

ANTONIO CARLOS SANTOS DE ARRUDA

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE CORROSÃO
DE POLÍMEROS POR PLASMA E SUA APLICAÇÃO EM
MICROMÁQUINAS

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

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dr. Ronaldo Domingues
Mansano

São Paulo
2001

Arruda, Antonio Carlos Santos de

Desenvolvimento de um Processo de Corrosão de Polímeros Espessos por Plasma e sua Aplicação em Micromáquinas. São Paulo, 2001.

154 p.

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

1. Corrosão 2. Microestruturas MEMS I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Eletrônica. II. t

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Antonio e Darinha
e a minhas irmãs,
Cristina, Claudia, Célia e Patricia*

Este trabalho contou com o apoio financeiro CAPES

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador *Dr. Ronaldo Domigues Mansano* pela orientação, amizade, confiança e pelos incentivos diários para a realização deste trabalho.

Aos amigos *Ronaldo Ruas, Ana Paula Mousinho, Dr. Luís Zambom e Prof Patrick B. Verdonck* pela amizade e ajuda.

Aos técnicos *Adir, Alexandre, Fábio, Nelson Ordonez e Renato*, pelo auxílio dado para a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI), pela infraestrutura fornecida para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Engenharia de Materiais da USP pelas análises Térmicas Diferenciais.

Ao Laboratório de Química da UNICAMP pelas análises de Calorimetria Diferencial por Varredura.

Ao Laboratório de Microeletrônica pelo empréstimo do *spinner* e ajuda nas deposições do polímero.

Em especial ao Sr. João, Sr. Benedito, à Rosangela Felipe, Celeste Pacheco e a Aparecida Ferraz pela amizade e pelos constantes e incansáveis incentivos.

À todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

Desenvolvimento de um processo de corrosão de polímeros por plasma e sua aplicação em micromáquinas

Antonio Carlos Santos de Arruda
Ronaldo Domingues Mansano (orientador)

ERRATA

Onde se lê Polimetimetacrilato entenda Poli (metacrilato de metila)

Onde se lê cura entenda tratamento térmico

Onde se lê adesão entenda aderência

Onde se lê acomodação entenda rearranjo

Página 10: linha 12 substituir a palavra esta por está

Página 41: linha 1 substituir a letra E por e

Página 42: linha 10 , a frase correta é: Laboratório do Departamento de Metalurgia da Universidade de São Paulo.

Página 42: linha 12 , a frase correta é: Laboratório do Instituto de Química da Universidade e Campinas.

Página 43: Linha 2 substituir Espectrometria Infravermelho por Espectrometria no Infravermelho

Página 50: linha 1: A frase correta é, Através desta técnica pode-se observar e identificar a transição vítrea (T_g) do PMMA, isto é, quando o mesmo muda de

comportamento, abaixo da Tg o material é rígido e acima da mesma o material é borrachoso.

Página 68: linha 7 A frase correta é Acreditamos que esta variação possa ser em função do aquecimento gradativo...

Página 89: linha 7 a frase correta é: Os resultados podem ser vistos nas Figuras 4.4.9 e 4.4.10 onde aplicamos na bobina 100 e 150 Watts respectivamente.

Página 94: linha 6 substituir 8:1 por 6:1

Sumário

Sumário	
1 - Lista de Figuras	i
Resumo	vi
Abstract	vii
1 - Introdução	1
2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1 - Introdução.....	3
2.2 - Litografia.....	4
2.2.1 - Litografia óptica	4
2.2.2 - Outras técnicas litográficas	8
2.2.3 - Sistemas de Multicamadas.....	10
2.3 - Plasma	15
2.3.1- Corrosão por plasma.....	16
2.3.2 - Corrosão de resiste por plasma	17
2.3.3 - Equipamentos de corrosão por plasma.....	20
2.3.4 - Principais resultados desejados na corrosão por plasma	22
3 - Procedimentos Experimentais	25
3.1 - Equipamentos de corrosão empregados.....	25
3.1.1 - Sistema RIE (<i>Reactive Ion Etching</i>)	26
3.1.2 - Sistema ICP (<i>Inductive Coupled Plasma</i>)	27
3.2 - Preparação das amostras	30
3.3 - Preparação do polímero.....	31
3.4 - Procedimentos adotados para formação da estrutura de Três Camadas.....	33
3.4.1 - Deposição do polímero.....	33
3.4.2 - Procedimentos adotados para a deposição da primeira camada de PMMA.....	35

3.4.3 - Procedimentos adotados para a deposição da segunda camada de PMMA.....	35
3.4.4 - Procedimentos utilizados para a formação da estrutura de três camadas.....	37
3.5 – Técnicas de caracterização utilizadas.....	42
4 – Resultados experimentais.....	44
4.1 - Caracterização da espessura do polímero.....	44
4.2 – Análises Térmicas do PMMA.....	49
4.2.1 - Identificação da Transição Vítreia (T _g) do polímero.....	49
4.2.2 - Análise da tensão mecânica do PMMA.....	54
4.2.3 - Técnica empregada na análise da composição química do PMMA. .	60
4.3 – Corrosão do PMMA com plasma de oxigênio configuração RIE	73
4.4 – Corrosão do PMMA com plasma de oxigênio.....	79
configuração ICP.....	79
4.5 – Perfis obtidos com a configuração RIE.....	92
4.6- Perfis obtidos com a configuração ICP	97
5 – Sistema RIE x ICP	103
5.1 – Taxa de corrosão e Anisotropia.....	103
5.2 – Estruturas obtidas.....	107
5.2.1 – Estruturas sistema RIE.....	107
5.2.2 – Estruturas com o sistema ICP	108
6 – Conclusões.....	112
7 – Trabalhos futuros.....	116
8 - ANEXO.....	118
9 - Referências.....	119
APÊNDICE A.....	127
Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA).....	127
APÊNDICE B.....	130
Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry – DSC</i>).....	130
APÊNDICE C.....	133
Medidas de Estresse	133
APÊNDICE D.....	135
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectrometry–FTIR</i>)	135

I - Lista de Figuras

Figura 2.2.1.1.: Principais etapas de um processo de litografia óptica convencional: (a) cobertura do substrato com promotor de aderência, (b) cobertura com fotorresiste, (c) exposição do fotorresiste, (d) definição do fotorresiste.	6
Figura 2.2.1.2.: Diagramas esquemáticos dos três modos de exposição da litografia óptica. (a) contato, (b) proximidade, (c) projeção.	8
Figura 2.2.3.1.: Principais etapas de um processo de litografia de três camadas: (A) Cobertura do substrato com resiste espesso,(B) Deposição da intercamada metálica e do promotor de aderência, (C) Cobertura com fotorresiste, (D) Exposição do fotorresiste, (E) Definição do fotorresiste (F) Corrosão da intercamada, (G) Corrosão do resiste espesso.	12
Figura 2.3.4.1.: Tipos de perfis (a) isotrópico ($0 \leq A \leq 0,2$), (b) vertical, (c) anisotrópico, (d) reentrante ou barril e (e) aleatório.	23
Figura 3.1.1.1.: Diagrama esquemático do reator de placas paralelas	26
Figura 3.1.2.1.: Bobina planar dentro da câmara de processo	28
Figura 3.1.2.2: Descrição do reator de Alta densidade	29
Figura 3.4.1.1.: Deposição do PMMA nas composições 10 e 20% em peso sobre o silício.....	34
Figura 3.4.3.1.: Esquema da rampa aplicada na composição 20% PMMA.....	36
Figura 3.4.4.2.: Deposição da camada de isolamento sobre o PMMA.....	38
Figura 3.4.4.3.: Deposição e transferência de padrões litográficos para a camada superior de resiste (<i>Top Resist</i>).	40
Figura 3.4.4.4.: Corrosão da camada de isolamento.....	41

Figura 4.1.1.: Curva de espessura do PMMA na composição 10% diluído em MIBK e xileno em função da rotação do <i>spinner</i>	45
Figura 4.1.4.: Uniformidade do filme de PMMA na composição 20% em peso.	48
Figura 4.2.1.1 – Análise térmica Diferencial do PMMA na composição 20%.....	50
Figura 4.2.1.2 – Curva DTA em função da temperatura	51
Figura 4.2.2.1: Tensão mecânica do PMMA diluído em MIBK e xileno em função da temperatura.....	55
Figura 4.2.2.2: Tensão mecânica do PMMA diluído em MIBK e xileno em função da temperatura.....	56
Figura 4.2.2.3.: Tensão mecânica do PMMA diluído em MIBK e xileno em função da temperatura.....	58
Figura 4.2.3.1: Espectro de FTIR do MIBK	61
Figura 4.2.3.2.: Espectro de FTIR do xileno.....	61
Figura 4.2.3.3.: Estrutura química do MIBK	62
Figura 4.2.3.4.: Estrutura química do xileno.....	62
Figura 4.2.3.5: Espectro de FTIR da mistura (50:50) MIBK e xileno	63
Figura 4.2.3.6: Monômero do PMMA	64
Figura 4.2.3.8.: Espectro do FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno com tratamento térmico de 180 °C durante 2 horas.	66
Figura 4.2.3.9.: Espectro do FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno com tratamento térmico de 200 °C durante 2 horas.	66
Figura 4.2.3.10.: Espectro do FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno após a rampa de cura.....	67
Figura 4.2.3.11.: Espectros de FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno antes e após a rampa de cura	68
Figura 4.2.3.12.: Intensidades das bandas em função da temperatura de cura aplicada.....	69
Figura 4.2.3.13.:Ruptura da camada de PMMA devido à tensão mecânica ocorrida durante a etapa de cura.....	70
Figura 4.2.3.14.:Ruptura da camada de PMMA devido à tensão mecânica ocorrida durante a etapa de cura.....	70

Figura 4.2.3.14.: Ruptura da camada de alumínio provocada pelo tratamento térmico em uma estrutura de três camadas.....	71
Figura 4.3.1.: Taxa de corrosão em função da vazão	74
Figura 4.3.3.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada.	76
Figura 4.3.4.: Taxa de corrosão em função do IIVdcll.....	77
Figura 4.3.5.: Diagrama esquemático da corrosão química do PMMA enriquecido por um processo físico.	78
Figura 4.4.1.: Taxa de corrosão em função da vazão no sistema ICP.....	80
Figura 4.4.2.: Taxa de corrosão em função da potência aplicada na bobina....	81
Figura 4.4.3.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada na bobina 0,2741 Watts/cm ² (50 Watts) no eletrodo.....	82
Figura 4.4.4.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada na bobina e 0,4385 Watts/cm ² no (80 Watts) eletrodo.	83
Figura 4.4.5.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada na bobina e 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts) no eletrodo.	84
Figura 4.4.6.: Taxa de corrosão em função do IVdcl	86
Figura 4.4.7.: Evolução da corrosão em função do fluxo de íons. (a) Fluxo de 10%, (b) Fluxo de 50% e (c) fluxo de 90%[60]......	87
Figura 4.4.8.: Relação do fluxo de oxigênio atômico / íons oxigênio em função do aumento da potência no eletrodo.....	89
Figura 4.4.9.: Taxa de corrosão em função do IVdcl	90
Figura 4.4.10.: Taxa de corrosão em função do IVdcl.....	90
Figura 4.4.11.: Estrutura após a corrosão do PMMA. Condições de processo 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts) no eletrodo, 150 Watts na bobina e 120mTorr.	91
Figura 4.5.1.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 10mTorr, potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts).....	92
Figura 4.5.2.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 20mTorr, potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts).....	93
Figura 4.5.3.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 60mTorr, potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts).....	94

Figura 4.5.4.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 120mTorr, potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts).....	95
Figura 4.5.5.: Anisotropia da corrosão do PMMA em função da pressão.	96
Figura 4.6.1.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 5mTorr, densidade de potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts) no eletrodo e 150 Watts na bobina.	97
Figura 4.6.2.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 10mTorr, potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts) no eletrodo e 150 Watts na bobina.	99
Figura 4.6.3.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 20mTorr, densidade de potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts) no eletrodo e 150 Watts na bobina.	99
Figura 4.6.4.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 60mTorr, potência de 0,5482 Watts/cm ² (100 Watts) no eletrodo e 100 Watts na bobina.	100
Figura 4.6.5.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 120mTorr, potência de 0,4385 Watts/cm ² (80 Watts) no eletrodo e 100 Watts na bobina.	101
Figura 4.6.6.: Anisotropia da corrosão do PMMA em função da pressão	102
Figura 5.1.1.: Taxa de corrosão do PMMA nos sistemas RIE e ICP em função da pressão	104
Figura 5.1.2.:Anisotropia nos sistemas RIE e ICP	105
Figura 5.1.3.:Anisotropia nos sistemas RIE em função do IVdcl	106
Figura 5.1.4.:Anisotropia nos sistemas ICP em função do IVdcl	106
Figura 5.2.1.1.: Microcanal obtido em PMMA com o sistema RIE	107
Figura 5.2.1.2.: Resíduo em microcanal obtido em PMMA com o sistema RIE	108
Figura 5.2.2.1.: Microestrutura obtida em PMMA com o sistema ICP.....	109
Figura 5.2.2.2.: Microestrutura obtida em PMMA com o sistema ICP.....	110
Figura A1: Aparato clássico do DTA	128
Figura A2.: Curva DTA típica onde são exemplificadas as reações de transformação de segunda ordem (I), reação endotérmica de fusão (II) reação endotérmica de decomposição (III) reação exotérmica (IV). [63].	129

Figura B1.:Aparato clássico do DSC.....	131
Figura B2.:Curva típica de DSC de um polímero orgânico	132
Figura C1.: Medida de tensão mecânica do filme	134
Figura D1.: Espectro de Infravermelho do PMMA diluído em MIBK e xileno ..	137

Resumo

Neste trabalho realizamos um estudo sobre o desenvolvimento de um processo de corrosão de polímeros espessos (em torno de 60 μm) em plasma de oxigênio, objetivando principalmente a obtenção de estruturas com elevadas razões de aspecto visando a sua aplicação e micromáquinas ou em moldes para deposições metálicas. O polímero empregado para a obtenção de camadas espessas em nosso trabalho foi o Polimetilmetacrilato (PMMA) 2041 da Evalcite. A otimização dos tratamentos aplicados junto ao polímero tornou possível a aplicação deste material no desenvolvimento de microestruturas além de planarizar a topografia do substrato o que permitiu a sua aplicação em sistemas de multicamadas, em especial neste trabalho os processos de três camadas (*tri-layer*). Numa etapa seguinte desenvolvemos e otimizamos os processos de corrosão por plasma de oxigênio (O_2) do PMMA espesso. Neste estudo fizemos uso dos processos de litografia de três camadas que nos permitiu obter estruturas com razões de aspecto de 4:1 para uma espessura de polímero de 80 μm . Para o estudo da corrosão do polímero utilizamos os equipamentos de corrosão por plasma nas configurações *Reactive Ion etching* e *Inductive Coupled Plasma*. Com estes sistemas pôde-se determinar as taxas de corrosão e os perfis finais das estruturas onde obteve-se a condição de maior anisotropia. Observou-se uma taxa de corrosão significativamente maior nos processos com plasma de alta densidade (3,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 120mTorr com uma densidade de potência de 0,5482 Watts/cm² junto ao eletrodo e 150 Watts de potência RF na bobina) entretanto os perfis das estruturas obtidos nestas condições foram bem isotrópicos (10:1) se comparados com os perfis obtidos com baixas pressões (5 mTorr, 0,5482 Watts/cm² no eletrodo e 100 Watts na bobina) com anisotropia 18:1.

Abstract

In this work we presented the study of development of plasma etching process of thick polymers (around 60 μm). Our objectives in this work were obtained structures with high aspect ratio for application in micromachines, or in mold in metallic deposition. The polymer employed in this work was the Polymethylmethacrylate (PMMA) 2041 of Evalcite. The optimization of thermal annealing steps applied in polymer became possible the application of this material in microstructures and development and planarization topography of substrate that became possible the applications e development of a tri-layer resist process. In the other step we development and optimized the oxygen plasma etching process of PMMA, for this we used the tri-layer process and we can obtained structures with 4:1 high aspect ratio for thickness of 80 μm . In this study we use the Reactive Ion Etching and Inductive Coupled Plasma systems. With these configuration we can determinate the etch rate and the final process profiles. We observed the higher etch rate in high-density process (3,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ in 120 mTorr with power density of 0,5482 Watts/cm² in electrode and 150 Watts bobine). However the profile process obtained in these conditions was more isotropic (10:1) than the profile process obtained with low pressure (5 mTorr, 0,5482 Watts/cm² in electrode and 100 Watts in bobine) with anisotropic 18:1.

1 – Introdução

Com o desenvolvimento de micromáquinas e sensores ocorreu um grande aumento no interesse e no estudo de novos materiais [1-3], com isso os polímeros pararam de ser somente empregados nos processos de litografia e passaram a ter destaque como material estrutural, e em alguns casos, como material de composição em alguns dispositivos [4-5].

Entretanto, para a aplicação destes materiais em dispositivos temos a necessidade de transferir um padrão para estas estruturas, para isto, uma série de técnicas e processos foram e continuam sendo desenvolvidos. Normalmente, técnicas como a litografia óptica [6-10], a litografia por feixe de elétrons [6-10], a litografia por raios-X [6-10] são as mais empregadas na transferência destes padrões. Outras técnicas e processos também têm se destacado neste campo, como por exemplo, a litografia por feixe de íons [6,8,10], os processos LIGA [11,12] e em especial os processos que envolvem corrosão por plasma [13-14].

Originalmente os processos de corrosão de polímeros por plasma eram empregados na remoção de resíduos após as etapas litográficas [14], entretanto com o desenvolvimento dos dispositivos os processos de corrosão de resiste foram incorporados à litografia, em especial nos processos de três camadas [15-17] que necessitam de um polímero mais resistente no lugar do

fotorresiste e de uma camada de planarização. Para isto a litografia de três camadas é constituída de um polímero espesso, uma camada de isolamento e uma camada de fotorresiste ou elétron resiste. Nestes processos um padrão é transferido para a camada de resiste espesso que atua propriamente como uma máscara.

Em nosso trabalho enfatizamos o estudo de processos de corrosão por plasma de O₂ do PMMA (polimetilmetacrilato), objetivando principalmente o seu emprego em micromáquinas. Para isto, os nossos processos deverão ter características especiais como a espessura do polímero (entre 50 e 80 µm), altas taxas de corrosão e estruturas com perfis verticais.

Para melhor compreensão do trabalho desenvolvido, o mesmo será dividido da seguinte forma:

No capítulo 2 realizamos uma revisão bibliográfica das técnicas e dos processos utilizados neste trabalho, em especial destacaremos algumas técnicas litográficas e os processos que envolvem corrosão de polímeros por plasma. Já no capítulo 3 enumeramos e destacamos todos os procedimentos experimentais empregados neste trabalho, apresentamos também os equipamentos e as técnicas empregadas na caracterização e análise do polímero.

No capítulo 4 apresentamos os resultados experimentais obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 5 mostramos as estruturas e os microcanais obtidos em PMMA, no capítulo 6 apresentamos as conclusões e no capítulo 7 apresentamos as sugestões para trabalhos futuros.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 – Introdução

O desenvolvimento da tecnologia de microeletrônica/microfabricação evoluiu em grande parte graças à habilidade de gerar e transferir padrões em escalas micrométricas e submicrométricas aos dispositivos [6,10]. A necessidade destas escalas microscópicas se deve tanto a fatores econômicos como a performance dos dispositivos. O fator econômico permitiu a produção de mais componentes numa mesma área, já o aumento da performance tornou os dispositivos muito mais eficientes e velozes [6,10].

O papel dos processos litográficos e dos processos de corrosão por plasma na transferência destes padrões é dos mais importantes durante as etapas de fabricação de um dispositivo. A importância da litografia pode ser facilmente observada, visto que, estas etapas consomem aproximadamente 60% do tempo total requerido para a fabricação de dispositivos [6,10]. A razão desse tempo se deve ao fato destes processos serem empregados inúmeras vezes durante as etapas de fabricação de um dispositivo semicondutor, seja ela empregada para modificar ou acrescentar estruturas. Já os processos de corrosão por plasma, muitas vezes, se destacam devido à exigência de se obter estruturas com um alto grau de anisotropia, isto é, taxa de corrosão vertical muito maior do que a taxa de corrosão horizontal.

Nos itens que seguem apresentaremos uma revisão das técnicas litográficas e dos processos de corrosão por plasma normalmente empregados na fabricação de dispositivos.

2.2 - Litografia

Nos processos que envolvem litografia temos que a lâmina (substrato) é coberta com uma camada de um material fotossensível, geralmente um fotorresiste que pode ser positivo ou negativo, e em seguida é exposta à radiação, nesta etapa padrões são formados e/ou transferidos para as camadas dos materiais que compõem os dispositivos [10,18].

A exposição do resiste, pode ser realizada com auxílio de diversas técnicas. Atualmente as técnicas litográficas mais utilizadas na transferência de padrões durante a fabricação de dispositivos semicondutores são a litografia óptica [6-10], a litografia por feixe de elétrons [6-10], a litografia por raios-X [6-10], e a litografia por feixe de íons [6,8,10].

2.2.1 – Litografia óptica

Dentre as diversas técnicas e métodos empregados para a transferência de padrões em fotorresistes podemos destacar a litografia óptica. Esta técnica foi a primeira a ser desenvolvida e continua sendo a mais

utilizada. A qualidade e a eficiência do padrão transferido para o fotorresiste dependem em muitos casos do modo de exposição, dos equipamentos e do fotorresiste empregado. Normalmente a litografia óptica utiliza-se da luz ultravioleta (UV) na região de 200 – 400nm. Estes sistemas são equipados com lâmpadas de mercúrio – xenônio de altas intensidades que atuam como fonte de radiação, uma variedade de lentes e espelhos são utilizados para a focalização e colimação da luz.

De forma geral, podemos descrever os procedimentos empregados para a deposição/transferência/revelação do resiste em um processo de litografia óptica convencional sobre um substrato de silício da seguinte maneira:

- Limpeza de substrato;
- Cobertura do substrato com um promotor de aderência;
- Cobertura do substrato com fotorresiste;
- Cura (*prebake*) do fotorresiste;
- Exposição do fotorresiste através da radiação UV;
- Revelação do fotorresiste;
- Estabilização
- Cura (*hardbake*) do fotorresiste.

Através da Figura 2.2.1.1 podemos observar, que a luz ultravioleta (UV) ao atravessar à máscara (Figura c) faz a exposição de forma seletiva do resiste. Esta exposição seletiva provoca mudanças químicas e/ou físicas no resiste que em uma etapa posterior é revelado (Figura d). Entretanto o uso desta técnica muitas vezes é limitado pela profundidade de foco, pela difração da luz nos padrões e pela variação do tempo de exposição devido ao tipo de substrato [16,19,20].

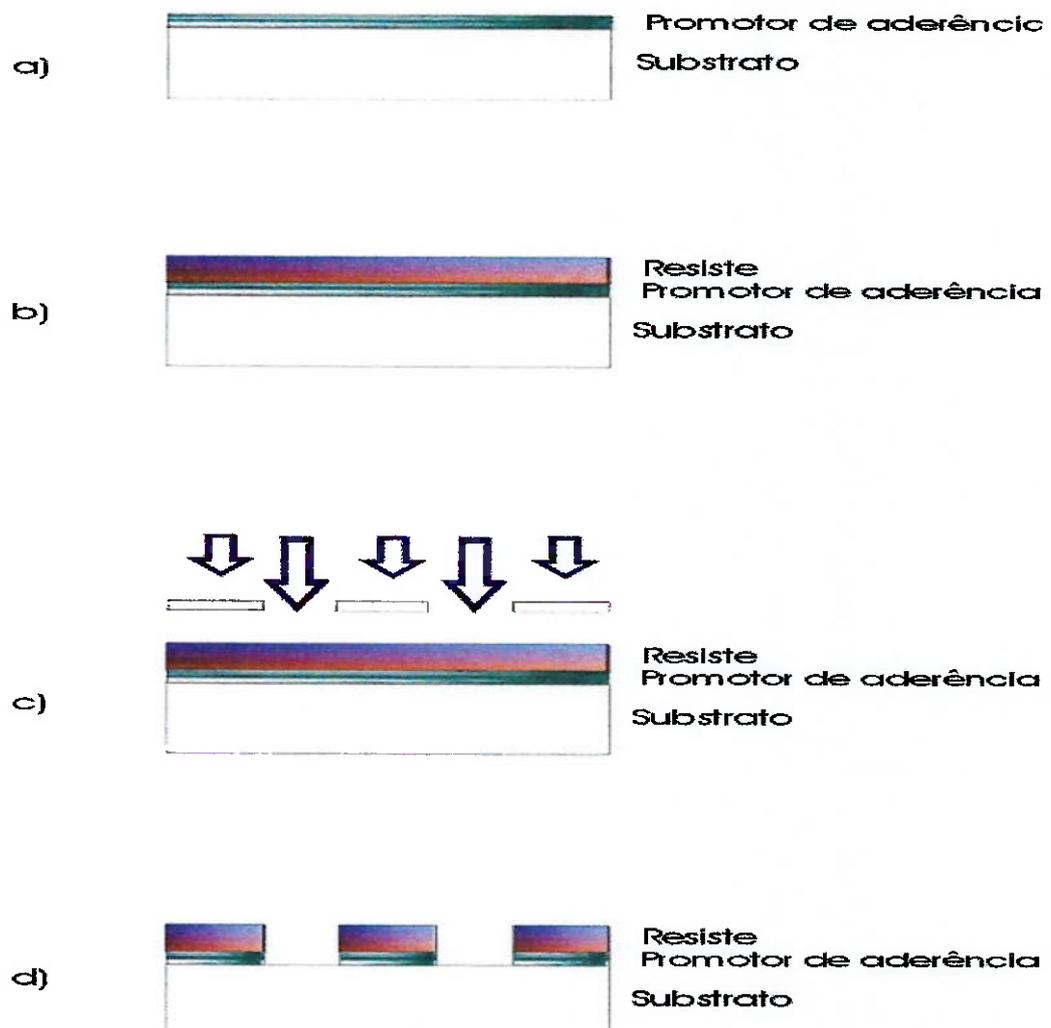


Figura 2.2.1.1.: Principais etapas de um processo de litografia óptica convencional: (a) cobertura do substrato com promotor de aderência, (b) cobertura com fotorresiste, (c) exposição do fotorresiste, (d) definição do fotorresiste.

Para a transferência de padrões para o resiste na litografia óptica podemos empregar os modos contato (*contact printing*), proximidade (*proximity printing*) e projeção (*projection printing*) [8-10] apresentadas na Figura 2.2.1.2.

A transferência de padrões por contato (a) utiliza-se de equipamentos e de um sistema óptico simples e de baixo custo. Este sistema possui boa reproduzibilidade, além do fato de minimizar a distorção da luz já que a aproximação entre a máscara e substrato é feita através de um contato forte (*hard contact*) mecânico ou a vácuo. Neste modo, os padrões transferidos são mais fiéis aos padrões da máscara, além de propiciar uma melhor resolução. Entretanto, danos e defeitos são gerados na máscara, isto em grande parte devido à repetição dos inúmeros contatos entre máscara e substrato durante os processos.

Já a transferência de padrões por proximidade (b) é muito similar ao sistema descrito acima. Os problemas associados ao sistema por contato são reduzidos pelo emprego de uma pequena distância de 10 a 25 μm (chamada de *gap*) que é mantida durante a exposição. Esta distância minimiza (mas não elimina) os danos da máscara. Um outro ponto importante é que o uso dessa distância afeta a resolução, podendo assim expandir a região da penumbra (*penumbral region*) causada pela difração [8].

Na transferência de padrões por projeção (c) lentes ou espelhos são usados para focar a imagem da máscara na superfície da lâmina. Entretanto, devido às imperfeições das lentes (aberrações), este sistema é, muitas vezes,

limitado por uma baixa capacidade de resolução e pelos problemas associados à difração.

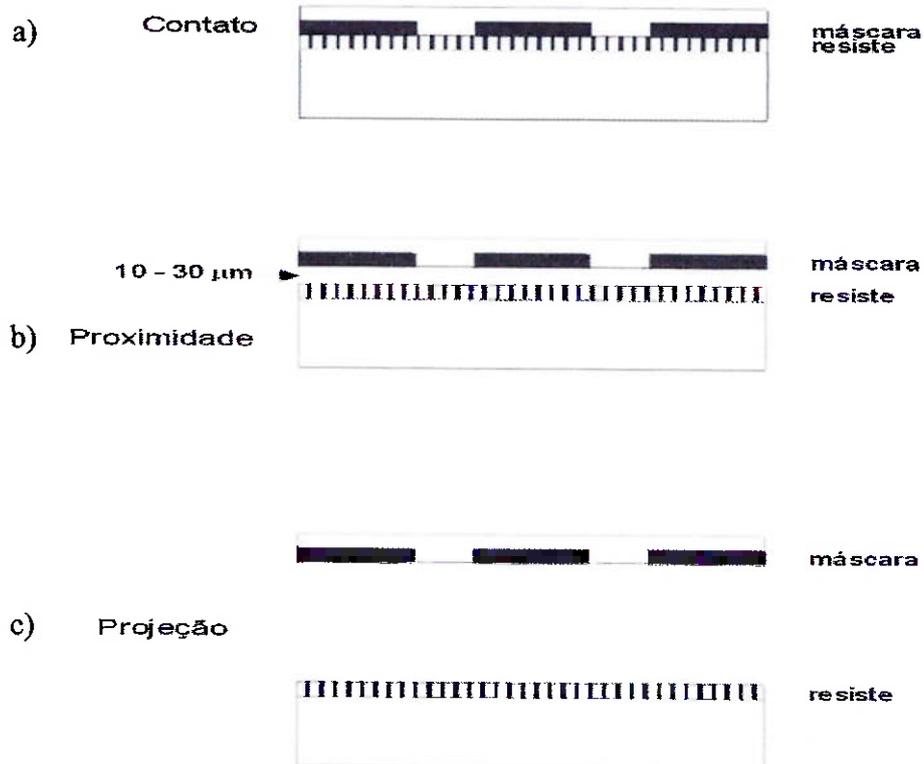


Figura 2.2.1.2.: Diagramas esquemáticos dos três modos de exposição da litografia óptica. (a) contato, (b) proximidade, (c) projeção.

2.2.2 - Outras técnicas litográficas

A litografia por feixe de elétrons (*Electron-beam*) se destaca pela alta resolução obtida pelo sistema, além de possuir uma excelente profundidade de foco. Esta técnica utiliza-se de partículas carregadas para sensibilizar o resiste

e dentre os diversos tipos de resists utilizados podemos destacar o polimetilmetacrilato que é o mais barato e o mais empregado por esta técnica. Contudo, em muitos casos esta técnica é limitada pela baixa resistência de seus resists às etapas e aos processos posteriores de corrosão por plasma e implantação iônica, etapas estas, muitas vezes necessárias para o desenvolvimento do dispositivo.

Um outro fator que deve ser levado em consideração são os efeitos provocados pelo espalhamento e retroespalhamento do feixe de elétrons no resist, efeitos estes que podem contribuir para a sensibilização de outras áreas do resist gerando o efeito de proximidade (*proximity effect*) [6,20].

Já a litografia por raios-X nos permite atingir resoluções menores que $0.1 \mu\text{m}$ e devido ao comprimento de onda utilizado (faixa de 0,4 a 5nm) evita os problemas de difração com o substrato. Esta técnica nos permite obter uma boa profundidade de foco, porém esta técnica exige o emprego de máscaras específicas.

Uma outra técnica é a litografia por feixe de íons, que vem sendo bastante investigada. Se compararmos com a litografia por feixe de elétrons ela oferece algumas vantagens, como o aumento da resolução, já que os íons têm um espalhamento menor do que os elétrons durante a passagem pelo resist.

Devido a algumas limitações impostas às técnicas litográficas e a necessidade de se obter estruturas com elevadas razões de aspecto, tivemos o desenvolvimento de novas técnicas e processos dentre estes podemos citar os

processos LIGA (*Lithographie, Galvanoformung, Abformung*) [11,12] e os processos de Multicamadas (*Multi-layer Resist Systems*) [15-17] descritos no item 2.2.3.

2.2.3 - Sistemas de Multicamadas

Os problemas e as limitações associados às técnicas litográficas, além da exigência de se obter microestruturas com elevadas razões de aspecto impulsionaram o desenvolvimento de novas técnicas e processos. Dentre estes, podemos destacar os processos LIGA e os Sistemas de Multicamadas.

O processo LIGA nos possibilita obter estruturas com elevadas razões de aspecto em resistentes com mais de 100 μ m de espessura. O seu grande campo de atuação e destaque está na fabricação de micromáquinas (*micromachines*) [21-24]. Entretanto o acesso a esta técnica muitas vezes é limitado, em grande parte devido aos custos envolvidos (equipamentos e obtenção da radiação), um outro fator limitante é a exigência de máscaras específicas devido ao emprego da radiação síncrotron [11].

Outra técnica que nos permite obter estruturas com elevadas razões de aspecto são os processos com multicamadas. Este sistema possui algumas vantagens se compararmos com a litografia óptica e feixe de elétrons. Podemos dizer que o seu desenvolvimento se deu em grande parte, para superar algumas limitações impostas pela litografia óptica e a litografia por feixe de elétrons, ambas citadas no item 2.2.1 e 2.2.2.

Com o intuito de minimizar estes efeitos e visando planarizar a topografia dos dispositivos foi desenvolvida o método de litografia de três camadas (*tri-layer process*) [15,17], ilustrado na Figura 2.2.3.1. Neste caso, temos uma primeira camada de um resiste espesso (*bottom resist*) com uma espessura entre 1,5 e 2,0 μm para planarizar e garantir uma topografia mais uniforme ao longo da superfície Figura 2.2.3.1 (A). A segunda camada, Figura 2.2.3.1 (B), chamada de isolamento (*isolation layer*) pode ser de um material metálico, SOG (*Spin On Glass*) ou óxido de silício (SiO_2), com uma espessura entre 50 e 100 nm. A terceira camada, também chamada de *top resist*, é de um fotorresiste (para litografia óptica) ou elétron resiste (feixe de elétron) com uma espessura de aproximadamente 1 μm , 2.2.3.1 (C). Na Figura 2.2.3.1 (D), temos como exemplo a exposição da camada a radiação (UV). A camada exposta por sua vez possui uma espessura menor do que nos processos convencionais, minimizando assim os problemas relacionados à profundidade de foco.

Neste processo um padrão é definido na camada superior Figura 2.2.3.1 (E), por litografia óptica ou por feixe de elétrons, este padrão é transferido para a segunda camada por corrosão por plasma ou por corrosão química [16,25]. A camada de isolamento já corroída, Figura 2.2.3.1 (F), serve como máscara para a corrosão por plasma da camada de resiste espesso [16,25]. Esta camada com os padrões já definido é utilizada como máscara nos processos seguintes de fabricação de circuitos integrados Figura 2.2.3.1 (G).

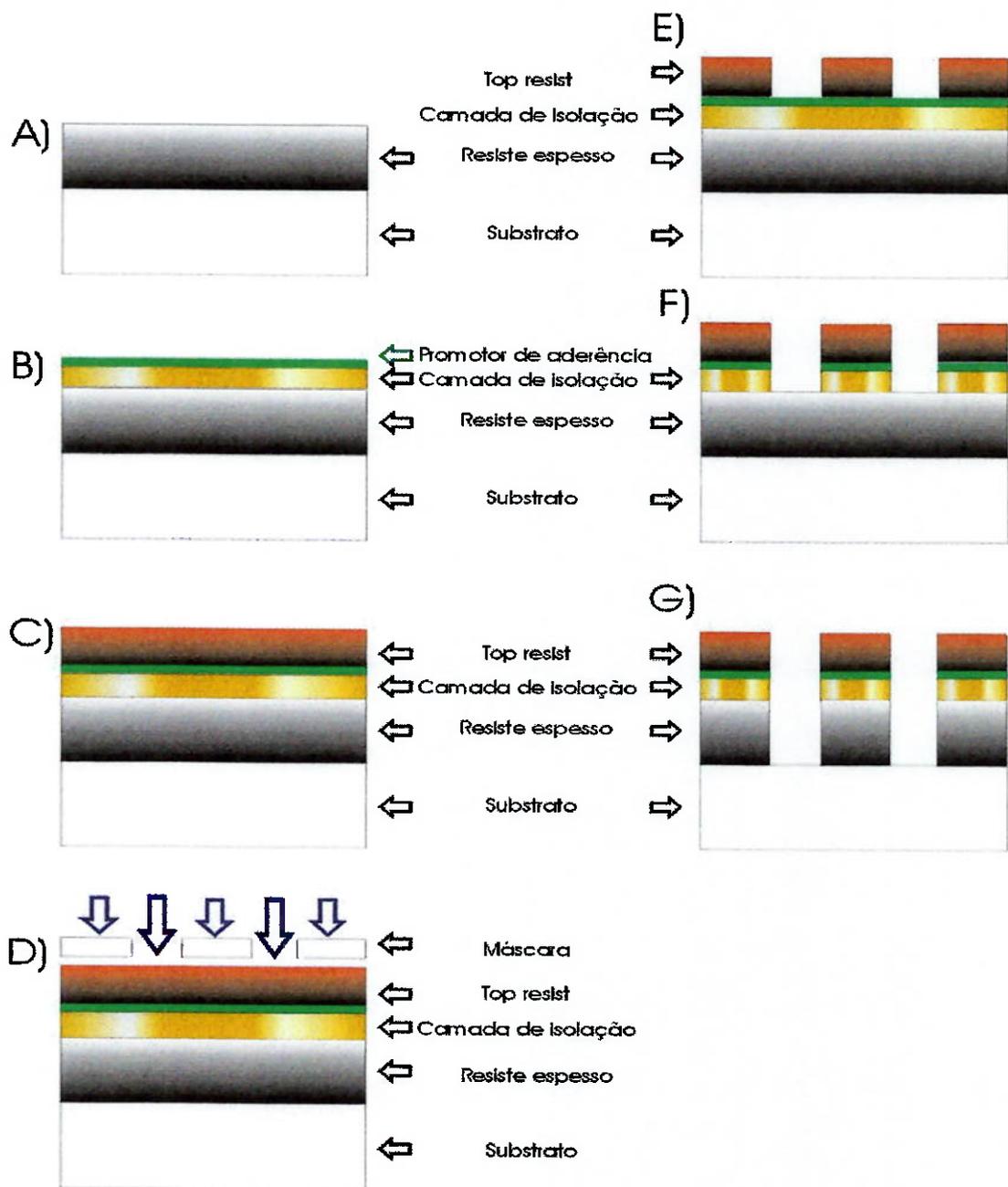


Figura 2.2.3.1.: Principais etapas de um processo de litografia de três camadas: (A) Cobertura do substrato com resistes espessos, (B) Deposição da intercamada metálica e do promotor de aderência, (C) Cobertura com fotorresiste, (D) Exposição do fotorresiste, (E) Definição do fotorresiste (F) Corrosão da intercamada, (G) Corrosão do resistes espessos.

Os procedimentos empregados bem com as etapas para a deposição em um processo de três camadas mostrado na Figura 2.2.3.1 podem ser descritos da seguinte forma:

- Limpeza do substrato;
- Cobertura do substrato com resiste espesso;
- Cura (*hardbake*);
- Deposição da intercamada metálica;
- Deposição de um promotor de aderência;
- Cobertura com fotorresiste;
- Cura (*prebake*)
- Exposição do fotorresiste à luz UV;
- Revelação do fotorresiste;
- Estabilização
- Cura (*hardbake*);
- Corrosão da intercamada metálica.
- Corrosão por plasma do resiste espesso;

Se observarmos e compararmos o processo descrito acima com o processo de litografia óptica convencional listado no item 2.2.1 podemos facilmente enumerar algumas vantagens e desvantagens dos processos de litografia de três camadas.

Vantagens:

- A planarização da topografia da superfície;
- O resiste superior é mais fino, temos então uma melhor resolução óptica;
- Evita problemas de reflexão na topografia da camada inferior;
- Melhor resistência do resiste espesso às operações seguintes;
- Melhor aderência do resiste espesso ao substrato;
- Menor perda na largura de linha.

Desvantagens:

- A necessidade de um número maior de etapas de processo;
- Maior custo
- Menor rendimento

Vale destacar que apesar dos processos de formação do sistema de três camadas exigir um maior número de etapas e possuir um menor rendimento, temos como uma de suas principais vantagens o emprego de uma fina camada superior de resiste, que minimiza os problemas relacionados à profundidade de foco.

Um outro fator importante é a camada de isolamento que é empregada como máscara nos processos de corrosão por plasma, outro fato que deve ser lembrado, é que a camada a ser corroída possui na maioria dos casos uma taxa de corrosão muito maior se comparada com a camada de isolamento.

Podemos destacar também que o emprego dos processos de corrosão por plasma, em baixas pressões, na corrosão de resiste espesso nos possibilita obter estruturas com elevadas razões de aspectos.

Nos itens que seguem daremos uma breve introdução sobre os processos com plasma dando ênfase principalmente aos processos de corrosão de polímeros.

2.3 – Plasma

Processos com plasma vem sendo continuamente utilizado como objeto de estudo e pesquisa para o desenvolvimento de dispositivos semicondutores em microeletrônica, como por exemplo na deposição e corrosão de uma variedade de filmes, dielétricos entre tantos outros mais [26-28]. Dentre estes, podemos citar os processos que envolvem a corrosão de fotorresistes, que normalmente são empregados nos processos de litografia, a corrosão do alumínio, que muitas vezes são empregados nos processos de multicamadas, e na corrosão do silício, para a abertura de trincheiras e microcanais [27,29,30].

Outro campo de atuação dos processos que envolvem plasma esta na deposição de filmes finos [28]. A deposição de filmes por plasma se destaca pela redução da temperatura ($< 400^{\circ}\text{C}$), na qual os filmes são depositados [31,32].

Processos com plasma oferecem um grande número de vantagens. Uma destas vantagens, muitas vezes exigida em VLSI é necessidade de se obter um perfil de corrosão vertical, fato este, algumas vezes limitado, por exemplo, nos processos que envolvem corrosões úmidas.

2.3.1- Corrosão por plasma

A corrosão por plasma trata-se de um processo químico, que pode ser influenciado por fenômenos físicos. No caso temos que os átomos de um material sólido são removidos através de uma reação química com os átomos em fase gasosa.

De uma maneira geral podemos detalhar os mecanismos de corrosão da seguinte forma [33]:

- Temos primeiramente a introdução de um de gás dentro de uma descarga luminosa (*glow discharge*) onde há a formação de espécies/partículas reativas.
- Em uma segunda etapa, ocorre a difusão das espécies reativas para a superfície (ou para o material a ser corroído).
- Posteriormente, temos a adsorção das partículas reativas na superfície.
- Após esta etapa, ocorre a quimissorção (formação da ligação química) das partículas reativas com os átomos a serem removidos.

- Como conseqüência há a formação de moléculas voláteis na superfície.
- E por fim, as moléculas são removidas pelo sistema de bombeamento.
(sistema de vácuo)

Ao término do conjunto destas etapas temos como resultado a transferência de um padrão, existente no resiste superior, transferido para a estrutura. Vale citar que as taxas e os perfis de corrosão dependem também de outros parâmetros como a pressão, a potência, o tipo de gás de processo, a configuração do reator entre outros mais.

2.3.2 - Corrosão de resiste por plasma

Os processos de corrosão de polímeros, em especial o fotorresiste eram usados originalmente para a retirada de resíduos da litografia [14]. Entretanto, com o desenvolvimento de sensores e micromáquinas seguido de uma redução das dimensões das estruturas houve um aumento no interesse no estudo da corrosão de polímeros. Com isso os fotorresistes pararam de ser somente empregados em etapas litográficas, ganhando assim um maior status como material estrutural e até mesmo como material de composição de alguns dispositivos eletrônicos como, por exemplo, em filtros ópticos e microlentes dentre outros [34,35]. Entre estes materiais podemos destacar os polímeros industriais, tais como a resina epoxy e o polimetilmetacrilato (PMMA), que muitas vezes são utilizados como material de máscara ou como camada

composição dos gases, por exemplo, a adição de gases fluorados como CF_4 ou SF_6 ao plasma de oxigênio que provoca uma dissociação maior do oxigênio, aumentando assim a taxa de corrosão [39,44].

2.3.3 - Equipamentos de corrosão por plasma

Um conjunto de equipamentos foram e continuam sendo desenvolvidos, e em especial voltados à corrosão de silício/polímeros para a aplicação e fabricação de micromáquinas. As principais diferenças que existem entre os equipamentos de corrosão são [45,46]:

- a) A velocidade de bombeamento (garante a pressão no interior do reator);
- b) Temperatura do eletrodo (sistema criogênicos);
- c) Capacidade de dissociação do gás de processo (sistemas de altas densidades);
- d) Quantidade de amostras por processo (processos industriais);

O sistema que é mais utilizado em pesquisa e em ensino é do tipo planar RIE (*Reactive Ion Etching*) de lâmina única [46], que tem como principais vantagens o custo, a simplicidade do sistema e a facilidade do uso. Nos sistemas RIE convencionais o ataque iônico e a geração do plasma não podem ser separados, pois são resultados da potência RF aplicada ao sistema. Esse método, no entanto gera mais defeitos na superfície da amostra, pois

para a corrosão do PMMA em um plasma de oxigênio aumenta de 4,4 kcal/mol para 4,7 kcal/mol após a transição vítrea (100°C) [39].

A corrosão do resiste ocorre através de uma reação de oxidação com espécies reativas do plasma (oxigênio) onde o resiste (C_xH_y) se combina com os átomos de oxigênio como se segue:

Processo de ionização/dissociação do oxigênio [43]



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



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

O oxigênio torna-se reativo no reator através de reações colisionais, gerando as espécies ativas, sendo a principal espécie o oxigênio atômico.

Vale enfatizar que as taxas de corrosão do resiste variam em função dos parâmetros do plasma [27,44] como a pressão, potência. Outro fator que influencia significativamente as taxas de corrosão do resiste/polímero é a

sacrificial. Uma outra aplicação esta na sua utilização como molde para deposição metálica e em alguns casos até mesmo como material estrutural em microcanais, em acelerômetros e em sensores de pressão [21].

Uma outra resina também utilizada como máscara e molde é a EPON SU8 [36,37], que juntamente com o PMMA nos possibilita obter camadas de 20 a 100 μm .

A utilização de plasmas de oxigênio para a remoção de fotorresiste em circuitos integrados é amplamente discutida na literatura [38-40], os mesmos também são usados em corrosões isotrópicas para “*stripping*” [28], para corrosões anisotrópicas em processos de litografia em multiníveis [41,42] ou em revelações a seco de fotorresistes. Plasmas de oxigênio também são usados para passivação de camadas de metal [39], corrosão de resiste endurecido por silício para aplicação em litografia de duas camadas e em remoção de resinas epoxy para obtenção de furos em placas de circuito impresso [39].

Em baixas pressões, uma descarga por rádio frequência (RF) a 13,56 MHz em oxigênio puro gera radicais que reagem com os materiais orgânicos para formar CO , CO_2 e H_2O . As taxas de corrosões em plasmas de oxigênio puro são proporcionais à concentração de átomos de oxigênio [38,39].

O ataque químico do resiste pelo oxigênio depende da estrutura e dos grupos poliméricos que compõem este, e também das variáveis físicas como temperatura de cura a que foi submetido o resiste. A dependência desta temperatura para o ataque do plasma de oxigênio é devido à temperatura de transição vítrea (TG) do resiste. Um exemplo da aparente energia de ativação

acarreta um aumento do ataque iônico com o aumento da potência aplicada ao plasma.

Em processos em que são necessárias altas taxas de corrosão associadas a baixas pressões (< 10 mTorr) são usados sistemas de alta densidade como ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) e o ICP (*Inductive Coupled Plasma*) [47-49].

Nestes sistemas o plasma é gerado por microondas (ECR) ou por campos magnéticos (ICP). No primeiro caso conseguem-se plasmas bastante densos 10^{12} íons/cm³, porém com pouca uniformidade devido à presença de grandes campos magnéticos no interior do reator. O ICP foi desenvolvido para obter plasma com alta densidade (10^{11} a 10^{12} íons/cm³), entretanto, neste caso, temos uma maior uniformidade a baixas pressões (1 a 20 mTorr). Neste processo uma bobina planar é usada para gerar o plasma e é aplicado um outro potencial (DC, RF, LF) nos eletrodos para acelerar os íons contra a amostra aumentando a anisotropia e a taxa de corrosão.

Atualmente, os sistemas de plasma de alta densidade (ICP) são bastante usados para corrosão de materiais utilizados em microeletrônica e em micromáquinas [50]. Para obter processos mais anisotrópicos é necessário trabalhar com pressões mais baixas. Quando trabalhamos com RIE temos baixas taxas de corrosões devido às baixas densidades de plasma 10^9 íons/cm³, ao usarmos um sistema ICP conseguimos maiores taxas de corrosão mesmo a pressões baixas (< 10 mTorr).

2.3.4 - Principais resultados desejados na corrosão por plasma

Em um processo de corrosão por plasma uma série de fatores pode influenciar significativamente os processos de corrosão [27]. Contudo controlando-se os principais parâmetros, tais como a pressão, a potência RF, a vazão e composição dos gases de processos, podemos também controlar os resultados da corrosão. Dentre estes fatores podemos destacar: a taxa de corrosão, a anisotropia de perfil, a uniformidade da corrosão, a seletividade da corrosão e a reprodutibilidade do processo

A taxa de corrosão (T) é definida como a velocidade média da corrosão vertical de uma camada de material durante um processo. É obtida dividindo-se a espessura da camada corroída pelo tempo total de corrosão.

Já a anisotropia de perfil é definida como o grau de verticalidade de um perfil obtido durante um processo de corrosão. Como em um processo de corrosão por plasma as partículas quimicamente reativas podem atacar o material a ser corroído em todas as direções, alguns parâmetros de processo, tais como a pressão e a potência, podem aumentar a taxa de corrosão na vertical e reduzir ou até mesmo inibir a corrosão na horizontal, melhorando assim a verticalidade do perfil. A Figura 2.3.4.1, mostra a seção transversal de vários tipos de perfis.

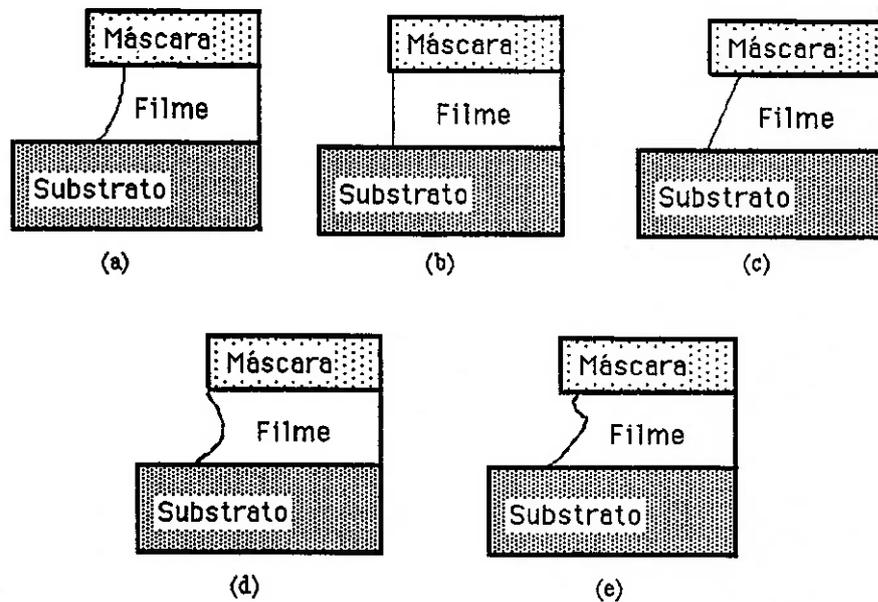


Figura 2.3.4.1.: Tipos de perfis (a) isotrópico ($0 \leq A \leq 0,2$), (b) vertical, (c) anisotrópico, (d) reentrante ou barril e (e) aleatório.

A anisotropia pode ser definida como sendo:

$$A = 1 - (Th / Tv) \quad (2.3.4.1)$$

onde: Th: taxa de corrosão horizontal

Tv: taxa de corrosão vertical

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

A Uniformidade (U) é definida como sendo a relação entre a taxa de corrosão/espessura no ponto da superfície da lâmina onde esta é maior e no ponto onde a mesma foi mais baixa. Neste trabalho os pontos considerados

são o centro da lâmina, entre o centro e a borda e as bordas da lâmina. Existem várias definições para uniformidade, em nosso caso adotaremos:

$$U = e_m / e_M \quad (2.3.4.2)$$

onde,

e_M : espessura maior

e_m : espessura menor

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

$$S_1 = T_{\text{filme}} / T_{\text{substrato}} \text{ ou } S_2 = T_{\text{máscara}} / T_{\text{filme}} \quad (2.3.4.3)$$

Onde T é a taxa de corrosão.

No caso do emprego de uma máscara de alumínio (*hard mask*) a seletividade é muito grande, nos permitindo assim a obtenção de corrosões profundas.

Por fim, temos a reprodutibilidade do processo que se define como sendo a possibilidade de conseguirmos repetir os processos de corrosão obtendo os mesmos resultados com os mesmos parâmetros de processo. Uma alta reprodutibilidade corresponde a um alto rendimento de processo.

3 - Procedimentos Experimentais

3.1 - Equipamentos de corrosão empregados

Neste trabalho foram empregados dois sistemas de corrosão por plasma, ambos os sistemas foram utilizados no desenvolvimento dos processos de corrosão do polímero com plasmas de O₂. Vale ressaltar que estes sistemas de corrosão foram projetados e construídos no LSI-PSI-EPUSP [45].

Um dos sistemas empregado é um reator de placas paralelas com configuração RIE (*Reactive Ion Etching*), o outro sistema é uma adaptação do sistema anterior de modo que o mesmo atuasse como um sistema de plasma de alta densidade tipo ICP (*Inductive Coupled Plasma*). Ambas as configurações e suas modificações são descritas e ilustradas nos itens que seguem.

3.1.1 - Sistema RIE (*Reactive Ion Etching*)

O primeiro sistema empregado em nosso trabalho foi um reator de placas paralelas com configuração RIE (*Reactive Ion Etching*). Neste reator, o plasma é gerado por uma potência a uma frequência RF de 13,56 MHz que é acoplada ao eletrodo inferior da câmara de processo através de uma malha de acoplamento automático, Figura 3.1.1.1.

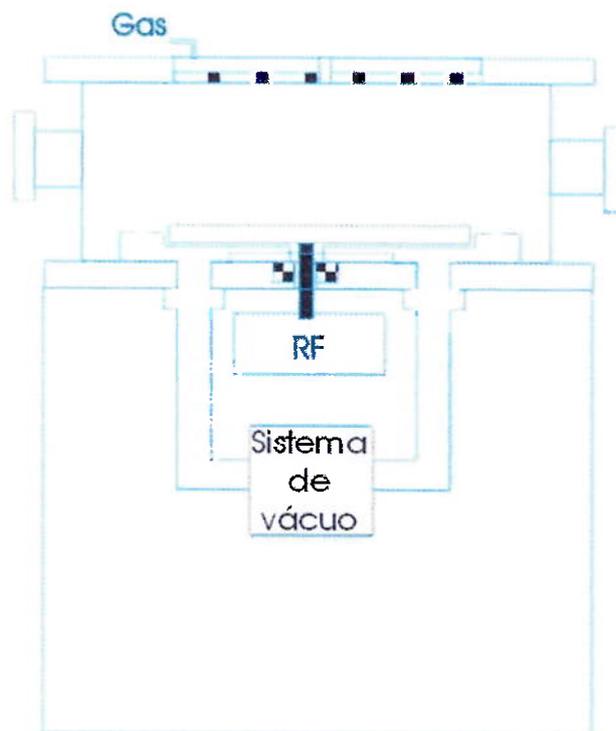


Figura 3.1.1.1.: Diagrama esquemático do reator de placas paralelas

A câmara de processo é feita de aço inoxidável, e possui um diâmetro interno de 310mm, com uma distância entre eletrodos de 85mm. Neste sistema o catodo é de cobre com 150mm de diâmetro, porém apresenta a possibilidade de ser coberto com outros materiais, em nosso caso cobrimos o catodo com

um disco de alumínio fixado com 8 parafusos M3 de aço inoxidável. Este eletrodo é refrigerado por um sistema autônomo que utiliza como líquido refrigerante óleo siliconado, onde podemos variar a sua temperatura de refrigeração de -10°C a 40°C . Contudo, em nossos processos de corrosão o eletrodo foi mantido a 0°C .

O gás de processo é admitido na câmara de reação através de um distribuidor em forma de “crivo” situado na tampa superior da câmara, e a sua vazão é controlada através de controladores de fluxo de massa (*mass flow controllers*), já a pressão na câmara de processo é medida com um manômetro capacitivo (*Baratron*). O bombeamento é feito com o auxílio de duas bombas, uma mecânica e uma “Roots”, o controle de pressão neste caso é feito através de uma válvula borboleta de controle automático. Neste sistema é possível controlar e obter pressões de 5mTorr a 1Torr além de poder aplicar potências RF que variam desde 5 W a 200 W.

3.1.2 - Sistema ICP (*Inductive Coupled Plasma*)

O outro sistema empregado neste trabalho foi um sistema de alta densidade, ICP (*Inductive Coupled Plasma*). Para isto utilizamos o mesmo equipamento de corrosão empregado anteriormente, entretanto, este equipamento foi acrescido de algumas modificações que são descritas a seguir.

Com o objetivo de aumentar a densidade do plasma [46] na câmara de processo foi instalada na mesma uma “bobina planar”. Esta “bobina planar”

(Meander) de 150mm de lado (tamanho total) feita com um tubo de alumínio de 6,35 mm de diâmetro, com intervalos entre espiras de 15mm (Figura 3.1.2.1) que esta posicionada a 40 mm de altura dentro do reator.

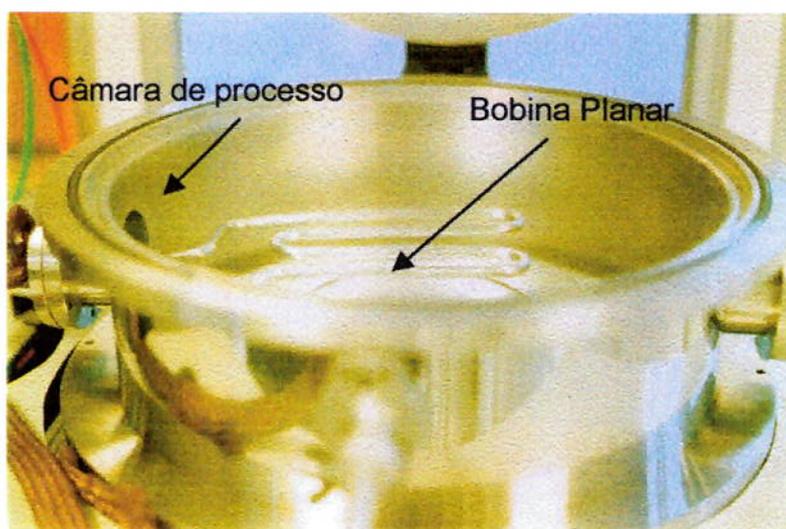


Figura 3.1.2.1.: Bobina planar dentro da câmara de processo

A amostra a ser corroída é colocada no centro do eletrodo que esta sendo refrigerado pelo sistema autônomo a 0 °C. Com o auxílio de um gerador de RF e um sistema de acoplamento desenvolvido pelo laboratório foi possível aplicar potência RF na “bobina planar”, Este sistema é independente do sistema RF aplicado ao eletrodo.

Através deste sistema tornou-se possível o controle da geração do plasma independente da aceleração dos íons. Esta nova configuração nos permitiu variar as potências RF na “bobina planar” de 0 a 150 W e variar as potências RF no eletrodo de 0 a 200 W. Um diagrama esquemático deste sistema e mostrado na Figura 3.1.2.2.

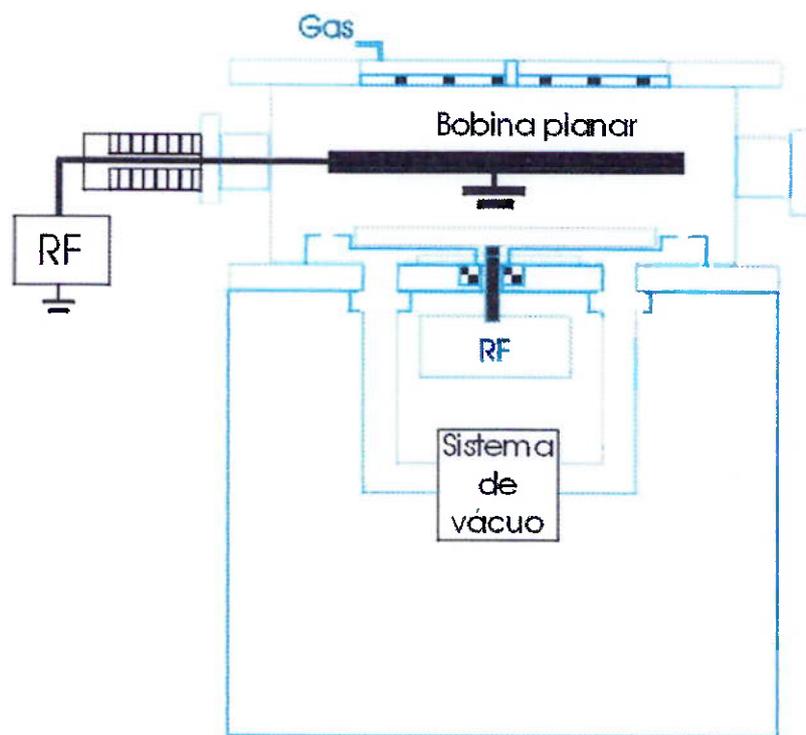


Figura 3.1.2.2: Descrição do reator de Alta densidade

3.2 - Preparação das amostras

Neste trabalho utilizamos lâminas de silício de 75 mm de diâmetro, tipo p, com orientação cristalográfica (100) e com resistividade de 10 a 20 Ω .cm. Antes do processo de deposição dos filmes, todas as lâminas foram submetidas a quatro etapas de limpeza. Estas etapas eram compostas de:

- 1) 5 minutos de lavagem em água deionizada (18 M Ω .cm)
- 2) 15 minutos em solução de 1 H_2O_2 : 4 H_2SO_4
- 3) 5 minutos de lavagem em água deionizada
- 4) 1 minuto em solução de 1 HF : 50 H_2O

As lavagens realizadas nas etapas 1 e 3 tem como função básica a remoção de particulados e resíduos existentes nas lâminas. Já a etapa 2, remove resíduos que possam contaminar a lâmina e também promove a oxidação da superfície. Na etapa de número 4 temos a remoção da camada de óxido formada na etapa 2.

3.3 - Preparação do polímero

Uma das principais etapas realizadas neste trabalho foi a preparação do polímero utilizado, no caso o Polimetilmetacrilato (PMMA) 2041 da Evalcite.

Normalmente, solventes como o clorobenzeno e xileno [51] são empregados para dissolver este polímero, entretanto em nosso trabalho realizamos uma série de testes com diferentes misturas de solventes, dentre as quais podemos citar: o Metil Isobutil Cetona (MIBK), uma mistura de acetona e MIBK (50:50), álcool e acetona (50:50) e por fim MIBK e xileno (50:50).

Primeiramente diluímos o PMMA em MIBK em três composições 6%, 8%, 20% e 30% em peso.

A preparação do polímero consistiu basicamente em duas etapas. Em uma primeira etapa colocamos o solvente MIBK em um béquer e o aquecemos a 80°C, em uma segunda etapa depositamos e diluímos pouco a pouco o polímero na solução aquecida.

Com as composições 6 e 8% obtivemos excelente uniformidade e aderência do polímero com a lâmina de silício, entretanto com as composições 20 e 30% não obtivemos boa aderência nem boa uniformidade sobre silício.

Em um segundo estudo, diluímos 20% de PMMA em três soluções diferentes compostas de:

- 1) Álcool isopropílico e Acetona (50:50)
- 2) MIBK e Acetona (50:50)
- 3) MIBK e xileno (50:50)

Com a primeira solução, a diluição do polímero consistiu basicamente em colocarmos o polímero dentro de um béquer e em seguida adicionamos os solventes, no caso o álcool isopropílico e a acetona. Neste caso, obtivemos uma boa uniformidade, entretanto, observamos uma cor esbranquiçada da resina quando depositada sobre a lâmina além de baixa aderência com o substrato.

O polímero preparado com a segunda solução seguiu os mesmos passos de preparação da solução anterior, mas neste caso tivemos a solução (MIBK e acetona) aquecida a 80°C. Aqui também, foram observadas boa aderência e boa uniformidade bem como uma leve cor esbranquiçada da resina quando depositada sobre a lâmina de silício.

A preparação do polímero com a terceira solução, no caso MIBK e xileno consistiu basicamente em duas etapas. Na primeira etapa depositamos a resina dentro de um béquer, em seguida foram colocados os solventes e demos início a agitação. Em uma etapa seguinte continuamos a agitar a solução com um aquecimento gradativo até 80°C. Nesta composição podemos observar uma excelente uniformidade e boa aderência do polímero com a lâmina de silício. Em virtude dos resultados satisfatórios obtidos com esta solução, adotamos este processo.

3.4 - Procedimentos adotados para formação da estrutura de Três Camadas

Terminada a preparação do polímero demos início ao desenvolvimento e formação dos processos três camadas. Portanto, nos itens que seguem descreveremos os procedimentos empregados para a deposição do PMMA sobre o substrato de silício.

3.4.1 - Deposição do polímero

A técnica utilizada para a deposição do PMMA sobre as lâminas de silício foi *spin coating* [52,53]. Nesta técnica a lâmina de silício é colocada em um *spinner* que é composto de um prato giratório circular que está conectado a um sistema de vácuo. O prato é girado por um motor no qual pode-se controlar a aceleração, a velocidade e o tempo de rotação.

Sobre a lâmina, que estava presa por sucção a vácuo, foi depositado um volume de polímero, de tal forma a cobrir aproximadamente 70% da superfície da lâmina. A lâmina é rotacionada com uma velocidade constante para obtermos uma camada uniforme ao longo da superfície.

Para a determinação das espessuras foram feitos diversos experimentos onde aplicamos diferentes velocidades de rotação.

Em função dos resultados iniciais obtidos, adotamos o PMMA 2041 da Evalcite na composição 20% em peso diluído em MIBK e xileno. Foram realizados diversos testes com esta composição e podemos observar que a

mesma apresentava excelente uniformidade e boa aderência com o substrato. Com o intuito de melhorar ainda mais a aderência deste polímero com o substrato de silício passamos a realizar uma série de testes com um promotor de aderência, o HMDS (Hexametildisilazano). Entretanto, com o uso deste promotor não observamos mudanças significativas.

Contudo, tendo em vista os resultados iniciais obtidos durante a preparação do polímero em outras composições, como nos casos das composições 6 e 8% em peso de PMMA diluído em MIBK, no qual obtivemos uma excelente uniformidade e aderência com o silício, decidimos então preparar uma nova composição de 10% em peso de PMMA diluído em MIBK e xileno (50:50). Os testes realizados com esta composição mostraram uma excelente uniformidade e aderência do polímero com o substrato de silício.

Conseqüentemente, em virtude destes resultados, passamos então a utilizar esta composição como camada de aderência tanto para o silício como para a segunda camada de polímero conforme mostrado na Figura 3.4.1.1.

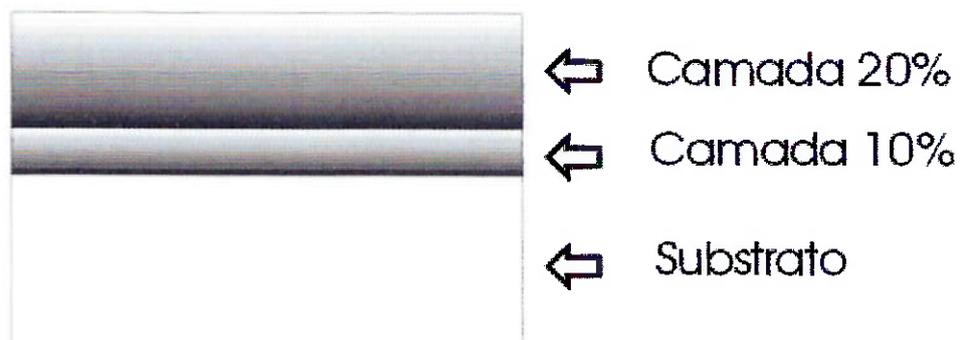


Figura 3.4.1.1.: Deposição do PMMA nas composições 10 e 20% em peso sobre o silício.

3.4.2 - Procedimentos adotados para a deposição da primeira camada de PMMA

Através da técnica *spin coating*, depositamos inicialmente sobre a superfície de várias lâminas de silício de 75mm o polímero PMMA na composição de 10% diluído em MIBK e xileno (50:50). As lâminas foram rotacionadas de modo a obter camadas uniformes de polímero.

Terminada a deposição, todas as amostras foram submetidas a uma rampa de cura de 100, 150, 180 e 200°C durante 30 minutos e 220°C durante 60 minutos. Todas estas etapas foram realizadas com o auxílio de uma chapa quente. Fez-se necessária à aplicação de uma rampa de cura nesta composição, visto que, em virtude das etapas de cura aplicadas em nossos testes, observamos a formação de bolhas sobre a superfície da mesma.

3.4.3 - Procedimentos adotados para a deposição da segunda camada de PMMA

Devido aos problemas de aderência observados durante a deposição do polímero, optamos por depositar a segunda camada de polímero com a composição de 20% em peso diluído em MIBK e xileno sobre a primeira camada, (10% PMMA) anteriormente depositada. Neste caso, também empregamos a técnica *spin coating*. Depositamos o polímero sobre aproximadamente 90% da superfície da lâmina em seguida rotacionamos a lâmina com velocidade constante para obtermos uma camada uniforme ao longo da primeira camada depositada.

Finalizada a etapa de deposição, submetemos todas as amostras a uma etapa de cura. Entretanto, devido ao surgimento de bolhas que foram observados nos testes iniciais, optamos por submeter às amostras a uma rampa de temperatura. A utilização deste processo minimizou estes efeitos, além de nos proporcionar uma melhor uniformidade da camada polimérica ao longo da superfície da lâmina de silício.

A rampa de cura aplicada nesta camada foi de 50°C durante 30 minutos depois esta rampa foi acrescida de 10°C durante um intervalo de tempo de 20 minutos até atingir 90°C. Na etapa seguinte, esta temperatura foi acrescida em 30°C durante um intervalo de tempo de 1 hora até atingir 180°C. Um gráfico ilustrativo da rampa aplicada pode ser observado na Figura 3.4.3.1.

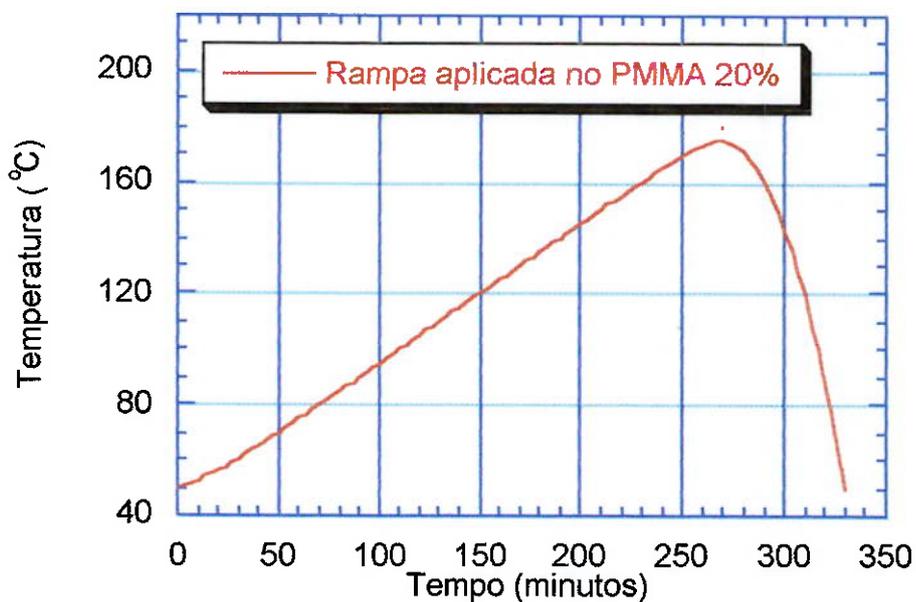


Figura 3.4.3.1.: Esquema da rampa aplicada na composição 20% PMMA

3.4.4 - Procedimentos utilizados para a formação da estrutura de três camadas

Neste item serão mostrados os procedimentos e o equipamento empregado para a deposição da camada de isolamento para a formação da estrutura de três camadas.

Terminada a deposição da camada de polímero espesso, sobre o substrato de silício partimos então para a deposição da camada de isolamento.

A deposição desta camada de isolamento, que em nosso caso foi o alumínio com cerca de 0.2 μm de espessura, foi feita com o auxílio de uma evaporadora. A escolha deste material como camada de isolamento se deve a facilidade de obtenção do mesmo e a baixa temperatura a que a lâmina é submetida durante o processo de deposição do alumínio, podemos mencionar ainda o fato dos processos de corrosão via úmida deste material estarem amplamente estabelecidos e discutidos na literatura.

A técnica de evaporação [54] para a formação de filmes é largamente empregada em microeletrônica, sua aplicação vai desde o recobrimento de amostras com material condutor até a formação de filmes para aplicações em interconexões e contatos em microeletrônica. Em nosso trabalho a evaporadora utilizada é da Edwards, modelo Auto 306. Um diagrama esquemático da evaporadora pode ser visto na Figura 3.4.4.1.

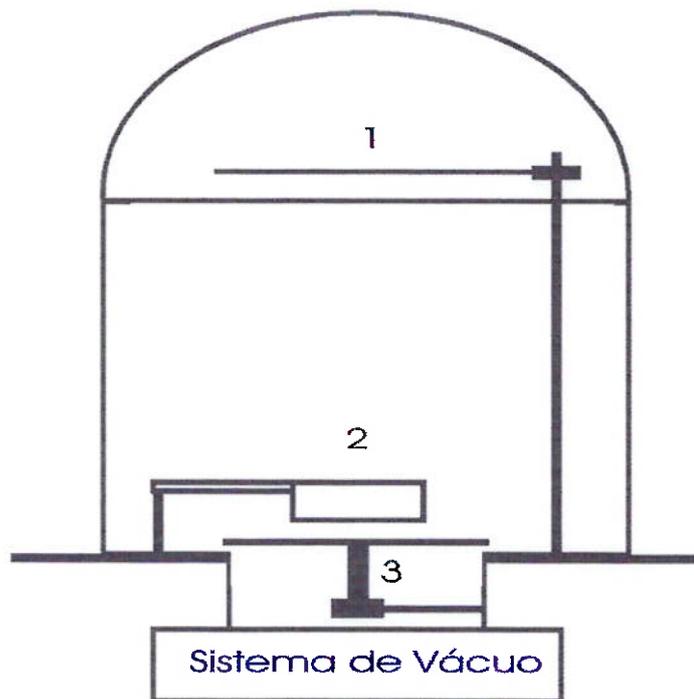


Figura 3.4.4.1.: Vista esquemática de uma evaporadora, (1) porta amostra, (2) porta filamento, (3) válvula de alto vácuo.

O alumínio foi devidamente pesado e cortado em filetes de 1cm (em forma de V) e colocados no filamento de tungstênio. A massa de alumínio colocada sobre o filamento ficou entre 60 e 70 mg. A Figura 3.4.4.2 mostra a camada de isolamento sobre as duas camadas de polímero depositadas anteriormente.

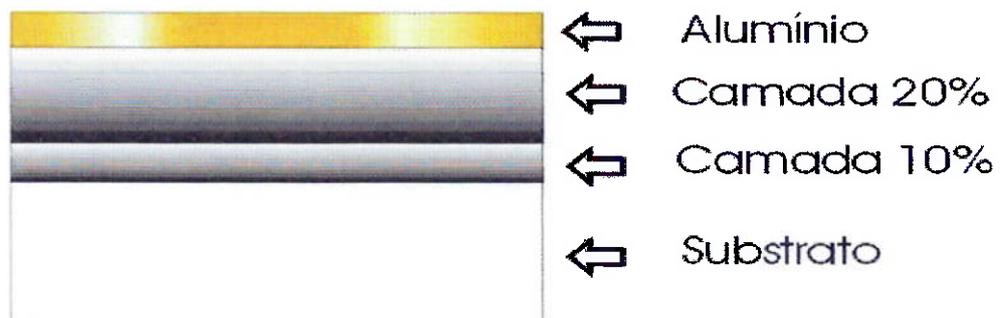


Figura 3.4.4.2.: Deposição da camada de isolamento sobre o PMMA

Para a deposição do resiste superior submetemos as amostras a uma etapa de limpeza com água DI (deionizada), o objetivo aqui foi o de remover possíveis particulados existentes sobre a mesma que pudessem comprometer a aderência do fotorresiste. Terminada a limpeza a mesma foi seca com jato de N₂. Em seguida a lâmina foi colocada no *spinner* (sobre a lâmina despejamos álcool isopropílico) e rotacionada durante 30 segundos a 4000 rpm. Este tratamento visava retirar toda a água da superfície do alumínio.

Para promover a aderência do fotorresiste ao alumínio utilizou-se o promotor de aderência, o HMDS. Este promotor foi depositado de modo a cobrir 70% da superfície da mesma. Em seguida a lâmina foi rotacionada a 4000 rpm durante 20 segundos de modo que esta camada pudesse distribuir-se uniformemente ao longo da superfície. Por fim depositamos o fotorresiste positivo OFPR 800 da Tokyo OHKA, sobre 70% da superfície da lâmina e a mesma foi rotacionada a 4000 rpm por 30 segundos.

Em seguida todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 100 °C durante 5 minutos com uma rampa de temperatura de 20 °C por minuto. Por fim, todas as amostras foram expostas a radiação ultravioleta (UV) e um padrão foi transferido para o resiste superior. A estrutura descrita acima pode ser vista na Figura 3.4.4.3.

Após a revelação um novo tratamento térmico foi aplicado para que o resiste fosse endurecido e a quantidade de solvente fosse reduzida para que o mesmo e pudesse resistir às etapas de processo seguintes.

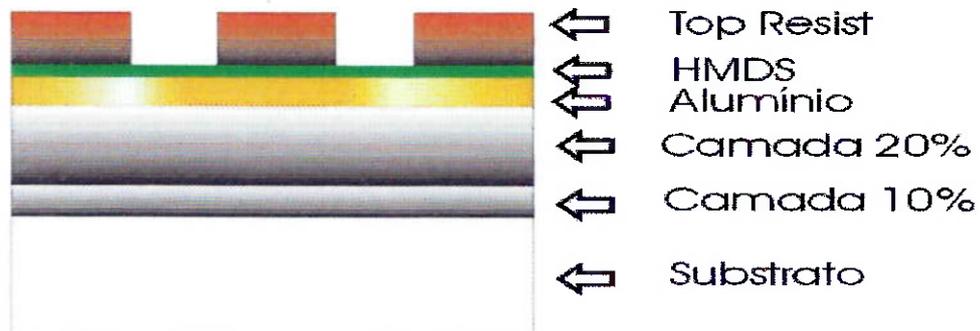


Figura 3.4.4.3.: Deposição e transferência de padrões litográficos para a camada superior de resiste (*Top Resist*).

Após a etapa litográfica, os padrões existentes na camada de resiste superior foram transferidos para a camada de isolamento metálica através da corrosão úmida do alumínio (Figura 3.4.4.4). A transferência desses padrões foi realizada através de uma solução composta de:

- 350 ml de H_3PO_4
- 150 ml de H_2O
- 30 ml de HNO_3

A identificação do ponto final desta corrosão pode ser observada visualmente, já que existe uma grande seletividade entre o alumínio e o fotorresiste nesta solução. Terminada a corrosão do alumínio todas as amostras foram submetidas a uma lavagem em água DI durante 10 minutos em seguida foram secas com N_2 .

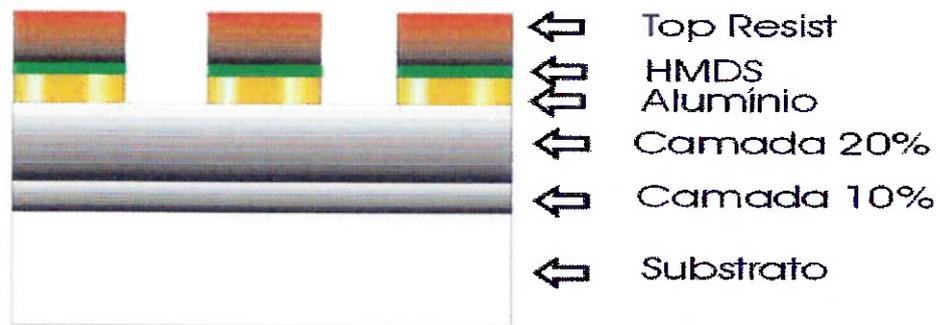


Figura 3.4.4.4.: Corrosão da camada de isolamento

Através das duas camadas já corroídas, resiste superior e alumínio. E utilizando-as como máscara corroeu-se as duas camadas de polímero por plasma. O gás empregado para essa corrosão foi o oxigênio.

Diferentes potências e pressões foram aplicadas ao sistema (conforme pode ser observado no item 4.3) e diferentes perfis e taxas de corrosão foram obtidas.

A estrutura final após a etapa de corrosão pode se observada na Figura 3.4.4.5, em que não se observa a camada de resiste superior, pois esta foi removida conjuntamente com o polímero durante o processo de corrosão.

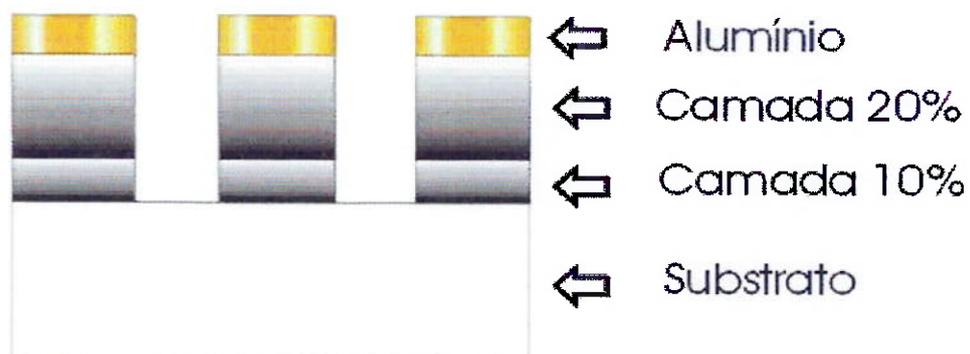


Figura 3.4.4.5.: Estrutura três camadas após a corrosão do resiste espesso.

3.5 – Técnicas de caracterização utilizadas

Para a caracterização dos polímeros depositados pela técnica de *spin coat* foram utilizados os seguintes equipamentos:

A espessura e o índice de refração dos polímeros depositados foram medidos com o elipsômetro AutoEL NIR-3 / SS1/ 4D da *Rudolph Research*, na qual utilizamos os comprimentos de onda de 405 nm, 632,8 nm e 830 nm.

As medidas de espessura também foram feitas com o perfilômetro Dektak 3030 da *Sloan Technology*.

Para a identificação da transição vítrea do polímero utilizamos o equipamento da STA 409 C da *Netzsch* do laboratório de Metalurgia da Universidade de São Paulo [Apêndice A]. Para a identificação da Tg do polímero utilizamos também o equipamento DSC 2010 TA do laboratório de Química da Universidade de Campinas [Apêndice B].

A Tensão mecânica dos filmes de polímero depositados foram medidos através do raio de curvatura do substrato de silício utilizado e com o auxílio do equipamento *Stress Measurement System da Tencor FLX – 2410* [Apêndice C].

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

Para o estudo da composição química do polímero utilizamos a técnica de Espectrometria Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometry – FTIR*) da BIO – RAD QS-300 FTS-40 [Apêndice D]. Esta técnica nos possibilita identificar elementos e ligações químicas no polímero

4 – Resultados experimentais

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos através das diversas técnicas e processos empregados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

4.1 - Caracterização da espessura do polímero

Para a caracterização das espessuras obtidas com as composições 10 e 20% em peso, ambas diluídas em MIBK e Xileno foram empregadas às técnicas de perfilômetria e elipsometria.

Inicialmente, caracterizamos a primeira camada depositada sobre a lâmina de silício, no caso, a de 10% em peso. Para a deposição da mesma utilizamos a técnica *spin coat* onde diferentes velocidades de rotação foram aplicadas durante um intervalo de tempo de 30 segundos e diferentes espessuras foram obtidas. Os resultados são apresentados na Figura 4.1.1.

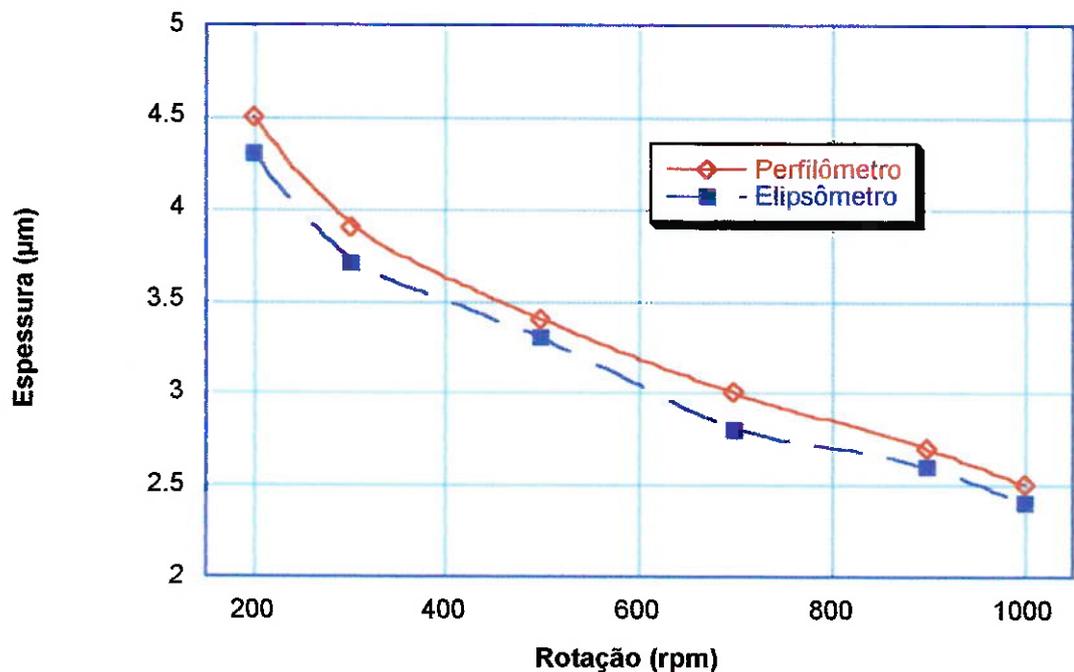


Figura 4.1.1.: Curva de espessura do PMMA na composição 10% diluído em MIBK e xileno em função da rotação do *spinner*.

Esta composição apresentou uma excelente aderência com o substrato de silício e as espessuras obtidas neste experimento apresentaram uma excelente uniformidade ao longo da superfície da lâmina. Para observarmos a uniformidade da espessura depositada empregamos o conceito de uniformidade discutido no capítulo 2. Para isso medimos a espessura do polímero em três pontos distribuídos ao longo da superfície de seis lâminas, um ponto no centro, um outro ponto entre o centro e a borda da lâmina e um ponto na borda da lâmina. Os resultados são apresentados na Figura 4.1.2.

A uniformidade obtida nesta composição ficou entre 98% (amostras números 3,4 e 6) 96% (amostras números 2 e 5).

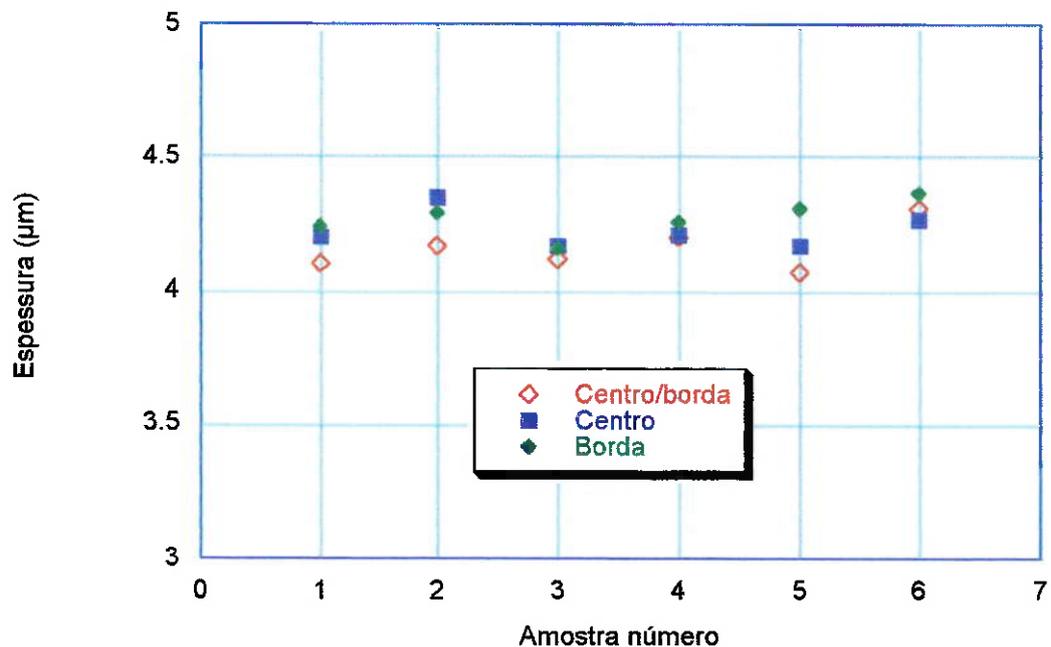


Figura 4.1.2.: Uniformidade do filme de PMMA na composição 10% em peso.

Na etapa seguinte, demos início a caracterização da segunda camada do polímero depositado, o PMMA 20% diluído em MIBK e xileno (50:50). O polímero preparado nesta composição apresentou visivelmente uma viscosidade maior do que a obtida com a outra composição analisada. A deposição desta camada também foi feita com o auxílio da técnica *spin coat*, utilizada anteriormente. Diversas velocidades de rotações foram aplicadas, variando de 250 a 950 rpm durante um intervalo de tempo de 30 segundos. As espessuras obtidas são apresentadas na Figura 4.1.3.

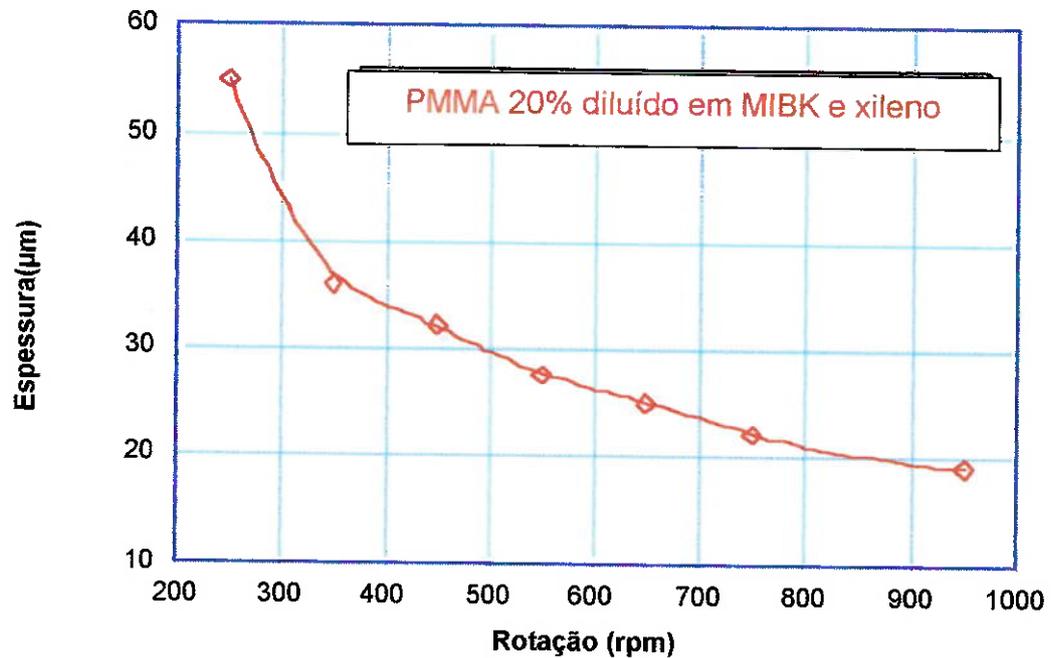


Figura 4.1.3.: Curva de espessura do PMMA na composição 20% diluído em MIBK e xileno em função da rotação do *sppiner*.

As espessuras apresentadas na Figura 4.1.3 foram medidas somente com o auxílio da técnica de perfilômetria devido ao limite imposto pela técnica de elipsômetria (espessura máxima de 5μm). A espessura obtida com esta composição a 250 rpm durante 30 segundos foi de 55 μm e mostrou-se compatível com as aplicações propostas neste trabalho.

Terminada a deposição da segunda camada demos início à caracterização da mesma. Um outro fator importante foi o de verificar novamente a aderência desta camada com a primeira camada depositada. Os resultados obtidos apresentaram excelente aderência com a camada anterior.

A uniformidade do filme ao longo da primeira camada depositada também foi analisada, para isso realizamos uma série de medidas ao longo da

superfície de seis lâminas com o auxílio de um perfilômetro. Nove pontos foram dispostos ao longo da superfície das lâminas e utilizados para medir a uniformidade do filme, sendo três pontos no centro, três pontos entre e o centro e a borda e três pontos na borda da lâmina. Os resultados são apresentados na Figura 4.1.4.

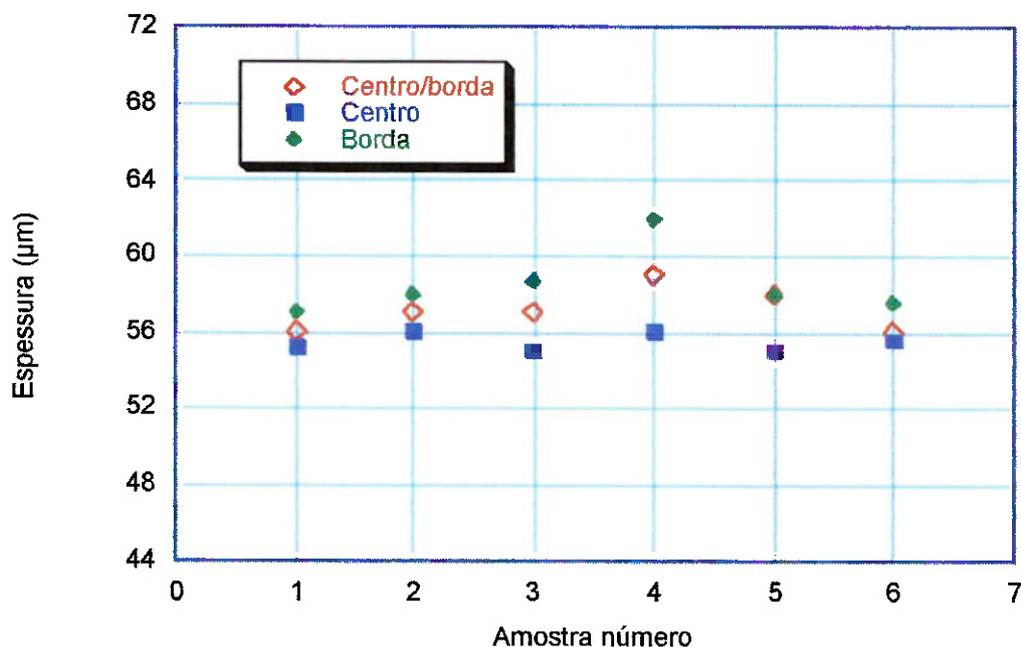


Figura 4.1.4.: Uniformidade do filme de PMMA na composição 20% em peso.

A uniformidade obtida no pior caso foi de aproximadamente $U=90\%$ (amostras números 3 e 4) e no melhor caso obtivemos em torno de $U=95\%$ (amostras números 1, 2 e 6). A uniformidade obtida em nossos processos se deve em grande parte aos tratamentos térmicos aplicado durante a etapa de cura do polímero.

4.2 – Análises Térmicas do PMMA

O tratamento térmico aplicado aos polímeros e resinas empregados em microeletrônica vem sendo ao longo dos anos objeto de grande interesse e estudo. As influências destas etapas podem ser facilmente encontradas na literatura [55-57]. Esta análise foi de suma importância em nossos trabalhos já que nosso intuito aqui foi o de verificar e analisar as possíveis variações estruturais, mecânicas ou químicas do PMMA em função dos tratamentos térmicos aplicados.

Para este estudo foram empregadas as técnicas de Análise Térmica Diferencial, a técnica de Análise térmica Calorimetria Diferencial de Varredura, a técnica de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR e por medidas de tensão mecânica do polímero antes e após os tratamentos térmicos aplicados ao polímero.

4.2.1 - Identificação da Transição Vítreia (T_g) do polímero.

Nosso objetivo aqui foi o de identificar a transição vítrea (T_g) do PMMA através das duas técnicas de análises térmicas empregadas. Numa primeira etapa empregamos a técnica de análise Térmica Diferencial (DTA). Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas do departamento de Engenharia Metalurgia e de Materiais da Escola Politécnica com o equipamento STA 409 C da *Netsch*.

A rampa de aquecimento aplicado ao sistema foi de 10°C/min. Através desta técnica pode-se observar e identificar a transição vítrea (T_g) do PMMA, isto é, quando o mesmo muda de comportamento elástico para o plástico. Na Figura 4.2.1.1 é apresentada a curva de análise térmica diferencial do PMMA.

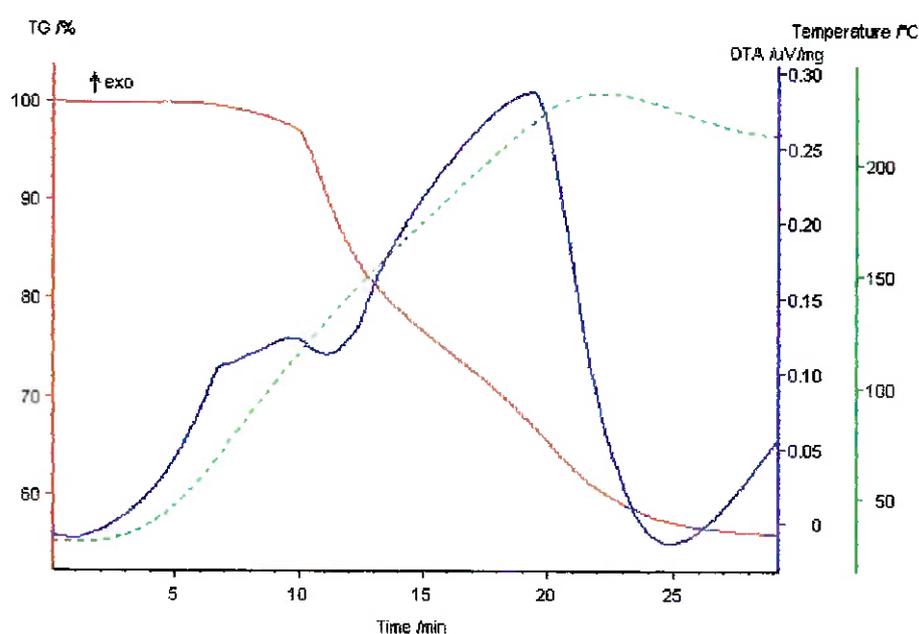


Figura 4.2.1.1 – Análise térmica Diferencial do PMMA na composição 20%

Através desta análise podemos observar claramente o comportamento do polímero (curva azul) em função da rampa de temperatura aplicada, que variou de 0 a 240°C.

Ocorre uma mudança de comportamento no polímero, entre 100 e 120°C, que indica a transição do material analisado, do comportamento elástico para o plástico.

A identificação da transição vítrea pode ser ainda mais evidenciada na Figura 4.2.1.2, onde a curva foi traçada em função da temperatura, o que nos permitiu observar que a Tg ocorreu entre 106,93 e 119,29°C.

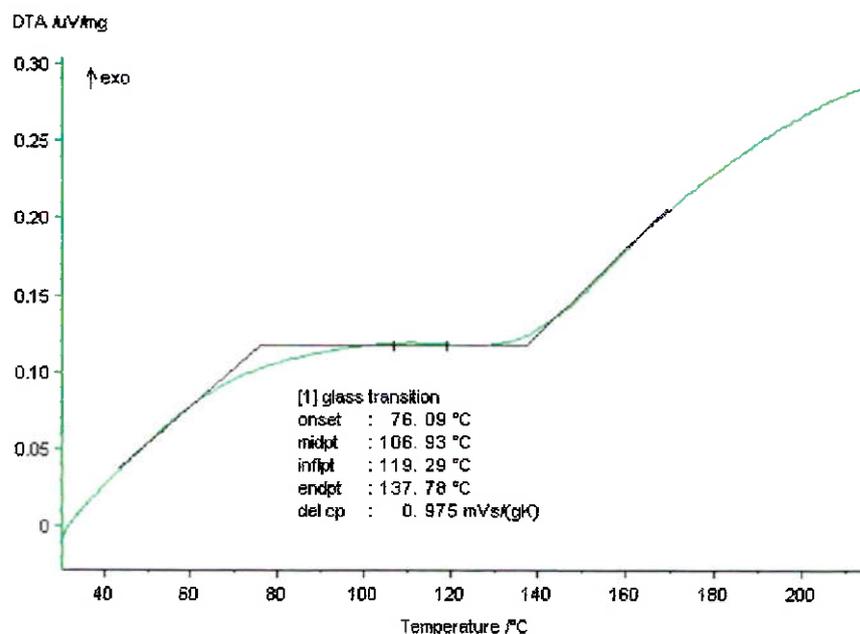


Figura 4.2.1.2 – Curva DTA em função da temperatura

Na segunda análise empregamos a técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) também para a identificação da Tg do polímero. Esta análise foi realizada no laboratório de química do Instituto de Química da Universidade de Campinas com o equipamento *Differential Scanning Calorimetry* 2010 TA. Nesta análise o intervalo de temperatura analisado foi de 30 a 140°C e a taxa de aquecimento foi de 20°C/min. O resultado desta análise é mostrado na Figura 4.2.1.3.

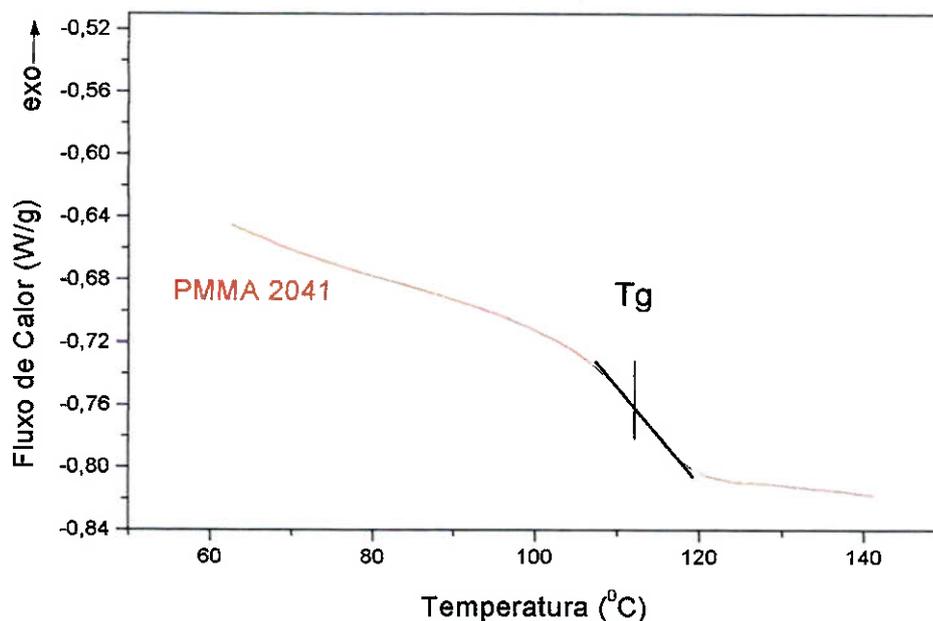


Figura 4.2.1.3 – Identificação da Tg através da análise DSC

Novamente podemos observar o comportamento do polímero em função da rampa de aquecimento. Observa-se, através da Figura 4.2.1.3 uma mudança no comportamento do polímero entre 100 e 120°C. Através da tangente da curva podemos identificar que a Tg do polímero ocorreu em torno de 111.94°C.

Podemos observar que a transição vítrea do polímero obtida com ambas as técnicas ocorrem em patamares próximos, entre 106 e 119°C para a DTA e em torno de 109°C para a análise com o DSC. Vale lembrar que a mudança de comportamento do polímero, elástico para o plástico, não é transição abrupta, fato este que explica a variação nos valores obtidos com ambas as técnicas.

Através destas técnicas podemos observar e identificar a transição vítrea (T_g) do PMMA, isto é, quando o mesmo muda de comportamento elástico para o plástico. A identificação deste ponto de transição nos permitiu direcionar as etapas de cura a qual submetemos os nossos polímeros nos possibilitando assim cobrir os possíveis microporos existentes em suas cadeias, fato este, que poderia prejudicar a transferência de padrões durante os processos de corrosão por plasma.

4.2.2 - Análise da tensão mecânica do PMMA

Nesta etapa realizamos a análise da tensão mecânica do PMMA nas composições 10 e 20% em peso ambas diluídas em MIBK e xileno. O objetivo aqui foi o de analisar o comportamento mecânico do polímero em função dos tratamentos térmicos aplicados em ambas às composições.

Após a etapa de limpeza (citada em 3.4.) medimos o raio de curvatura das lâminas com o auxílio do equipamento da TENCOR 2410. Posteriormente, com o auxílio de um *spinner* depositamos o polímero nas composições 10 e 20% em peso, espessuras 2 e 55 μ m respectivamente, sobre as lâminas.

Em uma etapa inicial passamos a analisar o comportamento mecânico do PMMA na composição 10% em peso diluído em MIBK e xileno. Nesta análise utilizamos o programa de controle do equipamento onde, programamos uma rampa de temperatura que variou de 35 a 180°C durante um intervalo de tempo de aproximadamente 4 horas. Nesta análise, as medidas de tensão mecânica do filme foram realizadas a cada 1°C. O resultado desta análise é apresentado na Figura 4.2.2.1.

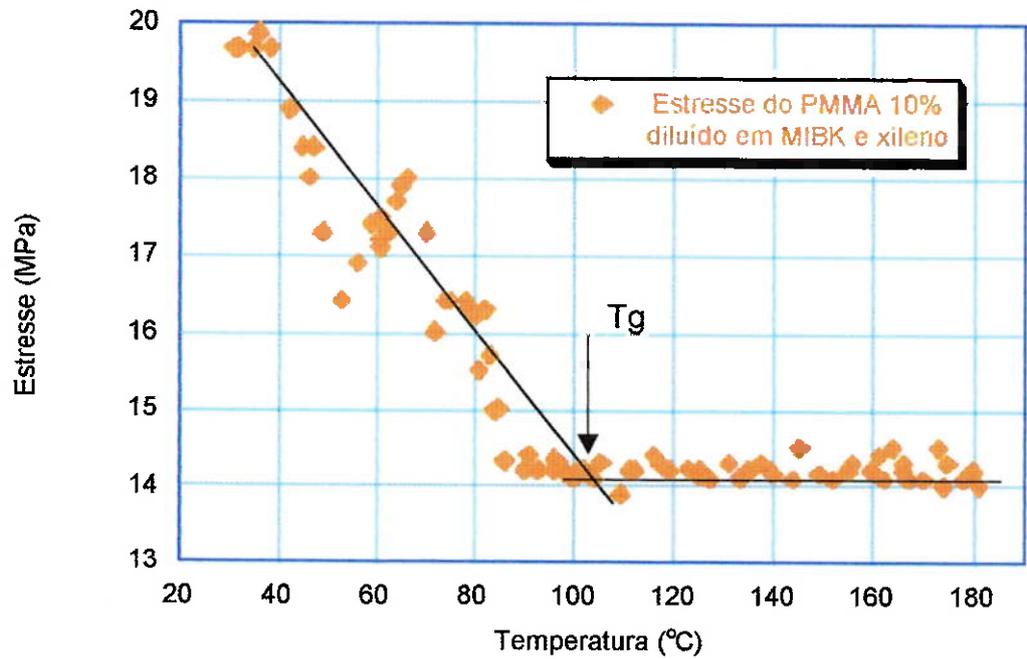


Figura 4.2.2.1: Tensão mecânica do PMMA diluído em MIBK e xileno em função da temperatura

Numa etapa seguinte, passamos a analisar o comportamento mecânico do polímero na composição 20% em peso. A rampa de temperatura programada para esta análise variou de 25 a 190°C durante um intervalo de tempo de 4 horas. O programa de controle do equipamento foi ajustado para que as medidas de tensão mecânica fossem realizadas a cada 1°C. O resultado desta análise pode ser observado na Figura 4.2.2.2.

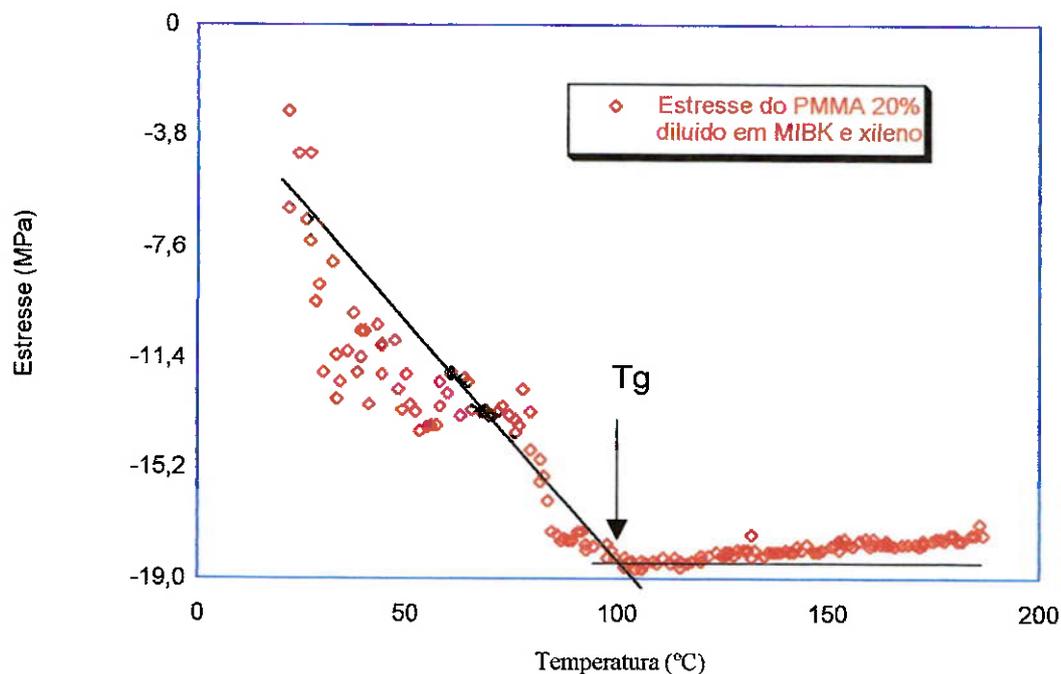


Figura 4.2.2.2: Tensão mecânica do PMMA diluído em MIBK e xileno em função da temperatura

Através dos resultados obtidos nas Figuras 4.2.2.1 e 4.2.2.2 podemos observar um comportamento similar no que se refere à variação da tensão mecânica do polímero nas duas composições 10 e 20% em peso.

Podemos também identificar e confirmar, a temperatura de transição vítrea do polímero empregado, que ocorreu entre 100 e 110°C em ambas composições 10 e 20% em peso. A identificação da Tg se deu com base nos resultados e nas experiências realizadas por Schiltez e Paniez [58] e por Townsend e Huber [59]. Nestes artigos eles realizaram um estudo da determinação da transição vítrea de alguns polímeros usando a técnica de

medida de raio de curvatura da lâmina de silício (WCM - *Wafer Curvature Measurement*).

Em nossas análises e nos artigos citados podemos observar um comportamento similar da tensão mecânica do polímero quando o mesmo atinge a transição vítrea, isto é, observa-se um valor praticamente constante da tensão mecânica do polímero, isto ocorre em função do relaxamento das cadeias polimérica já que na transição o polímero muda do comportamento elástico para o plástico.

A identificação da Tg através desta análise trata-se de um fator importante, já que a análise da tensão mecânica realizada nas duas composições nos fornece uma melhor indicação da transição vítrea do polímero em um caso real, isto é, sobre a lâmina de silício.

Novas análises foram realizadas, agora com o auxílio de uma chapa quente (*hot plate*). Neste caso verificamos o comportamento mecânico do polímero na composição 20% em peso em dois casos: em função da temperatura e do tempo de cura aplicado.

No primeiro caso, diferentes temperaturas 180, 190, 200, 220 e 240°C foram aplicadas as amostras durante um intervalo de tempo de 1 hora, e diferentes valores de tensão mecânica foram obtidos conforme ilustrado na Figura 4.2.2.3.

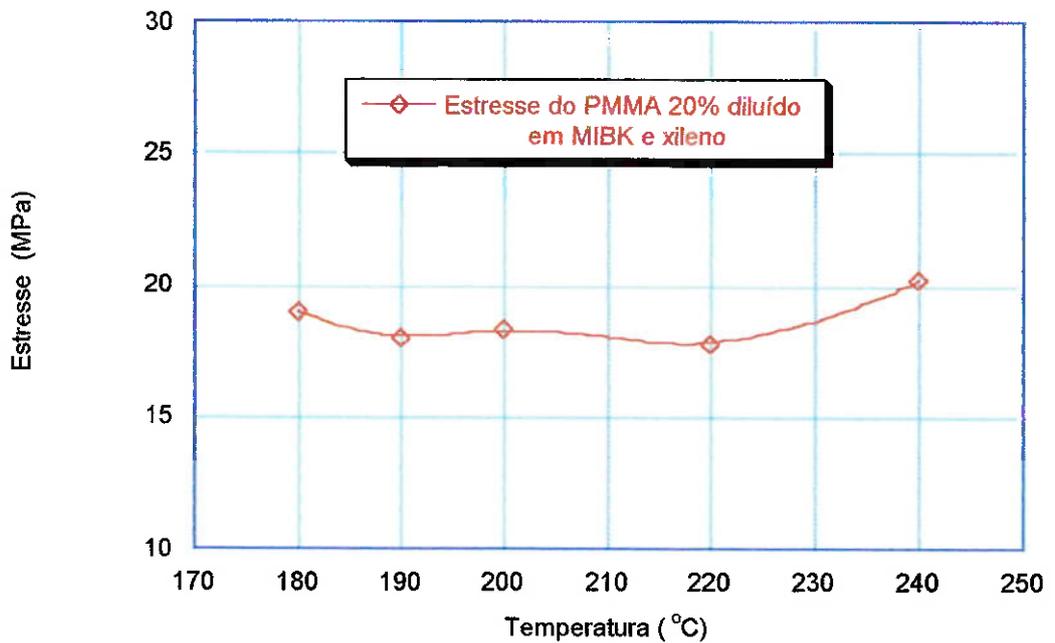


Figura 4.2.2.3.: Tensão mecânica do PMMA diluído em MIBK e xileno em função da temperatura.

Através da Figura 4.2.2.3 podemos observar que a tensão mecânica do polímero permaneceu praticamente constante ao longo da temperatura aplicada. Comportamento este também observado na mesma faixa de temperatura (180 e 190°C) ilustradas nas Figuras 4.2.2.1 e 4.2.2.2.

No segundo caso, todas as amostras foram colocadas sobre o prato quente em seguida elevamos a temperatura do prato até atingir a temperatura de 180° C. Aqui variamos apenas o tempo de cura que foi de 30, 60, 90, 120, 180 e 210 minutos. O resultado desta análise pode ser observado na Figura 4.2.2.4.

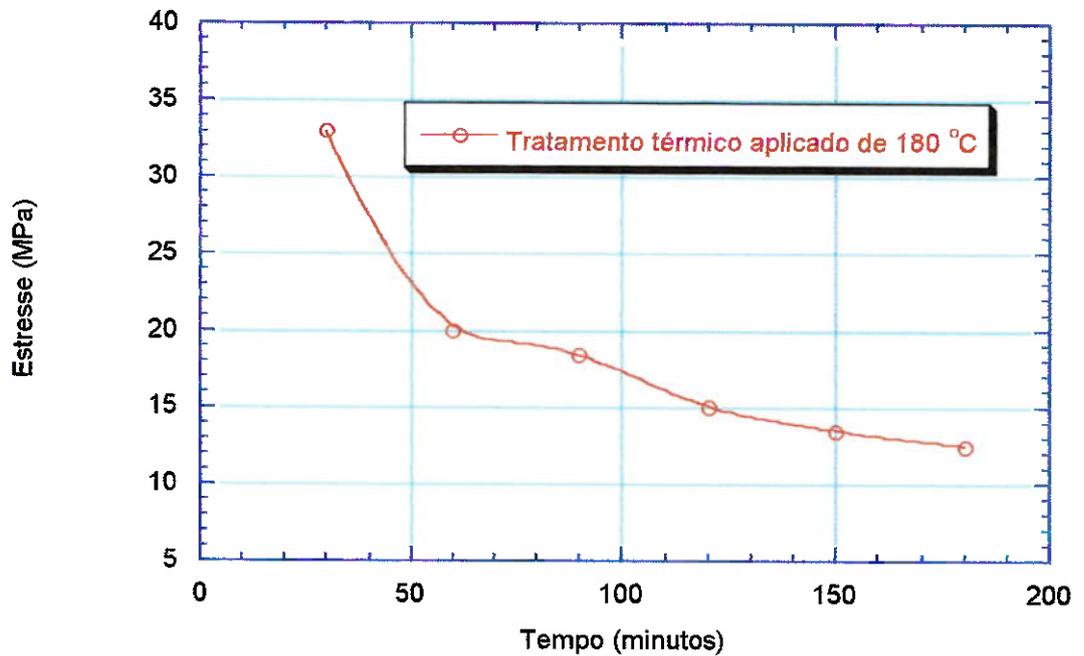


Figura 4.2.2.4.: Tensão mecânica do PMMA diluído em MIBK e xileno em função do tempo.

Através da Figura 4.2.2.4 podemos observar claramente uma diminuição da tensão mecânica no polímero em função do aumento do tempo de cura aplicado. Aqui podemos observar que para tratamentos térmicos longos temos uma redução significativa da quantidade de solvente da cadeia polimérica bem como uma melhor acomodação e redução da tensão mecânica da mesma.

4.2.3 - Técnica empregada na análise da composição química do PMMA.

Com o auxílio da técnica de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR, podemos realizar um estudo qualitativo da composição química do polímero. Nosso objetivo aqui foi o de observar a influência das etapas de cura empregadas, através da intensidade das bandas relativas as ligações químicas, e assim poder verificar se ocorreu algum tipo de degradação das estruturas do polímero.

Para a realização desta análise qualitativa fez-se necessário o estudo não só do polímero, mas também dos solventes empregados na sua preparação, no caso o MIBK e o xileno.

Os espectros de FTIR dos solventes foram analisados isoladamente e de três formas diferentes: somente com MIBK, somente com xileno e por fim com uma mistura (50:50) de MIBK e xileno.

Para isto foi depositado aproximadamente 1 ml de cada solução sobre uma lâmina de silício virgem.

Através das Figuras 4.2.3.1 e 4.2.3.2 que seguem podemos observar os espectros de FTIR do MIBK e do xileno.

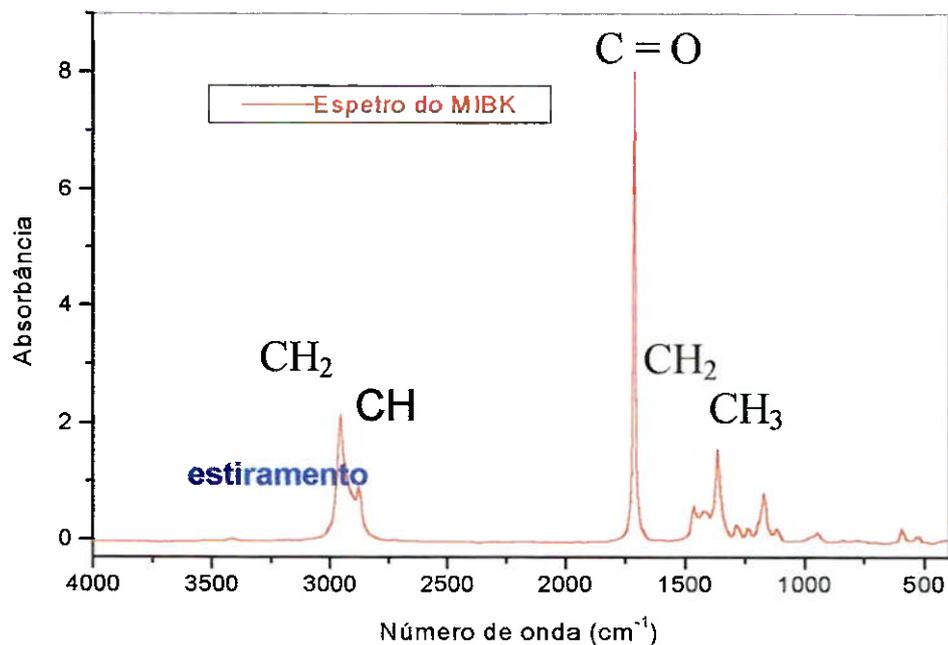


Figura 4.2.3.1: Espectro de FTIR do MIBK

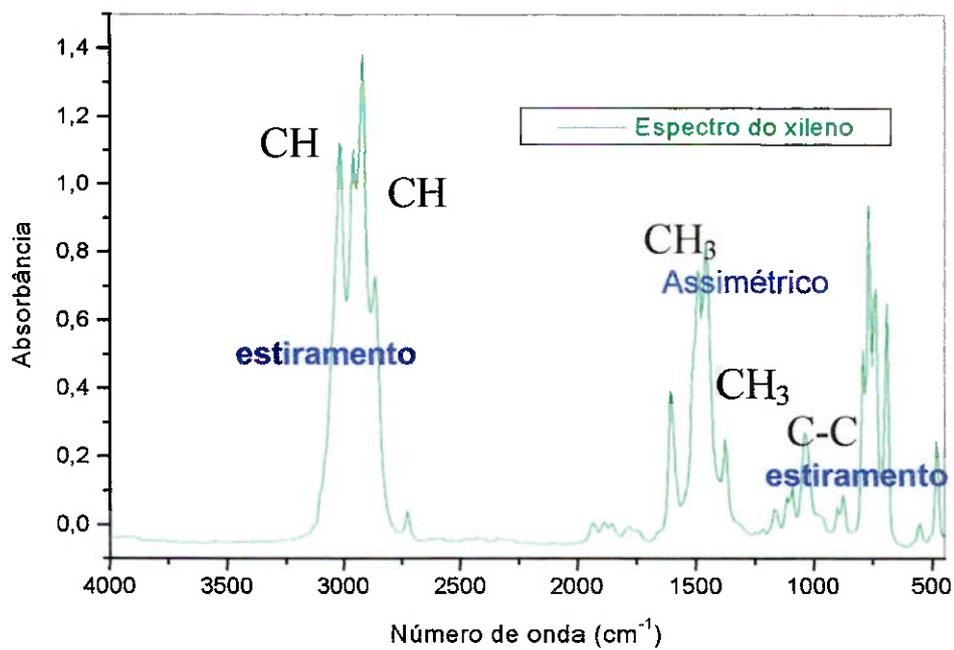


Figura 4.2.3.2.: Espectro de FTIR do xileno

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos é necessário conhecer a estrutura e a composição química de cada solvente empregado, portanto, ilustraremos nas Figuras 4.2.3.3 e 4.2.3.4 as estruturas do MIBK e do xileno. No caso desta última temos a mistura de um conjunto de moléculas, o-xileno, m-xileno e p-xileno.

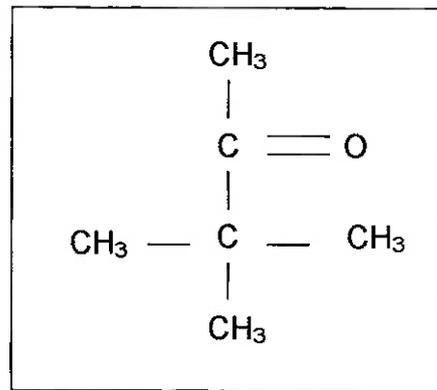


Figura 4.2.3.3.: Estrutura química do MIBK

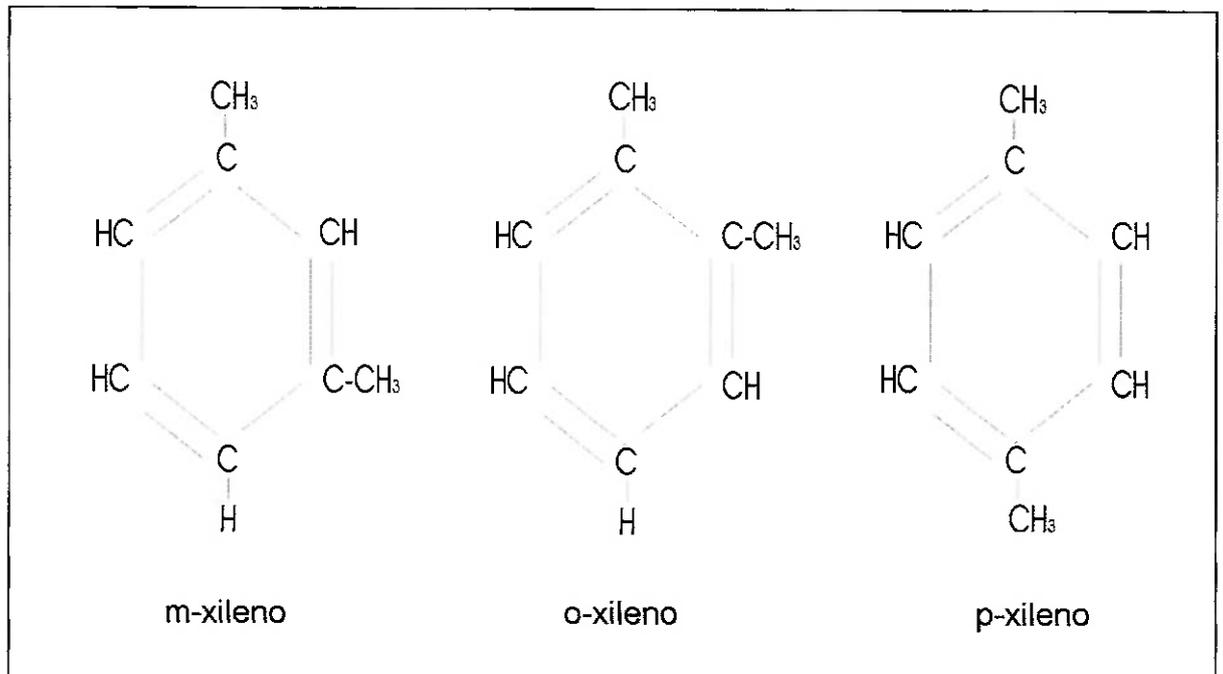


Figura 4.2.3.4.: Estrutura química do xileno

O resultado da mistura entre o MIBK e o xileno é mostrado na Figura 4.2.3.5. Aqui podemos observar algumas variações nas intensidades dos picos bem como a sobreposição e a ausência alguns picos se comparados com as análises realizadas isoladamente (Figura 4.2.3.1 e 4.2.3.2).

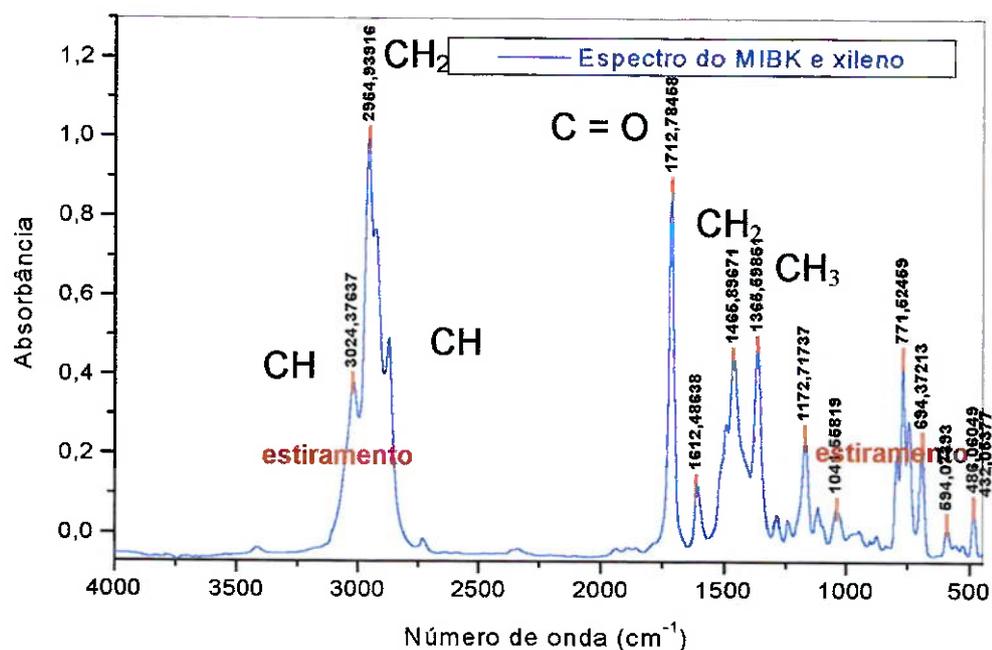


Figura 4.2.3.5: Espectro de FTIR da mistura (50:50) MIBK e xileno

Através da Figura 4.2.3.5 podemos observar a presença e a ausência de alguns picos, anteriormente observados nos espectro do MIBK (Figura 4.2.3.1) e xileno (Figura 4.2.3.2). Como exemplo podemos citar a variação ocorrida na região de estiramento entre 2800 a 3200 cm^{-1} . Nesta região observa-se uma variação nas intensidades das ligações bem como a ausência de alguns picos, anteriormente observados no espectro do xileno. Em contrapartida nesta mesma região observa-se a presença da ligação CH_2 (pico 2954,93)

anteriormente vista no espectro do MIBK. Outro pico característico desta solução pode ser observado na raia 1712,78 (ligação C=O).

Numa etapa seguinte, passamos a analisar o polímero antes da etapa de cura aplicada. Novamente para um melhor análise e compreensão dos resultados fez-se necessário conhecer as estrutura química do PMMA (Figura 4.2.3.6).

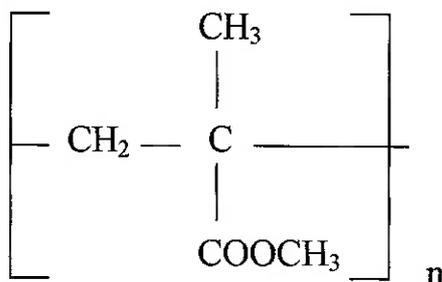


Figura 4.2.3.6: Monômero do PMMA

PMMA na composição 10% diluída em MIBK e xileno foi submetido a diferentes tratamentos térmicos. Em uma primeira etapa, analisamos o polímero antes da etapa de cura. O resultado desta análise pode ser observado na Figura 4.2.3.7.

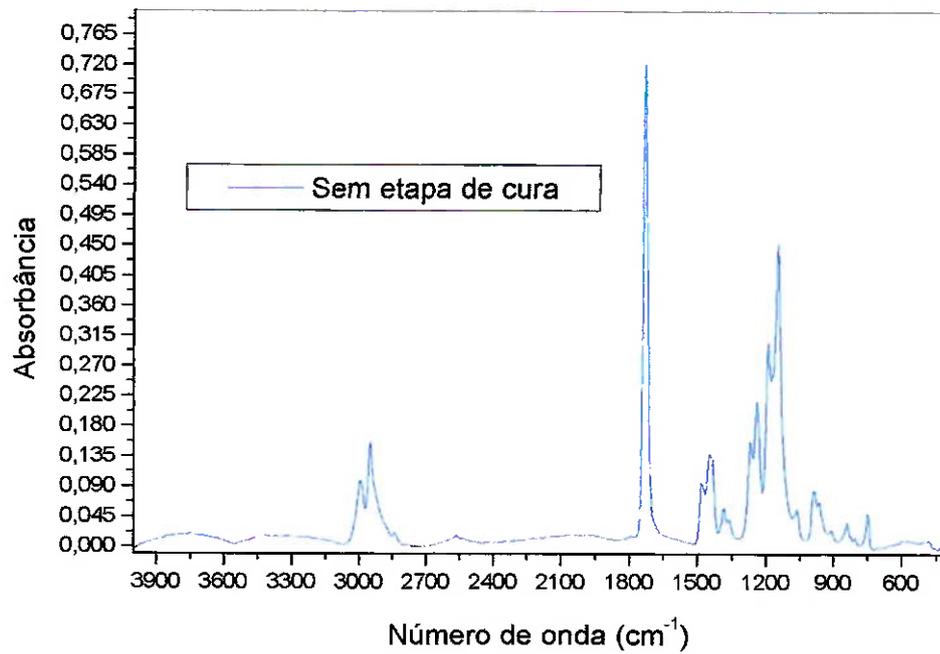


Figura 4.2.3.7.: Espectro do FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno sem etapa de cura.

Numa etapa seguinte submetemos nossas amostras a uma temperatura de 180 e 200°C durante 2 horas. Os resultados destas análises podem ser observados nas Figuras 4.2.3.8 e 4.2.3.9.

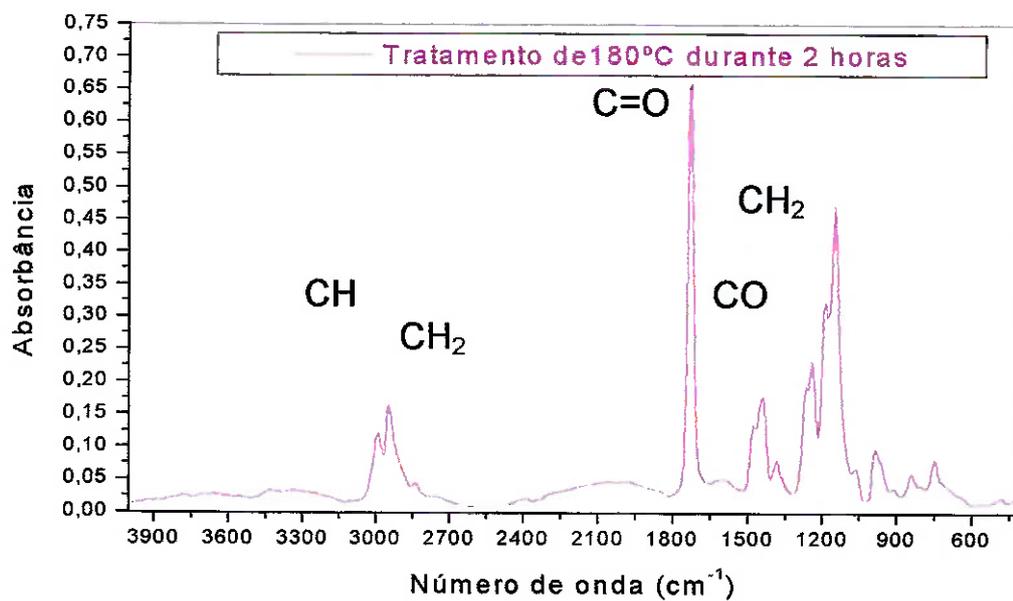


Figura 4.2.3.8.: Espectro do FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno com tratamento térmico de 180 °C durante 2 horas.

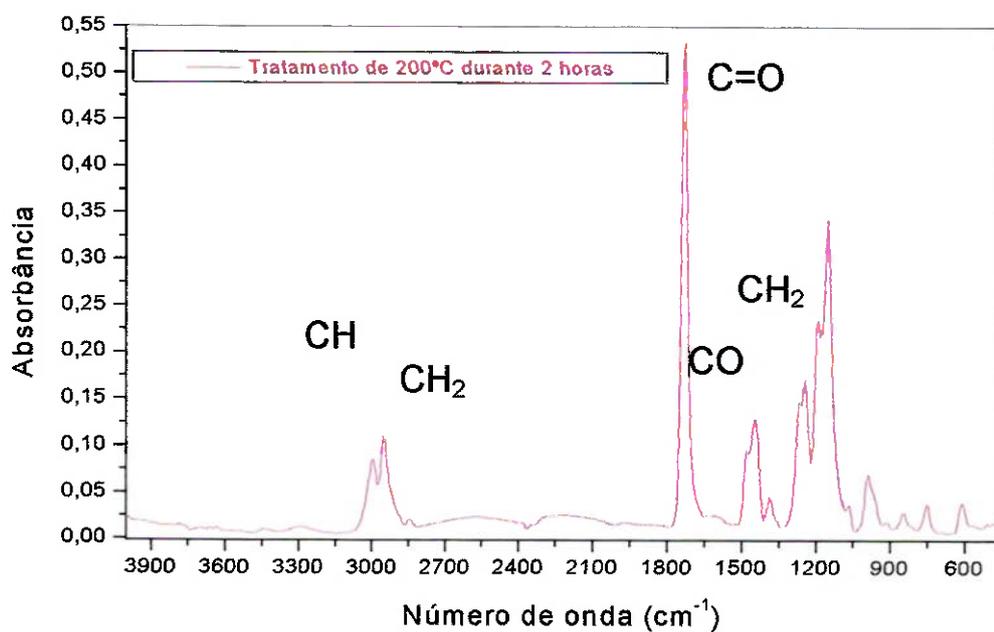


Figura 4.2.3.9.: Espectro do FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno com tratamento térmico de 200°C durante 2 horas.

Se compararmos os resultados obtidos com os tratamentos térmicos de 180 e 200°C, Figuras 4.2.3.8 e 4.2.3.9 respectivamente, com o espectro sem tratamento (Figura 4.2.3.7) podemos observar uma variação nas intensidades das bandas. Acreditamos que esta variação, em grande parte se deva a liberação do solvente e a acomodação da cadeia polimérica durante a etapa de cura aplicada.

Numa etapa seguinte, submetemos a amostra a uma nova análise, aqui passamos a estudar o comportamento das bandas em função de um tempo de cura maior e também em função de um aumento gradativo da temperatura. Para isso submetemos nossa amostra a uma rampa de cura que partiu de 100°C durante 30 minutos em seguida elevamos a mesa para 150, 180 e 200°C também durante 30 minutos e por fim deixamos por 1 hora a 220°C. O resultado desta análise pode ser observado na Figura 4.2.3.9.

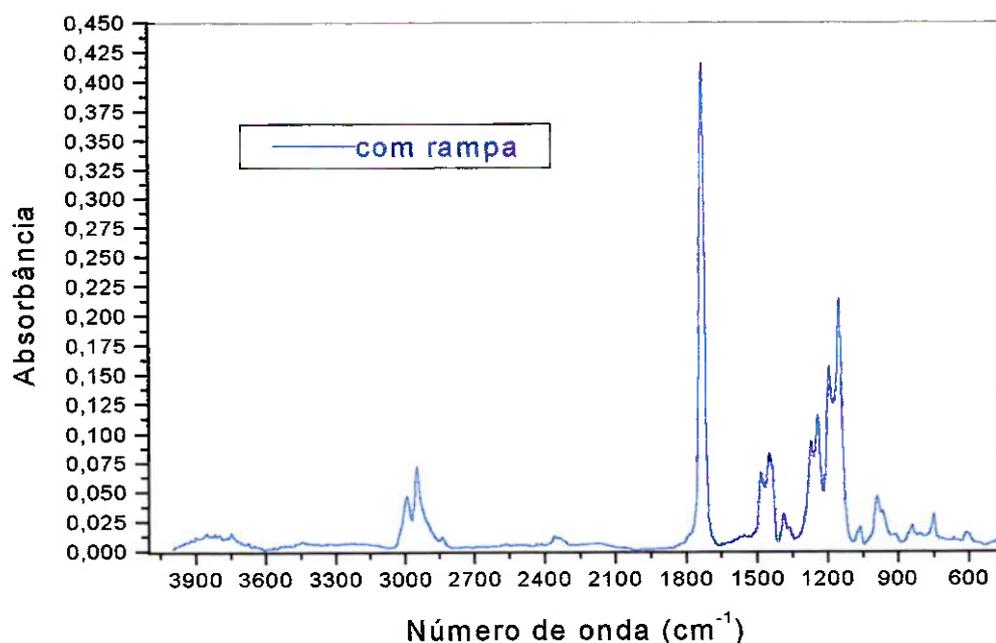


Figura 4.2.3.10.: Espectro do FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno após a rampa de cura.

Através da Figura 4.2.3.10 podemos observar uma variação nas intensidades das bandas, maior do que a observada na Figura 4.2.3.9, onde aplicamos uma cura de 200°C. Esta variação pode ser ainda mais evidenciada da Figura 4.2.3.10. Aqui comparamos os espectros sem o tratamento térmico e com a rampa de cura aplicada.

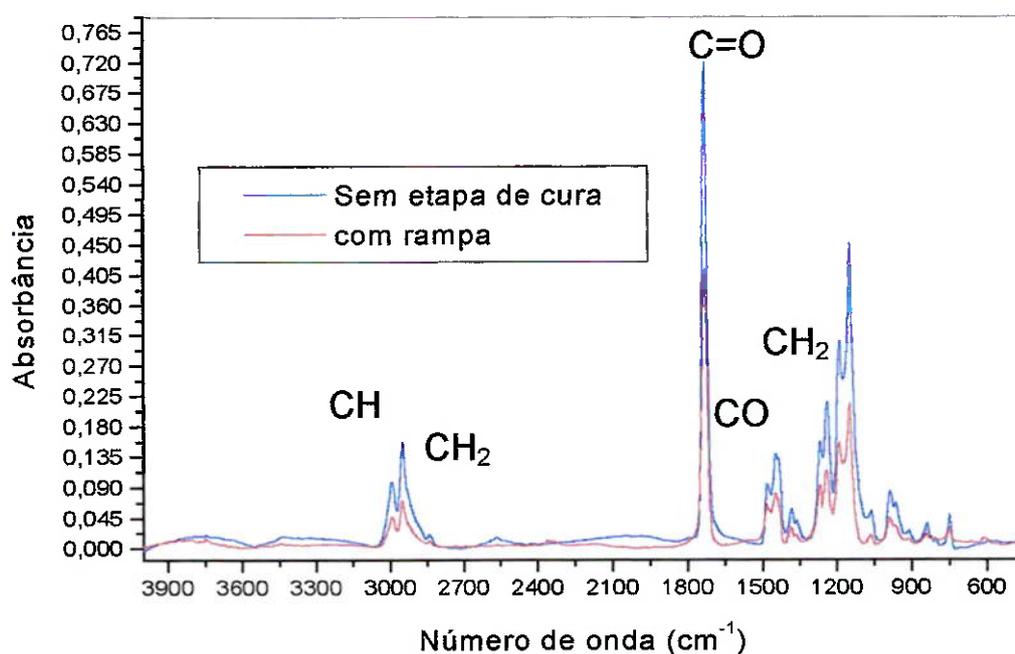


Figura 4.2.3.11.: Espectros de FTIR do PMMA diluído em MIBK e xileno antes e após a rampa de cura

Na Figura 4.2.3.11 observou-se uma significativa variação das intensidades das bandas. Acreditamos que esta variação se deva ao aquecimento gradativo da amostra e conseqüentemente a liberação/difusão suave dos solventes da cadeia polimérica durante o tratamento térmico.

A variação das intensidades das bandas durante o tratamento pode ser observada na Figura 4.2.3.12. Nesta Figura observa-se a variação das intensidades de algumas ligações após os diferentes tratamentos térmicos.

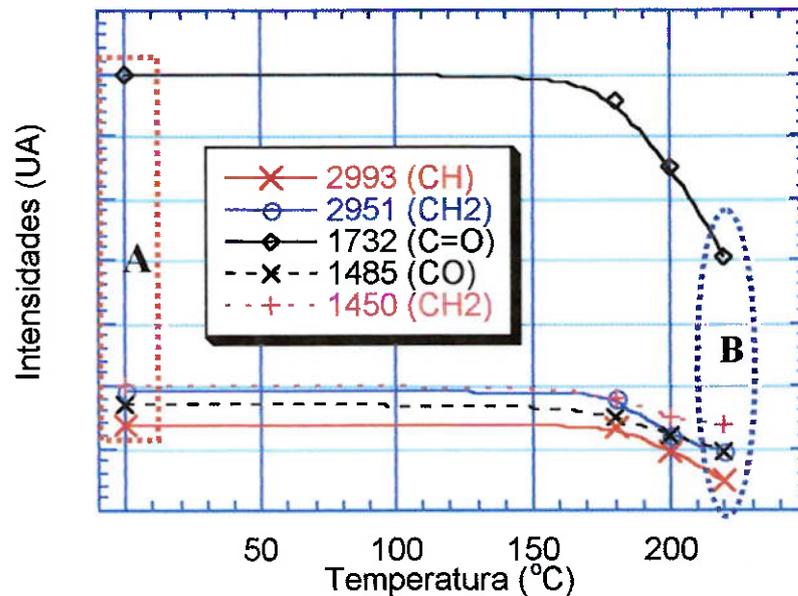


Figura 4.2.3.12.: Intensidades das bandas em função da temperatura de cura aplicada

Através da Figura 4.2.3.12 podemos observar uma significativa redução das intensidades dos picos relacionados em função do aumento da temperatura de cura aplicada. Este fato é evidenciado se compararmos as intensidades dos picos anterior à etapa de cura (região A) e com rampa de cura (região B). Nesta última região podemos observar que a redução das intensidades foi muito mais acentuada, o que nos leva a concluir que ocorreu uma maior acomodação da cadeia polimérica bem como uma maior liberação de solvente da mesma.

Os resultados obtidos com a Análise Térmica Diferencial, Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura, Tensão Mecânica e com a Análise de Infravermelho foram de vital importância para a evolução e desenvolvimento de nosso trabalho. Estas análises permitiram um desenvolvimento eficaz dos tratamentos térmicos aplicados ao polímero.

A sua importância, em nossos processos, pode ser exemplificada nas Figuras 4.2.3.13 e 4.2.3.14, onde podemos observar a influência do tratamento térmico aplicado ao polímero durante o desenvolvimento do trabalho.



Figura 4.2.3.13.: Ruptura da camada de PMMA devido à tensão mecânica ocorrida durante a etapa de cura.



Figura 4.2.3.14.: Ruptura da camada de PMMA devido à tensão mecânica ocorrida durante a etapa de cura.

Através das Figuras 4.2.3.13 e 4.2.3.14 observar-se o efeito da tensão mecânica provocada pelos tratamentos térmicos aplicados ao PMMA durante o desenvolvimento do trabalho. Através da otimização dos tratamentos térmicos aplicados ao polímero foi possível eliminar por completo esses efeitos. Na

Figura 4.2.3.14 observa-se o efeito da tensão mecânica, provocada pelo tratamento térmico em uma estrutura de três camadas. Aqui podemos notar a ruptura da camada de isolamento (alumínio).

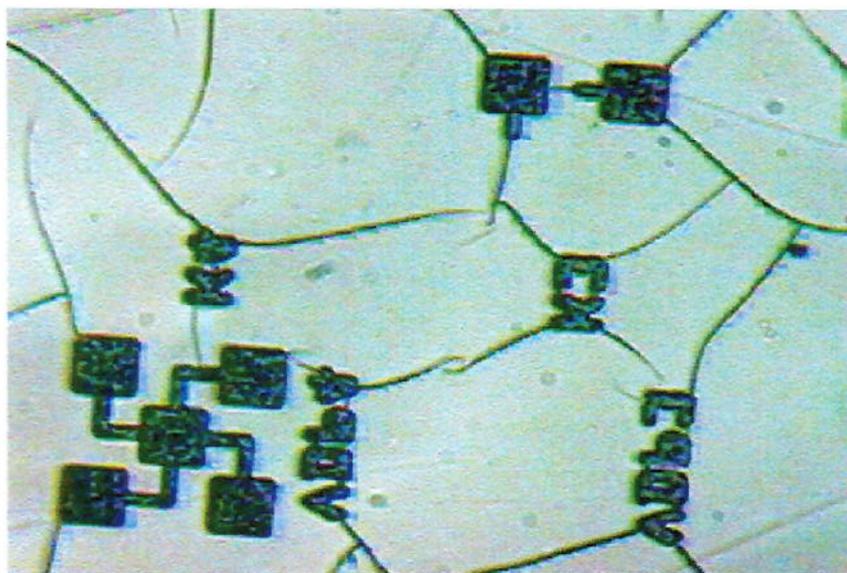


Figura 4.2.3.14.: Ruptura da camada de alumínio provocada pelo tratamento térmico em uma estrutura de três camadas

Os efeitos ilustrados nas Figuras 4.2.3.12, 4.2.3.13 e 4.2.3.14 ocorreram em função do aquecimento e resfriamento aplicados ao polímero serem muito rápidos. Para eliminar este efeito, fez-se necessário aplicar um aquecimento/resfriamento gradual das amostras, isto foi feito utilizando uma rampa de aquecimento e posteriormente deixando-as na chapa quente durante um intervalo de tempo maior para que a temperatura diminuísse gradualmente até atingir o patamar de 50°C.

A influência desta rampa de aquecimento/resfriamento pode ser também observada nas análises de tensão mecânica e FTIR. Neste estudo observar-se

uma significativa variação nos processos com e sem rampa de aquecimento /resfriamento. Um dos fatores observados foi à redução da tensão mecânica do polímero quando o mesmo era submetido aos processos de aquecimento gradual e longo. Um outro fator observado se refere à boa uniformidade obtida em nossos processos.

4.3 – Corrosão do PMMA com plasma de oxigênio configuração RIE

Neste item apresentaremos os resultados obtidos nos processos de corrosão com plasma com um reator de placas paralelas com configuração RIE (descrito no item 3.2.1). Nestas análises diferentes perfis e taxas de corrosões foram obtidos, variando parâmetros como a pressão, potência RF e vazão do gás.

Em um primeiro estudo, verificamos o comportamento da taxa de corrosão em função da vazão de O₂ (oxigênio). A pressão aplicada neste processo foi de 60mTorr e a potência RF aplicada junto ao eletrodo foi de 100 Watts (densidade de potência de 0,5482 Watts/cm²). Um de nossos objetivos foi o de observar as possíveis variações provocadas nas taxas de corrosão em função da variação do fluxo do gás no interior da câmara de processo. Já que em nossos processos tivemos que trabalhar com vazões baixas para que pudéssemos obter pressões da ordem de 5 a 10 mTorr no interior da câmara de processo. O resultado observado na Figura 4.3.1, nos mostra que a taxa de corrosão do PMMA permaneceu praticamente constante com as diferentes vazões utilizadas (10, 25 e 35 sccm). Isto pode ser explicado em função do tempo de permanência dos átomos de oxigênio na câmara de reação, fato este que não contribuiu de forma significativa para o aumento das espécies reativas que participam da corrosão do polímero.

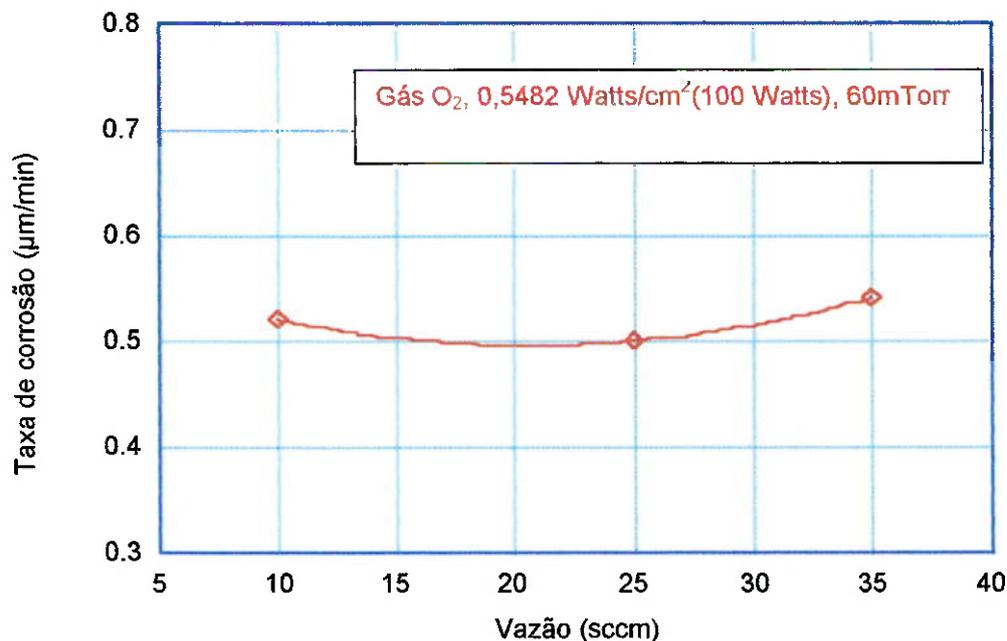


Figura 4.3.1.: Taxa de corrosão em função da vazão

Em seguida passamos a estudar a influência da pressão nas taxas de corrosão do PMMA em plasmas de oxigênio. Para isto aplicamos uma densidade de potência RF no eletrodo de $0,5482 \text{ Watts/cm}^2$ (100Watts) e com vazão constante de 25sccm de O_2 . Este estudo nos permitiu observar um aumento da taxa de corrosão em função do aumento da pressão de processo. Isto ocorre devido o aumento significativo das espécies reativas dentro da câmara de reação, já que o aumento da pressão do gás em nosso sistema diminui o livre caminho médio entre os átomos de oxigênio, gerando assim uma maior quantidade de espécies reativas dentro da câmara de processo que participam da corrosão do polímero. Este resultado pode ser observado na Figura 4.3.2.

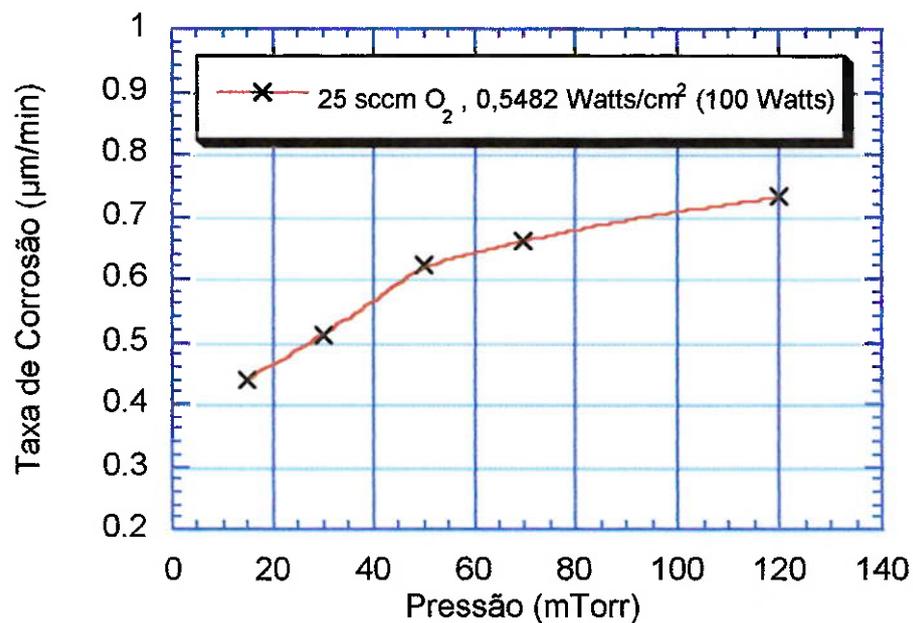


Figura 4.3.2.: Taxa de corrosão em função da pressão

Em um outro estudo passamos a verificar a influência da potência RF nas taxas de corrosões do PMMA. Para isto diferentes densidades de potência foram aplicadas no eletrodo 0,2741, 0,5482, 0,8223 e 1,0964 Watts/cm² (50,100,150 e 200 Watts). A vazão de oxigênio utilizada neste processo foi mantida fixa, em torno de 10sccm. Os resultados apresentados na Figura 4.3.3 mostram que a taxa de corrosão aumenta à com elevação da potência RF aplicada e com o aumento da pressão. Isto pode ser facilmente compreendido, pois o aumento da potência implica em um aumento de energia transferida ao sistema, que por sua vez provoca uma maior dissociação dos átomos de oxigênio dentro do reator, aumentando a quantidade de espécies reativas que participam da corrosão do polímero.

Este fato pode ser evidenciado se utilizarmos como exemplo o caso onde aplicamos uma densidade de potência RF de $1,0964 \text{ Watts/cm}^2$ com uma pressão de 120 mTorr. Aqui obtivemos a maior taxa de corrosão (nesta configuração) em torno de $2.2 \mu\text{m/min}$.

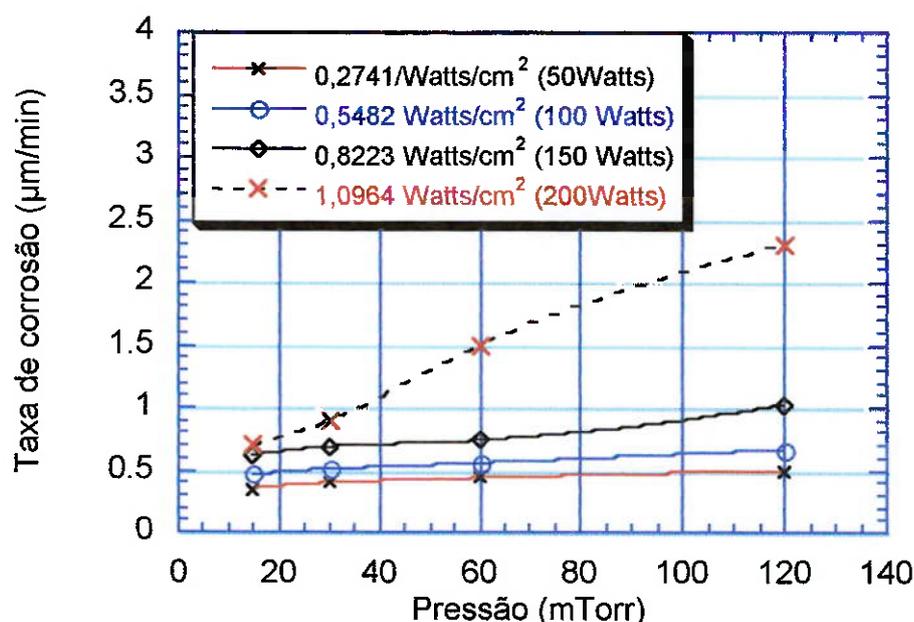


Figura 4.3.3.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada.

As influências da pressão e da potência nas taxas de corrosões podem ser explicadas em função da variação da tensão de auto polarização (IVdcl) no sistema.

Se observarmos a Figura 4.3.4 onde temos a taxa de corrosão em função do IVdcl, podemos notar um aumento da taxa de corrosão com o aumento da pressão, contudo temos que este aumento está associado a uma redução do IVdcl. Este fato pode ser explicado se partirmos do seguinte princípio. Sabemos que a superfície do polímero está sendo atacada por diversas espécies reativas. Estas espécies podem reagir espontaneamente

com a superfície (corrosão química) do polímero formando um produto volátil (CO , H_2O) ou pode ser atacada fisicamente por bombardeamento iônico.

Em nosso caso temos um processo de corrosão química enriquecido por um processo físico, provocado pelo ataque dos íons de oxigênio. Isto pode ser explicado se tomarmos como exemplo o processo onde utilizamos a pressão de 15 mTorr (Figura 4.3.4). Nestas condições o livre caminho médio entre os átomos é maior, entretanto a quantidade de espécies reativas dentro do reator é menor. O aumento do IVdcl para esta pressão indica que uma grande quantidade de íons está sendo atraída para o eletrodo de menor potencial, provocando um maior ataque físico ao polímero, isto é, temos pouca participação do oxigênio atômico na corrosão do polímero.

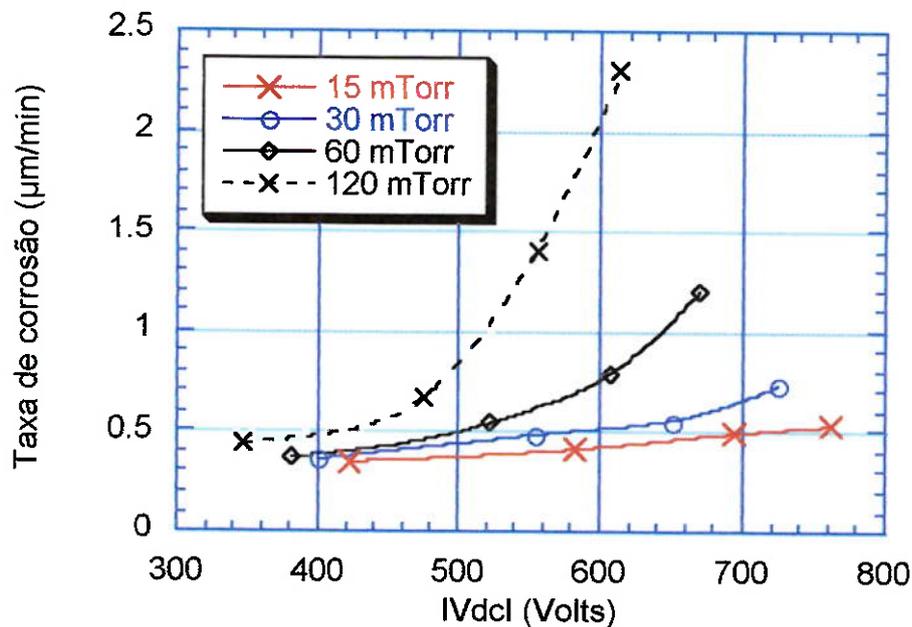


Figura 4.3.4.: Taxa de corrosão em função do IVdcl

Para isto torna-se válido podemos utilizar como exemplo o processo onde utilizamos a pressão de 120mTorr. Neste processo temos um aumento dos átomos de oxigênio, aqui o livre caminho médio é menor o que induz em um aumento na dissociação dos átomos de oxigênio, gerando assim uma maior quantidade de espécies reativas que participam da corrosão. Neste caso temos que o íon de oxigênio interage com a superfície do polímero gerando diversos sítios ativos que por sua vez são ocupados pelo oxigênio atômico, que por sua vez gera um aumento na formação de CO e H₂O. Um diagrama esquemático deste efeito pode ser observado na Figura 4.3.5.

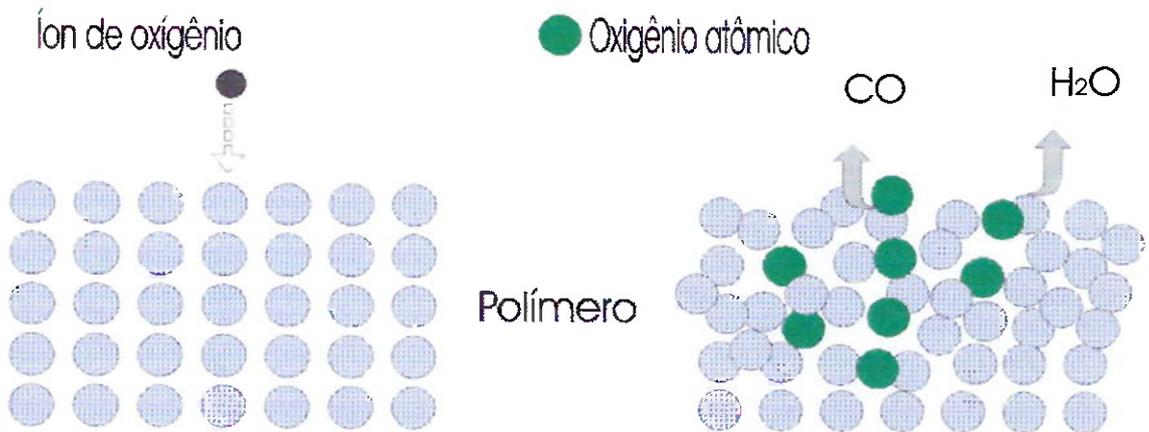


Figura 4.3.5.: Diagrama esquemático da corrosão química do PMMA enriquecido por um processo físico.

4.4 – Corrosão do PMMA com plasma de oxigênio configuração ICP

Neste item apresentaremos os resultados obtidos nos processos de corrosão com plasma em um reator com configuração ICP (descrito anteriormente no item 3.2.2). Neste estudo variamos a pressão, a vazão a potência na bobina e a potência no eletrodo em nossos processos visando observar a sua influência nos processos de corrosão do PMMA.

Em uma primeira etapa passamos a estudar a influência do aumento da vazão de oxigênio em nossos processos, para isto, foram utilizadas três amostras. Para todas as amostra mantivemos a pressão dentro do reator constante, em torno de 60 mTorr, a potência aplicada na bobina e no eletrodo ficaram fixas em 100 Watts (densidade de potência de $0,5482 \text{ Watts/cm}^2$) respectivamente, e o gás de processo utilizado foi o oxigênio. Na primeira amostra utilizamos uma vazão de 15 sccm. Já para a segunda amostra 25 sccm e por fim, na terceira amostra utilizamos uma vazão de 35 sccm.

Através dos resultados apresentados na Figura 4.4.1, podemos observar que não ocorreu nenhuma variação significativa da taxa de corrosão em função da vazão utilizada. Acreditamos que este fato se deva ao tempo de permanência dos átomos de oxigênio dentro da câmara de processo.

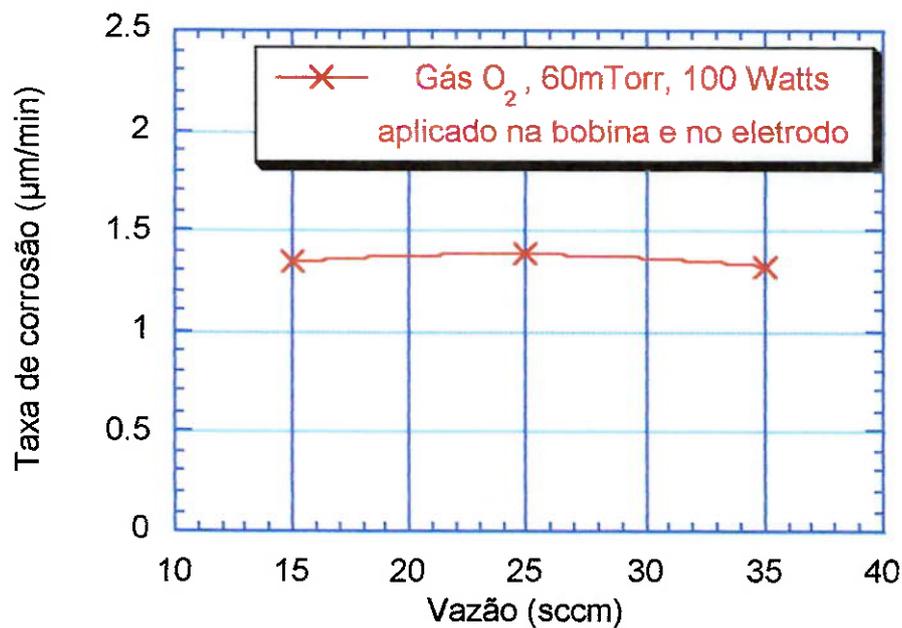


Figura 4.4.1.: Taxa de corrosão em função da vazão no sistema ICP

Em um segundo passo, estudamos a influência do aumento da potência RF aplicada à bobina (acoplada em nosso sistema - ICP) nas taxas de corrosão do PMMA. Para isso, diversas potências foram aplicadas à bobina (20, 50, 100). A potência aplicada no eletrodo ficou fixa em 0 (zero) Watts, a vazão de oxigênio permaneceu constante em 15sccm, e a pressão utilizada nestes processos foi de 60 mTorr.

O resultado pode ser observado na Figura 4.4.2, aqui observamos que ocorreu uma pequena variação na taxa de corrosão do polímero. Vale destacar que o processo de corrosão de polímero neste caso é químico, pois não há um potencial RF aplicado junto ao eletrodo, portanto a pequena variação observada na taxa de corrosão se deve ao aumento da densidade de espécies

reativas dentro da câmara de reação devido a elevação da potência RF aplicada junto á bobina.

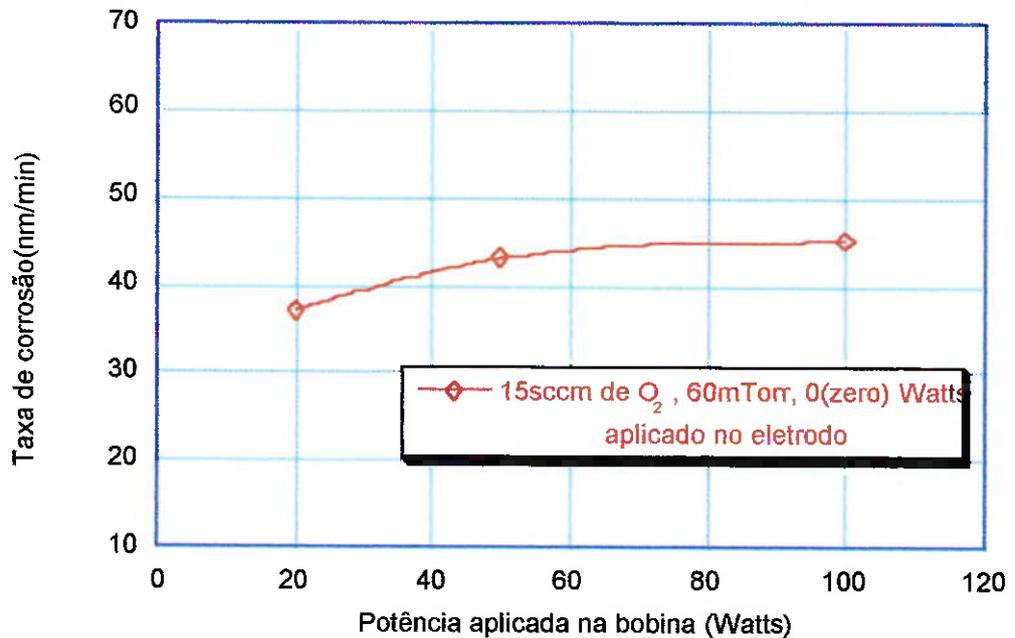


Figura 4.4.2.: Taxa de corrosão em função da potência aplicada na bobina

Em seguida passamos a estudar a influência da pressão, da potência RF aplicada, tanto no eletrodo como na bobina em nossas taxas de corrosão. Para isto, diferentes pressões e potências foram aplicadas ao sistema e diferentes taxas de corrosões foram obtidas. A Figura 4.4.3 ilustra a taxa de corrosão do PMMA em função da pressão aplicada, que neste caso foi de 15, 30, 60 e 120 mTorr. A potência RF aplicada na bobina variou de 50, 100 e 150 Watts, e mantivemos a densidade de potência aplicada no eletrodo fixa em $0,2741 \text{ Watts/cm}^2$ (50 Watts) e a vazão de oxigênio utilizada foi de 13sccm.

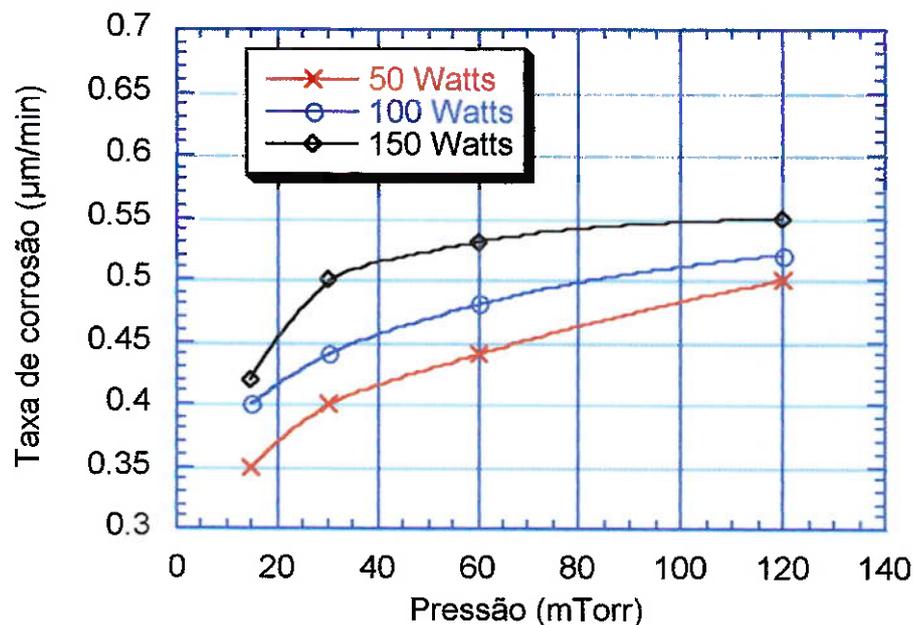


Figura 4.4.3.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada na bobina, e densidade de potência de $0,2741 \text{ Watts/cm}^2$ (50 Watts) no eletrodo.

O resultado desta análise nos mostra claramente um aumento da taxa de corrosão em função do aumento da pressão e da potência aplicada. Neste processo temos a geração de uma grande quantidade de espécies reativas devido ao potencial aplicado junto à bobina e pelo aumento da pressão. Outro fator que contribui de forma significativa para o aumento da taxa de corrosão são os íons gerados no plasma. Estes serão atraídos para o eletrodo proporcionando assim um maior ataque às estruturas poliméricas.

O aumento desta taxa pode ser ainda mais evidenciado na Figura 4.4.4, Neste caso aplicamos uma densidade de potência de $0,4385 \text{ Watts/cm}^2$ (80

Watts) no eletrodo. Observe que agora temos um potencial maior aplicado junto ao eletrodo, a elevação deste potencial induz um aumento significativo de energia transferida ao sistema e faz com que os íons de oxigênio sejam atraídos muito mais intensamente para a superfície do eletrodo onde esta posicionada a amostra a ser corroída.

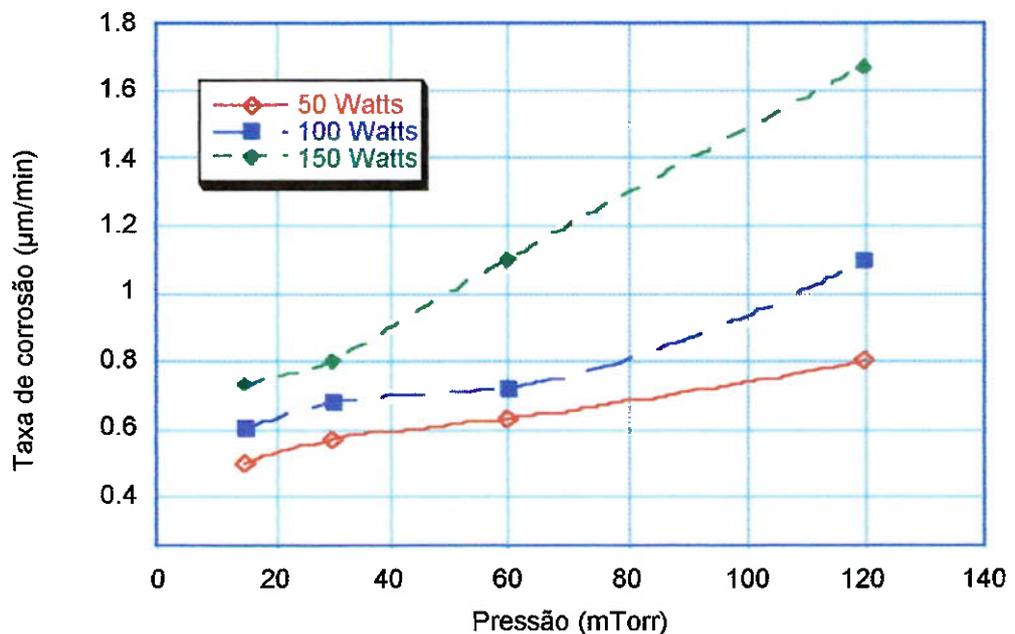


Figura 4.4.4.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada na bobina e $0,4385 \text{ Watts/cm}^2$ no (80 Watts) eletrodo.

Em uma nova etapa, aplicamos junto ao eletrodo uma densidade de potencia de $0,5482 \text{ Watts/cm}^2$ (100 Watts). Na bobina mantivemos as mesmas potências aplicadas anteriormente, (50, 100 e 150 Watts). Novamente podemos observar um aumento das taxas de corrosão do polímero. Os resultados são mostrados na Figura 4.4.5.

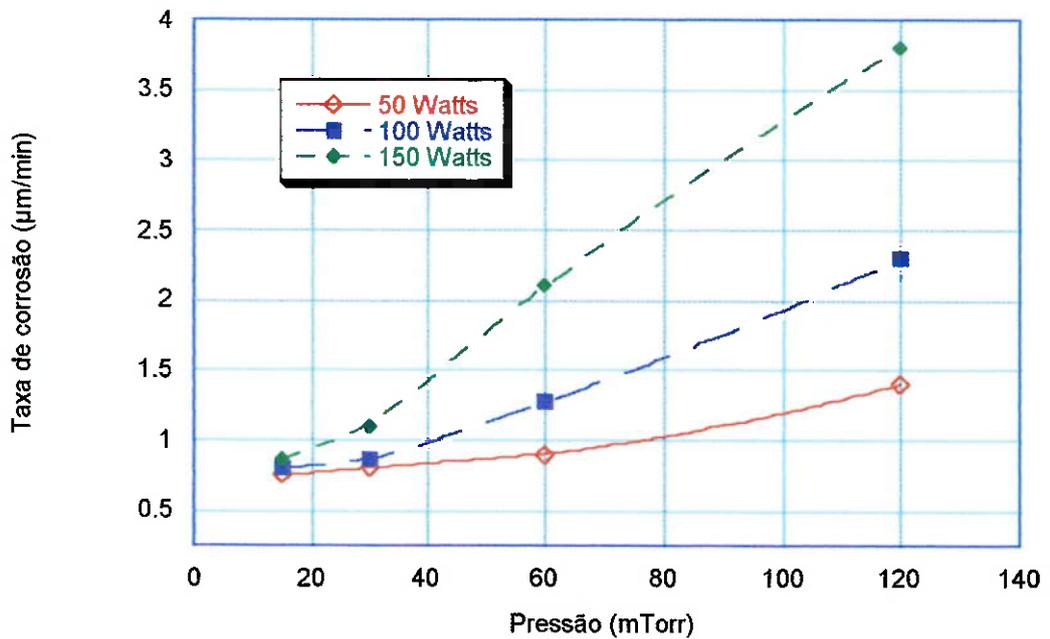


Figura 4.4.5.: Taxa de corrosão em função da pressão e potência RF aplicada na bobina e 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) no eletrodo.

Nesta condição tivemos um aumento significativo da taxa de corrosão, se compararmos com os outros processos. Com pressão de 120mTorr, 150 Watts aplicado na bobina e densidade de potência de 0,5482 Watts cm² (100 Watts) aplicada ao eletrodo obtivemos a nossa maior taxa de corrosão, cerca de 3,8µm/min. Acreditamos que este aumento se deva a elevação do potencial aplicado junto ao eletrodo. Que por sua vez atraiu os íons de oxigênio mais intensamente, gerando assim grande quantidade de sítios ativos que foram ocupados pelo oxigênio atômico gerando subprodutos que posteriormente foram removidos do sistema.

As diferentes taxas de corrosões obtidas com as diferentes condições de processo também podem ser explicadas em função da variação do IVdcl no sistema.

Os valores de IVdcl obtidos no sistema ICP foram menores se comparados com os processos realizados com o sistema RIE. A variação do IVdcl se deve principalmente a dois fatores. O primeiro fator é a introdução da bobina planar em nosso sistema, que por sua vez produz uma variação no potencial do plasma, o segundo fator é que o processo de corrosão do polímero é um processo químico enriquecido pelo ataque físico.

O fato acima pode ser explicado se tomarmos como exemplo a Figura 4.4.6. Esta Figura nos mostra a variação da taxa de corrosão em função do IVdcl. Neste processo temos que a potência aplicada junto à bobina foi de 50 Watts e a densidade de potência aplicada ao eletrodo foi de 0,2741, 0,4385 e 0,5482 Watts/cm² (50, 80 e 100 Watts). Sabemos que em baixas pressões o livre caminho médio entre os átomos é maior e a quantidade de espécies reativas dentro do reator é menor, contudo com a elevação do potencial junto à bobina temos um aumento de energia no sistema, que por sua vez aumenta o número de colisões entre os átomos de oxigênio, elevando assim a densidade de espécies reativas dentro do reator. Conseqüentemente temos uma quantidade maior de espécies reativas que participam da corrosão chegando a superfície da amostra. Entretanto o aumento deste potencial junto à bobina varia o potencial de plasma do sistema que por sua vez altera o IVdcl.

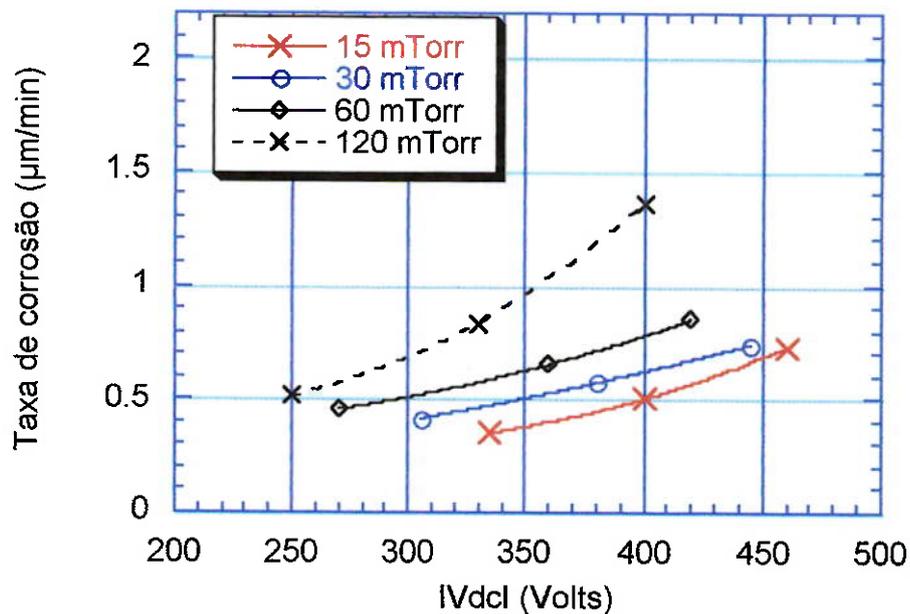


Figura 4.4.6.: Taxa de corrosão em função do IVdcl

Para pressões maiores temos um aumento na densidade de átomos de oxigênio, este aumento associado a um aumento na potência aplicada junto à bobina induz um aumento na dissociação dos átomos de oxigênio, gerando assim maior quantidade de espécies reativas que participam da corrosão. Aqui temos que o íon de oxigênio é atraído pelo potencial aplicado junto ao eletrodo e interage com a superfície do polímero gerando diversos sítios ativos que são ocupados pelo oxigênio atômico.

A influência da variação da potência pode ser melhor observada na Figura 4.4.7. Imagine que um potencial constante seja aplicado junto à bobina, portanto temos a geração de radicais e íons de oxigênio, e diferentes potências sejam aplicadas no eletrodo. Com o aumento da potência no eletrodo temos

que os íons de oxigênio serão atraídos mais intensamente para a superfície do polímero, interagindo com a mesma gerando assim sítios ativos que por sua vez irão reagir com as espécies formando produtos voláteis.

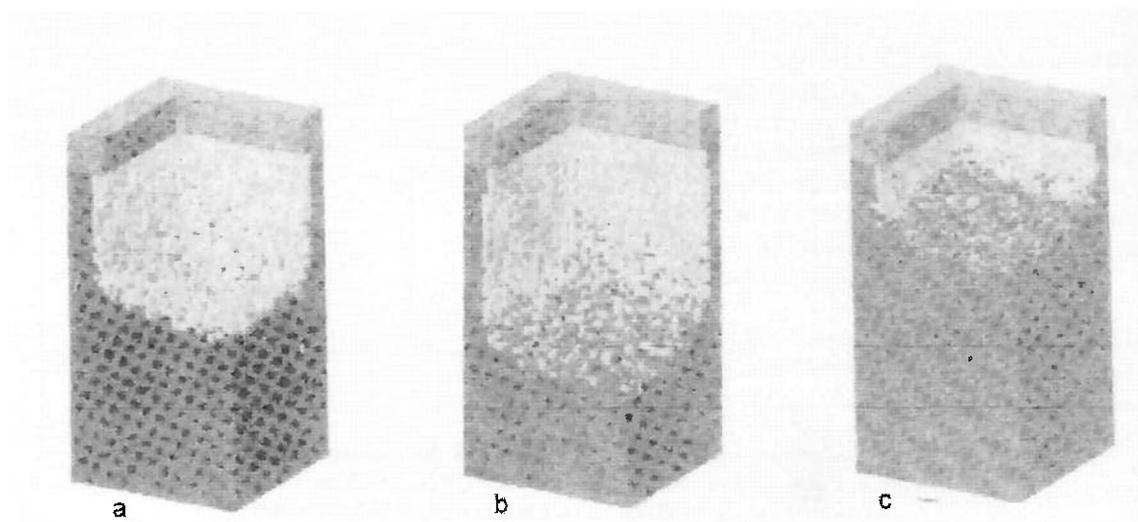


Figura 4.4.7.: Evolução da corrosão em função do fluxo de íons. (a) Fluxo de 10%, (b) Fluxo de 50% e (c) fluxo de 90%[60].

O aumento da potência junto ao eletrodo nos permite obter uma relação [60] entre um processo de corrosão física (pelos íons de oxigênio) e um processo de corrosão química enriquecida fisicamente (átomos de oxigênio e íons) Figura 4.3.5. Se observarmos a Figura 4.4.7 (a) podemos notar que 10% do fluxo de íons de oxigênio foram atraídos para a superfície do polímero entretanto temos uma grande quantidade de oxigênio atômico interagindo com os sítios ativos gerados pelos íons. O efeito observado nesta Figura (4.4.7 (a)) também pode ser observado em nossos processos conforme ilustrado na Figura 4.4.3.

Já na Figura 4.4.7 (b) podemos observar um processo químico enriquecido pelo ataque iônico, note que devido a elevação da potência no eletrodo temos que uma maior quantidade de íons (50% do fluxo) interagindo com a superfície da amostra, gerando assim uma quantidade maior de sítios ativos e conseqüentemente aumentando a taxa de corrosão. O fato acima também foi observado em nossos processos, Figuras 4.4.4 e 4.4.5. Aqui com a elevação da potência no eletrodo resultou em um aumento na taxa de corrosão do polímero. Entretanto, com a aplicação de um potencial ainda maior no eletrodo (Figura 4.4.7 (c)) temos que os íons de oxigênio são atraídos muito mais intensamente (fluxo de 90%) para a superfície do polímero e conseqüentemente, a geração de uma grande quantidade de sítios ativos, porém uma pequena parcela de espécies reativas (oxigênio atômico) esta interagindo com estes sítios, devido a variação na relação íons/átomos de oxigênio (Figura 4.4.8), reduzindo assim a taxa de corrosão do polímero, já que neste caso o processo de corrosão predominante e mais físico.

O efeito mostrado na Figura 4.4.7 (c) não pode ser observado em nossos processos pois o aumento excessivo da potência (acima de 100 Watts) promoveu a degradação das estruturas, Figura 4.4.11.

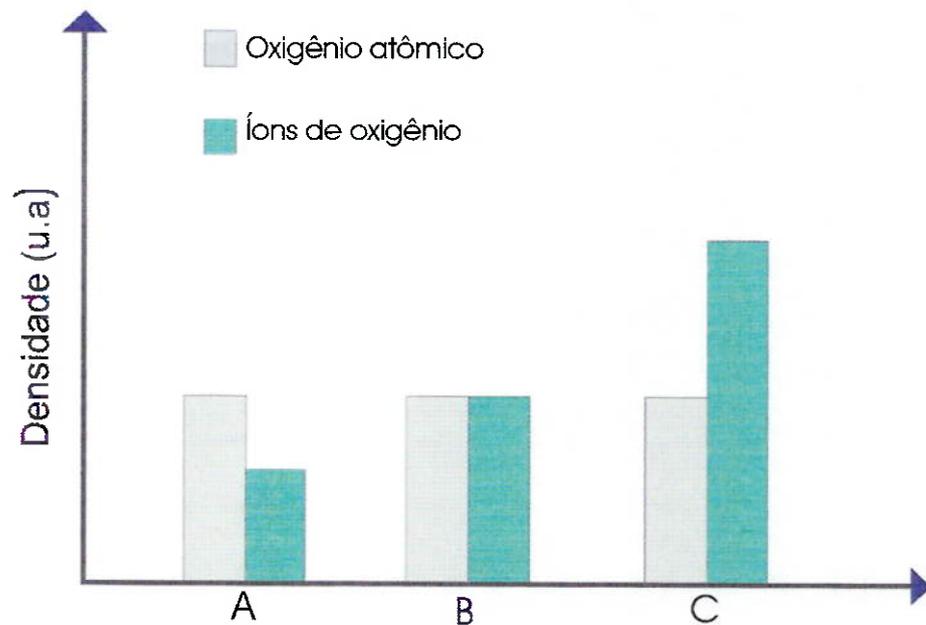


Figura 4.4.8.: Relação do fluxo de oxigênio atômico / íons oxigênio em função do aumento da potência no eletrodo

A Figura 4.4.8 mostra a variação da relação entre o oxigênio atômico / íons de oxigênio em função do aumento da potência junto ao eletrodo. Onde em (A) temos um fluxo de íons de 10%, em (B) 50% e em (C) um fluxo de íons de 90% que por sua vez induz ao polímero um ataque muito mais físico do que químico as estruturas poliméricas.

Em nossos experimentos podemos confirmar a variação da taxa de corrosão com o aumento da potência aplicada junto ao eletrodo. Os resultados podem ser visto nas Figuras 4.4.9 e 4.4.10 onde aplicamos no eletrodo, 0,4385 e 0,5482 Watts/cm² (80 e 100 Watts) respectivamente.

Novamente observa-se o aumento da taxa de corrosão em função do aumento da potência aplicada. A elevação do potencial fez com que mais íons de oxigênio fossem atraídos muito mais intensamente para a superfície do

polímero, gerando assim, uma maior quantidade de sítios ativos que foram ocupados pelo oxigênio atômico.

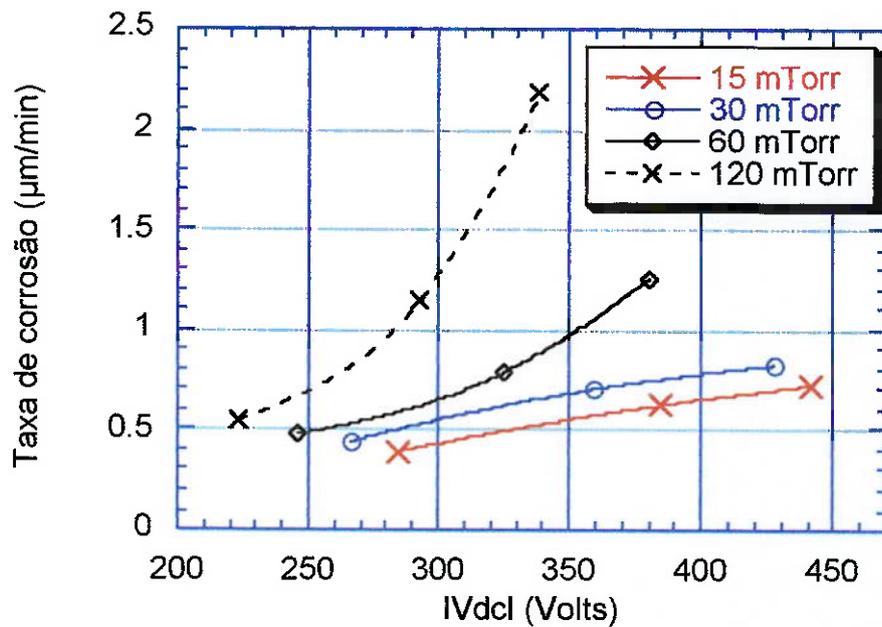


Figura 4.4.9.: Taxa de corrosão em função do IVdcl

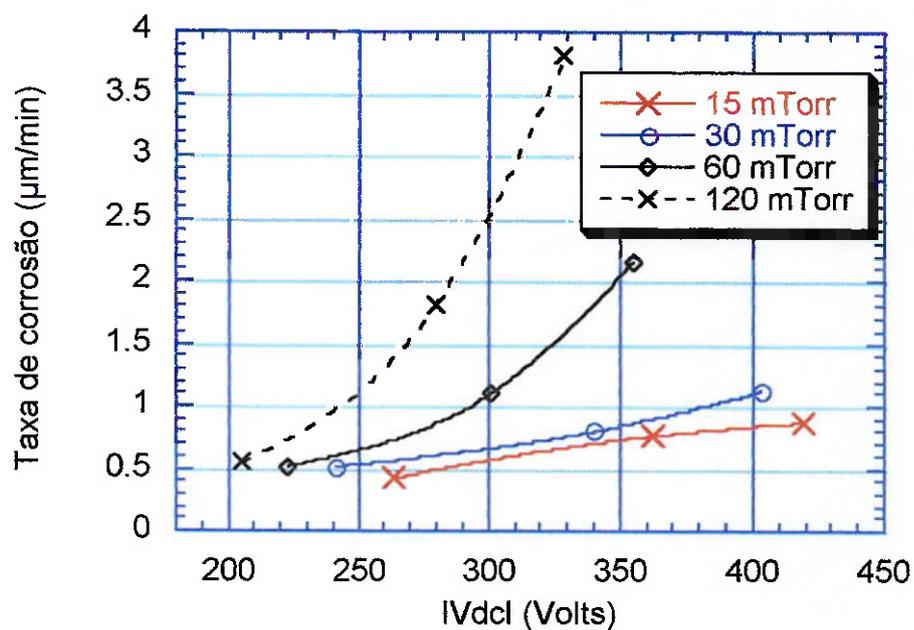


Figura 4.4.10.: Taxa de corrosão em função do IVdcl

Entretanto, a elevação deste potencial associado a um aumento da pressão do sistema provocou a degradação de algumas estruturas (Figura 4.4.11). Acreditamos que esta degradação se deva em grande parte ao bombardeamento iônico provocado pela elevada potência RF aplicada na bobina e no eletrodo, que resultou na elevação da temperatura da amostra durante o processo de corrosão.

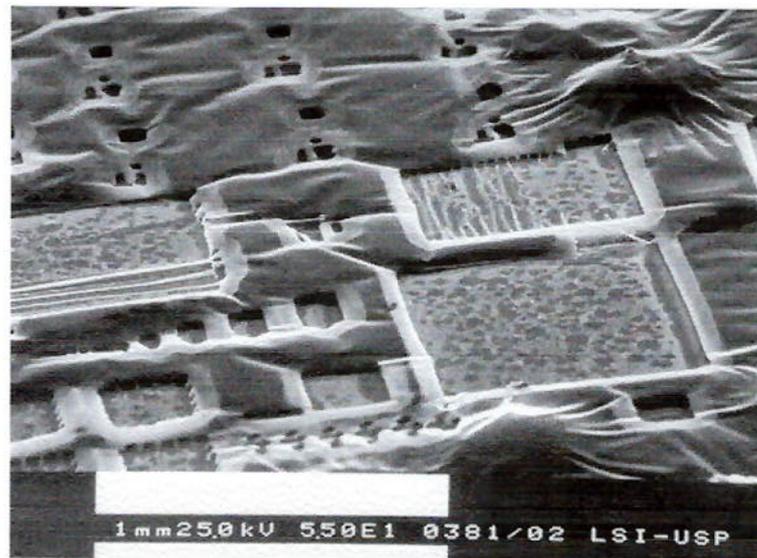


Figura 4.4.11.: Estrutura após a corrosão do PMMA. Condições de processo 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) no eletrodo, 150 Watts na bobina e 120mTorr.

4.5 – Perfis obtidos com a configuração RIE

Neste tópico apresentaremos as diversas estruturas e perfis obtidos em função das condições de processo aplicadas. Nosso intuito aqui foi o de observar e estudar a influência da pressão na obtenção de estruturas de elevadas razões de aspecto. Para este estudo diferentes pressões foram aplicadas e diferentes perfis e estruturas foram obtidos. Os perfis obtidos foram fotografados com o auxílio de um microscópio eletrônico e os resultados podem ser observados nas figuras que seguem.

A Figura 4.5.1 mostra o perfil de corrosão obtido com um sistema RIE. Neste caso a pressão do processo foi de 10mTorr e a vazão de oxigênio utilizada foi de 7sccm. A densidade de potência aplicada ao eletrodo neste processo foi de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) e a taxa de corrosão foi de aproximadamente 0,5µm/min. Observa-se aqui um perfil de corrosão anisotrópico e se aplicarmos o conceito de anisotropia discutido no capítulo 2, teremos uma relação de 15:1 para a pressão de 10mTorr.

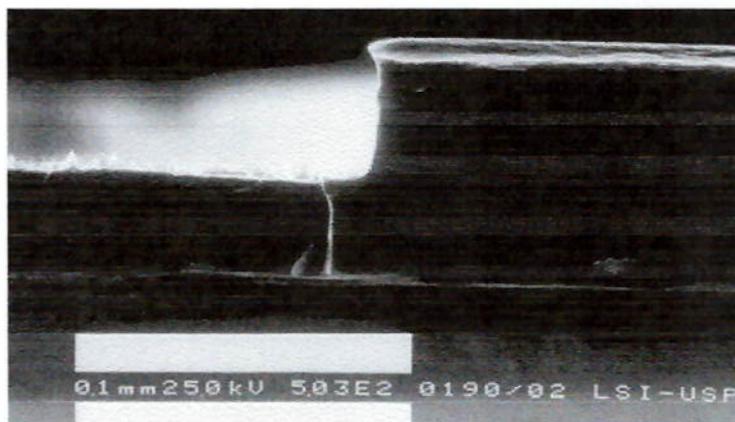


Figura 4.5.1.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 10mTorr, densidade de potência de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts).

A mesma anisotropia não pode ser observada na Figura 4.5.2. aqui observa-se um perfil um pouco mais isotrópico se compararmos com o perfil obtido com o processo de 10mTorr (Figura 4.5.1), este aumento pode ser observado já que tivemos uma aumento na relação entre a taxa de corrosão vertical e horizontal e que foi de 13:1.

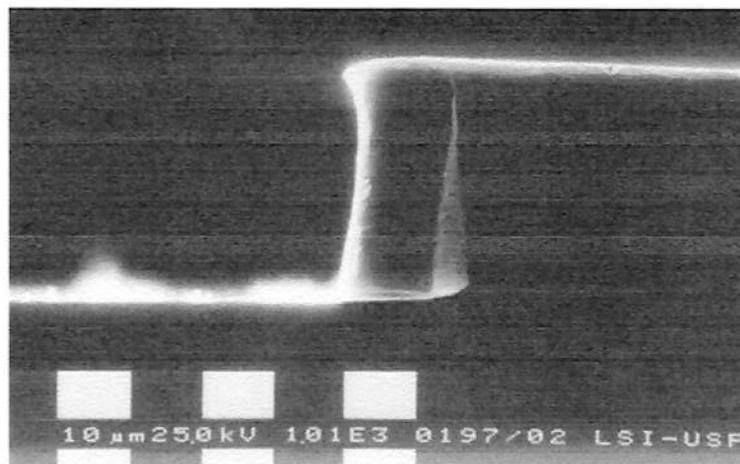


Figura 4.5.2.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 20mTorr, densidade de potência de $0,5482 \text{ Watts/cm}^2$ (100 Watts).

Já taxas de corrosão obtidas nestas condições ($0,5482 \text{ Watts/cm}^2$ e 20 mTorr) foram um pouco maiores em torno de $0,6 \mu\text{m}/\text{min}$.

Na Figura 4.5.3, podemos observar um perfil um pouco mais isotrópico. A relação de isotropia foi de 8:1. O diminuição da anisotropia neste processo se deve ao aumento da pressão. Nestas condições de processo, 60 mTorr e $0,5482 \text{ Watts/cm}^2$ (100 Watts) a taxa de corrosão foi de a $0,7 \mu\text{m}/\text{min}$.

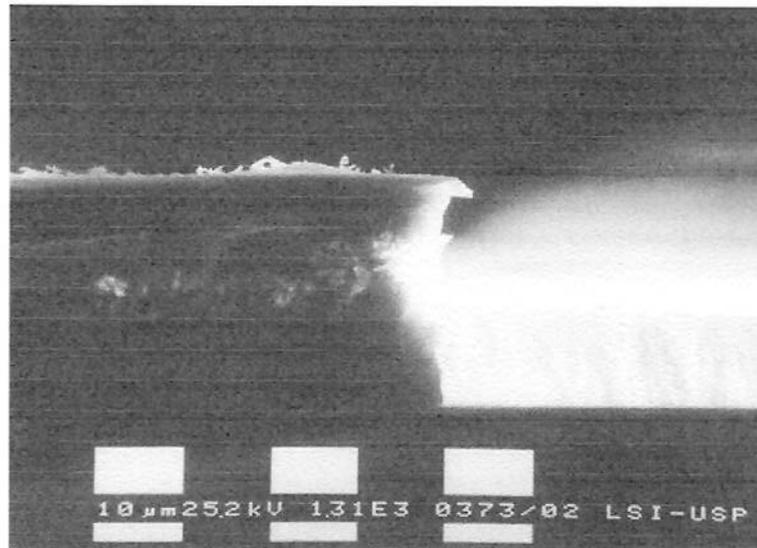


Figura 4.5.3.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 60mTorr, densidade de potência de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts).

O mesmo fato repetiu-se no processo seguinte onde variamos a pressão de processo para 120mTorr, e a densidade de potência foi mantida em 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) e a taxa de corrosão obtida nestas condições foi um pouco maior devido ao aumento das espécies reativas dentro da câmara de processo e ficou em torno de 0,8μm/min e a relação entre as taxas de corrosão vertical e horizontal e foi de 8:1.

A Figura 4.5.4 mostra o perfil obtido nestas condições. Aqui podemos observar um perfil bem mais isotrópico se comparados com os perfis obtidos anteriormente.

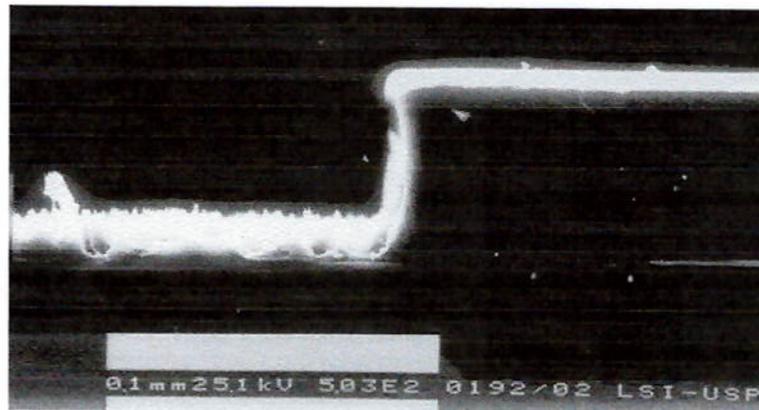


Figura 4.5.4.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 120mTorr, potência de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts).

Através dos perfis, principalmente ilustrados nas Figuras 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 e 4.5.4 podemos observar claramente o efeito do aumento da pressão nos perfis de processo. Podemos observar que no processo onde utilizamos uma pressão de 10mTorr obtivemos um perfil bem mais anisotrópico se comparado com o processo onde mantivemos uma pressão de 120mTorr (Figura 4.5.4) onde obtivemos um perfil mais isotrópico. Vale citar que não só a pressão contribuiu para a formação destes perfis, tipo barril. Outros fator importante é os íons de oxigênio de baixa energia, que durante o processo de corrosão reagiram com as paredes das estruturas formando perfis mais isotrópicos. A influência do aumento da pressão em nossos processos é mostrada na Figura 4.5.5, onde podemos observar que a maior anisotropia foi obtida nos processos com baixas pressões 10 e 20 mTorr, entretanto com o aumento da pressão para de 60m e 120mTorr obtivemos um aumento na isotropia. Isto se deve em grande parte à elevação da quantidade das espécies reativas dentro da câmara de processo em função do aumento da pressão de processo.

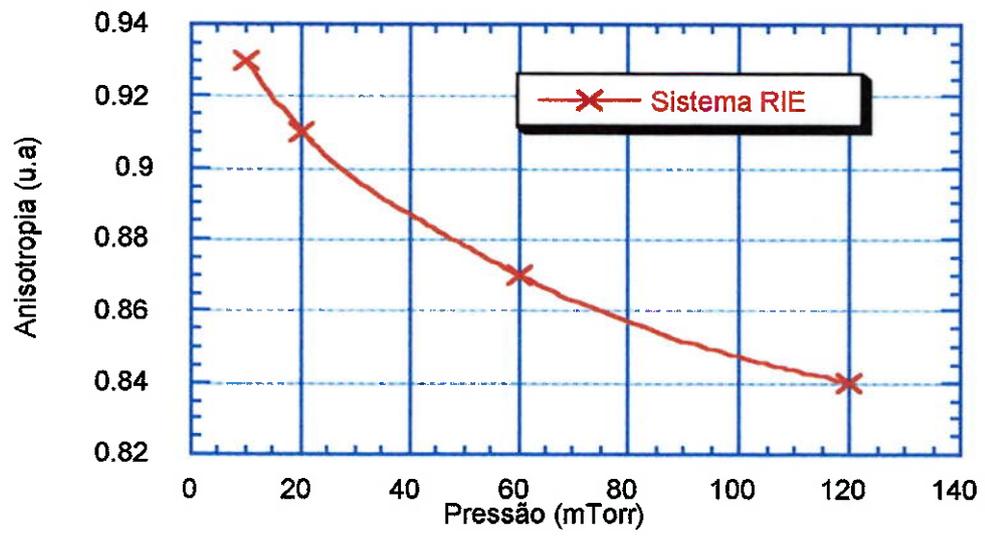


Figura 4.5.5.: Anisotropia das estruturas obtida com a corrosão do PMMA em função da pressão.

4.6- Perfis obtidos com a configuração ICP

Neste tópico apresentaremos as diversas estruturas e perfis obtidos com plasmas de altas densidades, todos em função das diversas condições de processos aplicadas. Nosso intuito aqui foi o de observar a influência da pressão na obtenção de estruturas de elevadas razões de aspecto. Para este estudo diferentes pressões foram aplicadas e diferentes perfis e estruturas foram obtidos e fotografados com o auxílio de um microscópio eletrônico e os resultados podem ser observados nas Figuras que seguem.

Em uma primeira etapa utilizamos uma pressão de 5 mTorr, entretanto devido a limitações impostas ao nosso sistema tivemos que utilizar uma vazão de 3.5 sccm de oxigênio para que a pressão desejada pudesse ser atingida. Nesta condição obtivemos uma taxa de corrosão de $0,7\mu\text{m}/\text{min}$. A densidade de potência aplicada junto ao eletrodo foi de $0.5482\text{ Watts}/\text{cm}^2$ (100 Watts) e de 150 Watts na bobina. O resultado pode é mostrado na Figura 4.6.1.

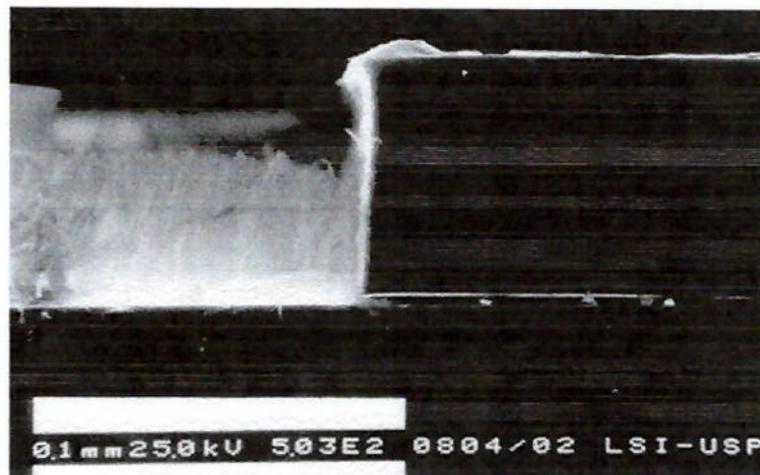


Figura 4.6.1.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 5mTorr, densidade de potência de $0,5482\text{ Watts}/\text{cm}^2$ (100 Watts) no eletrodo e 150 Watts na bobina.

Através da Figura 4.6.1 podemos observar um perfil bem anisotrópico, vale dizer que nestas condições obtivemos a maior anisotropia em nossos processos, a relação entre a taxa de corrosão vertical e horizontal e foi de 18:1.

Na seqüência variamos a pressão de processo de 10, 20, 60 e 120 mTorr, o que nos permitiu observar a evolução dos perfis em função da pressão no sistema. Lembramos que a vazão de oxigênio utilizada para atingirmos a pressão de 10mTorr na câmara de processo foi de aproximadamente 8sccm, para os demais casos a mesma foi mantida fixa em 15 sccm. Os resultados podem ser observados nas Figuras que seguem.

No primeiro caso, mantivemos a pressão constante, em torno de 10mTorr a potência aplicada junto à bobina de 150 Watts e junto ao eletrodo foi de 100 Watts (0,5482 Watts/cm²). O resultado é mostrado na Figura 4.6.2.

Nestas condições tivemos que a taxa de corrosão ficou em torno de 0,8µm/min. Neste processo podemos observar um perfil com anisotropia menor se comparado com o perfil apresentado na Figura 58. A relação entre a taxa de corrosão vertical e horizontal ficou em 16:1.

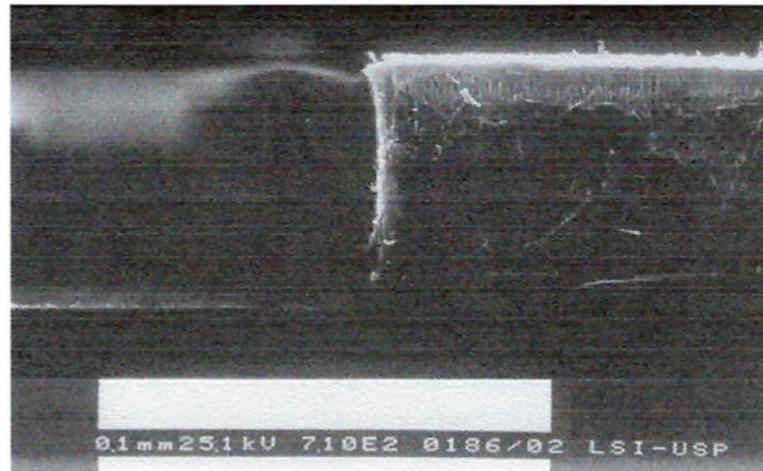


Figura 4.6.2.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 10mTorr, densidade de potência de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) no eletrodo e 150 Watts na bobina.

Num processo seguinte utilizamos uma pressão de 20mTorr com uma densidade de potência de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) no eletrodo e 100Watts na bobina, nestas condições, a taxa de corrosão foi de aproximadamente 0,8µm/min. O resultado obtido pode ser observado na Figura 4.6.3.

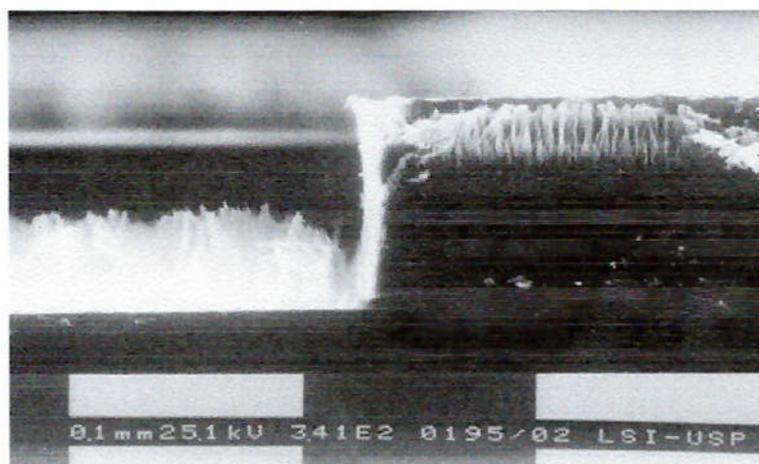


Figura 4.6.3.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 20mTorr, densidade de potência de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) no eletrodo e 150 Watts na bobina.

Com o aumento da pressão, podemos observar o aumento da isotropia do processo, isto se confirma através da relação entre as taxas de corrosão que foi 15:1.

No processo seguinte podemos observar uma pequena variação na anisotropia do processo. Neste processo uma pressão de 60mTorr foi mantida e 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) e 100 Watts foram aplicados junto ao eletrodo e a bobina respectivamente. A taxa de corrosão neste processo foi de aproximadamente 1,1 µm/mim. A relação entre as taxas de corrosão vertical e horizontal ficou em torno de 14:1. O resultado é mostrado Figura 4.6.4.

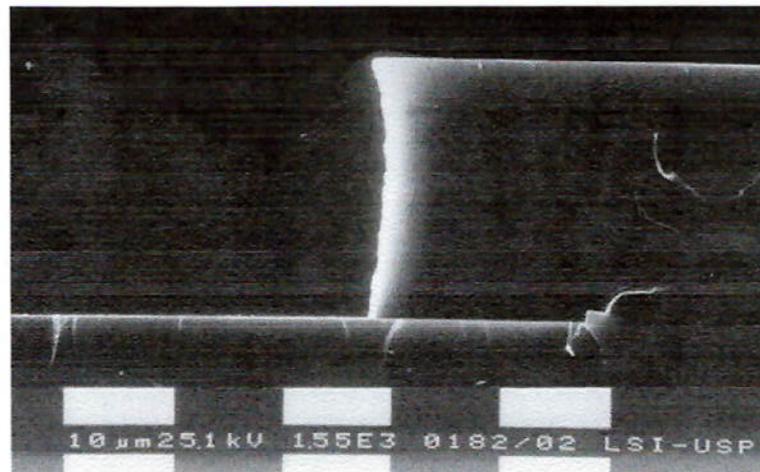


Figura 4.6.4.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 60mTorr, densidade de potência de 0,5482 Watts/cm² (100 Watts) no eletrodo e 100 Watts na bobina.

E por fim, mantivemos uma pressão de 120mTorr na câmara de processo, com uma potência aplicada de 100 Watts e 80 Watts (0,4385Watts/cm²) na bobina e no eletrodo respectivamente. A taxa de

corrosão obtida com estes processos ficou em torno de $1,1\mu\text{m}/\text{min}$. O perfil de processo obtido nestas condições pode ser observado na Figura 4.6.5.

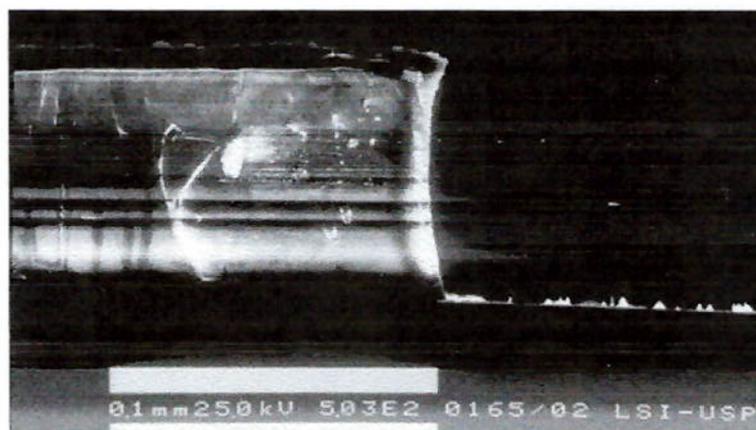


Figura 4.6.5.: Perfil de corrosão do PMMA com pressão de 120mTorr, densidade de potência de $0,4385\text{ Watts}/\text{cm}^2$ (80 Watts) no eletrodo e 100 Watts na bobina.

Com o aumento da pressão para 120mTorr, mostrada na Figura 4.6.5, podemos observar um perfil mais isotrópico. A relação entre a taxa de corrosão vertical e horizontal nesta condição ficou em 10:1.

Através dos perfis observados nas Figuras 4.6.1 a 4.6.5 temos claramente a influência do aumento da pressão na obtenção de estruturas com elevas razões de aspecto.

Em alguns casos, (Figuras 4.6.2, 4.6.3 e 4.6.4) 10 e 20 e 60mTorr respectivamente, os efeitos provocados pelo aumento da pressão ou pelo aumento da densidade do plasma não foram tão significativos, isto é, as variações das verticalidades do perfil obtidas nestes casos não foram evidentes em função destes parâmetros. Entretanto, com a pressão de processo em

120mTorr, Figura 4.6.5, podemos observar de forma mais evidente um perfil mais isotrópico. A variação desta isotropia com o aumento da pressão é mostrada na Figura 4.6.6.

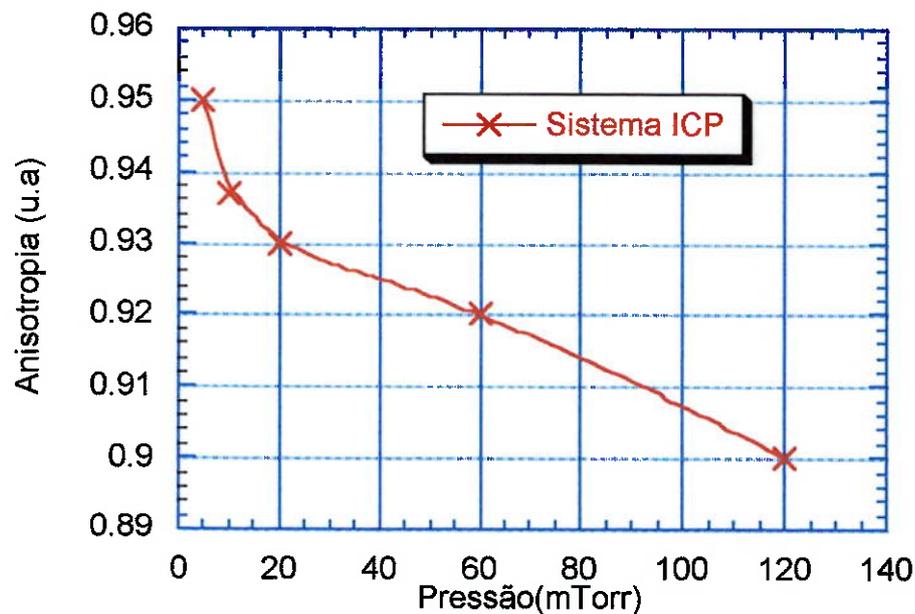


Figura 4.6.6.: Anisotropia das estruturas obtida com a corrosão do PMMA em função da pressão.

Através da Figura 4.6.6 podemos observar a variação da anisotropia com o aumento da pressão. O aumento da isotropia se deve a uma maior densidade de espécies reativas dentro do reator devido a um aumento da pressão no sistema.

5 – Sistema RIE x ICP

Neste tópico comparamos os resultados obtidos com os processos RIE e ICP. Neste caso daremos ênfase às taxas de corrosão e a anisotropia obtida com estes processos. Por fim apresentaremos algumas estruturas obtidas com ambos sistemas.

5.1 – Taxa de corrosão e Anisotropia

Se compararmos as taxas de corrosão obtida com o sistema RIE (4.3) com o sistema ICP (4.4) podemos observar uma significativa variação.

Podemos observar em ambos os casos um aumento da taxa de corrosão com o aumento da pressão e da potência aplicada junto ao eletrodo, entretanto o aumento da taxa de corrosão foi mais significativo no sistema ICP. Este aumento deve-se em grande parte a introdução de uma bobina planar dentro da câmara de processo, já que esta provoca um aumento de espécies reativas dentro do reator. Isto pode ser explicado se tomarmos como exemplo o processo onde aplicamos uma densidade de potência de $0,5482 \text{ Watts/cm}^2$

(100 Watts) junto ao eletrodo, tanto para o RIE quanto para o ICP. Neste ultimo, aplicamos uma potência de 50 Watts junto à bobina. Nestas condições observamos um aumento da taxa de corrosão relacionado com a potência aplicada junto à bobina, Figura 5.1.1.

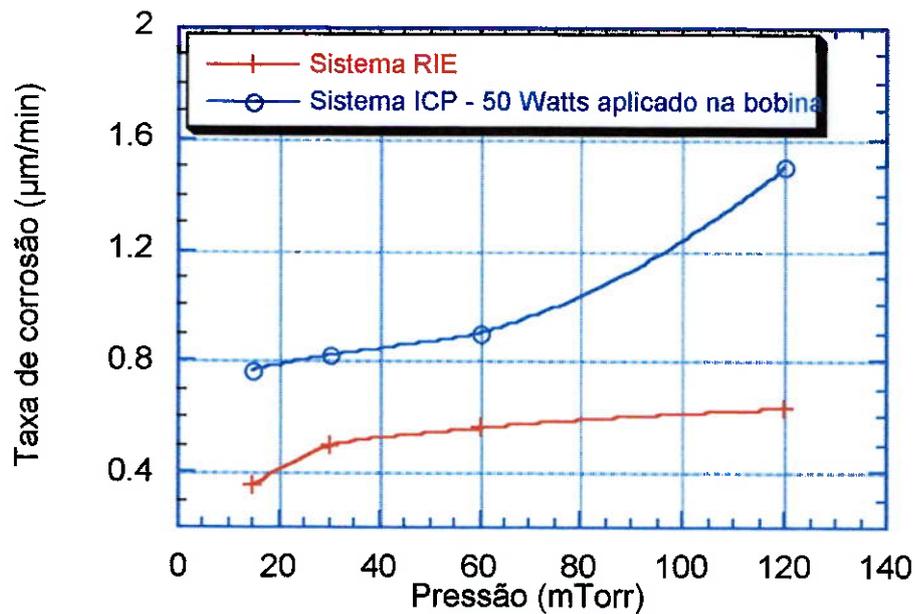


Figura 5.1.1.: Taxa de corrosão do PMMA nos sistemas RIE e ICP em função da pressão

Podemos observar através da Figura 5.1.1 um aumento da taxa de corrosão no sistema ICP. Nota-se que ao aplicarmos um potencial RF junto à bobina temos um aumento da densidade de espécies reativas que participam da corrosão. O mesmo fato não ocorre no sistema RIE, para que tenhamos um aumento na quantidade de espécies reativas dentro da câmara de processo seria necessário aumentar a potência aplicada junto ao eletrodo.

Podemos observar também uma anisotropia melhor nos processos quem envolvem o sistema ICP. Esta anisotropia também se deve a introdução da bobina planar. Neste caso, temos que os íons de oxigênio, neste sistema, possuem uma melhor direcionalidade. A variação da anisotropia entre os dois sistemas é mostrada na Figura 5.1.2.

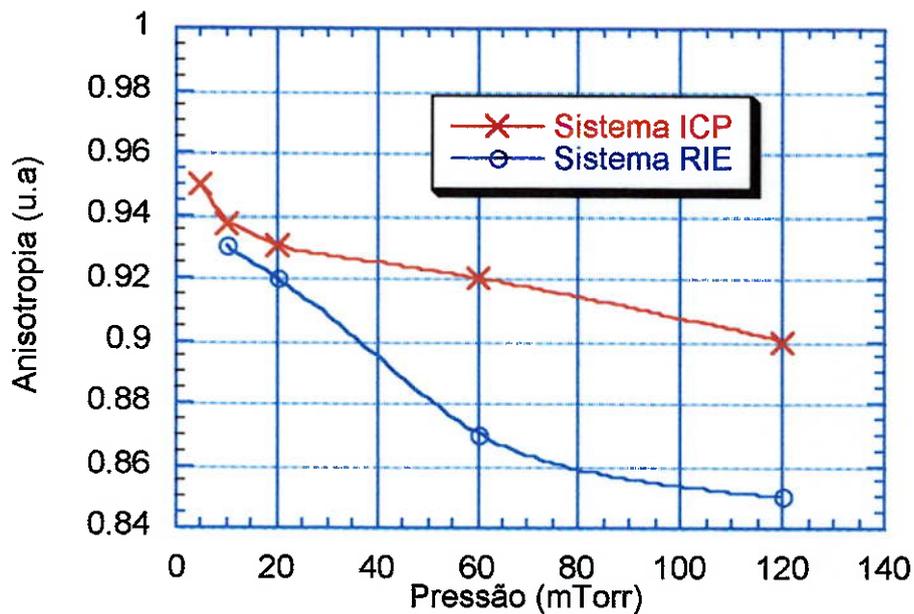


Figura 5.1.2.:Anisotropia nos sistemas RIE e ICP

A anisotropia observada em ambos os sistemas também pode ser explicada em função do potencial de polarização aplicado junto ao eletrodo, conforme ilustrado na Figuras 5.1.3 e 5.1.4. Nestes casos podemos notar uma maior anisotropia em função do aumento do IV_{dcl} tanto nos sistemas RIE e ICP. Note que o IV_{dcl} obtido no sistema RIE é maior do que o IV_{dcl} do sistema ICP, entretanto nos sistema de altas densidades temos uma maior

direcionalidade do íons de oxigênio o que explica uma maior anisotropia nestes sistema.

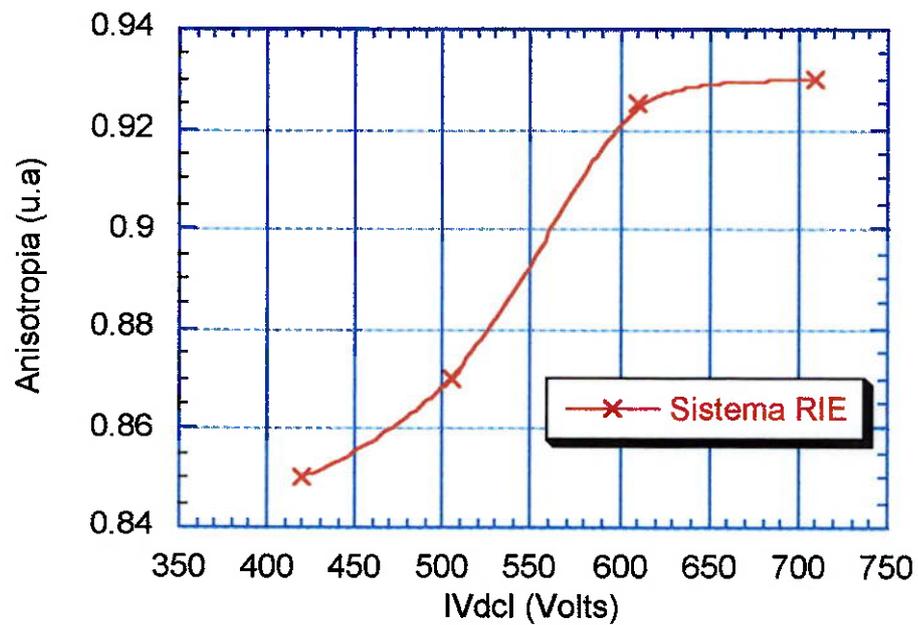


Figura 5.1.3.:Anisotropia nos sistemas RIE em função do IVdcl

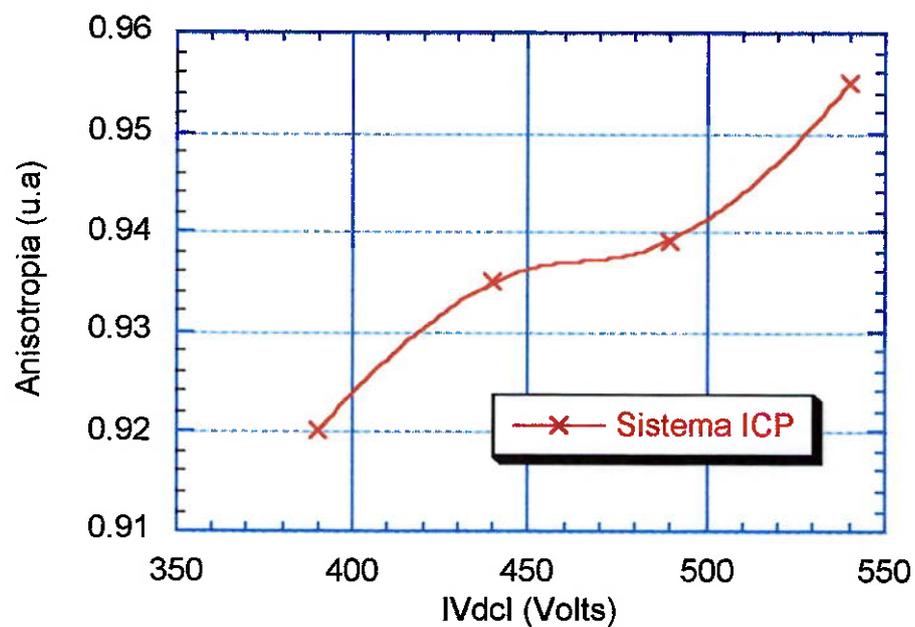


Figura 5.1.4.:Anisotropia nos sistemas ICP em função do IVdcl

5.2 – Estruturas obtidas

Neste Item apresentaremos as estruturas obtidas com os processos ICP e RIE. Vale citar que para a obtenção destas estruturas foram empregados somente alguns de nossos melhores processos.

5.2.1 – Estruturas sistema RIE

A Figura 5.2.1.1 mostra um microcanal obtido em PMMA. A espessura deste polímero esta em torno de $80\mu\text{m}$. Este canal foi corroído com o sistema RIE onde aplicamos uma densidade de potência de $0,5482\text{ Watts/cm}^2$ (100 Watts) no eletrodo e obtivemos uma taxa de corrosão em torno de $0,5\mu\text{m/min}$ para a pressão de 10mTorr.

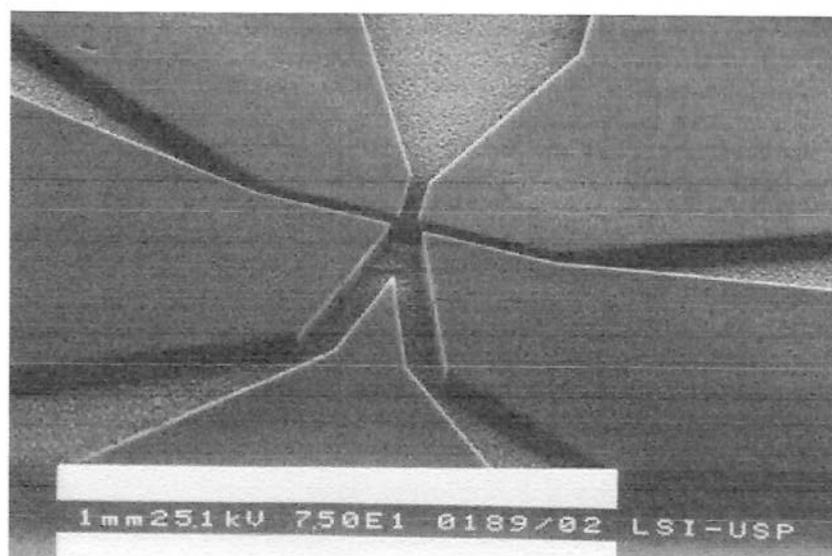


Figura 5.2.1.1.: Microcanal obtido em PMMA com o sistema RIE

Os nossos processos de corrosão foram acrescidos por uma sobre corrosão (*overetch*) de 10%, objetivando remover os possíveis resíduos do polímero. Entretanto, as remoções destes resíduos não foram tão significativas neste sistema. Este resíduo pode ser observado na Figura 5.2.1.2 que é uma ampliação da Figura 5.2.1.1. Aqui observa-se também a anisotropia de processo obtida com pressão de 10mTorr.

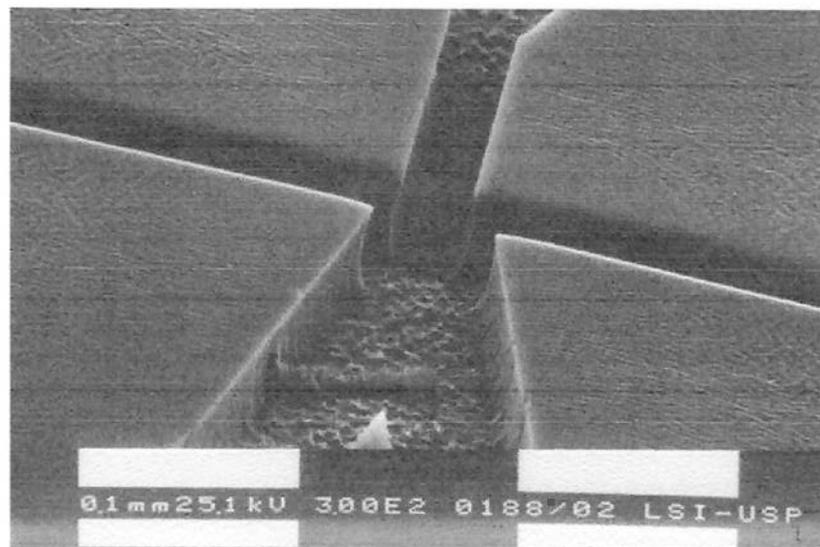


Figura 5.2.1.2.: Resíduo em microcanal obtido em PMMA com o sistema RIE

5.2.2 – Estruturas com o sistema ICP

A Figura 5.2.2.1 apresenta um microcanal de 80 μm de espessura, só que agora obtido com o sistema ICP. Para a obtenção desta estrutura mantivemos a pressão do sistema em torno de 10 mTorr, a vazão foi mantida em torno de 7sccm para que a pressão pudesse ser atingida. A potência

aplicada junto ao eletrodo e a bobina foram de 0,5482 Watts cm² (100 Watts) e 100Watts respectivamente, e a taxa de corrosão foi de 0,8µm/min.

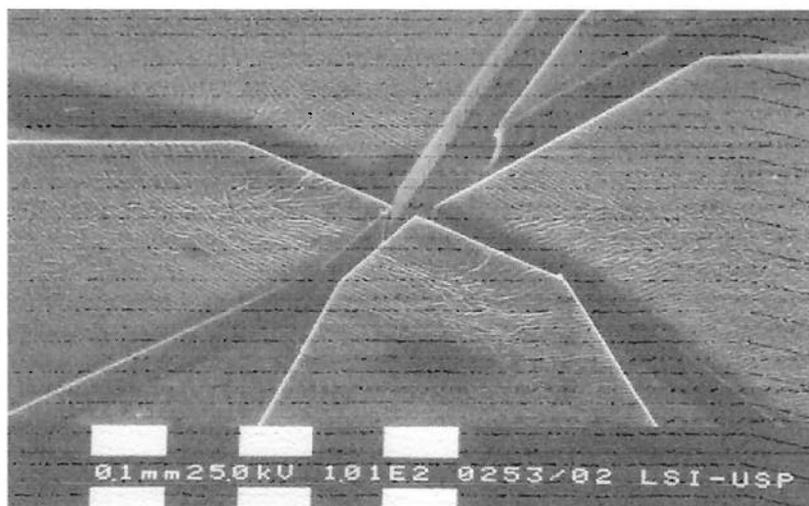


Figura 5.2.2.1.: Microestrutura obtida em PMMA com o sistema ICP

Podemos observar, através da Figura 5.2.2.1, uma rugosidade maior sobre a superfície do polímero, isto se deve em função do bombardeamento iônico ocorrido durante o processo de corrosão do PMMA.

Por fim, uma nova estrutura é apresentada na Figura 5.2.2.2. A pressão utilizada na obtenção desta estrutura foi de 60mTorr, a potência aplicada tanto na bobina quanto no eletrodo foi de 100 Watts (0,5482 Watts cm²) e 100Watts respectivamente, e a taxa de corrosão foi de aproximadamente 1.1µm/min e as alturas das microtorres estão em torno de 70µm.

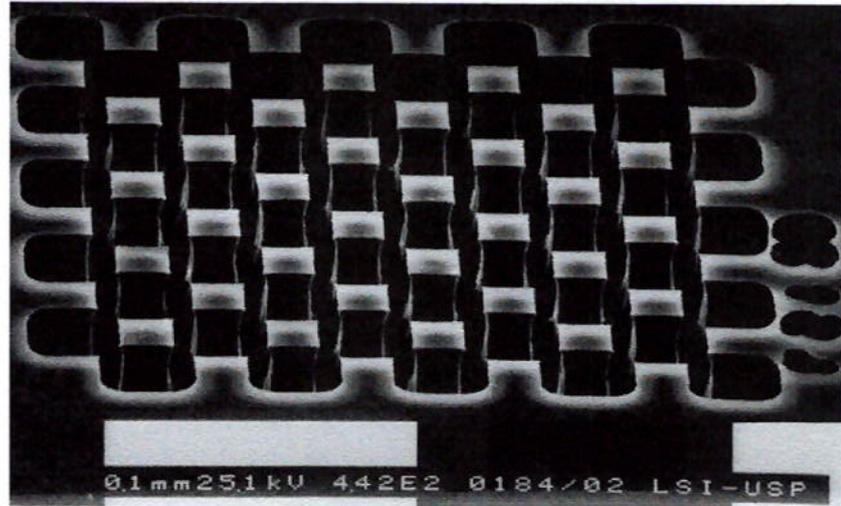


Figura 5.2.2.2.: Microestrutura obtida em PMMA com o sistema ICP

Através dos resultados obtidos podemos dizer que os processos com o sistema ICP apresentaram algumas vantagens se comparados com os resultados obtidos com os sistemas RIE.

Através da tabela 5.2.2.1, enumeramos algumas destas vantagens.

	RIE	ICP
Taxa de corrosão	Menor	maior
Resíduo	Maior	menor
Anisotropia	Menor	maior

Tabela 5.2.2.1.: Vantagens/desvantagens sistemas RIE e ICP

A tabela 5.2.2.1 enumera algumas vantagens e desvantagens dos sistemas empregados na corrosão do PMMA. Aqui podemos notar uma taxa de corrosão menor com o sistema RIE. Outro fato observado em nossos processos foi à quantidade de resíduos observados após a corrosão. Nos processos com o sistema RIE esta quantidade foi muito maior do que a observada nos processos realizados com o sistema ICP. Trata-se de um fator importante já que a quantidade de resíduo sobre o silício poderia comprometer adesão e a deposição do filme metálico.

Um ponto importante se deve a anisotropia de perfil obtida nos processos ICP. Podemos observar que a mesma foi muito melhor nos processos com o sistema ICP, viabilizando assim a aplicação destas estruturas para aplicação em MEMS.

6 – Conclusões

O Intuito principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo de corrosão de polímeros espessos (em torno de 60 μm) em plasma de oxigênio, objetivando principalmente a obtenção de estruturas com elevadas razões de aspecto visando principalmente a sua aplicação e micromáquinas ou em molde para deposições metálicas.

Inicialmente diluímos a resina acrílica Polimetilmetacrilato (PMMA) 2041 da Evalcite para a obtenção de camadas acima de 50 μm de espessura o que tornou possível à aplicação deste material no desenvolvimento de microestruturas além de planarizar a topografia do substrato nos permitindo a aplicação em sistemas de multicamadas.

A espessura desejada bem como uma boa aderência e uniformidade (do polímero com o substrato) foram obtidas quando diluímos 20% em peso de PMMA em uma solução de MIBK e Xileno (50:50). Uma melhor aderência da camada espessa pode ser observada com a deposição de uma camada mais fina (cerca de 2 μm) de PMMA também diluído em MIBK e xileno (50:50) sobre o substrato.

Através da caracterização inicial podemos concluir que o PMMA espesso preparado na composição 20% em peso diluído em MIBK e xileno pode ser aplicado em processos de litografia de três camadas (*tri-layer*).

Um dos grandes problemas observados junto à aplicação destes polímeros estão relacionados à quantidade de solvente dentro da cadeia polimérica e a presença de defeitos gerados pelo *stress*. Fatos estes que tornaram imprescindível o estudo e o desenvolvimento dos tratamentos térmicos aplicados junto ao polímero.

Para se determinar a melhor condição de processo realizamos uma série de estudos. A otimização de nossos tratamentos térmicos foram obtidas através de um aquecimento gradual e longo (rampa) da camada do polímero. Nestas condições de processos podemos observar uma melhor acomodação da cadeia polimérica devido a uma remoção lenta do solvente da mesma o que minimizou significativamente os problemas relacionados à tensão mecânica (rachaduras, trincas, etc.) do filme.

Tendo determinado as melhores condições de processos para a obtenção de estruturas em processos de três camadas, realizamos um estudo e desenvolvimento da deposição e corrosão das camadas de isolamento (alumínio) e superior (*top resist*) ambas corroídas através de um processo de corrosão úmida. Os resultados obtidos nestas corrosões apresentaram-se satisfatórios o que viabilizou o emprego destas camadas como máscara para a corrosão por plasma do PMMA espesso.

Nestes processos de corrosão por plasma foram utilizados os sistemas RIE (*Reactive Ion Etching*) e ICP (*Inductive Coupled Plasma*). Com estes

sistemas foi possível obter estruturas com elevadas razões de aspecto 4:1 e perfis de processos com a anisotropia de 18:1 sistema de alta densidade com pressão de 5 mTorr e potência de 150 Watts na bobina e 100 Watts (0,5482 Watts/cm²) no eletrodo, compatíveis à aplicação em processos de fabricação de micromáquinas.

A camada de isolamento (alumínio) apresentou uma elevada seletividade junto ao polímero o que nos permitiu a corrosão da camada espessa de polímero com ambos os sistemas. Fato este que tornou viável o emprego dos sistemas RIE e ICP nos processos de corrosão de polímeros em litografia de três camadas.

Outro fator importante, diz respeito às taxas de corrosões do PMMA. Nos sistemas de alta densidade obtivemos em alguns casos taxas de corrosão duas vezes maiores (0,8 µm/min para o ICP e 0,4 para RIE ambos a 15 mTorr) comparado com os resultados obtidos com o sistema RIE. Já em relação aos perfis de processos podemos observar maior anisotropia nos processos de alta densidade. Como exemplo podemos citar a anisotropia obtida com 120mTorr de pressão que foi 0,86 para o sistema RIE e 0,91 no sistema ICP.i. Já em baixas pressões (10mTorr) obtivemos 0,92 e 0,94 para os sistemas RIE e ICP respectivamente. A melhor anisotropia de processo, 0,95, foi obtida com pressão de 5 mTorr em um processo de alta densidade. Esta maior anisotropia observada no sistema de alta densidade se deve a uma maior quantidade de espécies reativas dentro da câmara de processo e a uma maior direcionalidade dos íons de oxigênio durante o processo de corrosão no sistema ICP.

Desta forma, podemos concluir que o sistema de alta densidade (ICP) apresentou melhores resultados do que o sistema RIE na corrosão e na obtenção de microestruturas em PMMA.

Por fim, temos que através destes processos obtivemos estruturas com a razão de aspecto de (4:1) o que torna possível à obtenção de estruturas que possam ser empregadas em sistemas microeletromecânicos (MEMS), e na obtenção de micromáquinas (*micromachines*).

7 – Trabalhos futuros

- A adição de gases fluorados é amplamente discutida na literatura, uma alternativa seria o estudo da adição destes gases no estudo da taxa de corrosão e na anisotropia de perfil do processo na corrosão do PMMA 2041 da Evalcite.
- A utilização de processos químicos (sililação) para incorporação de silício o que nos permitiria verificar a seletividade em corrosão por plasma e a sua aplicação como máscara para a transferência de padrões durante os processos de corrosão por plasma.
- Verificar a anisotropia de perfil em processos com pressões menores do que 1mTorr em sistemas de plasma de alta densidade em litografia de multicamadas com o PMMA espesso.
- Utilizar as estruturas obtidas como molde para deposição metálica.
- Desenvolvimento de estruturas ópticas utilizando o PMMA associado à corrosão por plasma.

- Estudo de outros polímeros (EPON e Novolak) e seu emprego como camada espessa.

- Aplicar processos de plasma em substratos polímero (PMMA e Policarbonato) visando o desenvolvimento de micromáquinas poliméricas.

- Desenvolver dispositivos ópticos em substratos poliméricos utilizando os processos de corrosão desenvolvidos neste trabalho.

8 - ANEXO

Trabalhos publicados durante o desenvolvimento desta dissertação

1. “Corrosão de PMMA espesso em plasmas de alta densidade para a obtenção de estruturas com elevadas razões de aspecto”

Submetido à análise para o XXIV ENFMC – Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada 2001

2. “The Influence of Thermal Annealing in Polymers Employed in Microelectronics”

Apresentado e publicado nos anais do VI ICFPAM – International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials

3. “Oxygen Plasma Etching of PMMA”

Apresentado e publicado na CEBRAVIC – Congresso Brasileiro de aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência

4. “Corrosão por plasma de PMMA espesso e sua aplicação em micromáquinas”

apresentado e publicado no XXIII ENFMC – Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada 2000

9 - Referências

- [1] BOWDEN, M. J.; *Firefront of Research in Resists*. Solid State Technology. pp. 73 – 87. June 1981.
- [2] REICHMANIS, E.; THOMPSON, L. F.; *Polymers Materials for Microlithography*. pp 235 – 271. 1987.
- [3] SOANE, D.; MARTYNENKO, Z.; *Polymers in Microeletronics – Fundamentals and Applications*. pp 15 – 143. 1989. New York.
- [4] MADOU, M.; *Fundamental of Microfabrication*. cap 9, pp 405 a 412, CRC Press – New York. 1997.
- [5] MADOU, M.; *Fundamental of Microfabrication*. cap 10, pp 449 a 510, CRC Press – New York. 1997
- [6] BLAIS, P.; MICHAELS, M., *Handbook of VLSI Microlitrography*, cap. Lithography Tool Selection Strategy. Park Ridge, New Jersey, Noyes Publications. Pp. 1 a 40. 1991.
- [7] DOANE, D. A.; *A Review of Optical Lithographic Techniques for VLSI. Silicon Processing*. pp 84 a 107. jan 1982. A symposium sponsored by ASTM.
- [8] SZE, S. M.; *VLSI Technology*. McGraw-Hill .1983.

- [9] THOMPSON, L.F.; ***Introduction to Microlithography***. Cap 1-2. 1983. ACS Symposium Series. American Chemical Society.
- [10] MOREAU, W. M., ***Semiconductor Lithography – Principles, Practices, and Materials***. Plenum Publishing Corporation, New York, 1988. cap 1, pp 1 a 27.
- [11] MADOU, M.; ***Fundamental of Microfabrication***. cap 6, pp 275 a 319, CRC Press – New York. 1997.
- [12] BACHER, W.; MENZ, W.; MOHR, J.; ***The LIGA Technique and Its Potencial for Microsystems – A Survey***. IEEE Transactions on Industrial Electronics. Vol 42, n 5, pp 431 a 441, october 1995.
- [13] HESS, D. W.; MUCHA, J. A.; ***Introduction to Microlithography. Plasma Etching***. Cap 5, pp 215 a 287. 1983. ACS Symposium Series. American Chemical Society.
- [14] d'AGOSTINO, R.; ***Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. – Plasma Etching of Organic Polymers***. cap 5, pp 321 a 412. Academic Press. 1990.
- [15] HATZAKIS, M.; ***Multilayer Resist Systems for Lithography***. Solid State Technology. pp 74 a 80. August 1981.
- [16] LIN, B. J., ***Multilayer Resist Systems and Processing***. Solid State Technology. pp 105 a 112. May 1983.
- [17] LIN, B. J.; ***Introduction to Microlithography. Multi - Layer Resist Systems***. Cap 6, pp 288 a 348. 1983. ACS Symposium Series. American Chemical Society.
- [18] Microelectronic Litography – SYLLABUS

- [19] PANEUCCI, R. R., **Litografia para Microfabricação**. V Escola Brasileira de Microeletrônica. Caderno 2. Campinas – SP maio de 1999
- [20] SEABRA, A. C., **Litografia para Circuitos Integrados: As Necessidades de Hoje e do Futuro**.
- [21] MADOU, M.; **Fundamental of Microfabrication**. cap 8, pp 369 a 400, CRC Press – New York. 1997.
- [22] WEBER, L.; at all.; **Micro Molding – A Power Tool for the Large Scale Production of Precise Microstructures**. SPIE. vol 2879, pp 156 a 167. 1996.
- [23] GALLOTRA, V., at all; **Fabrication of LIGA Mold Inserts Using a Modified Procedure**. SPIE. vol 2879, pp 168 a 173. 1996.
- [24] BLEY, P.; at all.; **Description of Microstructures in LIGA-Technology**. Elsevier Science. Microelectronic Engineering 13, pp 509 a 512. 1991.
- [25] HARTNEY, M. A.; GREENE, W. M.; HESS, D. W.; SOONG, D. S., **Oxygen Reactive Ion Etching for Multilevel Lithography**. SPIE .vol 771, pp 350 a 355. 1987.
- [26] d'AGOSTINO, R.; **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. – Applications of Plasma Polymers**. cap 6, pp 423 a 462. Academic Press. 1990.

- [27] MANSANO, R. D., ***Corrosão de Silício por Plasma para Aplicação em Microcanais***. São Paulo. 1998. 127 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [28] d'AGOSTINO, R.; ***Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. – Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications***. cap 7, pp 463 a 516. Academic Press. 1990.
- [29] COOK, J. M., ***Downstream Plasma Etching and Stripping***. Solid State Technology, pp 147 a 151, abril 1987.
- [30] GOROWITZ, B.; SAIA, R. J.; BALCH, E. W.; ***Methods of Metal Patterning and Etching***, cap 4, pp 159 a 179. Academic Press. 1987.
- [31] BELL, A. T., ***An Introduction to Plasma Processing***. Solid State Technology, pp 89 a 94, abril 1978.
- [32] SAWIN, H. H., ***A Review of Plasma Processing Fundamentals***. Solid State Technology, pp 211 a 216, abril 1985.
- [33] VERDONCK, P.; MANSANO, R. D., ***Corrosão por Plasma para Aplicações em Micromecânica***. V Escola Brasileira de Microeletrônica. Caderno 2. Campinas – SP maio de 1999.
- [34] CIRINO, G.A. et al ***Fabrication of Continuous Parabolic Surface Relief Array using a silicon-cased wet etch Micromachining***. Optical Fabrication and testing, pp 25-27.; June 2000, Québec City- Canada.
- [35] STERN, M. B.; ***Pattern Transfer for Diffractive and Refractive Microoptics***. Elsevier Science. Microelectronic Engineering, 34, pp 299 a 319. 1997.

- [36] LORENZ, H.; DESPONT, M.; FAHRNI, N.; LaBIANCA, N.; RENAUD, P.; VETTIGER, P., ***SU-8: A Low-cost Negative Resist for MEMS***. Journal Micromechanical **Microengineering**. vol 7, pp 121 – 124. 1997.
- [37] SHELL CHEMICAL – EPON Resin SU-8 - Catálogo
- [38] PILZ, W.; et al.; ***Oxygem Reactive Ion Etching of Polymers - Profile Evolution and Process Mechanisms***. SPIE-vol 1392. Pp 84 a 94. 1990.
- [39] MANOS, D. M.; FLAMM, D. L.; ***Plasma Etch an Introduction***. Academic Press, INC.1990.
- [40] GOLDSTEIN, I.S.; KALK, F.; ***Oxygem Plasma Etching of Thick Polymers Layer***. American Vacuum Society. J. Vac. Sci. Technol., 19, (3), 1981.
- [41] HARTNEY, M. A.; at all; ***Oxygen Reactive Ion Etching for Multilevel Lithography***. SPIE, vol 771, pp 350 a 355. 1987.
- [42] HOPE, D., at all.; ***Plasma Diagnostics as Inputs to the Modelling of the Oxygen Reactive Ion Etching of Multilevel Resists Structures***. SPIE, vol 1392, pp 185 a 195. 1990.
- [43] CHAPMAN, B.; ***Glow Discharge Process Sputtering and Plasma Etching***. John Wiley & Sons, 1980.
- [44] MANSANO, R. D., ***Corrosão de Resistes por Plasma para Aplicação em Litografia de Multicamadas***. São Paulo. 1993. 113 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- [45] SEABRA, A. C.; ***Construção e Caracterização de um Equipamento de Corrosão por Plasma e sua Aplicação na Corrosão de SiO₂***. São Paulo, 1990. 280 p. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo.
- [46] ROOTH, J.R.; ***Microwave Electrical Discharges in Gases***. Industrial Plasma Engineering. Institute of Physics of Philadelphia. 1995. vol 1 cap 13, pp 464 a 508.
- [47] ROOTH, J.R.; ***Inductive RF Electrical Discharges in Gases***. Industrial Plasma Engineering. Institute of Physics of Philadelphia. 1995. vol 1 cap 11, pp 411 a 414.
- [48] SAMUKAWA, S.; at all.; ***T.Pulse-time-modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma Discharge for Highly Selective, Highly Anisotropic, and Charge-free Etching***. J. Vacuum Science and Technology A. Vol 14, n 6, pp 3049 a 3058. 1996.
- [49] HOPWOOD, J.; ***Review of Inductive Coupled Plasma for Plasma Processing***. Plasma Sources Sci. Technol. pp 109 a 116. 1992.
- [50] MANSANO, R.D.; at all.; ***Etching of Deep Trenches in Silicon With Inductive Coupled Plasmas***. International Conference on Microelectronics and Packaging. pp 163 a 169. 1998.
- [51] LAVALLÉE, E.; BEAUVAIS, J.; BEERENS, J.; ***Electron Beam Lithography of Nanostructures using 2-propanol:water and 2-propanol: Methyl Isobutyl Ketone as Developers for Polymethylmethacrylate***. Journal Vacuum Science and Technology B. vol 16, pp 1255 a 1257, may e jun 1998.

- [52] STILLWAGON, L.; E.; ***Planarization of Substrate Topography by Spin-Coated Films: A Review.*** Solid State Technology. pp 67 a 71. June 1987.
- [53] SOANE, D.; MARTYNENKO, Z.; ***Polymers in Microelectronics – Fundamentals and Applications.*** cap 4 .pp 153 – 189. 1989. New York.
- [54] ELY, H.F.; ***Metalização por Alumínio Evaporado no Vácuo Aplicado a Circuitos Integrados Monolíticos.*** São Paulo. 1973. Dissertação de (Mestrado).
- [55] MOREAU, W. M., ***Semiconductor Lithography – Principles, Practices, and Materials.*** Plenum Publishing Corporation, New York, 1988. cap 6, pp 329 a 352.
- [56] MOREAU, W. M., ***Semiconductor Lithography – Principles, Practices, and Materials.*** Plenum Publishing Corporation, New York, 1988. cap 11, pp 545 a 564.
- [57] PONS, M.; at all. ***Development of polymers in O₂ Plasmas: Temperature Effects and Transition to Imperfect Anisotropy.***Jpn. J. Appl. Phys. Vol 34 pp 3723 a 3730. 1995.
- [58] SCHILTZ, A., PANIEZ, P.J.; ***In-situ Determination of Photoresist Glass Transition Temperature by Wafer Curvature Measurement Techniques.*** Elsevier Science. Microelectronic Engineering 27. pp 413 a 416. 1995.
- [59] TOWNSEND, P.H., HUBER, B.S.; ***Observation of Glass Transition Temperatures in Polymeric Thin Films by Wafer Curvature Measurements.*** Materials Research Society. Vol 239, pp 37 a 43. 1992.

- [60] PELKA, J.; ***Simulation of Ion-Enhanced Dry-Etch Process***. Advanced Techniques for Integrated Circuit Processing. SPIE, vol 1392 pp 55 a 66. 1990.
- [61] Post, E.; Blumm, J.; Hagemann, L; Henderson, J. B., ***Thermal analyses for Ceramic Materials***, 2 ed., Netzsch Thermal Analysis , 1997.
- [62] Brown, M. E., ***Introduction to Thermal analysis***, 1 ed, Chapman and hall, London, 1988.
- [63] Mathot, V., B., ***Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers - New York-1994***
- [64] SPERLING, L. H.; ***Introduction to Physical Polymer Science*** – John Wiley & Sons – cap 6, pp 224 a 299. New York. 1986.
- [65] TENCOR Instruments FLX-2410 – User manual
- [66] d'HURLE, F.M.; ***Metallurgical Topics in Silicon Devices Interconnections; Thin Film Stresses***. International Materials Reviews. pp 53 a 68 .1989
- [67] LOPES, J. C. D.; ***Espectroscopia no Infravermelho*** – Instituto de Química-Universidade de São Paulo – 1993
- [68] MACDONALD, R. S., Review: Infrared Spectrometry – American Chemical Society, pp1250 a 1275. 1982.

APÊNDICE A

Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA)

A definição de análise térmica diferencial adotada pela norma ASTM E 473-85 é: “Consiste na técnica em que a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, com um sistema amostra referência sendo submetido a um ciclo térmico programado” [61].

Esta técnica de Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis - DTA*) [62,63,64] é a mais simples e a mais utilizada na determinação de características dos mais diferentes tipos de reações que ocorrem nos materiais. A diferença na temperatura, ΔT , entre a amostra e o material de referência é gravado enquanto ambos são submetidos a um programa de aquecimento. Uma configuração esquemática clássica do DTA é ilustrada na Figura A1.

Neste esquema podemos observar um bloco simples com cavidades simétricas onde são acondicionados a amostra e o material de referência. Quando este sistema é submetido a um ciclo térmico (aquecimento e/ou

resfriamento), termopares monitoram as temperaturas tanto da amostra como da referência registrando a diferença numa curva de variação de temperatura (ΔT) em função da temperatura do forno e do tempo.

Durante o ciclo térmico, se a amostra que esta sendo estudada sofre uma reação endotérmica o termopar da amostra registra temperaturas menores que o termopar da referência e no caso da reação exotérmica o termopar da amostra registra temperaturas mais elevadas do que o da referência.

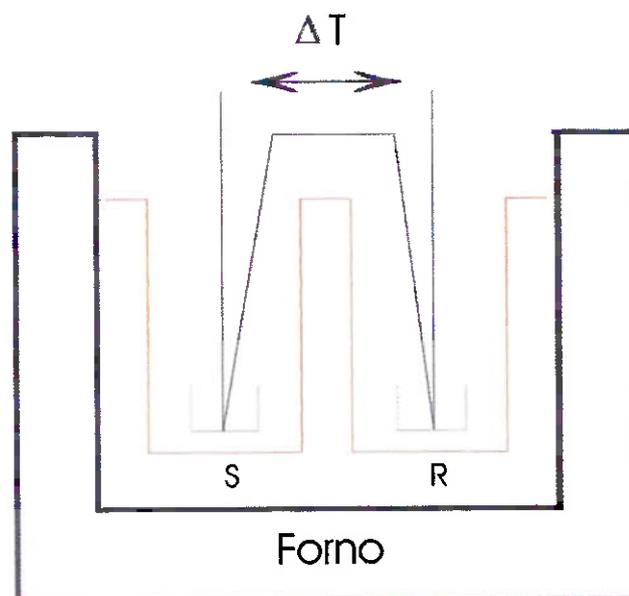


Figura A1: Aparato clássico do DTA

Na Figura acima, podemos observar que dentro do forno temos os cadinhos representados pelas letras S (*sample*) e R (*reference*). O material empregado como referência deve ter algumas características especiais, como por exemplo não reagir com a amostra durante o processo outro fator

relevante, e que a condutividade térmica e calorífica do material referência deve ser similar a da amostra.

A curva é montada a partir do resultado da diferença de temperatura referência e amostra, tem-se que enquanto não ocorre nenhuma reação da curva apresenta-se como uma linha de base horizontal. Com a ocorrência de alguma reação com calor envolvido a diferença de temperaturas resulta na formação de um pico cuja área é proporcional à entalpia de reação e à massa da amostra. A Figura A2 nos mostra uma hipotética obtida pela DTA. Em (I) é observado uma transformação de segunda ordem, nesta transformação não existe calor envolvido, em (II) temos um pico causado por uma reação endotérmica em (III) uma reação de fusão é em (IV) temos uma reação exotérmica.

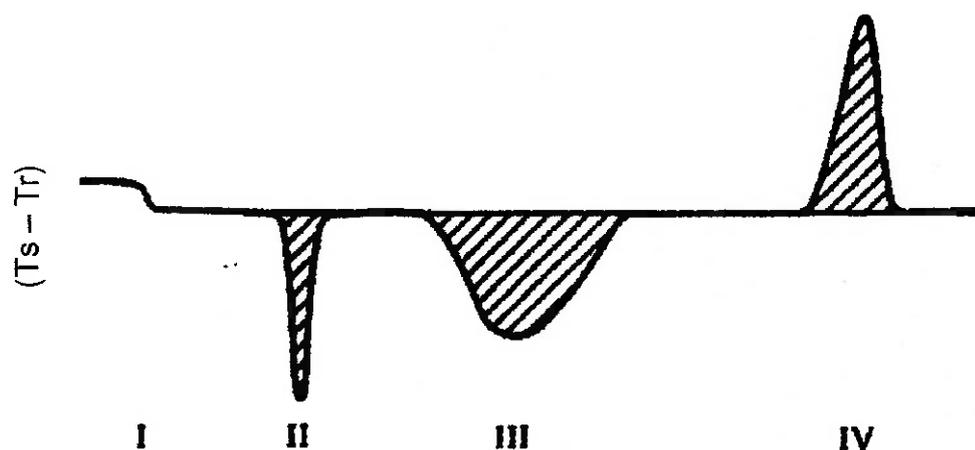


Figura A2.: Curva DTA típica onde são exemplificadas as reações de transformação de segunda ordem (I), reação endotérmica de fusão (II) reação endotérmica de decomposição (III) reação exotérmica (IV). [63]

APÊNDICE B

Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*)

Na técnica de análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry- DSC*)[62,63,64] a amostra (*sample*) e o material de referência (*reference*) são mantidos a mesma temperatura ($\Delta T = T_s - T_r = 0$) através de um programa de controle de temperatura. Nesta técnica, a amostra e a referência são colocadas em dois portas amostras que são aquecidos individualmente (*heaters*), cada um destes porta amostras é dotado de um sensor de temperatura (*temperature sensors*). Esses sensores são montados de tal modo que cada aumento ou redução da temperatura na amostra seja também repetido na referência para que tanto ela quanto a amostra sejam mantidas a mesma temperatura. Portanto temos que qualquer diferença (variação) de energia na amostra e na referência é registrada no programa de temperatura. Um aparato clássico do DSC pode ser observado na Figura B1.

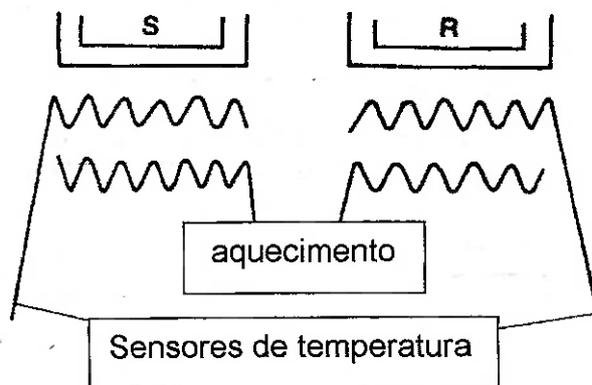


Figura B1.:Aparato clássico do DSC

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

A aplicação desta técnica no estudo de polímeros tem apresentado resultados promissores. Uma curva típica de DSC de um polímero orgânica é apresentada na Figura B2. A transição vítrea (T_g) ilustrada na Figura B3 pode aparecer na curva de DSC como uma descontinuidade na linha de base, com a elevação da temperatura temos a cristalização (*crystallization*), apresentando uma transição de calor exotérmica, após isso o polímero se funde (*melting*). Já em temperaturas mais elevadas temos a oxidação (*oxidation*) e degradação (*degradation*) do polímero conforme ilustrado na Figura B2.

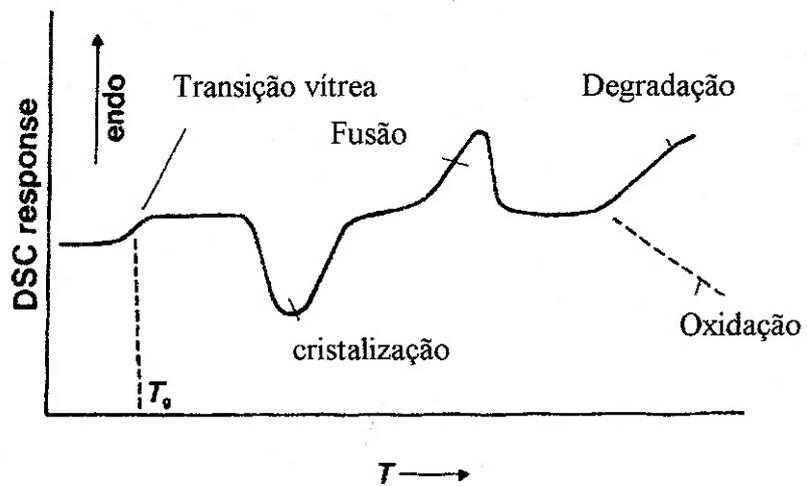


Figura B2.: Curva típica de DSC de um polímero orgânico

APÊNDICE C

Medidas de Estresse

O desenvolvimento de novos sistemas e dispositivos eletrônicos se deve em grande parte ao estudo e o controle dos materiais empregado durante os processos de fabricação [66]. Nos dispositivos que possuem milhões de componentes, fatores como o estresse pode contribuir de forma significativa para a formação de lacunas (*holes*) e *Hillocks*, que podem chegar, em muitos casos, a comprometer a adesão dos filmes com substrato comprometendo assim o desenvolvimento do dispositivo [66].

Em nossos processos não poderia ser diferente, em alguns casos ilustrados ao longo do trabalho, podemos evidenciar de forma clara a influência dos processos (em especial os tratamentos térmicos) na tensão mecânica do polímero.

Para estas análises utilizamos o equipamento *Stress Measurement* da Tencor® FLX-2410 [65]. Este equipamento utiliza-se de um feixe de laser que varre toda a amostra (Figura C1), nos fornecendo como resultado o estresse intrínseco do material que está sendo analisado.

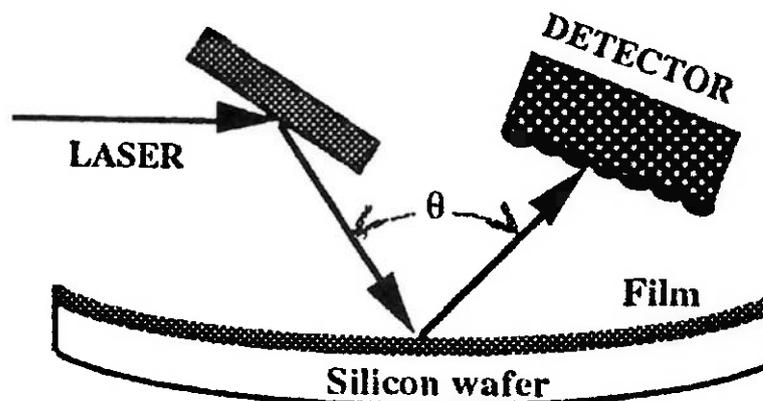


Figura C1.: Medida de tensão mecânica do filme

A Figura C1 descreve o mecanismo de análise de estresse do filme, aqui podemos observar que um feixe de laser varre toda a superfície da amostra e a intensidade refletida pela amostra é coletada por um detector. No cálculo do estresse serão medidas variações no raio de curvatura dos substratos causados pela deposição dos filmes, conseqüentemente o estresse do filme é calculado pela seguinte equação[66]:

$$\sigma = E h^2 / (1 - \nu) 6Rt$$

onde: $E / (1 - \nu)$ é o módulo elástico biaxial do substrato (1,895E11Pa para lâminas de silício 100)

h é a espessura do substrato

t é a espessura do filme depositado

R é o raio de curvatura do substrato

σ é o estresse médio do filme.

APÊNDICE D

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometry–FTIR*)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometry*) [67,68] é uma ferramenta indispensável para a determinação de ligações químicas em substâncias orgânicas.

Esta técnica nos permite mapear as vibrações de diversas moléculas. Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. E é justamente a presença destas bandas características de grupos que nos permite a análise do espectro, através da simples comparação com espectros da literatura e consulta de tabelas.

A região de infravermelho situa-se entre a região de luz visível e o microondas, sendo dividida em três regiões: IV próximo (de 13.300 - 4000 cm^{-1}), IV médio (de 4000 – 400 cm^{-1}) e IV distante (400 – 10 cm^{-1}).

O infravermelho médio, ou região de vibração fundamental, é a região mais útil para a espectroscopia. Nesta região, quando a radiação é absorvida

por uma molécula converte-se em vibração molecular. O processo é quantizado, porém o espectro de vibração costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional. Assim essas bandas correspondem à vibração rotacional das moléculas.

Sabe-se que uma molécula não é uma estrutura rígida e que a mesma consiste parcialmente de energia translacional, parcialmente de energia rotacional, parcialmente de energia vibracional e, parcialmente de energia eletrônica. Seus átomos, á temperatura ambiente, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude destas vibrações é muito pequena, entre 0,001 e 0,01 nm e sua freqüência de vibração é relativamente elevada, de 10^{12} a 10^{14} Hz. Esta freqüência é da mesma ordem de grandeza que a da radiação infravermelha, de maneira que haverá interação da referida radiação com as vibrações atômicas das moléculas, também chamadas de vibrações moleculares.

Portanto, temos que o espectro infravermelho de uma substância é o “mapeamento” de suas vibrações internas, isto é, os dados obtidos, consistem das freqüências de vibração e das intensidades das interações com a radiação infravermelha. Este fato pode ser observado tendo em vista que as ligações dos átomos que formam as moléculas possuem freqüências específicas de vibração que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração. Portanto, uma molécula absorverá energia sempre que a freqüência de radiação se igualar a freqüência de vibração natural da sua ligação química. Onde podemos ter variações no momento dipolar da molécula e a intensidade

da faixa de absorção de infravermelho. Para que ocorra esta interação, é proporcional ao quadrado da velocidade de variação do momento dipolar.

O registro gráfico (que está intimamente relacionado com as vibrações moleculares) da porcentagem absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é que chamamos de espectro infravermelho (Figura D1).

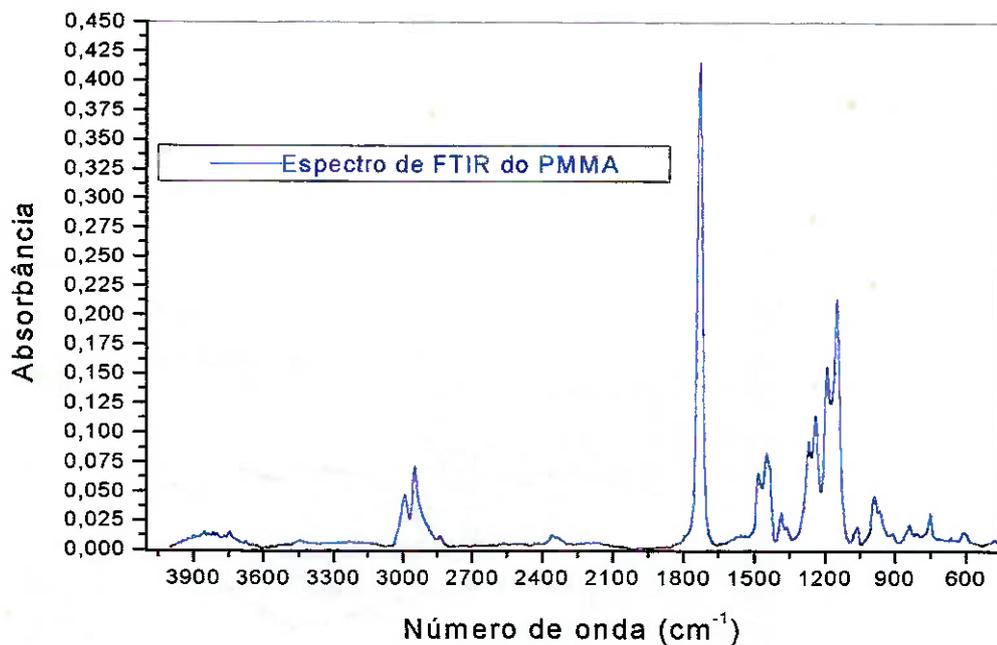


Figura D1.: Espectro de Infravermelho do PMMA diluído em MIBK e xileno