

**MODELAGEM DOS PROCESSOS QUÍMICOS EM PLASMAS DE MISTURAS GASOSAS USADAS NA CORROSÃO DE SILÍCIO. PARTE 1: CF<sub>4</sub> / O<sub>2</sub>**

G. F. Bauerfeldt e G. Arbillá

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - CT - Bloco A - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 12/12/96; aceito em 25/4/97

**MODELING OF THE CHEMICAL PROCESSES IN THE PLASMA OF GASEOUS MIXTURES USED IN THE ETCHING OF SILICON. PART 1: CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>.** The plasma etching of semiconductor surfaces with fluorine-containing compounds has technological interest. Presently, considerable effort is being devoted to understand the chemistry involved. In this work, a numerical modeling analysis of the gas-phase decomposition of CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures, in the presence of silicon, was performed. The relative importance of individual processes was determined as well as the effect of the parameters' uncertainties. The results were compared with experimental data. The main etching agent in the system is the fluorine atom. The concentration of the main species, SiF<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and COF<sub>2</sub> depend on the composition of the mixture.

**Keywords:** plasma etching; numerical modeling; CF<sub>4</sub> decomposition.

**INTRODUÇÃO**

Os processos de corrosão em plasma são amplamente utilizados nas indústrias de semicondutores e microfabricação<sup>1</sup>. Nesses processos, um gás é decomposto na região de descarga, formando espécies altamente reativas, como radicais e átomos, que posteriormente interagem com o substrato, formando compostos voláteis ou, através de processos de adsorção e reação, dando filmes finos. Compostos fluorados, como CF<sub>4</sub> e SF<sub>6</sub> são muito utilizados na corrosão de silício em plasmas a baixas pressões. Esses sistemas são muito complexos e envolvem uma série de processos elementares que acontecem simultaneamente, como a química em fase gasosa de moléculas, átomos, radicais e espécies excitadas, o transporte de espécies, interações gás-superfície, dissociação por impacto de elétrons e química de espécies carregadas. Muitos destes processos são ainda pouco conhecidos do ponto de vista teórico, e muito do conhecimento atual a respeito desses sistemas é puramente empírico. O crescente interesse na compreensão dos fenômenos envolvidos motivou numerosos estudos<sup>2-19</sup> sobre a química de misturas de CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

A complexidade dos processos mencionados acima torna muito difícil a implementação e solução de um modelo completo para explicar os resultados experimentais. Uma descrição detalhada do processo de corrosão requer, como mencionado acima, conhecimento da densidade eletrônica, a distribuição de energia dos elétrons e espécies químicas, as interações fôn-elétron, elétron-espécies neutras, íons-espécies neutras e fôn-íon, as reações químicas homogêneas e heterogêneas e as interações gás-superfície. A densidade e distribuição de energia variam no tempo e no espaço, o que torna a solução do problema muito complicada e com um custo computacional imenso. Alguns aspectos químicos estão, também, bastante sujeitos a incerteza, particularmente as velocidades de dissociação por impacto de elétrons e as constantes de velocidade das reações heterogêneas e de espécies carregadas. Por isso, diferentes autores adotaram aproximações diferentes ao problema, utilizando submodelos que descrevem um ou alguns dos aspectos do sistema, que pretendem ser explicados, e parametrizando de forma razoável os ou-

tros processos. Assim, alguns trabalhos recentes abordam a análise dos fenômenos físicos de transporte de espécies e distribuição de energia dentro do reator<sup>16,17</sup>, enquanto outros dedicam maior atenção à química envolvida<sup>18</sup>. Contudo, nesses trabalhos não foi dedicada muita atenção à análise de sensibilidade e confiabilidade do modelo.

O principal objetivo deste trabalho é analisar e, quando necessário, modificar alguns modelos químicos para a decomposição de misturas de CF<sub>4</sub> / O<sub>2</sub>, utilizados por outros autores<sup>4-6,16</sup>, identificando qual a importância dos parâmetros utilizados na solução desses modelos, para determinar as causas das discrepâncias entre os resultados obtidos e a confiabilidade das previsões realizadas. Pretendemos, também, demonstrar que a utilização de submodelos é muitas vezes de grande utilidade para uma melhor compreensão de sistemas complexos e que a determinação dos processos químicos dominantes pode auxiliar no desenho de novas experiências e na implementação de modelos mais complexos. Uma metodologia similar tem sido muito utilizada, também, em outros sistemas<sup>20-22</sup> e, particularmente neste laboratório, na modelagem de reações atmosféricas<sup>23,24</sup> e de combustão<sup>23,25</sup>. Deve-se notar que o objetivo deste trabalho é propor e discutir um submodelo para o estudo cinético das reações que acontecem na fase gasosa, em particular das espécies neutras. Por essa razão o tratamento das reações iônicas e dos processos de superfície é extremamente simplificado. Não pretendemos fazer um estudo das reações heterogêneas nem dos processos físicos, como distribuição de energia e temperatura no reator.

**METODOLOGIA****Descrição geral do modelo**

Os dados experimentais de Smolinsky e Flamm<sup>26</sup>, para CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, foram utilizados para comparação com os resultados teóricos, escolha das condições de contorno e validação do submodelo. Os resultados experimentais de d'Agostino e Flamm<sup>27</sup>, para SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, obtidos em condições semelhantes foram, também, levados em consideração. Como base para este trabalho foram utilizados os modelos de Edelson e Flamm<sup>4</sup> e de Ryan e Plumb<sup>5</sup>, que são os mais recentes para as condições escolhidas. Foram realizadas algumas modificações, como será posteriormente apresentado, para uma melhor representação do problema.

graciela@iq.ufrj.br

O reator foi simplificado considerando-o um tubo cilíndrico, de comprimento  $\Delta x$ , no qual flui um pacote de gás ("plug-flow") de forma que a distribuição radial seja uniforme. Considerou-se que o gás entra na região de plasma no tempo zero e sai no tempo  $t = l/v$ , onde  $l$  é o comprimento da região de plasma e  $v$  é a velocidade de fluxo. Assim, as coordenadas de espaço e tempo estão relacionadas e o problema é reduzido a um problema de valor inicial com equações diferenciais ordinárias (ODE) acopladas, que podem ser resolvidas por integração numérica, em função do tempo ou distância. A região encontrada depois do plasma (chamada de "afterglow") também pode ser considerada, se os parâmetros apropriados são modificados para o tempo ou distância correspondente.

O plasma foi considerado uma fonte de ionização que produz elétrons e íons e, em forma simplificada, considera-se um valor médio de energia para os elétrons. O problema difusional foi resolvido tratando o transporte de espécies ativas da fase gasosa à superfície reativa como uma média sobre o volume total. A constante para esse processo é formulada como  $\Omega^2 / D$  onde  $\Omega$  é o comprimento difusional igual a  $\Omega = r / 2,405$ .  $D$  é a constante difusional média, dependente da temperatura, e  $r$  é o raio do tubo. Os processos de adsorção e dessorção foram tratados em forma simplificada, como será discutido numa seção posterior. Considerou-se condições de quase-equilíbrio na distribuição dos elétrons e um campo elétrico médio (energia média dos elétrons de 5 eV).

Estas e outras condições de contorno do modelo foram escolhidas para reproduzir, no possível, as condições experimentais de Smolinsky e Flamm. Naquele trabalho foi utilizada uma mistura de  $CF_4/O_2$  com uma pressão total de 0,5 Torr (densidade numérica de  $1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), num reator de fluxo de 5 cm de comprimento, com uma descarga de 49 W e 13,56 MHz na região de excitação. Os autores analisaram os produtos a uma distância de 10 cm da região de descarga.

As velocidades de ionização podem ser calculadas a partir das densidades e distribuição de energia dos elétrons e dos coeficientes de dissociação específicos ("cross-section") para cada uma das espécies. Estimativas como estas já foram feitas por Plumb e Flamm<sup>4</sup>, sendo consideradas confiáveis dentro de uma ordem de grandeza. Também é possível estimar os coeficientes de velocidades de dissociação de  $CF_4$  e  $O_2$  a partir dos dados experimentais da literatura<sup>26,27</sup>. Neste trabalho, foram utilizados valores parametrizados para reproduzir as condições experimentais.

As constantes de velocidade das reações elementares foram corrigidas para a temperatura média e pressão do sistema, conforme estimadas para o sistema experimental<sup>26</sup>. Os dados cinéticos foram obtidos dos modelos anteriores<sup>4,6,16</sup> e de compilações da literatura<sup>28</sup> onde, em geral, estes dados se encontram expressos como função da temperatura e da pressão. Os valores apresentados na tabela 1 já estão corrigidos para as condições desta modelagem e estão expressos em unidades de  $s^{-1}$  para as reações unimoleculares, de  $\text{cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para as reações bimoleculares e de  $\text{cm}^6 \text{ moléculas}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para as reações termoleculares. Para as reações de espécies adsorvidas na superfície os parâmetros cinéticos foram corrigidos parametricamente a fim de poder expressar concentrações na superfície em unidades associadas a volume<sup>4</sup>. Certamente, as reais condições experimentais correspondem a um perfil de temperatura difícil de ser definido e, eventualmente, a uma distribuição de energia não-Boltzmann, fatores que não foram considerados na determinação teórica ou experimental das constantes cinéticas. Contudo, poderia-se esperar que, sendo o número de colisões bastante elevado nas micro-regiões de plasma correspondentes a dada temperatura, o desvio do comportamento Boltzmann não seja muito grande para a temperatura local, tornando válido o uso dos parâmetros cinéticos medidos ou calculados para sistemas no equilíbrio térmico. Esta e as outras aproximações deste modelo simples semi-empírico já foram utilizadas em modelos prévios, como um meio-termo entre uma aproximação

totalmente empírica e uma descrição baseada num conhecimento detalhado do processo. Contudo, quando os resultados são considerados à luz da análise de importância das reações, pode-se tirar conclusões interessantes com respeito ao peso relativo das etapas elementares, mesmo dentro do grau de aproximação destes submodelos. Os detalhes do modelo serão discutidos mais adiante.

**Tabela 1.** Esquema de reações químicas utilizado para modelar a decomposição de misturas de  $CF_4 / O_2$  em presença de silício. As constantes de velocidade estão expressas em unidades de  $\text{cm}^3$ , moléculas, s (veja texto). O símbolo (s) é utilizado para representar espécies adsorvidas na superfície sólida e o símbolo (p) para representar espécies na forma polimérica.

REAÇÃO	k	
	plasma	pós-descarga
1. $e^- + CF_4 \rightarrow e^- + CF_3 + F$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	zero
2. $CF_3 + F + M \rightarrow CF_4 + M$	$3,50 \cdot 10^{-28}$	$3,50 \cdot 10^{-28}$
3. $2CF_3 \rightarrow C_2F_6^*$	$5,92 \cdot 10^{-12}$	$5,62 \cdot 10^{-12}$
4. $C_2F_6^* \rightarrow 2CF_3$	$1,30 \cdot 10^{+04}$	$1,21 \cdot 0^{+04}$
5. $M + C_2F_6^* \rightarrow M + C_2F_6$	$1,70 \cdot 10^{-10}$	$1,66 \cdot 10^{-10}$
6. $e^- + C_2F_6 \rightarrow 2CF_3 + e^-$	$5,00 \cdot 10^{-09}$	zero
7. $2F + M \rightarrow M + F_2$	$1,92 \cdot 10^{-30}$	$2,02 \cdot 10^{-30}$
8. $e^- + F_2 \rightarrow 2F + e^-$	$1,65 \cdot 10^{-08}$	zero
9. $e^- + F_2 \rightarrow F + F^-$	$2,92 \cdot 10^{-11}$	$6,00 \cdot 10^{-08}$
10. $CF_3^+ + F^- \rightarrow CF_3 + F$	$4,00 \cdot 10^{-07}$	$4,00 \cdot 10^{-07}$
11. $e^- + CF_4 \rightarrow CF_2 + 2F + e^-$	$2,40 \cdot 10^{-10}$	zero
12. $CF_3 + F_2 \rightarrow CF_4 + F$	$3,32 \cdot 10^{-12}$	$3,32 \cdot 10^{-12}$
13. $CF_3 + F^- \rightarrow e^- + CF_4$	$5,00 \cdot 10^{-10}$	zero
14. $e^- + CF_3^+ \rightarrow CF_3$	$4,53 \cdot 10^{-09}$	zero
15. $F + CF_2 \rightarrow CF_3$	$4,00 \cdot 10^{-13}$	$4,00 \cdot 10^{-13}$
16. $O_2 + e^- \rightarrow 2O(^3P) + e^-$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	zero
17. $O_2 + e^- \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e^-$	$1,25 \cdot 10^{-10}$	zero
18. $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$4,00 \cdot 10^{-11}$	$4,00 \cdot 10^{-11}$
19. $O(^1D) + CF_4 \rightarrow O(^3P) + CF_4$	$1,80 \cdot 10^{-13}$	$1,80 \cdot 10^{-13}$
20. $O(^1D) + COF_2 \rightarrow O(^3P) + COF_2$	$5,30 \cdot 10^{-11}$	$5,30 \cdot 10^{-11}$
21. $O(^1D) + COF_2 \rightarrow F_2 + CO_2$	$2,10 \cdot 10^{-11}$	$2,10 \cdot 10^{-11}$
22. $O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$1,30 \cdot 10^{-13}$	$1,30 \cdot 10^{-13}$
23. $CF_3 + O(^3P) \rightarrow COF_2 + F$	$3,10 \cdot 10^{-11}$	$3,10 \cdot 10^{-11}$
24. $CF_2 + O(^3P) \rightarrow COF + F$	$1,40 \cdot 10^{-11}$	zero
25. $CF_2 + O(^3P) \rightarrow CO + 2F$	$4,00 \cdot 10^{-12}$	$4,00 \cdot 10^{-12}$
26. $COF + O(^3P) \rightarrow CO_2 + F$	$9,30 \cdot 10^{-12}$	$9,30 \cdot 10^{-12}$
27. $COF + F + M \rightarrow COF_2 + M$	$5,00 \cdot 10^{-29}$	$5,00 \cdot 10^{-29}$
28. $CF_3 + O_2 + M \rightarrow CF_3O_2 + M$	$2,44 \cdot 10^{-29}$	zero
29. $CF_3O_2 + O(^3P) \rightarrow COF_2 + F + O_2$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
30. $CF_3O_2 + e^- \rightarrow CF_3 + O_2 + e^-$	$3,33 \cdot 10^{-10}$	zero
31. $COF_2 + e^- \rightarrow COF + F + e^-$	$3,33 \cdot 10^{-10}$	zero
32. $CO_2 + e^- \rightarrow CO + O(^3P) + e^-$	$6,67 \cdot 10^{-10}$	zero
33. $F + CO + M \rightarrow COF + M$	$8,13 \cdot 10^{-32}$	zero
34. $F + O_2 + M \rightarrow FO_2 + M$	$1,13 \cdot 10^{-32}$	zero

Continuação Tabela 1.

REAÇÃO	k	
	plasma	pós-descarga
35. $F + FO_2 \rightarrow F_2 + O_2$	$5,00 \cdot 10^{-11}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
36. $O(^3P) + FO_2 \rightarrow FO + O_2$	$5,00 \cdot 10^{-11}$	zero
37. $O(^3P) + FO \rightarrow F + O_2$	$5,00 \cdot 10^{-11}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
38. $COF + CF_2 \rightarrow CO + CF_3$	$3,00 \cdot 10^{-13}$	$3,00 \cdot 10^{-13}$
39. $COF + CF_2 \rightarrow CF + COF_2$	$3,00 \cdot 10^{-13}$	$3,00 \cdot 10^{-13}$
40. $COF + CF_3 \rightarrow CO + CF_4$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
41. $COF + CF_3 \rightarrow COF_2 + CF_2$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
42. $2COF \rightarrow CO + COF_2$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
43. $CF + O(^3P) \rightarrow CO + F$	$2,00 \cdot 10^{-11}$	$2,00 \cdot 10^{-11}$
44. $CF_3 \rightarrow CF_3(s)$	$3,26 \cdot 10^{+01}$	$3,18 \cdot 10^{+01}$
45. $F \rightarrow F(s)$	$3,11 \cdot 10^{+01}$	$3,03 \cdot 10^{+01}$
46. $F + CF_3(s) \rightarrow CF_4(s)$	$3,69 \cdot 10^{-14}$	$3,60 \cdot 10^{-14}$
47. $CF_3 + CF_3(s) \rightarrow C_2F_6(s)$	$3,87 \cdot 10^{-15}$	$3,78 \cdot 10^{-15}$
48. $F + Si \rightarrow SiF(Si)$	$4,61 \cdot 10^{-13}$	$4,61 \cdot 10^{-13}$
49. $F + SiF(Si) \rightarrow SiF_2(Si)$	1,0	1,0
50. $F + SiF_2(Si) \rightarrow SiF_3(Si)$	1,0	1,0
51. $F + SiF_3(Si) \rightarrow SiF_4(Si)$	1,0	1,0
52. $2F(s) \rightarrow F_2(s)$	$1,00 \cdot 10^{+20}$	$1,00 \cdot 10^{+20}$
53. $CF_4(s) \rightarrow CF_4$	$1,00 \cdot 10^{+10}$	$1,00 \cdot 10^{+10}$
54. $C_2F_6(s) \rightarrow C_2F_6$	$1,00 \cdot 10^{+10}$	$1,00 \cdot 10^{+10}$
55. $F_2(s) \rightarrow F_2$	$1,00 \cdot 10^{+10}$	$1,00 \cdot 10^{+10}$
56. $SiF_4(Si) \rightarrow SiF_4$	$1,00 \cdot 10^{+08}$	$1,00 \cdot 10^{+08}$
57. $e^- \rightarrow e^-(s)$	$3,28 \cdot 10^{-01}$	$2,44 \cdot 10^{-03}$
58. $CF_3^+ \rightarrow CF_3^+(s)$	$3,28 \cdot 10^{-01}$	$2,44 \cdot 10^{-03}$
59. $F^- \rightarrow F^-(s)$	$3,28 \cdot 10^{-01}$	$2,44 \cdot 10^{-03}$
60. $e^-(s) + CF_3^+ \rightarrow CF_3(s)$	$1,00 \cdot 10^{+20}$	$1,00 \cdot 10^{+20}$
61. $CF_3^+(s) + F^-(s) \rightarrow CF_4(s)$	$1,00 \cdot 10^{+20}$	$1,00 \cdot 10^{+20}$
62. $CF_3(s) \rightarrow F(s) + CF_2(p)$	$1,00 \cdot 10^{+01}$	$1,00 \cdot 10^{+01}$

O modelo foi resolvido para a região de plasma, com as condições iniciais e de contorno resumidas na tabela 2. Para o tempo correspondente à distância de 5 cm a modelagem foi interrompida. A partir dessa distância, para a região de pós-descarga, as constantes de velocidade foram modificadas, como mostrado na tabela 1, e a modelagem foi reiniciada, utilizando os valores finais calculados para 5 cm como os valores iniciais desta segunda parte da modelagem.

Inicialmente foram consideradas algumas reações não incluídas no modelo final da tabela 1. Trabalhos experimentais indicam presença de espécies  $CF_x$  e ausência de espécies oxigenadas na superfície de silício após o processo de corrosão<sup>18</sup>. De fato, os principais contaminantes são as espécies carbonofluoradas, que formam um filme sobre a superfície de silício, retardando, em certo ponto, o ataque dos átomos de flúor. Este filme é parcialmente eliminado por reação com  $O(^3P)$ , para formar CO e flúor atômico<sup>29</sup>. O oxigênio atômico é também um grande contaminante da superfície de silício, pois, quando adsorvido, compete com os átomos de flúor pelos sítios ativos da superfície de silício<sup>30</sup>. Acredita-se porém, que a interação de oxigênio com o silício ocorra numa porcentagem muito menor que a interação de flúor com o silício, não sendo significativa para as condições da modelagem, visto que a oxidação do

Tabela 2. Condições iniciais e de contorno para a solução do modelo.

Temperatura	313K
Pressão total	0,5 Torr
Velocidade de fluxo	24,37 ccSTP/min
Energia média dos elétrons	5 eV
Comprimento da região do plasma	5,0 cm
Densidade média de elétrons ( $cm^{-3}$ )	$1,00 \times 10^{10}$
<b>Concentrações iniciais (moléculas <math>cm^{-3}</math>)</b>	
$[CF_4] + [O_2]$	$1,54 \times 10^{16}$
$[CF_3]$	$1,00 \times 10^{10}$
$[F]$	$1,00 \times 10^{10}$
$[Si]$	$1,00 \times 10^{14}$
$[CF_3(s)]$	$1,00 \times 10^{10}$
outras espécies	0

silício para formação de  $SiO_x$  ocorre geralmente em altas temperaturas (acima de  $700^\circ C$ )<sup>31,32</sup>. Assim, não foram considerados processos de adsorção e dessorção de espécies oxigenadas nem oxidações de silício por oxigênio atômico. O átomo de flúor é então o principal agente de corrosão, em concordância com as evidências experimentais.

A espécie  $O^-$  não foi incluída com base na análise de importância realizada e discutida na próxima seção. Outras espécies iônicas foram incluídas, à semelhança do modelo de Edelson e Flamm<sup>4</sup> para  $CF_4$ . Contudo, como será observado nos resultados, a sua contribuição é insignificante.

## O MÉTODO NUMÉRICO

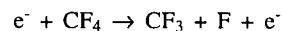
As equações diferenciais foram resolvidas usando o método numérico de Runge-Kutta-4-semi-implícito<sup>33</sup> tal como implementado no pacote KINAL<sup>34</sup>. O método numérico e os pormenores do programa computacional já foram discutidos detalhadamente em duas referências desta publicação<sup>23,24</sup>. A importância relativa de cada etapa elementar foi avaliada calculando a contribuição de cada processo individual na velocidade total de mudança de concentração de cada espécie química. Os cálculos foram feitos num computador pessoal 486, com coprocessador aritmético.

A fim de avaliar a influência da escolha dos parâmetros e das condições de contorno, nos resultados da modelagem, foram calculados os coeficientes de sensibilidade  $S_{ij}$ . Estes coeficientes<sup>20</sup> representam a incerteza no valor calculado para a concentração da espécie  $i$  como consequência da incerteza do parâmetro  $\lambda_j$ , podendo ser este parâmetro uma constante de velocidade, concentração inicial, densidade de elétrons, etc. Os valores de  $S_{ij}$  podem ser obtidos por vários métodos matemáticos<sup>20</sup> bastante trabalhosos. Aqui foi utilizado o método de Decomposição Direta<sup>35</sup>.

Finalmente, os parâmetros sujeitos a maior incerteza foram variados dentro de seus limites de erro ou dentro das estimativas para cada valor. Isso foi particularmente necessário no caso das densidades de elétrons e reações competitivas, para as quais não se dispõe de dados experimentais confiáveis.

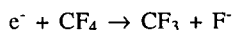
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O submodelo químico utilizado está mostrado na tabela 1. Um aspecto importante do modelo é a determinação da etapa inicial de decomposição do  $CF_4$  Edelson e Flamm<sup>4</sup>, consideraram que o principal processo de dissociação é a reação 1 do modelo (Tabela 1):

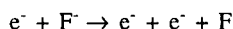


Winters e Inokuti<sup>36a</sup> determinaram uma energia mínima para este processo em torno de 12,5 eV, sendo improvável que aconteça neste sistema como um processo elementar<sup>36</sup>. Esses dados

são consistentes com resultados espectroscópicos que sugerem a formação de um estado excitado de Rydberg<sup>36b</sup>. Para a seção de choque a energias menores foi estimado um valor menor que  $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  e para energias próximas a 12 eV os principais produtos de dissociação observados experimentalmente, dentro do limite de sensibilidade dos aparelhos, foram fragmentos neutros<sup>36</sup>. Dados experimentais mais recentes<sup>37</sup> mostram que a reação:



acontece a uma velocidade apreciável a energias de 5-6 eV, seguida da reação rápida:



Hunter e Christophorou<sup>37</sup> estimaram uma seção de choque para o primeiro processo em torno de  $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  para essas energias, o que resulta num coeficiente de velocidade de dissociação para o processo total de aproximadamente  $6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Na escala de tempos na qual foram obtidos os dados experimentais de Smolinsky e Flamm<sup>26</sup> não é possível distinguir entre a soma destas duas últimas reações e a reação 1, sendo apropriado, para fins de modelagem, representar o processo em forma condensada.

Já nos modelos de Ryan e Plumb<sup>5</sup> e Park e Economou<sup>16</sup> é considerada, também, a via de dissociação direta a radicais  $\text{CF}_2$  (reação 11 na Tabela 1):



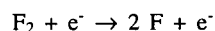
que, segundo os experimentos de Flamm<sup>38</sup> realizados com uma descarga de radiofrequência, acontece através de um estado excitado do  $\text{CF}_3$  que dissocia rapidamente a  $\text{CF}_2 + \text{F}$ .

Não existem dados experimentais conclusivos em favor de um dos modelos ou que permitam estabelecer a relação  $k_{11} / k_1$  em forma inequívoca. Neste trabalho foram realizadas modelagens para um sistema de  $\text{CF}_4$  puro com relações  $k_{11} / k_1$  entre 14 e zero. Os melhores resultados, quando comparados com os dados experimentais, são obtidos para uma relação 2,3, valor muito próximo ao estimado por Ryan e Plumb e utilizado na tabela 1. Em presença de oxigênio, e considerando válido o conjunto de reações propostas, pelas quais o CO e  $\text{CO}_2$  são formados a partir de  $\text{CF}_2$ , verifica-se que as concentrações observadas para estes compostos só podem ser reproduzidas na modelagem considerando a formação de  $\text{CF}_2$  através da reação 11. A contribuição na formação do radical  $\text{CF}_2$  por dissociação direta do  $\text{CF}_3$  é desprezível, já que a concentração de radicais  $\text{CF}_3$  no sistema é  $10^2$ - $10^3$  vezes menor que a concentração de  $\text{CF}_4$ . Assim, as concentrações de CO e  $\text{CO}_2$  medidas experimentalmente só poderiam ser obtidas na modelagem, sem considerar a reação 11, postulando uma constante de dissociação para o  $\text{CF}_3$  pelo menos cem vezes maior ou introduzindo modificações substanciais no conjunto de reações proposto. Ambas as hipóteses parecem poucos factíveis à luz dos conhecimentos atuais.

Outros parâmetros sujeitos a uma grande incerteza são a densidade de elétrons no sistema, considerada num valor médio para todo o reator, e o coeficiente de dissociação para cada uma das espécies. Na modelagem os dois parâmetros entram como um produto, e por isto os erros podem eventualmente ser cancelados. A densidade de elétrons ( $n_e$ ), para as condições experimentais de Smolinsky e Flamm<sup>26</sup>, pode ser calculada teoricamente dentro de uma ordem de grandeza. O valor estimado por Edelson e Flamm<sup>4</sup> é de  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e por Ryan e Plumb<sup>5</sup> de  $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Este valor determina por sua vez a concentração de átomos de flúor e de oxigênio no reator, os quais são formados principalmente por dissociação por impacto de elétrons do  $\text{CF}_4$  ou  $\text{O}_2$ , respectivamente. As seções de choque de dissociação para ambas as moléculas podem ser obtidas da literatura<sup>37-39</sup> e, com estes valores e a densidade de

elétrons, podem ser calculados os coeficientes de velocidades de dissociação ( $k$ ,  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Note que a densidade de elétrons para o sistema é função da composição da mistura, para uma mesma pressão, e assim os valores calculados são aproximados já que foram calculados para 100% de  $\text{CF}_4$ . Considerando todas estas incertezas, valores de  $k_{11} + k_1$  entre  $1,0 \times 10^{-10}$  e  $3,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  podem ser obtidos. Para  $k_{16}$  o valor calculado está entre  $6,5 \times 10^{-11}$  e  $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , devido à grande dispersão nos resultados experimentais para seções de choque de dissociação. Desta forma, o produto  $k_{11} \times n_e$  para a dissociação do  $\text{CF}_4$  está no intervalo de 1 a  $22 \text{ s}^{-1}$ , num bom acordo com os dados de dissociação de Smolinsky e Flamm<sup>26</sup>, e o valor para o oxigênio resulta entre 0,65 e  $120 \text{ s}^{-1}$ . O valor utilizado por Edelson e Flamm<sup>4</sup> para a dissociação de  $\text{CF}_4$  é  $1 \text{ s}^{-1}$  e os valores usados por Ryan e Plumb<sup>5</sup> são para a dissociação de  $\text{CF}_4$ :  $k_1 \times n_e = 6 \text{ s}^{-1}$  e  $k_{11} \times n_e = 14 \text{ s}^{-1}$ ; para o  $\text{O}_2$ :  $k_{16} \times n_e = 6,5 \text{ s}^{-1}$  e  $k_{17} \times n_e = 7,5 \text{ s}^{-1}$ . Devido a todas as discrepâncias e incertezas, neste trabalho foram feitas simulações variando todos os parâmetros dentro dos possíveis valores. A melhor concordância com os resultados experimentais é obtida para  $n_e = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e as constantes da tabela 1, que resultam em velocidades efetivas de  $k_1 \times n_e = 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{11} \times n_e = 2,4 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{16} \times n_e = 2,3 \text{ s}^{-1}$  e  $k_{17} \times n_e = 1,25 \text{ s}^{-1}$ .

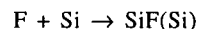
Deve-se observar, no entanto que Ryan e Plumb<sup>5</sup> estimaram, por analogia com outras espécies, que a velocidade de dissociação da molécula de  $\text{F}_2$  seria aproximadamente  $20 \text{ s}^{-1}$ . No entanto, neste trabalho, tal qual o modelo de Edelson e Flamm<sup>4</sup>, o valor experimental de Whittier et. al.<sup>40</sup>, consideravelmente maior, foi utilizado. A análise de importância das reações mostra que, nessas condições, a contribuição para a formação de átomo de flúor pela reação 8:



é muito importante e chega a superar em 100% a contribuição da reação 11. Dessa forma, o coeficiente de velocidade menor para a dissociação de  $\text{CF}_4$  utilizado no trabalho de Edelson e Flamm<sup>4</sup> se vê em parte compensado pelo maior coeficiente de dissociação para o  $\text{F}_2$ .

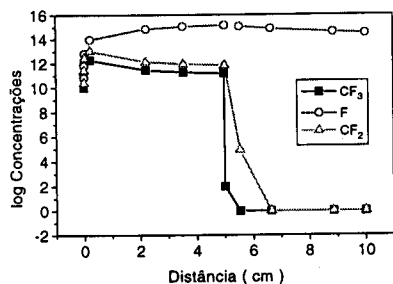
Os processos de dissociação dos radicais  $\text{CF}_3$  e  $\text{CF}_2$  não contribuem de forma significativa à formação de átomos de flúor, já que estas espécies estão em concentrações muito menores em relação ao  $\text{CF}_4$ . Essas reações deveriam ser incluídas numa descrição mais completa, mas isso não levaria a mudanças significativas nos resultados mostrados nas figuras 1-4. Nestas figuras são apresentados os resultados para uma mistura com 25% de  $\text{O}_2$ .

O processo de corrosão do silício foi modelado como uma seqüência de reações de átomos de F para formar finalmente  $\text{SiF}_4$  adsorvido na superfície (representado como  $\text{SiF}_4(\text{Si})$ ) que posteriormente é dessorvido. Como em todos os trabalhos anteriores, foi escolhido como etapa determinante da velocidade a primeira reação de adição de F, a fim de emular os resultados experimentais<sup>4</sup>. O modelo supõe que o silício está uniformemente distribuído no reator. Na presença de silício a concentração de átomos de F é reduzida em aproximadamente 10 - 15% para uma densidade numérica de  $1 \times 10^{14}$  partículas  $\text{cm}^{-3}$  e aproximadamente em 25% para uma densidade numérica de  $1,6 \times 10^{16}$  partículas  $\text{cm}^{-3}$ . A constante de velocidade para a reação:

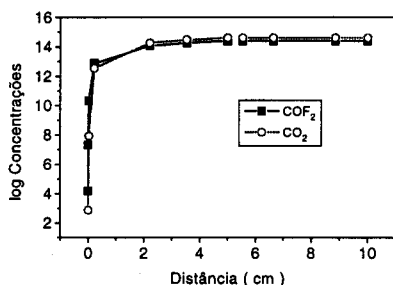


é um dos parâmetros mais incertos do modelo. Neste trabalho foram utilizados os valores de Edelson e Flamm<sup>4</sup> e o valor de Ryan e Plumb<sup>5</sup>, que é menor por um fator de 4,6. Os resultados para  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  e F diferem em menos de 25%, que não é uma quantidade significativa quando comparada aos outros possíveis erros da modelagem.

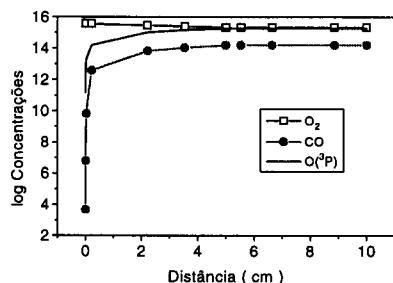
Um dos aspectos mais interessantes deste sistema é a influência da composição nos resultados calculados para as diferentes



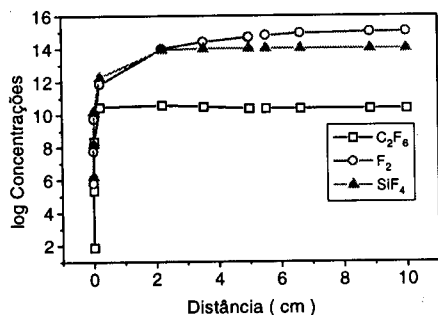
**Figura 1.** Perfis de concentração (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) para as espécies F,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ , em função da distância dentro do reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75%  $\text{CF}_4$  e 25% de  $\text{O}_2$ .



**Figura 2.** Perfis de concentração (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) para as espécies  $\text{CO}_2$  e  $\text{COF}_2$ , em função da distância dentro do reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75%  $\text{CF}_4$  e 25% de  $\text{O}_2$ .

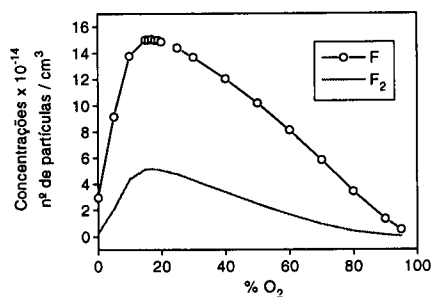


**Figura 3.** Perfis de concentração (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) para as espécies  $\text{O}_2$ , CO e O, em função da distância dentro do reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75%  $\text{CF}_4$  e 25% de  $\text{O}_2$ .

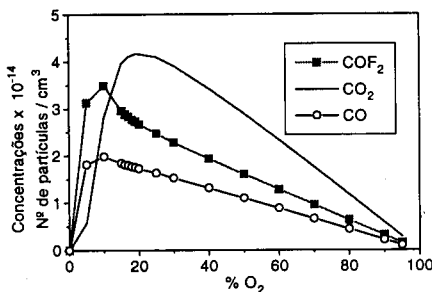


**Figura 4.** Perfis de concentração (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) para as espécies  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{F}_2$  e  $\text{SiF}_4$ , em função da distância dentro do reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75%  $\text{CF}_4$  e 25% de  $\text{O}_2$ .

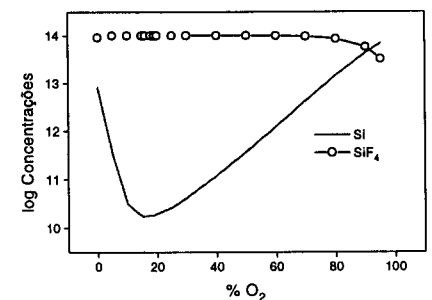
espécies na fase gasosa, apresentado nas tabelas 3 e 4. Na presença de oxigênio, os átomos de O, que são formados fundamentalmente por dissociação da molécula de  $\text{O}_2$ , competem com os átomos de F para reagir com os radicais  $\text{CF}_3$  e  $\text{CF}_2$ . Isso pode ser observado na tabela 4, onde são mostradas quais as reações que mais contribuem para a mudança na concentração das principais espécies. Arbitrariamente foi escolhido um valor 10 para a reação mais importante e os outros valores foram expressos como frações desse número. Esses resultados foram obtidos para uma mistura gasosa com 25% de oxigênio, utilizando os parâmetros da tabela 1. Nas figuras 5-11 são mostrados os perfis de concentração para as principais espécies na fase gasosa, em função da porcentagem de oxigênio na mistura. Note que a pressão total foi mantida constante para reproduzir as condições experimentais, e por isso, ao aumentar a proporção de oxigênio, o  $\text{CF}_4$  é diluído. No sistema sem oxigênio, as principais espécies na fase gasosa são  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{F}_2$  e os intermediários F,  $\text{CF}_3$  e  $\text{CF}_2$ . Já em presença de oxigênio, novas espécies são formadas, as mais importantes sendo COF,  $\text{COF}_2$ , CO e  $\text{CO}_2$ .



**Figura 5.** Concentrações (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas para F e  $\text{F}_2$ , em função da porcentagem de oxigênio para uma mistura de  $\text{CF}_4 / \text{O}_2$ , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto. Os valores foram calculados para uma distância de 5 cm.



**Figura 6.** Concentrações (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas para CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{COF}_2$ , em função da porcentagem de oxigênio para uma mistura de  $\text{CF}_4 / \text{O}_2$ , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto. Os valores foram calculados para uma distância de 5 cm.



**Figura 7.** Concentrações (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas para Si e  $\text{SiF}_4$ , em função da porcentagem de oxigênio para uma mistura de  $\text{CF}_4 / \text{O}_2$ , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto. Os valores foram calculados para uma distância de 5 cm.

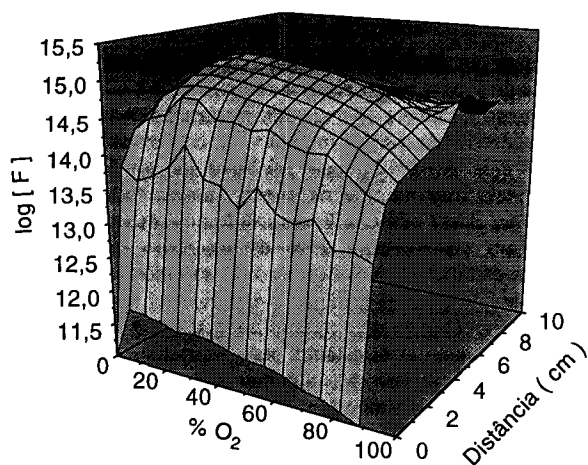


Figura 8. Concentrações (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas para o átomo de F, em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de  $\text{CF}_4 / \text{O}_2$ , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

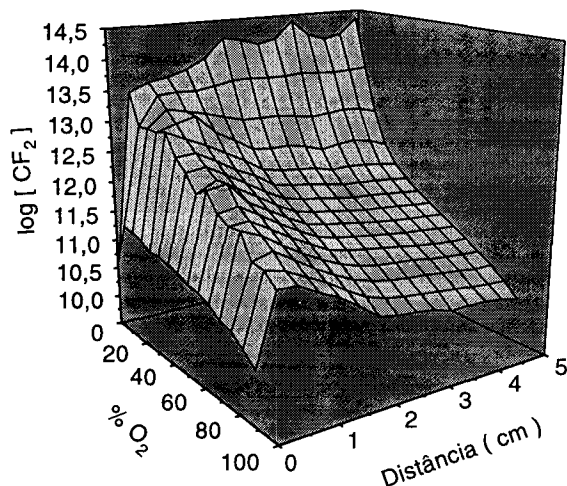


Figura 9. Concentrações (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas para o radical  $\text{CF}_2$ , em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de  $\text{CF}_4 / \text{O}_2$ , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

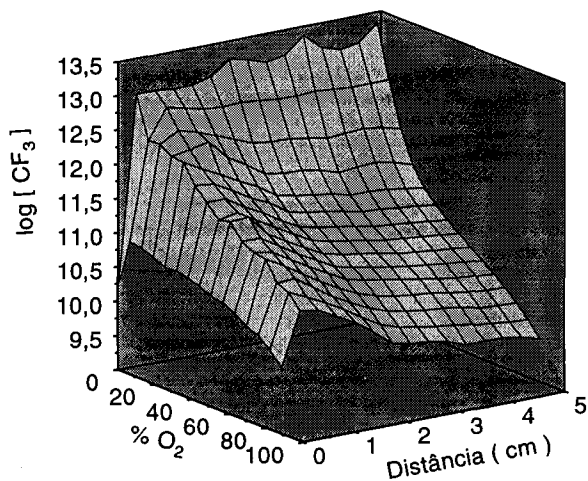


Figura 10. Concentrações (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas para o radical  $\text{CF}_3$ , em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de  $\text{CF}_4 / \text{O}_2$ , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

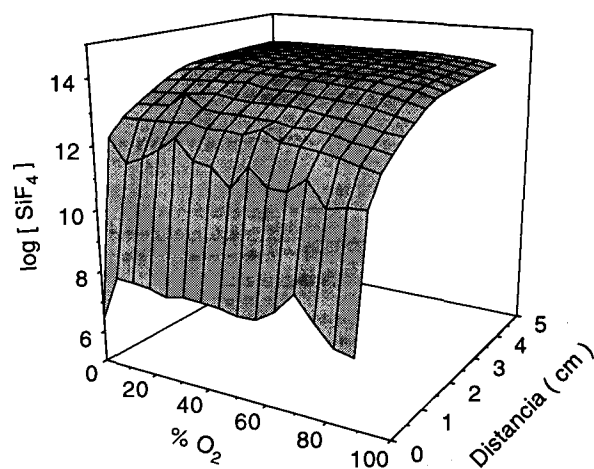


Figura 11. Concentrações (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas para o  $\text{SiF}_4$ , em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de  $\text{CF}_4 / \text{O}_2$ , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

A importância relativa das reações depende da composição, como observado da comparação das tabelas 3 e 4. A baixas concentrações de oxigênio, uma quantidade significativa do  $\text{CF}_2$  reage com átomos de F, formando  $\text{CF}_3$ , que posteriormente recombinará para formar, novamente,  $\text{CF}_4$ . O  $\text{COF}$ , formado por reação do  $\text{CF}_2$  com átomos de oxigênio, reage principalmente com átomos de flúor, formando  $\text{COF}_2$ . A altas concentrações de oxigênio, os radicais  $\text{CF}_2$  irão formar  $\text{CO}$  e  $\text{COF}$ , que é posteriormente oxidado a  $\text{CO}_2$ . Como consequência, a concentração de átomos de flúor é maior para uma mistura contendo oxigênio, sendo a diminuição observada a partir de um certo valor de máximo (nas condições desta modelagem, o máximo está localizado para uma mistura com aproximadamente 20% de oxigênio) devida ao efeito de diluição do  $\text{CF}_4$ . Em outras palavras, se o número de moles de  $\text{CF}_4$  fosse mantido constante, as concentrações de F,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{COF}_2$  aumentariam progressivamente com o aumento na quantidade de oxigênio.

Na ausência de oxigênio ( $\text{CF}_4$  puro), observa-se para a região de plasma, e nas condições da modelagem, que as reações de formação de flúor atômico são muito mais rápidas que as de recombinação e consumo. Por esta razão, a concentração de átomos de flúor cresce rapidamente no início do reator, atingindo um patamar após aproximadamente uns 10 ms de tempo de residência. Na região de descarga, a principal reação de recombinação é com radicais  $\text{CF}_3$ , formando novamente  $\text{CF}_4$ , e fazendo com que a quantidade deste gás que é consumida seja pequena e relativamente constante para os tempos de residência considerados.

Na entrada do reator, onde as concentrações de átomos de flúor são menores, as reações de superfície são os processos mais importantes para o consumo desta espécie. Já para as concentrações de flúor que são atingidas na região do patamar (de aproximadamente  $1 \times 10^{14}$  partículas  $\text{cm}^{-3}$ ), tanto as reações de recombinação ( $2 \text{ F} + \text{M} \rightarrow \text{F}_2 + \text{M}$ ) como as de adsorção na superfície ( $\text{F} \rightarrow \text{F(s)}$ ) contribuem apreciavelmente para o consumo de átomos de flúor (aproximadamente 5% e 8%, respectivamente) e as reações de ataque à superfície do silício representam aproximadamente 10-15% da velocidade total de consumo de flúor. A diminuição da velocidade relativa das reações de corrosão no final da região de descarga, deve-se às condições de contorno escolhidas, que ocasionam uma diminuição na quantidade de silício disponível para o ataque. Na região de pós-descarga, as principais vias de consumo de flúor atômico são a adsorção na superfície e a recombinação para formar  $\text{F}_2$ . A velocidade de ataque à superfície de silício diminui por conta da menor concentração de átomos de flúor e das condições de contorno.

**Tabela 3.** Importância relativa das reações elementares para as principais espécies para diferentes tempos de residência. Os valores foram calculados para uma mistura com 100% de CF<sub>4</sub>, em presença de silício. Os números em negrito indicam a reação e os números entre parênteses a importância relativa, como indicado no texto. Números em itálico referem-se a reações de formação da espécie.

tempo distância	1,0. 10 <sup>-5</sup> s 2,2.10 <sup>-3</sup> cm	1,0. 10 <sup>-3</sup> s 0,22 cm	1,6. 10 <sup>-2</sup> s 3,54 cm	2,25.10 <sup>-2</sup> s 4,98 cm	3,0. 10 <sup>-2</sup> s 6,64 cm	3,5. 10 <sup>-2</sup> s 7,75 cm	4,45.10 <sup>-2</sup> s 10,01 cm
CF <sub>4</sub>	<b>11</b> (10)	<b>11</b> (10)	<b>2</b> (10)	<b>2</b> (10)	<b>2</b> (10)	<b>2</b> (10)	<b>12</b> (10)
	<b>1</b> (4,1)	<b>1</b> (4,2)	<b>11</b> (9,2)	<b>11</b> (8,4)	<b>12</b> (3,3)	<b>12</b> (6,6)	<b>2</b> (5,6)
CF <sub>3</sub>	<b>1</b> (10)	<b>1</b> (10)	<b>2</b> (10)	<b>2</b> (10)	<b>15</b> (10)	<b>15</b> (10)	<b>15</b> (10)
		<b>2</b> (3,5)	<b>15</b> (8,2)	<b>15</b> (8,2)	<b>2</b> (6,6)	<b>2</b> (5,2)	<b>12</b> (5,7)
		<b>3</b> (1,3)	<b>1</b> (3,8)	<b>1</b> (3,5)	<b>12</b> (2,2)	<b>12</b> (3,5)	<b>2</b> (3,2)
			<b>3</b> (2,0)	<b>3</b> (2,0)	<b>3</b> (2,0)	<b>3</b> (2,1)	<b>3</b> (2,2)
			<b>6</b> (0,8)	<b>6</b> (1,1)	<b>44</b> (0,6)	<b>44</b> (0,9)	<b>44</b> (1,6)
CF <sub>2</sub>	<b>11</b> (10)	<b>11</b> (10)	<b>11</b> (10)	<b>11</b> (10)	<b>15</b> (10)	<b>15</b> (10)	<b>15</b> (10)
		<b>15</b> (0,3)	<b>15</b> (8,9)	<b>15</b> (9,8)			
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	<b>5</b> (10)	<b>5</b> (10)	<b>5</b> (10)	<b>5</b> (10)	<b>5</b> (10)	<b>5</b> (10)	<b>5</b> (10)
		<b>6</b> (0,2)	<b>6</b> (4,1)	<b>6</b> (5,4)			
F	<b>11</b> (10)	<b>11</b> (10)	<b>11</b> (10)	<b>11</b> (10)	<b>15</b> (10)	<b>15</b> (10)	<b>15</b> (10)
	<b>1</b> (2,1)	<b>1</b> (2,8)	<b>2</b> (5,4)	<b>2</b> (6,0)	<b>2</b> (6,6)	<b>2</b> (5,2)	<b>12</b> (5,7)
		<b>2</b> (0,7)	<b>15</b> (4,4)	<b>15</b> (4,9)	<b>45</b> (3,9)	<b>45</b> (5,3)	<b>45</b> (4,7)
		<b>48</b> (0,5)	<b>1</b> (2,1)	<b>1</b> (2,1)	<b>12</b> (2,1)	<b>12</b> (3,5)	<b>2</b> (3,2)
		<b>49</b> (0,5)	<b>45</b> (1,2)	<b>45</b> (1,3)	<b>7</b> (0,6)	<b>7</b> (0,3)	
		<b>50</b> (0,5)	<b>8</b> (1,2)	<b>8</b> (1,3)			
		<b>51</b> (0,5)	<b>7</b> (0,7)	<b>7</b> (0,7)			
		<b>45</b> (0,3)	<b>48</b> (0,4)	<b>12</b> (0,3)			
		<b>15</b> (0,2)	<b>49</b> (0,4)	<b>48</b> (0,2)			
			<b>50</b> (0,4)	<b>49</b> (0,2)			
			<b>51</b> (0,4)	<b>50</b> (0,2)			
F <sub>2</sub>	<b>55</b> (10)	<b>55</b> (10)	<b>55</b> (10)	<b>55</b> (10)	<b>12</b> (10)	<b>12</b> (10)	<b>12</b> (10)
		<b>7</b> (1,5)	<b>8</b> (9,3)	<b>8</b> (9,7)	<b>55</b> (9,4)	<b>55</b> (7,1)	<b>55</b> (5,8)
		<b>8</b> (0,9)	<b>7</b> (5,3)	<b>7</b> (5,6)	<b>7</b> (1,3)	<b>7</b> (0,4)	<b>7</b> (0,1)
		<b>12</b> (0,2)	<b>12</b> (4,8)	<b>12</b> (5,2)			

Na presença de oxigênio, o comportamento é similar, a principal diferença é a formação de átomos de flúor através das reações de CF<sub>2</sub> e COF com oxigênio atômico e o aumento da velocidade de formação em até aproximadamente 10 vezes a velocidade de formação de SiF<sub>4</sub> na ausência de O<sub>2</sub> como consequência da maior concentração de flúor atômico, que é o principal agente de corrosão

## CONCLUSÕES

Como já foi mencionado na Introdução, o objetivo deste trabalho é a análise de um submodelo para explicar os processos cinéticos na fase gasosa. Por essa razão os processos físicos, as reações heterogêneas e outros fenômenos de superfície foram considerados como parâmetros do submodelo. Isto não significa que estes processos sejam menos importantes na formulação de um modelo completo. Porém, a utilização de um submodelo, para descrever determinados aspectos do modelo, se torna necessária em sistemas de grande complexidade como este. A potencialidade deste tipo de submodelo está dada fundamentalmente pela sua capacidade interpretativa dos fenômenos químicos que estão acontecendo. As previsões quantitativas estão sujeitas a grande erro, como apresentado nos Resultados; possuem porém um excelente valor qualitativo.

Mesmo que simples, este submodelo permite explicar o efeito da composição na concentração das espécies SiF<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e COF<sub>2</sub> e prever o efeito na concentração dos radicais presen-

tes na mistura gasosa. Infelizmente os dados experimentais disponíveis foram obtidos na região de pós-descarga (fora da região de plasma) para as espécies estáveis<sup>41</sup>.

Trabalhos experimentais prévios mostram que o ponto de máxima concentração de átomos de flúor (e assim, aumento da velocidade de corrosão) se dá para uma mistura com aproximadamente 23% de oxigênio<sup>42</sup>. O acordo entre este valor e o calculado neste trabalho (20%) é muito bom, especialmente considerando que as condições da simulação não são exatamente iguais àquelas utilizadas no sistema experimental. Além disso e de todas as aproximações já discutidas, deve-se mencionar que nesta modelagem não foram consideradas as interações oxigênio-silício, gerando espécies do tipo SiF<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, a possível presença de água residual no reator e a diminuição da energia média dos elétrons por conta das reações do oxigênio.

Considerando a boa concordância com os resultados experimentais, pode-se concluir que os processos na fase gasosa são os mais importantes na determinação das concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e COF<sub>2</sub>. O modelo de Edelson e Flamm<sup>4</sup>, para CF<sub>4</sub>, é basicamente correto, porém, seu principal inconveniente é a impossibilidade de explicar a formação de CF<sub>2</sub>. O modelo de Ryan e Plumb<sup>5</sup>, como já foi demonstrado pelos autores, permite explicar satisfatoriamente os dados experimentais disponíveis. Contudo, da análise realizada neste trabalho, podemos concluir que a concordância quantitativa obtida pode, eventualmente, ser o resultado de uma apropriada parametrização. Com os dados experimentais disponíveis, não é possível ter certeza de que os valores de coeficientes

**Tabela 4.** Importância relativa das reações elementares para as principais espécies para diferentes tempos de residência. Os valores foram calculados para uma mistura com 25% de O<sub>2</sub>, em presença de silício. Os números em negrito indicam a reação e os números entre parênteses a importância relativa, como indicado no texto. Números em itálico referem-se a reações de formação da espécie.

tempo distância	1,0.10 <sup>-5</sup> s 2,2.10 <sup>-3</sup> cm	1,0.10 <sup>-3</sup> s 0,22 cm	1,6.10 <sup>-2</sup> s 3,5 cm	2,25.10 <sup>-2</sup> s 4,98 cm	3,0.10 <sup>-2</sup> s 6,64 cm	3,5.10 <sup>-2</sup> s 7,75 cm	4,45.10 <sup>-2</sup> s 10,01 cm
CF <sub>3</sub>	<i>1 (10)</i>	<i>1 (10)</i>	<i>1 (10)</i>	<i>1 (10)</i>	<i>10 (10)</i>	<i>10 (10)</i>	<i>10 (10)</i>
	<b>28 (0,1)</b>	<b>23 (8,2)</b>	<b>23 (8,9)</b>	<b>23 (8,9)</b>	<b>23 (9,6)</b>	<b>23 (9,7)</b>	<b>23 (9,6)</b>
		<b>28 (2,4)</b>	<b>2 (1,1)</b>	<b>2 (1,1)</b>	<b>2 (0,6)</b>	<b>13 (0,5)</b>	<b>13 (0,6)</b>
		<b>2 (0,8)</b>	<b>15 (0,4)</b>	<b>15 (0,4)</b>		<b>2 (0,4)</b>	<b>2 (0,3)</b>
CF <sub>2</sub>	<i>11 (10)</i>	<i>11 (10)</i>	<i>11 (10)</i>	<i>11 (10)</i>	<b>25 (10)</b>	<b>25 (10)</b>	*****
		<b>24 (9,1)</b>	<b>24 (7,7)</b>	<b>24 (7,7)</b>			
		<b>25 (2,6)</b>	<b>25 (2,2)</b>	<b>25 (2,2)</b>			
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	<i>5 (10)</i>	<i>5 (10)</i>	<i>6 (10)</i>	<i>6 (10)</i>	<i>54 (10)</i>	<i>54 (10)</i>	<i>54 (10)</i>
		<b>6 (0,6)</b>	<b>5 (1,6)</b>	<b>5 (1,3)</b>			
F	<i>11 (10)</i>	<i>11 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<b>45 (10)</b>
	<i>1 (2,1)</i>	<b>24 (4,5)</b>	<b>8 (7,5)</b>	<b>8 (8,4)</b>	<b>45 (6,5)</b>	<b>45 (9,2)</b>	<b>7 (6,2)</b>
		<b>25 (2,6)</b>	<b>11 (4,8)</b>	<b>11 (2,8)</b>			
		<b>26 (2,2)</b>	<b>45 (3,1)</b>	<b>45 (2,4)</b>			
		<b>1 (2,1)</b>	<b>24 (1,8)</b>	<b>24 (1,1)</b>			
		<b>23 (1,7)</b>	<b>26 (1,8)</b>	<b>26 (1,1)</b>			
		<b>51 (0,7)</b>	<b>25 (1,0)</b>	<b>25 (0,6)</b>			
		<b>50 (0,7)</b>	<b>1 (1,0)</b>	<b>1 (0,6)</b>			
		<b>49 (0,7)</b>	<b>23 (0,9)</b>	<b>23 (0,5)</b>			
		<b>48 (0,7)</b>					
		<b>29 (0,5)</b>					
	<b>45 (0,5)</b>						
F <sub>2</sub>	<i>55 (10)</i>	<i>55 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<i>7 (10)</i>	<i>55 (10)</i>
		<b>7 (2,5)</b>	<b>8 (7,5)</b>	<b>8 (8,4)</b>	<b>55 (6,5)</b>	<b>55 (9,2)</b>	<b>7 (6,2)</b>
		<b>8 (0,8)</b>	<b>55 (3,1)</b>	<b>55 (2,4)</b>			
CO	<i>25 (10)</i>	<i>25 (10)</i>	<i>25 (10)</i>	<i>25 (10)</i>	<i>25 (10)</i>	<i>25 (10)</i>	*****
		<b>42 (1,0)</b>	<b>32 (3,4)</b>	<b>32 (4,8)</b>			
			<b>33 (0,3)</b>	<b>33 (0,5)</b>			
CO <sub>2</sub>	<i>26 (10)</i>	<i>26 (10)</i>	<i>26 (10)</i>	<i>26 (10)</i>	<i>26 (10)</i>	*****	*****
	<i>21 (0,3)</i>		<b>32 (1,0)</b>	<b>32 (1,4)</b>			
COF <sub>2</sub>	<i>23 (10)</i>	<i>23 (10)</i>	<i>23 (10)</i>	<i>23 (10)</i>	<i>23 (10)</i>	<i>23 (10)</i>	<i>23 (10)</i>
		<b>29 (3,0)</b>	<b>27 (1,2)</b>	<b>27 (1,2)</b>			
		<b>42 (0,8)</b>	<b>31 (0,6)</b>	<b>31 (0,9)</b>			
		<b>27 (0,6)</b>	<b>29 (0,2)</b>	<b>29 (0,1)</b>			

de dissociação e densidade de elétrons são corretos. O valor para a dissociação da molécula de flúor, utilizado neste trabalho difere em duas ordens de grandeza do valor de Ryan e Plumb<sup>5</sup> e fornece um acordo igualmente satisfatório com os dados experimentais. Os processos de adsorção na superfície não foram considerados por estes autores<sup>5</sup>. Os outros modelos existentes na bibliografia tratam a química de forma muito simplificada, já que o seu objetivo é estudar os processos físicos no sistema.

Pode-se concluir também, que os aspectos que mais precisam de um estudo posterior detalhado são:

- a dissociação do CF<sub>4</sub> para determinar quais as etapas elementares nas condições de energia e temperatura do sistema. Um cálculo teórico das superfícies de energia potencial para a dissociação da molécula nos estados fundamental e excitado, seria de grande utilidade. Também a determinação quantitativa dos intermediários da reação para diferentes tempos de residência e composições, ajudaria a elucidar este problema.
- o processo detalhado da adsorção e reação na superfície de silício, determinando as constantes de velocidade e energias de ativação de cada uma das etapas.
- o processo de dissociação secundária dos produtos da fragmentação do CF<sub>4</sub>.

- as constantes cinéticas das reações de espécies carregadas, para as quais existem pouquíssimos dados na bibliografia.
- a determinação experimental dos radicais e outras espécies transientes presentes no sistema, para comparação direta com os resultados da modelagem.

Todos esses aspectos deverão ser matéria de estudo em trabalhos posteriores, experimentais e teóricos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da FAPERJ através de seus programas de Formação de Recursos Humanos. Agradecem, também, ao Prof. T. Turányi (Leeds) por ter cedido uma cópia do programa KINAL e ao Prof. Gerardo Gerson B. de Souza (IQ/UFRJ) por seu apoio e interesse neste projeto.

#### REFERÊNCIAS

1. a) Manos, D. M.; Flamm, D. L., Ed.; *Plasma Etching: An Introduction*; Academic Press; San Diego, CA, 1989. b) Ryan, K. R.; Plumb, I. C.; *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Science*, **1988**, *15*, 153.



2. Mogab, C. J.; Adams, A. C.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3796.
3. Kushner, M. J.; *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 2923.
4. Edelson, D.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1984**, *56*, 1522.
5. Plumb, I. C.; Ryan, K. R.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1986**, *6*, 205.
6. Ryan, K. R.; Plumb, I. C.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1986**, *6*, 233.
7. Plumb, I. C.; Ryan, K. R.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1986**, *6*, 24.
8. Kline, E.; *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1986**, *PS-14*, 145.
9. Anderson, H. M.; Merson, J. A.; Light, R. W.; *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1986**, *PS-14*, 156.
10. Venkatesan, S. P.; Trachtenberg, I.; Edgard, T. F.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3194.
11. Ryan, K. R.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1989**, *9*, 483.
12. Economou, D. J.; Park, S. K.; Williams, G.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3194.
13. Venkatesan, S. P.; Edgard, T. F.; Trachtenberg, I.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2536.
14. Ryan, K. R.; Plumb, I. C.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1990**, *10*, 207.
15. Lii, Y. J.; Jorné, J.; Cadien, K. C.; Schoenholtz, Jr., J. E.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3633.
16. Park, S. K.; Economou, D. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1499.
17. Kopalidis, P. M.; Jorné, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3037.
18. Khairallah, Y.; Khonsari-Arefi, F.; Amouroux, J.; *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1353.
19. As referências acima não são certamente, uma relação completa da ampla bibliografia sobre o assunto. Foram escolhidas por serem representativas do estado da arte nesta área.
20. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall; Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
21. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, Jr, J. S.; *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*; John Wiley & Sons; New York, 1986.
22. Hirst, D. M.; *Computational Approach to Chemistry*; Blackwell Scientific Publications; Oxford, 1990.
23. Fonseca, A. de A.; Campinho, M. A.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 108.
24. Fonseca, A. de A.; Campinho, M. A.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 361.
25. Benvenuti, L. H.; Bertrán, C. A.; Arbilla, G.; *Cinética dos Processos Químicos na Região da Frente de Chama em Misturas Explosivas de Etanol / Oxigênio*; 19<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 1996.
26. Smolinsky, G.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 4982.
27. d'Agostino, R.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 162.
28. Anicich, V. G.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *22*, 1469.
29. Mc Laughlin, K. J.; Butler, S. W.; Edgar, T. F.; Trachtenberg, I.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 789.
30. Syan, T.; Baliga, B. J.; Hamaker, R. W.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 3075.
31. Takakuwa, Y.; Nihei, M.; Horie, T.; Miyamoto, N.; *J. Non-Crystalline Solids* **1994**, *179*, 345.
32. Takamashi, I.; Nakano, K.; Harada, J.; Shimura, T.; Umeno, M.; *Surface Science* **1994**, *315*, L1021.
33. Kaps, P.; Rentrop, P.; *Numer. Math.* **1979**, *33*, 55.
34. Turányi, T.; *Computers Chem.* **1990**, *14*, 253.
35. Valko, P.; Vajda, S.; *Comp. Chem.* **1984**, *8*, 255.
36. a) Winters, H. F.; Inokuti, M.; *Phys. Rev.* **1982**, *A25*, 1420.  
b) Robin, M. B.; *Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Volume 1*; Academic; New York, 1974
37. Hunter, S. R.; Christophorou, L. G.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 6150.
38. Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5688.
39. Myers, H.; *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1969**, *2*, 393.
40. Whittier, J. S.; Lundquist, M. L.; Ching, A.; Thornton, G. E.; Hofland, Jr., R.; *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 3542.
41. Para comparação, veja os dados experimentais da Referência 26, onde são mostradas as concentrações de F<sub>2</sub>, F, CO, CO<sub>2</sub> e COF<sub>2</sub> em função da composição (Figura 6 desta Referência). Observa-se uma boa concordância no formato geral das curvas e, também, nos valores relativos de concentrações experimentais: [F] / [F<sub>2</sub>] = 2,7 : 1,0 e [COF<sub>2</sub>] : [CO<sub>2</sub>] : [CO] = 2,3 : 1,0 : 1,2. Note que a comparação se vê dificultada pela falta de uma indicação precisa da distância em que foram detectadas e analisadas as espécies acima.
42. Veja a Figura 6 da Referência 2, onde é dada a intensidade relativa de átomos de flúor em função da porcentagem de oxigênio com máximo em cerca de 23%. Note que a comparação com os dados experimentais da Referência 26 (Figura 26) e os resultados calculados da Referência 5, requer uma certa análise, já que as concentrações são mostradas em unidades de fração molar. Sendo que o número total de espécies no sistema muda com o tempo e com a distância no reator, a comparação destes resultados, em unidades de fração molar, com dados em unidades de "espécies cm<sup>-3</sup>" não é direta.