras. A solução usual para o problema é a redução da espessura das camadas de SOG, ou de ambas, tanto

quanto for possível, ou restringir o seu uso apenas à planarização com camada sacrificial.

- **Aderência**

Os problemas de aderência são não são muito frequentes, mas podem ocorrer se a camada dielétrica abaixo do SOG for do tipo PSG ou BPSG, altamente dopada com fósforo (>5%). A solução para este inconveniente é a redução do conteúdo de fósforo ou empregar um esquema de planarização alternativo, que evite o contato direto entre o SOG e a camada dopada com P. Uma fina camada de óxido puro por PECVD sobre o PSG permite resolver o problema.

- **Contato nas vias**

O problemas de contato aparecem quando há a formação de depósitos de isolantes nas vias, usualmente causados pela reação do Al com a mistura formada de resíduos da reação de condensação do SOG com o Al.

Este fato se deve à cura incompleta do material SOG, normalmente aqueles da categoria de compostos orgânicos (siloxanos), ainda contendo porcentagens razoáveis de silanol e água. A solução, nestes casos, é acrescentar uma etapa adicional de desidratação, com um aparato externo que remova estes resíduos orgânicos e moléculas de água. Os SOG do tipo silicato são mais indicados para estes casos, pois raramente causam estes problemas.

bre os silicatos. Contudo, algumas desvantagens surgem quando do uso de silicatos.

Os silicatos são recomendados em processos de planarização que permitam utilizar até três camadas de SOG sucessivas, depositadas uma sobre as outras. Esses materiais, devidamente recozidos, resultam em verdadeiros filmes de SiO₂, que são muito mais susceptíveis ao aparecimento de trincas e rachaduras, quando arrançados em espessuras excessivas. Quando dopados adequadamente, originando os fosforosilicatos, por exemplo, fica melhor controlada a viscosidade, aumentando sua resistência ao *cracking*.

Quando os materiais SOG são usados em três camadas, o processo é reduzido significativamente em complexidade. Todas as três camadas estruturais podem ser aplicadas no *spinner*, eliminando-se as etapas de deposição de óxidos por PECVD.

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é obter conhecimentos teórico-experimentais do processo Spin-on-Glass, para futura utilização em microeletrônica, e solucionar certos problemas que certamente podem ocorrer na confecção de estruturas mais complexas, que necessitem da aplicação deste material.

Vários artigos citam as muitas vantagens deste material, principalmente sua simplicidade de processamento. No entanto, como nos primeiros ensaios, a repetividade relativamente pobre, indicando certa distância entre a teoria e a prática, objetivamos, também, encontrar os fatores que contribuíssem para a boa qualidade do filme SOG.

Partimos de certas condições mais simples, onde pretendemos estudar as características das emulsões e dos filmes depositados, para depois estudar o efeito do SOG em estruturas com topografias acidentadas, que representassem condições típicas para teste de seu poder de suavização.

Dentro de uma limitação relativa de equipamentos e materiais, pretendemos adaptar os estudos às condições que iremos encontrar futuramente, o que limitou o estudo a temperatura a 425°C para os recozimentos, em uma estrutura com linhas de Al, como explicado no segundo capítulo.

Evidentemente, é preciso considerar as limitações da metodologia escolhida. O processo SOG não é um processo que permite resolver todos os problemas de planarização, em todas as estruturas existentes e para qualquer condição, como explicado no primeiro capítulo. Este processo é mais uma ferramenta empregada, e que se aplica muito bem em determinadas condições específicas.

Naturalmente, a finalidade do estudo é conseguir informações que possibilitem o domínio desta técnica.

O objetivo específico de cada ensaio, assim como sua metodologia e finalidade, será descrito oportunamente nos respectivos itens constituintes deste capítulo.

Optamos por experimentar quatro tipos distintos de emulsões SOG, todas fornecidas pela Allied Chemical, especificadas abaixo:

SOG A	fosfosiloxano	Tipo 211P
SOG B	metilfenilsiloxano	Tipo 208
SOG C	fosfosilicato	Tipo P 114
SOG D	metilsiloxano	Tipo 111

3.2 Metodologia

Neste item, são definidas as metodologias básicas que nortearam o trabalho prático. Em cada ensaio será especificada a metodologia empregada, bem como os equipamentos utilizados.

Primeiramente pretendeu-se estudar as condições em que se encontravam as soluções, como fornecidas pelo fabricante, e comparar os resultados com as especificações dadas. Com as informações preliminares das especificações do produto, pode-se estudar as características do filme quanto à diluição, espessura, taxas de decapagem, aderência e outros ensaios que caracterizam o filme.

Finalmente, aplicou-se o filme em estruturas formadas por linhas definidas para verificar o poder de suavização.

Pretendeu-se, com isto seguir, uma sistemática de trabalho que possibilitasse estudar os ensaios de caracterização do filme, antes da aplicação às estruturas com topografia de linhas bem definidas, para que no final não houvesse grandes equívocos por falta da compreensão do filme.

Nos ensaios de caracterização química da solução, basicamente determinou-se a densidade e a viscosidade das soluções. Estes estudos são importantes tendo em vista a estreita ligação entre a viscosidade e as características finais do filme.

Os ensaios subsequentes referem-se à determinação das características físicas, químicas e elétricas do filme. Nesta etapa, procurou-se estudar os principais tópicos que se relacionassem às aplicações posteriores do filme, como, por exemplo, espessuras de várias camadas sucessivamente depositadas, homogeneidade, taxa de decapagem, propriedades elétricas e outros.

Finalmente, construímos estruturas simulando condições usuais de aplicação do SOG, em topografias com linhas definidas, para observar seu poder planarizador.

Essa metodologia de trabalho, mesmo com suas limitações, procurou sempre se adequar às condições de operação do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da U.S.P.

3.3 Ensaio químicos dos tipos de SOG escolhidos

Como mencionado na parte teórica, as reações químicas típicas são forte função da temperatura, que exercem papel catalítico no mecanismo da polimerização. Desta forma, os produtos foram mantidos armazenados, durante todo o trabalho experimental, em temperaturas inferiores a 3°C, o que possibilita retardar o mecanismo de ativação da reação do SOG, permitindo uma vida média maior. Os frascos sempre foram mantidos cuidadosamente fechados, evitando-se a perda de solventes por evaporação. Os frascos somente foram abertos no momento da aplicação, por reduzido intervalo de tempo. Evita-se, assim, o surgimento de problemas de aumento da viscosidade e alterações nas proporções de eluentes.

Como existem vários tipos de solventes em cada emulsão SOG, e cada qual possui ponto de ebulição próprio, poder-se-ia afetar o ponto de solvência, ocasionando precipitações do material polimérico.

Também houve a precaução de se evitar toda e qualquer incorporação de impurezas, após a aplicação do filme, sempre mantendo-se as amostras confinadas em hidrovóides, caixas de pirex e dessecadores.

O objetivo principal desses ensaios foi conferir e certificar as características do produto com as especificações do fabricante, mormente quanto à densidade, viscosidade, proporções de solventes e material polimérico.

A importância deste estudo está no fato de que as proporções de solventes determinam as características finais da camada depositada, e, quando alteradas, causam desuniformidade, defeitos e alteração das propriedades do filme. A viscosidade alterada também resulta em defeitos para o filme.

3.3.1 *Ensaio de Viscosidade*

Foram feitos testes de viscosidade dos produtos, durante o decorrer de todo o trabalho experimental, conferindo sempre as especificações fornecidas pelo fabricante, visto que a viscosidade do fluido possui estreita ligações com as propriedades físico-químicas dos filmes depositados.

O equipamento usado foi o viscosímetro padrão MERCK, de 10 ml de volume de amostras. A metodologia consistiu em comparar dois líquidos, sendo o primeiro de viscosidade previamente conhecida, com o segundo, de viscosidade a ser determinada. Assim, através de análise comparativa, pudemos obter o valor da viscosidade da solução incógnita.

Por meio da equação de Findley, determinam-se os valores da viscosidade das emulsões empregadas.

Para nossa finalidade, não foi preciso incluir as variáveis de fluxo turbulento, parâmetros de correção de pontos de gravidade, constantes de vácuo-gravitacionais, pois não teriam substancial influência nos nossos resultados. Para as nossas necessidades, a expressão de Findley simplificada pode ser utilizada:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{v_1 \cdot \mu_2}{v_2 \cdot \mu_1}$$

onde:

- t_1 = tempo de escoamento do fluido incógnita (SOG)
- t_2 = tempo de escoamento do fluido padrão (água)
- v_1 = concentração molar do SOG
- v_2 = concentração molar da água
- μ_1 = viscosidade do SOG
- μ_2 = viscosidade da água.

A viscosidade do SOG, então, é dada por:

$$\mu_1 = \frac{t_2 \cdot v_1 \cdot \mu_2}{t_1 \cdot v_2}$$

Foram realizadas 6 medidas de tempo e calculou-se a média dos valores obtidos.

As viscosidades foram medidas em testes na temperatura de 25°C, tendo em vista que depende diretamente da temperatura. O valor da pressão foi fixado em $9,28 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$.

Os valores medidos não se afastaram mais que 3% da média obtida.

Os resultados para os quatro tipos de SOGs analisados foram os seguintes:

- SOG A => $\mu_1 = 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$
- SOG B => $\mu_1 = 1,932 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$
- SOG C => $\mu_1 = 1,972 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$
- SOG D => $\mu_1 = 1,924 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$

De acordo com o fabricante, a viscosidade de qualquer tipo de SOG utilizado em nosso trabalho oscila entre $1 \cdot 10^{-2}$ e $3 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$.

Nas mesmas condições fixadas para o teste de viscosidade das emulsões SOG, também foram verificados os valores das viscosidades dos solventes, isoladamente. Os valores encontrados para os solventes puros foram os seguintes:

- Acetona (propanona) $\mu = 0,32 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$
- Álcool isopropílico (isopropanol) $\mu = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$
- Álcool etílico (etanol) $\mu = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$
- Álcool butílico (butanol) $\mu = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm.s}$

Os valores medidos indicam que as especificações dos quatro tipos de SOG coincidem com as especificações fornecidas pelo fabricante.

3.3.2 Ensaio Espectroscópicos.

O objetivo deste ensaio foi a caracterização das proporções dos componentes constituintes das emulsões SOG, componentes estes caracterizados, em sua maior parte, como solventes, e um material polimérico, formado essencialmente por SiO_2 , puro ou com algumas ligações de radicais orgânicos retidos em sua rede.

Principalmente com a técnica de espectroscopia de infra-vermelho, fez-se uma análise dos tipos possíveis de ligações e suas regiões de vibração, para comparação com os dados fornecidos pelo fabricante. Este ensaio serviu de complemento ao teste de viscosidade para caracterizar a solução inicial.

Não tivemos a pretensão, com este ensaio, de fazer um estudo exaustivo dos problemas que se referem à solubilidade, interações de solventes ou síntese do material SOG. Para um estudo mais aprofundado deste tópico, pode-se consultar as referências 96 e 97.

Os resultados indicaram estar os solventes dentro da faixa especificada pelo fabricante, conforme indicado na tabela 3.1.

Os espectros de IR revelam a frequência de vibração do material polimérico, com relação à ligação (Si-O), que se deu entre 680 e 700 cm^{-1} e entre 1100 e 1135 cm^{-1} , o que está de acordo com os valores reportados na literatura, de 650 e 1150 cm^{-1} , respectivamente. A tabela 3.1 mostra, ainda, a concordância dos valores obtidos, com aqueles fornecidos pelo fabricante.

Para os 4 tipos de SOG experimentados, os resultados de ensaios do material polimérico e das proporções se mantiveram constantes, conforme indicado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Proporção de constituintes das emulsões SOG analisadas, comparativamente à faixa de valores fornecida pelo fabricante.

Solvente	Proporção de Solventes nas emulsões SOGs (%)				
	SOG A	SOG B	SOG C	SOG D	Faixa fornecida
Acetona	23	22	22	22	(18-38)
Isopropanol	13	15	13	12	(15-35)
Butanol	24	24	22	24	(0-50)
Etanol	20	21	23	22	(15-26)
Material Polimérico	6	7	6,5	6	(3- 9)

A tabela 3.2 mostra as regiões de absorção no espectro de I.R., onde pode ser observada a concordância de valores dos testes de espectrometria realizados no Instituto de Química da USP, com os valores fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3.2 - Regiões de espectro de I.R. onde ocorrem a absorção pela ligação Si-O, para cada tipo de SOG.

Tipo de SOG	Região de Absorção Medida (cm ⁻¹)	Região de absorção Fornecida (cm ⁻¹)
A	(700 e 1100)	(650 e 1150)
B	700 e 1100)	(650 e 1150)
C	(680 e 1135)	(650 e 1150)
D	(700 e 1100)	(650 e 1150)

3.3.3 Ensaio de Densidade.

Para se fazer o teste de densidade, usou-se o método simples de se medir o volume e a massa de 5 ml de solução, com o cuidado de não se deixar os recipientes dos líquidos destapados ao se efetuar as medidas, visto que os solventes são extremamente voláteis, podendo alterar os resultados.

Pela expressão $\delta = m/v$, onde m = massa e v = volume, obtiveram-se resultados satisfatórios sobre as densidades, para as necessidades deste trabalho.

Pensou-se que a manipulação constante das emulsões, bem como o tempo de validade algumas vezes já vencido, pudessem alterar significativamente as especificações do produto. Não obstante, certificou-se da aprimorada concordância com os dados oferecidos pelo fabricante.

O objetivo fundamenatal desta caracterização, bem como das anteriores, foi assegurar antecipadamente que o trabalho fosse confiável, pois um fato importante constatado refere-se à realização do trabalho experimental com material de validade vencida. O armazenamento adequado, os cuidados na manipulação, a pouca exposição das emulsões ao ambiente, entre outros, garantiram a extensão da vida média dos produtos, conforme indicaram os resultados obtidos pelas análises periódicas. Os resultados finais encontram-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Resultados do Teste de Densidade em 425°C e 900°C.

Tipo de SOG	Densidade a 425°C (g/ml)	Densidade a 900°C (g/ml)	Densidade fornecida pelo Fabricante (g/ml)
A	1,45	1,45	(1-2)
B	1,47	1,45	(1-2)
C	1,46	1,45	(1-2)
D	1,43	1,45	(1-2)

3.4 Preparação das Amostras.

3.4.1 Características dos Substratos.

As lâminas de Si foram padronizadas, com diâmetros entre 1,5 e 1,75 polegadas, sendo as espessuras na faixa de 300 a 400 μm , orientação cristalina $\langle 100 \rangle$, a resistividade entre 10 e 15 $\Omega\cdot\text{cm}$.

A visualização ao microscópio ótico apresentou menos de 5 pontos por campo visual, com lentes de ampliação total de 68,75 vezes, sendo esta a qualidade imposta em todos os ensaios.

3.4.2 Limpeza das lâminas.

Seguiu-se um procedimento padronizado para assegurar completa remoção de fontes de impurezas.

A) Material utilizado:

- 2 beckers de quartzo.
- 2 beckers de pirex.
- 1 becker pequeno de pirex.
- 1 carregador de quartzo, com alça de quartzo.
- 1 pinça de metal.
- 1 pinça de polímero.

B) Procedimentos das técnicas de limpeza.

1) Limpeza dos materiais de laboratório.

1.1) Lavou-se os Beckers em solução sulfocrômica e em H₂O DI.

1.2) Preparou-se, em cada Becker, uma solução de 4H₂O:1NH₄OH:1H₂O₂

1.3) Colocou-se a pinça de polímero num dos beckers.

1.4) Colocou-se a pinça metálica no outro becker.

1.5) Aqueceu-se a 70°C durante 15 min.

2) Remoção dos compostos orgânicos:

2.1) Lavou-se com H₂O.

2.2) Carregou-se as lâminas.

2.3) Colocou-se o carregador com as lâminas no becker de pirex com H₂O e deixou-se em H₂O por 5 minutos.

2.4) Preparou-se no outro becker de pirex a solução de H₂O₂:4H₂SO₄, colocando inicialmente H₂O₂ e depois H₂SO₄.

2.5) Colocou-se o carregador no becker com a solução acima e aqueceu-se a 120°C durante 15 minutos.

2.6) Passou-se o carregador para o outro becker de pirex, já com H₂O nova, e deixou-se sob a torneira por 5 minutos.

Antes de jogar, esperou-se esfriar a a solução de ácido sulfúrico.

3) Remoção do óxido nativo:

3.1) Preparou-se uma solução de HF(1/50)=(HF:50H₂O) num Becker de teflon.

3.2) Colocou-se o carregador com as lâminas na solução durante 1 minuto.

3.3) Retornou-se o carregador para o Becker de pirex, já com H₂O nova deixando sob a torneira por 5 minutos.

3.4) Lavou-se o Becker de quartzo, enxaguando com H₂O de cascatinha, deixando cheio com H₂O de cascatinha.

3.5) Colocou-se o carregador com as lâminas e aqueceu-se a 50°C por 5 minutos.

3.6) Lavou-se em H₂O corrente por 5 minutos.¹

¹ As etapas 3.5 e 3.6 permitem remover as moléculas de HF que ficam presas na superfície da lâmina.

4) Remoção dos compostos orgânicos residuais:

- 4.1) Lavou-se o outro Becker de quartzo.
- 4.2) Preparou-se a solução $4\text{H}_2\text{O}:1\text{NH}_4\text{OH}:1\text{H}_2\text{O}_2$
- 4.3) Colocou-se o carregador com as lâminas no Becker juntamente com a solução acima, já fervendo.
- 4.4) Ferveu-se a solução a 70°C durante 10 minutos.
- 4.5) Lavou-se em H_2O DI por 10 minutos.
- 4.6) Colocou-se o carregador na cascatinha até que a resistividade voltasse ao normal.
- 4.7) Enxaguou-se o Becker de quartzo com H_2O da cascatinha enchendo-o com H_2O da mesma.
- 4.8) Colocou-se o carregador no Becker acima.

5) Remoção de contaminantes metálicos atômicos:

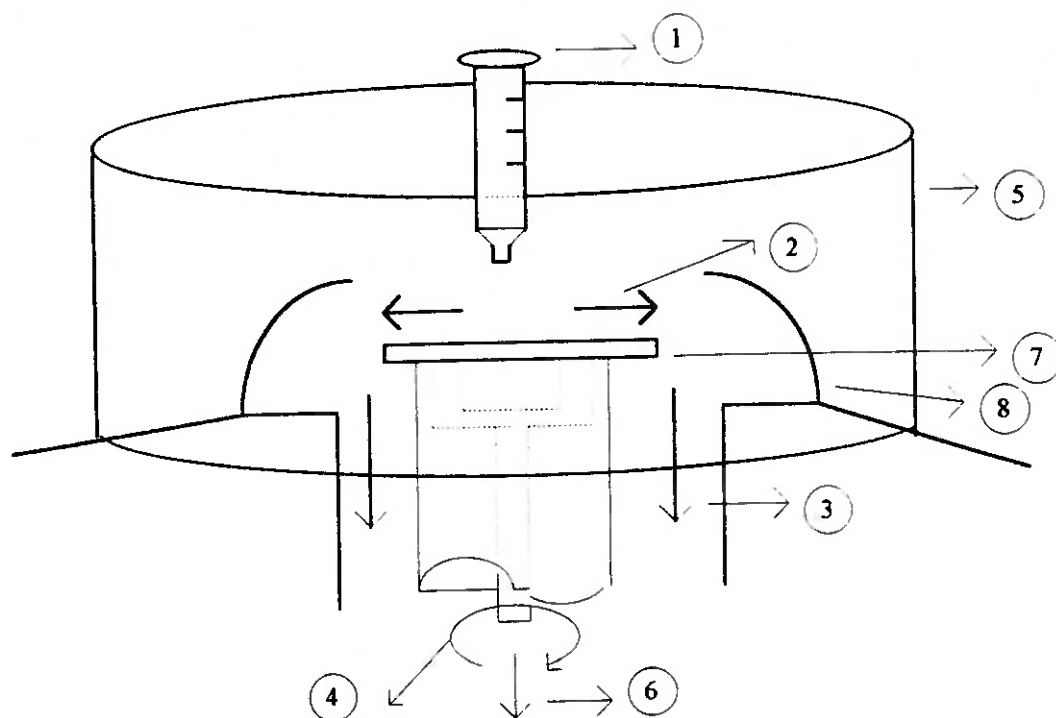
- 5.1) Pegou-se o outro Becker de quartzo, lavando-o e preparou-se uma solução de: $4\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{HCl}$.
- 5.2) Passou-se o carregador para o Becker acima, com a solução já fervendo.
- 5.3) Ferveu-se a 70°C por 10 minutos.
- 5.4) Lavou-se o outro Becker de quartzo e enchendo-o novamente com H_2O da cascatinha.
- 5.5) Passou-se o carregador para o Becker acima.
- 5.6) Deixou-se o carregador na cascatinha por mais 10 minutos.
- 5.7) Enxaguou-se o Becker onde estava o carregador, colocando H_2O da cascatinha e o carregador.

Desta forma, detalhamos as diversas rotinas de limpeza das lâminas, para os processos a que foram submetidas posteriormente.

3.5 Testes de Deposição e Reozimento.

A técnica de deposição por Spin-On, como o próprio nome sugere, consiste na aplicação de determinado volume sobre a lâmina e posterior centrifugação, em alta rotação. O equipamento essencial para este fim, portanto, é o *Spinner*. Existem equipamentos específicos para a finalidade citada. Contudo, são destinados a alta produção e muito caros. A alternativa usualmente empregada em pesquisa é utilizar diretamente os modelos convencionais típicos da aplicação do fotoresiste, com certos cuidados e, as vezes, pequenas

modificações. Neste trabalho, utilizamos o equipamento modelo EC 101-R 285, da Spinner Headway Research, Inc., cujo esquema é mostrado na figura 3.1.



1. Dispersor de SOG na lâmina.
2. Fluxo laminar sobre a lâmina.
3. Exaustão descendente na panela do *spinner*
4. Rotação do Spin-on.
5. Isolador da panela de Spin-on.
6. Sucção à vácuo (fixação da lâmina no *spinner*).
7. Lâmina de Si.
8. Panela do *spinner*.

Fig. 3.1: Esquema do sistema *spinner* para deposição de SOG.

3.5.1 Controle do equipamento:

Descrevemos, a seguir, os principais fatores que influem no controle do processo de deposição de camadas.

- 1) Controle da exaustão descendente na área da panela do *spinner* (manutenção de um fluxo com perfil laminar sobre a lâmina).

Devido à baixa viscosidade, a solução tende a formar uma certa quantidade de bolhas no substrato, durante a rotação, resultando em falhas e outros defeitos no filme. A exaustão controlada elimina este problema.

Um desajuste na pressão de exaustão (muito alta ou muito baixa) pode gerar, além dos problemas de imperfeições e bolhas no filme SOG, uma variação de espessura no filme ao longo da lâmina (planarização imperfeita), sendo a solução para isto, uma etapa inicial de exaustão para assegurar uma ótima uniformidade e qualidade do filme.

2) O controle de aceleração e da velocidade em regime do spinner, fazendo com que atinja a estabilidade de rotação (patamar) no menor tempo possível.

Aceleração muito lenta pode causar, na superfície do filme, redemoinhos ou imperfeições de planarização.

Variações na velocidade de rotação entre lâminas podem ocasionar variações na espessura do filme, expostos com o mesmo tempo de aplicação.

Velocidade de *spinner* lenta pode causar problemas de engrossamento de borda e variação na espessura do filme ao longo da lâmina. A alta velocidade desajustada com a exaustão, podem gerar o problema de bolhas e descontinuidade do filme.

3) Controle da quantidade de solução SOG aplicada sobre a lâmina. Fez-se um estudo exaustivo deste parâmetro e observou-se que quantidades insuficientes podem gerar um decréscimo da espessura, do centro para as bordas, comprometendo a planarização do filme.

Quantidades excessivas podem gerar redemoinhos na superfície do filme sobre a lâmina, bem como filmes de SOG muito espessos propiciam o surgimento de quebras, durante a etapa de cura.

4) As partes do *spinner* que tiveram contato direto com a solução SOG sempre foram lavadas com acetona, pois, devido à alta polaridade dos solventes orgânicos da solução, partes do equipamento ficariam danificadas pela provável corrosão. Esta lavagem também garante a eliminação de resíduos insolúveis de SOG, formados pela evaporação de solventes aderidos em partes internas do *spinner*. Assim, com a reutilização do equipamento, estes resíduos podem se deslocar, precipitando sobre o filme, resultando

em sérios problemas de partículas e imperfeições na planarização do filme SOG.

A conservação dos produtos em temperaturas baixas foi rigorosamente seguida, devido à alta volatilidade dos solventes. A viscosidade tenderia a aumentar com o tempo de uso do produto. As garrafas foram conservadas em ambientes refrigerados, sendo abertas somente quando necessário.

Os problemas no aumento da viscosidade em relação à evaporação dos solventes podem gerar imperfeições e variações na espessura, comprometendo a repetibilidade do processo.

O tempo de aplicação do SOG sobre a lâmina, somado ao intervalo entre o início da rotação e seu término, até o início do recozimento, foram reduzidos ao menor valor possível. Assim, evitou-se que o solvente evaporasse antes do término do processo de aplicação.

5) Observou-se, ainda, que a umidade relativa do ambiente onde se situa o *spinner* deve ser muito bem controlada, evitando-se também aplicar a emulsão SOG sobre lâminas muito quentes ou muito frias. Um dos procedimentos mais eficientes foi aguardar que a temperatura da lâmina e do produto ficassem à mesma temperatura, (cerca de 25°C). Evitou-se, com isso, problemas de aderência com substratos de SiO₂ térmico, Si dopado, Al etc.

Estes testes permitiram caracterizar os processos de deposição, estudando suas possíveis variáveis e a inter-relação com o tipo de filme obtido.

Usou-se o profilômetro modelo 2367602 Ser.04260, da Sloan Technology Corporation, inicialmente para se medir a espessura, e posteriormente o elipsômetro modelo NIR-3 Ser.70008 SSID da Rudolph Research, para medidas da espessura, uniformidade e índice de refração do filme obtido.

3.5.2 Testes de verificação do efeito da diluição por solventes.

Este teste tem a finalidade de indicar a possibilidade de aplicações de SOG mais diluídos que o habitual, e suas possíveis vantagens.

O resultado indicou ser possível a aplicação do SOG em uma superfície aproximadamente cônica apresentando bons resultados de aderência e homogeneidade, conforme indicado na tabela 3.4.

Este estudo foi necessário e importante porque tivemos muitos problemas de homogeneidade durante os ensaios, com o cabeçote convencional do *spinner*, adequado à aplicação de fotoresiste. Os resultados obtidos, apesar de indicar opções de diluição adequadas, mostrou-se insatisfatório quanto à repetibilidade dos testes. A partir de um estudo mais aprofundado dos efeitos do cabeçote na uniformidade dos filmes, conseguimos confeccionar um modelo específico, dedicado e eficiente ao nosso propósito. Os resultados foram excelentes com a substituição do cabeçote convencional pelo projetado. Os testes posteriores mostraram uma melhoria nas condições de deposição, independentemente da diluição usada. Optamos, então, pela utilização da emulsão SOG como fornecida, para podermos comparar nossos resultados com as especificações do fabricante com resultados de outros pesquisadores.

Tabela 3.4: Qualidade da uniformidade do filme em função, da diluição em três tipos de solventes.

Solvente	Volume (ml)	SOG A	SOG B	SOG C	SOG D
Acetona	0,50	R	R	R	R
	0,75	R	R	R	R
	1,00	R	R	R	R
	1,25	R	R	R	R
Isopropanol	0,50	B	B	B	B
	0,75	B	B	B	B
	1,00	B	B	B	B
	1,25	B	B	B	B
Etanol	0,50	B	B	O	B
	0,75	R	B	R	O
	1,00	R	O	R	R
	1,25	R	R	R	R

B - Significa de boa homogeneidade, sem manchas (uniformidade boa), e com variação de espessura menor que 3%.

R - Significa qualidade ruim, com manchas e com variação de espessura maior que 5%.

O - Significa qualidade regular, com alguma mancha, mas com a maior parte da lâmina homogênea.

Os volumes dos solventes indicados na tabela 3.4 são valores adicionais a um volume pré-estabelecido de 1 ml de solução original de SOG.

A caracterização dos ensaios de diluição foi feita por meio do elipsômetro e profilômetro, verificando-se a homogeneidade da espessura do filme. Os pontos de trabalho durante os testes de diluição são indicados a seguir:

Velocidade de rotação (VR) = 3000 RPM

Tempo de rotação (t) = 20 s

Cabeçote com um furo central, tradicional no uso do fotorresiste.

Pré-cura em O₂ a 150°C por 15 minutos.

Cura final em N₂ a 425°C por 60 minutos.

O que se deduz deste teste é que pode ser aplicado com diluição de isopropanol a 125% considerando-se que para um volume de solução de 1 ml, o volume deste eluente é da ordem de 0,13 ml. Nos outros solventes, a não ser no caso do etanol para 0,5 ml, os resultados foram de boa qualidade.

A causa precisa deste fenômeno não foi isolada, mas algumas considerações podem ser levantadas:

1) A acetona não possui um próton hidroxilado como no caso dos dois álcoois.

2) É possível que a acetona protonada em equilíbrio ceto-enólico possa favorecer uma estabilização do material polimérico tornando-o mais precipitável originando manchas, ou mesmo tornando a aderência variável.²

3) O isopropanol tenderia a solubilizar mais o material polimérico e homogeneizar mais o filme.

Poder-se-ia pensar em alguma interação do etil com o etanol, mas o bom resultado é comprometido em concentrações maiores.

Por algum fator não identificado, certos tipos de solventes causam um bom resultado no filme homogeneizando, mais do que sem a diluição. Apesar deste ensaio ter dado informações úteis, prosseguiu-se o estudo com um cabeçote dedicado que resolveu os problemas de não homogeneidade sem a necessidade da diluição.

² Não se efetuaram testes com butanol, por este não ser imprescindível, já que sua composição é tão flutuante, ou mesmo nem aparecer. Que de acordo com o fabricante oscila de (0-50)%.

3.5.3 Ensaio com diferentes cabeçotes.

Para se obter boa qualidade dos filmes de SOG depositados, foi imprescindível um estudo do efeito do cabeçote do *spinner*.

O cabeçote original, com um furo centralizado, como o utilizado em aplicações de fotorresiste convencional, gerou problemas de desuniformidade.

Como alternativa inicial de solucionar o problema, colocou-se um anteparo com orifícios distribuídos de geometria equidistante sobre o cabeçote de furo centralizado, reduzindo-se o problema de homogeneidade. Porém, constatamos sérios problemas de falta de sustentação do anteparo ao cabeçote, feita por 'vacuo.

Assim, projetamos e confeccionamos novo cabeçote dedicado ao uso de SOG, de alumínio, com geometria circular, e orifícios distribuídos de forma regular ao longo da superfície, o que permitiu uma aderência uniforme e homogênea. Desta forma, optou-se por usar este tipo de cabeçote nos demais testes, o que permitiu alcançar resultados excelentes quanto à uniformidade, não se visualizando manchas, nem variações de espessura acima do tolerável.

Os testes que comprovaram este estudo foram feitos com todos os tipos de SOG, resultando em boa homogeneidade para as condições ordinárias de aplicação, ou seja, velocidade, quantidade de material, tempo de rotação, temperatura de pré-cozimento e recozimento idênticos aos do teste anterior.

3.5.4 Ensaio de Espessura versus rotação do *spinner*

Este teste teve como objetivo relacionar a velocidade rotacional do cabeçote e a espessura do filme obtida após o processo completo de aplicação e cura. Permite obter o ponto de trabalho padrão e colher subsídios quando da necessidade de deposição de camadas mais espessas de filme SOG.

No entanto, testes de comparação deste método com o método de deposição sucessiva de camadas, concluiu-se que este último método é mais repetitivo que o primeiro.

Nestes testes, foram aplicados volumes constantes dos vários tipos de SOGs sobre lâminas de Si, com velocidades fixas e tempos de

duração variáveis, e medidas a espessura por elipsometria após o processo de cura.³

Como esperado, existe uma relação inversa entre a velocidade de rotação do spinner e a espessura resultante, para um mesmo tempo de rotação. Quanto maior a velocidade de rotação, menor será a espessura final do filme.

A tabela 3.6 mostra o gráfico da espessura do filme em função da rotação, para uma duração de 20 s, para os tipos de SOG usados.

Tabela 3.6: Espessura do filme SOG em função da rotação do *spinner*

Rotação (rpm)	1000	2000	3000	4000	5000
Material	Espessura (nm)				
SOG A	230	220	210	200	195
SOG B	215	210	203	198	192
SOG C	130	121	105	100	96
SOG D	150	142	130	123	120

As condições de deposição estabelecidas, padronizadas para os demais testes realizados, foram:

Tempo de duração da rotação;	20s
Volume de solução aplicada:	1 ml
Temperatura durante aplicação:	25 °C
Umidade relativa do ambiente:	< 65%
Pré-cura:	15 mim, 150 °C, em ar.
Cura final:	60 mim, 425 °C, em N ₂ .

A figura 3.2 mostra o gráfico da espessura em função da rotação, cujos valores foram dados na tabela 3.6.

³ Após as leituras iniciais da espessura com o método do perfilômetro que consistiu em se fazer um degrau e medir-se a diferença de níveis para ver a espessura. utilizou-se da elipsometria para a verificação da espessura.

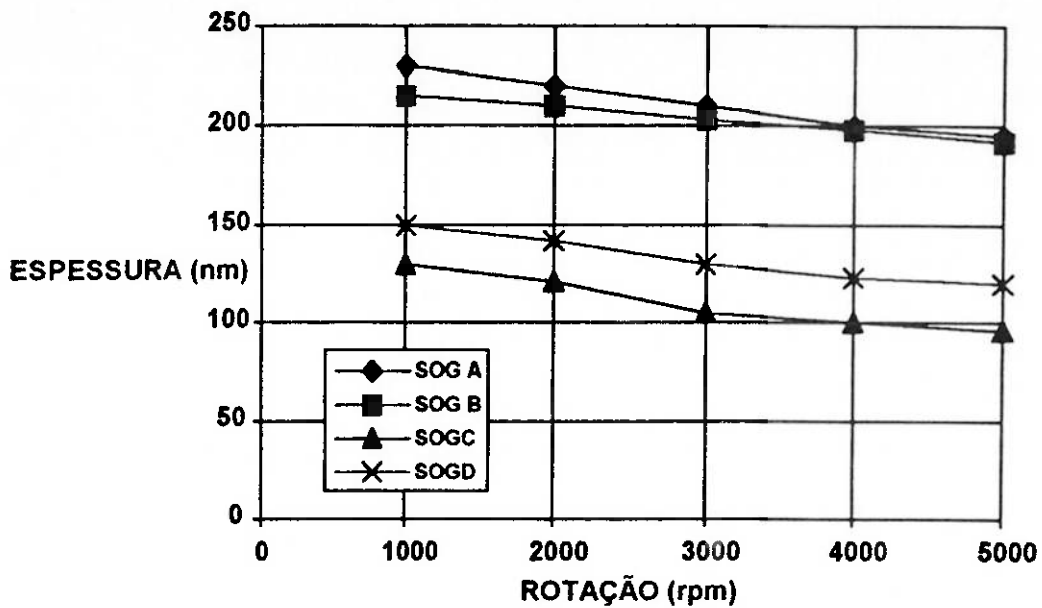


Fig. 3.2: Comportamento da espessura dos filmes de SOG em função da rotação do "spinner", para $t=20$ s.

3.5.5 Condições-Padrão de Operação.

As condições de trabalho foram padronizadas, tendo em vista futuras aplicações em estruturas mais complexas, adequadas às condições de laboratório.

Visou-se a utilização do polímero em circunstâncias que incluíam as interconexões de Al. Assim, as temperaturas de processamento utilizadas não ultrapassaram os 425°C .

Assim, quando nos referirmos a situação de *condição-padrão*, estaremos vinculando as condições mencionadas no item anterior, com a velocidade de rotação de 3000 rpm..

Estas condições foram fixadas para a execução de todo o trabalho. Salvo raras exceções, e quando mencionado, estas condições serão alteradas.

Para as condições padronizadas, foram realizados testes mais exaustivos de repetibilidade do processo. Como o elipsômetro fornece resultados de múltiplos valores, optou-se por certificar-se dos resultados com medidas prévias feitas pelo perfilômetro. Assim mediante decapagem do filme DLV, mediu-se o degrau resultante, obtendo-se a espessura. A partir de vários procedimentos análogos, determinou-se o valor médio.

Após este ensaio, as medidas foram realizadas no elipsômetro, em 5 pontos distintos e distribuídos em forma de cruz na lâmina, obtendo-se a média final. A tabela 3.5 indica as espessuras e índices de refração dos tipos experimentados.

Tabela 3.5: Espessura e índice de refração dos tipos de SOG, para aplicação nas condições- padrão

Tipo	Espessura (nm)	Índice Refração
SOG A	210	1,412
SOG B	200	1,416
SOG C	105	1,419
SOG D	135	1,425

Os valores médios das espessuras diferem ligeiramente dos apresentados na tabela 3.4 (e do gráfico da figura 3.2), devido ao maior número de amostras medidas. Preferimos, contudo, não incluí-los na tabela anterior por questões de compatibilidade, uma vez que não dispomos de dados suficientes nos demais pontos de rotação.

3.5.6 Ensaio de contração da espessura do filme.

O objetivo é a determinação da porcentagem de contração vertical da camada de SOG, após o tratamento térmico de cura, tendo em vista que o mecanismo químico da reação de condensação do SOG tem início a 150°C e se completa em torno de 900°C, sendo a temperatura de vitrificação de aproximadamente 420°C.

Assim, as temperaturas estratégicas a serem examinadas são de 425°C e de 900°C.⁴

⁴ As medidas de espessura foram novamente feitas por elipsometria, tendo sempre o cuidado de se fazer uma verificação dos vários comprimentos de onda possíveis e se verificar inicialmente por profilometria. Por ensaios feitos posteriormente, sempre seguiu-se este critério, ou seja, mediu-se primeiro por profilometria e depois por elipsometria para segurança. Fazendo-se no mínimo três leituras por ponto e com 5 pontos por amostra de lâmina.

Tabela 3.7: Contração vertical dos filmes de SOG submetidos a recozimentos em temperaturas de 425 e 900°C.⁵

Temp.(°)	425°C	900°C	Porcentagem de Contração (%)	
Tipo	Espessura(nm)		Experimental	Fornecido
SOG A	210	178,5	15	16-18
SOG B	200	180,0	10	10-12
SOG C	105	86,1	18	18-20
SOG D	135	121,5	10	10-12

Observar que a probabilidade de ocorrer delaminação, falhas e quebras nos filmes é maior na sequência SOG C, A e B ou D. Estas conclusões são compatíveis com o esperado, pois o silicato e fosfosiloxano são, de fato, mais propensos à contração e , conseqüentemente, a trincas .

3.5.7 Ensaio de contração para recozimentos sucessivos.

Da mesma forma que no teste anterior, o estudo da contração para diferentes tempos de recozimento é importante, porque há ocasiões onde ocorrem vários ciclos térmicos sucessivos, e os seus efeitos devem ser entendidos para que o processo seja efetuado com uma margem de segurança necessária, visto que contrações muito grandes podem provocar sérios defeitos no filme.

O objetivo deste ensaio foi pesquisar o efeito do sobreaquecimento (recozimentos sucessivos) para se detectar a contração e uniformidade em diferentes tempos de recozimento, para temperatura constante de 425 °C.

Como resultado, constatou-se que, com exceção do SOG C, que chegou a ter uma contração total de cerca de 3%, após 4 recozimentos consecutivos a 425° C, os outros 3 tipos de SOG examinados apresentaram contração total de aproximadamente 2%, conforme indicado na tabela 3.8.

⁵ A porcentagem de contração é dada pela diferença das espessuras encontradas nas duas temperaturas (425°C e 900°C) sobre a espessura maior.

Tabela 3.8: Contração vertical em função de recozimentos sucessivos em temperatura constante de 425° C.

Ciclo	Tempo (min)	Espessura (nm)			
		A	B	C	D
1°	60	210,0	200,0	105,0	135,0
2°	120	208,4	198,3	103,6	134,4
3°	180	207,2	196,5	102,8	133,2
4°	240	206,0	195,8	101,8	132,1
5°	300	205,8	196,0	102,0	132,1
6°	360	205,8	196,0	102,0	132,1

Um detalhe importante deste teste foi a constatação da melhoria da uniformidade final, gradativamente com os recozimentos sucessivos, indistintamente para todos os tipos de SOG. Observa-se, ainda deste teste, que a partir de 300 min, (correspondente ao 5° ciclo de recozimento), não houve mais contração aparente.

3.6 Medidas das Taxas de Decapagem.

Foram feitas várias corridas para se calcular a taxa de decapagem dos 4 filmes estudados.

O método consiste na imersão do substrato de Si, em cuja superfície foi depositado, segundo as condições-padrão, o filme de SOG, com espessura previamente conhecida, em uma solução decapante, e monitorar o tempo necessário para a corrosão total. As taxas de decapagem obtidas correspondem a média dos valores de, pelo menos, 3 corridas distintas.

Utilizamos, neste teste, dois tipos de decapantes tradicionais em microeletrônica: o decapante DLV, que é uma solução tamponada de 6NH₄F/1HF (49%), e a solução de 1HF/50H₂O, mantidos a 25°C.

Testes de decapagem parcial também foram empregados. Interrompeu-se a reação de tempos em tempos, mediante imersão imediata em H₂O corrente. As espessuras e tempos correspondentes foram medidos a cada interrupção, calculadas as taxas de corrosão e comparadas com as medidas anteriores. Não se observou variações sensíveis entre os valores obtidos pelos dois métodos.

Os valores médios encontrados são indicados na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Taxas de Decapagem para cada tipo de SOG, em dois decapantes convencionais: DLV e HF/H₂O (1:50).

Tipo	Taxa de Decapagem (Å/min)	
	DLV	HF/H ₂ O
SOG A	365	3700
SOG B	380	3800
SOG C	205	2050
SOG D	210	2100

As taxas de decapagem estão relacionadas com a temperatura e o tempo de cura, com o tipo de SOG e com o tipo de reagente decapante. Os SOGs de tipo *siloxano* apresentaram uma taxa de decapagem maior, o que concorda inteiramente com o esperado, já que esses tipos de SOG possuem, em sua estrutura, radicais orgânicos que facilitariam a penetração da molécula oxidante. Também é provável que um filme mais denso, como os silicatos, dificultariam a interação dos elementos oxidantes, comparativamente ao siloxano. No caso do silicato, que tem uma semelhança maior com o óxido térmico, sua taxa é mais próxima deste. Os radicais metil e fenil são mais propensos a serem oxidados pelo F, ao contrário do SiO₂, que se mostra mais resistente, termicamente e reativamente. Outro fator a justificar este comportamento, é que, quando o filme é submetido a um recozimento em temperatura maior (densificação maior), a taxa de decapagem também diminui.

3.7 Ensaios de esforços mecânicos.

Neste ensaio, foram verificados o tipo e a intensidade de esforços mecânicos internos aos filmes depositados. Este esforço normalmente se manifesta por meio de um abaulamento da superfície da lâmina, o que difere substancialmente de outros tipos de esforços estudados, sobretudo em ensaios de mecânica, onde comumente se contrai e se distende um metal e verifica-se suas propriedades microestruturais, que se refere geralmente à fadiga, oxidação ou baixa da resistência à tração.

Para fins de microeletrônica, a atenção volta-se mais aos problemas de aderência do filme sobre a lâmina e do surgimento de rachaduras.

Há uma relação forte entre o aumento de esforços e a baixa aderência do filme SOG, principalmente nos esforços tipo tração (abaulamento concavo da lâmina), justamente os mais propensos de geração pelos filmes de SOG.

Testes efetuados indicam que o SOG C apresenta o maior valor de esforço desta categoria, justamente aquele onde ocorreram rachaduras com delaminação do filme, após a deposição da quarta camada de SOG, totalizando uma espessura final de 400 nm, conforme será mostrado em item subsequente. Este comportamento está de acordo com o esperado para SOGs do tipo silicato.

O método empregado para as medidas e avaliação dos esforços foi o denominado "método da distância focal".

Este método baseia-se no mapeamento da lâmina através do ajuste do foco de um microscópio óptico, deslocando-se a lâmina ao longo de seu diâmetro, antes e após a deposição do filme. Com isto, medem-se os abaulamentos da lâmina, prévio e resultante do esforço. O método foi aplicado em várias corridas realizadas, para cada tipo de SOG depositado em condições-padrão, procedeu-se a avaliação do esforço. Pela diferença entre as curvas da variação da distância focal ao longo do diâmetro (usualmente uma calota esférica), determina-se o esforço resultante da deposição.

A expressão para cálculo do esforço σ pode ser dada por []:

$$\sigma = [E.D^2]/[6(1-V).T.R]$$

$$R = r/[2.tg^{-1}(\Delta Z/r)]$$

onde:

E = Módulo de Young

V = Coeficiente de Poisson

D = Espessura do substrato

T = Espessura do filme

R = Raio de curvatura da calota esférica

r = raio da lâmina (região de varredura)

ΔZ = altura da flexa máxima

$(E/1-V) = 1,3.10^{12}$ dinas/cm², para lâmina com substrato de orientação cristalográfica (100).

A figura 3.3 mostra os resultados da avaliação do esforço para o SOG A.

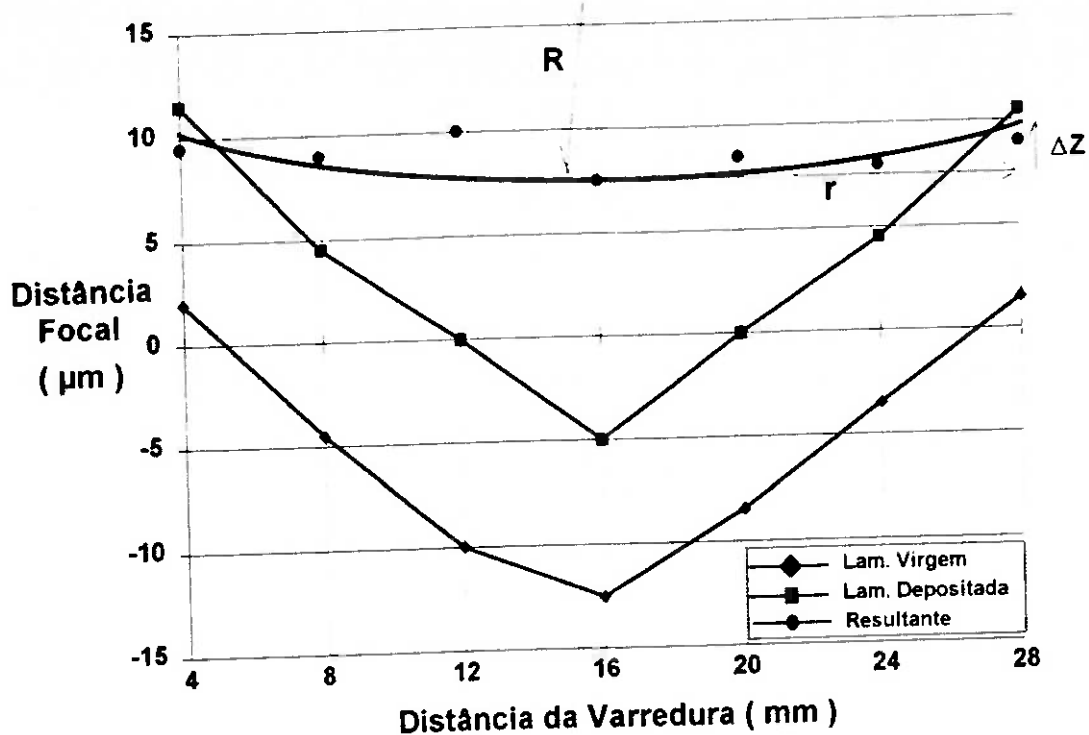


Fig. 3.3: Gráfico da distância focal em função da varredura para a lâmina virgem, após a camada depositada e da resultante.

Procedimento análogo foi utilizado para os demais tipos de SOG. Segundo esta expressão, define-se *esforço de tração* valores positivos de σ , correspondendo a curvaturas côncavas da lâmina. Para valores negativos de σ , temos os *esforços de compressão*, correspondentes a curvaturas convexas.

Além dos processos de deposição, existem outros agentes que provocam esforços, como por exemplo, aqueles causados pela variação térmica. Em nosso caso, não chegam a ser representativos, podendo ser desprezados. O esforço medido foi, portanto, considerado como proveniente unicamente da deposição.

Os resultados de esforços para os 4 tipos de SOGs, tomados como o valor médio de 3 diferentes corridas, são os seguintes:

- $\sigma_A = 1,89 \cdot 10^{10}$ dinas/cm²
- $\sigma_B = 1,47 \cdot 10^{10}$ dinas/cm²
- $\sigma_C = 1,43 \cdot 10^{11}$ dinas/cm²
- $\sigma_D = 1,43 \cdot 10^{10}$ dinas/cm²

Como pode ser observado, os esforços resultantes são do tipo *tração*, para qualquer dos tipos de SOG testados, o que concorda com dados fornecidos pelo fabricante (σ entre 10^{10} e 10^{11} dinas/cm²) e com os reportados na literatura [43].

Nestas medidas, fez-se a varredura de um segmento de cerca de 30 mm em lâminas de 1,5 polegadas de diâmetro.

3.8 Ensaio de múltiplas camadas.

Este teste tem por objetivo a observação de efeitos de camadas sucessivas de SOG quanto à uniformidade, quebras, delaminação e linearidade da multiplicidade das camadas.

Este teste é de grande importância tecnológica, pois em muitas tecnologias há a necessidade de uma espessura total maior que aquelas fornecidas por uma única etapa de deposição.

Os resultados apresentados a seguir correspondem a média das medidas efetuadas de uma série de 4 corridas de deposições sucessivas, para todos os tipos de SOG, segundo a condição-padrão (com os respectivos recozimentos, após cada etapa).

A tabela 3.10 apresenta o efeito de sucessivas deposições sobre a espessura e a homogeneidade.

Como podemos notar, houve uma relativa linearidade no gráfico de múltiplas camadas.⁶

Tabela 3.10: Deposições sucessivas de camadas.

Camada	1	2	3	4	5
	Espessura Acumulada (nm)				
SOG A	210,0	411,6	611,1	806,4	1018,5
SOG B	200,0	392,0	588,0	768,0	960,4
SOG C	105,0	205,8	308,7	403,2	504,0
SOG D	135,0	132,3	396,9	518,4	648,0

Possivelmente, o pequeno desvio da linearidade pode ser explicado pelo recozimento sucessivo, pois quando se deposita e recoze cada camada, as anteriores são submetidas a recozimentos acumulados.

⁶ O desvio das leituras de espessuras não se afastou mais que 2% da média dos valores em cada lâmina medida.

No entanto, isto chega a ser desprezível comparado à contração gerada pelo aumento da temperatura e à tolerância nas medidas. Com relação ao efeito da homogeneidade, houve um significativo benefício sobre as camadas de espessuras crescentes, provavelmente devido ao efeito planarizador que se somou nas sucessivas deposições.

Foi realizada, também, uma experiência com deposições sucessivas sem recozimentos prévios respectivos. Isto significa que, para cada deposição, não houve uma cura, mas uma cura total após todas as deposições.

Este ensaio não apresentou bons resultados, provavelmente devido a ausência dos recozimentos imediatos após cada etapa. Provavelmente o problema de se efetuar uma só cura para sucessivas deposições é que os filmes assim obtidos não devidamente densificados e empilhados, originam bolhas, irregularidades, falta de aderência etc.

3.9 Ensaio de Rachaduras

Também procuramos verificar os problemas de rachaduras para espessuras maiores que aquelas originadas por uma única deposição padrão.

A técnica utilizada para este ensaio foi a deposição de uma ou mais camadas de SOG sobre uma camada de Al puro, de 500 nm de espessura, depositado por *sputtering*, e conseqüente ataque químico da pilha assim obtida, por um reagente seletivo, isto é, que possibilitasse atacar somente o Al. Portanto, em havendo trincas (mesmo de larguras microscópicas), o reagente penetra através destas e provoca reação com o Al, sendo este decapado sob a região da trinca. Por inspeção visual, em microscópio óptico, é possível detetar a existência de rachaduras na pilha formada.

O reagente selecionado foi o ácido fosfórico, pela sua seletividade em relação aos óxidos de Si. As amostras foram imersas em ácido fosfórico mantido a 25° C, por mais de 24 horas, tempo este suficiente para que fosse ocasionada alguma corrosão no filme de Al. caso houvesse rachaduras.

Como no ensaio de multicamadas, foram depositadas, sucessivamente, várias camadas de SOG, pela condição-padrão. Avaliamos a homogeneidade das estruturas, como no teste anterior, e

procedemos ao teste de rachaduras para cada estrutura e tipo de SOG.

Anteriormente, foi realizado um teste de delaminação, pelo método de *fita adesiva*, indicando excelente aderência, pois em nenhuma lâmina de teste resultou remoção dos filmes. Os testes indicaram o surgimento de rachaduras, com posterior delaminação, apenas em amostras com SOG C, a partir da deposição da terceira camada. Como os testes foram realizados com três séries de lâminas, uma amostra da primeira série apresentou delaminação na terceira deposição, da segunda, após a quarta camada, e da terceira, após a quinta deposição.

A possível explicação para esta delaminação é a ocorrência de rachadura com posterior levantamento do filme.

Estes resultados concordam com a literatura, onde é citado este tipo de ocorrência com SOG do tipo C, mais propenso às rachaduras.

3.10 Capacitores MOS com dielétricos de SOG.

Com o objetivo de se determinar as propriedades elétricas das camadas de SOG, foram construídos capacitores MOS e levantadas as curvas CxV.

3.10.1 Primeira série de capacitores MOS.

Inicialmente, foram selecionadas 5 lâminas de Si, tipo P, orientação (100), resistividade de cerca de 10 Ω .cm. Após os processos tradicionais de limpeza, procedemos ao crescimento do óxido térmico. A oxidação foi feita em O₂ seco + C33, em 1050°C. Primeiro formando uma fina camada só com O₂ para proteger o Si do Cl proveniente do C33, e depois usando O₂ e C33. O C33 além de originar um óxido limpo, ajuda a eliminar os defeitos do óxido.

Finalmente, uma etapa de O₂ puro no forno para eliminar o C33 residual. Depois deixou-se a lâmina mais 30 min no forno somente com fluxo de N₂, para reduzir a densidade de cargas fixas Q_{ss} na interface.

Uma das 5 lâminas foi escolhida como *lâmina monitora*, não tendo sido aplicado SOG sobre ela., servindo de parâmetro para comparação com as outras lâminas. Esta lâmina monitora sofreu

todos os processos que as outras lâminas, com exceção da deposição de filme SOG. As 4 demais tiveram o óxido térmico decapado de cerca de metade da área da lâmina. Em seguida, foram feitas as deposições das camadas dos 4 tipos de SOG envolvidos. Consequentemente, cada lâmina processada apresenta dielétricos compostos de SOG puro e SOG+SiO₂ térmico. As razões para este tipo de construção são devidas a alta probabilidade de surgimento de correntes de fuga através dos filmes de SOG, inviabilizando ou comprometendo as medidas CxV. Dielétricos compostos possibilitam evitar tal ocorrência.

Na elaboração das estruturas MOS, utilizamos uma máscara mecânica de geometria circular e diâmetro de 1 mm, na definição do Al, por questões de maior simplicidade de processamento.

A camada de Al foi depositada pelo equipamento Evaporador Edwards. Após a pesagem do Al, pois há relação da massa usada com a espessura desejada, colocou-se em seguida o Al em uma câmara de vácuo. O Al então evapora por aquecimento de efeito joule e se deposita na lâmina, através dos orifícios de 1 mm de diâmetro da máscara metálica.

Contudo, os resultados obtidos com essas lâminas não foram satisfatórios. Não se obtiveram curvas CxV confiáveis, mesmo nas estruturas com isolantes compostos. Nos capacitores de óxido + SOG e na lâmina monitora, os valores de Cox em alta frequência e quase estático eram muito distantes entre si, diferindo dos valores calculados teoricamente. Este efeito é sugestivo de altas correntes de fuga. O sistema Keithley, usado nas medidas, permite a correção automática da corrente de fuga até um determinado nível máximo. No caso, tal correção não foi possível, devido aos altos valores encontrados. A causa mais aparente deve-se ao uso da máscara metálica e consequente não isolamento entre as várias portas dos capacitores, originando um passo de fuga excessiva pelas regiões laterais do SOG, em contato com o substrato de Si, na outra metade da lâmina desprovida de óxido térmico.

Executamos, assim, nova série de capacitores. Neste novo processamento, introduzimos um conjunto de fotomáscaras para gerar capacitores com anel de guarda. Isso eliminaria uma eventual inversão lateral que poderia mascarar os resultados.

3.10.2 Segunda série de capacitores

Neste processamento utilizamos 5 lâminas importadas tipo P (dopadas com B), orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade $\rho = 20 \Omega \cdot \text{cm}$. Construíram-se capacitores de geometria quadrada, com área de $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ e $25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, com a presença ou não de anel de guarda. Novamente usou-se uma lâmina de controle, só com óxido térmico, sendo que nas outras 4 lâminas, receberam filmes de SOG em uma metade, e SOG e óxido térmico na outra metade, como no caso anterior.

1. Limpeza inicial das lâminas. (limpeza completa).
 2. Crescimento de SiO_2 térmico de campo de espessura 500 nm, com oxidação pirogênica.
 3. Fotogravou-se (máscara nº1) e decapou-se em DLV para remoção de SiO_2 nas regiões ativas.
 4. Removeu-se o fotoresiste e limpou-se.
 5. Cresceu-se o SiO_2 de porta, espessura do óxido tox = 95 nm, em O_2 e C_{33} .
 6. Fotogravou-se sem máscara.
- Na lâmina de controle cobriu-se totalmente a superfície polida com fotoresiste e removeu-se o óxido da outra face.
- Nas outras lâminas, cobriu-se a metade de uma face com fotoresiste.
7. Removeu-se o fotoresiste e limpou-se.
 8. Depositaram-se os 4 tipos de SOGs nas 4 lâminas respectivamente e processou-se pela condição-padrão.
 9. Limparam-se as lâminas.
 10. Depositou-se Al com espessura de 1 μm , pelo evaporador..
 11. Fotografou-se (máscara n.2) para definição do Al.
 12. Limpou-se e removeu-se o fotoresiste.
 13. Sinterizou-se o Al ($T = 450^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, em *forming gas*).

Na caracterização da lâmina de controle, observou-se também uma diferença de valores de C_{ox} para alta e baixa frequência, porém a curva de alta frequência apresentou valores compatíveis com o calculado analiticamente ($C_{ox} = 70 \text{ pF}$). Para concentrar esforços no comportamento de alta frequência, passamos a utilizar o equipamento Princeton Applied Research, modelo 410, junto com o

HP 4145 e uma fonte externa de -25 V a 25 V, pois tínhamos que polarizar o anel de guarda.

Na lâmina de controle, as curvas CxV obtidas mostraram forte deslocamento para a esquerda, no eixo de tensão, com valores, em média, de $V_{FB} = -18$ V. Isso indica grande densidade de cargas fixas e móveis no óxido.

Para melhor analisar o comportamento dessas cargas no óxido, passamos a realizar testes de *Bias-Stres*. O teste consiste em aplicar determinada polarização ao capacitor, em temperatura elevada, por suficiente intervalo de tempo, e perfazer uma medida CV, imediatamente após o esforço. Repete-se o teste para polaridade invertida, tirando-se uma nova curva CV.

Os valores estabelecidos foram os seguintes:

$$T = 200^{\circ}\text{C}$$

$$t = 10 \text{ min sob polarização de } -30 \text{ ou } +30 \text{ V}$$

$$F = 1 \text{ MHz (frequência de medidas da capacitância).}$$

Na lâmina monitora, o valor calculado para a densidade de cargas fixas, por meio da curva de esforço negativo, é da ordem de $5,5 \cdot 10^{10}$ cargas/cm², compatível com valores obtidos em frequentes processos de fabricação de capacitores no laboratório. Contudo, a densidade de cargas móveis é excessivamente alta.

É de se esperar que a contaminação ocorreu na etapa de metalização ou limpeza, pois o valor de cargas fixas esta dentro da faixa razoável de processamento, o que eliminaria a possibilidade de contaminação no forno de oxidação.

Porém, fato curioso aconteceu com a lâmina de controle. Apenas nesta lâmina monitora, a contaminação por cargas móveis foi excessivamente alta. Contudo, os resultados foram surpreendentes: os capacitores de dielétrico composto apresentaram, para os testes de esforços positivos, VFB com valores negativos não excessivos, dentro da faixa reportada na literatura. Concluiu-se que a contaminação não ocorreu no processo de metalização, pois das 5 lâminas que sofreram o processo, somente uma se contaminou. Provavelmente a lâmina monitora não passou pela etapa de limpeza, antes do processo de metalização, permanecendo com o óxido de porta exposto ao ambiente durante muito tempo, a espera das demais

lâminas que receberam deposições de SOG, para, juntas, sofrerem a deposição de Al. Nos capacitores com SOG+óxido térmico, notou-se a presença de uma inversão lateral em três tipos de SOG: A, B e C. Mesmo com o aumento de tensão do anel de guarda, não foi possível conseguir anular o efeito da inversão lateral.

Algumas conclusões, contudo, foram possíveis:

1) Capacitores com isolantes puros de SOG apresentam excessiva fuga, não sendo recomendável o uso direto de SOG como dielétrico, quando em contato íntimo com o substrato. Valores extraídos dos capacitores com SOG puro indicam densidades de corrente de fuga entre 0,5 e 5,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para polarização de 5V. Isto corresponde a resistividades entre 10^{10} e 10^{11} $\Omega\cdot\text{cm}$, considerando-se espessuras entre 100 e 200 nm do filme de SOG.

2) Filmes de SOG são altamente polarizáveis (o que condiz com dados na literatura). Polarizações de algumas unidades de volt (para as espessuras testadas) são suficientes par causar polarização permanente. Estes fatos são sugeridos pelas curvas CV extraídas. Principalmente após os esforços temperatura-tensão, os valores de C_{max} e C_{mim} são alterados substancialmente, indicando uma modificação da constante dielétrica.

3) A densidade de cargas fixas na interface SOG/SiO₂ térmico, assim como a contaminação móvel, apresentam valores satisfatórios dentro da faixa aceitável em microeletrônica. Processamentos mais eficientes e rigor nas limpezas certamente possibilitam situar estes níveis em patamares menores.

4) As constantes dielétricas dos vários tipos de SOG testados, extraídas das curvas CV das estruturas compostas, indicam valores dentro da faixa fornecida pelo fabricante

A figura 3.4 mostra as curvas CV de duas amostras construídas.

A figura 3.4.a indica a curva CV de uma estrutura com dielétrico composto de SOG D puro. A figura 3.4.b mostra o gráfico da curva CV da amostra com isolante de SOG D+SiO₂. As espessuras de cada camada foram isoladamente medidas (perfilômetro e elipsômetro), indicando 135 nm (SOG D) e 95 nm (SiO₂ térmico). Pela capacitância C_{max} do gráfico da figura 3.4.a, determinou-se a constante dielétrica do SOG D. O valor extraído é igual a 4,36.

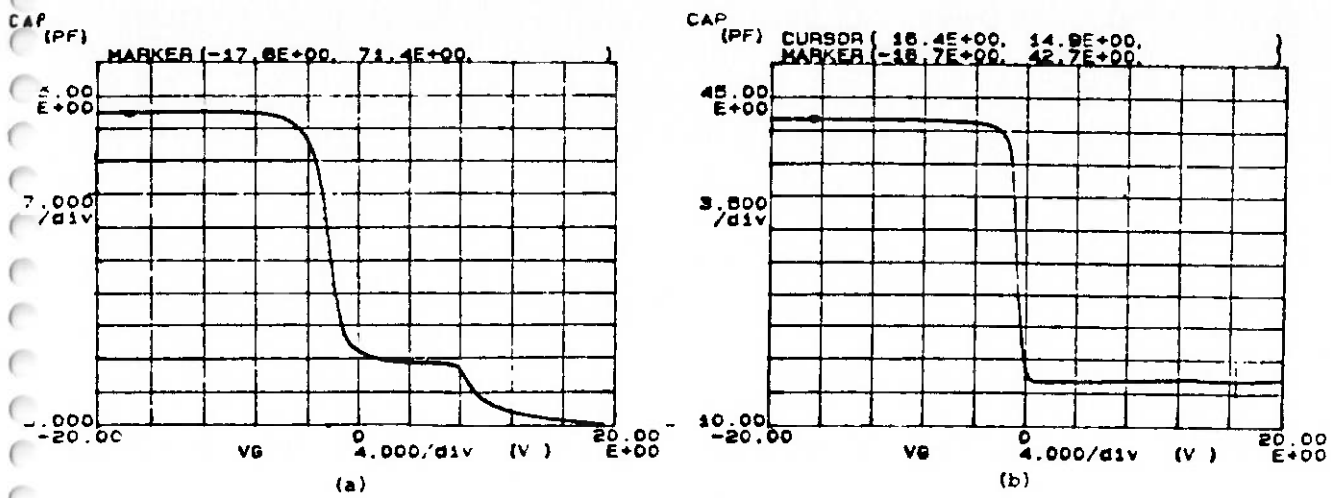


Fig.3.4: Curvas CV de capacitores MOS.: a) amostra com isolante de SOG D (135 nm), b) amostra com SOG D+SiO₂ (98 nm).

O valor de C_{max} da figura 3.4.b é, portanto, totalmente consistente com a associação série de ambos os capacitores (SOG D puro e SiO₂ térmico), considerando-se as espessuras já mencionadas.

Procedimento análogo foi realizado para os demais tipos de SOG. A tabela 3.11 mostra os valores extraídos pra todos os tipos testados, em comparação com os valores dados pelo fabricante.

Tabela 3.11: Constantes dielétricas extraídas das curvas CV.

Tipo	Constante Dielétrica	
	Medida	Fornecida
SOG A	4,8	5-9
SOG B	7,5	>9
SOG C	2,9	3-8
SOG D	4,4	<6

Estes resultados, porém, não permitiram uma conclusão satisfatória sobre as características destas estruturas, em comparação com a lâmina de controle, remetendo a confecção de nova série de capacitores.

3.10.3 Terceira série de capacitores.

Com o intuito de se obter maiores informações sobre os capacitores, construímos nova série. Desta feita, utilizamos apenas os SOG tipos D (metilsiloxano) e C (fosfosilicato), pois, como a grande maioria das grandezas puderam ser determinadas anteriormente, objetiva-se apenas isolar, com mais precisão, a contaminação móvel presente.

A escolha destes dois tipos de SOG prendeu-se ao fato de se testar um tipo orgânico e outro inorgânico.

A sequência deste processamento é descrita abaixo:

1. Substratos: Lâminas tipo p, orientação $\langle 100 \rangle$, resistividade de a 20 Ω .cm. Procedeu-se a limpeza total.
2. Crescimento de óxido pirogênico de 1,07 μ m.
3. Protegeu-se o óxido da frente e removeu-se o óxido das costas.
4. Depositou-se Boro, em alta dose, a 1000°C por 30 min (aumentar a concentração superficial, para melhorar contato com substrato).
5. Removeu-se o borosilicato (em ambas as faces)
6. Fotogravação das regiões ativas (mesmo jogo de máscaras do segunda série).
7. Procedeu-se à limpeza adequada.
8. Crescimento do óxido de porta (100 nm, previsto, 138 nm, prático), em C33 a 1050 °C, por 70 min.
9. Protegeu-se a frente e removeu-se o óxido das costas.
10. Protegeu-se metade da frente e removeu-se o óxido de porta da outra metade, em apenas duas lâminas. A terceira foi designada como monitora.
11. Aplicou-se SOG (Metilsiloxano e Fosfosilicato), um tipo em cada uma das duas lâminas.
12. Fotogravou-se, removendo-se seletivamente o SOG das regiões ativas, nas duas lâminas (desta feita, os isolantes de porta dos capacitores foram fisicamente separados)
13. Efetuou-se a limpeza adequada das três lâminas.
14. Depositou-se Al/Si por *sputtering*, com espessura de 1 μ m.
15. Fotogravou-se o Al, removendo-o seletivamente.
16. Limpou-se adequadamente.

17. Depositou-se Al nas costas, com espessura de $0,2 \mu\text{m}$ (reduzir a resistência de contato com o substrato).
 18. Sinterizou-se a 450°C , em *forming gas*, por 30 min.

O esquema da sequência de fabricação das estruturas deste teste é indicado na figura 3.5.

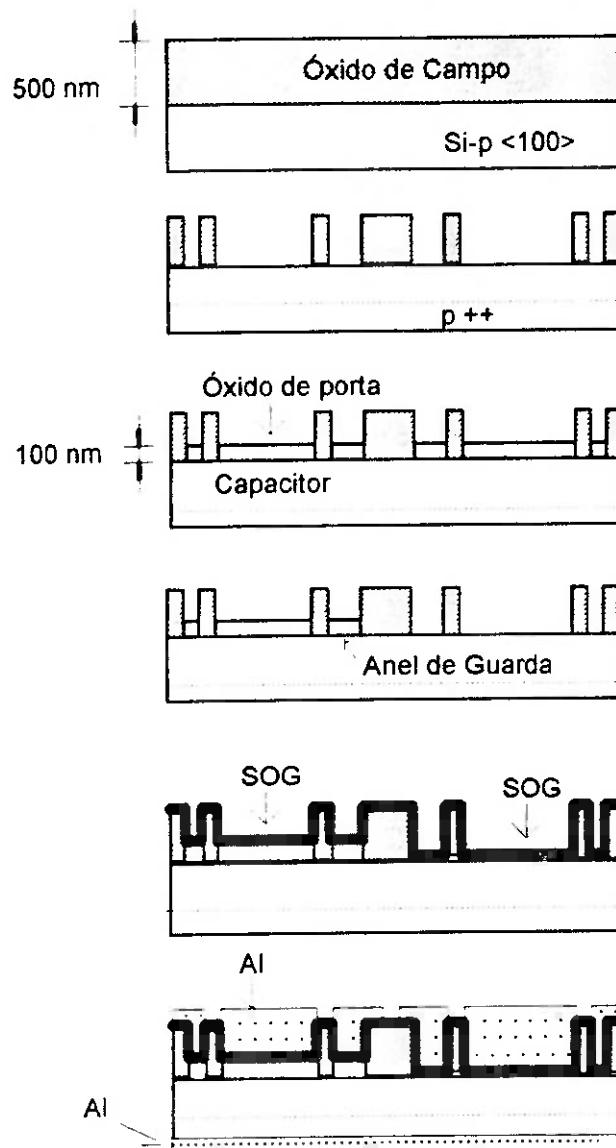


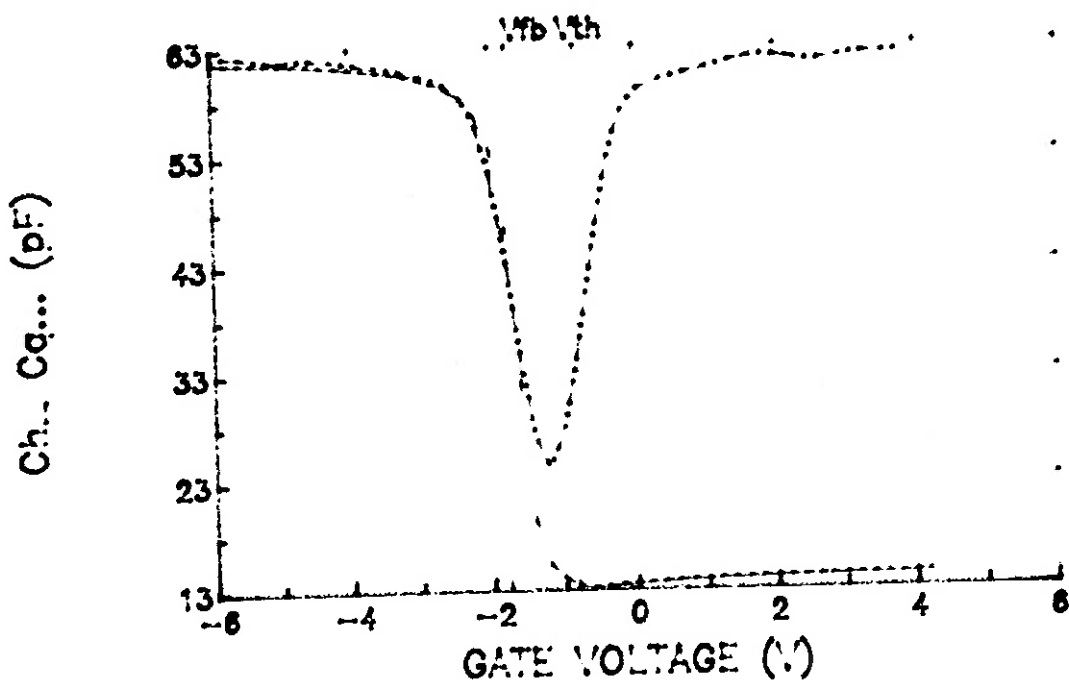
Fig. 3.5: Sequência de processamento dos capacitores MOS

As principais informações obtidas por meio das curvas CV destas amostras consistiram na determinação mais precisa das densidades

de cargas fixas e móveis na interface dielétrico/Si, tanto da lâmina monitora, como das amostras com SOG.

Foi possível extrair as curvas CV quase-estáticas, no sistema automático CV82, da Keithley, sem problemas de fugas, na amostra monitora. A resistência série associada foi grandemente reduzida pela dopagem e metalização do substrato.

A figura 3.6 mostra as curvas CV quase-estática e de alta frequência da amostra monitora, após esforço temperatura-tensão negativo (condições iguais aos testes da segunda série), assim como a lista dos valores dos parâmetros extraídos pelo sistema automático.



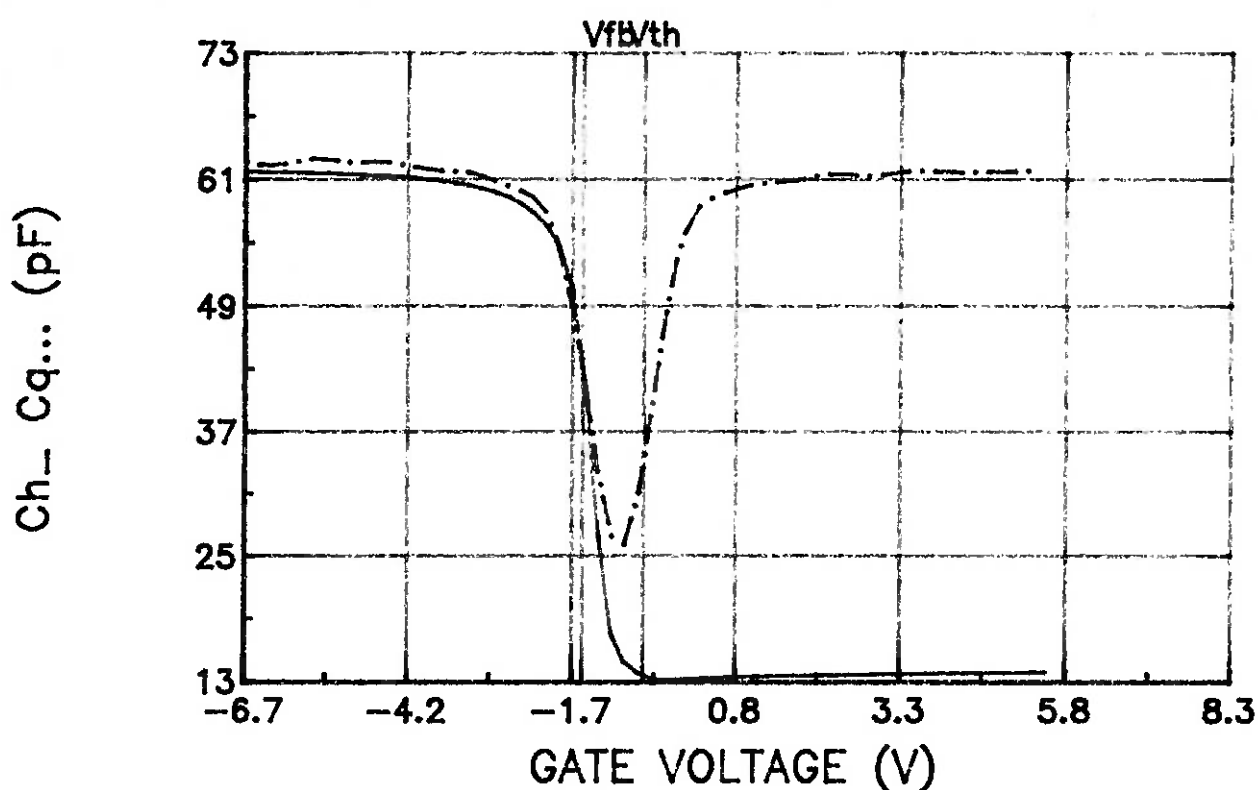
*** Analysis Constants ***

Co (pF): +6.2082E+01	to (nm): +1.3592E+02	Area (cm ²): +2.5000E-03
Fseries (ohms): +1.3800E+02	Cmin (pF): +1.3190E+01	Navg (cm ⁻³): -3.5488E+18
NB01 (cm ⁻³): -8.6000E+14	PhiB (V): -2.6667E-01	Ld (um): +1.7888E-01
Cfe (pF): +4.4712E-01	Vfb (V): -1.4763E+02	Work_Fn (V): -9.4887E-01
Uthresh (V): -5.2348E-01	Neff (1/cm ²): +6.2881E+10	Qeff (col/cm ²): +1.3218E-08

Fig.3.6: Curvas CV de uma amostra da lâmina monitora após esforço temperatura-tensão com polarização negativa.

Observar que o valor de $C_{max}=62$ pF, dado na figura 3.6 (e na figura 3.7), é coerente com espessura do óxido térmico de 138 nm (medida pelo elipsômetro). Pelo valor de Q_{ef} listado, verificamos que a densidade de cargas fixas é: $Q_{s\text{sef}}=8,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, e pela diferença entre os valores de Q_{ef} de ambos os gráficos (figura 3.6 e 3.7), determinamos o valor da densidade da contaminação móvel. O valor calculado é aproximadamente igual a $Q_0=1,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

A figura 3.7 mostra os resultados após esforço positivo, da mesma amostra monitora.

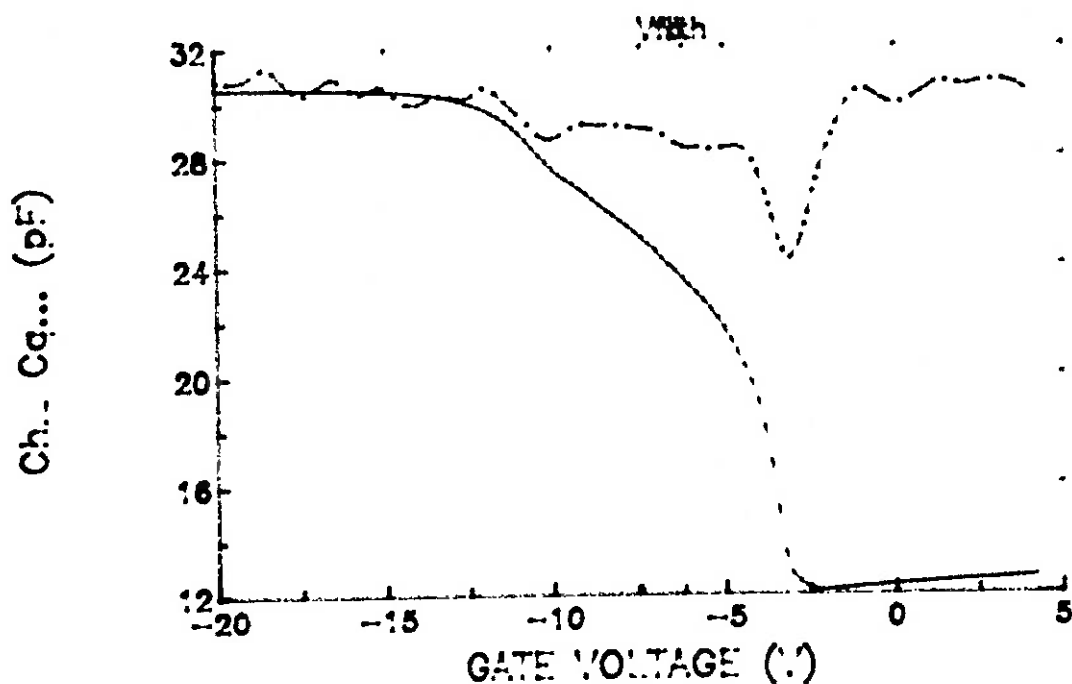


*** Analysis Constants ***

$C_{ox}(\text{pF}): +6.1592\text{E}+01$	$t_{ox}(\text{nm}): +1.3801\text{E}+02$	$\text{Area}(\text{cm}^2): +2.5000\text{E}-03$
$R_{series}(\text{ohms}): +1.4023\text{E}+02$	$C_{min}(\text{pF}): +1.2860\text{E}+01$	$N_{avg}(\text{cm}^{-3}): -3.2693\text{E}+15$
$N_{bulk}(\text{cm}^{-3}): -4.8000\text{E}+14$	$\Phi_{iB}(\text{V}): -2.6277\text{E}-01$	$L_b(\mu\text{m}): +1.9431\text{E}-01$
$C_{fb}(\text{pF}): +4.3489\text{E}+01$	$V_{fb}(\text{V}): -1.5514\text{E}+00$	$\text{Work Fn}(\text{V}): -9.4277\text{E}-01$
$V_{thresh}(\text{V}): -6.3449\text{E}-01$	$N_{eff}(\text{1/cm}^2): +9.3567\text{E}+10$	$Q_{eff}(\text{coul/cm}^2): +1.4994\text{E}-06$

Fig.3.7: Curvas CV de uma amostra da lâmina monitora após esforço temperatura-tensão com polarização positiva.

Estes resultados indicam baixa contaminação móvel (talvez devido ao uso do *sputtering*), comprovando a eficiência de processamento. A figura 3.8 representa o gráfico das curvas CV da amostra com dielétrico de SOG D+SiO₂ térmico, após o esforço negativo.



*** Analysis Constants ***

C_{ox} (pF): +2.0170E+01	t_{ox} (nm): +5.5293E+02	Area (cm ²): +2.5000E-03
R_{series} (ohm): +1.2514E+02	C_{int} (pF): +1.3022E+01	N_{avg} (cm ⁻³): +4.7501E+14
N_{D1} (cm ⁻³): -3.9000E+14	Φ_{Si} (V): -2.5753E-01	LB (nm): +2.1557E-01
C_{fb} (pF): +2.4604E+01	Φ_{Fe} (V): -7.1087E+00	work. Fnc (V): -5.2750E-01
V_{thresh} (V): -5.5607E+00	N_{eff} (cm ⁻²): +4.6482E+11	Q_{eff} (ccu1/cm ²): +7.4473E-06

Fig. 3.8: Curvas CV de amostra com isolante de SOG D+SiO₂ após esforço temperatura-tensão com polarização negativa.

3.11 Ensaio de planarização.

A avaliação dos testes de planarização envolveu a construção de estruturas que possibilitassem a geração de relevos topográficos acidentados, porém repetitivos e de dimensões padronizadas.

Utilizamos um conjunto de fotomáscaras onde foram definidas trilhas claras e escuras, correspondendo a linhas e espaçamentos com comprimentos extensos, e com larguras e separações padronizadas, variando de 3 μm até 10 μm . Estas fotomáscaras foram empregadas nas fotograções de SiO_2 térmico, camadas de SOG e filmes de Al, nas vários tipos de configurações topográficas utilizados.

A condição ideal seria a geração de estruturas com elevada relação de aspecto, mas impossível de serem obtidas em nosso laboratório, dadas as limitações nas etapas de fotogração. Ainda, esperávamos poder contar com etapas de corrosão seca (*plasma-etching*), mas atrasos na instalação do equipamento não permitiu sua operação, até o momento.

Com estas restrições, pudemos elaborar determinados testes que não refletem o potencial máximo de planarização dos SOG, mas que comprovam sua aplicabilidade, eficiência e simplicidade de processo.

3.11.1 Definição de linhas de SiO_2 térmico.

Inicialmente, objetivamos caracterizar o ângulo da corrosão úmida de camadas de óxido térmico, nas decapagens tradicionais por meio do DLV. Como é sabido, tal decapagem úmida apresenta ângulos de corrosão bem diferentes de 90° , valor este idealmente desejado, dada sua natureza isotrópica. Lamentavelmente, não dispusemos de processos de corrosão seca, tipo *Plasma Etch*, para perfazer nossa pesquisa. Portanto, é importante saber-se, a priori, o ângulo inicial dos degraus de óxido, para poder isolar com mais precisão, o efeito da suavização dos filmes de SOG.

Primeiramente, procedemos às limpezas das lâminas, segundo a limpeza inicial padrão. Após esta etapa, cresceu-se óxido por processo pirogênico, já que, para este ensaio, não foram construídos dispositivos. O tempo de crescimento foi de 90 min a 900°C , resultando em um óxido de boa qualidade com a espessura de 0,5

μm . A caracterização da espessura foi feita pelo perfilômetro com uma lâmina monitora. Posteriormente, fez-se a decapagem total em DLV. Após a decapagem clivaram-se as lâminas por pressão ortogonal, em suporte mole. A clivagem deu-se em linhas previamente determinadas, devido à orientação da estrutura cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Prepararam-se amostras com dimensões de 4 mm^2 para observação no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). A primeira tentativa foi frustrada, pois não houve a deposição prévia de filme metálico, para evitar carregamento no microscópio, não sendo possível a impressão fotográfica. Processou-se uma segunda corrida com a mesma sequência anterior, incluindo-se uma etapa de deposição de filme de Au de 30 nm . Desta forma, foi possível fotografar a estrutura transversalmente, observando o relevo, como mostra a fotografia SEM da figura 3.9.

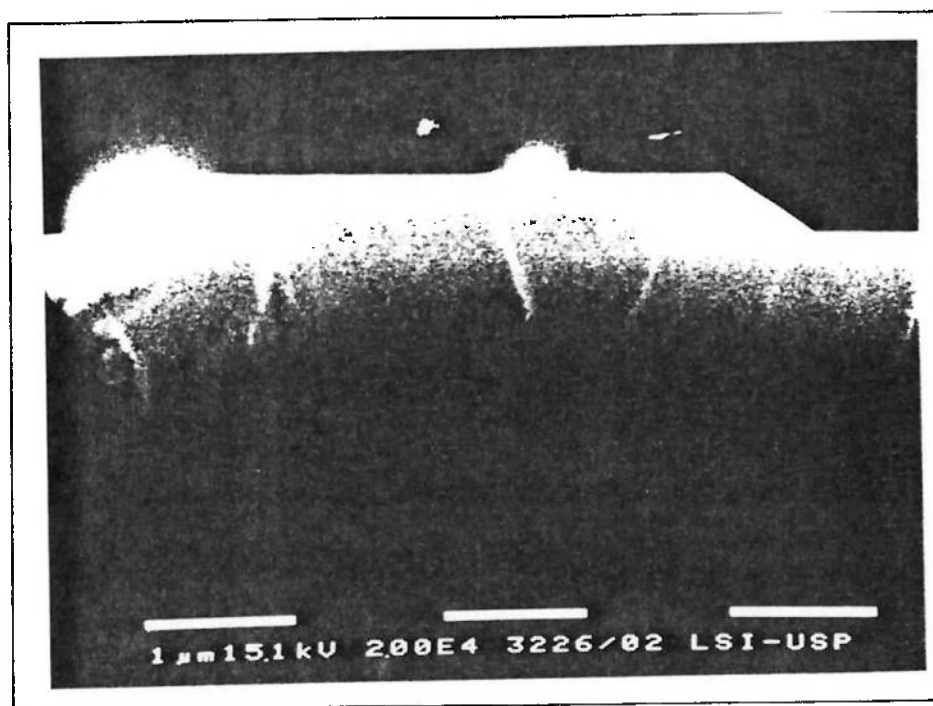


Fig.9: Fotografia SEM do corte transversal de amostra Si/SiO₂ fotogravado, indicando o ângulo de decapagem úmida.

Segundo se observa, o ângulo resultante experimental da corrosão isotrópica é superior a 45° . O real poder de suavização dos filmes de SOG, principalmente quanto aos problemas de *step-coverage*, poderá ser minimizado por este fato, não refletindo toda sua potencialidade.

Contudo, as séries seguintes mostram sua efetiva função de planarizador.

3.11.2 Estruturas de teste de Si SiO₂/SOG Al.

Foram preparadas 5 lâminas, como descrito no processo anterior. Camadas dos 4 tipos de SOG foram depositadas e recozidas segundo a condição-padrão, mantendo-se uma lâmina como monitora, sem SOG.

Depositou-se, em seguida, um filme de Al de aproximadamente 0,5 μm de espessura, para se observar o efeito planarizador. Este filme evita o carregamento no MEV.

A figura 3.10 mostra a sequência simplificada da processamento das estruturas de teste utilizadas.

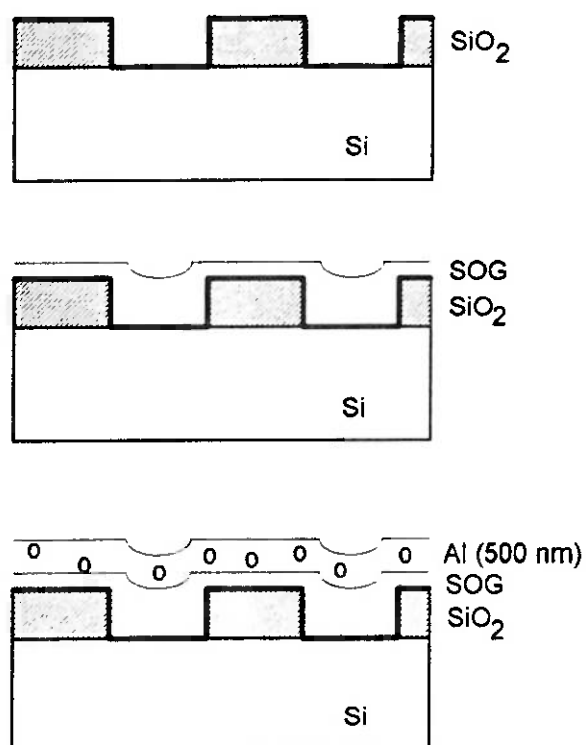


Fig. 3.10: Esquema da sequência de processamento de estruturas SiO₂/SOG/Al

A figura 3.11 mostra o efeito planarizador de uma amostra com Si/SiO₂/SOG A/Al.

Comportamentos muito semelhantes foram observados para os demais tipos de SOG, inclusive impossibilitando detectar-se qualquer diferenciação entre os poderes de planarização, a não ser pelas diferentes espessuras típicas de cada tipo de SOG.

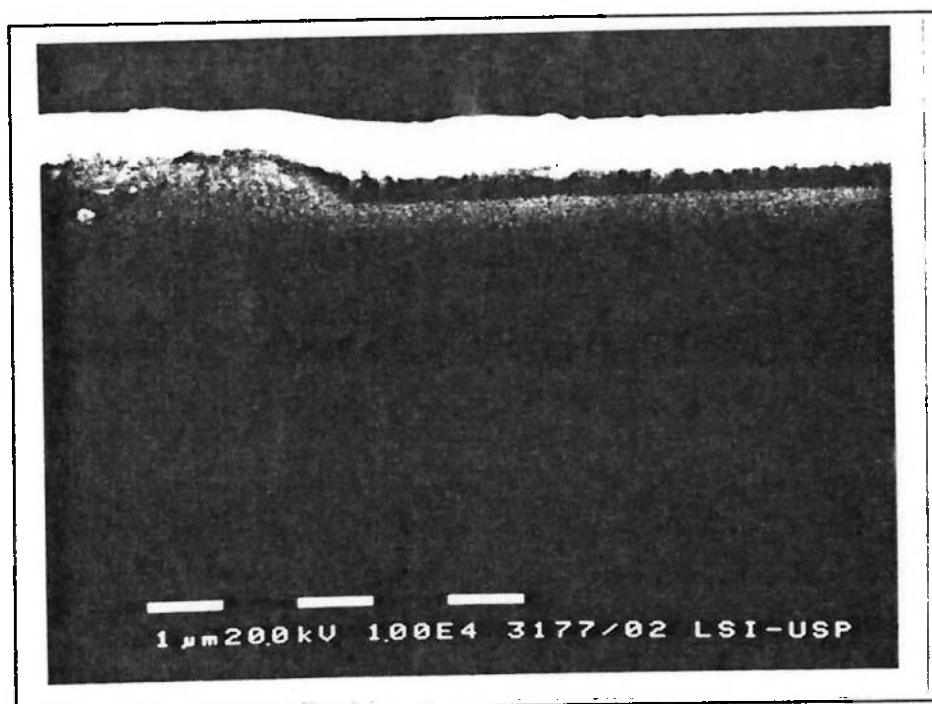


Fig.3.11: Foto SEM do corte da estrutura Si/SiO₂/SOG A/Al.

O mais importante, contudo, é a constatação do escoamento resultante, tanto do mecanismo da centrifugação, como dos recozimentos, em topografias não-planas. Como esperado, verifica-se uma redução na espessura do filme SOG sobre os patamares, e um aumento da espessura, nos vales, comparativamente as espessuras já medidas das camadas aplicadas sobre superfícies planas. Consequência natural do processo de preenchimento.

Na figura 3.11, observa-se claramente a reduzida espessura do filme de SOG sobre o padrão de óxido fotogravado, comparado com a espessura nas regiões dos vales. A escala da foto não permite avaliar, com precisão, a espessura do SOG, mas, certamente, é superior ao valor de 210 nm típico do SOG A, como mencionado

anteriormente. O efeito de suavização na transição do degrau é claramente observado, melhorando o problema de *step-coverage*. Análise de estruturas semelhantes, com espaçamentos menores e maiores, indicam que a espessura final do filme de SOG nos vales é variável, sendo forte função da separação entre linhas. Separações maiores geram espessuras menores, e vice-versa. Este fato justifica a extensa utilização de SOG em dimensões reduzidas, principalmente em tecnologias submicrométricas, com altas relações de aspecto.. Não foi possível estabelecer-se uma lei de formação, devido aos poucos dados disponíveis. Para isto, é necessário um conjunto amplo e diverso de estruturas de teste, mais complexo que o utilizado.

3.11.3 Estruturas de teste de Si/SiO₂/Al/SOG.

O objetivo desta série é verificar o comportamento de filmes SOG sobre Al, tais como aderência, escoamento, suavização de degraus e espessura final. Com lâminas de iguais características das anteriores, processou-se uma corrida com deposição de filme de Al aproximadamente de 200 nm de espessura, sobre óxido de silício de 0,5 µm, previamente fotogravado. O conjunto de fotomáscaras foi o mesmo usado anteriormente. Em seguida a esta etapa, aplicou-se filme de SOG em condições padronizadas, um tipo em cada lâmina. Uma lâmina monitora foi igualmente processada para servir de referência como medida das espessuras, da mesma forma que no processamento da corrida anterior.

A caracterização da espessura foi feita por profilometria, medindo-se os degraus.

Um filme muito fino de Au foi depositado nas amostras para verificação no MEV.

A figura 3.12 mostra a fotografia SEM de amostra com SOG C. Observa-se o efeito de suavização no degrau, e ausência do filme SOG sobre o Al, no patamar de SiO₂. A aderência do SOG sobre o Al mostra-se pior que sobre o SiO₂, nos patamares, por comparação com item anterior, fato este esperado, visto que a superfície metálicas geralmente oferecem menor aderência a filmes isolantes.

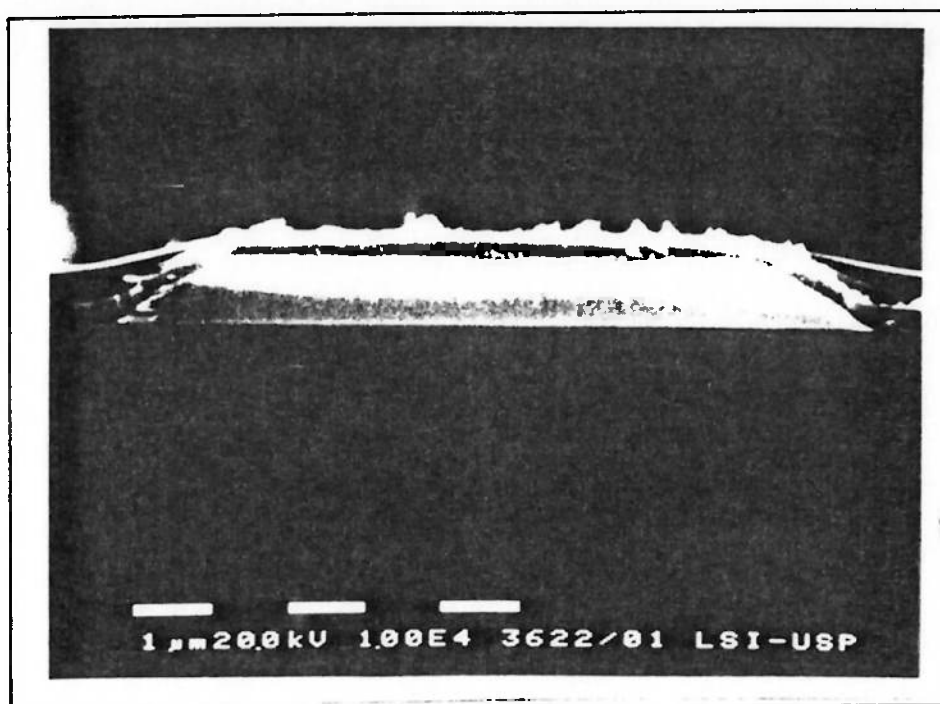


Fig.3.12:Fotografia SEM de uma amostra da estrutura Si/SiO₂/Al/SOG C.

3.11.4 Estruturas de teste de Si/SiO₂/SOG/Al/SOG.

Tem por objetivo a análise da aderência do Al sobre SOG, e o poder de escoamento nos vales gerados entre tiras fotogravadas do metal. Inicialmente, uma camada-base de SiO₂ térmico, plana, de 0,5 μm, foi crescida por oxidação pirogênica, como nos processos anteriores. Sem fotografação e sem decapagem, aplicou-se SOG diretamente sobre o óxido plano. A espessura do SOG, neste caso, reproduziu os valores já determinados e reportados anteriormente. SOG sobre uma superfície plana reproduz uma outra superfície plana, como esperado.

Filme de Al de cerca de 0,5 μm foi depositado e fotogravado com os padrões usuais. A corrosão do Al foi realizada por ácido fosfórico, a quente. Em seguida, nova camada de SOG foi aplicada, originando estruturas como a representada na figura 3.13, a qual corresponde a amostra com SOG tipo A.

Notamos o poder de preenchimento dos vales. Notamos, ainda, que a espessura da segunda camada de SOG é maior que a da primeira,

pois a composição das duas, segundo mostra a fotografia, é maior que o dobro da primeira, fato este já esperado e discutido.

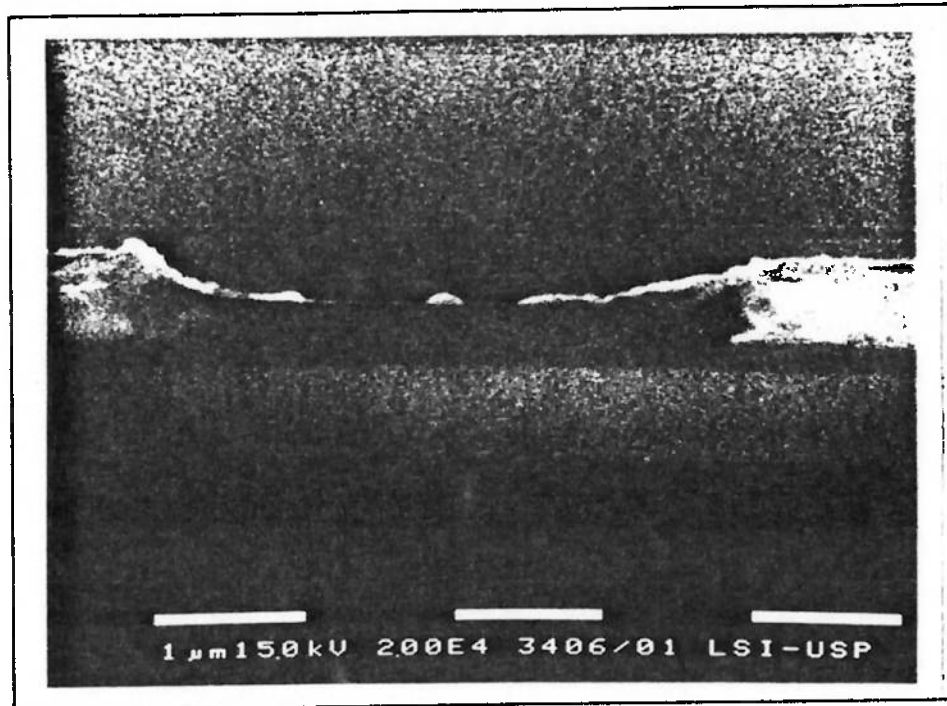


Fig. 3.13: Fotografia SEM de uma amostra da estrutura Si/SOG A/Al/SOG A.

Novamente observa-se a ausência do filme de SOG sobre os patamares de Al, reproduzindo as condições anteriormente obtidas. Mesmo sobre Al, o problema de cobertura nos degraus é minimizado.

3.11.5 Estruturas de teste de Si/SiO₂/Al/SOG/Al.

Estas estruturas refletem o tipo de relevo usualmente encontrado em tecnologias atuais, quanto à disposição das camadas. Logo, permite simular o comportamento esperado, quando de sua aplicação efetiva em processos MOS de multi-níveis metálicos.

Partiu-se de uma configuração estrutural semelhante à utilizada no item 3.11.3 (Si/SiO₂/Al/SOG), porém com espessura maior da camada de óxido térmico fotografado, de cerca de 1 μm, reproduzindo mais realisticamente as dimensões e relações de aspecto usuais. Em seguida, depositou-se novo filme de Al, também com espessura maior e próxima de 1 μm, sobre o relevo topográfico assim formado.

A figura 3.14 mostra a fotografia de uma amostra com SOG tipo A.

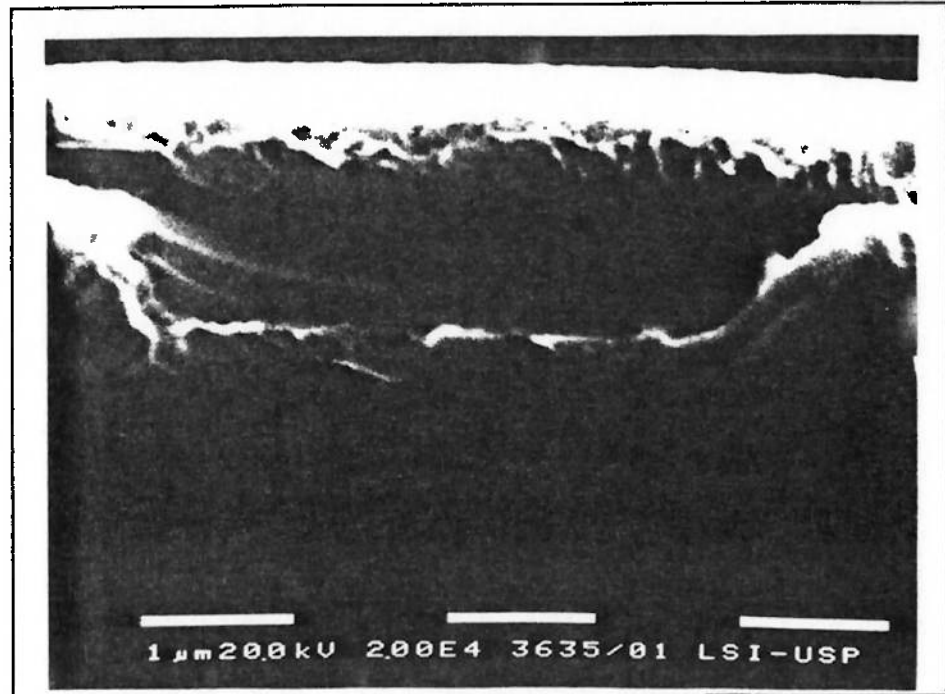


Fig.3.14: Fotografia SEM do corte transversal de uma mostra do tipo Si/SiO₂/Al/SOG A/Al.

A figura 3.15 indica a fotografia de uma estrutura com SOG tipo D

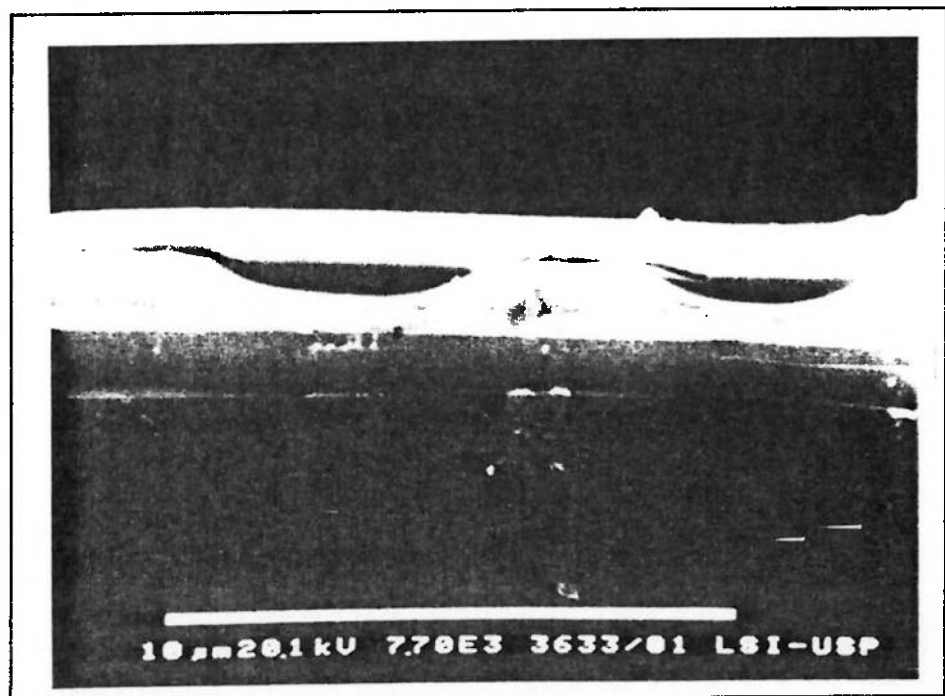


Fig.3.15: Fotografia SEM do corte transversal de uma mostra do tipo Si/SiO₂/Al/SOG D/Al.

Ambas estruturas, mostradas nas figuras 3.14 e 3.15, correspondem a espaçamentos de 3 μm , em máscara.

A figura 3.16 mostra a fotografia SEM do corte transversal de uma amostra com SOG B, para estruturas com espaçamentos de 5 μm .



Fig..3.16: Fotografia SEM do corte transversal de uma mostra do tipo Si/SiO₂/Al/SOG B/Al.

Em todas as estruturas se observa o efeito planarizador e suavizador de degraus. Como anteriormente, não pode-se diferenciar, com nitidez clara, os poderes planarizadores entre os vários SOG testados. Todos, sem exceção, exibiram desempenhos satisfatórios. Acreditamos, com isto, ter mostrado a viabilidade de utilização de materiais SOG nos processos de planarização de multi-níveis metálicos, essenciais em tecnologias modernas de fabricação de CI de alta densidade e integração.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

O emprego de materiais tipo *Spin-On-Glass* vem, gradativamente, ganhando impulso nas aplicações de isolamento entre níveis metálicos, nas atuais tecnologias MOS de alta integração, dadas sua importância, propriedades e flexibilidade.

Observa-se o crescente interesse de empresas fabricantes de emulsões SOG no desenvolvimento de novos produtos, com características diferenciadas, para aplicações em um número grande e diversificado de situações específicas, atendendo as particularidades de cada processo tecnológico do atual estado-da-arte.

A literatura, como foi mencionado no transcorrer deste trabalho, dedica grande atenção à evolução das técnicas e às novas descobertas.

O trabalho ora realizado objetivou desenvolver as condições básicas de deposição e aplicação de alguns tipos comercialmente existentes, estudar sua viabilidade de utilização, analisar e medir algumas propriedades físicas, químicas, mecânicas e elétricas, e caracterizar seu desempenho como isolante e planarizador de topografias superficiais. Estamos cientes que este trabalho caracteriza-se como um estudo teórico-experimental preliminar, onde muitas pesquisas, análises e conclusões ainda são necessárias para perfeito entendimento da técnica e da gama de aplicações.

Os dados obtidos, contudo, permitem afirmar que o SOG traduz-se por solução eficiente, não-dispendiosa, simples, flexível, onde equipamentos convencionais podem ser empregados, e que conduz a resultados satisfatórios e repetitivos, fatos estes de grande importância para a confiabilidade final dos processos.

O estudo experimental mostrou que as condições do ambiente de aplicação devem ser bem controladas, principalmente a temperatura e a umidade relativa. Ainda, o armazenamento dos produtos em ambientes refrigerados e a cautela na estabilização da temperatura, antes da aplicação, até o valor ambiente, são requisitos fundamentais.

Os valores obtidos das propriedades e características primárias demonstram que camadas de SOG devidamente recozidas têm as

vantagens de se constituírem em razoáveis isolantes elétricos, plenamente compatíveis com o processamento tradicional MOS e em excelentes planarizadores em topografias de elevada relação de aspecto. Como desvantagens, a impossibilidade de serem convertidos em vidros isentos de radicais orgânicos quando da presença de Al, pela restrição da temperatura máxima em 450° C, originando taxas de decapagens maiores que as óxido térmico, constantes dielétricas também maiores e susceptibilidade à polarização permanente em tensões mais elevadas.

Todos os tipos de SOG abordados neste estudo prático apresentam excelente poder de planarização, dentro dos limites estabelecidos pelas técnicas de medidas empregadas, infra-estrutura disponível e dimensões geométricas permitidas. A escolha de um determinado tipo ou outro irá depender da aplicação específica, tendo-se em vista as propriedades dielétricas, mecânicas e químicas desejadas e sua ordem de prioridade (resistência a rachaduras, taxa de decapagem, constante dielétrica, esforços mecânicos, espessura final etc). É difícil, face a variedade de valores e particularidades, eleger um dos tipos pesquisados como o melhor, o mais eficiente. A escolha final é extremamente dependente da finalidade específica. De modo geral, os siloxanos são mais imunes a rachaduras que os silicatos, mas apresentam maior constante dielétrica. Os silicatos são mais indicados para situações onde ficam expostos às aberturas de vias, por não exalar subprodutos orgânicos e vapores de água que reagiriam com o Al, mas são mais propensos a trincas, limitando sua máxima espessura. Estes são apenas exemplos de critérios de escolha.

Em relação às perspectivas, sugerimos a realização de um estudo experimental, semelhante a este, em estruturas com geometria de alta relação de aspecto, de preferência com dimensões submicrométricas, com a adequada corrosão anisotrópica proveniente de *plasma-etching*. Lamentamos não ter havido tempo hábil, nem condições materiais suficientes para levar a cabo tal desenvolvimento.

Sugerimos, adicionalmente, um estudo mais profundo das estruturas dos capacitores MOS, objetivando um melhor entendimento do mecanismo de polarização dos dielétricos a base de SOG, principalmente os de natureza orgânica, mais propensos e susceptíveis aos efeitos, mesmo para tensões moderadas. Isto permite

uma melhor interpretação das anomalias apresentadas pelas curvas CV extraídas. A melhoria das condições de limpeza e o controle do ambiente das salas limpas são, também, requisitos imperativos para a redução da contaminação móvel interna às camadas e em suas interfaces.

A efetivação do processo de planarização global requer, ainda, grande caminho a ser percorrido. Como foi visto, camadas isoladas de SOG não são propriamente empregadas em processos atuais. Usualmente, devem ser confinadas entre camadas de BPSG ou óxidos depositados por PECVD, em temperaturas abaixo de 450° C, pois o Al e suas ligas são ainda largamente empregados nos planos metálicos. As técnicas NEB, PEB e TEB, muito usadas pelas indústrias nas tecnologias comerciais, devem ser pesquisadas e desenvolvidas, para obtenção do conhecimento total sobre a planarização. As principais restrições ora apontadas e algumas desvantagens da utilização como camada direta na isolação, são automaticamente removidas, pelo uso destas técnicas. As limitações quanto à sua resistividade elétrica, que ocasiona fugas elevadas, à polarização permanente, que altera sua constante dielétrica, aos níveis de esforços mecânicos, que induzem defeitos e reduzem a confiabilidade e outros, podem ser eliminados se as camadas de SOG forem empregadas de forma sacrificial, parcial ou totalmente. Obviamente, este trabalho é intenso e demorado, mas necessário, e que deve ser empreendido a partir dos fundamentos propostos no presente trabalho. Recomendamos fortemente esta atividade, como forma de complementar o que já foi realizado e estabelecer o domínio total da técnica.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Feinstein, Issues in Multilevel Metallization of Integrated Circuits. Internal Report (1988).
2. F.S. Becker, Interlevel Dielectrics for reduced thermal processing, Siemens Corporate Project Mega (1988).
3. R.A. Levy and K. Nassau, Reflow Mechanisms of Contact Vias in VLSI Processing, J. Electrochem. Soc. (1986).
4. F.C. Chien et al, A two Micron Metal Interconnect Process over Severe Topography, Semicond. Int. (1985).
5. J.M. Martinez Duart, J.M. Albella, Micrometallization Technologies, Dep. Física da Universid. Autonoma de Madrid (1988).
6. Paul E. Riley, Egil D. Castel, Planarization of Dielectrics layers for Multilevel Metallization Sch. Res. Soci 4. (1989).
7. Brown A.A. et al, Reduction of Hillock Growth on Aluminum Alloys. Proceedings of VLSI Multilevel Interconnect Conf. (1987).
8. Draper, B.L. et al. A Hillock Free Conductor System for Use in Multilevel Interconnects, VMIC (1985).
9. Shen, B.W. et al, An Evaluation of Titanium Interlayered Aluminum films for VLSI Metallization, VMIC (1985).
10. Oakley, R.E. et al, Pillars the Way to Two Micron Pitch Multilevel Metallization, VMIC (1984).
11. W. Kern and B. Mead, Silicate Glass Coating of Semiconductor Device, United States Patent, N. 3481781 (1969).
12. R.A. Bowling and G.B. Larrabee, Deposition and Reflow of Phosphosilicate Glass, J. Electrochemical Soc. (1985).
13. C. Ramiller and L. Yau, Borophosphosilicate Glass for Low Temperature Reflow, Semicon West Techn. Proc. (1982).
14. K. Law et al, A single system approach to Intermetal Dielectrics, Semi Technol. Symposium Proc. (1987).

15. J. Batey et al., Electrical Characteristics of Very Thin SiO₂ Deposited at Low Substrate Temperature, **IEEE Electron Dev**, (1987).
16. N. Hashimoto et al, Glass Flow Mechanism of Phosphosilicate Glass and its Application in MOS Device, **J. Appl. Phys**, (1987).
17. R. F. Bartholomeu, Treatise on Materials Science and technol. (1982).
18. R.L. Backer et al, The Transient Reflow of Phosphosilicate and Borophosphosilicate Glasses, **Conf. IEEE**, (1986).
19. W. Kern, Deposited Dielectrics for VLSI, **Semicond. Inter.** (1985).
20. E. Bassous et al, Measurement Techniques for Thin Films, **The Electrochemical Soc.** (1987).
21. H. Matsui and M. Yoshimaru, Low Temperature Glass Flow, **Proc. Symp. Tokyo**, (1984).
22. J. S. Naguib, Better Ceramics through chemistry, **Materials Research Society** (1984).
23. R. A. Bowling and G. B. Larrabee, SOG Materials, **J. Electrochem. Soc.** (1985).
24. M.T. Welch and C. Garcia, SOG Process. **Proceedings of IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conf.** (1986).
25. L. B. Rothman, Thin Films, **J. Electrochem. Soc.** (1983).
26. A. C. Adans, Thin films, **Solid State Technol.** (1981).
27. W. A. Pliskin, Measurement Techniques for Thin Films, **The Electrochemical Soc.** (1987).
28. L. K. White, Planarization properties of Resist and Polyimide coatings, **J. Electrochem. Soc.** (1983).
29. Paueau Y. Interconnect Materials for VLSI Circuits, **Solid State Technology**, (1987).
30. Mastroianni, S. Multilevel Metallization Device Structures and Process Options, **Solid State Technology**, (1984).

31. W.A. Pliskin, Use of Infrared Spectroscopy for the Characterization of Dielectric films on Silicon, **IBM Internal Report** (1992).
32. Thompson et al, **Microel. System. Ann. Rev. Mat. Sci.** 6 (1986).
33. C. Blaauw et al, Glass Films in Multilevel IC Interconnection, **Materials Research Society**, 108 (1988).
34. Allied Signal Inc. Planarization and Diffusion Products, **Semiconductor International**. (1989).
35. Better et al, Ceramics Through Chemistry **Materials Research Society**, (1988).
36. A. C. Adans, Planarization in Plasma, **Solid State Technology**, (1991).
37. Peter Singer, Film Stress and How to Measure it, **Semiconductor International**, 54 (1992).
38. A. Hashimoto et al, Stress-Induced Spectral in Raman Spectra of Encapsulated with SiO₂ Films, **J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology**, 134 (1987).
39. E. Kooi et al, Thin Films, **Philips Research Reports**, (1981).
40. Akihiro Hoshimoto et al, Stress-Induced Spectral Changes in Raman Spectra of SiO₂, **Electric Society**, (1990).
41. H.Y. Kumagai, Measurement of stress, **The Electrochem. Soc.** (1982).
42. G. Smolinsky and T.P. Wedling, Measurement of Temperature Dependent Stress of Silicon Oxide Films, **J. Electrochem. Soc.** (1985).
43. M. Shimbo and T. Matsu, Thermal Stress in CVD PSG and SiO₂ Films on Silicon Substrates, **J. Electrochem. Soc.** (1983).
44. E. Ong et al, Proc. of the Microelectronics, **Eastman Kodak Company, Internal Report**, (1986).
45. W. Kern, Wet Chemical Etching of SiO₂ and PSG films and Etching Induced Defect in Glass-Passivated Integrated Circuits, **RCA Review**, (1986).

46. T. C. Foster et al, Process for Deposition of Borophosphosilicate Glass, **Solid State Tech.** (1987).
47. W.A. Pliskin, Comparison of properties of dielectrics films deposited by various methods, **J. Vac. Sci. Tech.** (1987).
48. E.A. Taft, Infrared Absorption of Chemical Vapor Deposited Borosilicate Glass Films, **J. Electroch. Soc.** (1985).
49. C. Bleauw et al, Methods used in CVD Studies, **RCA Review**, (1986).
50. Reichmanis E. **MS Microelectronic Polymers**, (1989).
51. Vollembroer F.A. **Microelectronic Litography** (1989).
52. Chiang N.V. et al, Defects Study on Spin on Glass Planarization Technology, **VII-MIC Conf. Intel Corporation**, (1991).
53. Filmtronics Inc. Planarization and Diffusion Products, **Semiconductor International** (1990).
54. Reichmanis E. and Wilkins C.W. Lithographic and Chemistry of Microelectronic Polymers, (1991).
55. R. J. Hopkins et al, Planarization and Diffusion Products, **Electrochemical Society Meeting**. (1990).
56. Satish K. Gupta, Spin-on-Glass films in Multilevel IC Interconnection, **Materials Research Society**, (1990).
57. Allied Signal Inc. Planarization and Diffusion Products, **Semiconductor International Application 1,2,3,4,5 e 6**. (1989).
58. Mc Inemey E. J. Multi-Chamber Single-Wefer CVD System, **Solid State Technology**, (1987).
59. Thomas, M. J. et al, A 1.0 μm CMOS Two Level Metal Technology Incorporating Plasma Enhanced TEOS, **IEEE VLSI Multilevel, Interconnection Conference Proceeding**, (1987). 60.
- Fritzsche H. et al, An Improved Etch-Back Process
60. for Multilevel Metallization and its Reliability Results for CMOS Devices, **VLSI-MIC Conference**, (1986).
61. AS. Tenney et al, Etch Rates of Doped Oxides in solutions of Buffered HF, **J. Electrochemical Soc.** (1983).

62. F. Dupuis et al, Planarization with Spin-On-Glass/LPCVD Composite Film, Sym on VLSI Tech, (1986).
63. Satish K. Gupta, Spin-On-Glass Films in Multilevel IC Interconnection, Materials Research Society, 108 (1988).
64. J. Multani, J. Chu and J. Orton, Spin-On-Glass dielectric planarization for CMOS Technology Electrochem.Soc. (1990).
65. Peilin et al, Process Considerations for Using Spin-On-Glass As a planarizing dielectric film, V-MIC Conf. (1987).
66. P.L. Pai and W. G. Oldham, Planarization Process Using Spin-On-Glass, VIII-MIC Conf. Intel Corporation (1992).
67. Satish K. Gupta and Carver G. Audain, Trilayer Resist Processing Using Spin-On-Glass Intermediate Layers, Advance in Resist Technology, (1989).
68. A. Rey et al, A double level Aluminum Interconnection Technology with Spin-On-Glass based Insulator, V-MIC Conf. (1986).
69. Henry W.M. Chung, Fabrication of CMOS Circuits using Non-Ecth-back SOG, Materials Research Society, (1990).
70. John K. Chu et al, Spin-On-Glass dielectric planarization for double metal CMOS Technology, Electrochemical Soc. (1989).
71. Gary W. Ray, et al, Spin-On-Glass as an Intermediate Layer in a Trilayer Resist Process, Hawlett-Packard Internal Report (1992).
72. Harland G. Tompkins and Clarence Tracy, Desorption from Spin-On-Glass, Electrochemical Soc. (1989).
73. Nitin Parekh et al, Plasma Planarization utilizing Spin-On-Glass sacrificial layer, Journal Electrochem. Soc. (1990).
74. Chiang, C. et al Defects Study on Spin-on-Glass Planarization Technology VMIC, (1987).
75. M. Susa et al, Borophosphosilicate Glass Flow for Solid State Imager Application, J.Appl. Phys. (1985).
76. W. Kern and R.K. Smeltzer, Borophosphosilicate Glasses for Integrated Circuits, Solid State Technol. (1985).
77. Sugaki and H. Nakashima, SOG, J. Appl. Phys. (1990).

- 78.N. Parekh et al, SOG, **Electrochem. Soc. Ext. Abs.** (1986).
- 79.K.G. Lubic et al, SOG, **Electrochem. Soc. Abs.** (1987).
- 80.J.S. Mercier et al, Spin-on-Glass, **J. Electrochem. Soc.** (1985).
- 81.K. Machida and H. Oikawa, Spin-On-Glass, **J. Vac. Sci. Technol.** (1986).
- 82.H. Kotani et al, Spin-on-Glass, **J. Electrochem. Soc.** (1983).
- 83.D. Desbiens, Spin-On-Glass, **Electrochem. Soc.** (1984).
- 84.I. Dupuis et al, Spin-On-Glass, **VLSI Technology**, (1985).
- 85.N. Nakamura et al, Spin-On-Glass, **J. Electrochem. Soc.** (1987).
- 86.L.B. Rothaman, Spin-On-Glass, **J. Electrochem. Soc.** (1980).
- 87.I. Haller et al, Spin-On-Glass Intermediate Layers, **J. Electrochem. Soc.** (1989).
- 88.S. Kanamori, Spin-On-Planarization, **Semiconductor World**, (1984).
- 89.F.D. Egitto and D.N. Wang, Spin-On-Glass, **Solid State Technology**, (1985).
- 90.H.S. Choong et al, Spin-On-Glass Technology, **J. Vac. Sci. Technology**, (1987).
- 91.G.E. Whitwell, The Performance and Processing of a New Spin-On Polysiloxane Interlevel Dielectric Material, **Proc. IEEE VLSI Multilevel Interconn. Conf.** (1986).
- 92.Parekh, N. et al, Plasma Planarization Utilizing a Spin-On-Glass Sacrificial Layer, **ECS Symposium Proceedings on Multilevel Metallization, Interconnection and Contact Technologies**, (1987).
- 93.Brewer R.M. and Gasser R.A.Jr. Process Window Calculation for an SOG Etch-back Process, **VMIC**, (1987).
- 94.C. Hausmann and P. Mokrisch, The Dependence of oxide and Spin-On-Glass Etch-rates, **Siemens Internal Report**. (1989).
- 95.Milind Weling, Vivek Jain and Calvin Gabriel, An improved inter-metal dielectric planarization technique for sub-micron triple level metal Technology, **VMIC**, (1993).

96. Jones, R.N. and C.Sandorfy, «**The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure**», *Technique of Organic Chemistry*, Interscience, New York, (1986).

97. Phillips, J.P., «**Spectra-Structure Correlation.**», Academic Press, New York and London (1965).