

**Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**BT/PMT-95/011**

---

**Modelamento da Corrosão de  
Resiste por Plasma usando o  
Método de Superfície de Resposta**

---

**Ronaldo D. Mansano  
Homero S. Maciel**

**São Paulo - 1995**

O presente trabalho constitui parte da dissertação de mestrado apresentada por Ronaldo D. Manso, em 06/12/93, sob orientação do Prof. Dr. Homero Santiago Maciel, intitulada: "Corrosão de Resistes por Plasma para Aplicação em Litografia de Multicamadas".

A íntegra da dissertação encontra-se à disposição na Biblioteca do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Mansano, Ronaldo D

Modelamento da corrosão de resiste por plasma usando o método de superfície de resposta / R.D. Mansano, H.S. Maciel. -- São Paulo : EPUSP, 1995.

8p. -- (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, BT/PMT-95/011)

1. Corrosão 2. Superfícies de resposta (Estatística) I. Maciel, Homero S II. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título IV. Série

CDU 620.193  
519.242

# Modelamento da corrosão de resiste por plasma usando o método de superfície de resposta

Ronaldo D. Mansano<sup>(1)</sup>, Homero S. Maciel<sup>(2)</sup>

(1)Laboratório de Sistemas Integráveis - Esc.Politécnica - USP  
(2)Deptº Física ITA/CTA

## Resumo

Neste trabalho é utilizado o Método de Superfície de Resposta (RSM - Response Surfaces Method), para o projeto dos experimentos de corrosão de resiste por plasma de oxigênio e para a determinação da equação que relaciona as taxas de corrosão com os parâmetros controláveis de processo: pressão, potência de rádio frequência (RF) e vazão do gás.

## Abstract

In this work the response surface methodology (RSM) is used for planning the experiments of oxygen plasma etching of resist and for the determination of the equation which relates the etch rate with the process parameters: pressure, radio frequency (RF) power and gas flow rate.

## Introdução

O projeto estatístico de experimentos é uma técnica usada para obter o máximo de informações de um certo conjunto de testes [1]. É importante determinar bem os parâmetros e seus valores para obter resultados significativos com o mínimo possível de experimentos.

Neste trabalho foi usado o método de superfície de resposta [2].

A metodologia de superfície de resposta consiste de um grupo de técnicas usadas no estudo empírico da relação entre um ou mais resultados com as variáveis de entrada (parâmetros).

Esta técnica pode ser usada para qualquer processo desde que as respostas possam ser quantificadas, estejam situadas em uma região contínua e os parâmetros possam ser variados independentemente. O método estatístico pode ser usado para responder algumas questões que surgem durante o desenvolvimento de um procedimento experimental:

1. Qual é a resposta específica pela qual devemos variar os parâmetros em uma determinada região de interesse?
2. Quais valores de parâmetros podem ser usados para produzir simultaneamente todos os resultados desejados?



3. Quais valores de entrada podem ser maximizados para uma resposta específica e qual é a superfície de resposta que relaciona esse máximo com a resposta desejada ?

Em geral, a resposta é uma função das variáveis de entrada.

Considera-se que:

1. Existe uma estrutura que relaciona a resposta com as variáveis de entrada, mas esta estrutura é muito complexa ou desconhecida.
2. As variáveis são quantificáveis e contínuas.
3. Pode-se conseguir um polinômio de baixa ordem que se ajuste à região de interesse.
4. As variáveis de projeto são controladas e determinadas sem erro.

Obedecendo-se a essas necessidades é possível determinar o polinômio que melhor represente os resultados obtidos.

Para esse trabalho foi necessário usar um polinômio de segunda ordem que se associa melhor aos resultados obtidos experimentalmente:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{22}X_2^2$$

## Procedimento experimental

Foram utilizadas lâminas de silício de 2", tipo p <111>. Estas foram revestidas com fotorresiste AZ 1350J de 1,3  $\mu$ m de espessura submetida a um recozimento de 190°C, durante 30 minutos em uma chapa quente.

A corrosão dessas lâminas foi efetuada em um reator específico tipo "single wafer" modo RIE (reactive ion etching) [3].

Para a corrosão do resiste foi usado plasma de O<sub>2</sub>. Para a observação do ponto final, necessário para a determinação da taxa de corrosão, foram utilizados dois métodos já descritos na literatura, o de interferometria e o de espectrometria de emissão [4].

A resposta desejada para este trabalho experimental é uma taxa de corrosão compatível com o uso comercial do processo de corrosão por plasma (maior que 300 nm/min).

Para o primeiro planejamento experimental foi utilizado o arranjo estatístico CFC [2], onde as arestas do cubo correspondem à pressão, potência e vazão (Figura 1).

As condições desses experimentos foram:

Pressão -> 50 mTorr - 75 mTorr - 100 mTorr.  
Potência -> 100 W - 125 W - 150 W.  
Vazão -> 50 sccm - 75 sccm - 100 sccm.

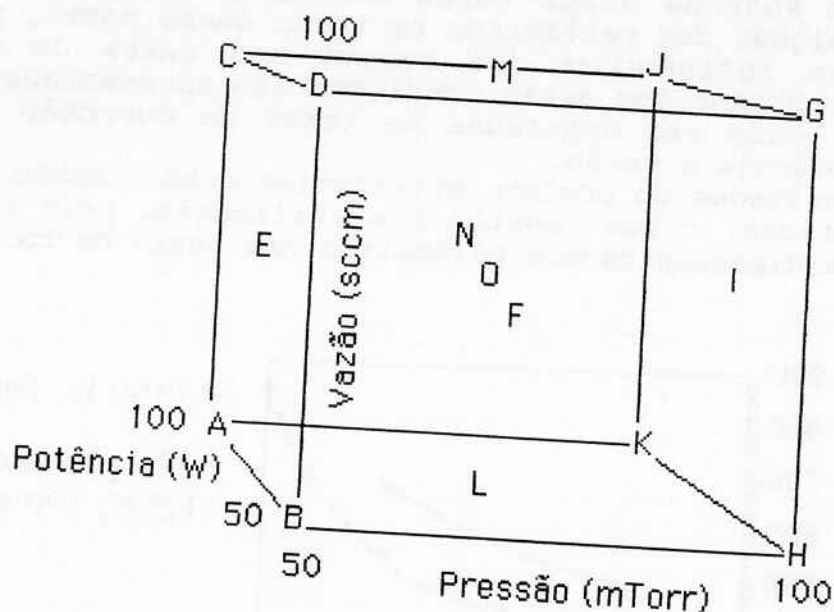


Figura 1 Arranjo estatístico CFC utilizado

A taxa de corrosão foi obtida calculando-se a espessura corroída entre um máximo e um mínimo da senoide de resposta do interferômetro e dividindo-se essa espessura pelo tempo correspondente. Para confirmar esse resultado tendo o ponto final da corrosão obtido por espectrometria de emissão e sabendo a espessura da camada a ser corroída, foi possível também calcular a taxa de corrosão.

Os resultados obtidos nesses experimentos são apresentados na tabela abaixo:

Experimento	Pressão mTorr	Potência W	Vazão sccm	Taxa de Corrosão nm/min
F	75	150	75	543
G	100	150	100	629
H	100	150	50	629
I	100	125	75	562
J	100	100	100	478
K	100	100	50	478
L	75	125	50	494
N	75	100	75	393
O	75	125	75	494

Alguns experimentos não foram realizados, pois não conseguimos ajustar a pressão no interior da câmara com o fluxo usado.

Com o projeto estatístico observamos que a melhor taxa de corrosão associada ao perfil mais vertical, observado por microscopia eletrônica de varredura, foi conseguida para as seguintes condições:

Pressão: 100 mTorr  
Potência: 100 W  
Vazão: 100 sccm

Em uma segunda etapa foram efetuadas diversas medidas para várias condições dos parâmetros em torno desse ponto, para podermos observar as influências dos mesmos nas taxas de corrosão. Os resultados obtidos com essas condições são apresentados nas figuras 2, 3 e 4., onde são mostradas as taxas de corrosão em função da pressão, potência e vazão.

Os resultados do projeto estatístico estão também presentes nos mesmos gráficos, o que mostra sua utilização, pois ele representa bem as participações desses parâmetros nas taxas de corrosão.

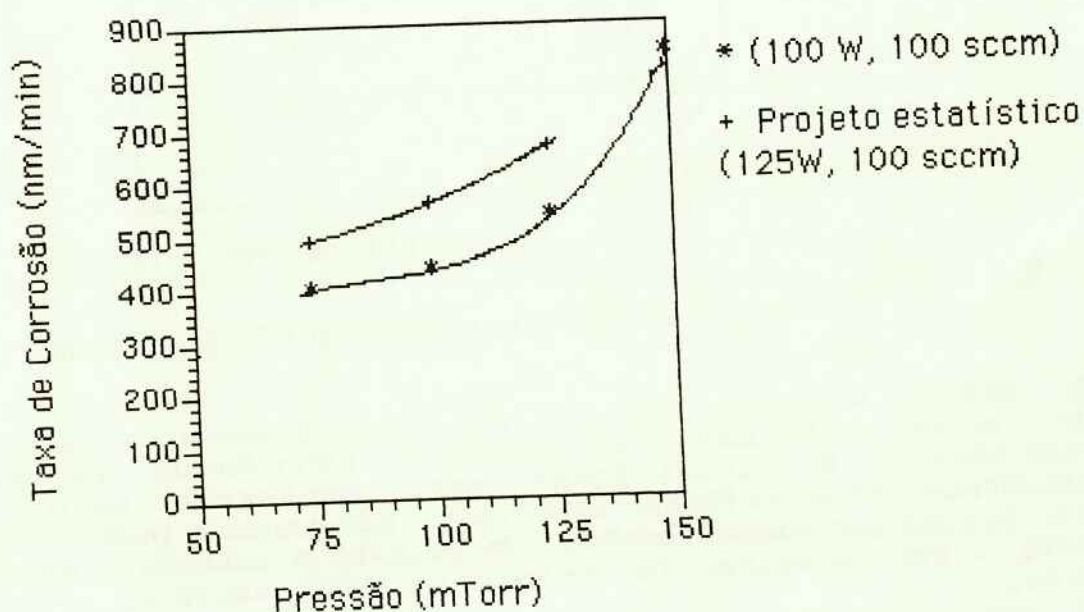


Figura 2 Taxa de corrosão versus Pressão

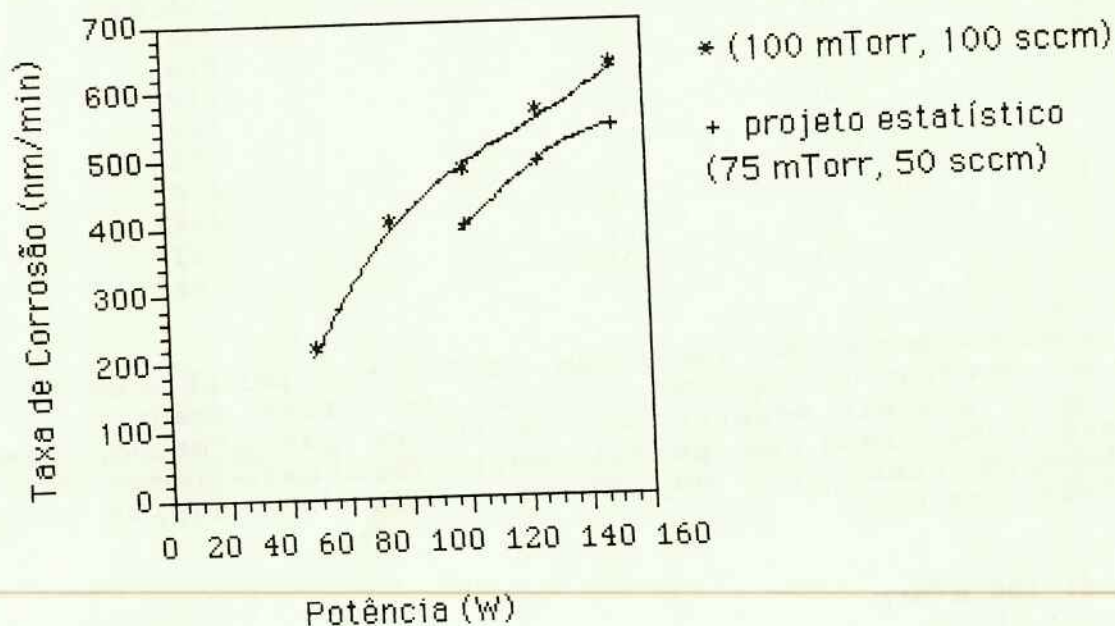


Figura 3 Taxa de corrosão versus Potência



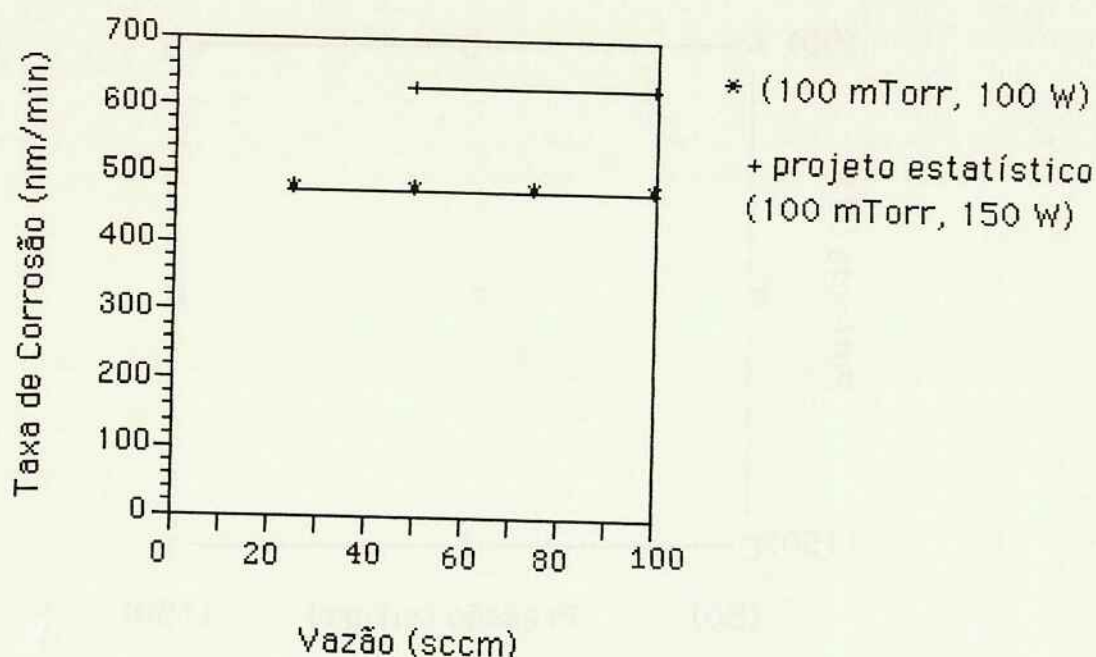


Figura 4 Taxa de corrosão versus Vazão

Pela observação dos gráficos anteriores, podemos tirar algumas conclusões importantes para a continuação do trabalho experimental.

Uma das primeiras conclusões que podemos ter e que confirmam as observações da literatura [5] é que a vazão não tem influência sobre a taxa de corrosão, desde que sejam usadas condições de pressão compatíveis. Maior pressão corresponde a maior taxa de corrosão. Isto também pode ser justificado pois maior pressão corresponde a um maior número de partículas no interior da câmara, o que gera a maior corrosão.

A potência também influi na taxa de corrosão; maior potência corresponde a maior taxa de corrosão, isto é possível pois uma maior potência significa um número maior de partículas com suficiente energia para gerar íons e partículas reativas, e maior diferença de potencial para acelerar esses íons ao substrato.

Com esses resultados foi possível fazer um novo projeto experimental não levando em consideração a influência da vazão, para isso foi mantida uma vazão de 50 sccm, necessária para a obtenção das pressões usadas no interior do restor.

Neste segundo experimento foi estudado o efeito da pressão e da potência nas taxas de corrosão do resiste AZ 1350J. O experimento foi feito usando um projeto fatorial completo (Figura 5) com três blocos para que fossem assim evitados erros experimentais ou de operação dos equipamentos.

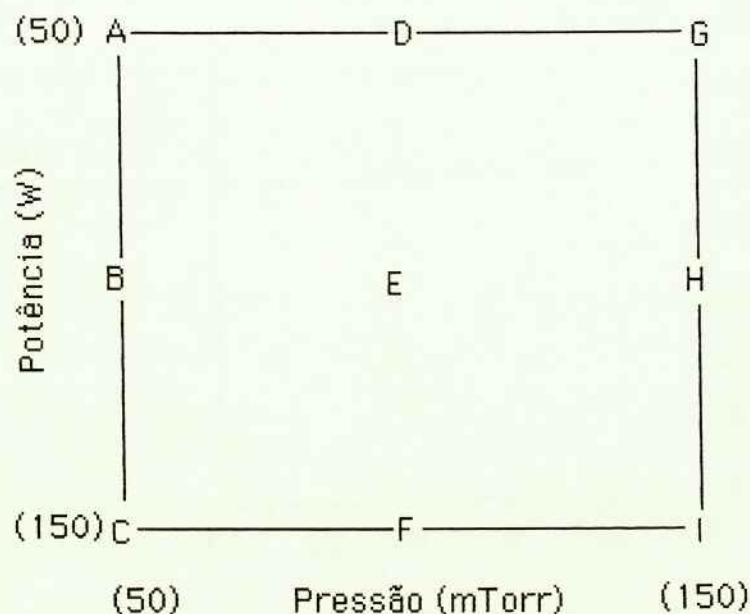


Figura 5 Projeto estatístico completo

O experimento consiste de uma combinação fatorial de 3X3 de pressão (mTorr) e potência (W). Onde pressão = E<sub>1</sub> e a potência = E<sub>2</sub>.

Tabela: Variação dos parâmetros usados no processo de corrosão por plasma do resiste AZ 1350J.

Exp.	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Exp.	Pressão (mTorr)	Potência (W)
1	50	50	6	100	150
2	50	100	7	150	50
3	50	150	8	150	100
4	100	50	9	150	150
5	100	100			

As variáveis de projeto X para a pressão e a potência são obtidos pela seguinte transformação:

$$X = (E - 100)/50$$

Tabela : Pontos de projeto e resultados para o experimento fatorial 3X3

Exp.	Pontos de Projeto		Bloco			
nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	I	II	III	Σ
1	-1	-1	171	171	171	513
2	-1	0	398	398	398	1179
3	-1	1	531	543	543	1617
4	0	-1	208	208	208	624
5	0	0	478	478	478	1434
6	0	1	976	956	956	2888
7	1	-1	228	228	228	684
8	1	0	598	598	598	1794
9	1	1	1063	956	956	2975
Σ			4651	4536	4521	13708



Com esses resultados é possível desenvolver uma equação que relaciona as taxas de corrosão com os parâmetros pressão e potência:

Equação final (I) para o ajuste superfície de resposta

$$Y = 531,52 + 119,11 X_1 + 314,40 X_2 - 62,78 X_1^2 + 98,92 X_1 X_2 + 27,05 X_2^2$$

Verificação

Exp.	Y	y médio	resíduo (y - Y)
1	161,21	171	9,79
2	349,63	393	43,37
3	592,16	539	- 53,16
4	244,17	208	- 36,17
5	531,52	478	- 53,52
6	872,97	963	90,03
7	201,58	228	26,42
8	587,85	598	10,15
9	1028,22	992	- 36,22
$\Sigma^2$	3046530,87	3066980	

A proporção da variação total do resultado da superfície de resposta em relação ao resultado experimental é:

$$R^2 = \frac{\Sigma^2 Y / \Sigma^2 y}{3066980} = 0,99$$

Na figura 6 é apresentada a representação gráfica da equação I:

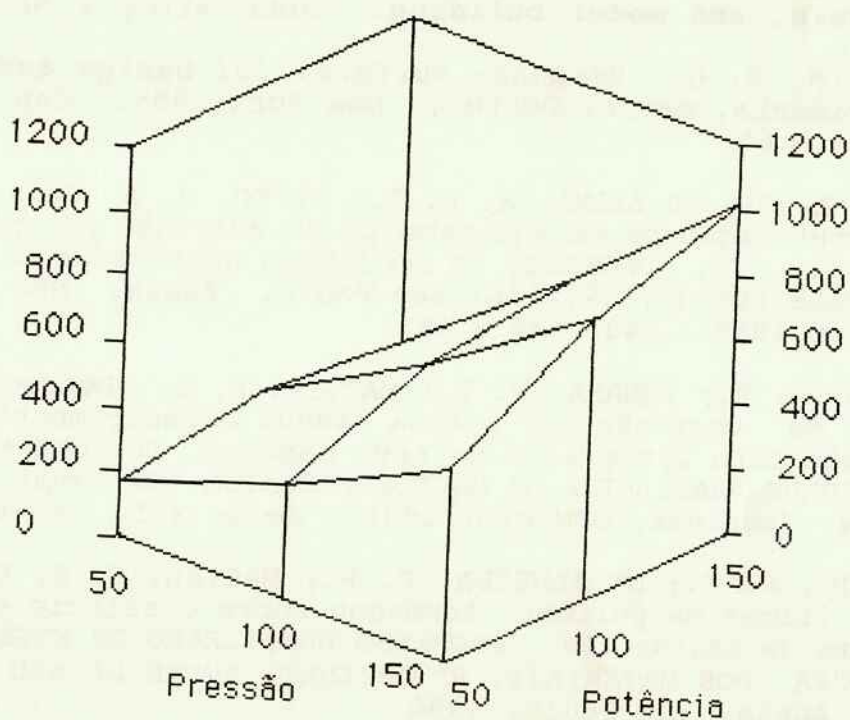


Figura 6 Representação gráfica da equação I

## Conclusões

Os resultados mostram que o RSM pode ser aplicado para a obtenção dos valores de taxa de corrosão nos pontos que não foram estudados com garantia de que esse valor exprime as tendências desse processo de corrosão.

Pela observação da equação I para as corrosão do resiste AZ 1350J percebemos que a corrosão do resiste apresentou as mesmas tendências vistas no primeiro experimento, com isso podemos afirmar:

1. O fator mais influente é o  $X_2$  (potência).
2. A pressão ( $X_1$ ) também apresenta bastante influência na taxa de corrosão.
3. As influências dos dois parâmetros não podem ser totalmente diferenciadas ( $X_1X_2$ ).
4. Os fatores de 2ª ordem tem pouca influência ( $X_1^2$  e  $X_2^2$ ), portanto o polinômio escolhido para o ajuste se mostrou bastante adequado, não sendo necessário o ajuste para os termos de 3ª ordem.

## Referências:

1. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters an introduction to design, data analysis, and model building.** John Wiley & Sons 1978.
2. PETERSEN, R. G. Response surface. In: **Design and analysis of experiments.** Marcel Dekker, New York, 1985. Cap. 11, p. 252 - 64.
3. SEABRA, A. C.; DA SILVA, M. L. P.; ZUFFO, J. A. Construção e caracterização de um equipamento de corrosão por plasma gasoso. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROELETRONICA, 2ª, 1987 São Paulo. **Anais.** São Paulo, SBMicro 1987, pag. 539 - 48.
4. MANSANO, R. D.; YUNAKA, N. T.; MACIEL, H. S. Detecção do ponto final da corrosão por plasma usando espectrometria de emissão para litografia de três camadas. In CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROELETRONICA. 8ª Campinas, 1993. **Anais.** Campinas, SBMicro, 1993. Seção XII, p. 68 - 70.
5. YAMAMOTO, R. K.; DE ALMEIDA, F. R.; MACIEL, H. S. Caracterização de filmes de polímero formados sobre o silício exposto ao plasma de  $CF_4/H_2$ . In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS. 9º CBCIMAT. AGUAS DE SÃO PEDRO . 1990. n.p. **Anais.** São Paulo. 1990



BOLETINS TÉCNICOS - TEXTOS PUBLICADOS

- BT/PMT-93/01 - Estudo Comparativo entre a Recristalização do Níbio Puro e da Liga Nb - 1% Zr - FULVIO SICILIANO JR., ANGELO FERNANDO PADILHA
- BT/PMT-93/02 - Ensaios de Corrosão Atmosférica - STEPHAN WOLYNEC
- BT/PMT-93/03 - Métodos Eletroquímicos de Avaliação da Susceptibilidade de um Material à Corrosão por Pite - DÉBORA PULINO, NEUSA ALONSO
- BT/PMT-93/04 - Relações Estrutura/Propriedades Mecânicas de Materiais Metálicos: Tenacidade e Resistência à Fadiga - PAULO SERGIO CARVALHO PEREIRA DA SILVA
- BT/PMT-94/05 - Order in a Iron-Chromium-Carbon Austenite - CLAUDIO GERALDO SCHÖN, HÉLIO GOLDENSTEIN
- BT/PMT-94/06 - Diagrama de Fases Pr-Fe-B - AUGUSTO CAMARA NEIVA, ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN
- BT/PMT-95/07 - Deposição de Nitreto de Silício por LPCVD - LUÍS DA S. ZAMBOM, CLAUS M. HASENACK
- BT/PMT-95/08 - Isothermal Decomposition of Austenite of Type 410 Martensitic Stainless Steel - CARLOS E. PINEDO, HÉLIO GOLDENSTEIN
- BT/PMT-95/09 - Métodos para Avaliação da Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis - MARCELO MAGRI, NEUSA ALONSO
- BT/PMT-95/010 - Estudo Termodinâmico do Comportamento das Impurezas Alumínio e Cálcio Contidas no Silício em Contato com Escórias do Sistema CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

