Universidade Federal de Minas Gerais
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Rodolfo Felipe de Oliveira Costa

Investigação de aspectos topológicos de componentes e dispositivos microfabricados em silício

Belo Horizonte
2010

Universidade Federal de Minas Gerais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Rodolfo Felipe de Oliveira Costa

Investigação de aspectos topológicos de componentes e dispositivos microfabricados em silício

Dissertação submetida à banca examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sinais e Sistemas.
Linha de Pesquisa: Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Davies William de Lima Monteiro

Belo Horizonte
Março – 2010

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus pela força, sabedoria e persistência que me proveu para passar por todas as dificuldades ao longo deste período. E a Ana Paula, minha esposa, que sempre esteve ao meu lado me apoiando e me aconselhando.

Agradeço ao meu orientador pela paciência que demonstrou durante a produção deste trabalho e aos membros do grupo de pesquisa de lentes de contato que contribuíram de maneira significativa para a realização deste trabalho.

Agradeço ainda ao CNPq responsável pelo financiamento de meus estudos.

Agradeço também aos técnicos Eudóxio e Márcia do CCS que nos acompanharam durante os processos de corrosão realizados em Campinas.

E finalmente agradeço a minha família e a todos que de alguma forma contribuíram e me apoiaram durante a confecção deste trabalho.

Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo investigar a rugosidade na superfície de lâminas de silício submetidas à corrosão com KOH, e em estruturas e componentes micro-ópticos produzidos utilizando-se a técnica de formação de calotas esféricas por corrosão anisotrópica de silício com KOH. O desempenho e a confiabilidade de dispositivos e componentes micro-fabricados estão fortemente relacionados à rugosidade, sendo seu entendimento e controle de extrema relevância para o sucesso e o avanço de micro sistemas. Sistemas micro-fluídicos, eletromecânicos e ópticos são exemplos de onde a rugosidade resultante dos processos de micro-fabricação tem se mostrado um fator limitante para uma miniaturização ainda maior destes dispositivos e para seu aumento de desempenho.

Foram abordados os conceitos mais relevantes para o entendimento do processo de corrosão seletiva do silício, da rugosidade e da técnica de formação de calotas esféricas por corrosão anisotrópica de silício com uma solução aquosa de KOH. Equipamentos utilizados para medição da rugosidade, parâmetros que afetam a rugosidade, bem como uma descrição detalhada dos processos utilizados para a produção de estruturas também são contemplados ao longo deste texto.

Pudemos demonstrar que os componentes produzidos a partir da técnica de formação de calotas esféricas são viáveis para aplicações em óptica, micro-óptica, aplicações oftalmológicas e para aberrometria, visto que, para essas aplicações os valores de rugosidade devem ser inferiores a $\lambda/10$, onde λ é o comprimento de onda da luz utilizada, normalmente entre 550 nm e 850 nm. Demonstramos a aplicação da técnica para a produção de rede de microlentes de silício para comprimentos de onda maiores que 1100 nm já na faixa do espectro infravermelho, visando o aumento da eficiência de câmeras para o infravermelho.

São apresentadas ainda, ao final do trabalho, algumas sugestões para a redução da rugosidade em processos de produção de micro estruturas baseados em corrosão anisotrópica de silício.

Abstract

The main goal of this work was the investigation of the roughness on the surface of silicon wafers subjected to etching with a KOH aqueous solution, as well as on microstructures and micro-optical components produced a KOH etching technique that yields smooth spherical pits. The performance and reliability of devices and micro-fabricated components is strongly related to roughness, the understanding and control of which is of utter importance to the success and advancement of micro-systems. Micro-fluidic, electro-mechanical and optical systems are fields where micro-manufacturing roughness produced by the processes has been a limiting factor for further miniaturization of these devices and to the enhancement of their performance.

This dissertation covered the most relevant concepts related to the selective etching of silicon, the roughness and the technique for the achievement of spherical cavities by anisotropic etching of silicon with KOH. Equipment used to measure roughness, parameters that affect the surface roughness, and a detailed description of the process used to produce structures are also referred to throughout this text. We could demonstrate that the components produced by an array or superposition of spherical cavities are feasible for applications in optics, micro-optics, and ophthalmic wavefront analysis, since for these applications the values of roughness should be lower than $\lambda/10$, where λ is the wavelength of light used, typically between 550 nm and 850 nm. We demonstrate the technique to produce a silicon microlens array for wavelengths above 1100 nm, already in the range of the infrared spectrum, aiming at an enhanced performance of infrared cameras. A number of suggestions for the reduction of the surface roughness during the microstructure etching steps are also presented.

Sumário

LISTA DE FIGURAS **2**

LISTA DE TABELAS **4**

1. INTRODUÇÃO **5**

2. CONCEITOS BÁSICOS RELATIVOS À CORROSÃO ANISOTRÓPICA DE SILÍCIO COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH) **7**

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA BÁSICA 7
2.2 CORROSÃO ANISOTRÓPICA DO SILÍCIO 9
2.3 MECANISMO DA REAÇÃO DE CORROSÃO 11
2.4 MICRO-USINAGEM EM SILÍCIO 13
2.4 CORROSÃO DE SILÍCIO COM KOH PARA FORMAÇÃO DE CALOTAS ESFÉRICAS 14
2.5 RUGOSIDADE 20
2.5.1 Sistemas de Medição da rugosidade *20*
2.5.2 Técnicas para medida de rugosidade *23*
2.5.2.1 Perfilometria Mecânica *24*
2.5.2.2 Perfilometria Óptica *24*
2.5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) *25*
2.5.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM) *28*

3. INVESTIGAÇÃO DA RUGOSIDADE RESULTANTE DO PROCESSO DE CORROSÃO COM KOH **32**

3.1 A VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO SILÍCIO MONOCRISTALINO COM A ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA 32
3.2 A VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO SILÍCIO MONOCRISTALINO COM O TEMPO DE CORROSÃO 34
3.3 A VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO PLANO (100) COM A CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE CORROSÃO 39
3.4 A VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO PLANO (100) COM A TEMPERATURA DE SOLUÇÃO 44
3.5 OUTROS FATORES QUE PODEM AFETAR A RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO PLANO (100) 45
3.5.1 Efeitos da agitação da solução na rugosidade da superfície do plano (100) *45*
3.5.2 Efeitos dos aditivos da solução de corrosão na rugosidade da superfície do plano (100) *48*
3.5.3 Efeitos da adição de álcool isopropílico (IPA) à solução de corrosão na rugosidade da superfície do plano (100) *52*
3.5.4 Efeito das impurezas na solução de KOH na rugosidade da superfície de silício *53*
3.5.5 Efeitos da substituição do KOH por TMAH na rugosidade da superfície do plano (100) *58*
3.7 FORMAÇÃO E ELIMINAÇÃO DE "HILLOCKS" 60

4. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS DE SILÍCIO **63**

4.1 ETAPAS DO PROCESSO DE CORROSÃO 63
4.1.1 Obtenção de taxa de corrosão *63*
4.1.2 Etapas de limpeza das amostras *64*
4.1.3 Transferência de padrões por Fotolitografia *65*
4.1.4 Etapa de remoção seletiva do dióxido de silício *66*
4.1.5 A formação das estruturas *67*
4.2 ESTRUTURAS PRODUZIDAS 68
4.3 RESULTADOS OBTIDOS 69
4.4 RUGOSIDADE EM ESTRUTURAS ÓPTICAS 81
4.4 SUGESTÕES PARA REDUÇÃO DA RUGOSIDADE EM PROCESSOS DE CORROSÃO. 82

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS **84**

6. ANEXOS **87**

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **89**

Lista de figuras

FIGURA 1 CÉLULA UNITÁRIA PRIMITIVA 7
FIGURA 2 CÉLULAS UNITÁRIAS CÚBICAS (A) CÚBICA SIMPLES, (B) CÚBICA DE CORPO CENTRADO E (C) CÚBICA DE FACE CENTRADA 8
FIGURA 3 ESTRUTURA CRISTALINA DO DIAMANTE [8] 9
FIGURA 4 PLANOS (111), (100) E (110) RESPECTIVAMENTE [9]. 10
FIGURA 5 RESULTADO DO PROCESSO DE CORROSÃO COM KOH DE UM SUBSTRATO DE SILÍCIO (100) . 10
FIGURA 6 MICRO MOTOR PRODUZIDO POR MICRO USINAGEM DE SUPERFÍCIE [1]. 13
FIGURA 7 TÉCNICAS DE MICRO-USINAGEM DE VOLUME (A) POSTERIOR E (B) ANTERIOR 14
FIGURA 8 FORMAÇÃO DA PIRÂMIDE INVERTIDA ATRAVÉS DA MÁSCARA CIRCULAR [13] 15
FIGURA 9 EVOLUÇÃO DA CORROSÃO PARA A FORMAÇÃO DAS CALOTAS ESFÉRICAS [13] 16
FIGURA 10 RELAÇÃO ENTRE X_I/D_O E H/D_O ANTES DA CORROSÃO COMPLETA DOS PLANOS (411) 18
FIGURA 11 (A)SUPERFÍCIE ARBITRARIA, (B) MÁSCARA UTILIZADA E (C) APROXIMAÇÃO DA SUPERFÍCIE 19
FIGURA 12 INTERFEROGRAMA DE UMA REDE HEXAGONAL DE MICRO-LENTES [13] 19
FIGURA 13 ELEMENTOS QUE COMPÕEM UMA SUPERFÍCIE [14] 20
FIGURA 14 DESCRIÇÃO DA DEFINIÇÃO DO SISTEMA DE LINHA MÉDIA [14] 21
FIGURA 15 ESQUEMA DESCRITIVO PARA O CÁLCULO DA RUGOSIDADE MÉDIA RA [14] 22
FIGURA 16 ESQUEMA DO INTERFERÔMETRO DE MICHELSON 25
FIGURA 17 DIAGRAMA DE FUNCIONAMENTO DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA CONVENCIONAL 27
FIGURA 18 ESQUEMA DE PRODUÇÃO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E RETROESPALHADOS[16] 28
FIGURA 19 ESQUEMA DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA. 29
FIGURA 20 CANTILEVER DE SI COM PONTA INTEGRADA. 31
FIGURA 21 AMOSTRA HEMISFÉRICA (A) ANTES DO PROCESSO DE CORROSÃO (B) DEPOIS DO PROCESSO DE CORROSÃO [19] 33
FIGURA 22 RUGOSIDADE DE ACORDO COM OS PLANOS CRISTALINOS [19] 34
FIGURA 23 RELAÇÃO ENTRE RUGOSIDADE E TEMPO DE CORROSÃO ENCONTRADO POR K. SATO DOS PRINCIPAIS PLANOS CRISTALOGRÁFICOS [19]. 35
FIGURA 24 EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE DO PLANO (100) COM O TEMPO DE CORROSÃO A UMA TEMPERATURA DE 60°C E CONCENTRAÇÃO DE 45% DE KOH %PP [21] 36
FIGURA 25 EFEITO DO TEMPO DE CORROSÃO SOBRE A ALTURA DAS MICRO PROTUBERÂNCIAS[11]. 37
FIGURA 26 EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE EM SI (100) DURANTE CORROSÃO COM KOH [23] 38
FIGURA 27 EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE EM SI (111) DURANTE CORROSÃO COM KOH [23] 38
FIGURA 28 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO NA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE [21]. 39
FIGURA 29 TAXA DE CORROSÃO (CÍRCULOS) E RUGOSIDADE (TRIÂNGULOS) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM MOLARES A 23°C COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA [5]. 40
FIGURA 30 VARIAÇÃO DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE COM A CONCENTRAÇÃO DE KOH E COM A TEMPERATURA [24] 41
FIGURA 31 MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DA LÂMINA DE SILÍCIO (100) APÓS CORROSÃO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE KOH [26] 43
FIGURA 32 RELAÇÃO ENTRE ALTURA DAS MICRO-ESTRUTURAS E CONCENTRAÇÃO DE KOH[11]. 43
FIGURA 33 GRÁFICO COMPARATIVO ENTRE KOH, TMAH E *DUAL DOPED* TMAH, CONTENDO A RELAÇÃO ENTRE RUGOSIDADE, CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA [25]. 44
FIGURA 34 TAXA DE CORROSÃO (CÍRCULOS) E RUGOSIDADE (TRIÂNGULOS) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM MOLARES A 23°C SEM AGITAÇÃO MAGNÉTICA [5]. 46
FIGURA 35 IMAGENS DE *SEM* DE SUPERFÍCIES CORROÍDAS COM KOH (A) SEM QUALQUER TIPO DE AGITAÇÃO, (B) COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA, (C) COM ULTRASSOM [27]. 47
FIGURA 36 (A) KOH 4M + AZO-CALIX[4]ARENE (B) KOH 4M + CALIX[4]ARENE (C) KOH 4M (D) KOH 4M + *P-TERT*-BUTYL PHENOL 49

FIGURA 37 RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DEPOIS DA CORROSÃO EM CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DIFERENTES [28]. 51
FIGURA 38 IMAGEM DE *SEM* MOSTRANDO AS PARTÍCULAS PRECIPITADAS SOBRE A LÂMINA DE SILÍCIO TIPO N, AMPLIADA 10.000 VEZES [33]. 54
FIGURA 39 (A) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS OBTIDA A PARTIR DA FIGURA ANTERIOR, (B) RESULTADO DA MICRO-ANALISE DAS PARTÍCULAS PRECIPITADAS [33]. 55
FIGURA 40 HISTOGRAMA MOSTRA DEPENDÊNCIA ENTRE A COBERTURA DA SUPERFÍCIE E A DOPAGEM DA LÂMINA [33]. 56
FIGURA 41 RELAÇÃO ENTRE RUGOSIDADE ALTURA DE DEZ PONTOS DA SUPERFÍCIE E CONCENTRAÇÃO DE COBRE NA SOLUÇÃO [34]. 57
FIGURA 42 COMPARAÇÃO ENTRE AS FORMAS DE CONTORNO DAS TAXAS DE CORROSÃO DO KOH E DO TMAH [20]. 59
FIGURA 43 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE CORROSIVO NA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE [20]. 60
FIGURA 44 (A) MICRO-PIRÂMIDES DE BASE RETANGULAR, (B) MICRO-PIRÂMIDES DE BASE OCTOGONAL [36] 61
FIGURA 45 PERFIL DA TEXTURA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA A_ARRML, REALIZADA NA BORDA DA REDE DE MICRO-LENTES EM DESTAQUE NO ESQUEMA. 70
FIGURA 46 PERFIL DA TEXTURA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA B_ARRML, REALIZADA NA BORDA DA REDE DE MICRO-LENTES (REGIÃO EM DESTAQUE NO ESQUEMA MOSTRADO ANTERIORMENTE). 70
FIGURA 47 PERFIL DA TEXTURA DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA C_ARRML, REALIZADA NA BORDA DA REDE DE MICRO-LENTES(REGIÃO EM DESTAQUE NO ESQUEMA MOSTRADO ANTERIORMENTE). 71
FIGURA 48 PERFIL DA TEXTURA DA RUGOSIDADE DENTRO DA ESTRUTURA (REGIÃO EM DESTAQUE NO ESQUEMA) FORMADA NA AMOSTRA A_ARRML. 72
FIGURA 49 PERFIL DA TEXTURA DA RUGOSIDADE DENTRO DA ESTRUTURA(REGIÃO EM DESTAQUE NO ESQUEMA MOSTRADO ANTERIORMENTE) FORMADA NA AMOSTRA C_ARRML. 72
FIGURA 50 TEXTURA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS (A) A_ARRML E (B) B_ARRML PRÓXIMAS A BORDA E (C) A_ARRML E (D) B_ARRML NO CENTRO DAS ESTRUTURAS. 73
FIGURA 51 PERFIL DA ESTRUTURA DE TESTE (CANALETA) DA AMOSTRA N1. 74
FIGURA 52 *SEM* DE UMA DAS ESTRUTURAS PRESENTES NA AMOSTRA N1, UMA REDE DE QUADRADOS. 75
FIGURA 53 *SEM* DAS ESTRUTURAS PRESENTES NA AMOSTRA C3N (A) QUADRIFOLE (B) ASTIGMATISMO (C) *TILT*/RAMPA(D) *TILT*/RAMPA 76
FIGURA 54 ANALISE DE *AFM* REALIZADA NA AMOSTRA C3N (A) FORA DA ESTRUTURA COM RUGOSIDADE RA DE 4,4 NM E (B) DENTRO DA ESTRUTURA COM RUGOSIDADE RA DE 1,9 NM. 77
FIGURA 55 RESULTADO DA ANALISE NO *AFM* PARA A AMOSTRA C5MMDW (A) FORA DA ESTRUTURA E (B) DENTRO DA ESTRUTURA. 78
FIGURA 56 TEXTURA DA REGIÃO CENTRAL DAS ESTRUTURAS (A) DEFOCUS, (B) ASTIGMATISMO, (C) ABERRAÇÃO ESFÉRICA E (D) QUADRIFOLE. 79
FIGURA 57 FORMA PLANEJADA PARA A AMOSTRA LT. 80
FIGURA 58 MAPA DA RUGOSIDADE (A) NA BORDA DA ESTRUTURA LT E (B) NO CENTRO DA ESTRUTURA. 80
FIGURA 59 (A)SUPERFÍCIE E (B) MAPA DA RUGOSIDADE NA MESMA REGIÃO EM QUE HOUVE A RECONSTRUÇÃO DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA RMLS, (C) MAPA DA RUGOSIDADE DA AMOSTRA LCE. 81

Lista de Tabelas

TABELA 1 TAXA DE CORROSÃO DEPENDENTE DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA EM MM MIN^{-1} 11
TABELA 2 VALORES TÍPICOS DA M E A PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES [12] 17
TABELA 3 COMPARATIVO ENTRE ALGUMAS DAS TÉCNICAS DE MICROSCOPIA, UTILIZADAS PARA ANÁLISE DE SUPERFÍCIES..... 23
TABELA 4 RUGOSIDADE RESULTANTE DA SUPERFÍCIE (100) APÓS CORROSÃO DE 300 MM DO SUBSTRATO COMPARADO COM A CORROSÃO CONVENCIONAL E COM A SUPERFÍCIE NÃO CORROÍDA [31]..... 51
TABELA 5 TABELA CONTENDO AS CARACTERÍSTICAS MAIS RELEVANTES DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS . 68

1. Introdução

No inicio da década de 1980 vários eventos contribuíram separadamente para tornar relevantes os estudos em sistemas micro eletromecânicos (MEMS). Entre os anos de 1981 e 1982 ocorreu a fundação das primeiras empresas *start-up* voltadas à comercialização de sensores de pressão para diversas aplicações, a *Microsensor Technology* e a *Transensory Devices.* Durante os anos de 1982 e 1983 teve inicio a produção em massa de dispositivos MEMS, com o lançamento dos sensores de pressão sanguínea e das micro-maquinas automotivas conhecidas como MAP (*Manifold Absolute Pressure*) com alto volume de produção. Em 1982 houve a publicação do primeiro artigo na área e em 1983 ocorreu em *Delft* na Holanda à primeira conferência internacional sobre sensores do estado sólido e atuadores [1].

Hoje mais de 25 empresas contribuem de maneira significativa para o desenvolvimento da tecnologia enquanto no início da década de 1980, somente 5 tinham programas de pesquisa em MEMS. Atualmente já são produzidos acelerômetros, micro válvulas, biossensores e muitos outros em volumes comerciais. Já nos primeiros anos, só existia um tipo de dispositivo MEMS, os sensores de pressão micro fabricados. Durante os anos iniciais os processos de produção foram inventados, pesquisados e definidos e vêem sendo refinados e aplicados a novos produtos desde então. Quanto aos investimentos governamentais que nos primeiros anos eram escassos e desorganizados, hoje superam a marca de cem milhões de dólares por ano, nos Estados Unidos, destinados a aplicações comerciais estratégicas e aplicações militares [1].

Um número cada vez maior de indústrias, dentre elas a aeronáutica e a biomédica, têm buscado soluções personalizadas no mercado de micro sistemas [2]. Com todo este progresso e investimento a tecnologia MEMS deve gozar de um futuro brilhante.

Em MEMS, a fabricação de estruturas, como membranas, requer pelo menos uma etapa de corrosão química úmida [3]. Essa corrosão normalmente ocorre pela oxidação do substrato e posterior diluição do óxido na solução. Alguns agentes corrosivos atacam mais rapidamente determinados planos

cristalinos, o que resulta em uma corrosão dependente da orientação, conhecida como anisotrópica. Quando o agente corrosivo não tem orientação cristalina preferencial, a corrosão é dita isotrópica [4]. Para a produção de estruturas como as mencionadas anteriormente o processo chave é sem dúvida a corrosão anisotrópica [3], sendo ainda mais especifica a corrosão anisotrópica do silício.

O hidróxido de potássio (KOH), em solução aquosa, e o hidróxido de tetra - metil amônio (TMAH) são os agentes corrosivos anisotrópicos mais comuns em se tratando de silício. Embora o TMAH apresente resultados melhores, no que diz respeito à rugosidade, e seja compatível com o processo CMOS, o KOH é significativamente mais utilizado, devido ao baixo custo e por não proporcionar grandes riscos à saúde [3].

A fim de obter os melhores resultados em dispositivos como diafragmas, membranas, micro espelhos e micro lentes o processo de corrosão não pode danificar a superfície e ainda deve mantê-la lisa, polida com uma rugosidade muitas vezes menor que as dimensões dos componentes do dispositivo. Por este motivo a redução da rugosidade tem sido foco de diversos estudos dentro da comunidade de micro sistemas [5].

A rugosidade da superfície afeta tanto as propriedades elétricas, quanto propriedades ópticas e as mecânicas. E algumas destas relações também vêm sendo estudas como o trabalho de Y. -P. Zhao [6], que analisou os efeitos da rugosidade dos filmes de materiais isolantes em capacitores de placas paralelas. Nesse estudo, o autor observou que a rugosidade da superfície dos filmes provoca um aumento da capacitância e também do campo elétrico e que para alguns casos a rugosidade pode contribuir de maneira significativa para a corrente de fuga do dispositivo, além da possibilidade de ruptura do dielétrico com o aumento significativo do campo elétrico na extremidades geradas pela textura da superfície.

Tendo em vista tudo que foi mencionado anteriormente, o objetivo deste trabalho é detalhar a corrosão de silício com solução de hidróxido de Potássio (KOH), um dos processos utilizados para confecção de dispositivos em MEMS e estabelecer um estudo a respeito da rugosidade nesse processo visto a relevância desse parâmetro para o bom funcionamento dos dispositivos já mencionados.

2. Conceitos básicos relativos à corrosão anisotrópica de silício com hidróxido de potássio (KOH)

A fim de garantir uma compreensão adequada acerca do assunto tratado neste trabalho, faz-se necessário uma breve descrição de alguns dos aspectos relevantes ao tema e que será realizada ao longo deste capítulo.

2.1 Estrutura cristalina básica

O silício na forma monocristalina tem seus átomos arranjados em um modelo periódico tridimensional chamado rede cristalina. Para um dado semicondutor existe então uma célula capaz de representar uma rede inteira, esta é dita célula unitária. Pela repetição da célula unitária ao longo do cristal é possível obter a rede cristalina inteira [4].

Uma célula unitária primitiva pode ser vista na figura 1 e a relação entre a célula e a rede é caracterizada por três vetores **a**, **b** e **c**. Todo ponto equivalente na rede dentro de um cristal tridimensional pode ser encontrado pela relação.

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

Onde *m*, *n* e *p* são números inteiros[4].

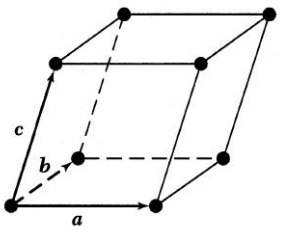

Figura 1 Célula unitária primitiva

Algumas das células cúbicas básicas podem ser vistas na figura 2, são elas: a cúbica simples (sc) onde os átomos ocupam os vértices da célula, a cúbica de corpo centrado (bcc) que em adição aos oito átomos nos vértices

também possui um átomo no centro do cubo e a cúbica de face centrada (fcc) que assim como a cúbica simples possui um átomo em cada vértice do cubo e mais um átomo no centro de cada um das seis faces. A dimensão a_0 é chamada de parâmetro de rede. Somente o polônio se cristaliza como uma rede cúbica simples, enquanto, o sódio e o tungstênio se cristalizam em cúbicas de corpo centrado e o alumínio, o ouro e muitos outros elementos se organizam como cúbicas de face centrada[4].

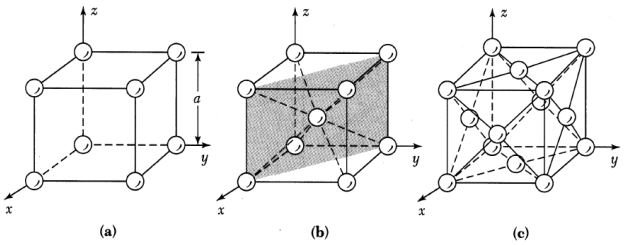

Figura 2 Células Unitárias cúbicas (a) cúbica simples, (b) cúbica de corpo centrado e (c) cúbica de face centrada

Para simplificar a representação de planos cristalinos, utiliza-se uma representação chamada espaço recíproco. Trata-se da utilização de três índices, h, k e l (conhecidos como índices de Miller) que correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais.

O silício, assim como o germânio, possui rede cristalina do tipo diamante (Figura 3), caracterizada por ligações covalentes tetraédricas entre os átomos e com o parâmetro de rede (a_0) igual a 5,43 Å [7]. Essa estrutura pertence à família das redes cúbicas de face centrada e pode ser descrita pela justaposição de duas sub redes fcc com uma sub rede deslocada em relação à outra em ¼ da distancia da diagonal principal do cubo. Ou seja, deslocada de $a\sqrt{3}/4$ na direção da diagonal principal do cubo[4].

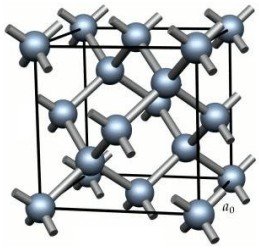

Figura 3 Estrutura cristalina do diamante [8]

2.2 Corrosão Anisotrópica do silício

A corrosão é um processo utilizado para dissolver materiais previamente depositados ou crescidos na superfície de uma lâmina de material semicondutor (substrato), ou partes da própria lâmina, e é extensivamente utilizada desde a etapa de produção do substrato, deixando o plano, fino e com uma superfície especular, até a fabricação de dispositivos semicondutores. Em um processo de corrosão, diferentes materiais (silício, dióxido de silício, nitreto de silício) têm diferentes agentes corrosivos e diferentes taxas de corrosão para uma dada solução corrosiva. Esse fenômeno é conhecido como seletividade. Essa seletividade pode ainda ocorrer entre planos cristalinos de um cristal, conhecida como corrosão anisotrópica. No processo de produção de circuitos integrados, por exemplo, a seletividade é necessária para delimitar regiões que sofrerão implantação de íons ou outro processo que não ocorra em toda a superfície.

Corrosão anisotrópica, corrosão dependente da orientação ou ainda corrosão seletiva ocorre quando o agente corrosivo reage mais rapidamente em uma orientação cristalina que em outra [1]. Para a rede cristalina do silício, quando corroído com KOH, o plano (111) tem uma maior densidade de ligações entre átomos por unidade de área que os planos (110) e (100), espera-se, portanto, que a taxa de corrosão do plano (111) seja menor que as das demais[4]. Os três planos acima citados podem ser vistos na figura 4. Na figura 5 pode ser observada a forma produzida por um processo de

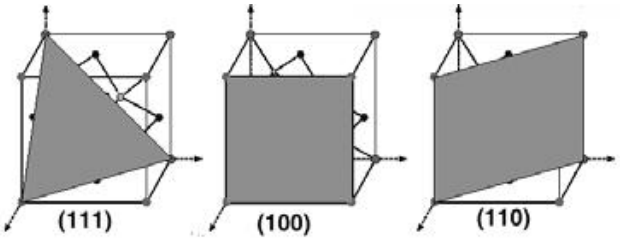

Figura 4 Planos (111), (100) e (110) respectivamente [9].

corrosão de um substrato de silício com orientação (100) com KOH. É importante notar que, de maneira geral, os planos de corrosão mais lenta acabam servindo como barreiras no processo.

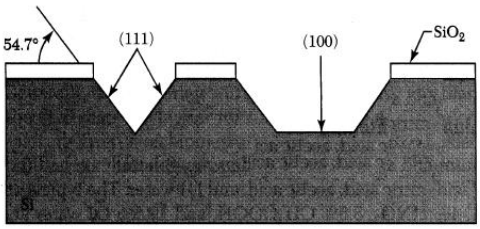

Figura 5 Resultado do processo de corrosão com KOH de um substrato de silício (100) **.**

Embora se conheça o mecanismo da corrosão, ainda não se compreende bem a preferência do agente corrosivo a determinados planos cristalinos. Comumente, fenômenos como a clivagem do cristal e a paralisação da corrosão em certos planos ocorre devido a uma menor densidade de átomos na superfície, mas para estruturas como a do silício essa densidade de átomos não varia mais que poucos pontos percentuais em todas as direções. Essa pequena variação na densidade de átomos não é suficiente para explicar anisotropismos superiores à 100:1, como os que ocorrem no silício[1].

Segundo K. Sato et al [10], dependendo da concentração e da temperatura da solução a proporção entre as taxas de corrosão dos planos (110): (100): (111) pode chegar a 400: 200: 1. A tabela 1 relaciona as taxas de corrosão, planos cristalinos e a concentração da solução aquosa de KOH utilizada para a corrosão.

Tabela 1 Taxa de corrosão dependente da orientação cristalográfica em μm min^{-1} a temperatura de 70° C [10]

Plano Cristalográfico	Taxas de corrosão para diferentes concentrações de KOH (μm/min a 70ºC)		
	30%	40%	50%
110	1,455	1,294	0,870
100	0,797	0,599	0,539
111	0,005	0,009	0,009
411	1,115	0,796	0,684

Estes valores, para uma mesma concentração, são altamente dependentes de fatores do processo como composição química do substrato e temperatura da solução corrosiva utilizada. As variações das taxas de corrosão para diferentes concentrações de KOH se devem a mudanças na anisotropia do processo, ou seja, à medida que a concentração de KOH muda os planos preferenciais para a corrosão também mudam.

2.3 Mecanismo da reação de corrosão

Para realizar corrosões que sejam dependentes da orientação cristalográfica (anisotrópicas) são utilizados hidróxidos de metais alcalinos como o KOH e o NaOH. Estes hidróxidos de metais alcalinos apresentam um forte caráter básico, característica relacionada com a capacidade do composto produzir hidroxilas (OH^-), íons responsáveis pelo processo de corrosão. Embora ainda esteja sendo debatida, a reação básica é [1],

$$Silício_{(sólido)} + água + Hidroxila \rightarrow Silicatos + Hidrogênio_{(gasoso)}$$

A reação completa ainda não está totalmente clara, mas pode ser descrita da seguinte maneira [1]. Os átomos da superfície do silício reagem com a hidroxila, na reação o silício libera 4 elétrons,

$$Si + 2OH^- \rightarrow Si(OH)_2^{2+} + 4e^- \qquad (1)$$

De maneira simultânea, a água é reduzida liberando gás hidrogênio,

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_2 \qquad (1)$$

O produto da reação do silício com a hidroxila reage com as hidroxilas formadas pela redução da água e formam um complexo solúvel em água

$$Si(OH)_2^{2+} + 4OH^- \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2O \qquad (2)$$

Assim a equação que engloba toda a reação é,

$$Si + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2 \qquad (3)$$

E a reação que engloba também os íons K^+,

$$Si + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2SiO_2(OH)_2 + 2H_2 \qquad (4)$$

Fulong [11], em seu trabalho, descreve a reação de maneira semelhante e, segundo ele, como a energia de ativação da primeira etapa da reação (1) é menor que a da segunda etapa (2), a taxa em que a reação acontece é maior na primeira etapa, isso em solução aquosa de KOH. Ainda segundo o autor, as velocidades com que as reações ocorrem e as velocidades com que os planos cristalinos do silício são corroídos, são de extrema relevância para a produção de micro protuberâncias, responsáveis pela rugosidade. Outros fatores como a agitação da solução, posição da amostra na solução, a presença de impurezas na superfície da amostra, a utilização de catalisadores, alteram tanto a superfície onde a reação ocorre quanto a velocidade com que ela ocorre, assim também são responsáveis pela alteração da rugosidade.

2.4 Micro-usinagem em silício

São duas as técnicas hoje utilizadas para produção de sistemas micro eletro – mecânicos: a micro-usinagem de superfície e a micro-usinagem de volume ou de massa.

Na micro-usinagem de superfície, camadas de material são depositadas e retiradas da superfície do substrato de silício. Isso permite a criação de estruturas eletro - mecânicas complexas. Como o micro motor apresentado na figura 6.

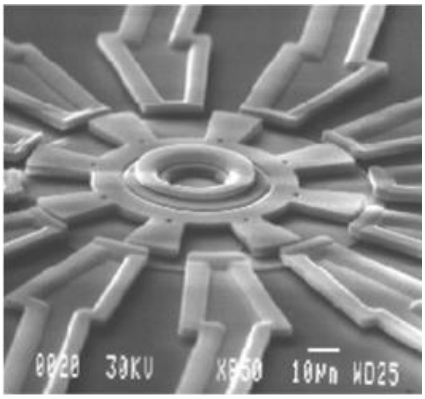

Figura 6 Micro motor produzido por micro usinagem de superfície [1].

Já na micro-usinagem de volume, ou de massa, as estruturas são construídas a partir do corpo do substrato, onde o material do substrato é normalmente removido por processos de corrosão química, que podem ser isotrópicos, onde a corrosão é igual em todas a direções do cristal, ou anisotrópicos quando a corrosão tem uma direção preferencial dentro do cristal, dependendo do agente de corrosão. As estruturas criadas neste processo são significativamente mais simples que as produzidas pelo processo de micro-usinagem de superfície. Membranas para sensores de pressão e vigas estão entre as principais estruturas produzidas com a técnica de micro-usinagem de volume.

Podemos ainda dividir a micro-usinagem de volume em duas técnicas: a “anterior” e a “posterior”. Na técnica anterior é feita a remoção do material da

parte “anterior” da lâmina enquanto na “posterior” a remoção é realizada na parte posterior da lâmina.

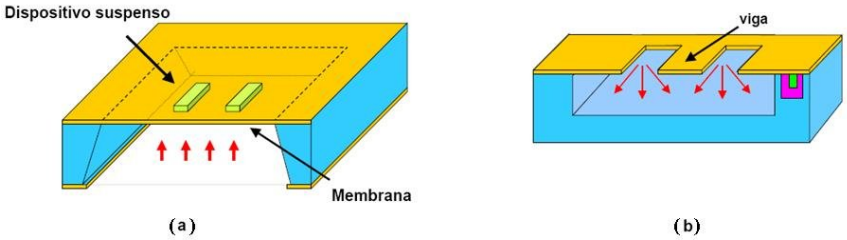

Figura 7 Técnicas de micro-usinagem de volume (a) posterior e (b) anterior

2.4 Corrosão de silício com KOH para formação de calotas esféricas

Segundo Kendall et al [12], a produção de calotas esféricas a partir da corrosão da superfície (100) do silício monocristalino com KOH foi descoberta acidentalmente durante o afinamento de um pedaço de silício, anteriormente coberto por filme de SiO_2, dentro de uma solução aquosa de KOH. A formação de pequenos orifícios (defeitos), na máscara de óxido de silício, pelos processos anteriores teria sido a responsável pela gênese de tais estruturas. As calotas esféricas assim produzidas possuíam superfícies especulares e tinham seu diâmetro variando de poucos micrometros até vários milímetros. Diante dessas características estas estruturas ficaram conhecidas como micro-espelhos e têm sido estudadas desde então. O interesse dos pesquisadores nas calotas esféricas surgiu pela possibilidade da produção de dispositivos ópticos, utilizando-as como molde para uma variedade de lentes convexas.

O processo de formação das calotas esféricas é descrito por D.W. Lima Monteiro [13] da seguinte maneira. No primeiro passo a corrosão anisotrópica da superfície <100> do silício com KOH através de uma máscara circular produz uma pirâmide invertida que é formada por quatro planos (111). A profundidade da pirâmide é função da abertura inicial da máscara (d_0) e obedece à relação $d_0/\sqrt{2}$, como pode ser observado na Figura 8.

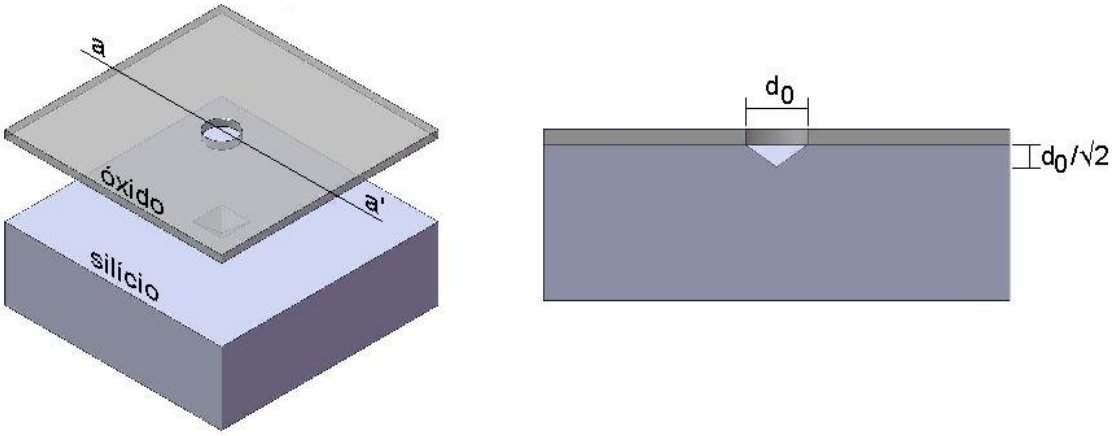

Figura 8 Formação da pirâmide invertida através da máscara circular [13]

O próximo passo é a remoção da máscara de SiO_2 resistente à corrosão da parte superior da amostra e imersão na solução de corrosão para afinamento. Assim, as paredes formadas pelos planos (111) são atacadas expondo o plano (411) de corrosão rápida através das quinas convexas. Durante a corrosão as faces dos planos (411) ultrapassam completamente os planos (111) o que determina a profundidade da semi-esfera, denominada flecha (s). A partir deste ponto essa se mantém constante, apesar do diâmetro da cavidade (D) continuar aumentando lateralmente levando a um aumento no raio de curvatura (R_c). O aumento do diâmetro da cavidade leva também a um arredondamento das bordas superiores que inicialmente apresentam um perímetro quadrado. A forma esférica começa a ser constituída no fundo da pirâmide formada inicialmente e cresce à medida que os planos (411) são consumidos. Todo o processo pode ser observado na Figura 9.

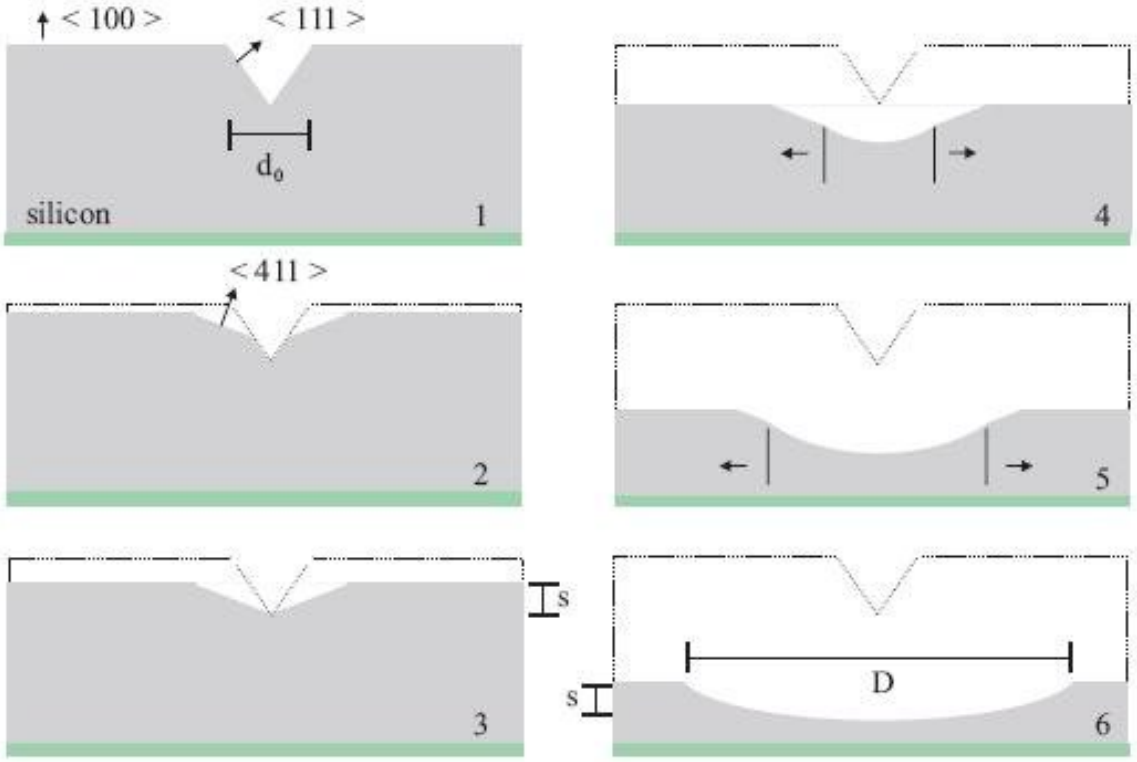

Figura 9 Evolução da corrosão para a formação das calotas esféricas [13]

Parâmetros citados anteriormente, como flecha(s), abertura inicial (d_0), diâmetro (D) se relacionam da seguinte forma, segundo Kendall [12]:

$$s = d_0\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2m}\right) = \alpha\, d_0 \qquad (5)$$

Onde, *s* é a flecha, d_0 a abertura inicial e *m* é definido como sendo a razão entre a taxa de corrosão do plano (411), *R*, e a taxa de corrosão do plano (100), *r*

$$m = R/r \qquad (6)$$

Valores de m e α, para algumas concentrações podem ser vistos na tabela 2.

Tabela 2 Valores típicos da m e α para diferentes concentrações [12]

Concentração de KOH (pp)	m	α
15%	1,60	0,394
30%	1,40	0,349
40%	1,33	0,331
50%	1,27	0,313
60%	1,24	0,303

Outra relação importante é empírica e relaciona o diâmetro da abertura (D), a abertura inicial (d_0) e a profundidade de corrosão (h).

$$\frac{D}{d_0} = 7{,}8\left(\frac{h}{d_0}\right)^{0{,}58} \tag{7}$$

Esta expressão concorda com os dados experimentais presentes dentro de um acerto melhor que 3%, exceto para valores de h/d_0 inferiores a 2,5 , quando as calotas esféricas ainda não estão formadas [12]. Para os valores inferiores a 2,5, quando a metade do diâmetro da abertura (D) é denominado como x_i a relação adequada é apresentada abaixo na Figura.

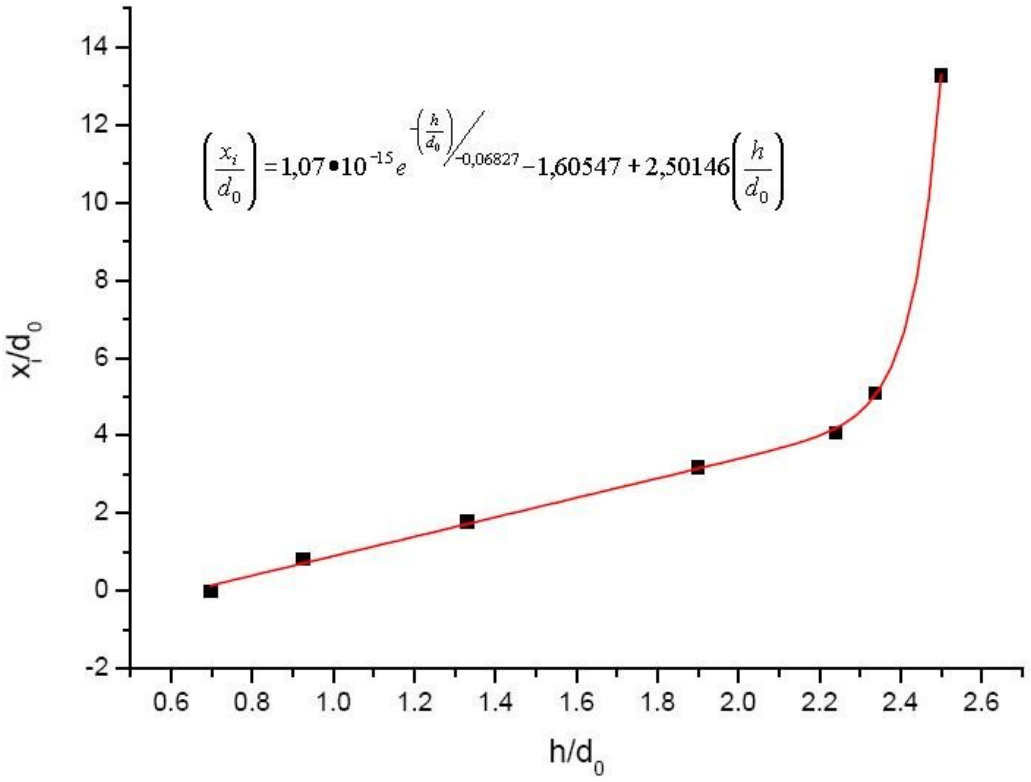

Figura 10 Relação entre x_i/d_o e h/d_o antes da corrosão completa dos planos (411)

Para valores h/d_0 >7, o perímetro da borda deixa de ter a forma quadrada e se torna circular, com uma uniformidade superior a 5% [12]. O raio de curvatura (R_c) resultante da calota esférica se relaciona com as demais grandezas por:

$$R_c = \frac{D^2}{8s} + \frac{s}{2} \tag{8}$$

Escolhendo adequadamente a distribuição das calotas esféricas, a dimensão das aberturas iniciais d_0 e a distância entre elas é possível reproduzir, de maneira aproximada, uma superfície polinomial arbitrária a partir da superposição lateral das depressões formadas pela corrosão anisotrópica [12]. A modelagem do processo pode ser feita como se o perfil da superfície

fosse impresso por esferas de diâmetros diferentes, e a melhor aproximação possível depende do compromisso na escolha da profundidade de corrosão, do número de aberturas e do tamanho inicial das aberturas. A figura 11 mostra o perfil de uma superfície arbitrária e a aproximação da mesma realizada com sete aberturas assim como a máscara utilizada para tanto [13].

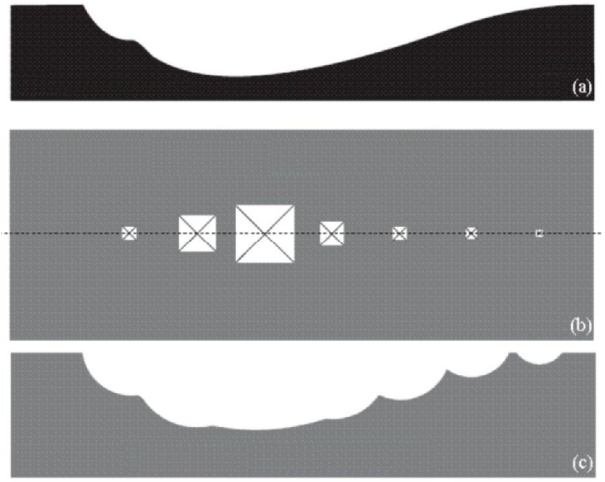

Figura 11 (a)Superfície Arbitraria, (b) máscara utilizada e (c) aproximação da superfície

A Figura 12 apresenta o interferograma de uma rede de micro-lentes produzidas a partir de replicação de um molde construído com essa técnica. É uma rede hexagonal contendo cento e vinte sete (127) lentes, espaçadas entre si, de centro a centro, de 300 μm.

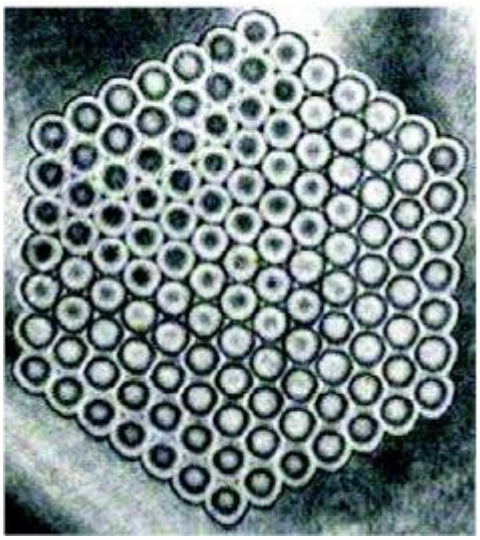

Figura 12 Interferograma de uma rede hexagonal de micro-lentes [13]

2.5 Rugosidade

A rugosidade é o conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias em uma superfície, e desempenham um papel importante no comportamento dos micro-sistemas, afetando a eficiência desses dispositivos [14].

Podemos ainda definir rugosidade, como o conjunto de irregularidades causadas pelo processo de produção, isso se subtrairmos os erros de forma e ondulações que possam existir no material, como mostrado na Figura 13.

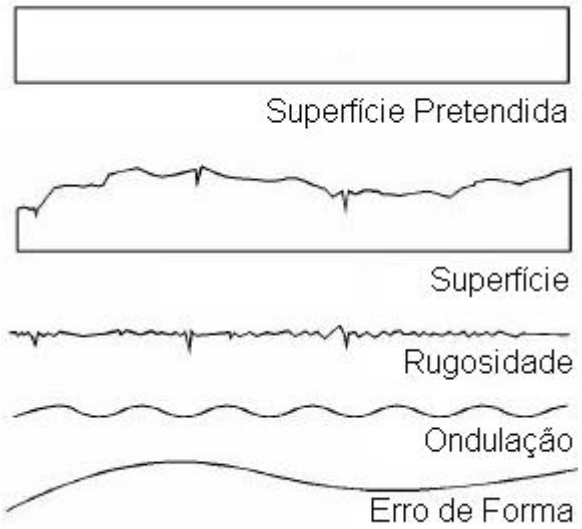

Figura 13 Elementos que compõem uma superfície [14]

Em micro sistemas os mecanismos de formação da rugosidade ainda não são bem conhecidos, embora boa parte dos autores da área concordem que, as micro bolhas de H_2 resultantes da reação e os produtos da reação que podem se depositar sobre a superfície atuam como pseudo máscaras durante processo e têm papel importante na formação da textura da superfície.

2.5.1 Sistemas de Medição da rugosidade

A medida da rugosidade no Brasil é normatizada pela ABNT, que define como padrão o Sistema M ou sistema da linha média. Assim todas as grandezas de medição da rugosidade são definidas a partir do conceito de linha média [14]. A linha média é definida como a linha paralela à forma pretendida do perfil, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendidas entre ela e a superfície efetiva, seja igual à soma das áreas inferiores.

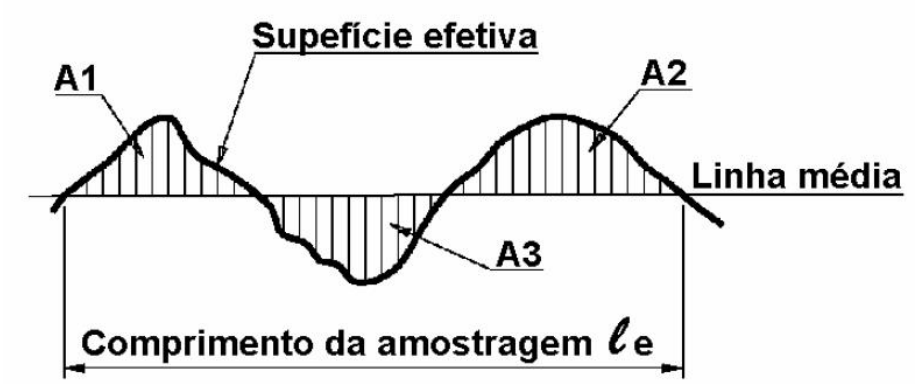

Figura 14 Descrição da definição do sistema de linha média [14]

Existem ainda alguns parâmetros que são utilizados para a descrição da rugosidade em uma superfície. O emprego de um ou outro parâmetro está relacionado com a funcionalidade da peça em questão, sendo que os mais relevantes para micro sistemas são: a rugosidade média (Ra), a rugosidade total (Rt) e a rugosidade média quadrática ou *rms* (Rq).

A rugosidade média (Ra) é calculada como a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (**yi**), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. Essa grandeza pode corresponder à altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e pela linha média, tendo por comprimento o percurso de medição (l_m), como mostrado na Figura 15.

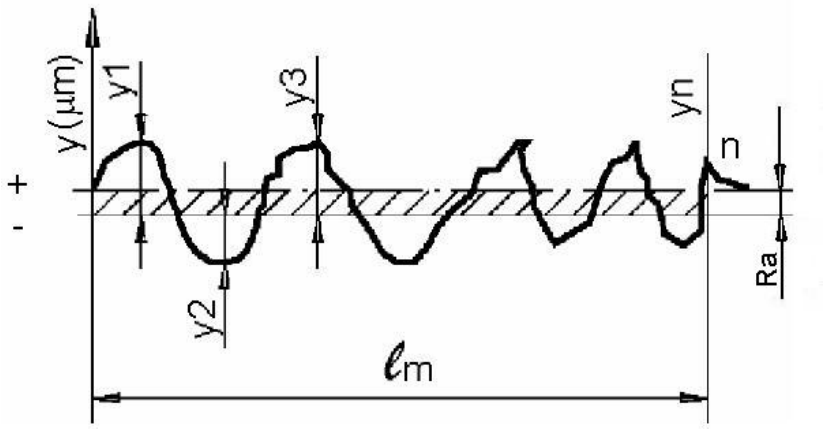

Figura 15 Esquema descritivo para o cálculo da rugosidade média Ra [14]

Á distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação da amostra, independentemente dos valores de rugosidade parcial é definido como rugosidade total (Rt). Esse parâmetro também é conhecido como rugosidade de pico a vale ou rugosidade P-V.

O parâmetro conhecido como rugosidade média quadrática, ou *rms,* é obtido pela média quadrática dos valores das ordenadas de afastamento (**yi**) dentro do comprimento do percurso de mediação.

$$rms = \sqrt{\frac{y_1^2 + y_2^2 + \cdots + y_N^2}{N-1}} \tag{9}$$

É importante salientar, que os dados obtidos para o cálculo da rugosidade média quadrática representam uma amostra e não toda a população, assim a expressão matemática da variância deve ter (N-1) no denominador em substituição ao fator N, esta mudança é chamada de fator de correção de Bessel. A aplicação do fator de correção de Bessel torna a rugosidade média quadrática um estimador imparcial, ou consistente. Um estimador é dito ser consistente se a estimativa tende a se aproximar cada vez mais dos valores da população à medida que o tamanho da amostra aumenta.

Outro parâmetro de medida de rugosidade é a rugosidade de dez pontos (r_z) que é definida como a média absoluta dos 5 maiores picos e dos 5 vales mais profundos.

2.5.2 Técnicas para medida de rugosidade

A determinação da morfologia de uma amostra pode ser obtida pelo emprego das mais diferentes técnicas de microscopia, desde a óptica até a de força atômica (AFM), dependendo do tipo de análise que se deseja realizar. A tabela abaixo compara, superficialmente, características de algumas técnicas empregadas para análise de superfícies.

Tabela 3 Comparativo entre algumas das técnicas de microscopia, utilizadas para análise de superfícies.

Microscópios	Resolução aproximada	Ampliação	Fonte	Requisito amostra
Microscópio de Luz (*Light Microscope*)	100 nm	5~1500x	Luz	Material (Superfície) polida
Microscópio eletrônico de varredura (*Scanning electron microscope _SEM)*	10 nm	100~200.000x	feixe eletrônico	Qualquer material
Microscópio eletrônico de transmissão (*Transmission electron microscope*_TEM)	0,5 nm	1.000~300.000x	feixe eletrônico	filmes finos (espessura ~100nm)
Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (*High Resolution Transmission electron microscope*_HREM)	0,1 nm	3.000~1.000.000x	feixe eletrônico	filmes finos (espessura ~100nm)
Microscópio de Tunelamento (*Scanning tunnelling microscope*_STM)	0,1 nm	3.000~1.000.000x	feixe eletrônico	Material condutor elétrico
Microscópio de Força Atômica (*Atomic force microscope*_AFM)	0,5 nm	1.000~300.000x	-	Qualquer material

Para análises rápidas e mais qualitativas é comum o emprego de técnicas como a microscopia óptica ou eletrônica que oferecem imagens quantitativas no eixo x-y da amostra (a resolução depende da técnica utilizada) e qualitativas no eixo z. A microsonda embora seja uma técnica de análise química também pode ser utilizada como microscópio de elétrons secundários. Isso permite uma avaliação rápida e qualitativa da textura da superfície da amostra.

Análises mais detalhadas exigem técnicas um pouco mais elaboradas, mas que oferecem imagens quantitativas nas três dimensões (3D) como a microscopia de força atômica e a perfilometria que pode ser óptica ou mecânica. Devido à importância de algumas destas técnicas apresentaremos com um pouco mais de detalhes a microscopia eletrônica de varredura (SEM),

a microscopia de força atômica (AFM), a perfilometria óptica e a perfilometria mecânica, todas amplamente utilizadas para a determinação da rugosidade.

2.5.2.1 Perfilometria Mecânica

O instrumento que realiza a técnica de perfilometria mecânica, o perfilômetro mecânico, consiste de uma agulha fina e comprida que varre a amostra exercendo uma força controlada sobre a superfície da mesma. A movimentação da agulha é realizada por motores ultra-precisos com deslocamentos sub-micrométricos realizados geralmente em uma única dimensão. A agulha é feita de materiais duros, como o diamante, com raio de curvatura entre 0,5 e 15 μm e é capaz de aplicar forças entre 0,1 e 10 mN sobre a amostra, capazes inclusive de danificar as amostras. A precisão deste tipo de equipamento em relação ao eixo z pode chegar a cerca de um nanometro (1nm), embora a análise seja bastante demorada.

2.5.2.2 Perfilometria Óptica

A partir do principio da interferência óptica é que funciona o perfilômetro óptico mais utilizado atualmente. Assim toda a informação relativa aos eixos x-y são coletadas como em um microscópio óptico enquanto as relativas à altura (eixo z) são obtidas por interferência óptica. A interferência é medida por um interferômetro de Michelson, que funciona da seguinte forma (Figura 11): uma fonte de luz gera um feixe que é dividido por um semi-espelho. Então parte do feixe incide em uma referência plana e é refletida na direção do detector, a outra parte do feixe incide na amostra e é então refletida para o detector. A diferença de caminho óptico entre os dois feixes e a mudança na frente de onda ocasionada pelo contorno das superfícies de reflexão produz um padrão de interferência que é percebido pelo detector. O padrão de interferência está relacionado com as informações relativas à altura da amostra. Outro tipo de interferômetro utilizado é o de Deslocamento de fase (PSI) onde o esquema de funcionamento é similar ao interferômetro de Michelson, mas a referência plana é móvel, podendo ser deslocada de até $\lambda/8$.

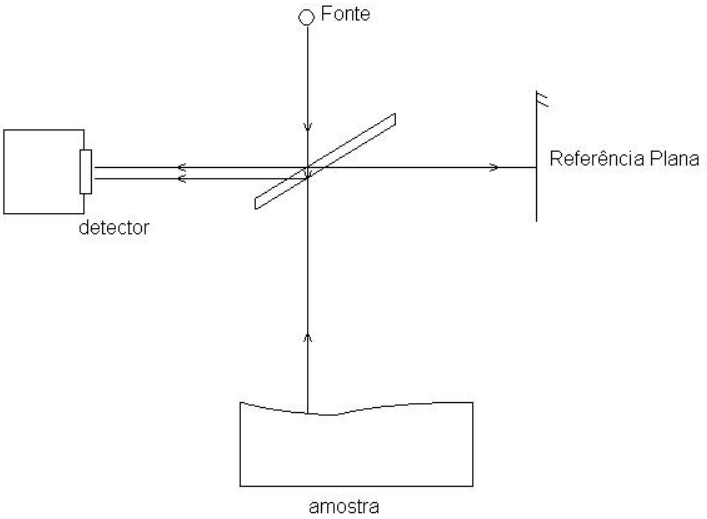

Figura 16 Esquema do Interferômetro de Michelson

A resolução em altura do Interferômetro Óptico pode chegar a valores inferiores a um nanometro (1nm) e a principal vantagem, quando comparado às demais técnicas, é que o instrumento não entra em contato com a amostra, o que elimina a chance de danificá-la.

2.5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Com a resolução dos microscópios ópticos limitada a algumas centenas de nanometros era necessário buscar outras soluções para continuar acompanhando a redução de tamanho dos dispositivos. A utilização de fontes de luz com comprimentos de onda menores, dentro do ultravioleta, não são capazes de melhorar a resolução de forma significativa, além da grande dificuldade em encontrar materiais que possam ser empregados como lentes. Assim a solução adotada foi abandonar a luz e utilizar os elétrons como fontes de onda para os microscópios. A dualidade onda-partícula proposta pelo físico Maurice de Broglie, diz que para um elétron de momento linear (p) há um comprimento de onda (λ) associado a ele dado por [15]:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{10}$$

Onde h é a constante de Planck. Se o elétron recebe este momento quando é acelerado através de uma diferença de potencial V, sua energia cinética é

$$p^2/2m = eV \tag{11}$$

Então

$$\lambda = \frac{h}{(2meV)^{1/2}} \tag{12}$$

Para uma tensão de 100keV, típica de microscópios eletrônicos, o comprimento de onda é de aproximadamente 0,004 nm [15].

Embora com esse comprimento de onda seja possível aumentar a resolução, ainda se faz necessário algum tipo de lente e para esse propósito são utilizados campos elétricos e campos magnéticos. Várias aberrações ocorrem neste tipo de lente quando os elétrons desviam mesmo que pequenos ângulos, de seu eixo, causando borrões e outras distorções na imagem produzida. Diferente das lentes ópticas, nas lentes eletrostáticas e magnéticas esses efeitos não podem ser minimizados com um "design" apropriado da superfície da lente. Para contornar esse problema o feixe de elétrons precisa ser fortemente confinado à região central da lente de elétrons, o que torna a abertura numérica desse tipo de lente muito pequena, tipicamente em torno de 0,01. Porém, de maneira análoga ao microscópio óptico, um microscópio que utilize elétrons é capaz de resolver dois pontos separados por uma distância (d) de [15]:

$$\begin{aligned} d &= \frac{0{,}61\lambda}{abertura\ \ numérica} \\ &= 0{,}61 \times 0{,}004/0{,}01 \\ &= 0{,}244\ nm \end{aligned}$$

A microscopia eletrônica de varredura, ou SEM (*Scanning Electron Microscope*), consiste da emissão de um feixe de elétrons, que é concentrado, controlado e reduzido por um conjunto de lentes, bobinas e diafragmas, incidindo sobre uma amostra. Da interação do feixe de elétrons com a amostra surge uma série de sinais na forma de fótons (raio X ou eletroluminescentes) e elétrons (secundários, retroespalhados, transmitidos difratados, etc.), que são

captados, amplificados e analisados por dispositivos específicos para cada tipo de sinal. O esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura pode ser vistos na figura abaixo.

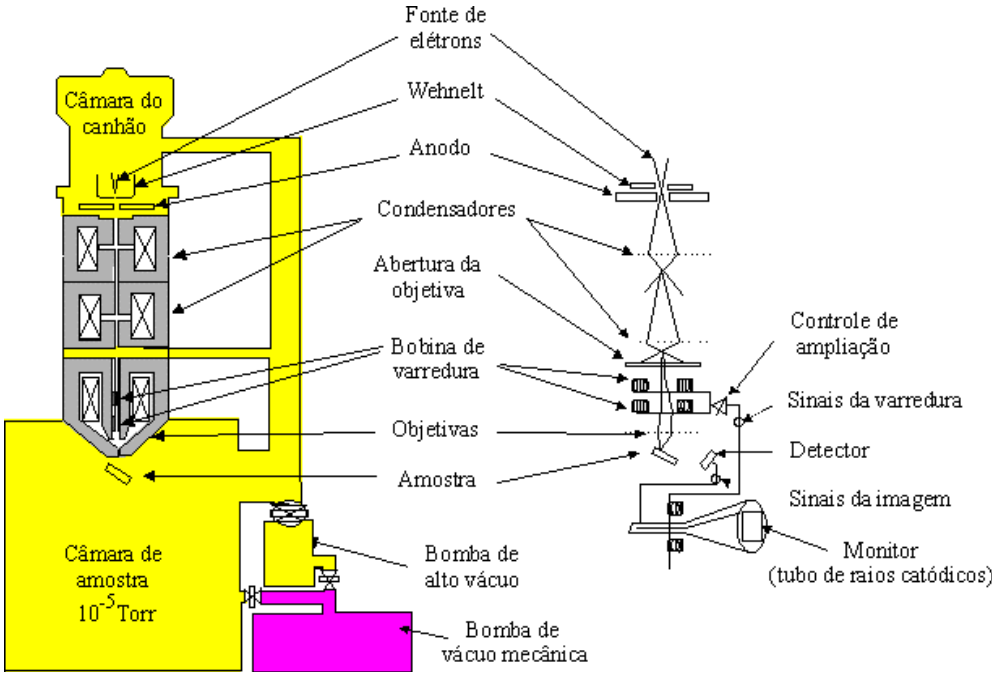

Figura 17 Diagrama de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura convencional

Embora sejam, necessários mecanismos complexos para se obter a imagem no *SEM*, o resultado de maneira geral é de fácil interpretação[16]. A melhor resolução que o microscópio óptico, cerca de 2 nanometros contra 0,5 µm, a facilidade de preparação das amostras quando comparado com o microscópio eletrônico de transmissão e sua versatilidade tem popularizado a utilização do *SEM* para análises microestruturais de materiais sólidos.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Elétrons secundários (ES) são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra. Nestas colisões inelásticas os elétrons do feixe

perdem energia que é transferida para os elétrons da amostra que em se tratando de elétrons das últimas camadas (fracamente ligados ao núcleo) podem ser removidos do átomo e passarem a se movimentar através do material[16].

Os elétrons retroespalhados (ERE) são elétrons do feixe primário (EP) que, após choques aproximadamente elásticos (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia) com o núcleo dos átomos da amostra, escaparam do material[16].

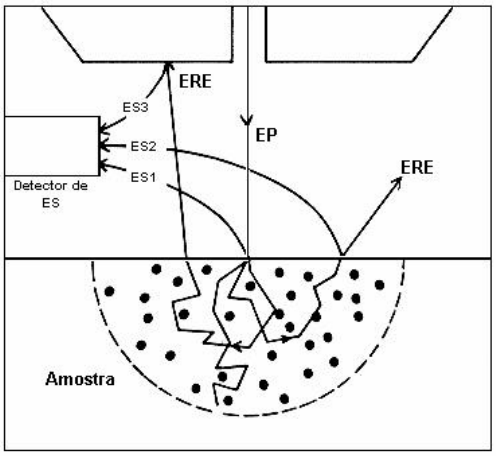

Figura 18 Esquema de produção de elétrons secundários e retroespalhados[16]

2.5.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica, também conhecida como AFM, tem funcionamento similar ao perfilômetro mecânico onde uma agulha varre a superfície da amostra ponto a ponto(figura 19). Dentre os vários modos de operação possíveis, o principal consiste da medida da deflexão de um suporte que contém em sua extremidade livre a sonda, ou agulha. As deflexões são causadas pela interação de forças que agem entre a sonda e a amostra. Para medir as deflexões faz se refletir um laser na face anterior do *cantilever* (viga engastada) e as variações são detectadas por fotodetectores de tipo quadricélula, como pode ser visto na figura 19.

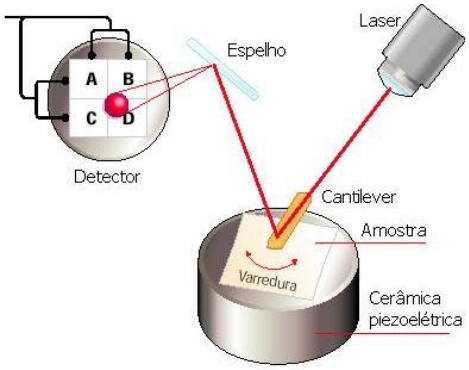

Figura 19 Esquema de um microscópio de força atômica.

O *AFM* opera medindo as forças entre a sonda e a amostra, essas dependem de uma ampla quantidade de fatores, como dos materiais que constituem tanto a amostra quanto a sonda, da distância entre elas, da geometria da sonda e da existência ou não de contaminação na superfície da amostra [17].

Quando a sonda se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals, por exemplo. Esta atração aumenta até que, quando a ponta da sonda aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma ligação química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar o sistema[17].

Os modos de produção das imagens, chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada. Existe uma ampla gama de modos possíveis para se fazer imagens, devido às diferentes interações em função da distância entre a sonda e a amostra, assim a escolha de um modo apropriado depende da

aplicação em questão. Entretanto os modos de operação mais utilizados são: modo de contato, não contato e contato intermitente.

Quando o equipamento opera no modo de contato, também chamado de modo de operação não modulado, a ponta da sonda fica em contato direto com a amostra, o que permite, em superfícies lisas e suficientemente duras, a obtenção de imagens de elevada resolução devido às deflexões causadas por forças interatômicas repulsivas. No modo de contato intermitente a sonda oscila com determinada freqüência e toca a amostra no final de cada ciclo de oscilação, quando quaisquer tipos de forças se estabelecem entre a sonda e amostra a amplitude da oscilação é atenuada. Já no modo de não contato a sonda oscila, normalmente com baixa amplitude, a alguns nanometros da superfície da amostra, sem haver contato. No decorrer das oscilações a ponta está sujeita a forças de longo alcance e o efeito destas forças sobre sonda altera sua amplitude, fase ou freqüência da oscilação. A alteração destas características é utilizada para definir a topografia da superfície. Os modos de operação de contato intermitente e de não contato são algumas vezes chamados de modos de operação modulados[17].

Quanto à sonda, essa é normalmente microfabricada em silício, por corrosão anisotrópica, ou nitreto de silício e possui raio de curvatura entre 1 e 20 nanometros, sendo capaz de aplicar forças de 100pN a 100 nN. A resolução em altura desse tipo de equipamento é da ordem de 0,01 nanometros ou 0,1 Å. Apesar da pequena força que a sonda é capaz de exercer a área de aplicação da mesma também é muito pequena isto faz com que a pressão seja alta o suficiente para danificar a amostra em alguns casos.

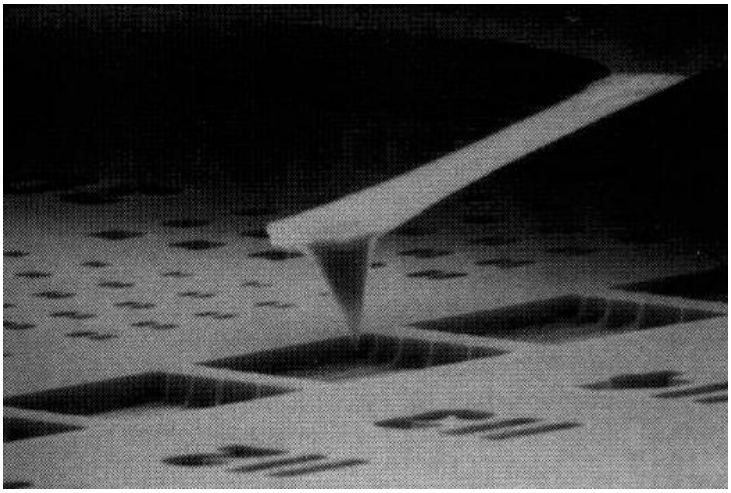

Figura 20 Cantilever de Si com ponta integrada.

Em decorrência da alta resolução o AFM é uma técnica lenta, e tem uma varredura limitada a 100 μm nos plano x-y e a no máximo 10 μm no eixo z, o que limita sua utilização a estruturas de escala nanométrica.

3. Investigação da rugosidade resultante do processo de corrosão com KOH

Embora atualmente a origem da rugosidade ainda não esteja clara, ela está associada à formação de pirâmides na superfície do plano (100). Fatores como o aprisionamento de bolhas de hidrogênio pela superfície, a pureza dos reagentes utilizados, a difusão de hidrogênio para dentro do cristal e a dissolução incompleta dos produtos da reação de corrosão têm sido apontados como os principais causadores de rugosidade em amostras de silício[18]. A rugosidade das estruturas varia enormemente com parâmetros de processo e com características do próprio substrato, como será visto no decorrer deste capitulo.

3.1 A variação da rugosidade da superfície do silício monocristalino com a orientação cristalográfica

A rugosidade da superfície que passa pelo processo de corrosão com KOH é fortemente dependente da orientação cristalográfica, afirma K. Sato [19]. Para chegar a tal conclusão, K. Sato *et al* propuseram o experimento descrito a seguir.

Foi preparada uma amostra de silício mono cristalino com a superfície hemisférica de modo que todos os planos cristalinos ficassem expostos (Figura 21). A superfície foi então polida até que a rugosidade estivesse entre 0,005 e 0,007 μm em Ra. O raio do hemisfério era de 22 mm com distorção da forma esférica inferior a 10 μm.

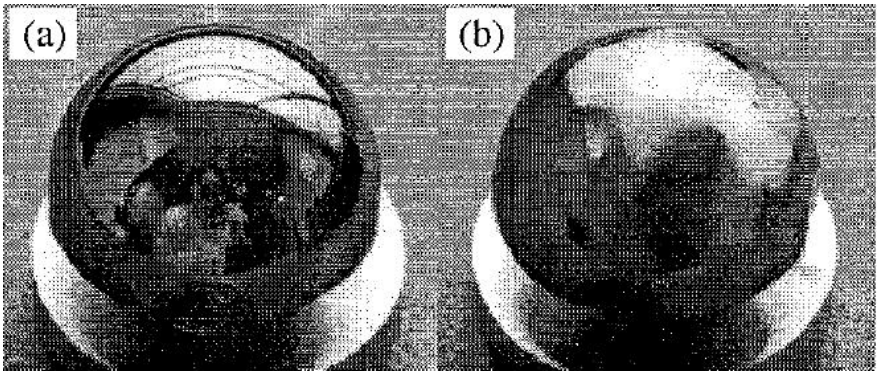

Figura 21 Amostra hemisférica (a) antes do processo de corrosão (b) depois do processo de corrosão [19]

A amostra então foi imersa na solução aquosa de corrosão com 40% de KOH em peso a uma temperatura de 70°C. Sendo a profundidade máxima de corrosão pesquisada igual a 115 μm.

A partir de observação da amostra através no microscópio K. Sato [19], et al, puderam classificar a superfície em cinco classes de acordo com a rugosidade de superfície, da mais lisa a mais rugosa. A região mais suave compreende os planos (100), (311) e (211). Na segunda classe com a superfície relativamente suave, mas que contém rugas circulares encontra-se o plano (111). O plano (221) contém estruturas semelhantes às encontradas no plano (111), porém em maior densidade. A quarta classe, onde está o plano (110), apresenta estruturas em forma de colunas ao longo da superfície, enquanto que os planos (320) e (210) se encontram na quinta classe, a que compreende planos com superfície muito rugosa.

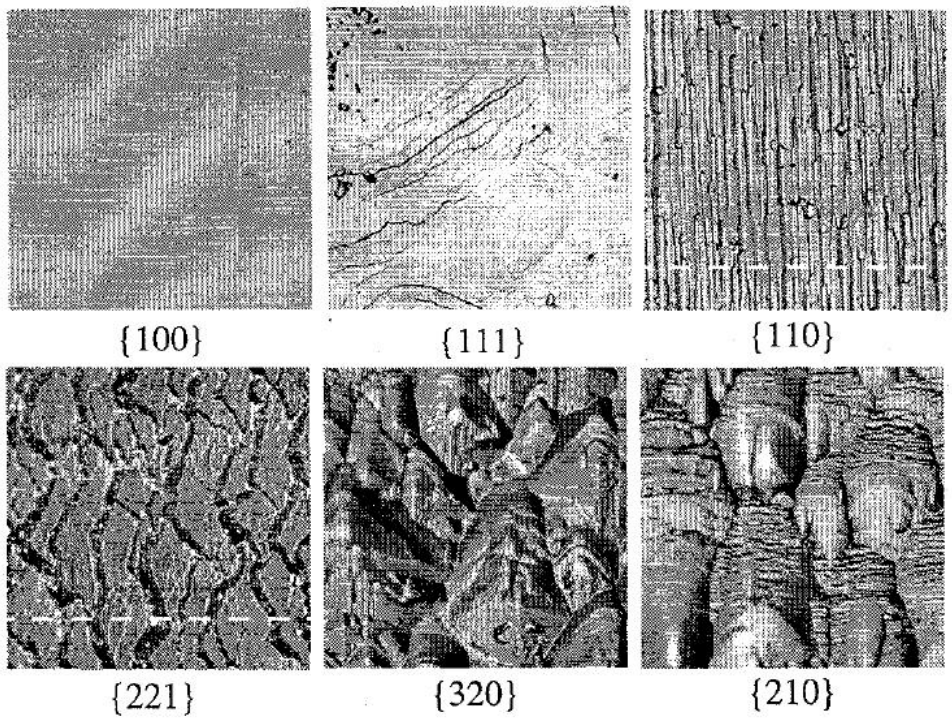

Figura 22 Rugosidade de acordo com os planos cristalinos [19]

Padrões similares de rugosidade para os planos (100), (110), (111) e (221), foram obtidos por M. Shikida, *et al,*[20], utilizando uma concentração de 34% em peso de KOH e a uma temperatura de 70.9ºC.

3.2 A variação da rugosidade da superfície do silício monocristalino com o tempo de corrosão

Ainda no trabalho mencionado acima, K. Sato, et al [19] investigou a influência do tempo de corrosão, e assim da profundidade de corrosão na rugosidade da superfície do silício monocristalino. Para tanto mediram a variação da rugosidade com o aumento do tempo para três amostras de silício com orientações diferentes, (100), (110) e (111), com rugosidades iniciais iguais a 0,005, 0,004 e 0,002 µm em Ra, respectivamente. O tamanho da amostra era de 10 x 12 mm. As amostras foram imersas em uma solução aquosa com 40% de KOH em peso a uma temperatura de 70°C, e as medições foram realizadas em um perfilômetro Dektak3 ST (Veeco Co.).

A relação entre tempo de corrosão e rugosidade encontrada por K. Sato e seu grupo podem ser observados na figura 23 abaixo.

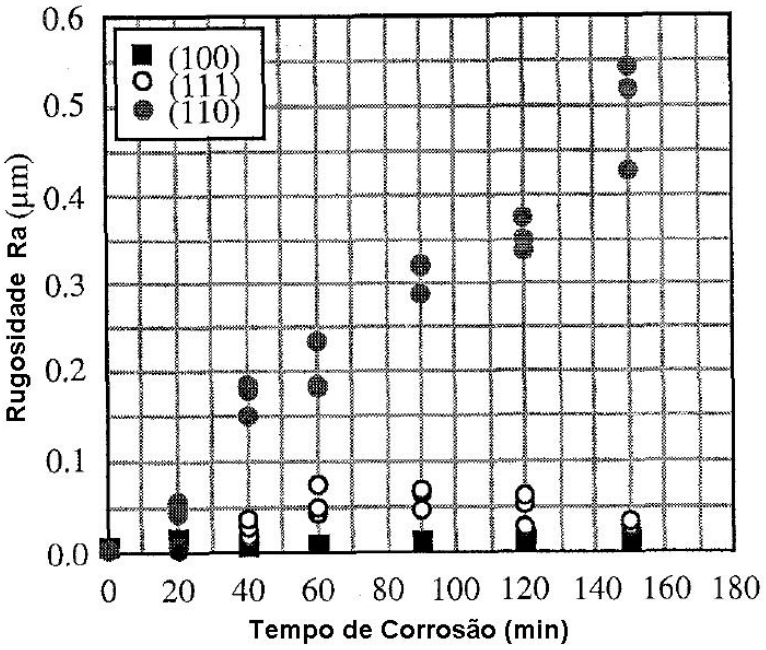

Figura 23 Relação entre rugosidade e tempo de corrosão encontrado por K. Sato dos principais planos cristalográficos [19].

G. Findler [21] elaborou um estudo mais detalhado a respeito da evolução da rugosidade com o tempo de corrosão para o plano (100) levando em conta diversos parâmetros que podem afetar o polimento de superfície formada pelo plano em questão. G. Findler e os outros pesquisadores do seu grupo analisaram lâminas de silício com 100 milímetros de diâmetro submetidos ao processo de corrosão, onde a concentração em peso de KOH era de 45% em água e a uma temperatura de 60°C. A rugosidade foi medida em um perfilômetro mecânico (DEKTAK) e, segundo o autor, subiu de 0,8 nm para 2,8 nm quando exposto à corrosão por 30 minutos e para 16,1 nm quando exposto por 210min, ambos em Ra. O perfil de rugosidade produzido por G. Findler *et al* [21], pode ser observado abaixo (Figura 24).

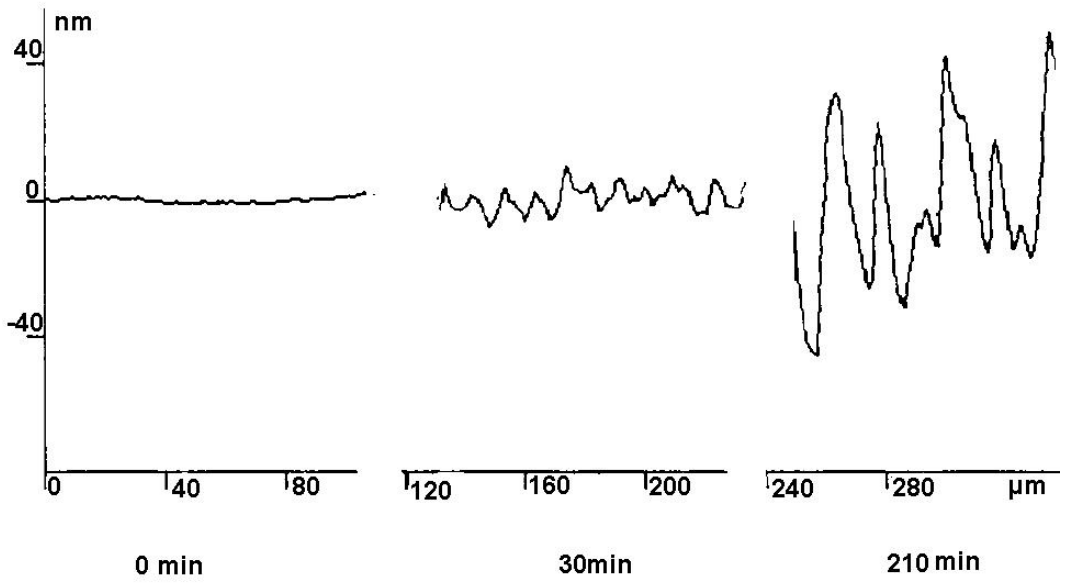

Figura 24 Evolução da rugosidade do plano (100) com o tempo de corrosão a uma temperatura de 60°C e concentração de 45% de KOH %pp [21]

O fenômeno de aumento da rugosidade com o tempo de corrosão também foi observado por E.D.Palik [5]. Em seus experimentos o autor analisou a rugosidade de amostras de silício corroídas em soluções com concentrações diferentes (1 M, 5 M e 10,3 M[1]) a uma temperatura de 25°C sem agitação. Notando que para as três concentrações analisadas a rugosidade aumenta com o tempo de corrosão. Para Y. Fulong, *et al*, [11] o aumento do tamanho das micro estruturas, não desejáveis e que surgem com o processo de corrosão, também está ligado ao tempo de corrosão como pode ser visto na figura 25. As amostras de Y.Fulong [11], foram limpas com uma imersão por 20 minutos em água ultra-pura e por mais 3 minutos em um banho de ultrassom. Utilizou se depois imersão em acetona por 5 minutos para a remoção de qualquer contaminante orgânico da superfície da amostra, o próximo passo foi à remoção do óxido nativo com uma solução aquosa de ácido fluorídrico a 46% por 1 minuto e finalmente as amostras foram novamente submetidas a um banho de ultrassom em água ultra-pura por mais 3 minutos.

[1] A concentração molal ou molalidade é a razão entre a quantidade de matéria do soluto em mols e a massa do solvente em quilogramas e é expressa em molal (M). Considerando-se um litro de solução aquosa de KOH temos que uma molalidade de 5M equivale a uma concentração em peso de KOH de 22%[22].

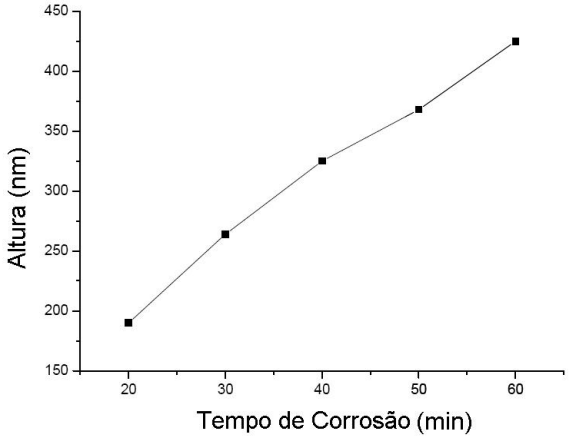

Figura 25 Efeito do tempo de corrosão sobre a altura das micro protuberâncias[11].

R.Divan *et al* [23], foi mais um autor a relacionar a rugosidade da superfície do silício com tempo de corrosão em KOH. Para realizar seus experimentos R. Divan utilizou lâminas de silício (100) e (111), cobertas com um filme de 80 nm de nitreto de silício depositado por deposição de vapor químico a baixa pressão (LPCVD). Foram produzidos quadrados nesse filme, tanto na parte anterior da amostra quanto na posterior, por litografia, através dessas aberturas a amostra teve contato com a solução corrosiva. O agente corrosivo utilizado foi KOH em uma concentração de 25% a uma temperatura de 80ºC [23]. Tanto a parte anterior quanto a posterior passou por analise em um perfilometro mecânico (Tencor P-1) e pode se observar que a rugosidade aumentou com o tempo de corrosão na superfície polida (parte anterior da lâmina) e diminuiu na superfície não polida (parte posterior da lâmina) até alcançar um estágio estacionário ou de saturação.

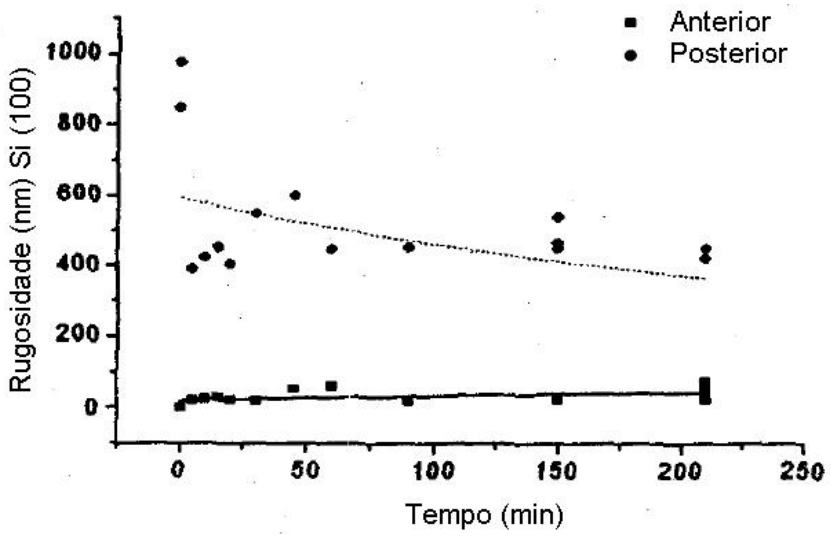

Figura 26 Evolução da rugosidade em Si (100) durante corrosão com KOH [23]

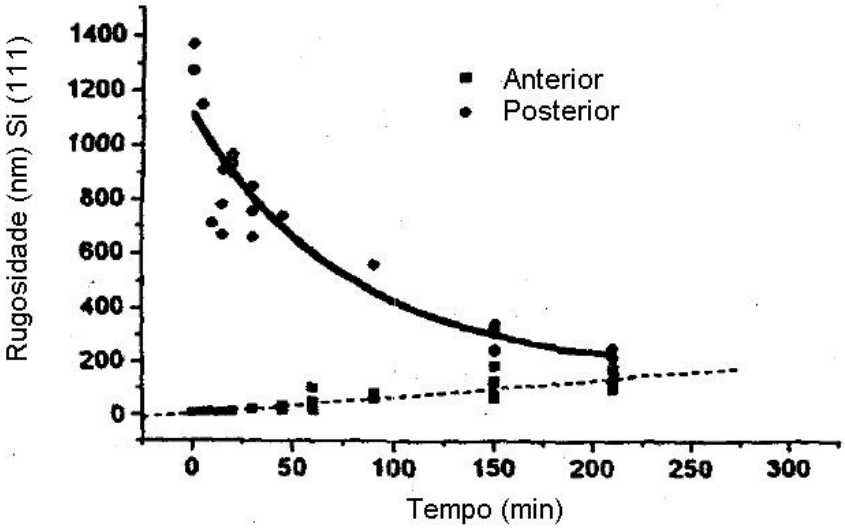

Figura 27 Evolução da rugosidade em Si (111) durante corrosão com KOH [23]

Ainda segundo R. Divan *et al* [23], a saturação dos valores de rugosidade, tanto anterior quanto posterior, ocorre após 4 horas de corrosão para a lâmina de silício (111), mas para a lâmina de silício (100) é necessário um tempo infinitamente superior. É possível ver claramente, para a lâmina de silício (111), que os valores de saturação da rugosidade em ambos os lados da lâmina tendem para um valor, o que não ocorre com a lâmina de silício (100). Entretanto isso pode sugerir, ainda segundo o autor, que o ajuste para a curva da lâmina de silício (100) seja um decaimento exponencial e não uma reta, no gráfico visto na figura 26.

3.3 A variação da rugosidade da superfície do plano (100) com a concentração da solução aquosa de corrosão

A rugosidade da superfície do plano (100) como função da concentração da KOH já foi objeto de estudo de vários autores, dentre os quais podemos citar: G. Findler [21], E.D. Palik [5] M.M. Noor [24] e K. Biswas [25].

Em seu trabalho G. Findler [21] investigou a dependência da rugosidade da superfície da amostra com a concentração de KOH na solução aquosa, fazendo com que a concentração variasse entre 25% e 45%. O autor utilizou amostras de silício com orientação (100), com 100 mm de diâmetro e dopadas do tipo P com uma resistividade de 1 Ω cm. A variação da concentração foi realizada mantendo-se a temperatura próxima de 60°C e a rugosidade foi também relacionada com a profundidade de corrosão. Os resultados da pesquisa de G. Findler [21], podem ser vistos na figura 28. É possível notar que a menor rugosidade foi obtida quando a concentração em peso de KOH estava em torno de 30%.

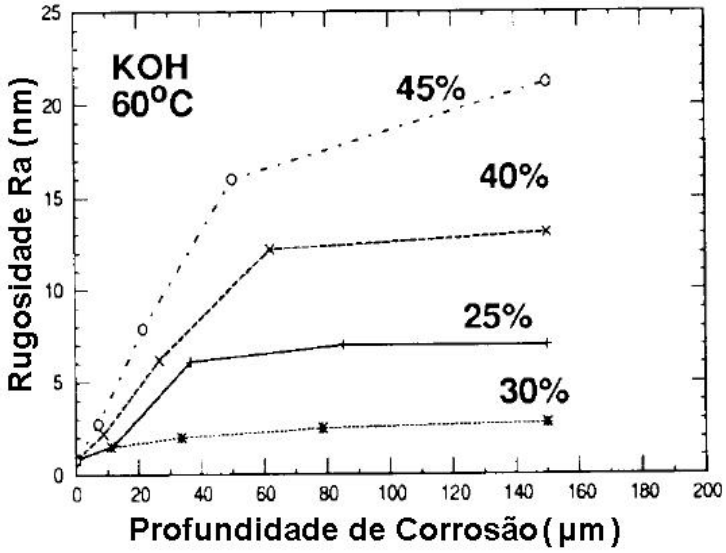

Figura 28 Influência da concentração na rugosidade da superfície [21].

E.D. Palik relacionou, em seu artigo [5], a rugosidade e a taxa de corrosão como funções da concentração molal (ou molalidade). As amostras eram formadas por lâminas de silício (100) dopados do tipo N e do tipo P, com a resistividade entre 1-10 Ω.cm, com uma concentração de dopantes de ~2.10^{14} cm^{-3} para lâminas dopadas do tipo n e de ~1.10^{15} cm^{-3} para as lâminas do tipo p, contendo uma máscara de óxido de silício termicamente crescida

formando linhas ortogonais e espaços. As linhas em que o silício ficava exposto tinham aproximadamente 0,3 milímetros de largura enquanto que a largura dos bloqueios de óxido de silício possuía aproximadamente 0,9 mm e uma espessura de 0,4 μm . A preparação de suas amostras consistia de um mergulho em ácido fluorídrico diluído com enxágüe em água deionizada por alguns minutos, isso para que se remova o óxido nativo, mas não a máscara. A fim de se obter a mesma profundidade de corrosão as amostras permaneceram tempos diferentes imersas na solução de corrosão, variando de aproximadamente 80 min para concentrações próximas a 5M até 800 min para concentrações mais baixas. O processo de corrosão das amostras foi realizado a uma temperatura de 23°C sem que a solução de corrosão fosse agitada.

Então, de acordo com E.D. Palik [5], o pico da rugosidade, assim como o pico da taxa de corrosão, nas condições sugeridas acima se encontra entre 5M e 6M. Ainda neste trabalho o autor investigou como a agitação da solução de corrosão afeta a rugosidade. A solução foi agitada por um agitador magnético no fundo do béquer com uma rotação entre 2 e 4 revoluções por segundo. Observou-se uma redução significativa na rugosidade da superfície das amostras, principalmente nas regiões de pico próximos a 5 M (Figura 29). É importante salientar que os valores de rugosidade encontrados por E.D. Palik [5], tratam de rugosidade definida de pico-vale, e que não utiliza o sistema da linha média, descrito anteriormente, como parâmetro. A rugosidade pico-vale é definida como a distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo.

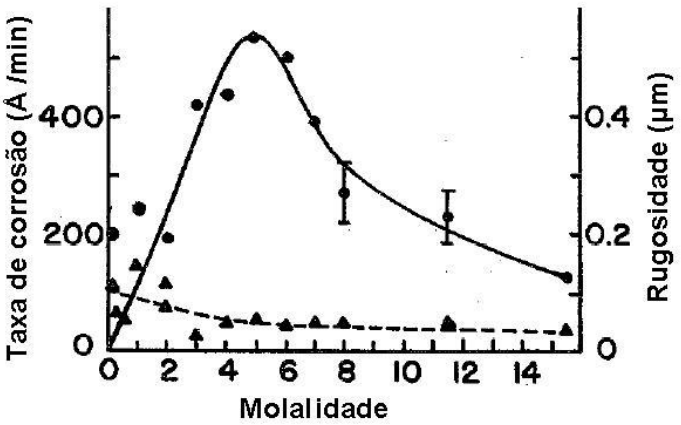

Figura 29 Taxa de corrosão (círculos) e rugosidade (triângulos) como função da concentração em molares a 23°C com agitação magnética [5].

Na experiência realizada por M.M. Noor [24], com o intuito de observar a dependência da rugosidade da superfície (100) com a concentração da solução de corrosão, o autor utilizou lâminas de silício duplamente polidos, dopados do tipo N, com orientação (100) e com uma espessura de 375 µm. As amostras possuíam 2,54 cm x 2,54 cm e foram limpos com as técnicas de limpeza RCA [23]. Durante os experimentos, foram observadas as variações de concentração na faixa de 15% a 55% e de temperatura na faixa entre 65°C e 80°C.

A relação entre rugosidade, temperatura e concentração de KOH na solução de corrosão, encontrada por M.M. Noor [24], é mostrada na figura 30. Podemos observar, a partir dos resultados apresentados pelo autor supra citado, que a rugosidade de superfície decresce com o aumento da concentração de KOH na solução e que aumenta com o aumento da temperatura até aproximadamente 75°C e começa a diminuir a partir daí. Essa variação da rugosidade com temperatura ocorre para todas as concentrações de KOH.

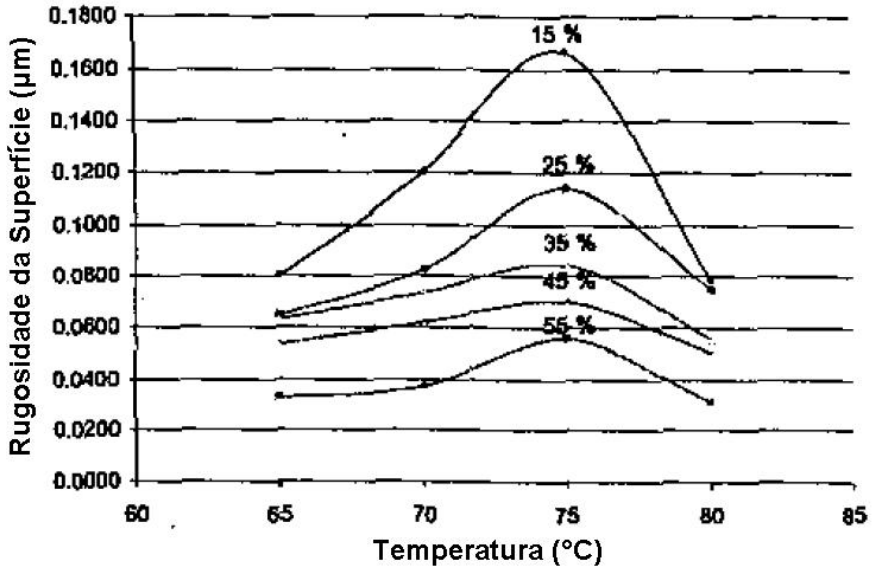

Figura 30 Variação de rugosidade da superfície com a concentração de KOH e com a temperatura [24]

Para demonstrar a relação entre rugosidade e concentração de KOH K. Biswas [25] utilizou se de lâminas de silício monocristalino com orientação (100), medindo aproximadamente 10 centímetros de diâmetro, com uma espessura de 525 μm, dopados do tipo P com uma concentração de dopantes de ~1.10^{15} cm^{-3} (resistividade 10-40 Ω.cm) e do tipo N com uma concentração de dopantes de ~2.10^{14} cm^{-3} (resistividade 4-6 Ω.cm). A solução aquosa de KOH foi preparada diluindo se pelotas de KOH comerciais (84% puro, E. Merck, Índia). Todos os experimentos foram realizados em béqueres de vidro com a temperatura constante durante o banho de corrosão e sem agitação. A variação da concentração em peso de KOH foi realizada na faixa de 10 a 44% em água.

Da mesma forma que o observado por M.M. Noor [24], constatou-se nos experimentos de K. Biswas [25] que a rugosidade da superfície decresce com o aumento da concentração de KOH na solução, mas aparentemente discorda da relação com a temperatura, o que será discutido mais tarde neste trabalho. O maior valor de rugosidade para a superfície do silício encontrado por K. Biswas [25] foi de 0,83 μm para uma concentração de 10% de KOH a uma temperatura de 50°C, enquanto que a superfície mais lisa possuía 0,12 μm de rugosidade obtida com a concentração de 33% de KOH a uma temperatura de 80°C. Os valores encontrados de rugosidade foram obtidos por um perfilômetro mecânico Dektak.

I.Zubel [26] foi mais um autor a relacionar rugosidade e concentração de KOH. Em seus estudos o autor utilizou lâminas de silício com orientação cristalográfica (100) e resistividade entre 5 e 10 Ω.cm, que foram submetidos à corrosão com KOH com concentrações variando de 3 M a 15 M (13% e 65% em peso)[2]. O processo ocorreu com temperaturas de 60ºC, 70ºC e 80ºC com precisão de ±0,5ºC. Ao fim da etapa de corrosão foram produzidas imagens das amostras por microscopia eletrônica de varredura (*SEM*), que podem ser vistas na figura abaixo.

[2] A relação para a transformação de concentração molal e concentração em peso pode ser observadas na página 37

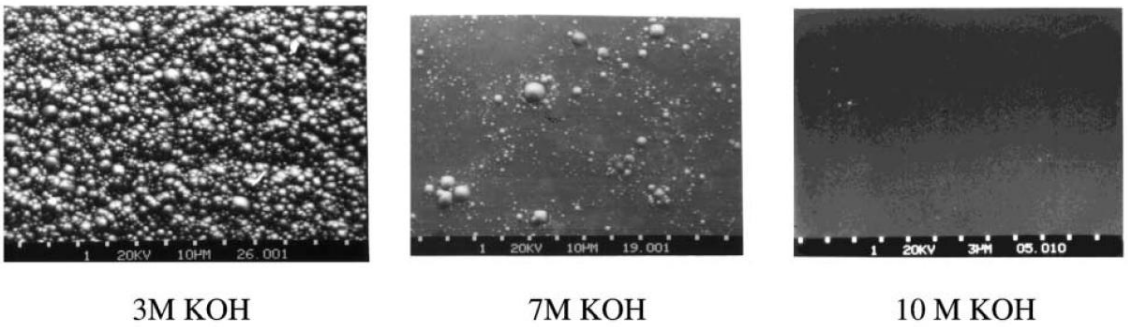

Figura 31 Morfologia da superfície da lâmina de silício (100) após corrosão com diferentes concentrações de KOH [26]

Pode se observar claramente uma redução da rugosidade da superfície do silício com o aumento da concentração, de maneira similar aos resultados de outros autores já apresentados neste trabalho.

A altura das micro-protuberâncias foi relacionada à concentração de KOH por Y. Fulong, *et al*, [11],pode se observar um aumento da altura das estruturas com o aumento de concentração até aproximadamente 4 mol/L, quando essa altura atinge um valor máximo. Entretanto para concentrações superiores a 4mol/L, observa se que a altura das micro-protuberâncias decresce com o aumento da concentração. As amostras utilizadas neste experimento foram preparadas conforme citado anteriormente e permaneceram na solução corrosiva por 30 minutos a uma temperatura de 25ºC.

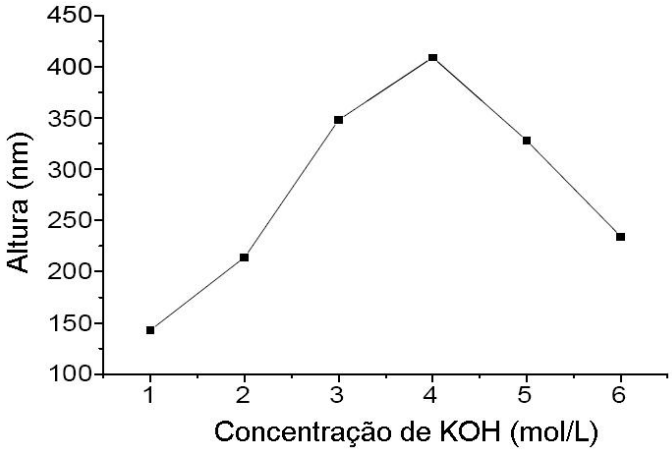

Figura 32 Relação entre altura das micro-estruturas e concentração de KOH[11].

3.4 A variação da rugosidade da superfície do plano (100) com a temperatura de solução

A maior parte dos autores já citados anteriormente também investigou a relação entre rugosidade e temperatura da solução. A relação encontrada por M.M. Noor [24] pode ser vista na figura 30, onde como já mencionado anteriormente a rugosidade aumenta com o aumento da temperatura até um máximo de 75°C quando começa a diminuir. Entretanto a relação encontrada por K. Biswas [25], não apresenta o pico próximo a 75°C o que pode ser observado na figura 33. Isso provavelmente se deve ao passo da variação da temperatura no trabalho de K. Biswas [25].

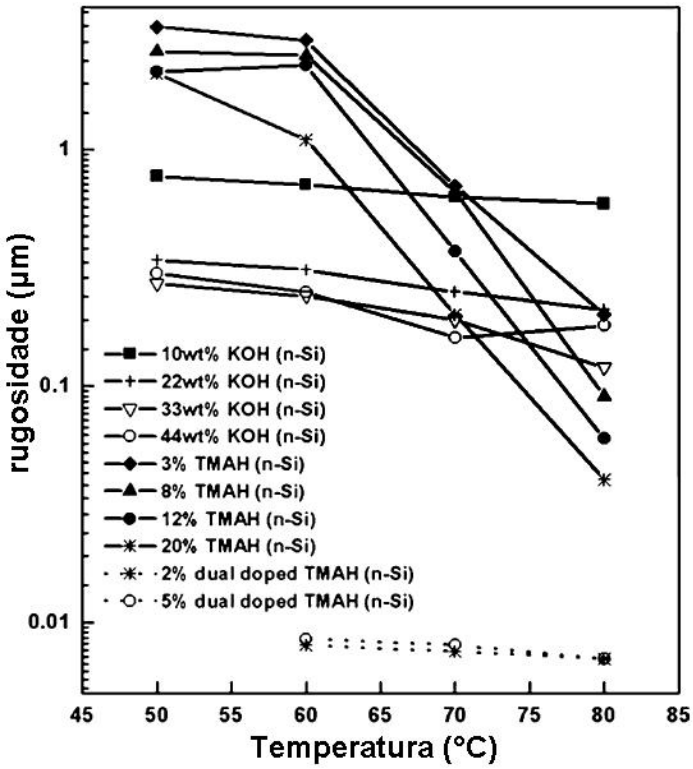

Figura 33 Gráfico comparativo entre KOH, TMAH e *dual doped* TMAH, contendo a relação entre rugosidade, concentração e temperatura [25].

As informações referentes ao hidróxido de tetra - metil amônio (TMAH) e ao TMAH duplamente dopado *(dual doped)* ainda serão abordadas no decorrer deste trabalho.

E.D. Palik [5], também tratou deste assunto e em seus trabalhos constatou uma redução acentuada da rugosidade da superfície (100) do silício monocristalino com a temperatura para várias concentrações de KOH, como os demais autores supracitados.

3.5 Outros fatores que podem afetar a rugosidade da superfície do plano (100)

Vários outros fatores podem interferir na rugosidade da superfície (100) do silício. A agitação de solução de corrosão e o acréscimo de reagentes, como o álcool isopropílico (IPA), na solução de corrosão foram objetos de estudo de alguns autores e serão detalhados neste trabalho. Assim como a alternativa ao KOH, o hidróxido de tetra - metil amônio (TMAH) uma base compatível com o processo CMOS pela ausência de íons de metais alcalinos.

3.5.1 Efeitos da agitação da solução na rugosidade da superfície do plano (100)

Utilizando-se da mesma experiência citada na seção 3.4 deste trabalho, E.D.Palik [5], pôde comparar a rugosidade resultante do processo de corrosão na superfície do silício em um sistema com agitação, figura 28, e em um sem agitação, figura 33. Onde, como já mencionado anteriormente, observou-se uma redução drástica da rugosidade principalmente na região onde ocorria um pico.

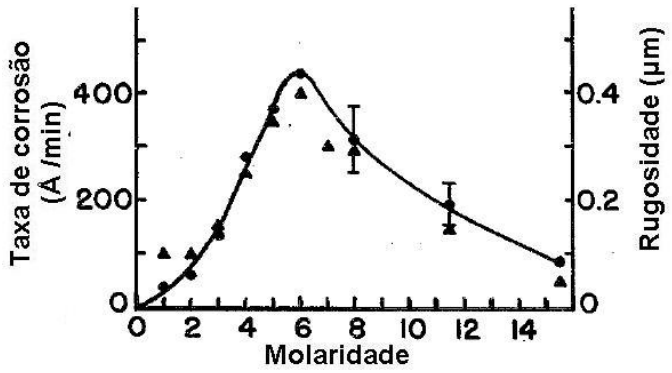

Figura 34 Taxa de corrosão (círculos) e rugosidade (triângulos) como função da concentração em molares a 23°C sem agitação magnética [5].

Ainda neste artigo, o autor E.D. Palik, traça uma comparação entre a rugosidade obtida para as soluções de concentrações de 1, 5 e 11,5 M, a uma temperatura de 75°C em sistemas com e sem agitação, constatando que para sistemas em que a agitação da solução de corrosão ocorre à rugosidade da superfície é relativamente menor quando comparada a sistemas sem agitação.

O ultra-som é uma possibilidade para a agitação da solução de corrosão, sendo utilizado nas freqüências de 28, 45 e 100kHz alternadas em intervalos de aproximadamente 1 ms [1]. Observou-se que quando o ultra-som é utilizado nessas condições à rugosidade do silício resultante do processo de corrosão com KOH é praticamente eliminada.

J. Chen [27] comparou em seu estudo, superfícies de silício (100) submetidas à corrosão com KOH sem qualquer tipo de agitação, com agitação magnética (através do *stirrer*) e em um banho de ultrassom com uma potência de saída de 350W e freqüência de 40kHz. Para esta comparação foram utilizadas lâminas de silício com 50 mm de diâmetro, 350 µm de espessura, dopados tipo p e com orientação cristalográfica (100). Uma máscara de 500 nm de óxido de silício crescido termicamente e 200 nm de nitreto de silício depositado por deposição de vapor químico a baixa pressão (*LPCVD)*, foi empregada para a transferência do padrão. Com o intuito de maximizar a taxa de corrosão usou-se a concentração de KOH de 33% em peso, a uma temperatura de 80±1ºC. A morfologia das superfícies foi inspecionada com o microscópio eletrônico de varredura (*SEM*).

Pode-se verificar, segundo o autor, uma superfície muito rugosa quando não é empregado nenhum tipo de agitação e com uma textura de rugosidade bem irregular tanto na forma quanto no tamanho. A rugosidade da superfície é reduzida significativamente quando se introduz a agitação magnética, entretanto ainda se pode observar algumas pirâmides ao longo da superfície. Já na amostra submetida ao banho de ultrassom o que se observou foi uma superfície livre de pirâmides ou micro-protuberâncias (figura 35-C) [27].

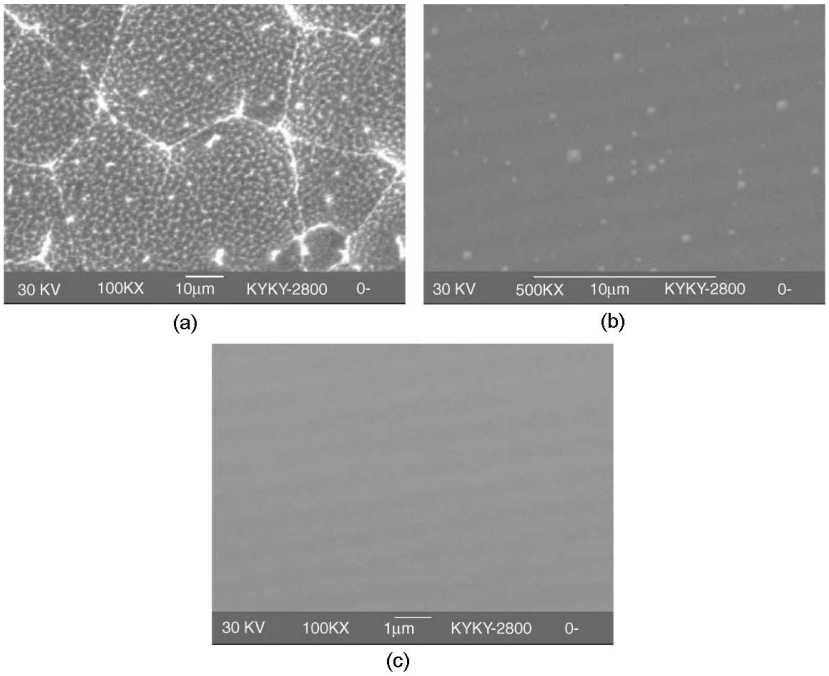

Figura 35 Imagens de *SEM* de superfícies corroídas com KOH (a) sem qualquer tipo de agitação, (b) com agitação magnética, (c) com ultrassom [27].

Em seu trabalho C. –R. Yang [28] observou resultados similares aos encontrados por J. Chen [27] em se tratando de rugosidade, com valores de rugosidade Ra sempre inferiores a 15 nm. Apesar das características de superfície, quando corroídas com agitação ultrassônica, ser superior aos demais processos de agitação, constatou-se que micro estruturas, como membranas, são facilmente danificadas pela força oscilante da agitação ultrassônica.

3.5.2 Efeitos dos aditivos da solução de corrosão na rugosidade da superfície do plano (100)

A fim de entender, de maneira efetiva, o papel dos aditivos sobre o processo de corrosão, é necessário compreender o mecanismo da reação química. A reação já mostrada neste trabalho é demasiadamente complexa, mas de fato podemos descrever o processo de corrosão em três partes [28]: (a) a penetração do agente corrosivo no plano de ligações (região onde ocorrem ligações químicas dos orbitais livres dos átomos da superfície do cristal com os átomos externos) e difusão para a superfície do silício; (b) reação entre o agente corrosivo e os átomos da superfície do silício; e (c) difusão dos produtos da reação para a solução.

Destas três etapas podemos discriminar os principais fatores limitantes da reação que são: (a) taxa de renovação da solução corrosiva na superfície do silício, (b) velocidade da reação entre agente corrosivo e superfície do silício e (c) a velocidade com que os produtos da reação são diluídos na solução. Os fatores (a) e (c) são etapas relacionadas ao transporte de massa e podem ser melhorados com o emprego de técnicas de agitação, dentre as quais a agitação ultrassônica apresenta os melhores resultados [28]. Já no fator (b) a velocidade da reação é dependente do tipo de reagentes, dos aditivos, da concentração, da temperatura e principalmente de orientação cristalográfica, mas é independente do método de agitação.

Como alguns processos de agitação, principalmente o de agitação ultrassônica, podem facilmente danificar estruturas como membranas e vigas, alguns aditivos têm sido utilizados para alterar propriedades essenciais da corrosão, como a anisotropia, e promover uma superfície menos rugosa. Dentre os aditivos inclui-se vários alcoóis, sistemas redox ou complexantes, vários tipos de surfactantes[3] [28], sendo o isopropanol (álcool isopropílico) o mais popular entre eles. O isopropanol devido a sua importância será mais bem descrito no próximo tópico. A seleção dos ativos ainda ocorre por tentativa e erro e apesar dos benefícios para a corrosão, o mecanismo de ação do aditivo na reação ainda não é bem conhecido.

---

[3] Espécie química que atua como agentes umectantes para diminuir a tensão superficial de um líquido e permitir que esse se espalhe de forma mais homogênia.

Em seu trabalho, R. Iosub [29] investigou a adição de componentes orgânicos, como *p-tert-butyl phenol*, o calix[4]arene e o azo Cali[4]arene, à solução de KOH:H_2O com o objetivo principal de observar a influência na taxa de corrosão e no polimento da superfície de membranas de silício. Para tanto, o autor utilizou lâminas de silício (100), dopadas tipo p com concentração de portadores de ~2.10^{15} cm^{-3}, que passaram pelos processos de limpeza padrão do processo CMOS, foram submetidas à corrosão com KOH:H_2O a uma temperatura de 80ºC e com uma concentração de 4M.

Segundo o autor, as taxas de corrosão obtidas para o KOH 4M + calix[4]arene e para o KOH 4M + azo-calix[4]arene são , respectivamente, 25% e 50% maiores quando comparadas a solução de KOH 4M a mesma temperatura. No entanto, quando nos referimos à rugosidade os complexantes que obtiveram os melhores resultados foram o azo-calix[4]arene e o *p-tert-butyl phenol*. Os resultados de rugosidade determinados pela técnica de microscopia de força atômica (AFM) podem ser vistos abaixo (figura 36).

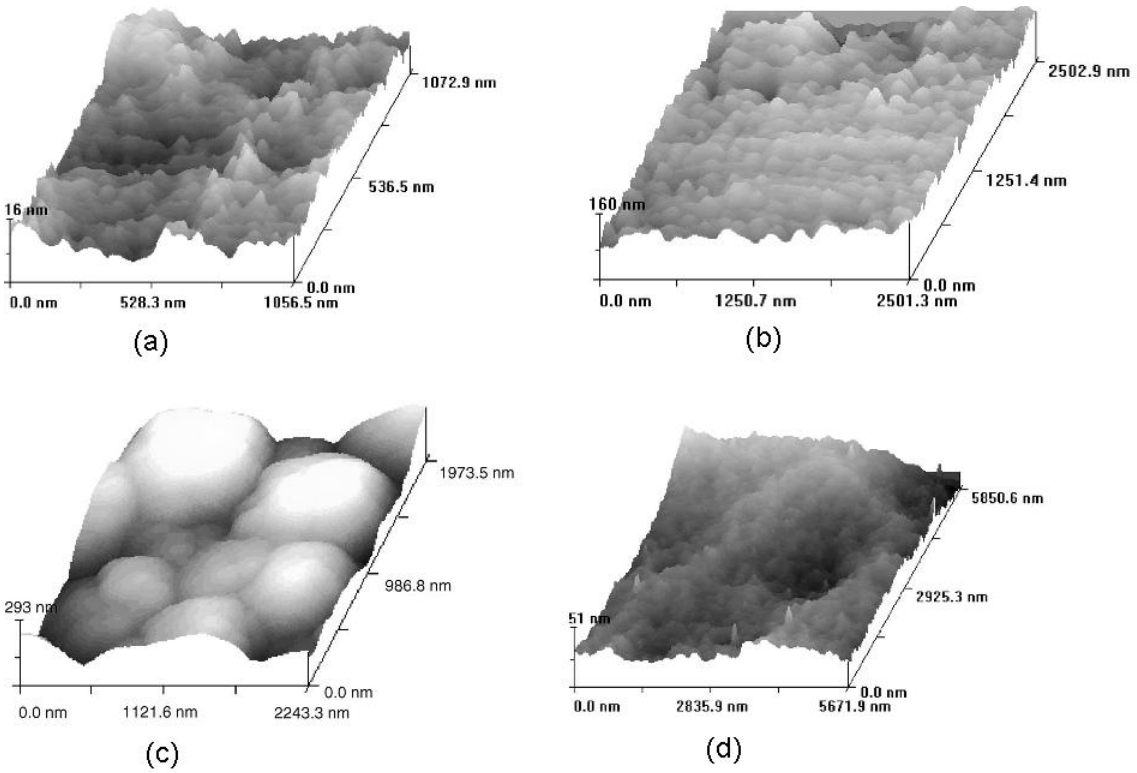

Figura 36 (a) KOH 4M + azo-calix[4]arene (b) KOH 4M + calix[4]arene (c) KOH 4M (d) KOH 4M + *p-tert*-butyl phenol

Os valores de rugosidade, medidos em RMS, para as imagens acima são: (a) 2,0 nm, (b) 20,3 nm, (c) 30,2 nm e (d) 8,3 nm.

C. Moldovan [30] foi outro autor que estudou como os aditivos afetam a rugosidade de corrosões feitas com KOH. Além dos aditivos utilizados por R. Iosub [28], C. Moldovan também estudou a adição de fenol e de um sistema redox $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.1 M, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 0.1 M e KNO_3 1 M chamado de SIRED. Para o sistema redox SIRED identificou-se como principais vantagens o aumento da taxa de corrosão pela captura de elétrons livres na solução, a minimização da rugosidade e o fato de não ser tóxico. Segundo o autor, do ponto de vista da redução da rugosidade, os aditivos que apresentaram os melhores resultados foram o sistema redox SIRED e os complexantes azo-calix[4]arene e o *p-tert-butyl phenol*.

A adição de um surfactante aniônico, o *dihexyl ester of sodium sulfosuccinic acid,* foi o foco do estudo de C. –R. Yang [28]. Em todos seus experimentos foram utilizadas lâminas de silício (100) dopadas tipo p com uma concentração de dopantes de ~1.10^{16} cm^{-3}, com uma camada de 1 μm de SiO_2 crescido termicamente e 400nm de nitreto de silício (Si_3N_4) depositados por *LPCVD*, que passaram pelos processos de limpeza padrão da tecnologia CMOS. A solução utilizada possuía uma concentração de 30% de KOH em peso e foi submetida a várias condições de temperatura (figura 37).

Constatou se neste trabalho de C. –R. Yang [28] que a rugosidade (Ra) foi reduzida para 7.5 nm adicionando o surfactante a uma temperatura de 100ºC, o que é oito vezes menor que a obtida com KOH sem nenhuma adição ou agitação.

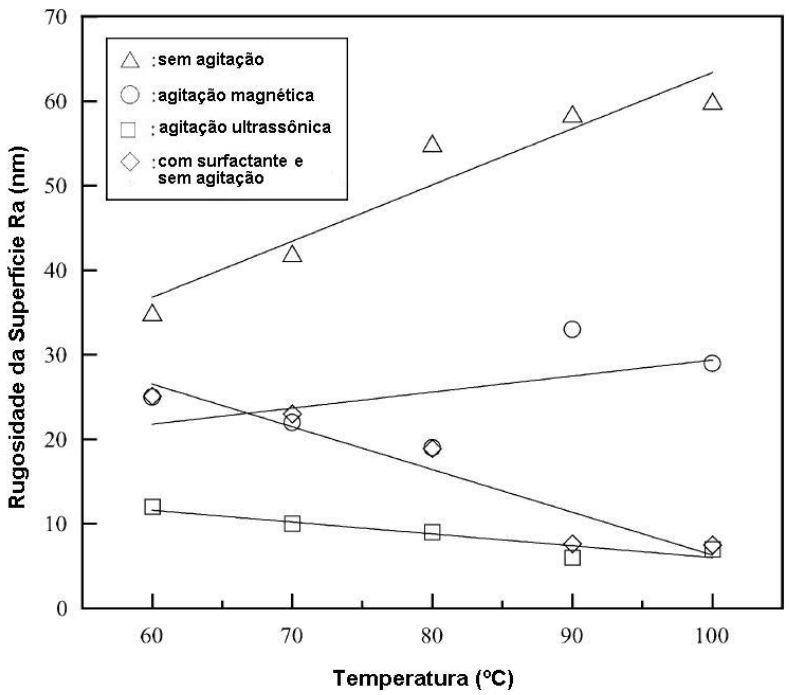

Figura 37 Rugosidade da superfície depois da corrosão em condições de temperatura diferentes [28].

Já C. Mihalcea [31] mostrou que é possível com a adição de compostos a base de arsênio e antimônio apropriados reduzir o valor, em rms, da rugosidade obtida dos processos atuais em um fator superior a dez. Seus experimentos foram realizados em lâminas de silício (100) dopados tipo p ou tipo n, com uma camada de óxido de silício termicamente crescido utilizado como máscara. As corrosões foram realizadas com uma concentração de 40% em peso de KOH e duas temperaturas diferentes 60ºC e 80ºC. Os compostos de arsênio ou antimônio foram acrescentados na forma de óxidos com estados de oxidação +3 e +5 para evitar a presença de quaisquer íons externos que pudessem afetar os resultados. A tabela abaixo apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4 Rugosidade resultante da superfície (100) após corrosão de 300 µm do substrato comparado com a corrosão convencional e com a superfície não corroída [31].

Aditivos		Sb_2O_3		Sb_2O_5		As_2O_3		As_2O_5		Corrosão Conv.		Si polido
Temperatura	[°C]	60	80	60	80	60	80	60	80	60	80	
rms	[nm]	2.2	2.0	2.0	1.52	2.4	1.8	2.1	2.0	28.7	32.8	0.44
r_a	[nm]	1.7	1.6	1.7	1.2	1.72	1.2	1.7	1.6	18	20.4	0.27
r_{max}	[nm]	12.3	11.3	9.3	6.5	13.2	9.9	10.6	10.4	167	190	3.05
r_z	[nm]	8.9	8.2	7.8	5.2	9.4	7.8	8.9	8.7	70	76	2.16

Os parâmetros *rms,* r_a , r_{max} e r_z correspondem respectivamente à rugosidade média quadrática, à rugosidade média, à rugosidade pico-vale e à rugosidade altura de dez pontos. É possível observar uma redução considerável na rugosidade da superfície com a adição de compostos a base de arsênio e antimônio quando comparadas a técnica convencional e o aumento da temperatura também contribui para a produção de superfícies mais polidas.

3.5.3 Efeitos da adição de álcool isopropílico (IPA) à solução de corrosão na rugosidade da superfície do plano (100)

Devido ao baixo custo e baixa toxicidade dos processos de corrosão envolvendo KOH, várias tentativas para se melhorar o processo estão sendo estudadas e a adição de álcool isopropílico, ou IPA, é uma delas. Segundo Yufang Lv [32], a adição de IPA à solução de corrosão aumenta o polimento da superfície corroída. O autor chegou a essa conclusão depois de realizar experimentos com substratos de silício dopados do tipo N separados em dois grupos ambos processados a uma temperatura de 85°C.

a) Substratos processados em uma solução aquosa com 40% em peso de KOH e 60% água.

b) Substratos processados em uma solução aquosa com 23,4% em peso de KOH e 13,3% em peso de IPA e 63,3% de água.

Depois de 5 minutos de processo de corrosão já se podia observar uma textura na superfície das amostras do grupo A. Solventes orgânicos e ondas ultra-sônicas não puderam destruir as estruturas. Depois de 20 minutos a textura podia ser observada em toda a superfície das amostras de silício.

Porém no grupo B, onde se utilizou IPA como aditivo na solução de corrosão, depois de 5 minutos de imersão na solução de corrosão, a superfície das amostras se encontrava lisa sem que qualquer textura fosse observada. Após 30 minutos de corrosão ainda não era possível observar nenhuma textura nas amostras do segundo grupo, a não ser com o uso do microscópio.

Ainda segundo Yufang Lv [32], depois de uma analise sistemática dos fatores que podem interferir nos processos de corrosão pode-se concluir que a

composição ótima para a solução de corrosão deve ser de KOH: IPA: H_2O = 30g: 9 ml: 21 ml, com concentração de 51% de KOH em solução aquosa.

3.5.4 Efeito das impurezas na solução de KOH na rugosidade da superfície de silício

A presença de materiais como compostos a base de metais, óxidos diversos podem alterar o comportamento de dispositivos MEMS. A maior parte destes materiais, ou destas precipitações, surge devido às impurezas existentes nos compostos químicos utilizados no processo de produção, principalmente do processo de corrosão. Os efeitos deste tipo de impureza na superfície de estruturas submetidas à corrosão vêem sendo estudada com o intuito de minimizar seus efeitos nocivos.

Após corrosão com KOH para a formação de membranas de silício C. Bergenstof Nielsen [33] observou precipitações de oxido de ferro, o que motivou seus estudos. A fim de se analisar melhor o fenômeno foram propostas três experiências:

a) a primeira com o intuito de verificar a estabilidade, o tamanho da partícula e o crescimento do número de partículas com o tempo de corrosão;
b) a segunda destinada à obtenção de informações adicionais do aspecto tecnológico da corrosão da lâmina com diferentes dopantes e diferentes níveis de dopagem;
c) e a última para investigar a remoção da partícula.

Na primeira experiência depois de retirada do óxido nativo, a lâmina de silício (100) do tipo – n com concentração de dopantes de ~ 4.10^{14} cm^{-3}, com resistividade em torno de 1-20Ω cm é submergido na solução de corrosão com KOH. Depois de 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 horas duas lâminas são retirados da solução de KOH e lavadas em água deionizada por 3 minutos e secos no *spinner* [33].

A solução de KOH para corrosão, que será comum a do segundo experimento, tem concentração de 29% (H_2O: KOH = 1,3: 0,5, razão de massa)

com um total de solução de 9,6 L, a temperatura de realização da corrosão é de 80° C. Assim, a taxa de corrosão do silício é de aproximadamente 1,3 μm/ min. A pureza da solução é limitada pela pureza do KOH utilizado no procedimento.

A figura abaixo mostra uma imagem da superfície de uma lâmina de silício tipo n ao termino da primeira experiência proposta por C. Bergenstof Nielsen [33]. Onde a imagem do *SEM* foi binarizada para destacar as partículas precipitadas.

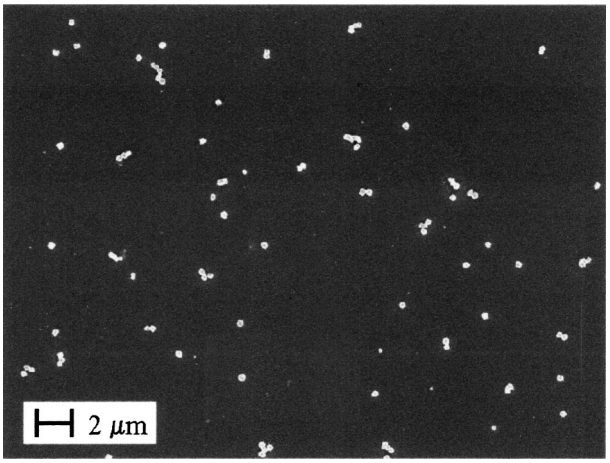

Figura 38 Imagem de *SEM* mostrando as partículas precipitadas sobre a lâmina de silício tipo n, ampliada 10.000 vezes [33].

A analise dos resultados obtidos desta primeira experiência mostrou que o tamanho médio das partículas estava entorno de 330 nm, figura 39(a), e que estas precipitações são compostas por ferro e oxigênio 39 (b). É importante salientar que o pico de silício que aparece na figura da micro-analise se refere ao substrato.

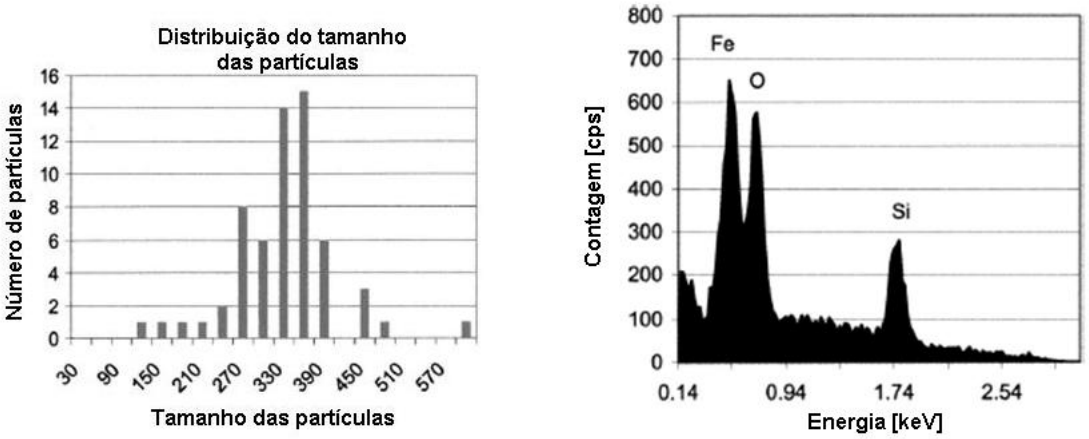

Figura 39 (a) Distribuição do tamanho das partículas obtida a partir da figura anterior, (b) resultado da micro-analise das partículas precipitadas [33].

Na segunda experiência proposta pelo autor [33], utilizou quatro tipos diferentes de lâminas de silício, a primeira dopada tipo n com átomos de fósforo com concentração de portadores de aproximadamente 4 x 10^{14} cm^{-3}, a segunda dopada tipo n (n++) com átomos de antimônio com concentração de portadores de aproximadamente 1 x 10^{18} cm^{-3}, a terceira lâmina dopada tipo p com átomos de boro com concentração de portadores de aproximadamente 1 x 10^{15} cm^{-3} e a quarta dopada tipo p (p++) com átomos de boro com concentração de portadores de aproximadamente 4 x 10^{18} cm^{-3}. Concordando com o 1° experimento as análises mostraram que as partículas em questão eram formadas por ferro (Fe) e oxigênio (O). Além disso, as lâminas dos tipos n, p e p++ , mostraram resultados referentes à cobertura da superfície similares aos encontrados no 1º experimento. Entretanto a lâmina do tipo n++ mostrou um comportamento completamente atípico com relação aos demais(figura 40).

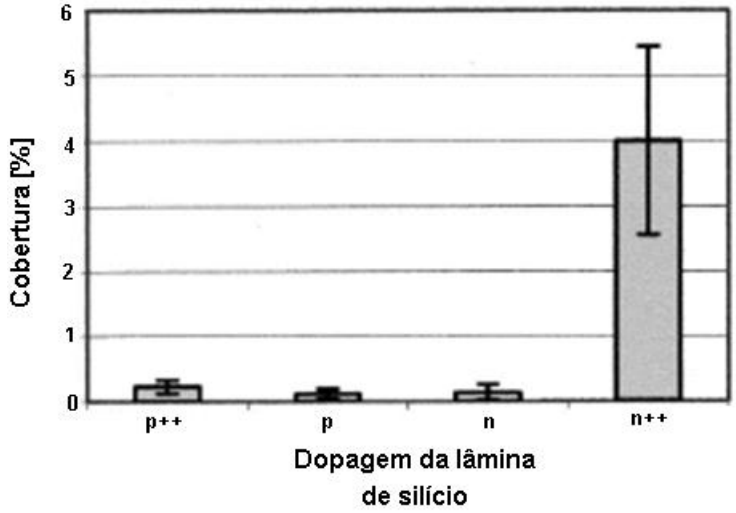

Figura 40 Histograma mostra dependência entre a cobertura da superfície e a dopagem da lâmina [33].

O experimento para a remoção das partículas mostrou que a solução piranha[4] remove grande parte das partículas, mas restam traços de "correntes" de partículas. Já uma solução de ácido clorídrico dissolve as partículas que não podem mais ser observadas por *SEM*. Assim segundo o autor C. Bergenstof Nielsen [33], pode se concluir que o ferro (Fe) deve ser proveniente do KOH utilizado para a corrosão, que a cobertura da superfície mostrou-se pouco variante com o tempo de corrosão, que a densidade de precipitado depende da dopagem da lâmina de silício e que a remoção das partículas pode ser realizada com uma solução diluída de ácido clorídrico [33]. A rugosidade das superfícies não foi analisada neste trabalho, entretanto tais precipitações podem atuar como pseudo-máscaras durante a corrosão e contribuir para o aumento da rugosidade no final do processo.

H. Tanaka [34] analisou a influencia do cobre (Cu) e chumbo (Pb) como impurezas do processo de corrosão e percebeu que características como a taxa de corrosão mudam com a quantidade destas impurezas na solução. Em seus experimentos o autor utilizou lâminas de silício dopadas com boro (tipo p) e com orientação cristalográfica (110), uma camada de nitreto de silício depositada por deposição de vapor químico assistido por plasma de 500 nm serviu como máscara para a corrosão. As estruturas de teste foram corroídas

[4] Soluções piranha são usadas para remover resíduos orgânicos de substratos, particularmente em processos de microfabricação. A solução piranha tradicional é uma mistura 3:1 de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio 30%. Soluções piranha são exotérmicas e extremamente energéticas e podem resultar em explosão ou queimaduras da pele se não forem tratadas com extrema cautela [35].

por vinte minutos em uma solução de KOH cuja concentração era de 32% em peso a 110ºC. Os reagentes para se introduzir o cobre e o antimônio na solução de corrosão foram o $Cu(NO_3)_2$ ou $Pb(NO_3)_2$ adicionados por meio de uma pipeta. Nas soluções contendo esses reagentes o nível de impurezas era inferior a 1 parte por bilhão (ppb) [34].

Pôde-se observar que a taxa de corrosão diminuía com o aumento da concentração de átomos de cobre, essa taxa era de aproximadamente 9 µm /min com 20 ppb e foi reduzida para 7 µm/min com 1000 ppb. Já para o chumbo para concentrações inferiores a 100 ppb a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração, entretanto a partir da concentração de 300 ppb a taxa de corrosão passa a aumentar com a concentração[34].

Um extraordinário aumento na rugosidade da superfície para concentrações de superiores a 300 ppb de cobre pode ser observado. A rugosidade altura de dez pontos (r_z) encontrada com 20 ppb de cobre foi de 0,8µm , enquanto que a observada a 300 ppb de cobre de 4 µm. O comportamento da rugosidade relacionada com a concentração de cobre na solução pode ser vista na figura abaixo.

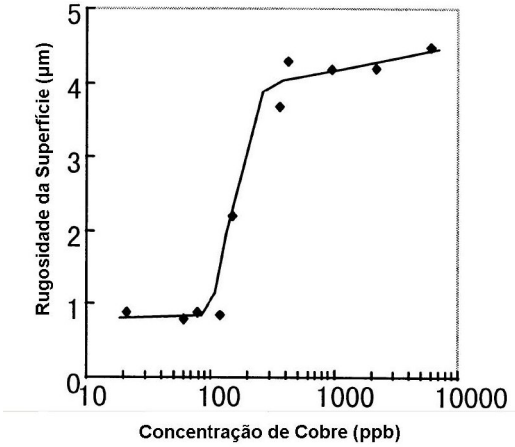

Figura 41 Relação entre rugosidade altura de dez pontos da superfície e concentração de cobre na solução [34].

O aumento das concentrações de chumbo na solução de corrosão não provocou grandes mudanças na rugosidade da superfície da amostra de silício sem precipitações ou micro protuberâncias significativas, mas pode ser notada uma suave redução de seus valores [34].

3.5.5 Efeitos da substituição do KOH por TMAH na rugosidade da superfície do plano (100)

Apesar do alto custo do TMAH e do arranjo necessário para a realização de processos de corrosão com ele, devido a sua toxicidade, o TMAH tem sido estudado como opção para a substituição do KOH como agente corrosivo devido a sua compatibilidade com os processos MOS e CMOS. Em soluções onde o agente corrosivo é o TMAH o plano (100) é corroído entre 10 e 35 vezes mais rápido que o plano (111) e para o óxido de silício a taxa de corrosão não chega a ser significativa.

A rugosidade da superfície do plano (100) quando corroído com TMAH pode ser observada e comparada com a obtida para a corrosão com KOH na figura 33, elaborada por K. Biswas [25]. Há ainda, na figura citada, dados referentes à rugosidade quando se mistura aditivos a solução de TMAH (TMAH *dual doped*).

A solução de TMAH utilizada por K. Biswas [25] foi preparada a partir da diluição do TMAH comercial (25% em água, Merck, Alemanha). Todos os experimentos foram realizados em frascos fechados com temperatura constante e agitação por agitador magnético a uma velocidade de 100 rpm. As concentrações variaram entre 3% e 20% de TMAH e a temperatura variou entre 50°C e 80°C. Foram produzidas para esse estudo duas soluções de TMAH duplamente dopado, uma contendo 2% e outra 5% de TMAH usadas com temperaturas 60, 70 e 80°C. Como aditivos foram utilizados 30 mg/l de ácido silicílico (H_2SiO_3) e 5mg/l de AP (peróxido de di-sulfato de amônio) para a solução contendo 2% de TMAH e 38mg/l de ácido silicílico e 7mg/l de AP para a solução contendo 5% de TMAH. Durante o processo de corrosão com o TMAH duplamente dopado, havia agitação produzida por um agitador magnético à velocidade de 100 rpm. Pudemos observar que com a utilização do TMAH com aditivos os valores de rugosidade foram reduzidos em uma ordem de grandeza quando comparados com os valores de KOH e TMAH sem aditivos, figura 33.

M. Shikida [20], em seu trabalho comparou as principais características da corrosão com KOH e TMAH, utilizando uma semi-esfera maciça de silício

monocristalino cujo raio era de 22 mm com esfericidade menor que 10 µm e polida até se obter uma rugosidade (Ra) inicial entre 0,005 µm e 0,007µm. A semi-esfera foi construída de maneira que todos os planos cristalinos estivessem presentes na superfície. Para as corrosões com KOH foram utilizadas as concentrações de 17%, 25,5%, 34%, 42,5% e 51% em peso, submetidos a temperaturas de 40ºC, 70ºC, 80ºC e 90ºC. Para as corrosões com TMAH foram utilizadas três concentrações diferentes 10, 20, 25% em peso, submetidos a temperaturas de 70º, 80º e 90ºC.

A relação entre taxa de corrosão e orientação cristalina pode ser observada na figura que segue (figura 42), onde a figura é a projeção da superfície da semi-esfera. O mínimo sempre ocorre no plano (111) e é possível notar uma pequena diferença entre as formas do contorno próximas aos planos (100) formadas pela solução de KOH e pela de TMAH. Próximo ao plano (111) a forma triangular tem uma diferença em rotação de 60º, quando comparados o KOH com TMAH [20].

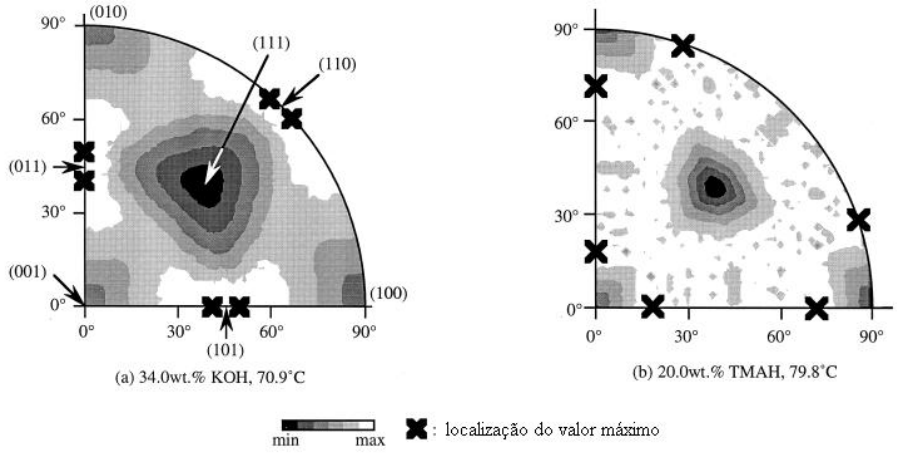

Figura 42 Comparação entre as formas de contorno das taxas de corrosão do KOH e do TMAH [20].

Com relação à rugosidade, notou-se que seus valores diminuem com o aumento da concentração do agente corrosivo. Entretanto a superfície corroída por TMAH se mostrou mais rugosa que a corroída por KOH, com uma rugosidade (Ra) de 0,4 µm entre as concentrações de 20 e 25%(figura 43).

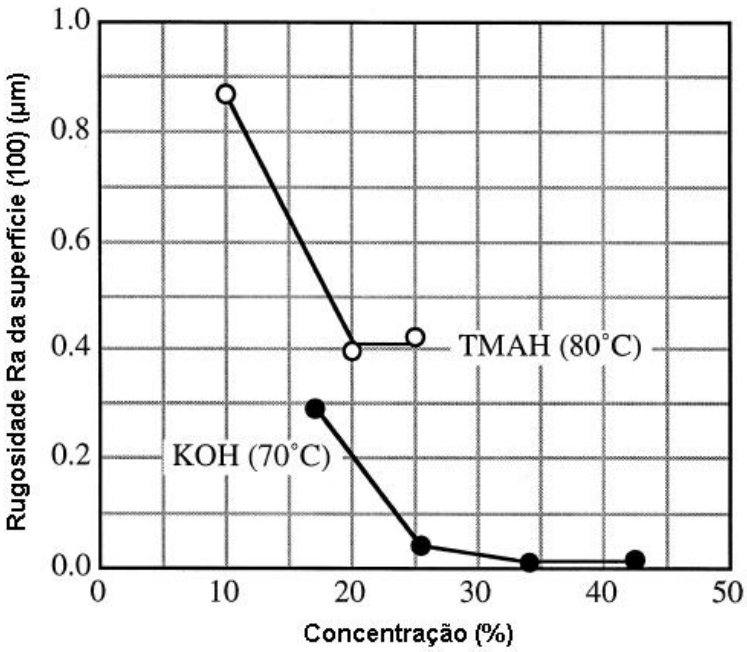

Figura 43 Influência da concentração do agente corrosivo na rugosidade da superfície [20].

3.7 Formação e eliminação de "hillocks"

Outro fenômeno que pode ocorrer durante os processos de micro-usinagem é a formação das chamadas *hillocks*, que são micro-pirâmides com base retangular, hexagonal ou octogonal. A textura com micro-pirâmides é observada tanto nos processos que têm KOH como agente corrosivo quanto nos que têm TMAH [36].

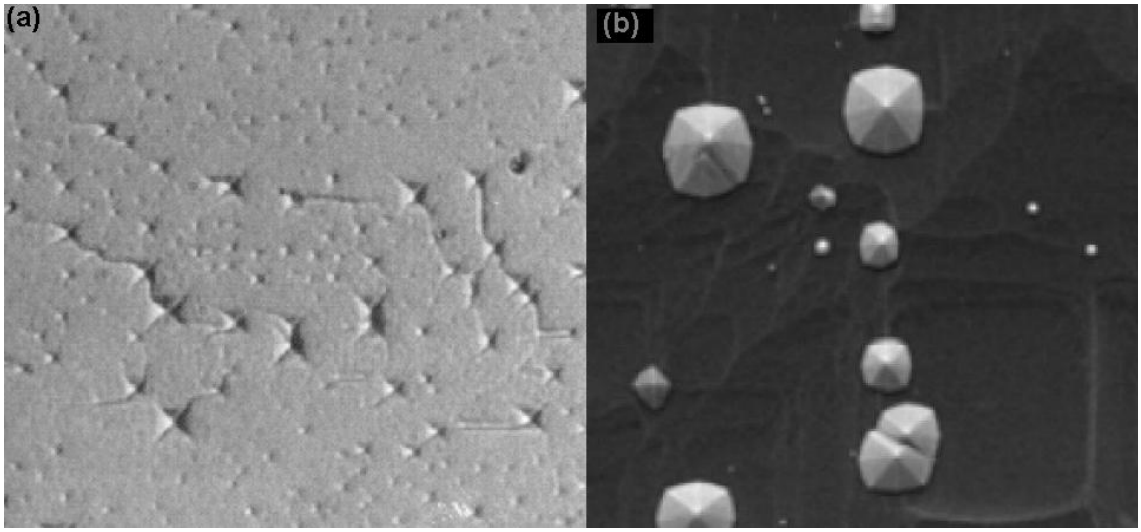

Figura 44 (a) micro-pirâmides de base retangular, (b) micro-pirâmides de base octogonal [**36**]

Para H. Schröder et al [36] e M.A.Gosálvez e R.M. Nieminen [37], várias podem ser as causas para a formação dessas micro-pirâmides, como as bolhas de H_2 resultantes da reação, precipitações de produtos da reação e outros fenômenos que resultem na formação de uma pseudo máscara. Eles ainda acreditam que a pirâmide é formada linha a linha pela corrosão dos planos (111) que estão conectados com o platô formado pela pseudo máscara de bolhas ou de precipitados. A formação de pseudo máscaras também é observada por E.D. Palik [5].

Os autores acima citados observaram que a formação de *hillocks* independe do tipo de dopagem da lâmina, mas é fortemente dependente das condições de corrosão. Baixas concentrações e temperaturas favorecem a formação de pseudo máscaras pelas bolhas de H_2 ou pelos precipitados, enquanto que o aumento tanto da temperatura quanto da concentração acarreta em uma diminuição das bolhas que permanecem menos tempo em contato com o substrato.

H. Schröder et al [36], propôs que para prevenir o surgimento de micro-pirâmides os processos de corrosão devam ser realizados com altas concentrações de KOH e que a solução seja mantida em temperaturas altas. Entretanto quando a superfície já contém a textura com micro-pirâmides, o autor sugere uma nova e curta imersão na solução de corrosão. Ainda segundo o autor se o novo banho for por 1 minuto ocorre uma redução significativa do

tamanho das micro-pirâmides e se for por 9 min remove completamente as micro-pirâmides.

4. Processamento das amostras de silício

A fim de obter mais informações sobre a rugosidade em processos de corrosão com KOH de lâminas de silício, preparamos uma série de estruturas utilizando a técnica descrita na seção 2.4, no OptMA^{lab}. Para tanto utilizamos lâminas de silício dopadas tipo p, orientação cristalográfica (100), com espessura de 375 µm aproximadamente e com uma camada de 700 nm de dióxido de silício termicamente crescido. Todas as amostras foram submetidas à corrosão anisotrópica com KOH:H_2O a uma temperatura de 92ºC ± 1ºC com concentração de 33% em peso de KOH, e o tempo que cada amostra foi exposta à solução corrosiva depende do tipo de estrutura presente na amostra.

4.1 Etapas do processo de corrosão

As amostras processadas passaram por algumas etapas do processamento padrão para dispositivos CMOS. As etapas de limpeza, transferência de padrões por fotolitografia, remoção seletiva do dióxido de silício e corrosão anisotrópica do substrato em solução aquosa de KOH foram realizadas na produção das amostras e serão pormenorizadas a seguir.

4.1.1 Obtenção de taxa de corrosão

Uma amostra de controle, sem conter qualquer estrutura para análise, e com o óxido removido seletivamente foi submetida à corrosão nas condições descritas acima por trinta minutos para a obtenção da taxa de corrosão para o processo, amostra passou também por todos os processos de limpeza que serão descritos mais tarde. Decorrido o tempo de corrosão, a lâmina foi retirada da solução, lavada em água deionizada por aproximadamente 3 minutos, seca em um jato de gás nitrogênio (N_2) e encaminhada para a perfilometria mecânica (Dektak). Durante a perfilometria realizada na amostra, observou-se que a altura do degrau formado pela corrosão da região onde o dióxido de silício havia sido removido era de 54 µm, o que resulta em uma taxa de corrosão de 1,8 (±0,2) µm/min. Todos os cálculos para tempo de formação

das pirâmides e para os tempos de corrosão de cada amostra foram realizados com base nesse dado.

4.1.2 Etapas de limpeza das amostras

Todas as amostras passaram durante um período de 5 minutos por um banho de ultrassom com acetona para remoção de gordura, impressões digitais e outros possíveis contaminantes orgânicos. Para remover quaisquer resquícios de acetona a amostra foi submetida então a um novo banho de 5 minutos em ultrassom, mas agora com álcool isopropílico, ou propanol. Posteriormente estas são secas com um jato de gás nitrogênio (N_2).

Após as limpezas com acetona e álcool isopropílico as amostras foram então submetidas aos processos RCAs 1 e 2 de limpeza padrão do processo MOS e CMOS. A primeira solução RCA (RCA 1) é composta pelos seguintes reagentes nas seguintes proporções:

$$\mathbf{NH_4OH + H_2O_2 + H_2O \qquad 1:1:5}$$

Essa solução foi preparada em um béquer de vidro de 300 ml e aquecida a uma temperatura aproximada de 80ºC. O tempo de duração dessa etapa foi de 10 minutos. Decorrido esse tempo, as amostras foram lavadas por aproximadamente 3 minutos em água deionizada.

As amostras foram, em seguida, imersas em uma segunda solução RCA (RCA 2) composta pelos seguintes reagentes nas proporções:

$$\mathbf{HCl + H_2O_2 + H_2O \qquad 1:1:5}$$

Essa solução também foi preparada em um béquer de vidro de 300 ml, aquecida a uma temperatura aproximada de 80ºC e realizada por 10 minutos. As amostras foram então lavadas por aproximadamente 3 minutos em água deionizada após essa etapa. As limpezas RCA nunca devem ser realizadas com temperaturas inferiores a 60°C e têm como principal objetivo remover resíduos orgânicos e metálicos das amostras de silício.

4.1.3 Transferência de padrões por Fotolitografia

Após as etapas de limpeza as amostras são então preparadas para o processo de fotolitografia com a deposição do fotoresiste. As amostras passaram por uma etapa de secagem sobre uma chapa quente a 100ºC por 3 minutos para se eliminar possíveis gotículas de água. Em seguida ocorreu a deposição de um promotor de adesão (HMDS-hexametil disilazano) no *spinner* com rotações de 1000 rpm por 5 segundos, para uniformizar o espalhamento do promotor, e 5000 rpm por 30 segundos para uniformizar a espessura da camada formada do promotor de adesão, e uma etapa de secagem por 2 minutos a 100ºC ao final do *spinner*. A deposição do fotoresiste positivo S-1813 ocorreu da mesma maneira como a descrita para o promotor de adesão, como os mesmos tempos, rotações e temperaturas.

A fotolitografia foi realizada na *Laserwriter(LW 405)* utilizando os projetos construídos no OptMA^{Lab}. A *Laserwriter* é um equipamento de escrita direta sobre o substrato, projetada para uma operação completamente automatizada, as tarefas do operador se resumem a inserir o substrato na unidade de escrita, iniciar o processo de focalização e selecionar o nível de exposição. O equipamento é formado basicamente por um laser de GaN (λ=405 nm), um sistema de micro translação do substrato e componentes eletro-ópticos para modular o feixe laser e regular a energia da exposição. Uma câmera CCD permite a observação de substrato para a focalização antes do processo de gravação ou para a inspeção de superfície, com uma iluminação dada por uma fonte vermelha (λ=640nm) para evitar a exposição do fotoresiste. A focalização pode ser realizada através de diferentes abordagens escolhidas a partir das condições de planaridade e uniformidade da camada de fotoresiste do substrato. A resolução do equipamento é limitada pela lente utilizada, podendo chegar a valores ligeiramente inferiores a 1 μm limitados a efeitos de proximidade do fotoresiste [38]. A entrada dos padrões de exposição se dá através de arquivos de imagem .CIF ou .bmp, e o processo de gravação ocorre de maneira não vetorizada

O tempo de exposição das estruturas é altamente dependente da densidade de estruturas presente na máscara. Após a exposição do padrão a amostra é revelada, inspecionada e submetida a um cozimento mais intenso por 15 minutos a uma temperatura de 100ºC na chapa quente. A revelação do padrão é realizada com o revelador CD-26, especifico para o fotoresiste utilizado, durante 80 segundos, com a solução sendo renovada a cada 40 segundos; decorrido esse tempo a amostra é lavada com água deionizada cuja resistividade é de 18MΩ.cm. O cozimento mais intenso tem por objetivo aumentar a aderência ao substrato, evaporar o solvente e os resíduos da solução reveladora e endurecer o fotoresiste remanescente.

A inspeção tem por objetivo detectar problemas de revelação, aderência ou mesmo de formação do padrão. Essa etapa evita que a amostra siga no processo, o que implica em perda das amostras e de insumos. As amostras que porventura sejam reprovadas nesta etapa ainda podem ser reutilizadas devendo passar por novas etapas de limpeza e fotolitografia.

4.1.4 Etapa de remoção seletiva do dióxido de silício

Com o padrão já revelado no fotoresiste, este deve ser transferido ao óxido de silício que servirá como máscara para os processos posteriores. Para realizar esta transferência a superfície da amostra é imersa em uma solução conhecida como *buffer* de HF.

$$\mathbf{HF + NH_4F + H_2O \qquad 1:7:10}$$

Esse processo foi realizado em um vasilhame de plástico, sendo a quantidade da solução o suficiente para cobrir a lâmina de silício.

A taxa de corrosão desta solução para o óxido de silício é de aproximadamente 70nm/min. Devido à espessura da camada de óxido das amostras elas permaneceram na solução por 10 minutos e posteriormente foram lavadas por 1 minuto em água deionizada.

Antes de imergir as amostras na solução de corrosão para formação das pirâmides invertidas, foi realizado um mergulho em HF de aproximadamente 30 segundos, onde a concentração da solução de mergulho

era de aproximadamente 1% em peso de HF em solução aquosa, para remoção de óxido nativo inevitavelmente criado na superfície do Si dentro dos orifícios. Essa remoção do dióxido nativo deve ocorrer sempre imediatamente antes do processamento das amostras de silício. De maneira semelhante ao anterior esse processo foi realizado em um vasilhame de plástico, sendo a quantidade da solução o suficiente para cobrir a lâmina de silício. Essa solução possui a seguinte proporção:

$HF + H_2O$ 1:10

As amostras foram lavadas por aproximadamente 3 minutos em água deionizada após o mergulho em HF.

4.1.5 A formação das estruturas

Como descrito na seção 2.4, o primeiro passo dentro do processo de corrosão é a formação das pirâmides invertidas. Para calcular o tempo necessário para a formação destas estruturas utilizamos a equação $t = \left(d_0 / \sqrt{2}\right) / R_{100}$, onde d_0 é a abertura inicial do maior orifício e R_{100} é a taxa de corrosão do plano (100) obtida na seção 4.1.1. Em seguida, as amostras foram imersas (uma a uma) na solução KOH: H_2O 33%pp, 92°C ± 1°C (não é necessário agitação) pelo tempo estabelecido para cada uma das estruturas. As amostras foram mantidas na solução por um tempo um pouco maior, a fim de compensar possíveis variações na taxa de corrosão.

Após a formação das pirâmides invertidas e uma lavagem em água DI, por aproximadamente 3 minutos, as amostras foram mergulhadas em uma solução de HF para remoção completa do óxido, a mesma utilizada para transferência dos do padrão para o óxido de silício, descrita acima. A amostra passa de hidrofílica para hidrofóbica com a remoção do óxido, essa mudança pode ser visualmente verificada pela molhabilidade da superfície, em uma superfície hidrofílica há a formação de um filme de água e na superfície hidrofóbica há a formação de gotículas.

Com a retirada do óxido, as amostras estão prontas para passarem pelo processo de corrosão, na mesma solução KOH: H_2O 33%pp, 92°C ± 1°C (com agitação 590rpm) utilizada para abertura de pirâmides invertidas, só que localizadas em béqueres diferentes. As amostras permaneceram na solução pelo tempo calculado com base na equação $t = h / R_{100}$, onde *h* é a profundidade de corrosão ou o afinamento da lâmina e R_{100} é a taxa de corrosão do plano (100).

4.2 Estruturas produzidas

As estruturas foram projetadas e produzidas buscando complementar ou melhorar o desempenho de componentes micro-ópticos e constituem em sua maior parte moldes para redes de micro lentes, côncavas e convexas, e aberrações presentes em sistemas ópticos. As principais características, dentre elas o *pitch* ou passo que é a distância entre o centro de duas aberturas no óxido, bem como uma descrição, das amostras encontram se na tabela 5.

Tabela 5 Tabela contendo as características mais relevantes das amostras produzidas

Amostra	*Pitch (um)*	Maior d0 (um)	Profundidade de corrosão (h) (um)	Tempo de corrosão para abertura das pirâmides	Tempo de corrosão	Descrição da estrutura
A_Arrml	800	16	50	7 min	28 min	redes de 10x10 micro lentes, sendo que cada microlente na matriz é formada pela sobreposição de 529 cavidades.
B_Arrml	800	16	150	7 min	84 min	redes de 10x10 micro lentes, sendo que cada microlente na matriz é formada pela sobreposição de 529 cavidades.
C_Arrml	800	16	250	7 min	139 min	redes de 10x10 micro lentes, sendo que cada microlente na matriz é formada pela sobreposição de 529 cavidades.
C5mmDw	50/100 250/50		400			três aberrações conhecidas como *piston* e uma aberração conhecida como *tilt*.
C7_5mm	50	25	150	10 min	84 min	estruturas contendo defocus, astigmatismo, aberração esférica e quadrifole.
C3N	25	10	150	4 min	84 min	série de estruturas com 1mm de lado, aberração esférica, defocus, astigmatismo, *tilt* e coma estão entre estas estruturas.
N1	-	50	100	20 min	56 min	canaletas, redes, círculos concêntricos e descentralizados encontram se nestas estruturas.
LT	-	16,6	200	7 min	112 min	estrutura formada por um conjunto de aberrações superpostas. Estas aberrações foram escolhidas por estarem presentes nos olhos de boa parte da população, por isso o nome Lente Típica.
RMLS	60	29	100	12 min	56 min	rede de microlentes 3x3.
LCE	-	-	100	12 min	56 min	série de anéis concêntricos.

É importante observar que a rugosidade encontrada nas estruturas propostas consiste na rugosidade resultante do processo de corrosão (σ_i), ou rugosidade intrínseca, e na rugosidade gerada pela técnica de produção das estruturas (σ_s), que é por aproximação de calotas esféricas. Para D.W. de Lima Monteiro et al [13], estes dois tipos de rugosidade estão relacionados por:

$$\sigma_r = \sqrt{(\sigma_i^2 + \sigma_s^2)} \tag{13}$$

O processo de produção das estruturas pode ser modelado utilizando se vários círculos com diferentes diâmetros. É possível mostrar que o erro de aproximação mínimo (σ_s) de uma superfície esférica com raio R_a , tendo se definido o raio de curvatura da depressão esférica *Rc* (dado pela equação 8), posicionada em uma grade ortogonal com pitch *p* , é [13]:

$$\sigma_s = \frac{\sqrt{10}.p^2}{60.R}; \quad R = \frac{R_a.R_c}{R_a - R_c} \tag{14}$$

A partir de uma análise da equação (14) podemos constatar que uma superfície esférica côncava com $R_a = R_C$ pode ser aproximada com erro zero e uma superfície convexa pode ser aproximada com erro máximo.

4.3 Resultados obtidos

As amostras produzidas e processadas como descrito acima foram então encaminhadas para analise, onde a técnica empregada dependeu da disponibilidade e das limitações dos equipamentos utilizados.

A_Arrml, B_Arrml, C_Arrml e N1 (somente uma das estruturas) foram analisadas com o perfilômetro mecânico (Dektak) munido de uma agulha cujo diâmetro da ponta era de 12,5 µm. O perfil de textura encontrada na amostra A_Arrml, que foi corroída por 52 minutos pode ser visto na Figura 45. A analise ocorreu na borda da rede de micro-lentes. A rugosidade (rms) encontrada é de 251 nm, encontrada através do sistema de linha média.

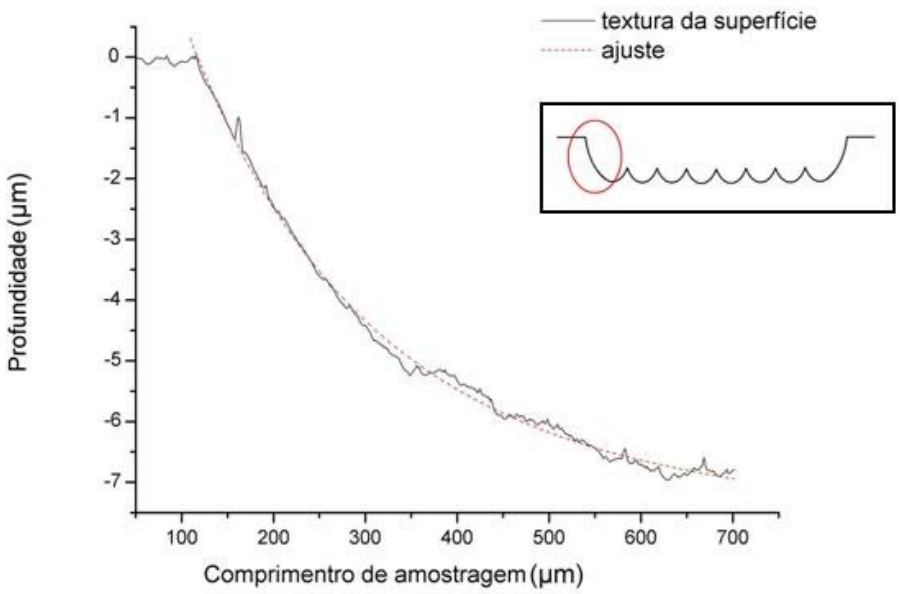

Figura 45 Perfil da textura da superfície da amostra A_Arrml, realizada na borda da rede de micro-lentes em destaque no esquema.

O gráfico gerado a partir dos dados obtidos para a amostra B_Arrml, pode ser visto na Figura 46, onde a analise também foi realizada na borda da rede de micro-lentes, e a rugosidade (rms) encontrada foi de 247 nm.

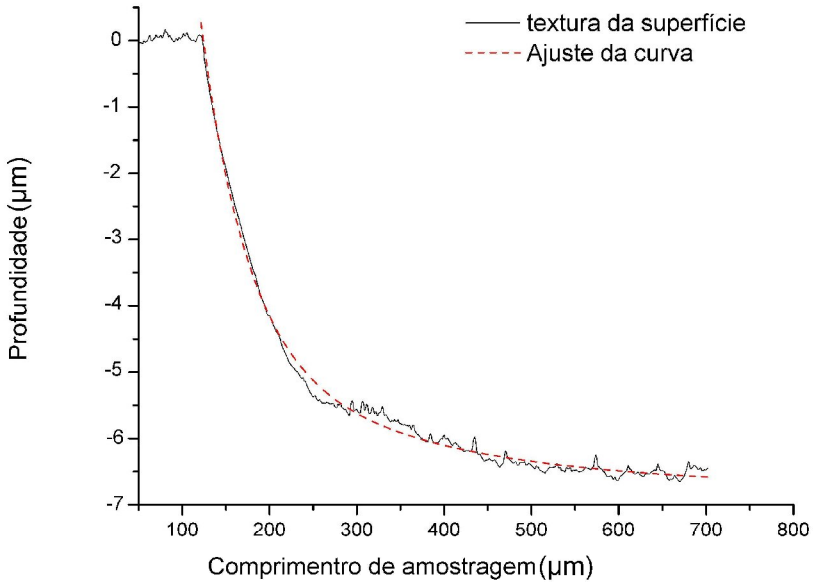

Figura 46 Perfil da textura da superfície da amostra B_Arrml, realizada na borda da rede de micro-lentes (região em destaque no esquema mostrado anteriormente).

Assim como os demais, os dados referentes à análise da borda da rede de micro-lentes da amostra C_Arrml podem ser vistos na Figura 47, onde a rugosidade (rms) encontrada foi de 246 nm.

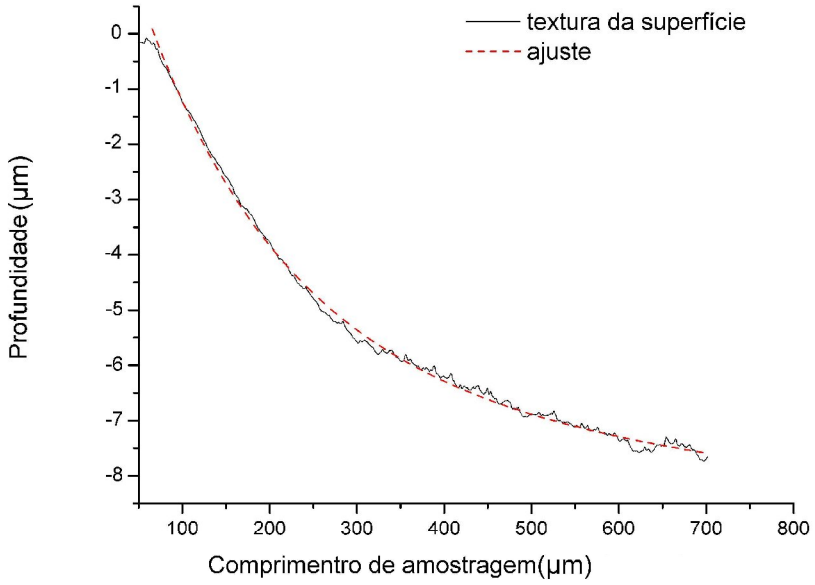

Figura 47 Perfil da textura da superfície da amostra C_Arrml, realizada na borda da rede de micro-lentes(região em destaque no esquema mostrado anteriormente).

Também foi gerado o perfil da textura dentro da rede de microlentes produzidas. Entretanto esta analise só foi realizada para as amostras A_Arrml e C_Arrml. Os dados referentes à amostra A_Arrml podem ser vistos na Figura 48, onde a rugosidade (rms) da estrutura foi de 89,8 nm.

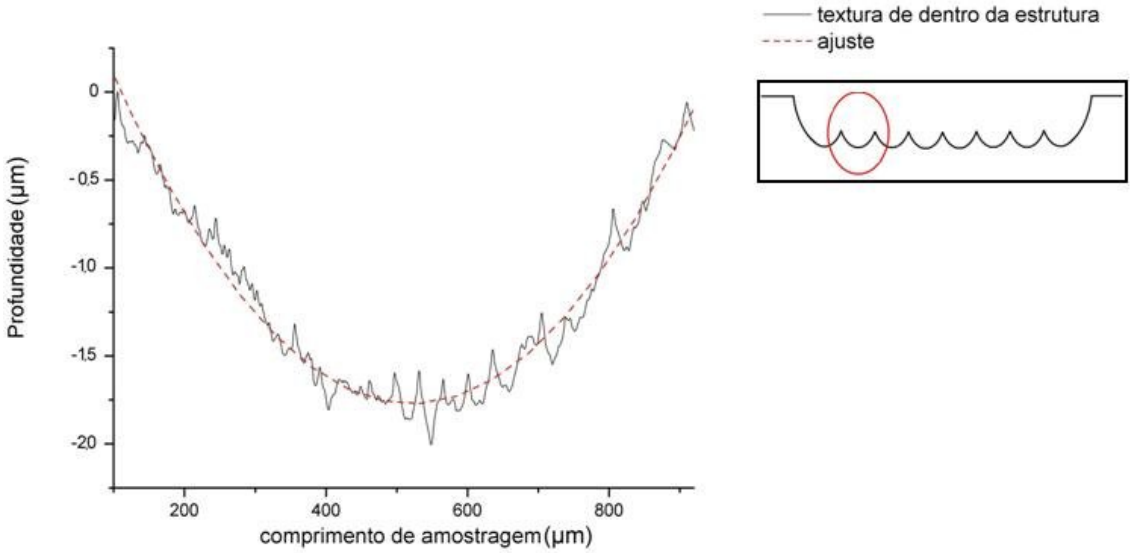

Figura 48 Perfil da textura da rugosidade dentro da estrutura (região em destaque no esquema) formada na amostra A_Arrml.

Os dados da amostra C_Arrml geraram o gráfico da Figura 49, onde a rugosidade (rms) encontrada na estrutura é de 73,3 nm.

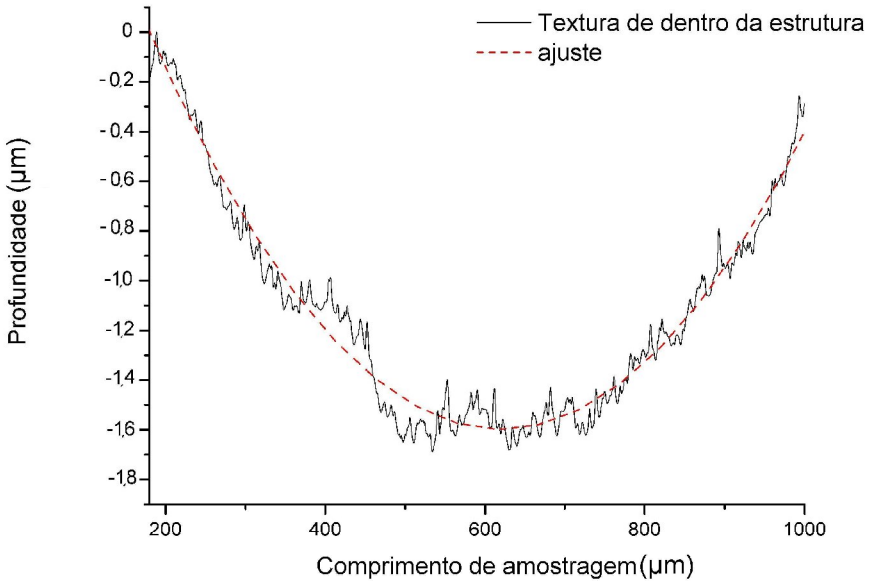

Figura 49 Perfil da textura da rugosidade dentro da estrutura(região em destaque no esquema mostrado anteriormente) formada na amostra C_Arrml.

Pode-se observar que a rugosidade diminui com o aumento da profundidade de corrosão, este resultado aparentemente contraria os dados apresentados na seção 3.2. Entretanto nestas estruturas a rugosidade

encontrada consiste na rugosidade resultante do processo de corrosão (σ_i), que aumenta com o tempo de corrosão e da rugosidade gerada pela técnica de produção das estruturas (σ_s), que diminui significativamente com o aumento do tempo de corrosão, esta queda pode ser observada pela analise das equações 8 e 14.

Com o intuito de produzir também uma analise qualitativa das amostras A_Arrml e B_Arrml, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (*SEM)* cujo resultado pode ser observado nas figuras que seguem.

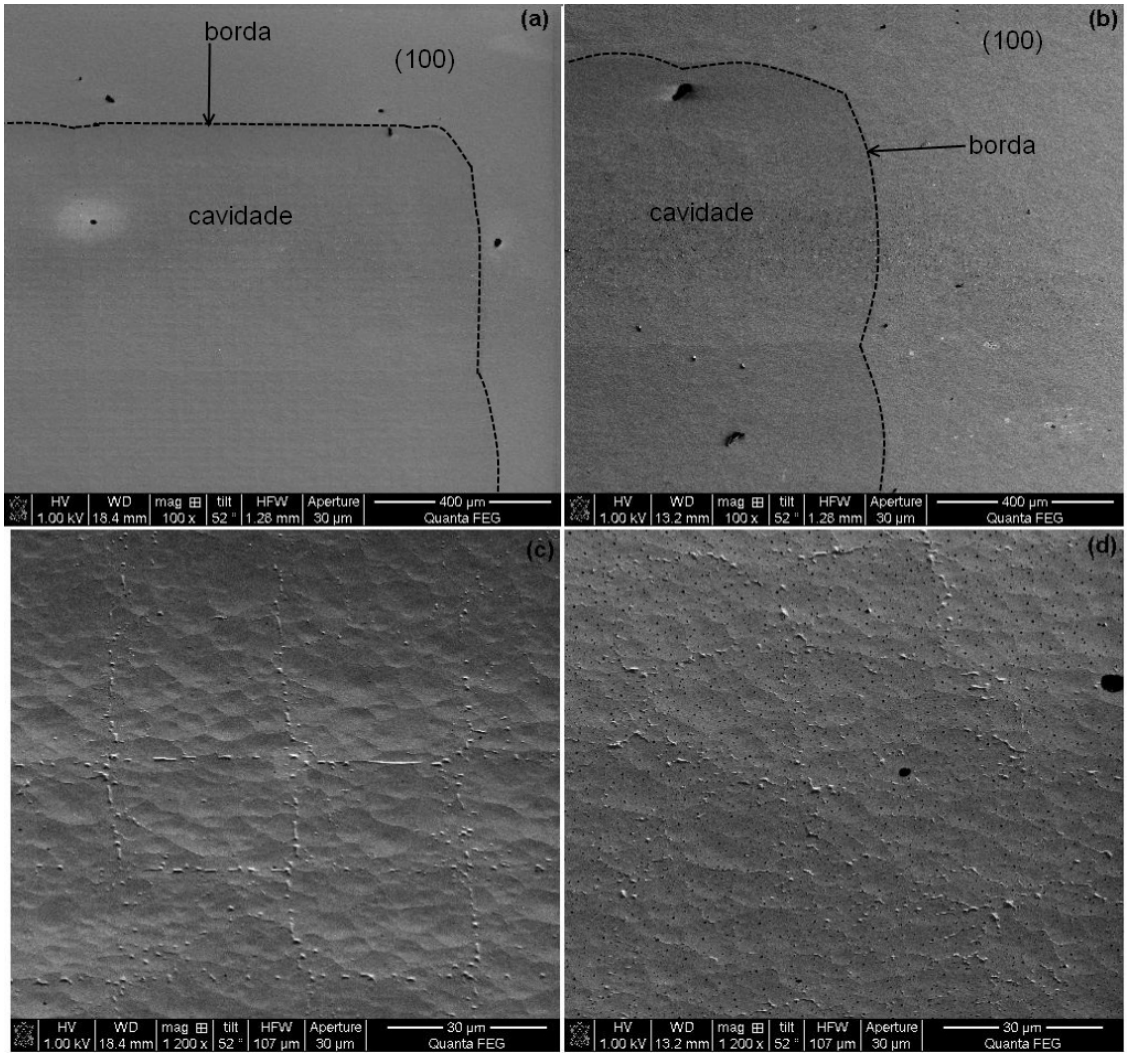

Figura 50 Textura da superfície das amostras (a) A_Arrml e (b) B_Arrml próximas a borda e (c) A_Arrml e (d) B_Arrml no centro das estruturas.

As linhas brancas evidentes na figura 50(c) são precipitações de impurezas, possivelmente oriundas da solução de corrosão, que se acumularam na região entre as microlentes. Ainda podemos constatar visualmente que houve uma diminuição da rugosidade quando comparamos as

figuras 50(c) e 50(d), conforme anteriormente constatado pela perfilometria mecânica.

Na amostra N1 uma das estruturas de análise se trata de uma canaleta projetada para possuir aproximadamente 20µm de profundidade. O objetivo principal desta estrutura é permitir a comparação entre da rugosidade no fundo da mesma e a do plano superior. O perfil desta estrutura pode ser visto no gráfico da Figura 51.

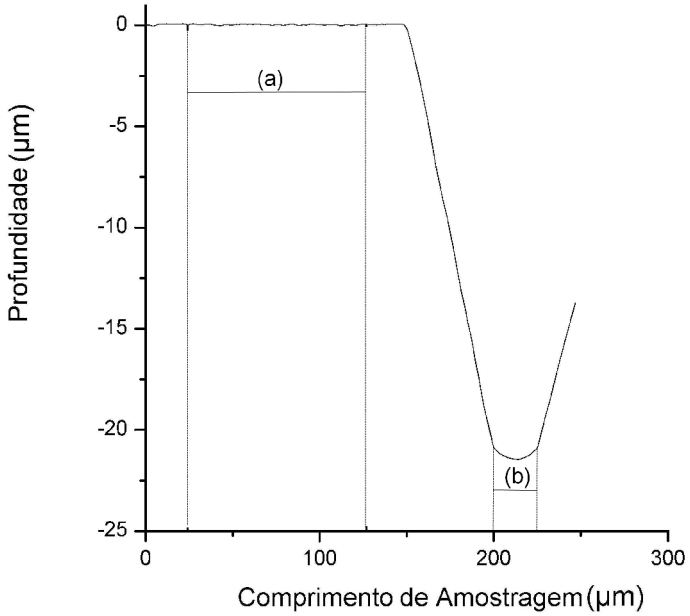

Figura 51 Perfil da estrutura de teste (canaleta) da amostra N1.

A rugosidade encontrada na superfície (100) na seção de amostragem entre 25 e 125 µm, região (a) da figura 51, é de 22,5 nm, enquanto que a encontrada no fundo da estrutura, região (b) da figura 51, na seção de amostragem entre 200 e 225 µm é de 8,4 nm.

Também foram produzidas imagens de SEM de algumas estruturas da amostra N1, que podem ser vistas na figura 52. Na rede de quadrados, figura 52, pode-se analisar comportamento de padrões retilíneos.

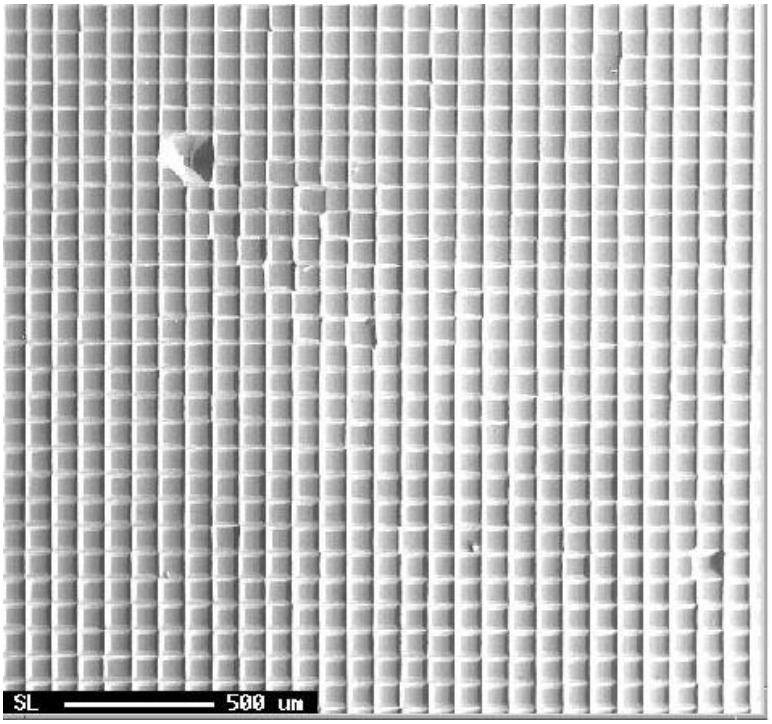

Figura 52 *SEM* de uma das estruturas presentes na amostra N1, uma rede de quadrados.

Pode-se observar na amostra N1 que a rugosidade é maior fora da cavidade esférica, região (b) da figura 51, e que a rede de quadrados, apesar de apresentar alguns defeitos, teve as estruturas formadas de maneira adequada. O primeiro resultado, a rugosidade mais baixa dentro da cavidade, era esperado e já havia sido observado por Kendall [12].

Para a amostra C3N, além das imagens de microscopia eletrônica de varredura (figura 53), foram realizadas medidas no microscópio de força atômica (*AFM*). A rugosidade encontrada, através dessa técnica, para esta amostra fora das estruturas, na superfície (100), foi de aproximadamente 4 nm enquanto que interior das mesmas em torno de 1,8 nm, como pode ser observado na figura 54.

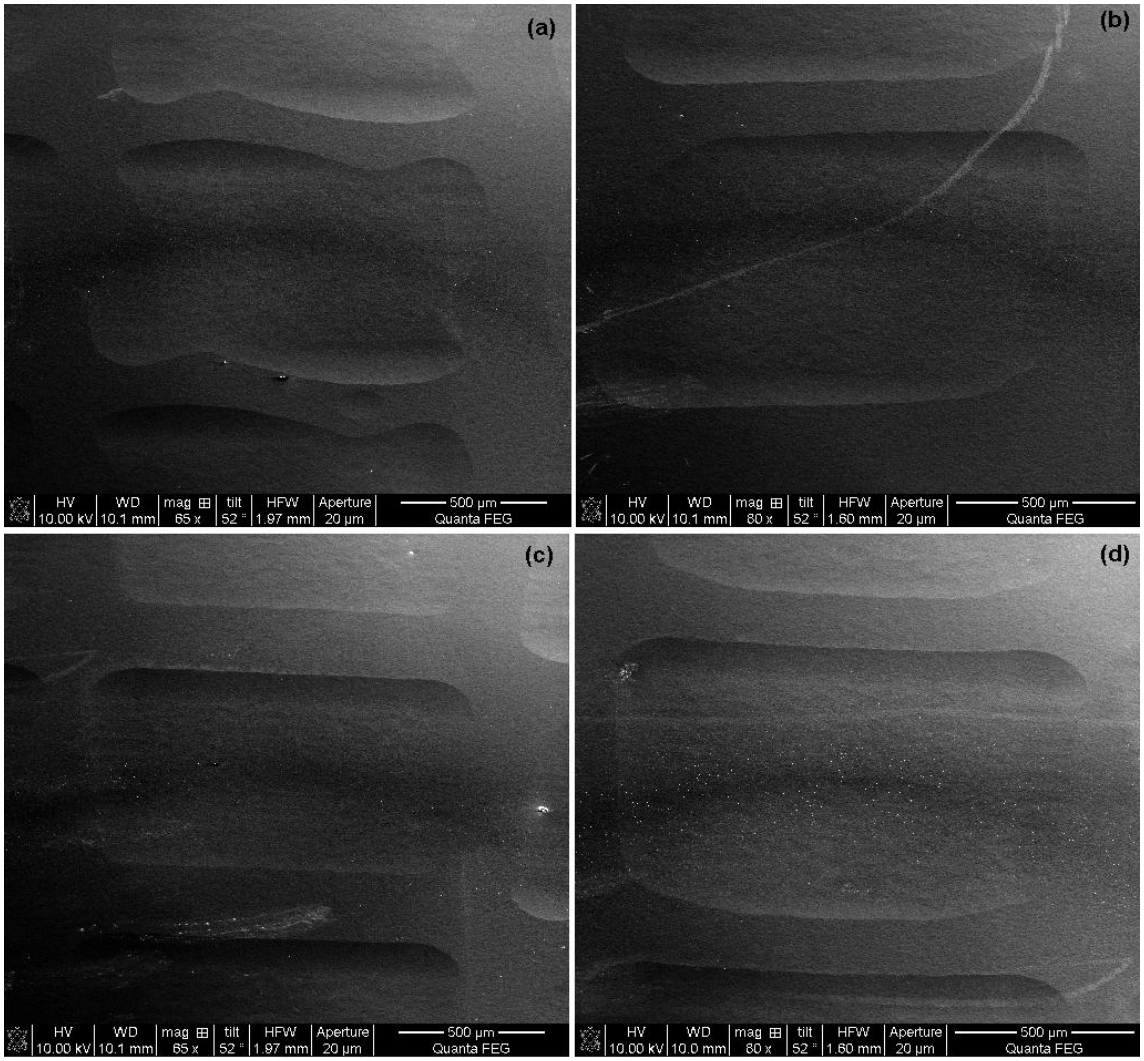

Figura 53 *SEM* das estruturas presentes na amostra C3N (a) quadrifole (b) astigmatismo (c) *tilt/*rampa(d) *tilt*/rampa

As analises no *AFM* foram realizadas no dia 15 de setembro de 2009 no equipamento *Nanoscope IV MultiMode da Veeco Instruments* pertencente ao Laboratório de Nanoscopia do departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais e que tem como responsável Prof. Dr. Bernardo R. A. Neves. As medidas foram realizadas no modo de operação *Tapping*, ou contato intermitente descrito brevemente na seção 2.5.2.4.

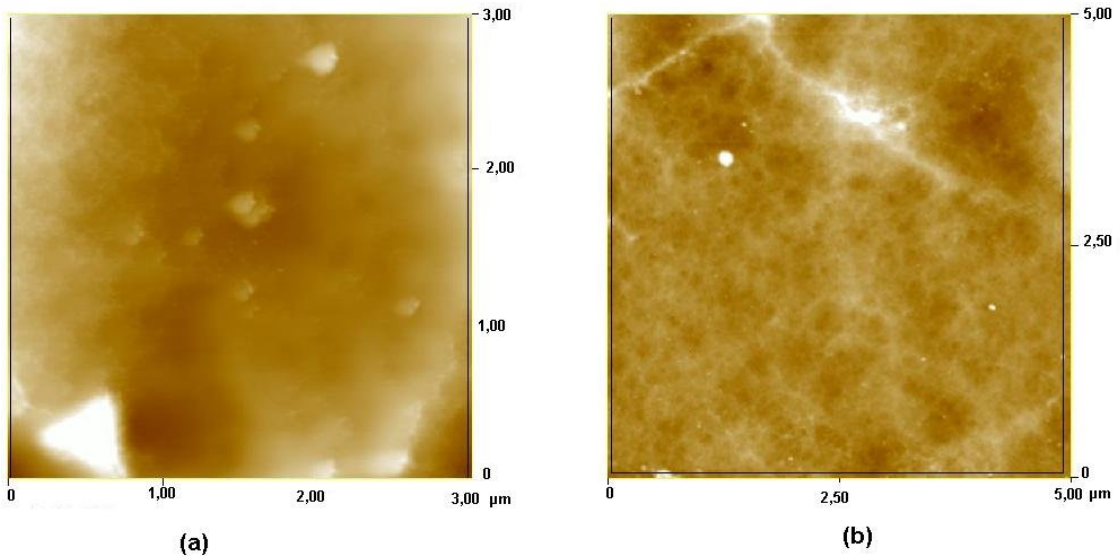

Figura 54 Analise de *AFM* realizada na amostra C3N (a) fora da estrutura com rugosidade Ra de 4,4 nm e (b) dentro da estrutura com rugosidade Ra de 1,9 nm.

Varias regiões da amostra C5mmDw passaram por analise de *AFM* no mesmo equipamento descrito acima. Os valores de rugosidade Ra para essa amostra dentro da estrutura é de 3,7 nm e o valor encontrado para fora da estrutura é de 2,3 nm, duas das imagens geradas podem ser observadas na figura 55. O valor de rugosidade maior dentro da estrutura, em aparente contraste quando comparamos esta amostra com as demais, é devido à soma da rugosidade resultante do processo de corrosão (σ_i), que aumenta com o tempo de corrosão e da rugosidade gerada pela técnica de produção das estruturas (σ_s).

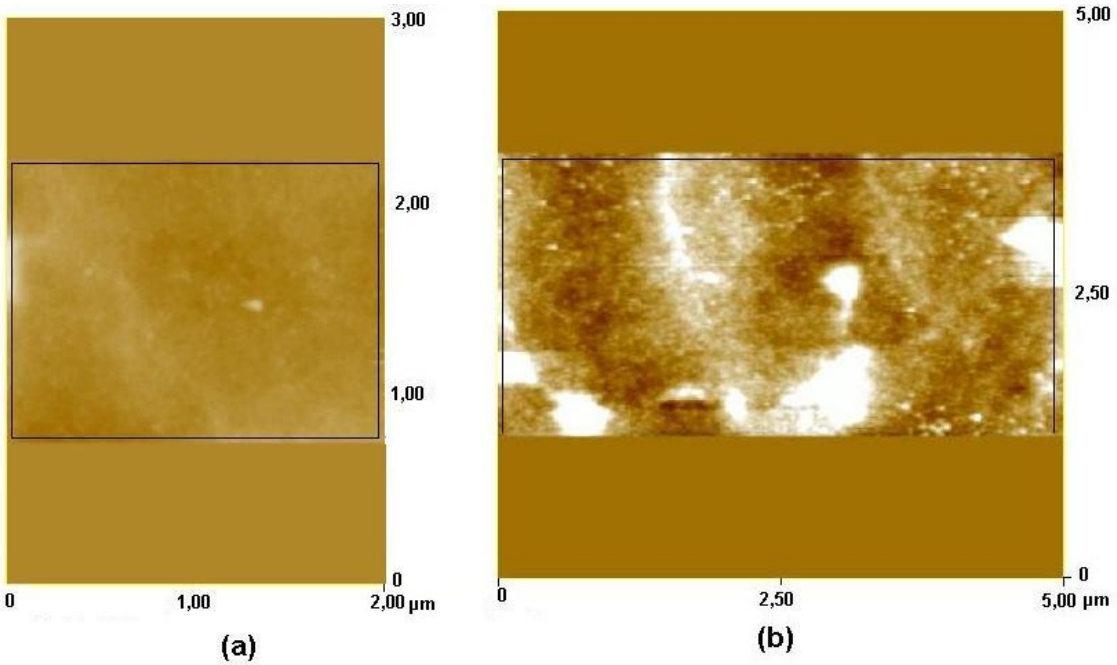

Figura 55 Resultado da analise no *AFM* para a amostra C5mmDw (a) fora da estrutura e (b) dentro da estrutura.

A amostra C7_5mm foi submetida somente ao microscópio eletrônico de varredura, o que possibilitou somente uma análise qualitativa da qualidade da superfície. Foram realizadas imagens da região central das quatro estruturas presentes nesta amostra e os resultados obtidos foram considerados satisfatórios. Devido à diferença na escala das imagens da figura 56 as superfícies (a) e (b) aparentemente apresentam uma textura pior que as demais, embora os resultados sejam equivalentes.

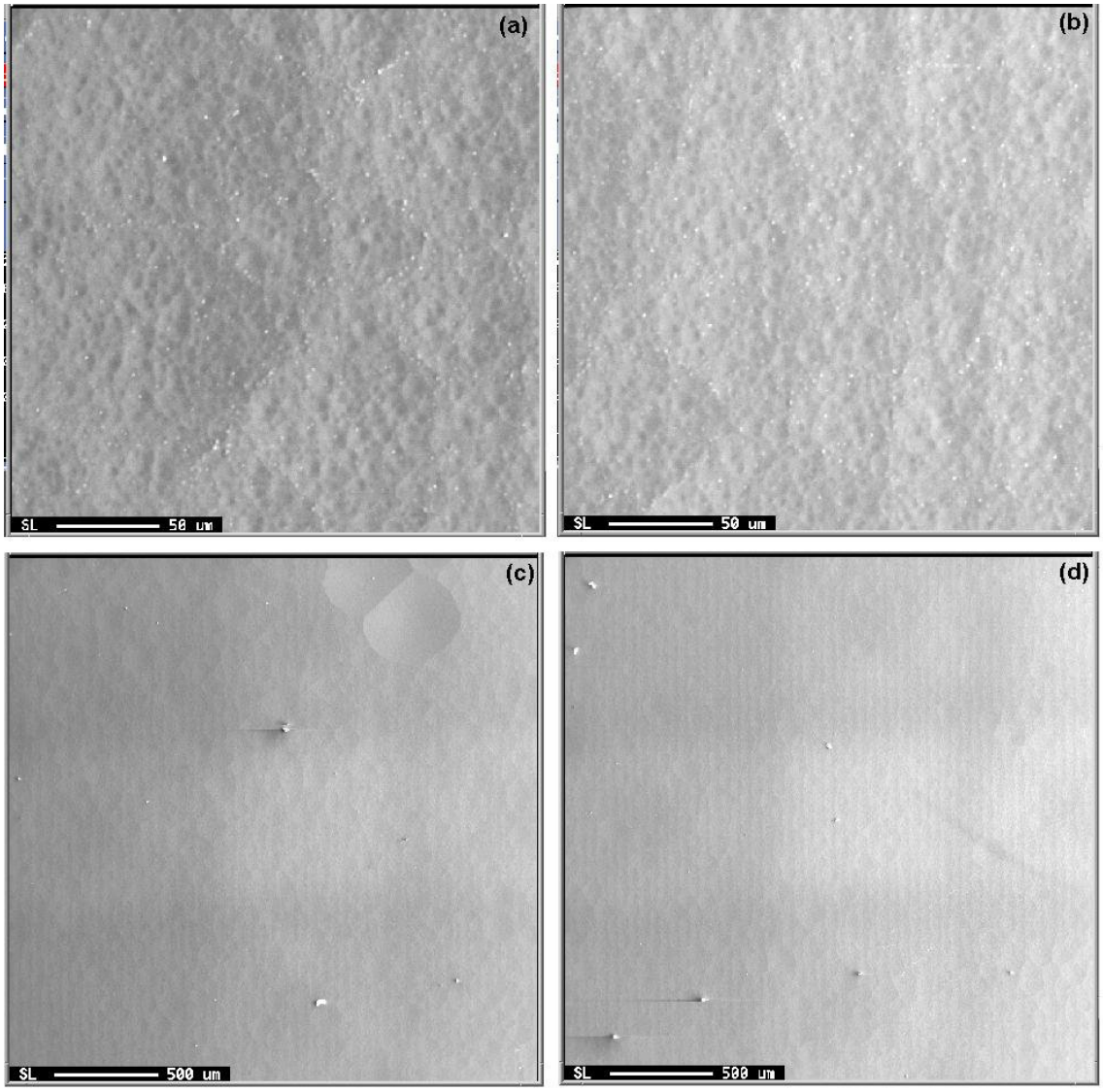

Figura 56 Textura da região central das estruturas (a) defocus, (b) astigmatismo, (c) aberração esférica e (d) quadrifole.

As amostras LCE, LT e RMLS passaram por analise no perfilometro óptico da Zygo. Para a LT, cuja forma pretendida pode ser vista na figura 57, foram realizadas medidas dentro e fora da estrutura, toda a região de análise se encontra na figura 58, e os valores de rugosidade Ra encontrados são respectivamente, 54 nm e 92 nm. O mapa da rugosidade resultante da analise no equipamento pode ser visto na figura que segue.

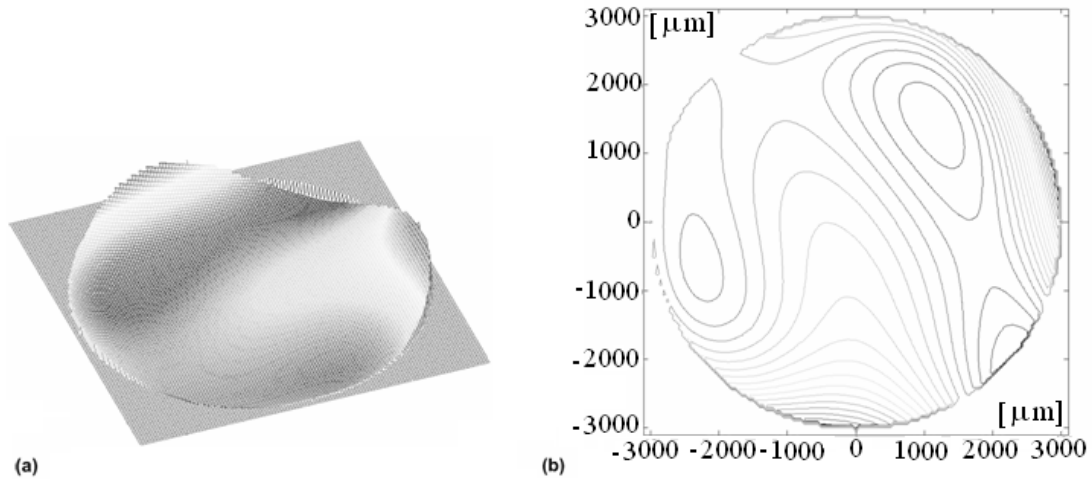

Figura 57 Forma planejada para a amostra LT.

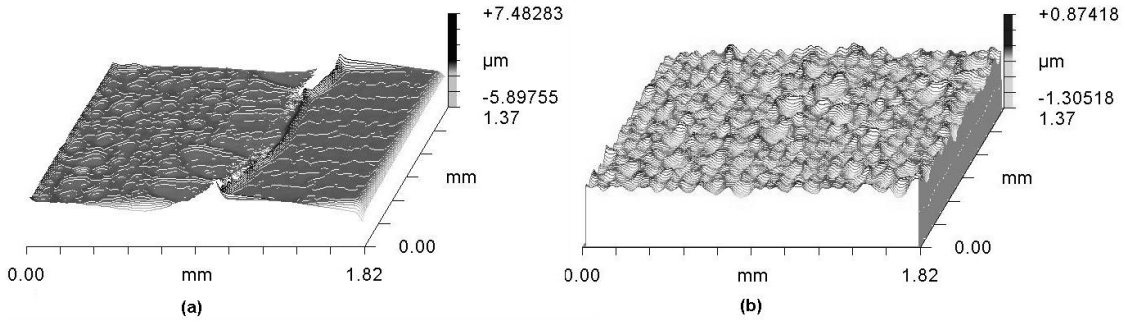

Figura 58 Mapa da rugosidade (a) na borda da estrutura LT e (b) no centro da estrutura.

Para a amostra LCE o valor de rugosidade Ra encontrado foi de 16 nm e o valor da rugosidade Ra encontrado para a RMLS, na figura 59, foi de 107 nm.

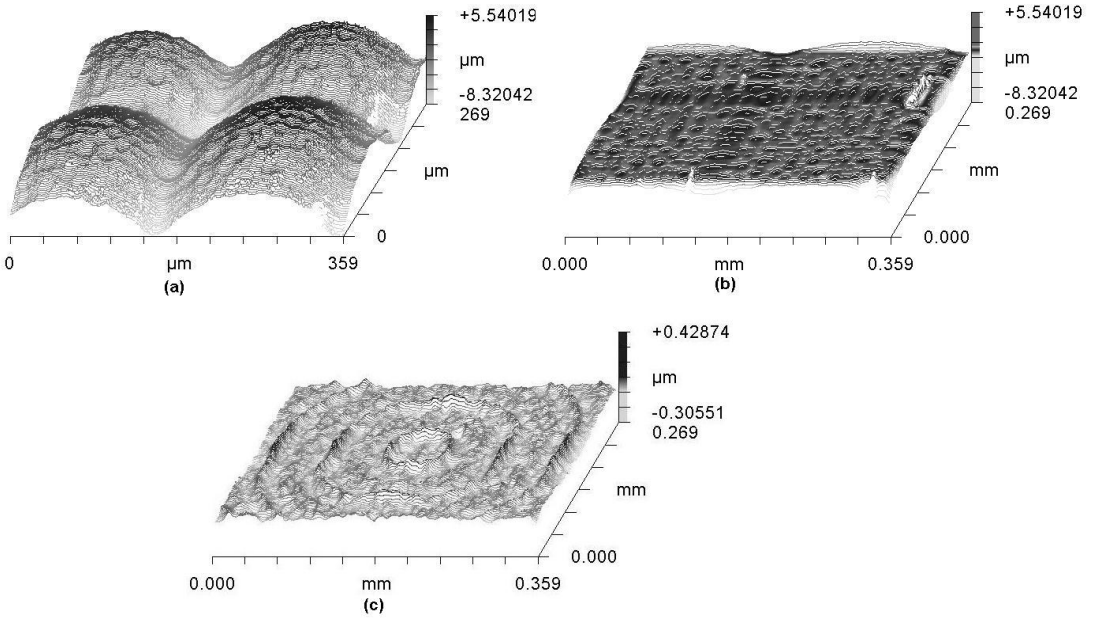

Figura 59 (a)superfície e (b) mapa da rugosidade na mesma região em que houve a reconstrução da superfície da amostra RMLS, (c) mapa da rugosidade da amostra LCE.

4.4 Rugosidade em estruturas ópticas

A produção de estruturas ópticas utilizando-se do processo de obtenção de calotas esféricas a partir da corrosão anisotrópica de silício com KOH pode ser realizada a partir da replicação da estrutura formada no silício em outro material, por moldagem, ou utilizando-se a própria estrutura formada. O processo de replicação da estrutura consiste na aplicação de um polímero (escolhido de maneira a atender as aplicações do dispositivo ou componente) sobre o molde de silício contendo a estrutura; a camada de polímero é então distribuída, curada e removida do molde de silício. O método de uniformização e cura do polímero depende das características do mesmo. Após a remoção do molde o dispositivo, ou componente, está pronto para a utilização.

Em estruturas onde não ocorrem replicação para um polímero, a rugosidade afeta diretamente o desempenho do componente produzido, seja por interferir nas características de reflexão ou por introduzir distorções nos feixes que interagem com o componente.

Já em estruturas onde ocorre replicação, como é o caso das redes de microlentes e outros componentes ópticos que atuam na região do visível, a

rugosidade também é relevante, mas um pouco menos crítica. Isso, por que pode ocorrer uma atenuação dos efeitos da rugosidade na refração do feixe de luz que passa através do componente devido às características do polímero utilizado. A rugosidade introduzida na frente de onda nessa atenuação se relaciona com o índice de refração do material utilizado para replicação, pela seguinte relação de dependência:

$$\sigma_d = \sigma_m (n-1) \tag{14}$$

Onde σ_d é a rugosidade efetiva introduzida a frente de onda quando está passa através do componente, σ_m é a rugosidade do molde construído em silício e *n* o índice de refração do material utilizado.

4.4 Sugestões para redução da rugosidade em processos de corrosão.

No decorrer da seção 3 deste trabalho vários aspectos que interferem na rugosidade da superfície do plano (100) foram abordados. Assim, a partir da explanação realizada na citada seção, pode-se inferir situações onde a rugosidade resultante do processo de corrosão seja menor possível.

Realizar o enxágüe da amostra em água deionizada, depois do mergulho em HF, por aproximadamente 60 segundos. De acordo com a figura 28, com esse tempo a influência do enxágüe na rugosidade é bem menor.

A concentração de KOH na solução de corrosão também é um fator importante no controle da rugosidade. Segundo as figuras 28 e 33, o valor ótimo para a concentração está em torno de 33% em peso de KOH em água.

A manutenção da temperatura elevada também contribui para a redução da rugosidade. Para H. Tanaka et al [39] e como pode ser observada na figura 30, a rugosidade tem um pico próximo dos 75°C e diminui a partir desse valor, assim a temperatura ótima para uma baixa rugosidade deve ser superior a 80°C, mas inferior à temperatura de ebulição da solução aquosa em torno dos 100ºC. Acreditamos, então, que a temperatura a ser utilizada está em torno de 90°C.

Outro fator importante é a agitação da solução, quando comparamos as figuras 29 e 34, é notória a diminuição da rugosidade com o sistema sendo agitado. Portanto deve-se utilizar um sistema de agitação para se manter a rugosidade baixa.

O acréscimo de aditivos[5] à solução de corrosão, ou a substituição do agente corrosivo também podem acarretar em uma menor rugosidade, como poder ser observado na Figura 33. Entretanto, existem alguns problemas nesses processos. A adição de IPA, apesar de efetiva, diminui a taxa de corrosão e limita a temperatura a que a solução pode ser submetida devido à volatilidade do aditivo. E o uso do TMAH além de ser tóxico encarece muito o processo.

Então para se manter a rugosidade em níveis baixos, sugerimos que o processo de corrosão ocorra nas seguintes condições: concentração de KOH de 33% em água a uma temperatura de 90°C, com agitação magnética e a amostra na posição vertical, para favorecer a renovação da solução na superfície. Pode-se ainda acrescentar uma etapa adicional a ser realizada com uma solução de KOH: IPA: H_2O = 30g: 9 ml: 21 ml, como sugerido por Yufang Lv [32].

Para as estruturas produzidas neste trabalho, foram utilizadas as seguintes condições de processo: enxágüe da amostra em água deionizada, depois do mergulho em HF, por aproximadamente 60 segundos, concentração de KOH de 33% em água a uma temperatura de 92°C, com agitação magnética, a amostra na posição vertical e sem a utilização de aditivos. Tais condições podem ser empregadas em trabalhos futuros a fim de manter a rugosidade em valores adequados.

[5] São utilizados como aditivos o ácido silicílico e o peróxido de di-sulfato de amônio para o TMAH e álcool isopropílico e o Sb_2O_3 para o KOH, por exemplo.

5. Considerações Finais

Este trabalho teve como principal objetivo investigar a rugosidade na superfície de lâminas de silício submetidas à corrosão com KOH, e em estruturas e componentes micro-ópticos produzidos utilizando-se a técnica formação de calotas esféricas por corrosão anisotrópica de silício com KOH.

A rugosidade está fortemente relacionada à eficiência de dispositivos e componentes micro-fabricados, sendo seu entendimento e controle de extrema relevância para o sucesso e o avanço de micro sistemas. Micro-fluídica, sistemas eletro mecânicos, óptica, em todos estes campos da micro-fabricação a rugosidade resultante dos processos tem se mostrado um fator limitante para uma miniaturização ainda maior destes dispositivos e para seu aumento de desempenho.

Para que essa investigação pudesse ser feita, realizou-se primeiramente um estudo a cerca dos conceitos básicos envolvendo a corrosão anisotrópica com KOH. Foram abordados neste estudo os planos cristalinos mais importantes, (100) (110) e (111) assim como a seletividade do KOH a estes planos, conceitos relativos à micro usinagem de superfície e de volume. Também foram tratadas de maneira ainda mais detalhada, o conceito de rugosidade, algumas das técnicas utilizadas para a obtenção de medidas de rugosidade e a técnica de formação e superposição de semi-esferas a partir da corrosão anisotrópica do silício com KOH.

A etapa seguinte do trabalho foi o levantamento dos principais fatores que afetam a rugosidade, como a concentração e temperatura da solução, a presença ou não de agitação, os planos cristalinos que apresentam maior rugosidade e como o tempo e a profundidade de corrosão interferem na rugosidade da superfície. Outros fatores, além dos citados, como o acréscimo de aditivos à solução de corrosão e a substituição do KOH por outro agente corrosivo também foram discutidos.

Todo o processamento das amostras foi descrito no decorrer da seção 4 deste trabalho, assim como os dados obtidos por perfilometria mecânica,

perfilometria óptica, microscopia eletrônica de varredura (*SEM*), e microscopia de força atômica (*AFM*) das amostras. Pudemos observar naquela seção que os valores médios de rugosidade encontrados para todas as amostras estava em torno de algumas centenas de nanometros e para algumas das amostras unidades de nanometros. Isso viabiliza aplicações em óptica e micro-óptica visto que, para essas aplicações os valores de rugosidade devem ser menores que $\lambda/10$, onde λ é o comprimento de onda da luz utilizada, em aplicações oftalmológicas e para aberrômetria λ está entre 550 nm e 850 nm.

Dentre as varias aplicações deste estudo e da técnica de formação de estruturas arbitrarias pela formação e superposição de calotas esféricas, podemos destacar a produção de rede de microlentes de silício para $\lambda > 1100$ nm presente na amostra RMLS e a produção as lentes personalizadas para correções oftalmológicas uma delas na amostra LT.

Apesar de o silício ser opaco a luz visível, ele é transparente em uma grande faixa do espectro infravermelho, assim uma rede de microlentes plano-convexas deste material colocadas sobre um sensor de imagem no infravermelho torna o sistema mais eficiente. O aumento da eficiência deste sensor se deve a redução da dispersão do feixe incidente proporcionada pela rede de microlentes. As aplicações das microlentes de silício estão atreladas às aplicações dadas aos sensores de infravermelho, dentre as quais podemos citar sensoriamento de gases, sensores de presença e movimento, agricultura de precisão, comunicação óptica em espaço livre, medicina e biologia, imageamento aéreo e por satélite, sistemas de visão noturna e combate a incêndios florestais. A reconstrução da superfície desta rede de microlentes pode ser vista na figura 59 (a).

A motivação para a construção de lentes personalizadas para correções oftálmicas com a técnica de formação e superposição de calotas esféricas em silício surgiu da leitura do trabalho de I. Cox [40]. Segundo o autor, as lentes convencionais atendem de maneira satisfatória somente 38% dos pacientes, porque não corrigirem aberrações esféricas de alta ordem. E na maior parte dos casos, a maior aberração esférica encontrada é a relativa ao termo de terceira ordem de Zernike, como Coma e Trifole. Também foi constatado que a correção dos termos de alta ordem melhora substancialmente a qualidade da imagem formada na retina dos pacientes.

A aplicação para lentes personalizadas para correções oftálmicas se mostrou bastante promissora já que em 2007 a indústria de lentes de contato foi presenteada com um grande crescimento e com o desenvolvimento de novos produtos. O setor oftálmico, como um todo, cresceu 250 % comparado aos cinco últimos anos. A indústria de lentes de contato permanece em alta com previsões de crescimento de 7 a 8 % nos USA e em todo mundo nos próximos anos, segundo especialistas. De acordo com dados obtidos a partir de *Jeff Johnson*, *OD, MBA*, um analista sênior de tecnologia medica e *Robert W. Baird & Co. Inc*. estima-se que o mercado de lentes de contato gelatinosas (*soft lenses*) em todo mundo, movimenta algo próximo de $4.8 bilhões, sendo os Estados Unidos responsáveis por algo próximo de $1.8 bilhões [41].

Um estudo como o realizado neste trabalho favorece o desenvolvimento de novos trabalhos no campo de micro-fabricação. Como sugestão para trabalhos futuros, podemos citar: Investigação da utilização de aditivos a solução de corrosão; Investigação dos fatores que alteram a anisotropia; escalonamento, otimização e reprodutividade de estruturas formadas com a técnica de gênese e superposição de calotas esféricas a partir da corrosão do silício com KOH.

6. Anexos

Segue abaixo uma descrição detalhada do processo utilizado para a produção de estruturas a partir da corrosão anisotrópica do silício com KOH. O processo completo consiste de 8 etapas, que vão desde a preparação da amostra até a replicação do dispositivo. As amostras construídas durante este trabalho passaram por todos os procedimentos descritos abaixo, excetuando-se a replicação. Foram aplicadas ao processo, com exceção da utilização de aditivos, todas as observações realizadas ao longo do trabalho para a redução da rugosidade.

O processo de preparação das lâminas tem por objetivo a clivagem das amostras em um tamanho adequado ao manuseio e a superfície arbitrária que deverá ser formada. No processo de limpeza as amostras são submetidas a diferentes agentes químicos com o intuito de remover resíduos orgânicos e metálicos que possam existir em sua superfície, essa é uma etapa de fundamental importância para a qualidade da estrutura construída.

O processo de fotolitografia tem por objetivo gravar o padrão, que formará a superfície, na amostra. A inspeção da amostra que é realizada através de um microscópio óptico pelo operador torna está etapa a mais lenta do processo, isso porque deve ser verificada a qualidade de todo o padrão antes de permitir que a amostra prossiga. Qualquer erro aqui faz com que amostra passe por todo o processo novamente.

A corrosão do dióxido de silício tem o intuito de transferir o padrão anteriormente sobre um polímero para a superfície do silício, transformando o dióxido em máscara para a corrosão do silício. Essa etapa exige cuidado máximo, já que o agente corrosivo contém ácido fluorídrico na fórmula.

Os processos de corrosão para abertura das pirâmides e para formação das estruturas, assim como os demais se encontram pormenorizados ao longo deste trabalho e têm como objetivo a formação da estrutura.

Passo N°	Descrição	Equipamento	Parâmetros	Alvo
1	**Preparação de Lâmina**			
1,1	Inspeção			
1.2	Deposição de Fotoresiste S1813	*Spinner*	1000rpm (5s), 4000rpm (30s)	
1.3	*Bake*	chapa quente	100ºC (1min)	
1.4	Clivagem das amostras	Bancada		
2	**Limpezas**			
2,1	Acetona	Capela	ultrasom (5min)	
2,2	Isopropanol	Capela	ultrasom (5min)	
2,3	RCA1	Capela	80ºC (10min)	
2,4	RCA2	Capela	80ºC (10min)	
2,5	Banho água DI	Capela	1 min	
3	**Fotolitografia (Lente utilizada n°5)**			
3.1	Secagem	chapa quente	100°C (3min)	
3.2	*Prime* HMDS	*Spinner*	1000rpm (5s), 5000rpm (30s)	
3.3	*Prebake*	chapa quente	100°C (2min)	
3.4	Deposição de Fotoresiste S1813	*Spinner*	1000rpm (5s), 5000rpm (30s)	
3.5	*Prebake*	chapa quente	100°C (2min)	
3.6	Exposição	*Laser Writer*	depende do padrão	
3.7	Revelação		30s	
3.8	Banho água DI	*Spinner*	1500rpm (30s)	
3.9	*Posbake*	chapa quente	100°C (15min)	
3.10	Inspeção	Microscópio Óptico		
4	***Etching* do Oxido**			
\4.1	BHF	Capela	NH4F:HF (7:1) 700A/min	10min
\4.2	Banho água DI	Capela	1 min	
5	***Etching* KOH (abertura das pirâmides)**			
5.1	*Etching* KOH	Capela	KOH (33% pp) 1,8μm/min	depende do padrão
5.2	Banho água DI	Capela	1 min	
6	***Etching* do Oxido Restante**			
6.1	Acetona	Capela	ultrasom (5min)	
6.2	Isopropanol	Capela	ultrasom (5min)	
6.3	BHF	Capela	NH4F:HF (7:1) 700A/min	10min
6.4	Banho água DI	Capela	1 min	
6.5	Inspeção da remoção			A amostra deve estar Hidrofóbica
7	***Etching* KOH**			
7.1	*Etching* KOH	Capela	KOH (33% pp) 1,8μm/min	depende do padrão
7.2	Banho água DI	Capela	1 min	
7.3	Inspeção	Microscópio Óptico		
8	**Replicação**			
8.1	Anti-aderente (óleo de silicone)	Capela		
7.2	Aplicação do polímero	Capela		
7.3	Cura do polímero	Luz UV		

7. Referências Bibliográficas

[1] G. Kovacs; *"Micromachined Transducers Sourcebook"*, WCB-McGraw-Hill, 1998

[2] Gad-el-Hak M. *"The MEMS handbook"* CRC Press LLC, 2002.

[3] Y. Lv, J. Ma , J. Zou, X. Wang. *"Research of anisotropic etching in KOH water solution with isopropyl alcohol."* Communications, Circuits and Systems and West Sino Expositions, IEEE International Conference on Volume 2, págs 1779 – 1783. 2002.

[4] S. M.Sze. *"Semiconductor Devices physics and technology"* 2ª ed. Jonh Wiley and Sons, Inc.págs 428-429. 2002.

[5] E. D. Palik, et al "*Etching roughness for (100) silicon surfaces in aqueous KOH."* J. Appl. Phys. 70(6), págs 3291-3300, 1991.

[6] Y.-P Zhao, et al "*Surface-roughness effect on capacitance and leakage current of an insulating film."* Physical Review B, Vol. 60, No. 12 , págs 9157-9164. 1999.

[7] S. M. Resende. *"Materiais e dispositivos eletrônicos"* 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004 págs 20-42.

[8] http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/sque/diamond/structure/ acessado em 17/01/2008

[9] http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600024&lng=in&nrm=iso&tlng=in acessado em 17/01/2008

[10] K. Sato et al. "*Characterization of Orientation-Dependent Etching Properties of Single-Crystal Silicon: Effects of KOH Concentration."* Sensors and Actuators, A 64, págs 87-93. 1998.

[11] Fulong. Y, *et al*. "*Micro-fabrication of crystalline silicon by controlled alkali etching."* Journal of Materials Processing Technology 149, págs 567–572. 2004.

[12] D. L. Kendall, W. P. Eaton, R. Manginell and T. G. Digges Jr., "*Micromirror arrays using KOH:H2O micromachining of silicon for lens templates, geodesic lenses, and other applications*," Opt. Eng. **33** (11), págs 3578-3588. 1994.

[13] D.W. de Lima Monteiro, O. Akhzar-Mehr, P.M. Sarro and G. Vdovin, *"Single-mask micro fabrication of aspherical optics using KOH anisotropic etching of Si."*, Optics Express, Vol. 11, No. 18 , págs 2244-2252. 2003.

[14] AGOSTINHO. O L; RODRIGUES. A C S; LIRANI, J: "*Tolerâncias, ajustes, desvios e analise de dimensões."* , S Paulo: Editora Edgard Blucher. 2004.

[15] T. E. Jenkins. *"Semiconductor Science: Growth and characterization techniques"* 1ª ed. Prentice Hall Limited.1995.

[16]Maliska. A. M., "*Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise".*Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC,Laboratório de Caracterização microestrutural e Análise de Imagens-LCMAI

[17] http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/02.html acessado em 15/10/2009

[18] T. Baum, J. Satherley, D.J. Schiffrin, *"Contact Angle, Gas Bubble Detachment, and Surface Roughness in the Anisotropic Dissolution of Si(100) in Aqueus KOH."*, Langmuir, Vol. 14, , págs 2925-2928. 1998.

[19] K. Sato, M. Shikida, T. Yamashiro, M.Tsunekawa and S. Ito, *"Characterization Of Anisotropic Etching Properties Of Single-Crystal Silicon: Surface roughening As A Function Of Crystallographic Orientation."* Micro Electro Mechanical Systems, págs 201-206. 1998.

[20] M. Shikida, *et al. "Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions".* Sensors and Actuators, A 80, págs 179-188. 2000.

[21] G. Findler, *et al* "*Temporal evolution of silicon surface roughness during anisotropic etching processes.*" Micro Electro Mechanical Systems. págs 62-66. 1992.

[22] Sardella, Antônio. "Química" 4. ed. São Paulo: Ática, 2000 págs 150-151

[23] R. Divan, H. Camon, N. Moldovan, M. Dilhan."*Limiting Roughness in Anisotropic Etching."* IEEE. págs 553-556. 1997.

[24] M.M. Noor, B. Y. Majlis. "*The effects of temperature and KOH concentration on silicon etching rate and membrane surface roughness."* ICSE .págs 524-527. 2002.

[25] K. Biswas. S. Kal. *"Etching characteristics of KOH, TMAH, and dual doped TMAH for bulk micromachining of silicon."* Microelectronics Journal 37, págs 519-525. 2006.

[26] I. Zubel, M. Kramkowska. *"The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etching in KOH and TMAH solutions."* Sensors and Actuators, A 93, págs 138-147. 2001.

[27] J. Chen, *et al*. *"Study of anisotropic etching of (100) Si with ultrasonic agitation""* Sensors and Actuators, A 96, págs 152-156. 2002.

[28] C. –R. Yang, *et al*. *"Effects of mechanical agitation and surfactant additive on silicon anisotropic etching in alkaline KOH solution"* Sensors and Actuators, A 119, págs 263-270. 2005.

[29] R. Iosub, *et al*. *"Silicon membranes fabrication by wet anisotropic etching"* Sensors and Actuators, A 99, págs 104-111. 2002.

[30] C. Moldovan, *et al*. *"Anisotropic etching of silicon in a complexant redox alkaline system."* Sensors and Actuators, B 58, págs 438-449. 1999.

[31] C. Mihalcea, *et al*. *"Improved anisotropic deep etching in KOH-solutoins to fabricate highly specular surfaces."* Microelectronic Engineering, 57-58, págs 781-786. 2001.

[32] Y. Lv, J. Ma , J. Zou, X. Wang. *"Research of anisotropic etching in KOH water solution with isopropyl alcohol."* Communications, Circuits and Systems and West Sino Expositions, IEEE International Conference on Volume 2, págs 1779 – 1783. 2002.

[33] C. Bergenstof Nielsen, *et al*. *" Particle precipitation in connection with KOH etching."* Journal of The Electrochemical Society,151, págs G338 – G342. 2004.

[34] H. Tanaka, *et al. " Effects of small amount of impurities on etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions."* Sensors and Actuators, A 82, págs 270-273. 2000.

[35] http://web.princeton.edu/sites/ehs/labsafetymanual/cheminfo/piranha.htm – Disponível em 28/11/2009.

[36] H. Schröder et al. *"Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formation, prevention and removal."* Micromechanical Microengineering, 1999.

[37] M. A. Gosálvez, R. M. Nieminen *"Surface morphology during anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon"* New Journal of Physics **5.** págs 100.1–100.28. 2003.

[38] Instruction Manual LaserWriter 405, www.microtechweb.com

[39] H. Tanaka et al. "*Fast Wet Anisotropic Etching of Si{100} and {110} with a Smooth Surface in Ultra-High Temperature KOH Solutions.*" IEEE, 2003.

[40] I. COX , "*Customized vision correction Devices*," Adaptive Optics for Vision Science. 2006.

[41] http://www.clspectrum.com/article.aspx?article=101240 – Disponível em 28/01/2008.