

MODELAGEM DOS PROCESSOS QUÍMICOS EM PLASMAS DE MISTURAS GASOSAS USADAS NA CORROSÃO DE SILÍCIO. PARTE 2: SF₆ / O₂

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 2: SF₆ / O₂. In this work, a numerical modeling analysis of the gas-phase decomposition of SF₆ / O₂ mixtures, in the presence of silicon, was performed. The relative importance of individual processes and the effect of the parameters' uncertainties were determined. The model was compared with experimental data for the plasma etching of silicon and with the calculated results for the CF₄ / O₂ system. In both systems the main etching agent is the fluorine atom and the concentration of the major species depends on the composition of the mixture. The etching rate is greater for SF₆ / O₂.

Keywords: plasma etching; numerical modeling; SF₆ decomposition.

INTRODUÇÃO

Os processos de corrosão em plasma são muito utilizados na fabricação de filmes semicondutores, nas indústrias de microfabricação e microeletrônica¹. Contudo, o rápido progresso dessa área teve uma base completamente empírica, já que os processos que ocorrem nestes sistemas são muito complexos e se torna difícil o desenvolvimento de modelos que possam prever ou explicar os resultados observados para um determinado conjunto de condições de contorno.

Como mencionado num trabalho prévio², alguns compostos fluorados são muito utilizados: em baixas pressões, estes gases são dissociados para formar radicais neutros e iônicos, que difundem ou são acelerados em direção à superfície do semiconductor, onde são adsorvidos. Tanto na superfície como na fase gasosa, acontecem recombinações formando gases estáveis. Como mostrado na Referência 2, o silício é rapidamente corroído por plasmas de CF₄ e CF₄/O₂, com a produção de tetrafluoreto de silício. Outros agentes de corrosão utilizados são o NF₃, SF₆ e substâncias cloradas e bromadas. Além do silício, são utilizados outros materiais semicondutores, como o óxido de silício, silicatos de materiais refratários, germânio, tungstênio e materiais poliméricos.

Uma descrição detalhada do processo de corrosão envolveria a consideração da distribuição de energia dos elétrons, variações da densidade eletrônica no tempo e no espaço, interações íon-elétron, elétron-espécies neutras, íon-espécies neutras e íon-íon, das reações químicas na fase gasosa e dos processos heterogêneos gás-superfície. A solução e interpretação do problema se torna difícil e com um custo computacional imenso.

Por esta razão, a abordagem mais utilizada é a descrição detalhada de uma parte do processo e a parametrização ou tratamento simplificado dos outros aspectos. Alguns autores têm concentrado os seus esforços na descrição dos processos físicos no reator, tais como a distribuição de energia das partículas que interagem com a superfície do substrato e a evolução temporal e espacial da velocidade de corrosão^{3,4}. Outros autores têm dado ênfase aos processos químicos, em particular na fase gasosa. Nos últimos anos, foi dedicada grande atenção ao estudo da química de plasmas de CF₄/O₂ e SF₆/O₂⁵⁻²⁰. Nesses

trabalhos, são propostos modelos químicos de diversas complexidades, mas não é feita uma análise da sensibilidade do modelo aos parâmetros envolvidos.

O principal objetivo deste trabalho é analisar criticamente os modelos existentes para misturas gasosas de SF₆ e O₂ determinando qual a influência dos parâmetros utilizados e qual a confiabilidade dos resultados e das conclusões obtidas. Um estudo similar já foi feito para misturas de CF₄/O₂².

METODOLOGIA**Descrição geral do modelo**

Os dados experimentais de Smolinsky e Flamm²¹, para CF₄/O₂, e de d'Agostino e Flamm²², para SF₆/O₂, foram utilizados para comparação com os resultados teóricos, escolha das condições de contorno e validação do submodelo. Como base para este trabalho foram utilizados os modelos de Ryan e Plumb^{10, 17}, Jorné e colaboradores¹⁹ e Amoroux e colaboradores²⁰, que são os mais recentes para as condições escolhidas, assim como outros dados cinéticos disponíveis na literatura^{14, 23-28}. Foram realizadas as modificações necessárias nos modelos anteriores, como será posteriormente apresentado, para se obter a melhor descrição possível para este problema. O conjunto de reações químicas proposto é mostrado na tabela 1. Da mesma forma que na Referência 2, os dados cinéticos obtidos da literatura 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 cm³ moléculas⁻¹ s⁻¹ para as reações bimoleculares e de cm⁶ moléculas⁻² 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.

Todos os outros detalhes do modelo foram iguais aos já discutidos na Referência 2: o reator é considerado como um tubo cilíndrico no qual flui o pacote de gás, de forma que a distribuição radial seja uniforme; relacionando as coordenadas de espaço e tempo através da expressão de velocidade linear, o problema é reduzido a um problema de valor inicial com equações diferenciais ordinárias dependentes do tempo; o plasma é considerado como uma fonte de íons, elétrons e radicais que reagem entre si na fase gasosa ou na superfície.

graciela@iq.ufrj.br

Tabela 1. Esquema de reações químicas utilizado para modelar a decomposição de misturas de SF₆/O₂ em presença de silício. As constantes de velocidade estão expressas em unidades de cm³, moléculas, s.

REAÇÃO	k		REAÇÃO	k	
	plasma	pós-descarga		plasma	pós-descarga
1. e ⁻ + SF ₆ → e ⁻ + SF ₅ + F	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	38. SF ₄ + F + M → SF ₅ + M	5,7. 10 ⁻²⁹	5,7. 10 ⁻²⁹
2. e ⁻ + SF ₅ → e ⁻ + SF ₄ + F	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	39. SF ₃ + F + M → SF ₄ + M	5,4. 10 ⁻²⁹	5,4. 10 ⁻²⁹
3. e ⁻ + SF ₄ → e ⁻ + SF ₃ + F	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	40. SF ₂ + F + M → SF ₃ + M	8,7. 10 ⁻²⁹	8,7. 10 ⁻²⁹
4. e ⁻ + SF ₃ → e ⁻ + SF ₂ + F	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	41. SF + F + M → SF ₂ + M	9,7. 10 ⁻³¹	9,7. 10 ⁻³¹
5. e ⁻ + SF ₂ → e ⁻ + SF + F	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	42. S + F + M → SF + M	6,7. 10 ⁻³³	6,7. 10 ⁻³³
6. e ⁻ + SF → e ⁻ + S + F	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	43. SOF ₃ + F + M → SOF ₄ + M	1,7. 10 ⁻²⁷	1,7. 10 ⁻²⁷
7. e ⁻ + SF ₆ → e ⁻ + SF ₂ + 4F	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	44. SOF ₂ + F + M → SOF ₃ + M	1,7. 10 ⁻³⁰	1,7. 10 ⁻³⁰
8. SF ₅ + SF ₅ → SF ₆ + SF ₄	2,5. 10 ⁻¹¹	2,5. 10 ⁻¹¹	45. SOF + F + M → SOF ₂ + M	3,4. 10 ⁻³⁰	3,4. 10 ⁻³⁰
9. SF ₃ + SF ₃ → SF ₂ + SF ₄	2,5. 10 ⁻¹¹	2,5. 10 ⁻¹¹	46. SO + F + M → SOF + M	3,3. 10 ⁻³¹	3,3. 10 ⁻³¹
10. SF + SF → SF ₂ + S	2,5. 10 ⁻¹¹	2,5. 10 ⁻¹¹	47. SO ₂ + F + M → SO ₂ F + M	6,7. 10 ⁻³⁰	6,7. 10 ⁻³⁰
11. 2F + M → M + F ₂	2,9. 10 ⁻³⁰	2,9. 10 ⁻³⁰	48. SO ₂ F + F + M → SO ₂ F ₂ + M	3,3. 10 ⁻²⁸	3,3. 10 ⁻²⁸
12. e ⁻ + F ₂ → e ⁻ + 2F	1,65. 10 ⁻⁰⁹	0	49. SO + O(³ P) + M → SO ₂ + M	4,7. 10 ⁻³⁰	4,7. 10 ⁻³⁰
13. O ₂ + e ⁻ → 2 O(³ P) + e ⁻	2,30. 10 ⁻¹⁰	0	50. SF ₅ → SF ₅ (s)	1,0. 10 ⁺⁰¹	1,0. 10 ⁺⁰¹
14. O ₂ + e ⁻ → O(³ P) + O(¹ D) + e ⁻	1,25. 10 ⁻¹⁰	0	51. SF ₄ → SF ₄ (s)	1,0. 10 ⁺⁰¹	1,0. 10 ⁺⁰¹
15. O(¹ D) + O ₂ → O(³ P) + O ₂	4,0. 10 ⁻¹¹	4,0. 10 ⁻¹¹	52. SF ₃ → SF ₃ (s)	1,0. 10 ⁺⁰¹	1,0. 10 ⁺⁰¹
16. O(¹ D) + M → O(³ P) + M	1,3. 10 ⁻¹³	1,3. 10 ⁻¹³	53. SF ₂ → SF ₂ (s)	1,0. 10 ⁺⁰¹	1,0. 10 ⁺⁰¹
17. O(¹ D) + SF ₆ → O(³ P) + SF ₆	1,0. 10 ⁻¹³	1,0. 10 ⁻¹³	54. SF → SF(s)	1,0. 10 ⁺⁰¹	1,0. 10 ⁺⁰¹
18. SF ₅ + O(³ P) → SOF ₄ + F	2,0. 10 ⁻¹¹	2,0. 10 ⁻¹¹	55. F → F(s)	3,1. 10 ⁺⁰¹	3,1. 10 ⁺⁰¹
19. SF ₃ + O(³ P) → SOF ₂ + F	2,0. 10 ⁻¹¹	2,0. 10 ⁻¹¹	56. SF ₅ (s) + F → SF ₆ (s)	1,0. 10 ⁻¹⁴	1,0. 10 ⁻¹⁴
20. SF ₂ + O(³ P) → SOF + F	1,1. 10 ⁻¹⁰	1,1. 10 ⁻¹⁰	57. SF ₄ (s) + F → SF ₅ (s)	1,0. 10 ⁻¹⁴	1,0. 10 ⁻¹⁴
21. SF + O(³ P) → SO + F	1,7. 10 ⁻¹⁰	1,7. 10 ⁻¹⁰	58. SF ₃ (s) + F → SF ₄ (s)	1,0. 10 ⁻¹⁴	1,0. 10 ⁻¹⁴
22. SOF + O(³ P) → SO ₂ + F	7,9. 10 ⁻¹¹	7,9. 10 ⁻¹¹	59. SF ₂ (s) + F → SF ₃ (s)	1,0. 10 ⁻¹⁴	1,0. 10 ⁻¹⁴
23. SOF ₂ + O(³ P) → SO ₂ F ₂	4,1. 10 ⁻¹²	4,1. 10 ⁻¹²	60. SF(s) + F → SF ₂ (s)	1,0. 10 ⁻¹⁴	1,0. 10 ⁻¹⁴
24. SOF ₄ + e ⁻ → SOF ₃ + F + e ⁻	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	61. F + Si → SiF(Si)	4,6. 10 ⁻¹³	4,6. 10 ⁻¹³
25. SOF ₃ + e ⁻ → SOF ₂ + F + e ⁻	5,0. 10 ⁻¹¹	0	62. F + SiF(Si) → SiF ₂ (Si)	1,0	1,0
26. SOF ₂ + e ⁻ → SOF + F + e ⁻	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	63. F + SiF ₂ (Si) → SiF ₃ (Si)	1,0	1,0
27. SOF + e ⁻ → SO + F + e ⁻	2,8. 10 ⁻⁰⁹	0	64. F + SiF ₃ (Si) → SiF ₄ (Si)	1,0	1,0
28. SO + e ⁻ → S + O(³ P) + e ⁻	2,3. 10 ⁻⁰⁹	0	65. SF ₆ (s) → SF ₆	1,0. 10 ⁺¹⁰	1,0. 10 ⁺¹⁰
29. SO ₂ + e ⁻ → SO + O(³ P) + e ⁻	2,3. 10 ⁻⁰⁹	0	66. SF ₅ (s) → SF ₅	1,0. 10 ⁺¹⁰	1,0. 10 ⁺¹⁰
30. S + O ₂ → SO + O(³ P)	2,3. 10 ⁻¹²	2,3. 10 ⁻¹²	67. SF ₄ (s) → SF ₄	1,0. 10 ⁺¹⁰	1,0. 10 ⁺¹⁰
31. SO + O ₂ → SO ₂ + O(³ P)	6,7. 10 ⁻¹⁷	6,7. 10 ⁻¹⁷	68. SF ₃ (s) → SF ₃	1,0. 10 ⁺¹⁰	1,0. 10 ⁺¹⁰
32. 2SO → SO ₂ + S	8,3. 10 ⁻¹⁵	8,3. 10 ⁻¹⁵	69. SF ₂ (s) → SF ₂	1,0. 10 ⁺¹⁰	1,0. 10 ⁺¹⁰
33. F + O ₂ + M → FO ₂ + M	5,0. 10 ⁻³²	0	70. SF(s) → SF	1,0. 10 ⁺¹⁰	1,0. 10 ⁺¹⁰
34. F + FO ₂ → F ₂ + O ₂	1,0. 10 ⁻¹³	0	71. 2F(s) → F ₂ (s)	1,0. 10 ⁺²⁰	1,0. 10 ⁺²⁰
35. O(³ P) + FO ₂ → FO + O ₂	5,0. 10 ⁻¹¹	0	72. F ₂ (s) → F ₂	1,0. 10 ⁺¹⁰	1,0. 10 ⁺¹⁰
36. O(³ P) + FO → F + O ₂	5,0. 10 ⁻¹¹	5,0. 10 ⁻¹¹	73. SiF ₄ (Si) → SiF ₄	1,0. 10 ⁺⁰⁸	1,0. 10 ⁺⁰⁸
37. SF ₅ + F + M → SF ₆ + M	3,4. 10 ⁻²⁸	3,4. 10 ⁻²⁸			

É considerado um valor médio para a energia dos elétrons e uma densidade constante de elétrons no espaço e tempo. O problema difusional é resolvido tratando o transporte de espécies ativas da fase gasosa à superfície reativa como uma média sobre o volume total, considerando valores médios de temperatura e coeficiente de difusão.

A fim de facilitar a comparação com o sistema CF₄/O₂, foram utilizadas as condições iniciais e de contorno da tabela 2, que são

as mesmas da Referência 2. Esses valores não correspondem exatamente às condições experimentais de d'Agostino e Flamm²², contudo, as diferenças são pequenas e não invalidam as comparações entre os resultados experimentais e calculados. Assim, foi considerado um comprimento de 5 cm para a região de descarga e uma pressão total de 0,5 Torr. A densidade média de elétrons e as constantes de dissociação, também, foram escolhidas com o mesmo critério utilizado para a mistura CF₄/O₂.

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 x 10 ¹⁰
Concentrações iniciais (moléculas cm⁻³)	
[SF ₆] + [O ₂]	1,54 x 10 ¹⁶
[F]	1,00 x 10 ¹⁰
[Si]	1,00 x 10 ¹⁴
outras espécies	0

O método numérico

As equações diferenciais foram resolvidas usando o pacote KINAL², baseado no método numérico Runge-Kutta-4-semi-implícito, num computador pessoal 486, com coprocessador aritmético.

A importância relativa das reações elementares e a sensibilidade dos resultados em relação à escolha dos parâmetros foram avaliadas de três formas diferentes: 1) calculando a contribuição de cada etapa individual para a velocidade total de mudança de concentração de cada espécie química (Y_i), 2) estimando as derivadas locais $\delta(d[Y_i]/dt) / \delta\lambda_j$ que representam as derivadas das velocidades (d[Y_i]/dt) com os parâmetros λ_j (por exemplo as constantes de velocidade) e, 3) mudando os parâmetros mais importantes dentro de seus limites de incerteza. Os resultados mais ilustrativos do comportamento do sistema são dados, como acontece usualmente, pela primeira análise, chamada de análise de importância, e pela última, que fornece o limite de confiabilidade da modelagem, sendo estes dois os resultados discutidos neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado, o submodelo químico utilizado está mostrado na tabela 1. Como no caso do CF₄, o processo primário de dissociação ainda não é bem conhecido. Existe evidência experimental^{23, 24} de que a dissociação do SF₆ acontece rapidamente, dando SF₂ como o principal fragmento, numa escala de tempo que é curta quando comparada com os processos colisionais. Contudo, este não é um processo elementar e há de acontecer através de uma seqüência de etapas e/ou estados excitados. Ryan e Plumb¹⁷ representaram o processo através de uma única reação:



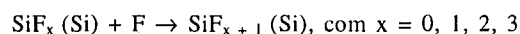
A constante de velocidade foi estimada a partir dos valores de coeficientes de dissociação calculados por Phelps e Van Brunt²⁹, que foram corrigidos para reproduzir os dados experimentais de d'Agostino e Flamm²².

Uma outra possibilidade é representar o processo explicitamente, como uma seqüência de etapas, em cada uma das quais é perdido um átomo de flúor¹⁹ (reações 1 a 6 na Tabela 1). Usando o coeficiente de velocidade tal como calculado²⁹, as densidades de elétrons estimadas para o sistema experimental²² e considerando a reação 1 como a determinante da velocidade do processo, é possível, também, obter uma boa descrição do sistema. Outros processos de dissociação poderiam ser considerados, como a formação das espécies carregadas SF₆⁻ e SF₅⁻. Contudo, como será discutido posteriormente, não existem evidências experimentais suficientes para distinguir entre os diferentes modelos e, por este motivo, só os casos mais simples foram incluídos no modelo final.

Cálculos preliminares para um sistema com SF₆ puro (sem silício nem oxigênio) mostraram que, considerando uma densidade de elétrons (n_e) de 1 x 10¹⁰ partículas cm⁻³ e as constantes de velocidade para as reações 1 a 7 da tabela 1, a concentração de átomos de flúor no reator, para tempos de residência de 1 ms, difere em menos de 3% da calculada quando o coeficiente de velocidade da reação 1 é considerado igual a zero¹⁷. Para tempos maiores de 10 ms, a diferença é menor que 0,5%. Note que, em princípio, poderia ser esperada uma diminuição de 20% na concentração de flúor atômico. Contudo, como pode ser observado na Tabela 3, nas condições desta modelagem, a reação 37 de recombinação: SF₅ + F → SF₆, é a principal via de consumo dos radicais SF₅ e, para tempos de residência no reator superiores a 10 ms, é mais rápida que a reação inversa de decomposição. Assim, as reações 1 e 37 introduzem um equilíbrio rápido, em comparação com os outros processos, entre as espécies F e SF₅, que não altera significativamente a concentração de átomos de flúor.

Também foi verificado o comportamento do sistema considerando a reação 1 como a determinante da velocidade de formação de flúor elementar. Para k₁ x n_e = 28 s⁻¹, k₇ = 0 e as etapas 2 a 6 dez vezes mais rápidas que a reação 1, os resultados para a concentração de F diferem em menos de 4%. Usando o valor calculado por Phelps e Van Brunt²⁹ para k₁ x n_e = 56 s⁻¹, a concentração de átomos de flúor difere em menos de 8% dos valores calculados usando as constantes da tabela 1 e n_e = 1 x 10¹⁰ partículas cm⁻³. A maior discrepância nos resultados é obtida para os radicais SF_x: considerando que a dissociação primária acontece pela reação 1, obtêm-se valores 1,8 vezes maiores para SF₅ e concentrações menores para as outras espécies (aproximadamente a metade para SF₄ e SF₃ e dez vezes menores para SF₂). As conversões para SF₆ diferem em menos de 3%. Estes resultados podem ser interpretados como uma evidência de que a comparação dos resultados calculados e experimentais para flúor atômico e molecular, SiF₄ e SF₆, que são os dados geralmente disponíveis, não fornecem elementos suficientes para distinguir entre os dois modelos de reação. Já a consideração dos valores de concentração para os radicais SF_x ou dos produtos formados a partir deles, poderia auxiliar na interpretação do processo.

Assim, como no sistema CF₄/O₂, o ataque à superfície de silício foi considerado como uma seqüência de reações do tipo:



onde o produto final é o SiF₄ que finalmente desorve da superfície, passando à fase gasosa, e a reação 61 (Si + F → SiF(Si)) é a etapa determinante da velocidade. Considerando as outras espécies no estado estacionário, a velocidade de formação de SiF₄ resulta, assim, de primeira ordem com respeito ao átomo de flúor, em acordo com dados experimentais disponíveis³⁰. Neste tratamento, muito simplificado, não é considerada a desorção de espécies parcialmente fluoradas, como SiF₂, que foi detectada experimentalmente, mas que reage rapidamente formando SiF₄³¹.

O modelo supõe, ainda, que o silício se encontra uniformemente distribuído na superfície do reator, com temperaturas de 313K e 500K para o gás e a superfície, respectivamente. Esta representação, assim como as constantes (k₅₀ em diante) informadas na tabela 1 e o valor [Si]_{inicial} = 1 x 10¹⁴ partículas cm⁻³, devem ser interpretados como um conjunto de parâmetros que reproduzem satisfatoriamente o comportamento experimental, e não como uma descrição dos processos de superfície, que não são objetivo principal deste estudo.

Na presença de silício, a concentração de átomos de flúor é reduzida em aproximadamente 5%.

Na ausência de oxigênio as principais reações de consumo de flúor atômico são as que acontecem com as espécies SF_x:

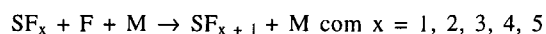


Tabela 3. Importância relativa das reações elementares para as principais espécies para diferentes tempos de residência. Os valores foram calculados para um sistema com 100% de SF₆, em presença de silício. Os números em negrito indicam a reação e os números entre parênteses a importância relativa, como indicado no texto. Números em itálico referem-se a reações de formação da espécie.

tempo distância	1,0. 10 ⁻⁵ s 2,2.10 ⁻³ cm	1,0. 10 ⁻³ s 0,22 cm	1,6. 10 ⁻² s 3,54 cm	2,25.10 ⁻² s 4,98 cm	3,0. 10 ⁻² s 6,64 cm	3,5. 10 ⁻² s 7,75 cm	4,52.10 ⁻² s 10,01 cm
SF ₆	7 (10)	7 (10)	37 (10)	37 (10)	8 (10)	8 (10)	8 (10)
	1 (10)	1 (10)	7 (6,4)	7 (6,3)	37 (2,1)	37 (0,3)	
		37 (9,6)	1 (6,4)	1 (6,3)			
		8 (1,9)	8 (2,7)	8 (2,6)			
SF ₅	<i>1</i> (10)	<i>1</i> (10)	37 (10)	37 (10)	8 (10)	8 (10)	8 (10)
		37 (9,6)	38 (9,1)	38 (8,9)	38 (6,6)	38 (2,4)	66 (1,5)
		8 (3,4)	1 (6,4)	1 (6,3)	37 (1,0)	66 (0,5)	50 (1,5)
		38 (3,4)	8 (5,4)	8 (5,2)	66 (0,2)	50 (0,5)	
SF ₂	7 (10)	40 (10)	40 (10)	40 (10)	40 (10)	69 (10)	69 (10)
		7 (8,9)	7 (5,9)	7 (5,9)	9 (9,9)	53 (10)	53 (10)
		9 (3,5)	9 (4,5)	9 (4,1)	69 (8,1)	9 (2,1)	9 (0,3)
		5 (0,2)	5 (0,1)	5 (0,1)	53 (8,1)		
F	7 (10)	7 (10)	7 (10)	7 (10)	38 (10)	38 (10)	38 (10)
	<i>1</i> (2,5)	40 (2,8)	40 (4,2)	40 (4,2)	40 (6,0)	40 (6,0)	40 (6,0)
		1 (2,5)	37 (3,9)	37 (4,0)	37 (1,6)	55 (1,0)	55 (1,0)
		37 (2,4)	38 (3,6)	38 (3,5)	55 (1,0)		
		11 (1,0)	1 (2,5)	1 (2,5)	39 (0,2)		
		38 (0,9)	12 (1,3)	12 (1,4)			
		39 (0,5)	11 (1,2)	11 (1,2)			
		64 (0,3)	39 (0,8)	39 (0,8)			
		63 (0,3)	55 (0,3)	55 (0,3)			
		62 (0,3)					
		61 (0,3)					
		55 (0,3)					
F ₂	72 (10)	<i>11</i> (10)	12 (10)	12 (10)	72 (10)	72 (10)	72 (10)
		72 (2,5)	<i>11</i> (8,7)	<i>11</i> (8,5)	<i>11</i> (0,2)		
		12 (0,9)	72 (2,1)	72 (2,0)			

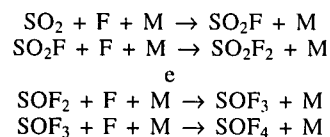
As reações mais importantes são com SF₂, SF₄ e SF₅, que representam aproximadamente 80% do total. A reação de recombinação na fase gasosa (reação 11) para formar F₂ e as reações na superfície de silício são as que seguem em importância. O fato das reações 61 a 64 não aparecerem na Tabela 3, para distâncias de 3,54 cm e maiores, é uma consequência das condições de contorno escolhidas e da parametrização dos processos heterogêneos. Para os valores de [Si]_{inicial}, [SF₆]_{inicial} e tempos de residência utilizados na modelagem, o número de átomos de silício disponíveis diminui rapidamente. Se o número de sítios ativos for considerado constante durante o processo¹⁷, a velocidade de ataque à superfície resulta proporcional às concentrações calculadas para o átomo de flúor como consequência de ter considerado a reação 61 (Si + F → SiF(Si)) como a etapa determinante do processo.

Para o sistema com SF₆ puro, os principais produtos estáveis na fase gasosa são SiF₄ e F₂. As reações de recombinação de F com os radicais SF_x, como discutido acima, são muito rápidas e dominam a cinética na fase gasosa, fazendo com que, na prática, a conversão de SF₆ seja muito pequena. Na presença de oxigênio, tanto a modelagem como as evidências experimentais mostram um acréscimo na concentração de flúor atômico e o aparecimento de novos produtos de reação, do tipo SF_xO_y, devidos fundamentalmente às reações com átomo de oxigênio. As principais espécies estáveis geradas são SO₂F₂ e SOF₄. Nas figuras 1 - 4 são mostrados os perfis de concentração para as principais espécies estáveis e transientes formadas, para o sistema com 25% de oxigênio.

Da comparação das tabelas 3 e 4 pode-se observar que a importância relativa das etapas elementares depende da composição da mistura gasosa. Nessas tabelas, foi arbitrariamente escolhido o valor 10 para a reação mais importante e as outras

foram expressas como frações desse número. Nas figuras 5 - 7 são mostrados os perfis de concentração das principais espécies em função da porcentagem de oxigênio na mistura, na saída da região de plasma (5 cm) e ao longo de todo o reator (Figuras 8 - 11). Nestes cálculos a pressão total foi mantida constante, para possibilitar a comparação com os resultados experimentais e a modelagem da Referência 2, e por isto, ao aumentar a proporção de oxigênio, acontece uma diluição do SF₆.

A principal diferença no sistema com oxigênio, é a formação de radicais SOF por reação dos átomos de oxigênio com SF₂ (reação 20). Os radicais SOF reagem posteriormente com O(³P) e com F, formando SO₂ e SOF₂, respectivamente (reações 22 e 45). Ambas as espécies reagem novamente com átomos de flúor, na seqüência:

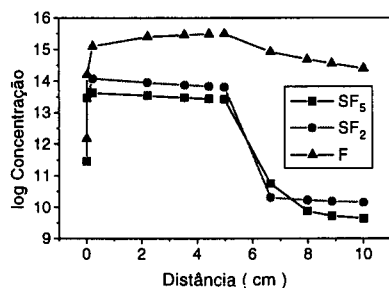


dando os produtos finais SO₂F₂ e SOF₄ observados experimentalmente por d'Agostino e Flamm²². As reações diretas de formação de SO₂F₂ e SOF₄ a partir de SF₃ e SF₅, respectivamente, são aproximadamente três vezes mais lentas.

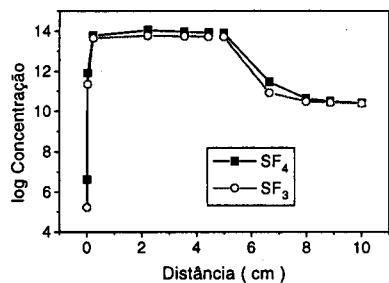
Os átomos de oxigênio competem com os átomos de flúor pelos radicais SF₂. Como consequência, e à semelhança do sistema CF₄/O₂, a concentração de flúor atômico no sistema aumenta, até atingir um valor máximo para aproximadamente 50% de O₂ (Figura 5). A partir desse valor, a concentração de F diminui pelo efeito de diluição. Além disso, fatos experimentais evidenciam que o aumento da concentração de átomos de oxigênio no plasma

Tabela 4. Importância relativa das reações elementares para as principais espécies para diferentes tempos de residência. Os valores foram calculados para uma mistura com 75% de SF₆ e 25% de oxigênio, 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 ⁻⁵ s 2,2.10 ⁻³ cm	1,0. 10 ⁻³ s 0,22 cm	1,6. 10 ⁻² s 3,54 cm	2,25.10 ⁻² s 4,98 cm	3,0. 10 ⁻² s 6,64 cm	3,5. 10 ⁻² s 7,75 cm	4,52.10 ⁻² s 10,01 cm	
SF ₅	1 (10)	1 (10)	37 (10)	37 (10)	37 (10)	37 (10)	37 (10)	
		37 (9,2)	1 (6,4)	1 (6,2)	38 (9,5)	38 (9,4)	38 (9,3)	
		8 (3,0)	38 (5,6)	38 (5,6)	8 (1,7)			
		38 (2,2)	8 (5,6)	8 (1,7)				
SF ₂	7 (10)	7 (10)	40 (10)	40 (10)	40 (10)	40 (10)	40 (10)	
		40 (6,5)	7 (9,1)	7 (8,9)	10 (4,4)	10 (6,3)	10 (7,0)	
		20 (3,9)	9 (3,2)	9 (3,2)	41 (3,9)	41 (3,5)	41 (2,8)	
		9 (1,7)	20 (2,4)	20 (2,1)	69 (0,1)	69 (0,2)	69 (0,3)	
F	7 (10) 1 (2,5)	7 (10)	7 (10)	7 (10)	7 (10)	11 (10)	55 (10)	55 (10)
		1 (2,5)	37 (2,3)	11 (3,5)	11 (3,7)	48 (4,8)	43 (1,4)	43 (1,4)
		37 (2,3)	40 (1,6)	40 (2,7)	40 (2,8)	47 (4,7)	44 (1,4)	44 (1,4)
		40 (1,6)	11 (1,1)	1 (2,5)	1 (2,5)	37 (3,7)	48 (1,3)	48 (1,1)
		11 (1,1)	20 (0,9)	38 (2,2)	38 (2,3)	38 (3,5)	47 (1,3)	47 (1,1)
		20 (0,9)	38 (0,5)	12 (1,4)	12 (1,9)	45 (1,6)	45 (0,7)	45 (0,6)
		38 (0,5)	22 (0,5)	39 (1,0)	39 (1,0)	44 (1,1)	46 (0,3)	46 (0,3)
		22 (0,5)	39 (0,4)	20 (0,6)	55 (0,6)	20 (0,6)	39 (0,8)	22 (0,2)
		39 (0,4)		22 (0,5)	22 (0,5)	40 (0,6)	22 (0,4)	
				48 (0,5)				
F ₂	72 (10) 11 (0,5)	11 (10)	11 (10)	11 (10)	11 (10)	72 (10)	72 (10)	
		72 (2,7)	12 (3,9)	12 (5,1)	72 (9,9)	11 (9,7)	11 (5,5)	
		12 (0,2)	72 (1,7)	72 (1,7)				
SOF ₄	18 (10)	18 (10)	43 (10)	43 (10)	43 (10)	43 (10)	43 (10)	
		43 (0,6)	18 (4,7)	24 (4,8)				
		24 (0,5)	24 (4,2)	18 (3,2)				
SO ₂	22 (10)	22 (10)	22 (10)	22 (10)	22 (10)	47 (10)	47 (10)	47 (10)
		47 (0,9)	47 (9,7)	47 (9,9)	47 (9,9)	22 (0,8)	22 (1,1)	22 (3,5)
		29 (0,2)	29 (1,0)	29 (1,1)	32 (0,7)	32 (1,1)	32 (3,5)	

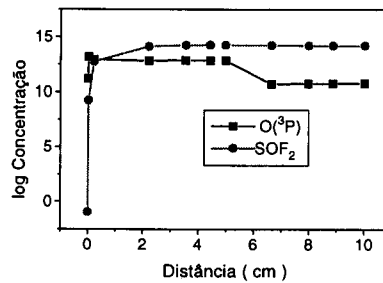


(A)

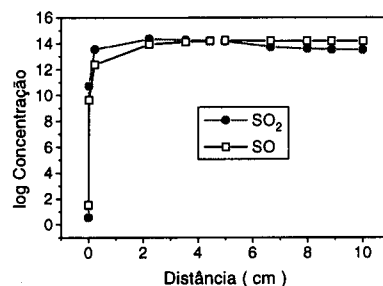


(B)

Figura 1. Perfis de concentração (partículas cm⁻³) para as espécies SF₅, SF₄, SF₃, SF₂ e F em função da distância dentro do reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75% SF₆ e 25% de O₂.

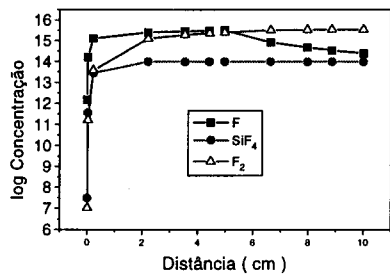


(A)

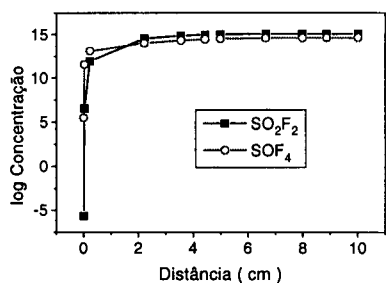


(B)

Figura 2. Perfis de concentração (partículas cm⁻³) para as espécies O, SO₂, SOF₂ e SO em função da distância dentro do reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75% SF₆ e 25% de O₂.

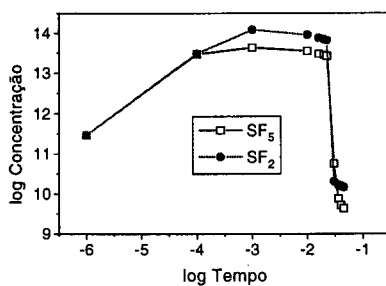


(A)

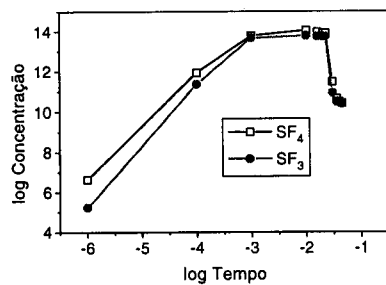


(B)

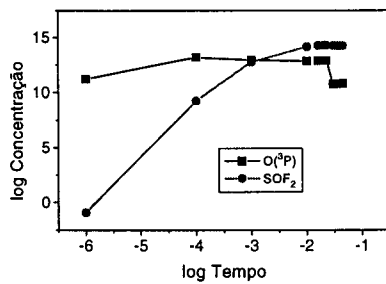
Figura 3. Perfis de concentração (partículas cm^{-3}) para as espécies SiF_4 , F_2 , F , SO_2F_2 e SOF_4 em função da distância dentro do reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75% SF_6 e 25% de O_2 .



(A)



(B)



(C)

Figura 4. Perfis de concentração (partículas cm^{-3}) para as espécies SF_5 , SF_4 , SF_3 , SF_2 , SOF_2 e O em função do tempo (segundos) de residência no reator calculados usando o modelo da Tabela 1 para a decomposição de uma mistura de 75% SF_6 e 25% de O_2 .

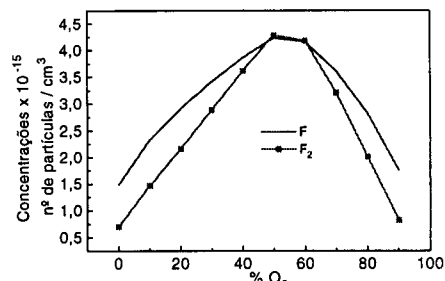


Figura 5. Concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para F e F_2 , em função da porcentagem de oxigênio para uma mistura de SF_6 / O_2 , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto. Os valores foram calculados para uma distância de 5 cm.

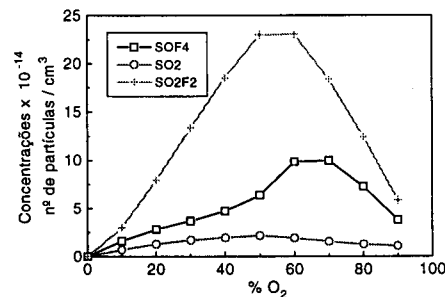


Figura 6. Concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para SO_2F_2 , SOF_4 e SO_2 , em função da porcentagem de oxigênio para uma mistura de SF_6 / O_2 , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto. Os valores foram calculados para uma distância de 5 cm.

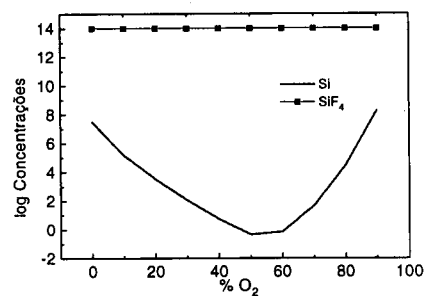


Figura 7. Concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para Si e SiF_4 , em função da porcentagem de oxigênio para uma mistura de SF_6 / O_2 , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto. Os valores foram calculados para uma distância de 5 cm.

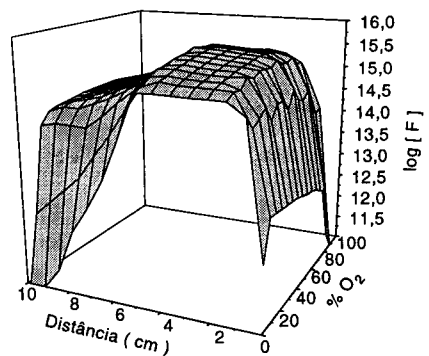


Figura 8. Concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para o átomo de F , em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de SF_6 / O_2 , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

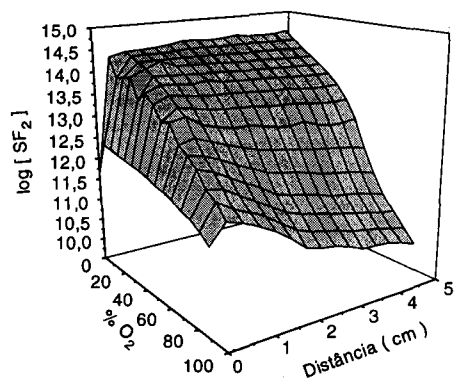


Figura 9. Concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para o radical SF_2 , em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de SF_6 / O_2 , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

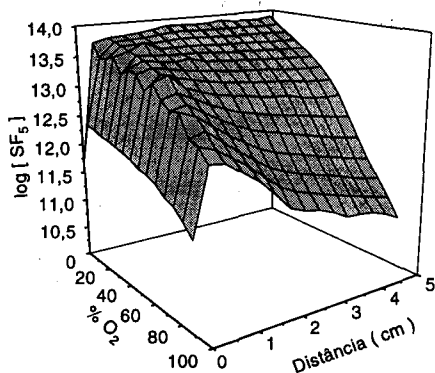


Figura 10. Concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para o radical SF_5 , em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de SF_6 / O_2 , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

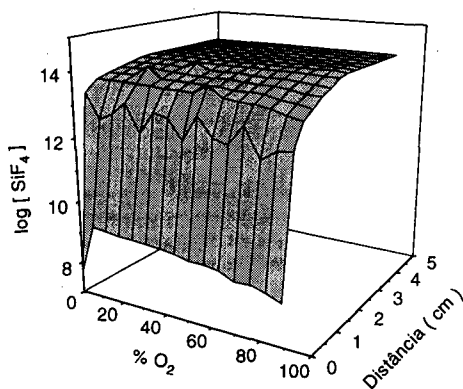


Figura 11. Concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para o SiF_4 , em função da porcentagem de oxigênio e a distância no reator, para uma mistura de SF_6 / O_2 , usando o modelo da Tabela 1 e as condições indicadas no texto.

causa um decréscimo na energia média dos elétrons tal que a taxa de dissociação de SF_6 também diminui⁵. Este último efeito não foi levado em consideração nesta modelagem. A localização do máximo, assim como os perfis e os valores relativos de concentração para os produtos F_2 , SO_2F_2 e SOF_4 estão num excelente acordo com os dados experimentais³².

Finalmente nas figuras 12 e 13 são comparados os resultados obtidos para a decomposição de CF_4 e SF_6 puros, em presença de silício. As modelagens foram feitas em idênticas condições (Tabela 2), usando os submodelos químicos das tabelas deste

trabalho e da Referência 2. Como era de se esperar, a concentração de flúor atômico e a velocidade de formação de SiF_4 , na região de plasma, é maior para o sistema com SF_6 . Porém, na região de pós-descarga a relação se inverte porque a recombinação com os radicais SF_x é muito mais rápida que a reação com CF_3 . A concentração final de SiF_4 é igual em ambos os sistemas porque, nas condições da modelagem, está limitada, fundamentalmente, pela quantidade de silício presente.

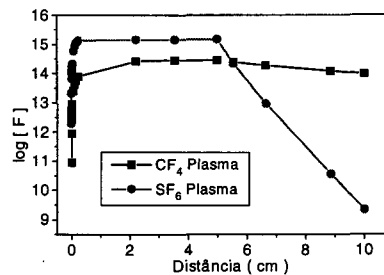


Figura 12. Comparação das concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para o flúor atômico, em função da distância no reator, para a decomposição de CF_4 e de SF_6 , nas mesmas condições iniciais e de contorno.

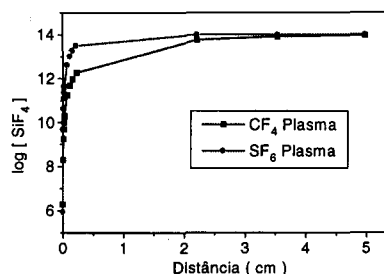


Figura 13. Comparação das concentrações (partículas cm^{-3}) calculadas para o SiF_4 , em função da distância no reator, formado pela decomposição de CF_4 e de SF_6 em presença de silício. Os cálculos foram feitos nas mesmas condições iniciais e de contorno.

CONCLUSÕES

Os processos de corrosão em plasmas são muito complexos e por esta razão freqüentemente torna-se conveniente a utilização de um submodelo, para descrever determinados aspectos do sistema completo. No caso de submodelos químicos, a sua potencialidade está dada fundamentalmente pela sua capacidade interpretativa dos fenômenos cinéticos que acontecem na fase gasosa. As previsões quantitativas estão sujeitas a grande erro, como apresentado nos Resultados; possuem porém um excelente valor qualitativo. O objetivo deste trabalho é a análise dos processos químicos e, por esta 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.

Mesmo que simples, este submodelo permite explicar o efeito da composição na concentração das espécies SiF_4 , SO_2F_2 , SOF_4 , F_2 e prever o efeito na concentração dos radicais presentes na mistura gasosa. Com os dados experimentais disponíveis, obtidos na região de pós-descarga (fora da região de plasma) só é possível fazer uma comparação para as espécies estáveis.

Os dados experimentais de d'Agostino e Flamm²² mostram que o máximo na concentração de átomos de flúor acontece para uma composição em torno de 30-35% de oxigênio. Esta porcentagem de oxigênio é bastante menor que o valor obtido nesta modelagem e na simulação de Ryan e Plumb¹⁷ (em torno de 50%). Existem várias causas desta discrepância: em primeiro lugar, as condições da simulação não foram exatamente

iguais àquelas utilizadas no sistema experimental, onde a pressão total foi de 1 Torr e a velocidade de fluxo da mistura gasosa foi de 27 ccSTP / min. Em segundo lugar, sendo este um modelo muito simples, não era de se esperar uma boa concordância quantitativa. Uma fonte importante de discrepância é provavelmente a dependência, observada experimentalmente, da quantidade de silício presente no reator, que muda significativamente o perfil de concentrações³³. Além de todas as aproximações já discutidas, deve-se mencionar que nesta modelagem não foram consideradas as interações oxigênio-silício, gerando espécies do tipo SiF_xO_y , a possível presença de água residual no reator e a diminuição da energia média dos elétrons por conta das reações do oxigênio.

Pode-se concluir que os processos na fase gasosa são, provavelmente, os mais importantes na determinação das concentrações das espécies estáveis na saída do reator, SiF_4 , SO_2F_2 , SOF_4 , F_2 . O modelo de Ryan e Plumb¹⁷, 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 de dissociação e densidade de elétrons são corretos. Como demonstrado na seção anterior, diferentes modelos fornecem uma concordância igualmente satisfatória com os dados experimentais. Os outros modelos existentes na bibliografia tratam a química em forma muito simplificada, já que o seu objetivo é estudar os processos físicos no sistema.

Para a elaboração de um modelo mais completo torna-se necessário o estudo de vários aspectos:

- os processos de dissociação do SF_6 e dos radicais SF_x para determinar quais as etapas elementares nas condições de energia e temperatura do sistema. Cálculos teóricos da dinâmica destas reações e a determinação quantitativa dos intermediários da reação para diferentes tempos de residência e composições ajudaria elucidar este problema.
- os processos detalhados de adsorção, desorção e reação na superfície de silício, determinando os parâmetros cinéticos de cada uma das etapas.
- a caracterização e quantificação dos radicais e outras espécies transientes presentes no sistema experimental, para comparação direta com os resultados da modelagem, e a determinação das temperaturas da fase gasosa e da superfície, da energia e densidade de elétrons.
- as reações de espécies carregadas e as reações de polimerização na superfície do reator.

Numa forma geral, o comportamento dos sistemas CF_4 / O_2 e SF_6 / O_2 é semelhante. Contudo, para a mesma densidade de elétrons, a concentração de átomos de flúor na região de descarga é aproximadamente dez vezes maior para o sistema com SF_6 . O decaimento dos radicais CF_x e SF_x e dos átomos de flúor na região de pós-descarga depende da composição, em ambos os sistemas. Na ausência de oxigênio as concentrações de radicais diminuem lentamente enquanto para as misturas com oxigênio decaem rapidamente, especialmente as de CF_2 e CF_3 , como consequência das reações de recombinação com átomos de oxigênio. Para os átomos de flúor observa-se o comportamento inverso. Finalmente, deve-se mencionar a importância da análise de sensibilidade na interpretação e validação de um modelo químico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (PIBIC/CNPq) e da FAPERJ. 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., Editors, *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. Bauerfeldt, G. F.; Arbilla G.; *Quím. Nova* **1998**, *1*, 25. Veja também, as Referências deste trabalho.
3. Tokonami, T.; Makabe, T.; *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3323.
4. Park, S. K.; Economou, D. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1499.
5. Mogab, C. J.; Adams, A. C.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1978**, *9*, 3796.
6. Kushner, M. J.; *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 2923.
7. Edelson, D.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1984**, *56*, 1522.
8. Ryan, K. R.; Plumb, I. C.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1986**, *6*, 205.
9. Ryan, K. R.; Plumb, I. C.; *Plasma Chem. and Plasma Process.*, **1986**, *6*, 233.
10. Plumb, I. C.; Ryan, K. R.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1986**, *6*, 24.
11. Kline, L. E.; *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1986**, *PS-14*, 145.
12. Anderson, H. M.; Merson, J. A.; Light, R. W.; *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1986**, *PS-14*, 156.
13. Venkatesan, S. P.; Trachtenberg, I.; Edgard, T. F.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3194.
14. Ryan, K. R.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1989**, *9*, 483.
15. Economou, D. J.; Park, S. K.; Williams, G.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3194.
16. Venkatesan, S. P.; Edgard, T. F.; Trachtenberg, I.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2536.
17. Ryan, K. R.; Plumb, I. C.; *Plasma Chem. and Plasma Process.* **1990**, *10*, 207.
18. Lii, Y.J.; Jorné, J.; Cadien, K. C.; Schoenholtz, Jr., J. E.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3633.
19. Kopalidis, P. M.; Jorné, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3037.
20. Khairallah, Y.; Khonsari-Arefi, F.; Amouroux, J.; *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1353.
21. Smolinsky, G.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 4982.
22. d'Agostino, R.; Flamm, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 162.
23. Ryan, K. R.; Plumb, I. C., *Plasma Chem. and Plasma Proc.* **1988**, *8*, 263.
24. Ryan, K. R.; Plumb, I. C., *Plasma Chem. and Plasma Proc.* **1988**, *8*, 281.
25. Herron, J. T.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1987**, *19*, 129.
26. Anicich, V. G.; *J. Phys. Chem. Reference Data* **1993**, *22*, 1469.
27. Myers, H.; *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1969**, *2*, 393.
28. Whittier, J. S.; Lundquist, M. L.; Ching, A.; Thornton, G. E.; Hofland, Jr., R.; *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 3542.
29. Phelps, A. V.; Van Brunt, R. J.; *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 4269.
30. Flamm, D. L.; Donnelly, V. M.; *Plasma Chem. Plasma Proc.* **1981**, *1*, 317.
31. Flamm, D. L.; Donnelly, V. M.; Mucha, J. A.; *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 3633.
32. Para uma comparação com dados experimentais, veja as Figuras 3 e 4 da Referência 22. Na primeira figura são mostradas as concentrações de F_2 , SO_2F_2 e SOF_4 em função da porcentagem de oxigênio. Em presença de silício os máximos experimentais (expressos em fração molar) estão localizados em 60, 30 e 30% de O_2 , respectivamente, sendo as concentrações relativas $[\text{F}_2] : [\text{SO}_2\text{F}_2] : [\text{SOF}_4] = 6,0 : 3,0 : 1,0$. Os valores relativos de concentrações

medidos experimentalmente diferem em menos de 30% dos valores calculados. Estes mesmos dados, junto a resultados calculados, são mostrados na Figura 6 da Referência 17. Note, também, que os resultados experimentais (tanto a localização do máximo como os valores relativos de concentração) da Referência 22 dependem muito da

quantidade de silício presente. Veja, finalmente, as Figuras 8 e 9 da Referência 20.

33. Veja a Figura 4 da Referência 17. Para 0.3 cm^2 de silício presentes, o máximo fica em torno de 30-35%. Já para 2 cm^2 de silício a curva apresenta um patamar entre 20 e 50% de O_2 .