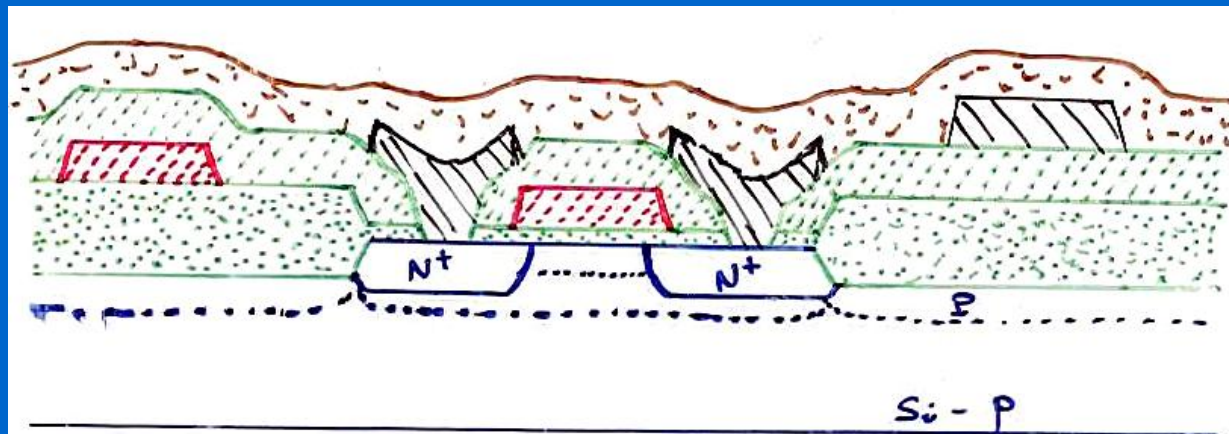


# CORROSÃO ÚMIDA E LIMPEZA NA TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS



<u>cor</u>	<u>material.</u>
—	Si
.....	SiO <sub>2</sub> térmico
////	SiO <sub>2</sub> depositado
////	Si - poli
////	Al.
.....	SiN

# CORROSÃO ÚMIDA NA MICROELETRÔNICA

## DEFINIÇÃO DE PADRÕES

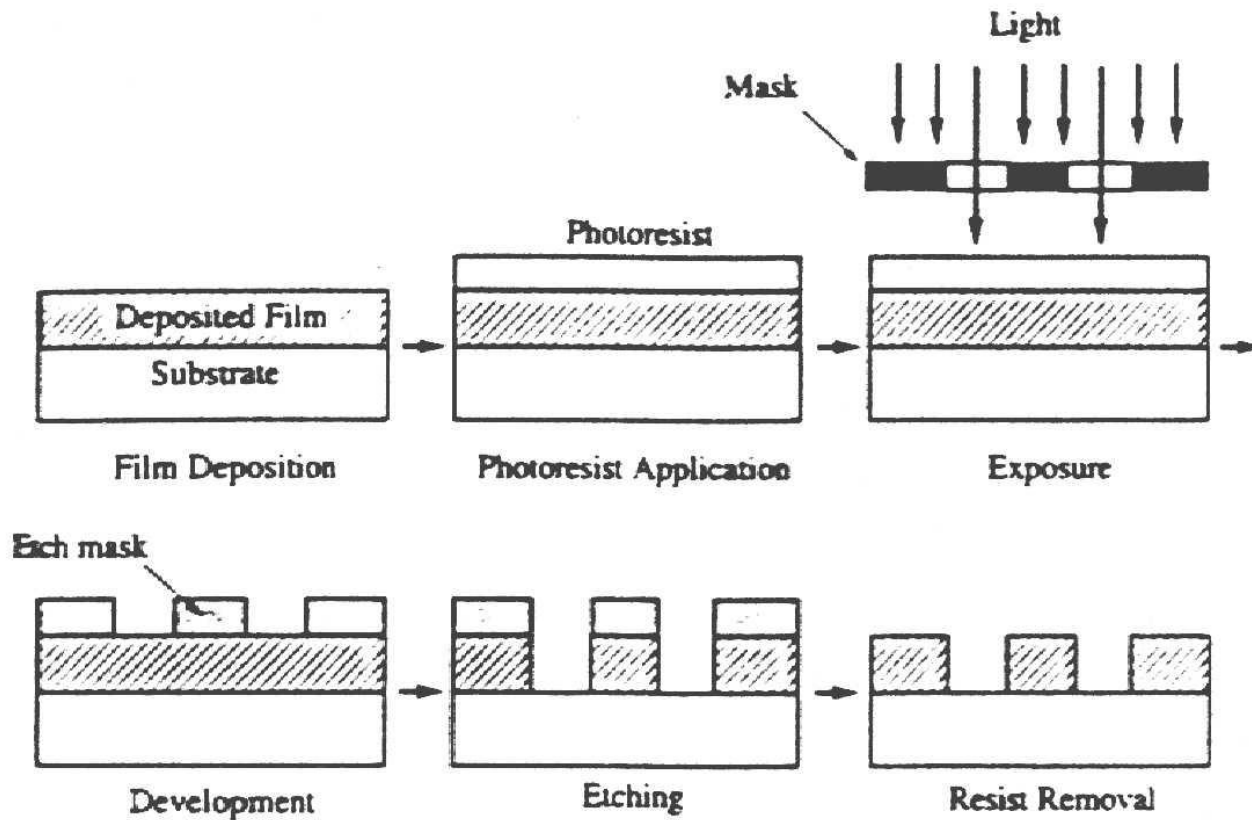
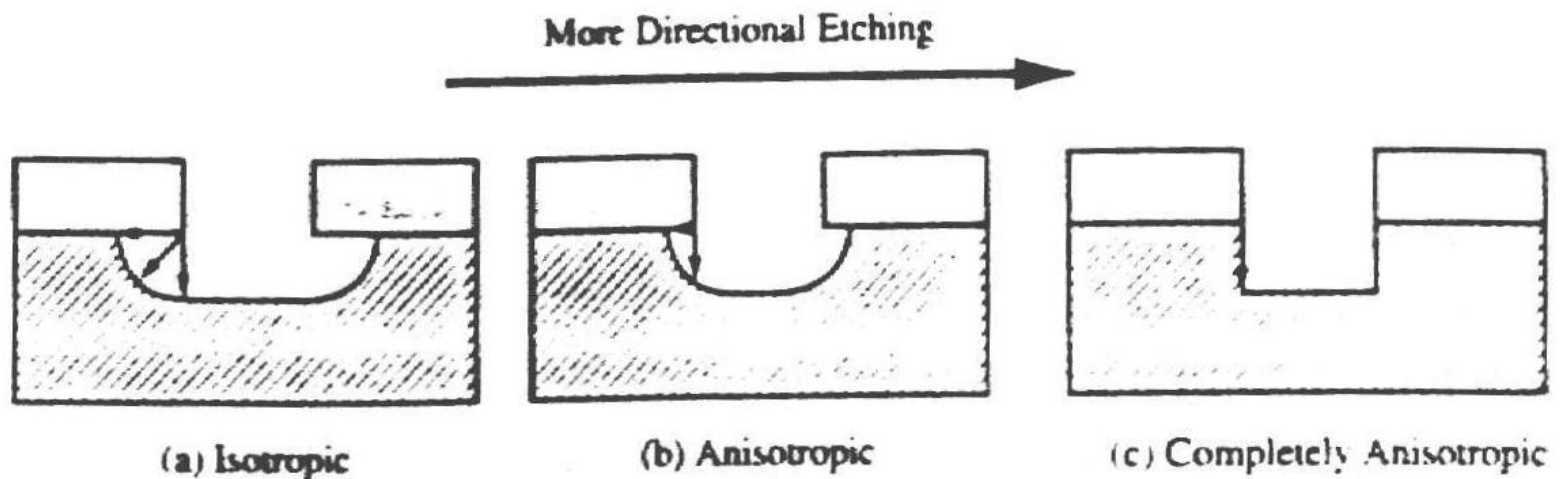


Figure 10-1 General process used in integrated circuit fabrication to define patterned films.

# CORROSÃO ÚMIDA NA MICROELETRÔNICA

## PERFIS DE *ETCHINGS*

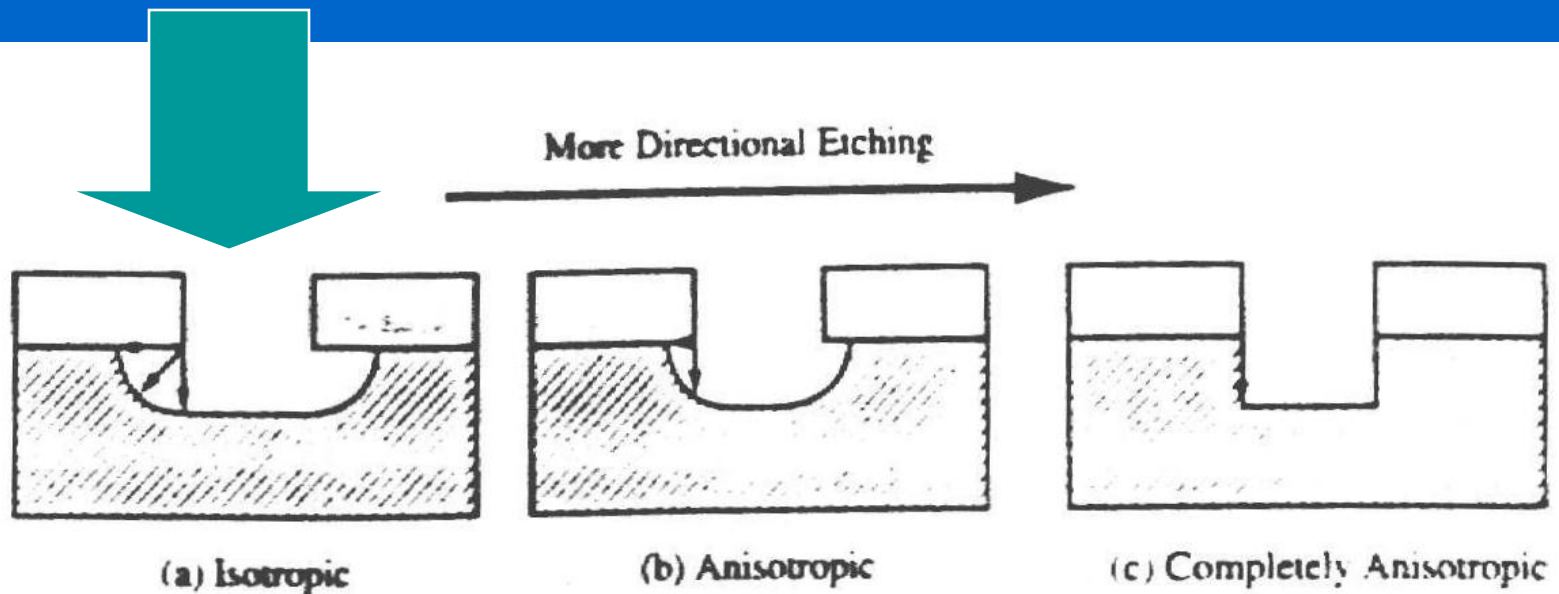


**Figure 10-3** Etch profiles for different degrees of anisotropic, or directional, etching: (a) purely isotropic etching; (b) anisotropic etching; (c) completely anisotropic etching.

# CORROSÃO ÚMIDA NA MICROELETRÔNICA

## PERFIS DE *ETCHINGS*

### CARACTERÍSTICA DA CORROSÃO ÚMIDA



**Figure 10-3** Etch profiles for different degrees of anisotropic, or directional, etching: (a) purely isotropic etching; (b) anisotropic etching; (c) completely anisotropic etching.

# CORROSÃO ÚMIDA NA MICROELETRÔNICA

## PRINCIPAIS PRODUTOS P/ ETCHING

Table 10-1 Common wet chemical etchants for various thin films used in IC fabrication

Material	Etchant	Comments
SiO <sub>2</sub>	HF (49% in water) "straight HF" NH <sub>4</sub> F:HF (6:1) "Buffered HF" or "BOE"	Selective over Si (i.e., will etch Si very slowly in comparison). Etch rate depends on film density, doping. About 1/2 th the etch rate of straight HF. Etch rate depends on film density, doping. Will not lift up photoresist like straight HF.
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	HF (49%) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O (boiling @ 130-150°C)	Etch rate depends strongly on film density, O, H in film. Selective over SiO <sub>2</sub> . Requires oxide mask.
Al	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub> :CH <sub>3</sub> COOH (16:2:1:1)	Selective over Si, SiO <sub>2</sub> , and photoresist.
Polysilicon	HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:HF (+ CH <sub>3</sub> COOH) (50:20:1)	Etch rate depends on etchant composition.
Single crystal Si	HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:HF (+ CH <sub>3</sub> COOH) (50:20:1) KOH:H <sub>2</sub> O:IPA (23 wt. % KOH, 13 wt. % IPA)	Etch rate depends on etchant composition. Crystallographically selective; relative etch rates: (100): 100 (111): 1
Ti	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1:5)	Selective over TiSi <sub>2</sub>
TiN	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1:5)	Selective over TiSi <sub>2</sub>
TiSi <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> F:HF (6:1)	
Photoresist	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (125°C) Organic strippers	For wafers without metal. For wafers with metal.

## LIMPEZA NA MICROELETRÔNICA

### NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO E DENSIDADES DE DEFEITOS:

- ***CRITICAL DEFECT SIZE***: tamanho máximo da partícula p/ criar um defeito em um chip =  $1/2$  da mínima largura de linha;

## LIMPEZA NA MICROELETRÔNICA

### NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO E DENSIDADES DE DEFEITOS:

- **CRITICAL DEFECT SIZE:** tamanho máximo da partícula p/ criar um defeito em um chip =  $1/2$  da mínima largura de linha;
- **LOCALIZED LIGHT SCATTERES (LLS):** densidade de partículas medidas sobre lâminas virgens - sistemas automáticos - LASER;

## LIMPEZA NA MICROELETRÔNICA

### NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO E DENSIDADES DE DEFEITOS:

- **CRITICAL DEFECT SIZE:** tamanho máximo da partícula p/ criar um defeito em um chip =  $1/2$  da mínima largura de linha;
- **LOCALIZED LIGHT SCATTERES (LLS):** densidade de partículas medidas sobre lâminas virgens - sistemas automáticos - LASER;
- **GATE OXIDE INTEGRITY (GOI):** controle de contaminantes no processo de fabricação dos isolantes de porta MOS - campos elétricos aplicados à porta - testar a tensão de ruptura máxima;



## LIMPEZA NA MICROELETRÔNICA

### NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO E DENSIDADES DE DEFEITOS:

- **CRITICAL DEFECT SIZE:** tamanho máximo da partícula p/ criar um defeito em um chip = 1/2 da mínima largura de linha;
- **LOCALIZED LIGHT SCATTERES (LLS):** densidade de partículas medidas sobre lâminas virgens - sistemas automáticos - LASER;
- **GATE OXIDE INTEGRITY (GOI):** controle de contaminantes no processo de fabricação dos isolantes de porta MOS - campos elétricos aplicados à porta - testar a tensão de ruptura máxima;
- **CONTAMINAÇÃO POR Fe, Na, Ca:** da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

# LIMPEZA NA MICROELETRÔNICA

**Table 4-1** Semiconductor industry projected progress in chip size and feature size and the implications of this progress for defect size, density and contamination levels [4.1]

Year of First DRAM Shipment	1997	1999	2003	2006	2009	2012
Minimum Feature Size	250 nm	180 nm	130 nm	100 nm	70 nm	50 nm
Wafer Diameter (mm)	200	300	300	300	450	450
DRAM Bits/Chip	256M	1G	4G	16G	64G	256G
DRAM Chip Size (mm <sup>2</sup> )	280	400	560	790	1120	1580
Microprocessor Transistors/chip	11M	21M	76M	200M	520M	1.40B
Maximum Wiring Levels	6	6-7	7	7-8	8-9	9
Minimum Mask Count	22	22/24	24	24/26	26/28	28
<b>Critical Defect Size</b>	<b>125 nm</b>	<b>90 nm</b>	<b>65 nm</b>	<b>50 nm</b>	<b>35 nm</b>	<b>25 nm</b>
<b>Starting Wafer Total LLS (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0.60</b>	<b>0.29</b>	<b>0.14</b>	<b>0.06</b>	<b>0.03</b>	<b>0.015</b>
<b>DRAM GOI Defect Density (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0.06</b>	<b>0.03</b>	<b>0.014</b>	<b>0.006</b>	<b>0.003</b>	<b>0.001</b>
<b>Logic GOI Defect Density (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0.15</b>	<b>0.15</b>	<b>0.08</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>0.03</b>
<b>Starting Wafer Total Bulk Fe (cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>3 × 10<sup>10</sup></b>	<b>1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>
<b>Critical Metals on Wafer Surface After Cleaning (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>5 × 10<sup>9</sup></b>	<b>4 × 10<sup>9</sup></b>	<b>2 × 10<sup>9</sup></b>	<b>1 × 10<sup>9</sup></b>	<b>&lt; 10<sup>9</sup></b>	<b>&lt; 10<sup>9</sup></b>
<b>Starting Material Recombination Lifetime (µsec)</b>	<b>≥ 300</b>	<b>≥ 325</b>	<b>≥ 325</b>	<b>≥ 325</b>	<b>≥ 450</b>	<b>≥ 450</b>

# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

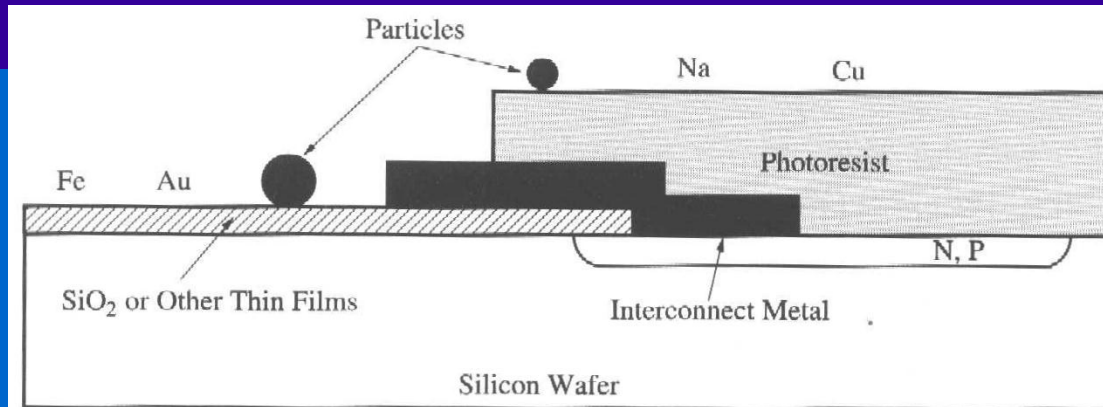
## CONTAMINAÇÃO PROVENIENTE:

•ETAPAS DE PROCESSOS;

•MANIPULAÇÃO/AMOSTRAS;

•SOLUÇÕES QUÍMICAS;

•SALAS SEM CONTROLE DE  
PARTÍCULAS.



**Figure 4-1** Example of a silicon wafer ready for cleaning. Contaminants include photoresist films, particles (usually 0.01 – 100  $\mu\text{m}$  in size) and small concentrations of atoms or small clusters of metals, alkali ions, and other species.

# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

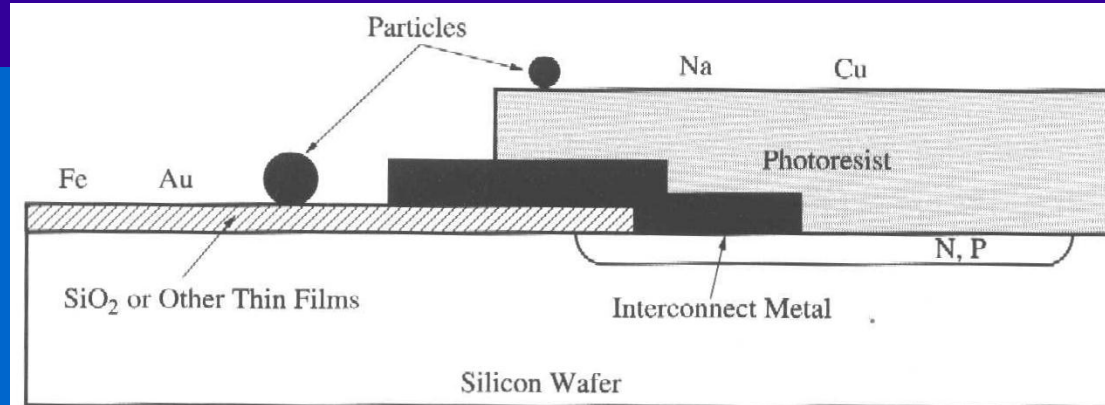
CONTAMINAÇÃO  
PROVENIENTE:

•ETAPAS DE PROCESSOS;

•MANIPULAÇÃO/AMOSTRAS;

•SOLUÇÕES QUÍMICAS

•SALAS SEM CONTROLE DE  
PARTÍCULAS;



**Figure 4-1** Example of a silicon wafer ready for cleaning. Contaminants include photoresist films, particles (usually 0.01 – 100  $\mu\text{m}$  in size) and small concentrations of atoms or small clusters of metals, alkali ions, and other species.

ELEMENTOS INDESEJÁVEIS: Fe, Cu , Au

# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

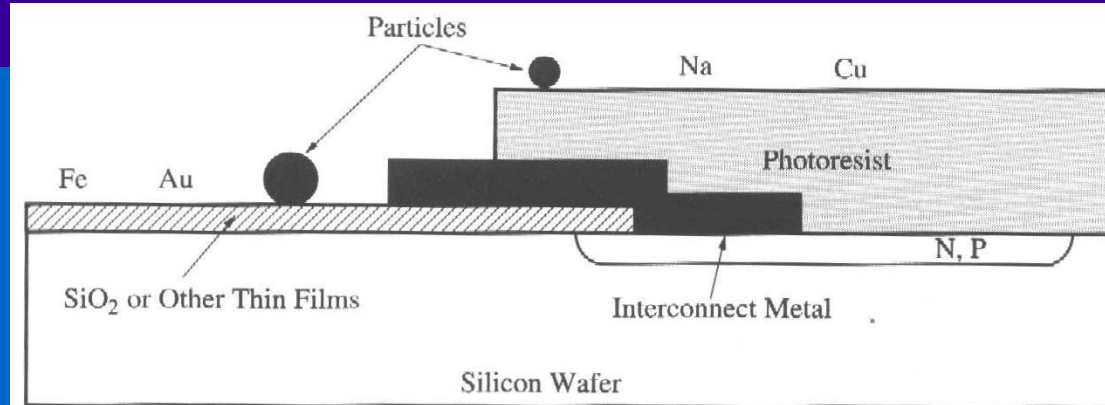
## CONTAMINAÇÃO PROVENIENTE:

•ETAPAS DE PROCESSOS;

•MANIPULAÇÃO/AMOSTRAS;

•SOLUÇÕES QUÍMICAS;

•SALAS SEM CONTROLE DE  
PARTÍCULAS.



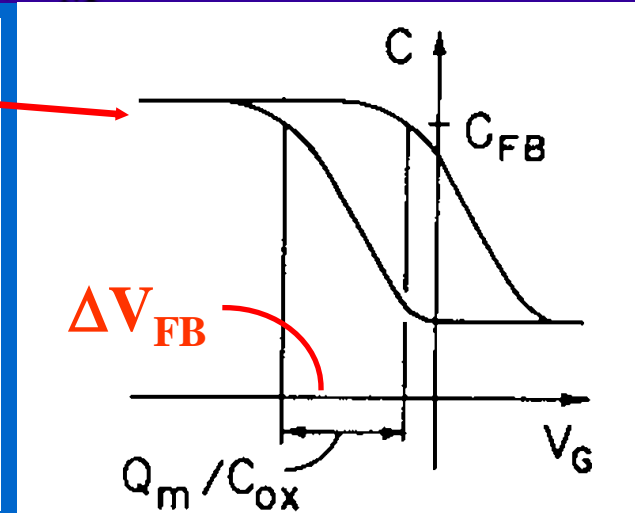
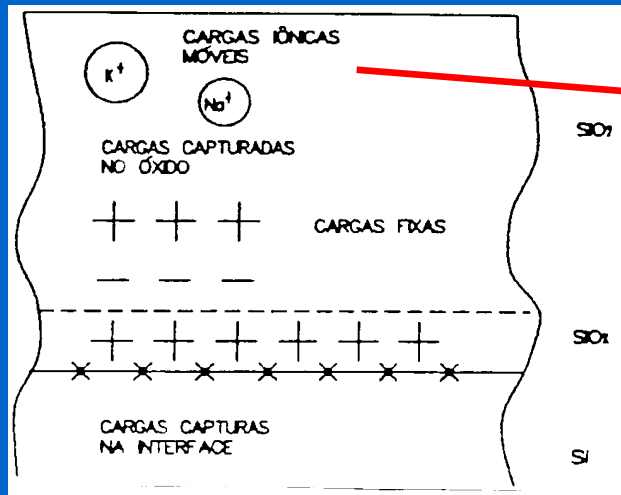
**Figure 4-1** Example of a silicon wafer ready for cleaning. Contaminants include photoresist films, particles (usually 0.01 – 100  $\mu\text{m}$  in size) and small concentrations of atoms or small clusters of metals, alkali ions, and other species.

ELEMENTOS INDESEJÁVEIS: Fe, Cu , Au  
e principalmente íons alcalinos Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>.

# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

## cargas móveis no óxido ( $Q_M$ ) - íons alcalinos

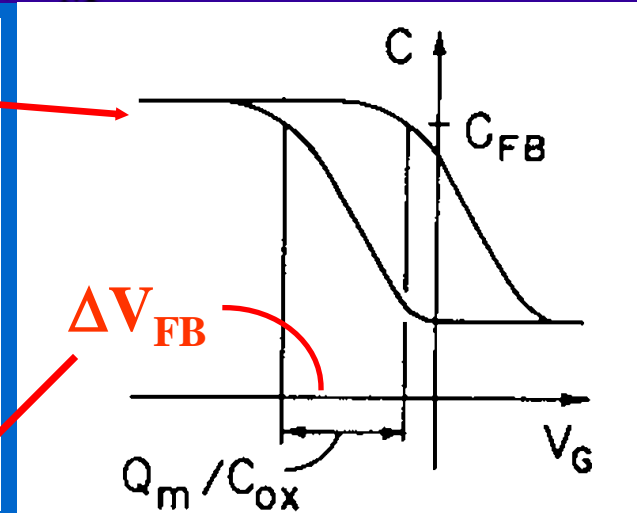
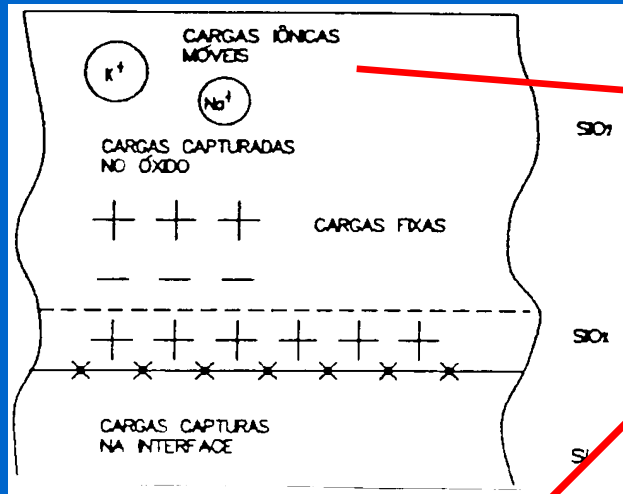
CAPACITOR  
MOS  
METAL  
ÓXIDO  
SILÍCIO



# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

## cargas móveis no óxido ( $Q_M$ ) - íons alcalinos

CAPACITOR  
MOS  
METAL  
ÓXIDO  
SILÍCIO



P/ óxido de 10nm e  
 $Q_M = 6.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ,  
 $\Delta V_{TH} = 0.1 \text{ V}$

$$V_{TH} = V_{FB} + \frac{\sqrt{2\epsilon_{Si} N_A (2\phi_f)}}{C_{ox}} + \frac{qQ_M}{C_{ox}}$$

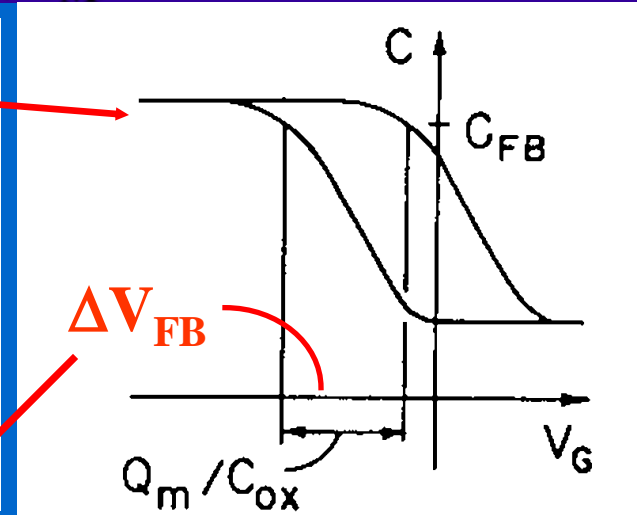
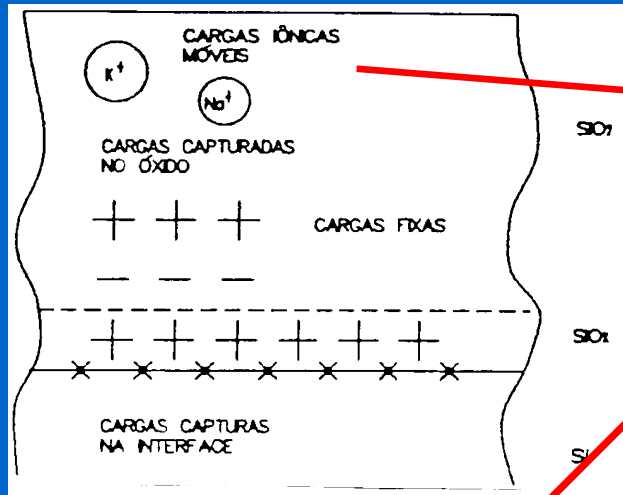
TENSÃO DE LIMIAR

TENSÃO DE *FLAT-BAND*

# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

## cargas móveis no óxido ( $Q_M$ ) - íons alcalinos

CAPACITOR  
MOS  
METAL  
ÓXIDO  
SILÍCIO



P/ óxido de 10nm e  
 $Q_M = 6.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ,  
 $\Delta V_{TH} = 0.1 \text{ V}$

$$V_{TH} = V_{FB} + \frac{\sqrt{2\varepsilon_{Si} N_A (2\phi_f)}}{C_{ox}} + \frac{qQ_M}{C_{ox}}$$

TENSÃO DE LIMIAR

TENSÃO DE *FLAT-BAND*

**NÍVEIS ACEITÁVEIS -  $Q_M \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$**



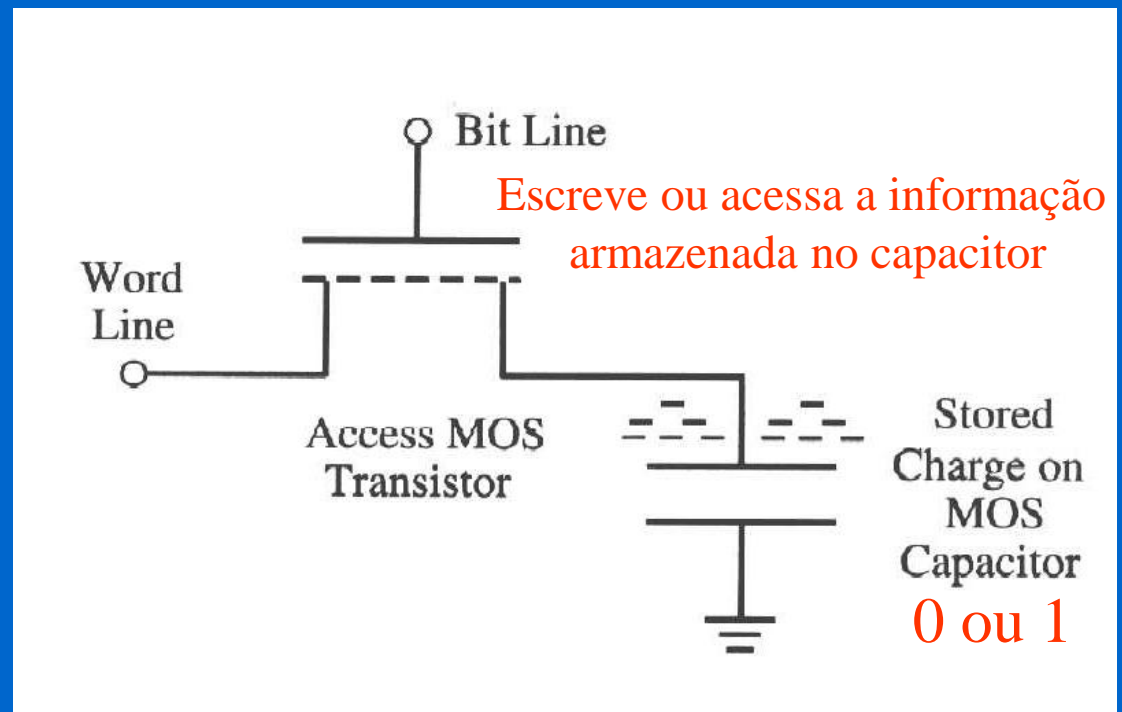
# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

MEMÓRIAS DE DRAM (MEMÓRIAS DE ACESSO RANDÔMICO-DINÂMICAS)

BITS- GUARDADOS NA FORMA DE CARGA  
ARMAZENADA EM UM CAPACITOR MOS

atualmente  $\Rightarrow$  256Mbits DRAMs

A informação  
armazenada no  
capacitor espera  
para ser lida



# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

MEMÓRIAS DE DRAM (MEMÓRIAS DE ACESSO RANDÔMICO-DINÂMICAS)

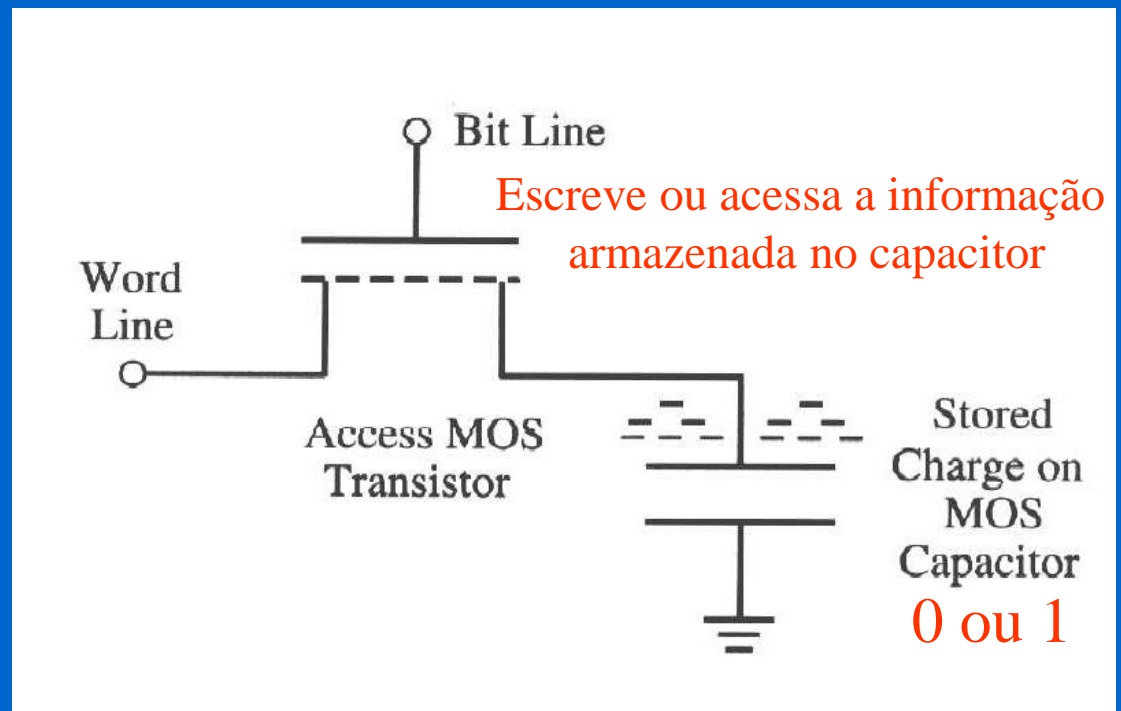
BITS- GUARDADOS NA FORMA DE CARGA  
ARMAZENADA EM UM CAPACITOR MOS

atualmente  $\Rightarrow$  256Mbits DRAMs

A informação armazenada no capacitor espera para ser lida



$I_{\text{FUGA}}$  no capacitor diminui gradativamente a carga armazenada



Devido à elementos metálicos: Cu, Fe, Au

# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

MEMÓRIAS DE DRAM (MEMÓRIAS DE ACESSO RANDÔMICO-DINÂMICAS)

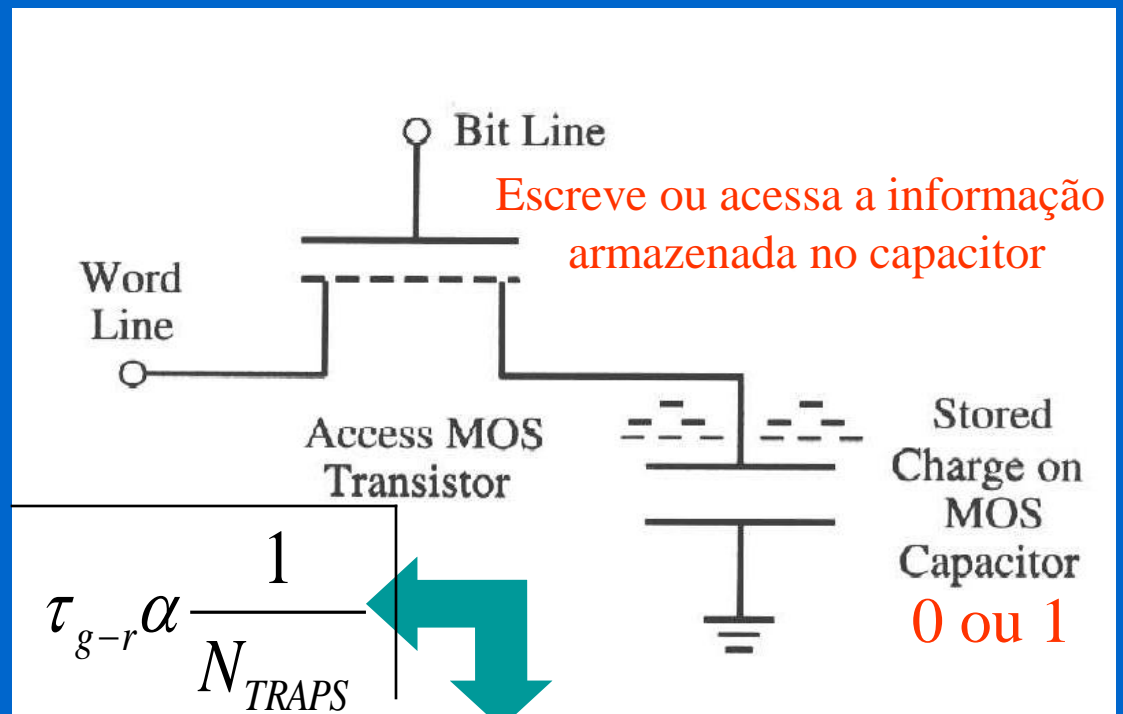
BITS- GUARDADOS NA FORMA DE CARGA  
ARMAZENADA EM UM CAPACITOR MOS

atualmente  $\Rightarrow$  256Mbits DRAMs

A informação armazenada no capacitor espera para ser lida



$I_{FUGA}$  no capacitor diminui gradativamente a carga armazenada



$$\tau_{g-r} \alpha \frac{1}{N_{TRAPS}}$$

Devido à elementos metálicos: Cu, Fe, Au

CENTROS DE RECOMBINAÇÃO

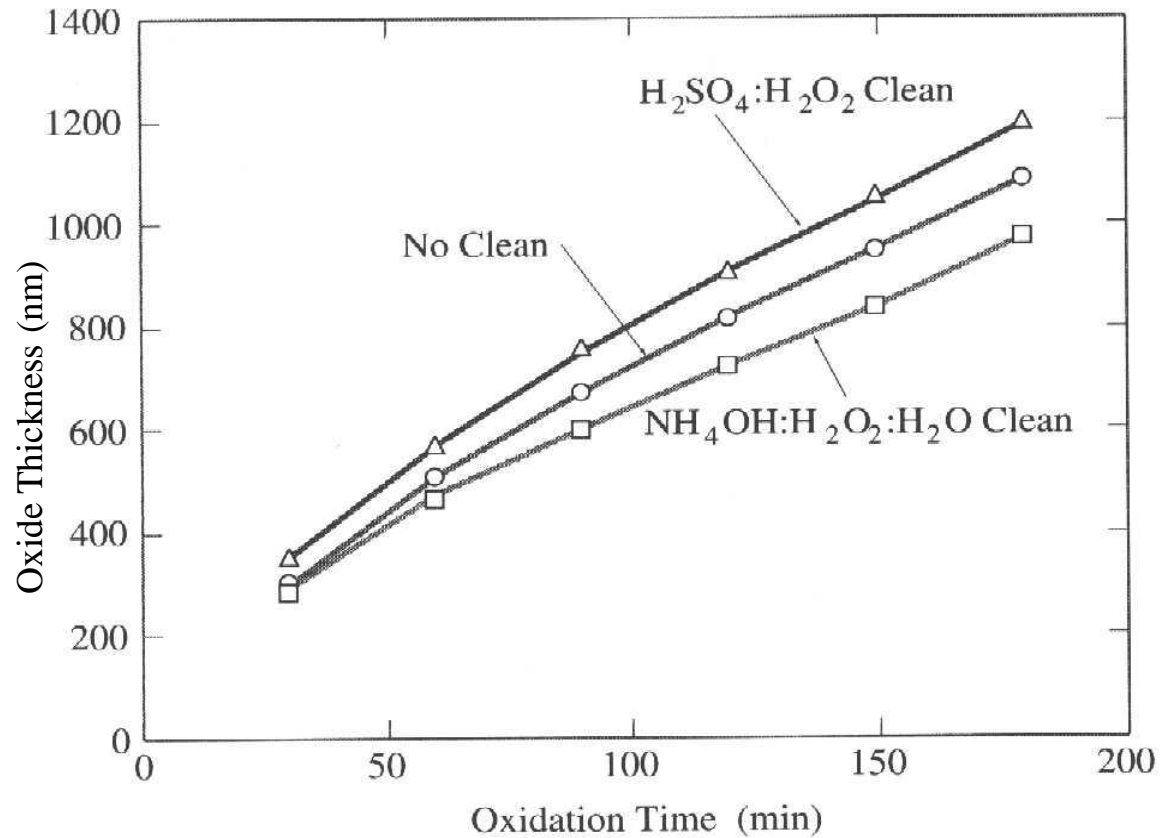
# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

**Table 4-1** Semiconductor industry projected progress in chip size and feature size and the implications of this progress for defect size, density and contamination levels [4.1]

Year of First DRAM Shipment	1997	1999	2003	2006	2009	2012
Minimum Feature Size	250 nm	180 nm	130 nm	100 nm	70 nm	50 nm
Wafer Diameter (mm)	200	300	300	300	450	450
DRAM Bits/Chip	256M	1G	4G	16G	64G	256G
DRAM Chip Size (mm <sup>2</sup> )	280	400	560	790	1120	1580
Microprocessor Transistors/chip	11M	21M	76M	200M	520M	1.40B
Maximum Wiring Levels	6	6-7	7	7-8	8-9	9
Minimum Mask Count	22	22/24	24	24/26	26/28	28
<b>Critical Defect Size</b>	<b>125 nm</b>	<b>90 nm</b>	<b>65 nm</b>	<b>50 nm</b>	<b>35 nm</b>	<b>25 nm</b>
<b>Starting Wafer Total LLS (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0.60</b>	<b>0.29</b>	<b>0.14</b>	<b>0.06</b>	<b>0.03</b>	<b>0.015</b>
<b>DRAM GOI Defect Density (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0.06</b>	<b>0.03</b>	<b>0.014</b>	<b>0.006</b>	<b>0.003</b>	<b>0.001</b>
<b>Logic GOI Defect Density (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>0.15</b>	<b>0.15</b>	<b>0.08</b>	<b>0.05</b>	<b>0.04</b>	<b>0.03</b>
<b>Starting Wafer Total Bulk Fe (cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>3 × 10<sup>10</sup></b>	<b>1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>	<b>Under 1 × 10<sup>10</sup></b>
<b>Critical Metals on Wafer Surface After Cleaning (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>5 × 10<sup>9</sup></b>	<b>4 × 10<sup>9</sup></b>	<b>2 × 10<sup>9</sup></b>	<b>1 × 10<sup>9</sup></b>	<b>&lt; 10<sup>9</sup></b>	<b>&lt; 10<sup>9</sup></b>
<b>Starting Material Recombination Lifetime (μsec)</b>	<b>≥ 300</b>	<b>≥ 325</b>	<b>≥ 325</b>	<b>≥ 325</b>	<b>≥ 450</b>	<b>≥ 450</b>

# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

## Estudo da Oxidação após limpeza

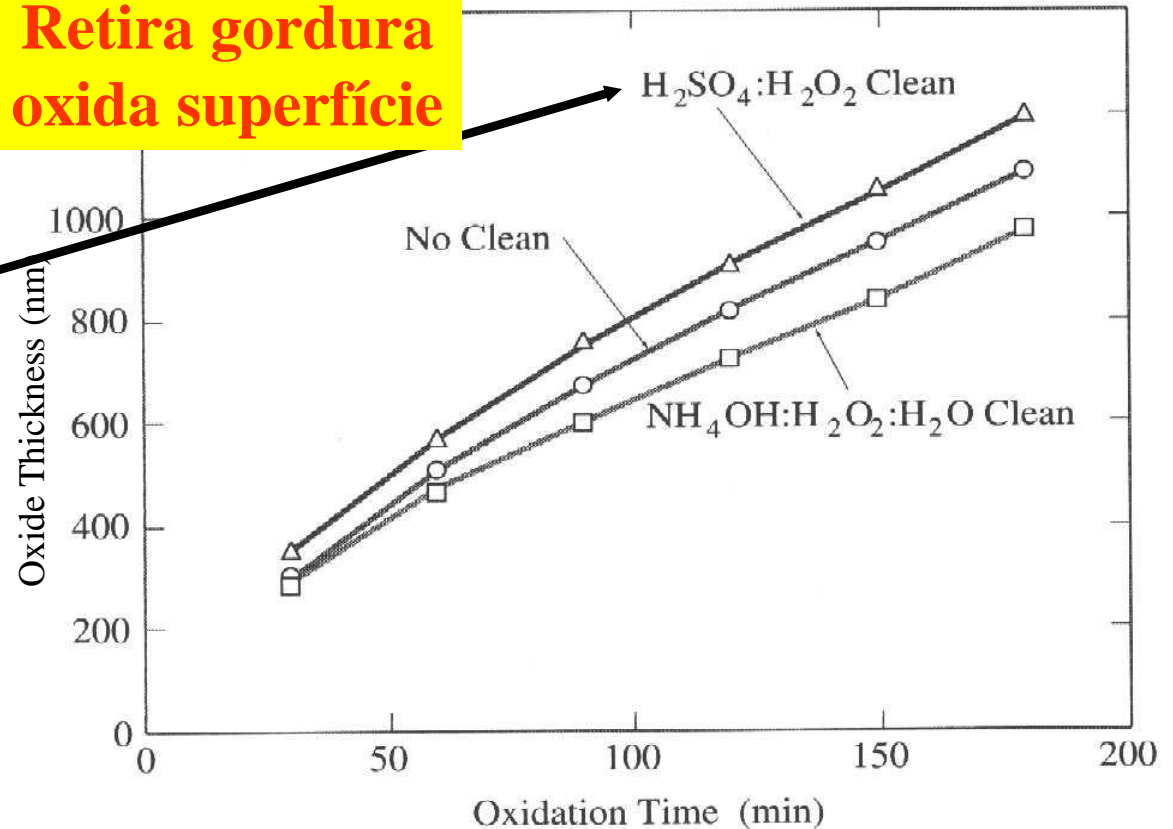


# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

Estudo da Oxidação  
após limpeza

Retira gordura  
oxida superfície

tox↑ ⇒ após piranha



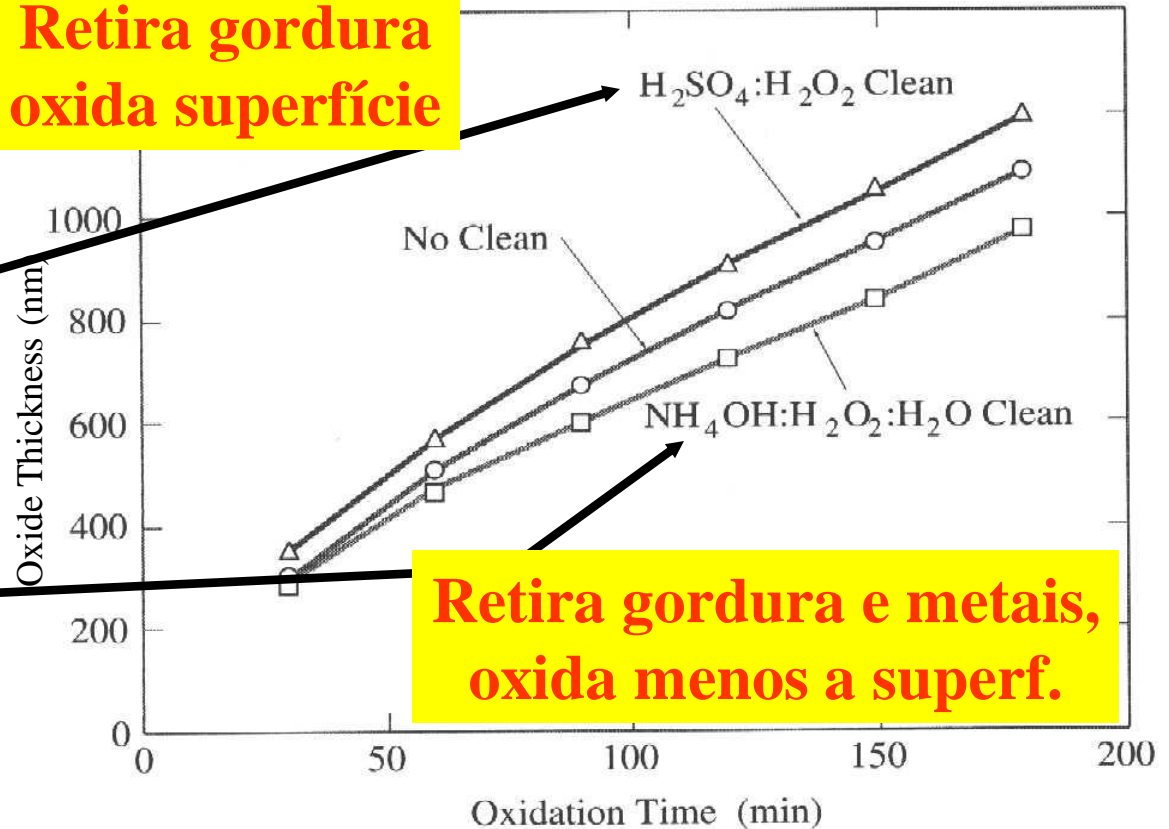
# 1. LIMPEZA - CONCEITOS BÁSICOS

Estudo da Oxidação  
após limpeza

tox $\uparrow$   $\Rightarrow$  após piranha

tox $\downarrow$   $\Rightarrow$  após amoníaco

Retira gordura  
oxida superfície



Retira gordura e metais,  
oxida menos a superf.

## 1.1. LIMPEZA - Nível 1 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: SALAS LIMPAS

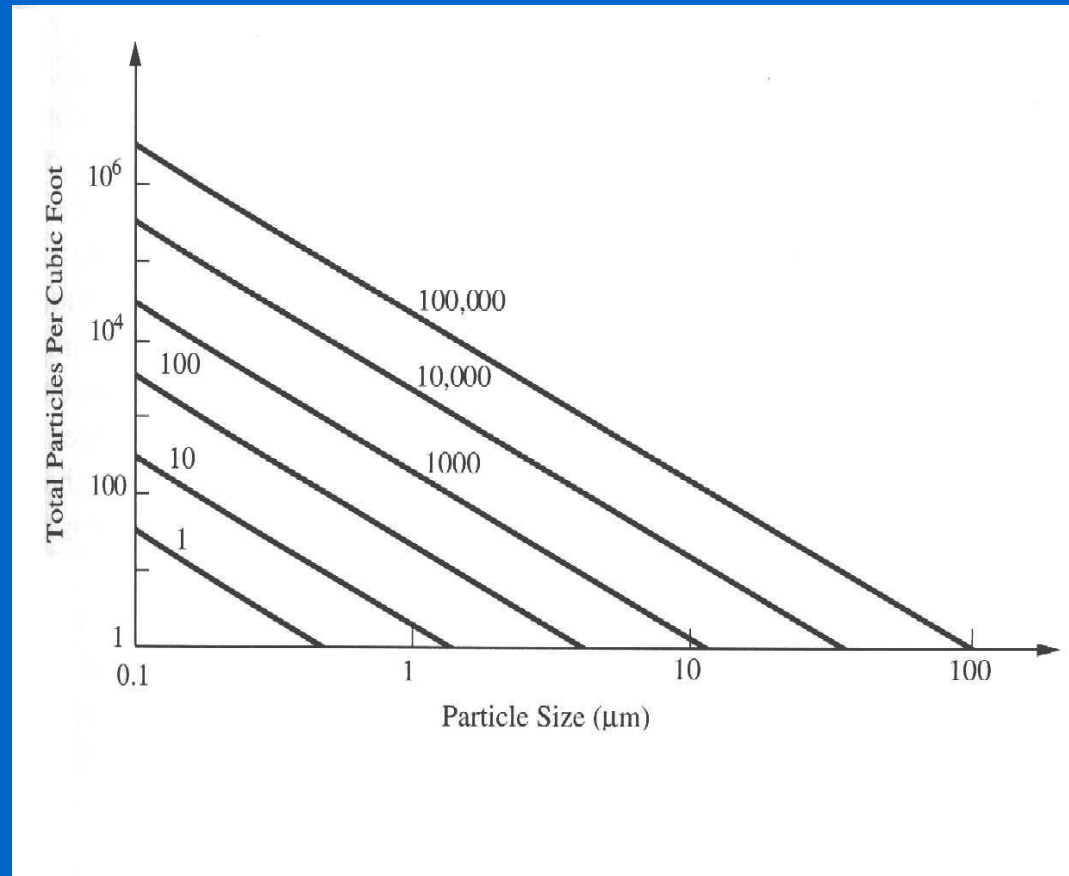
### CLASSES DE LIMPEZA DE SALAS LIMPAS:

CLASSE1  $\Rightarrow$  1partícula/pé<sup>3</sup>

CLASSE10  $\Rightarrow$  10partículas/pé<sup>3</sup>

CLASSE100  $\Rightarrow$  100partículas/pé<sup>3</sup>

CLASSE1000  $\Rightarrow$  1000partículas/pé<sup>3</sup>



Partículas provenientes das pessoas, dos instrumentos, das máquinas, das soluções químicas e dos gases de processos.



# 1.1. LIMPEZA - Nível 1 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: SALAS LIMPAS

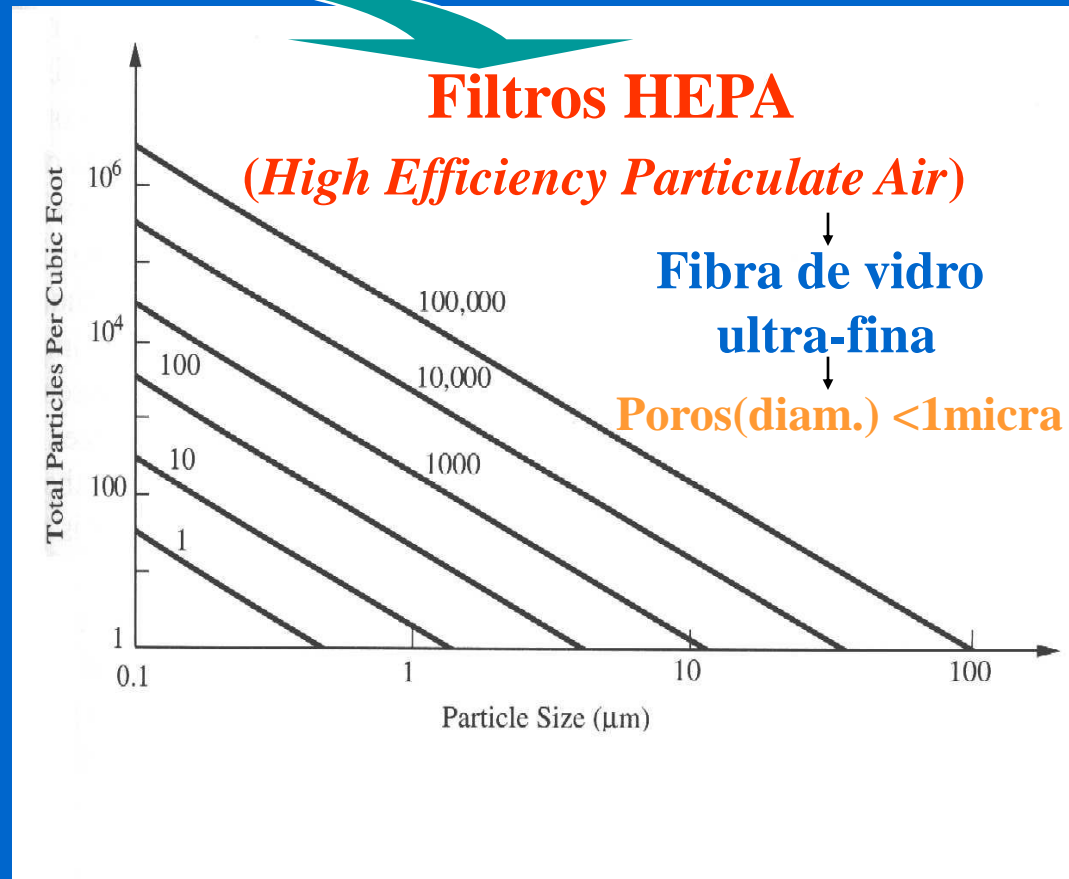
## CLASSES DE LIMPEZA DE SALAS LIMPAS:

CLASSE1  $\Rightarrow$  1partícula/pé<sup>3</sup>

CLASSE10  $\Rightarrow$  10partículas/pé<sup>3</sup>

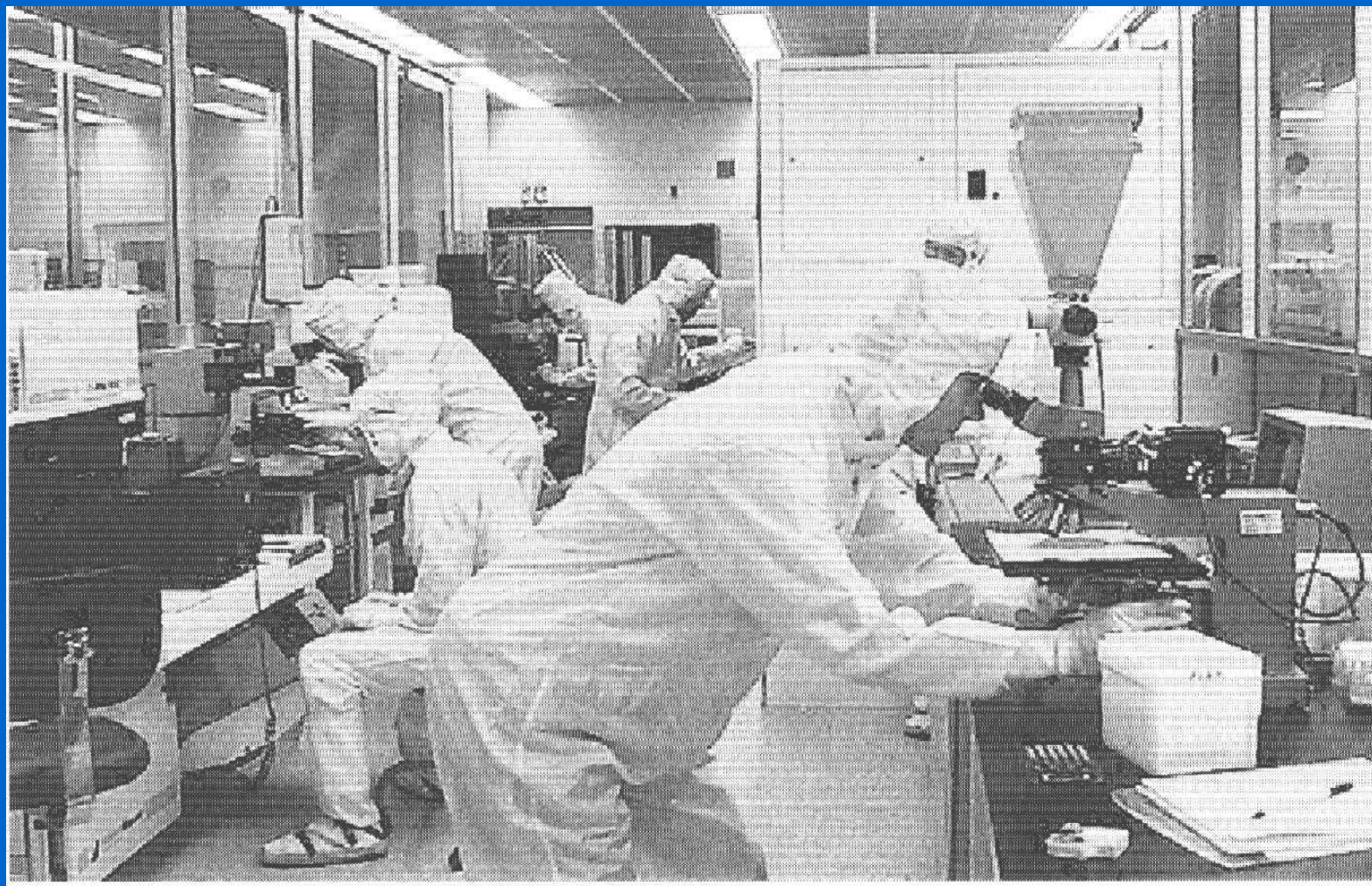
CLASSE100  $\Rightarrow$  100partículas/pé<sup>3</sup>

CLASSE1000  $\Rightarrow$  1000partículas/pé<sup>3</sup>

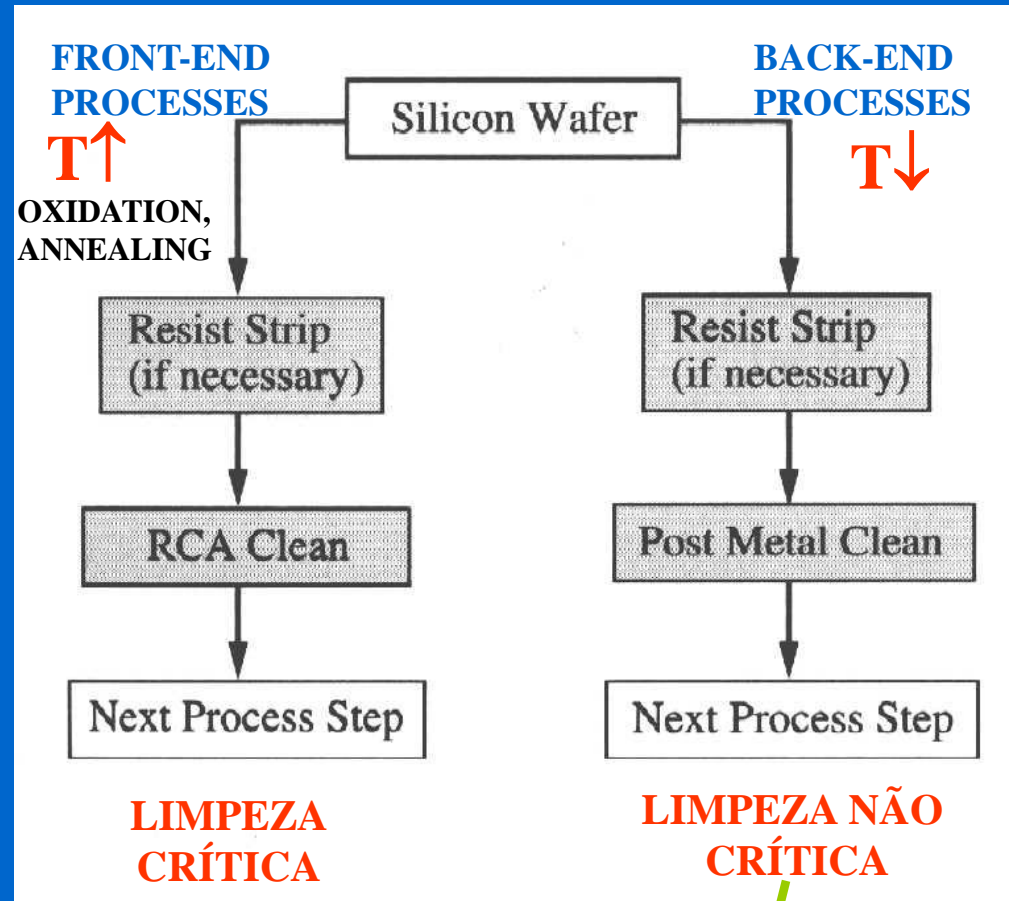


Partículas provenientes das pessoas, dos instrumentos, das máquinas, das soluções químicas e dos gases de processos.

## 1.1. LIMPEZA - Nível 1 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: SALAS LIMPAS



## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS



Limpeza orgânica

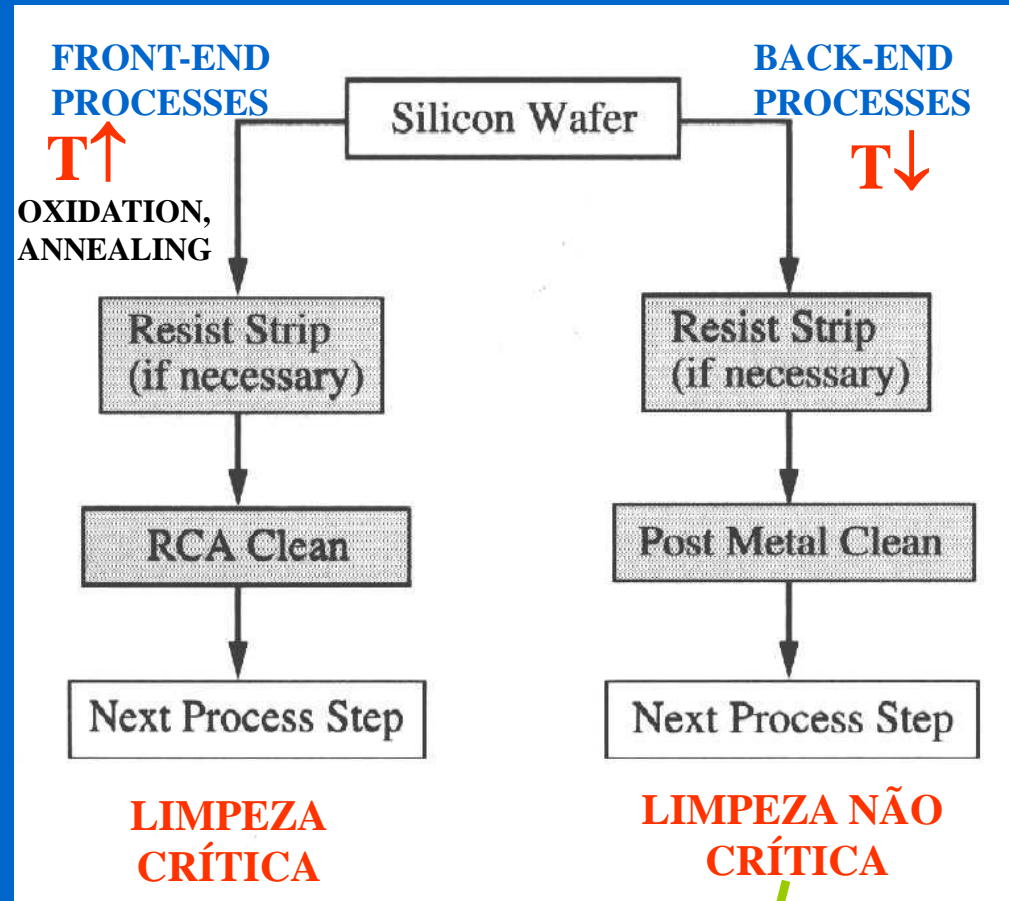
## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### REMOÇÃO DE RESISTE

(polímero) :

•solução piranha:

ácido( $H_2SO_4$ ) +oxidante forte( $H_2O_2$ )



Limpeza orgânica

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### REMOÇÃO DE RESISTE

(polímero) :

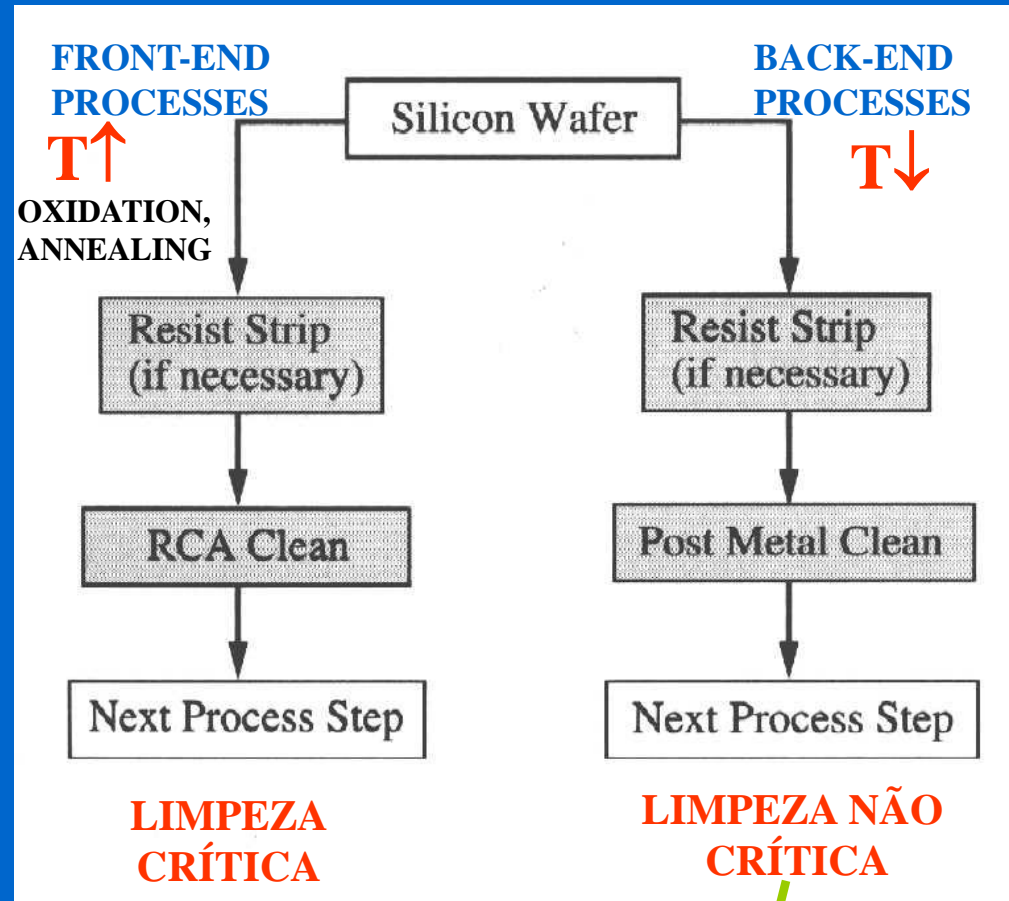
•solução piranha:

ácido( $H_2SO_4$ ) + oxidante forte( $H_2O_2$ )



p/ decompor o resiste em

$CO_2 + H_2O$



Limpeza orgânica

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### REMOÇÃO DE RESISTE

(polímero) :

• **solução piranha:**

ácido ( $H_2SO_4$ ) + oxidante forte ( $H_2O_2$ )



p/ decompor o resiste em

$CO_2 + H_2O$

• **Limpeza orgânica:**

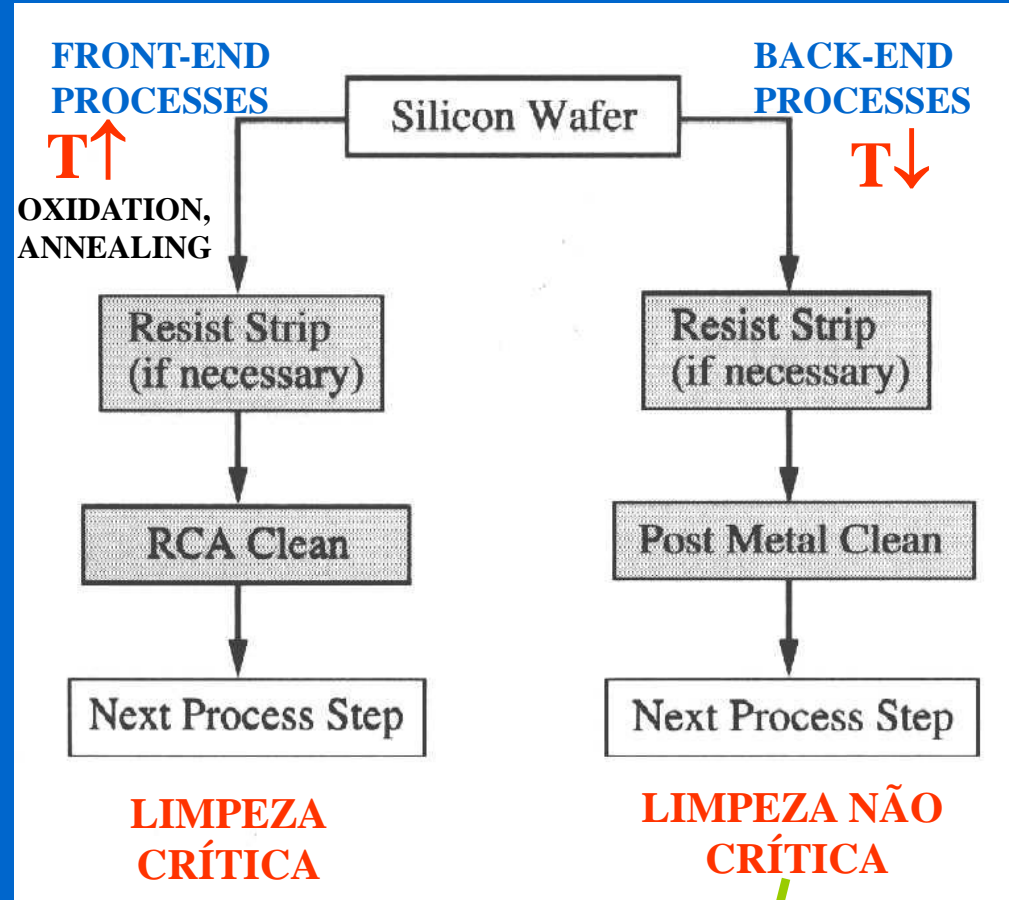
acetona fria +

acetona aquecida

(80°C/10min)

+ isopropanol aquecido

(80°C/10min)



LIMPEZA  
CRÍTICA

LIMPEZA NÃO  
CRÍTICA

Limpeza orgânica

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### REMOÇÃO DE RESISTE

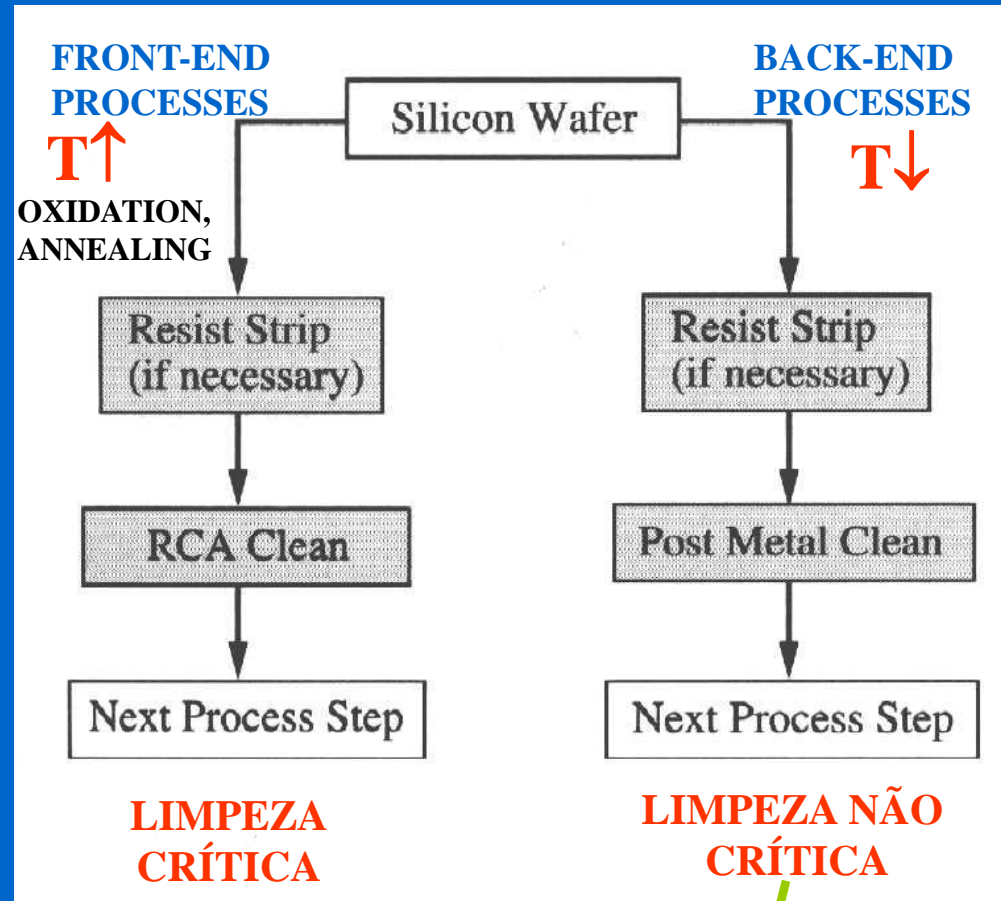
(polímero) :

• plasma de  $O_2$

(vantagem: menos poluente)



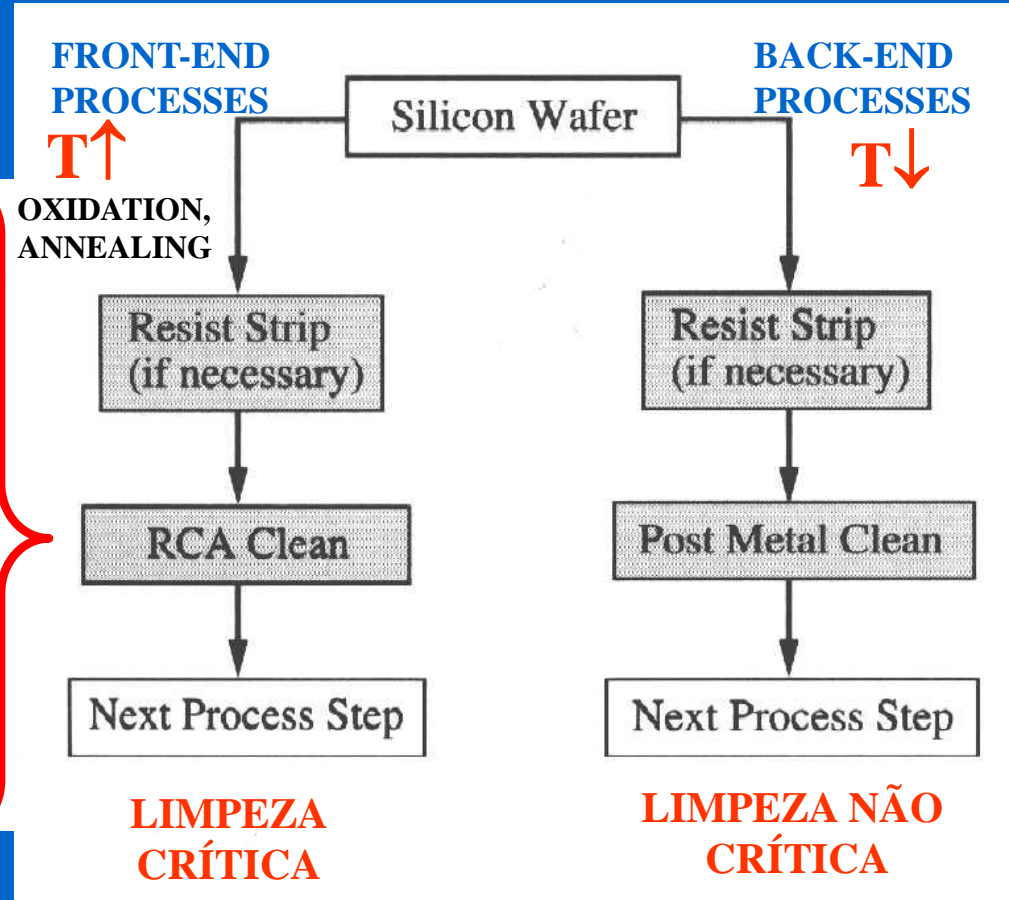
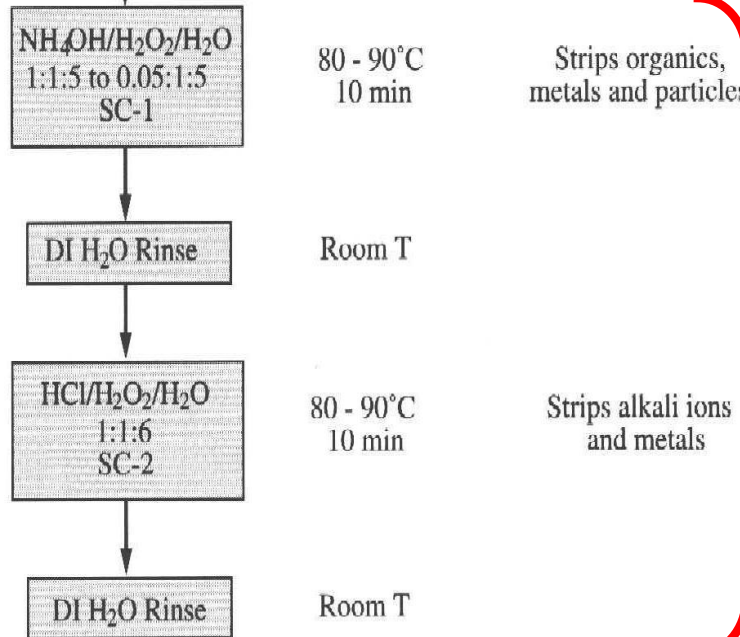
p/ decompor o resiste em



Limpeza orgânica

# 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

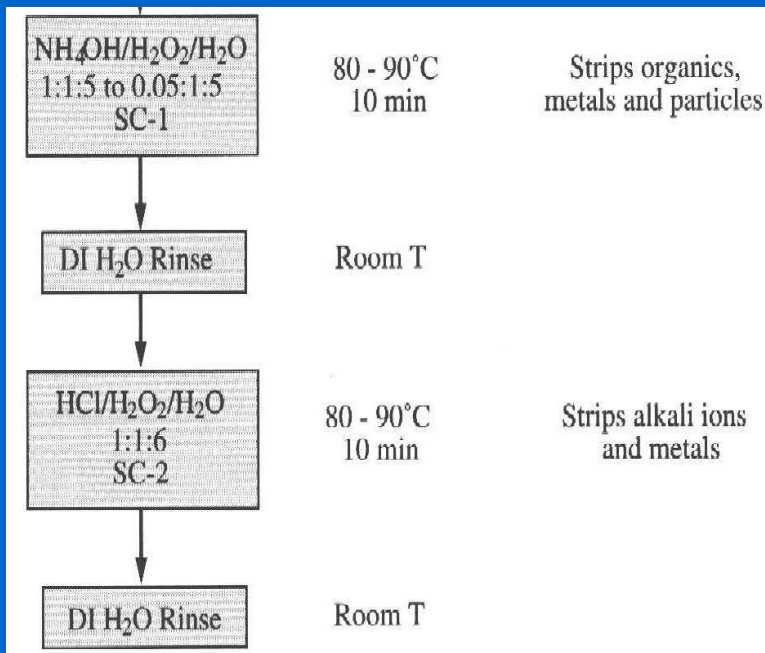
## Método RCA:





## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### Método RCA:

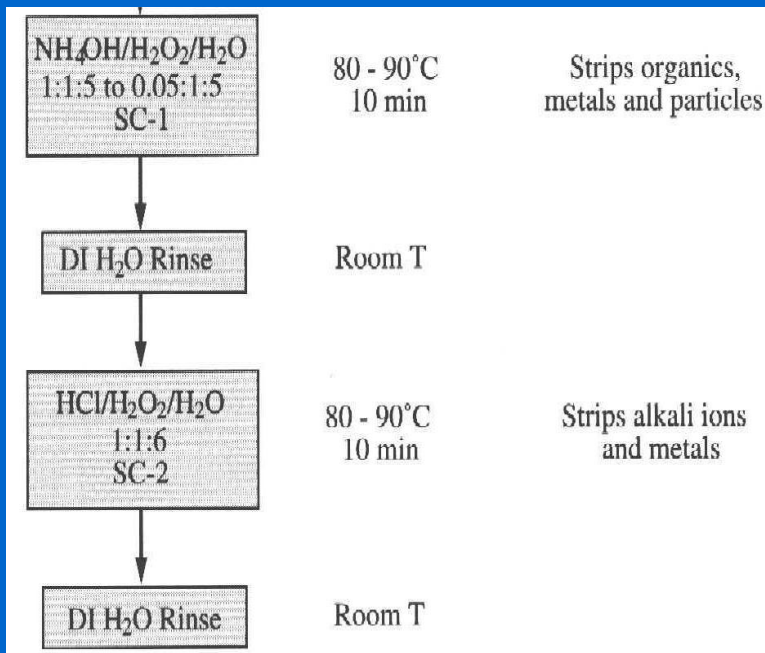


- **Solução de amoníaco SC-1 ( pH ↑ ) :**  
remove orgânicos (gordura) e metais de transição : Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd, Co e Cr.

Forma complexo solúveis  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### Método RCA:



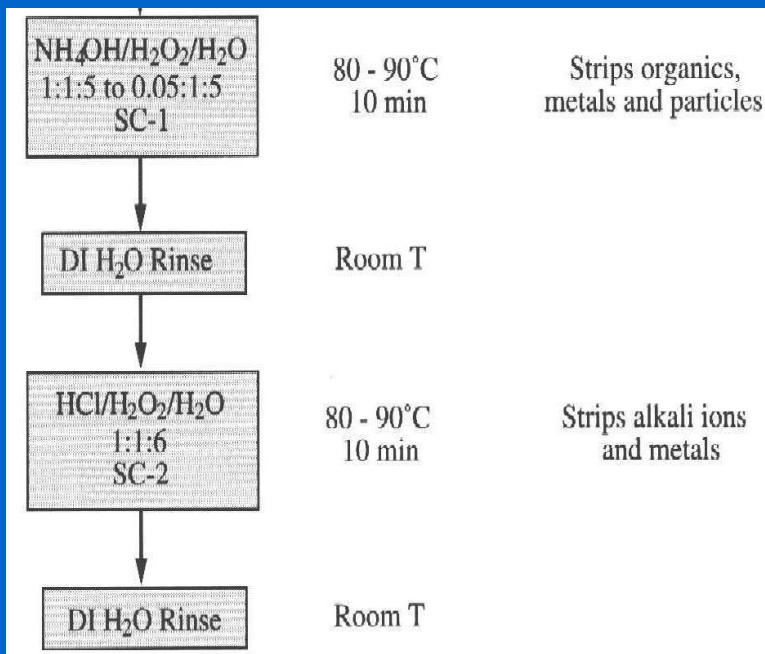
• **Solução de amoníaco SC-1 ( pH ↑ ) :**  
remove orgânicos (gordura) e metais de transição : Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd, Co e Cr.

Forma complexos solúveis  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$

Dissolve o óxido nativo sobre o Si e cresce um novo óxido por oxidação da superfície

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### Método RCA:



• **Solução de amoníaco SC-1 (pH ↑)** :  
remove orgânicos (gordura) e metais de transição : Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd, Co e Cr.

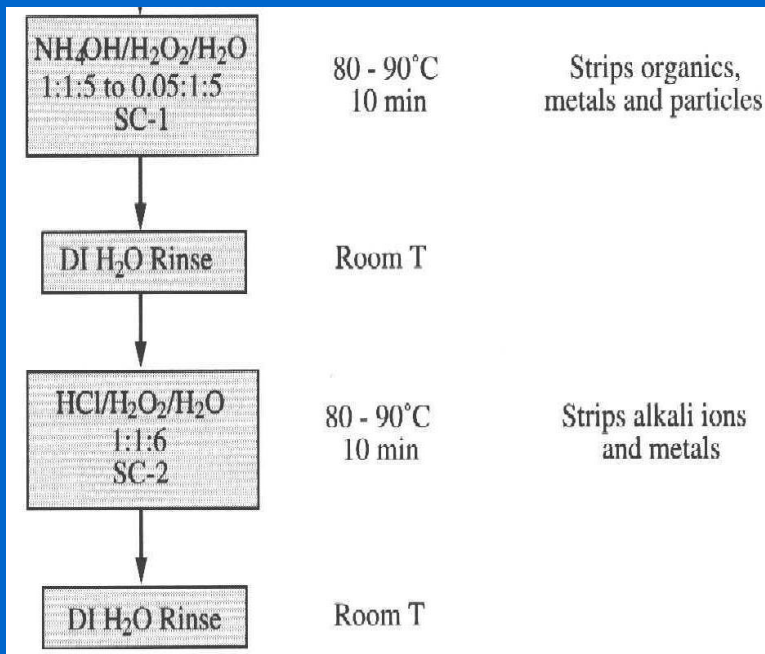
Forma complexos solúveis  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$

Dissolve o óxido nativo sobre o Si e cresce um novo óxido por oxidação da superfície

$\text{NH}_4\text{OH}$  corroe Si  $\Rightarrow$  ↑ rugosidade de superfície

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### Método RCA:



• **Solução de amoníaco SC-1 ( pH ↑ ) :**  
remove orgânicos (gordura) e metais de transição : Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd, Co e Cr.

Forma complexos solúveis  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$

Dissolve o óxido nativo sobre o Si e cresce um novo óxido por oxidação da superfície

$\text{NH}_4\text{OH}$  corroe Si  $\Rightarrow$  ↑ rugosidade de superfície

$[\text{NH}_4\text{OH}] \downarrow$  na solução

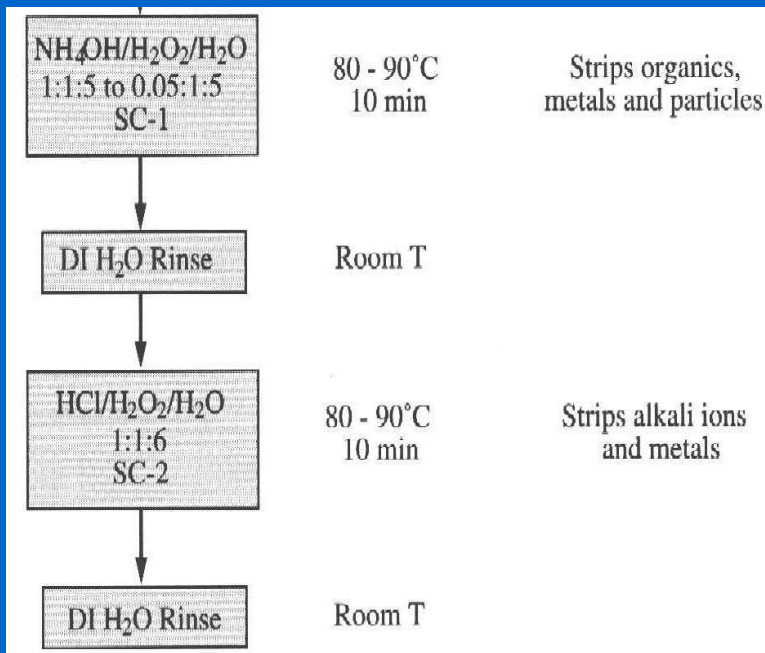
Os bequers, barquetas e pinças, usados nas limpezas das lâminas, são limpos com esta solução SC-1

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

• Solução de HCl - SC-2 ( pH ↓ ) :

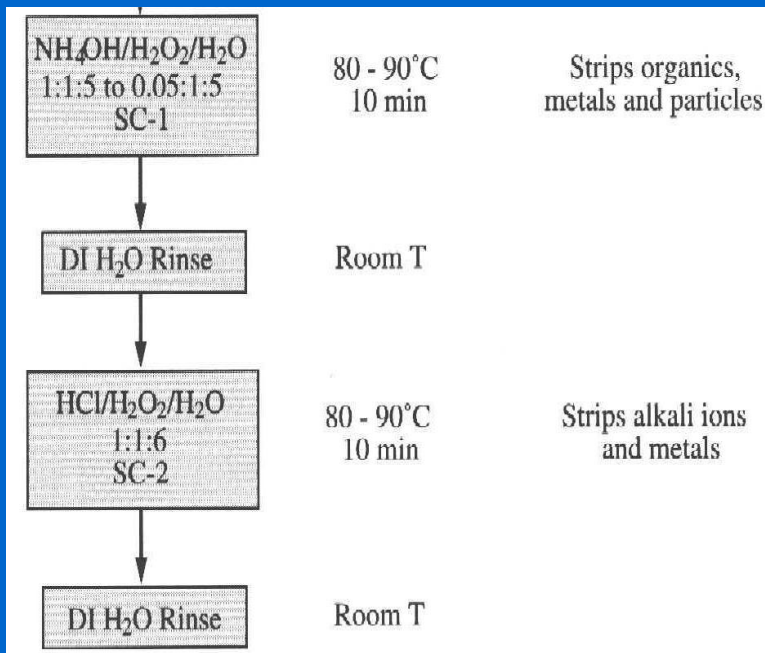
remove íons alcalinos e cátions:  $\text{Al}^{+3}$  ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  .

### Método RCA:



## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### Método RCA:

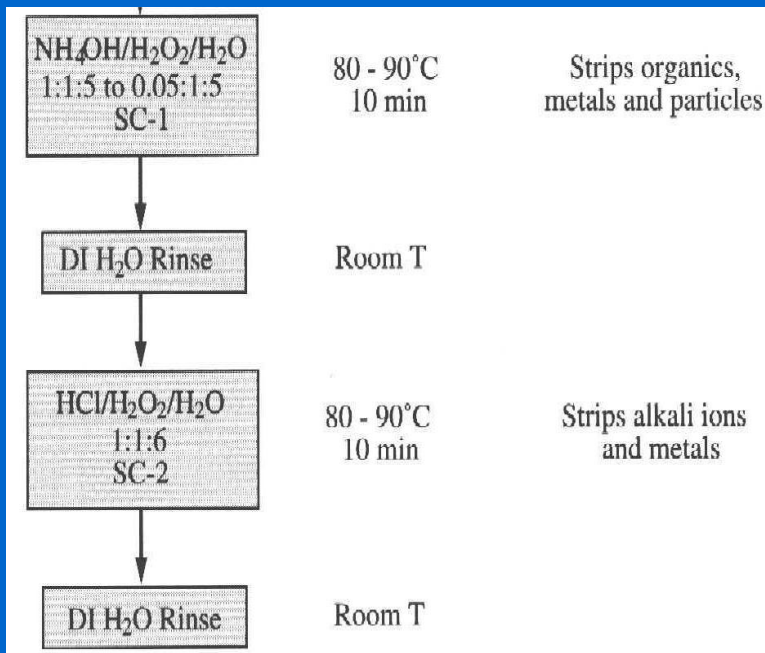


• **Solução de HCl - SC-2 ( pH ↓ ) :**  
remove íons alcalinos e cátions: Al<sup>+3</sup> , Fe<sup>+3</sup> e Mg<sup>+2</sup> .

Os cátions: Al<sup>+3</sup> , Fe<sup>+3</sup> e Mg<sup>+2</sup> formam hidróxidos insolúveis de NH<sub>4</sub>OH na solução SC-1.

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### Método RCA:



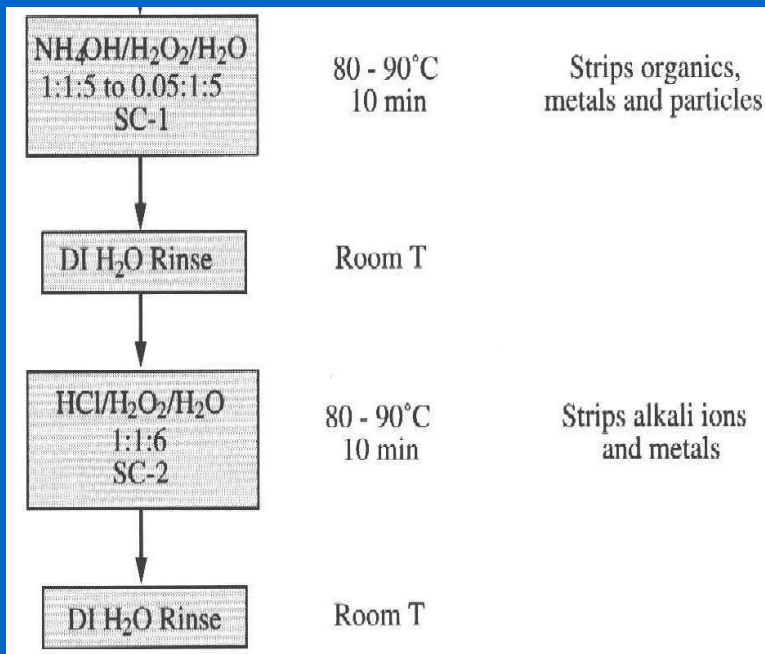
• **Solução de HCl - SC-2 ( pH ↓ ) :**  
remove íons alcalinos e cátions:  $\text{Al}^{+3}$  ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  .

Os cátions:  $\text{Al}^{+3}$  ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  formam hidróxidos insolúveis de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na solução SC-1.

Estes metais precipitam sobre a superfície do Si  
⇒ na solução SC-2 formam compostos solúveis

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS

### Método RCA:



• **Solução de HCl - SC-2 ( pH ↓ ) :**  
remove íons alcalinos e cátions: Al<sup>+3</sup> , Fe<sup>+3</sup> e Mg<sup>+2</sup> .

Os cátions: Al<sup>+3</sup> , Fe<sup>+3</sup> e Mg<sup>+2</sup> formam hidróxidos insolúveis de NH<sub>4</sub>OH na solução SC-1.

Estes metais precipitam sobre a superfície do Si  
⇒ na solução SC-2 formam compostos solúveis

**Solução SC-2 termina de remover os resíduos de Au e de Cu**



•  
•  
•

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

P/ remover metais sobre Si →

Convertê-los em íons solúveis nas  
soluções de limpeza

•  
•  
•

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

P/ remover metais sobre Si

Convertê-los em íons solúveis nas soluções de limpeza

Processo de oxidação dos metais

•  
•  
•

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

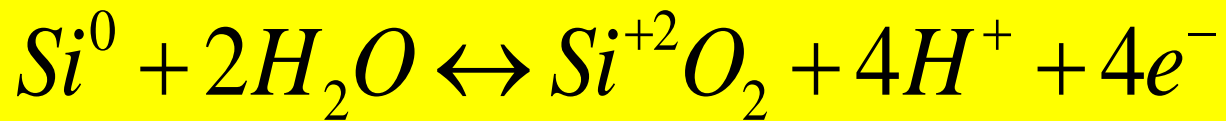
P/ remover metais sobre Si

Convertê-los em íons solúveis nas soluções de limpeza

Processo de oxidação dos metais

### Definição:

•oxidação → remove  $e^-$  dos átomos → Reação vai p/ direita;



•  
•  
•

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

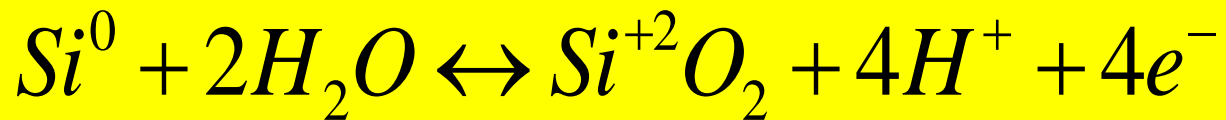
P/ remover metais sobre Si

Convertê-los em íons solúveis nas soluções de limpeza

Processo de oxidação dos metais

### Definição:

- oxidação → remove  $e^-$  dos átomos → Reação vai p/ direita;
- redução → adiciona  $e^-$  aos átomos → Reação vai p/ esquerda;



•  
•  
•

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

P/ remover metais sobre Si

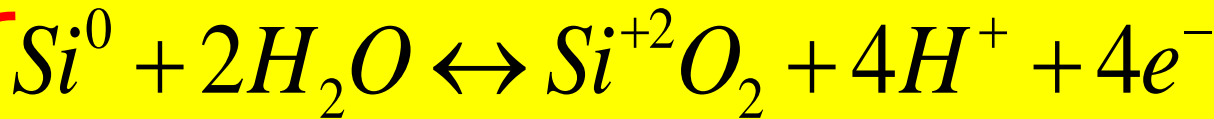
Convertê-los em íons solúveis nas soluções de limpeza

Processo de oxidação dos metais

### Definição:

- oxidação → remove  $e^-$  dos átomos → Reação vai p/ direita;
- redução → adiciona  $e^-$  aos átomos → Reação vai p/ esquerda;

Redutores  
lado  
esquerdo



## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

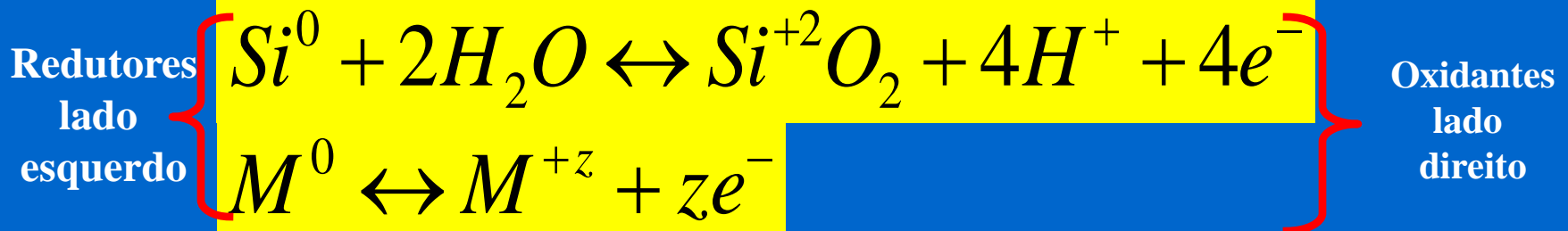
P/ remover metais sobre Si

Convertê-los em íons solúveis nas soluções de limpeza

Processo de oxidação dos metais

### Definição:

- oxidação → remove  $e^-$  dos átomos → Reação vai p/ direita;
- redução → adiciona  $e^-$  aos átomos → Reação vai p/ esquerda;



## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

P/ remover metais sobre Si

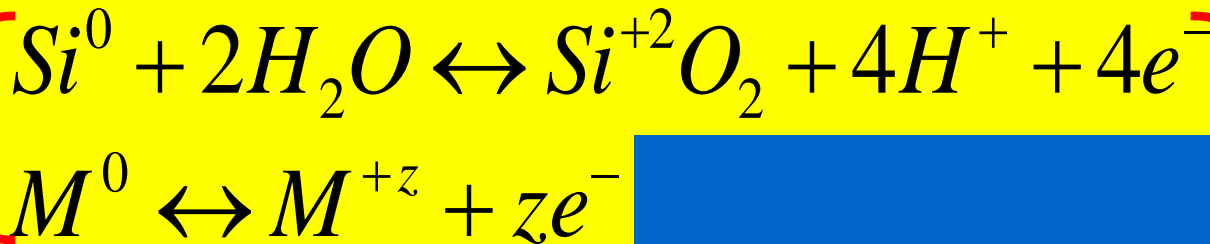
Convertê-los em íons solúveis nas soluções de limpeza

Processo de oxidação dos metais

### Definição:

- oxidação → remove  $e^-$  dos átomos → Reação vai p/ direita;
- redução → adiciona  $e^-$  aos átomos → Reação vai p/ esquerda;

Redutores  
lado  
esquerdo



Oxidantes  
lado  
direito

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los  
Prevalece a equação com oxidantes mais fortes, ou seja,  
com menor potencial de oxidação.

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

Solução aquosa contendo uma lâmina de Si e átomos de Fe:

Oxidant/ Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
$SiO_2/Si$	0.84	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$
$Fe^{3+}/Fe$	0.17	$Fe \leftrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los



## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

Solução aquosa contendo uma lâmina de Si e átomos de Fe:

Oxidant/ Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
$SiO_2/Si$	0.84	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$
$Fe^{3+}/Fe$	0.17	$Fe \leftrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los  
Prevalece a equação com oxidantes mais fortes, ou seja,  
com menor potencial de oxidação.

$\therefore$  reação  $Fe^{3+}/Fe$  prevalece

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na LIMPEZA DE LÂMINAS

Solução aquosa contendo uma lâmina de Si e átomos de Fe:

Oxidant/ Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
SiO <sub>2</sub> /Si	0.84	Si + 2H <sub>2</sub> O ↔ SiO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>
Fe <sup>3+</sup> /Fe	0.17	Fe ↔ Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los

Prevalece a equação com oxidantes mais fortes, ou seja, com menor potencial de oxidação.

∴ reação Fe<sup>3+</sup>/Fe prevalece  $\longrightarrow$  Reação vai p/ direita

Deposita Fe sobre a lâmina de Si, que sofre oxidação

A outra equação vai p/ esquerda

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

Adicionando  $H_2O_2$  na Solução aquosa contendo uma lâmina de Si e átomos de Fe:

Oxidant/ Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
$SiO_2/Si$	0.84	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$
$Fe^{3+}/Fe$	0.17	$Fe \leftrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$
$H_2O_2/H_2O$	-1.77	$2H_2O \leftrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $\text{H}_2\text{O}_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

Adicionando  $\text{H}_2\text{O}_2$  na Solução aquosa contendo uma lâmina de Si e átomos de Fe:

Oxidant/ Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
$\text{SiO}_2/\text{Si}$	0.84	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	0.17	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	-1.77	$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los

Prevalece a equação com oxidantes mais fortes, ou seja, com menor potencial de oxidação.

$\therefore$  reação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  prevalece

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

Adicionando  $H_2O_2$  na Solução aquosa contendo uma lâmina de Si e átomos de Fe:

Oxidant/ Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
$SiO_2/Si$	0.84	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$
$Fe^{3+}/Fe$	0.17	$Fe \leftrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$
$H_2O_2/H_2O$	-1.77	$2H_2O \leftrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los

Prevalece a equação com oxidantes mais fortes, ou seja, com menor potencial de oxidação.

$\therefore$  reação  $H_2O_2/H_2O$  prevalece  $\implies$  Reação vai p/ direita

Cria-se íons solúveis de Fe na solução e o Si oxida  $\leftarrow \Uparrow$  As outras equações vão p/ esquerda

# Base da limpeza RCA

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

Adicionando  $H_2O_2$  na Solução aquosa contendo uma lâmina de Si e átomos de Fe:

Oxidant/ Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
$SiO_2/Si$	0.84	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$
$Fe^{3+}/Fe$	0.17	$Fe \leftrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$
$H_2O_2/H_2O$	-1.77	$2H_2O \leftrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Se há elétrons disponíveis na solução, o oxidante mais forte irá consumi-los

Prevalece a equação com oxidantes mais fortes, ou seja, com menor potencial de oxidação.

$\therefore$  reação  $H_2O_2/H_2O$  prevalece  $\implies$  Reação vai p/ direita

Cria-se íons solúveis de Fe na solução e o Si oxida  $\longleftarrow$   $\begin{matrix} \uparrow \\ \downarrow \end{matrix}$  As outras equações vão p/ esquerda

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na LIMPEZA DE LÂMINAS

Eq.s de Oxi-redução

dominante

Table 4-3 Oxidation-reduction reactions for a number of species of interest in silicon wafer cleaning

Oxidant/Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
Mn <sup>2+</sup> /Mn	1.05	$\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$
SiO <sub>2</sub> /Si	0.84	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Cr <sup>3+</sup> /Cr	0.71	$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$
Ni <sup>2+</sup> /Ni	0.25	$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$
Fe <sup>3+</sup> /Fe	0.17	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-0.20	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Cu <sup>2+</sup> /Cu	-0.34	$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	-1.23	$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Au <sup>3+</sup> /Au	-1.42	$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	-1.77	$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	-2.07	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: $H_2O_2$ na LIMPEZA DE LÂMINAS

Eq.s de Oxi-redução

dominante

Table 4-3 Oxidation-reduction reactions for a number of species of interest in silicon wafer cleaning

Oxidant/Reductant	Standard Oxidation Potential (volts)	Oxidation-Reduction Reaction
$Mn^{2+}/Mn$	1.05	$Mn \leftrightarrow Mn^{2+} + 2e^-$
$SiO_2/Si$	0.84	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$
$Cr^{3+}/Cr$	0.71	$Cr \leftrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$
$Ni^{2+}/Ni$	0.25	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$
$Fe^{3+}/Fe$	0.17	$Fe \leftrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$
$H_2SO_4/H_2SO_3$	-0.20	$H_2O + H_2SO_3 \leftrightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$
$Cu^{2+}/Cu$	-0.34	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
$O_2/H_2O$	-1.23	$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 2e^-$
$Au^{3+}/Au$	-1.42	$Au \leftrightarrow Au^{3+} + 3e^-$
$H_2O_2/H_2O$	-1.77	$2H_2O \leftrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$
$O_3/O_2$	-2.07	$O_2 + H_2O \leftrightarrow O_3 + 2H^+ + 2e^-$

As soluções Piranha ( $H_2SO_4$ ) e as SC-1 (amoniaco) e SC-2 (HCl) do método RCA dependem do potencial de oxidação da  $H_2O_2$  p/ remoção de orgânicos e de metais



•  
•  
•

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES:

### H<sub>2</sub>O D.I. na LIMPEZA DE LÂMINAS

ÁGUA FILTRADA E DEIONIZADA  **H<sub>2</sub>O D.I.**

RESISTIVIDADE  $\rho \Rightarrow$  NÃO É INFINITA



EM EQUILÍBRIO E  
T AMBIENTE

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES:

### H<sub>2</sub>O D.I. na LIMPEZA DE LÂMINAS

ÁGUA FILTRADA E DEIONIZADA  **H<sub>2</sub>O D.I.**

RESISTIVIDADE  $\rho \Rightarrow$  NÃO É INFINITA



EM EQUILÍBRIO E  
T AMBIENTE

$$[H^+] \approx [OH^-] \approx 6 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$$

*difusividade de H<sup>+</sup> → D ≈ 9.3 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> .s<sup>-1</sup>*

*difusividade de OH<sup>-</sup> → D ≈ 5.3 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> .s<sup>-1</sup>*

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES:

### H<sub>2</sub>O D.I. na LIMPEZA DE LÂMINAS

ÁGUA FILTRADA E DEIONIZADA  **H<sub>2</sub>O D.I.**

RESISTIVIDADE  $\rho \Rightarrow$  NÃO É INFINITA



EM EQUILÍBRIO E  
T AMBIENTE

$$[H^+] \approx [OH^-] \approx 6 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$$

*difusividade de H<sup>+</sup>  $\rightarrow D \approx 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$*

*difusividade de OH<sup>-</sup>  $\rightarrow D \approx 5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$*

$$\mu = \frac{zqD}{kT} \Rightarrow \text{Nerst - Einstein}$$

MOBILIDADE DO  
ÍON NA SOLUÇÃO

•  
•  
•

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: H<sub>2</sub>O D.I. na LIMPEZA DE LÂMINAS

ÁGUA FILTRADA E DEIONIZADA  **H<sub>2</sub>O D.I.**

RESISTIVIDADE  $\rho \Rightarrow$  NÃO É INFINITA



EM EQUILÍBRIO E  
T AMBIENTE

$$\mu_H = \frac{qD}{kT} = \frac{9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{25.9 \times 10^{-3} \text{ V}} = 3.59 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES:  
H<sub>2</sub>O D.I. na LIMPEZA DE LÂMINAS

ÁGUA FILTRADA E DEIONIZADA  H<sub>2</sub>O D.I.

RESISTIVIDADE  $\rho \Rightarrow$  NÃO É INFINITA



EM EQUILÍBRIO E  
T AMBIENTE

$$\mu_H = \frac{qD}{kT} = \frac{9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{25.9 \times 10^{-3} \text{ V}} = 3.59 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\mu_{OH} = \frac{qD}{kT} = \frac{5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{25.9 \times 10^{-3} \text{ V}} = 2.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES:  
H<sub>2</sub>O D.I. na LIMPEZA DE LÂMINAS

ÁGUA FILTRADA E DEIONIZADA  **H<sub>2</sub>O D.I.**

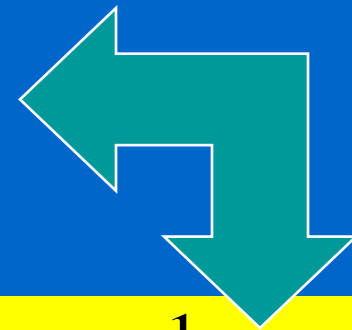
RESISTIVIDADE  $\rho \Rightarrow$  NÃO É INFINITA



EM EQUILÍBRIO E  
T AMBIENTE

$$\mu_H = \frac{qD}{kT} = \frac{9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{25.9 \times 10^{-3} \text{ V}} = 3.59 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

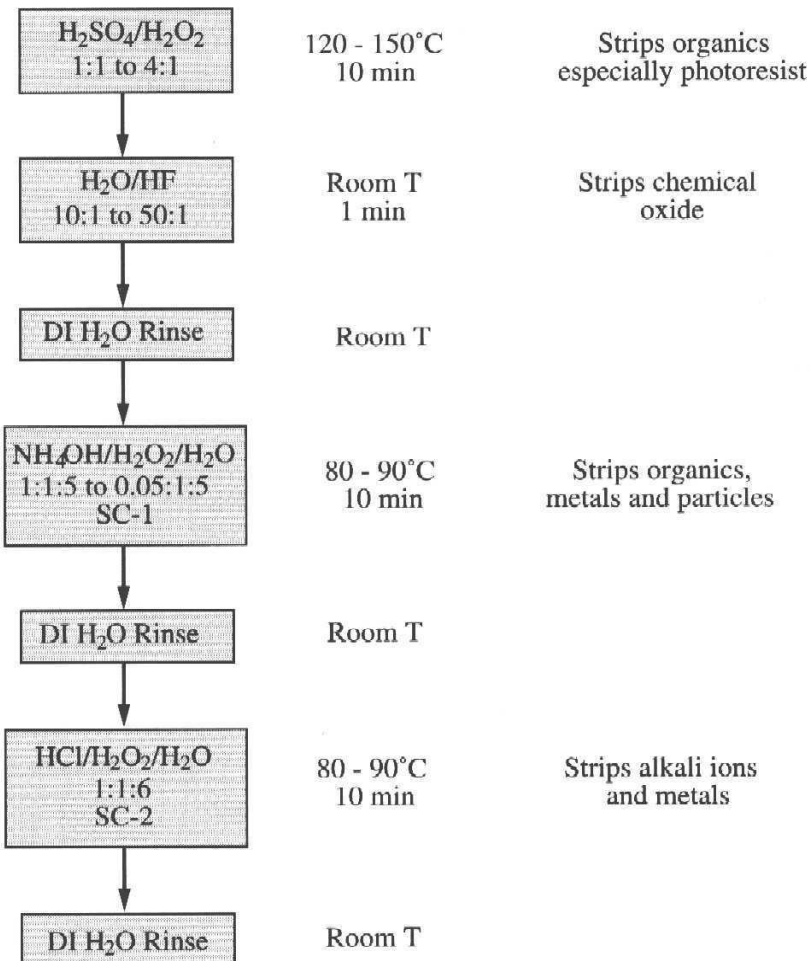
$$\mu_{OH} = \frac{qD}{kT} = \frac{5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{25.9 \times 10^{-3} \text{ V}} = 2.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$\rho = \frac{1}{q[\mu_H + \mu_{OH}]} \cong 18 \text{ M}\Omega$$

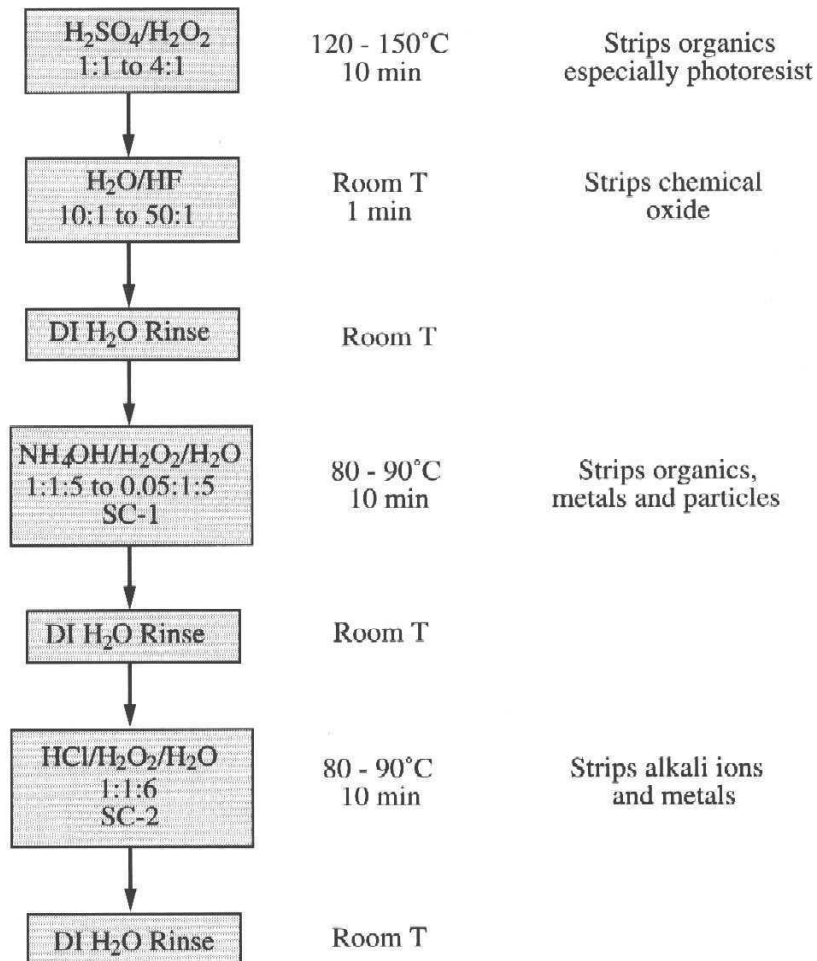
## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA COMPLETA

**Importante:  
limpeza  
efetiva da  
lâmina de Si**



## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA COMPLETA

**Importante:  
limpeza  
efetiva da  
lâmina de Si**



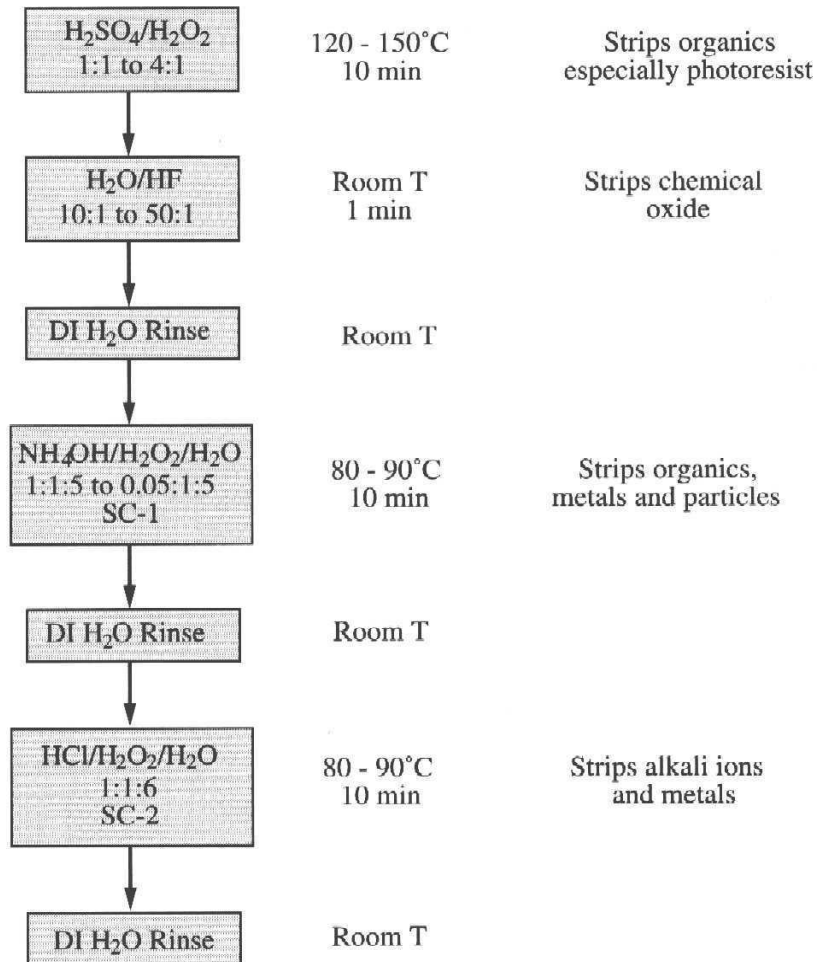
**Graus de pureza dos produtos químicos:**

- PA
- GE
- CMOS



## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA COMPLETA

**Importante:  
limpeza  
efetiva da  
lâmina de Si**



**Graus de pureza dos produtos químicos:**

•PA

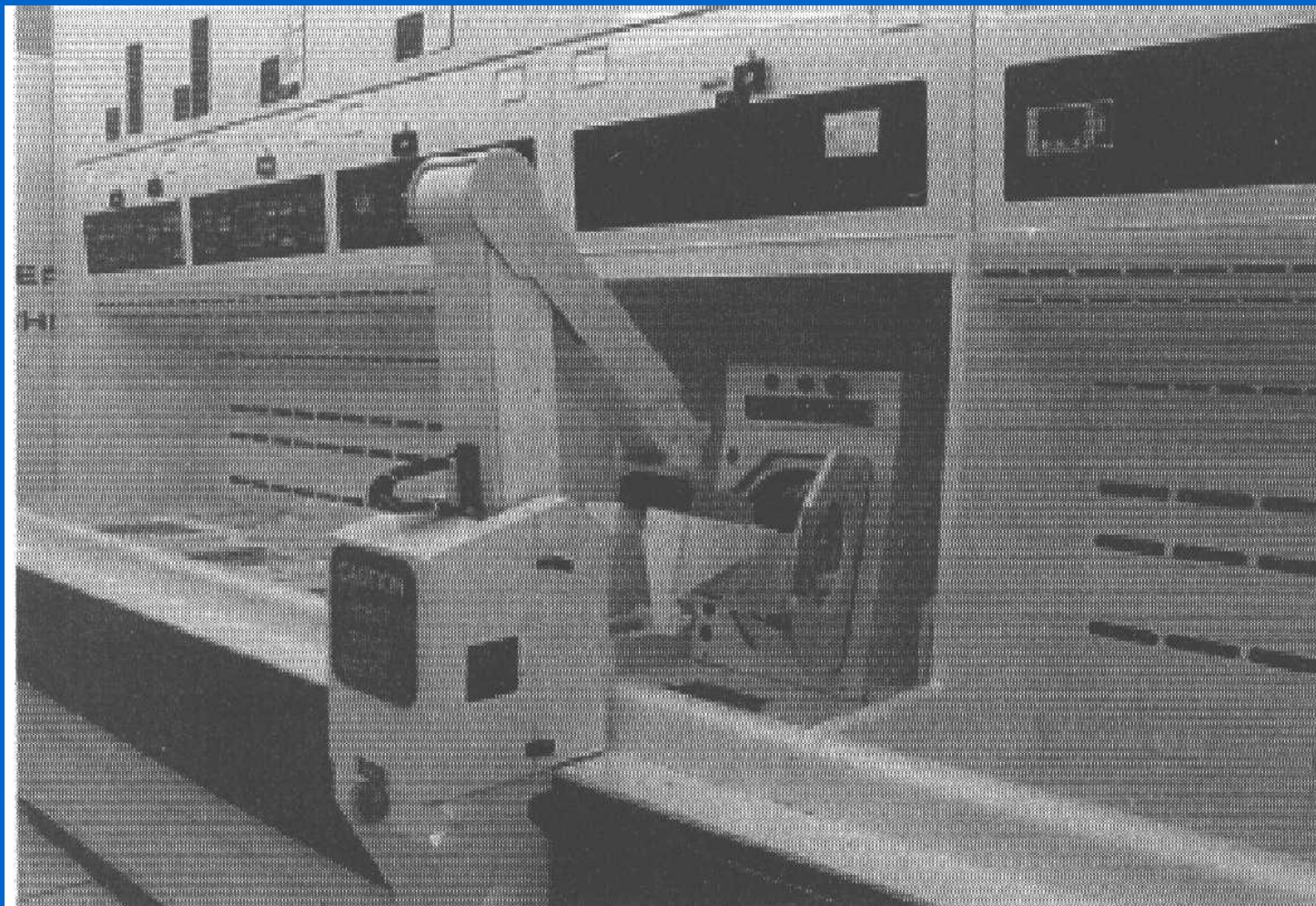
•GE

•CMOS



**Usado na  
fabricação de  
dispositivos**

## 1.2. LIMPEZA - Nível 2 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: LIMPEZA DE LÂMINAS



## 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING*

### Remoção de resíduos:

- Fe, Cu, Au, etc;
- Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc;
- oxigênio no substrato de Si (método CZ).

Period	I <sup>A</sup>	Alkali Ions										III <sup>A</sup>	IV <sup>A</sup>	V <sup>A</sup>	VI <sup>A</sup>	VII <sup>A</sup>	Noble Gases		
1	1 <b>H</b> 1.008											5 <b>B</b> 10.81	6 <b>C</b> 12.01	7 <b>N</b> 14.01	8 <b>O</b> 16.00	9 <b>F</b> 19.00	10 <b>Ne</b> 20.18		
2	3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.012	← Deep Level Impurities in Silicon →										13 <b>Al</b> 26.98	14 <b>Si</b> 28.09	15 <b>P</b> 30.97	16 <b>S</b> 32.06	17 <b>Cl</b> 35.45	18 <b>Ar</b> 39.95	
3	11 <b>Na</b> 22.99	12 <b>Mg</b> 24.31	III <sup>B</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII				I <sup>B</sup>	II <sup>B</sup>	31 <b>Ga</b> 69.72	32 <b>Ge</b> 72.59	33 <b>As</b> 74.92	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.90	36 <b>Kr</b> 83.80
4	19 <b>K</b> 39.10	20 <b>Ca</b> 40.08	21 <b>Sc</b> 44.96	22 <b>Ti</b> 47.88	23 <b>V</b> 50.94	24 <b>Cr</b> 51.99	25 <b>Mn</b> 54.94	26 <b>Fe</b> 55.85	27 <b>Co</b> 58.93	28 <b>Ni</b> 58.69	29 <b>Cu</b> 63.55	30 <b>Zn</b> 65.39	31 <b>Ga</b> 69.72	32 <b>Ge</b> 72.59	33 <b>As</b> 74.92	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.90	36 <b>Kr</b> 83.80	
5	37 <b>Rb</b> 85.47	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.91	40 <b>Zr</b> 91.22	41 <b>Nb</b> 92.91	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc</b> 98	44 <b>Ru</b> 101.1	45 <b>Rh</b> 102.9	46 <b>Pd</b> 106.4	47 <b>Ag</b> 107.9	48 <b>Cd</b> 112.4	49 <b>In</b> 114.8	50 <b>Sn</b> 118.7	51 <b>Sb</b> 121.8	52 <b>Te</b> 127.6	53 <b>I</b> 126.9	54 <b>Xe</b> 131.3	
6	55 <b>Cs</b> 132.9	56 <b>Ba</b> 137.3	57 <b>La</b> 138.9	72 <b>Hf</b> 178.5	73 <b>Ta</b> 180.8	74 <b>W</b> 183.9	75 <b>Re</b> 186.2	76 <b>Os</b> 190.2	77 <b>Ir</b> 192.2	78 <b>Pt</b> 195.1	79 <b>Au</b> 197.0	80 <b>Hg</b> 200.6	81 <b>Tl</b> 204.4	82 <b>Pb</b> 207.2	83 <b>Bi</b> 209.0	84 <b>Po</b> 209	85 <b>At</b> 210	86 <b>Rn</b> 222	
7	87 <b>Fr</b> 223	88 <b>Ra</b> 226	89 <b>Ac</b> 227.0	104 <b>Unq</b> 261	105 <b>Unp</b> 262	106 <b>Unh</b> 263	107 <b>Uns</b> 262												

Shallow Acceptors  
 Elemental Semiconductors  
 Shallow Donors

## 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING*

### Remoção de resíduos:

- Fe, Cu, Au, etc;
- Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc;
- oxigênio no substrato de Si (método CZ).

Period	I <sup>A</sup>	Alkali Ions										III <sup>A</sup>	IV <sup>A</sup>	V <sup>A</sup>	VI <sup>A</sup>	VII <sup>A</sup>	Noble Gases				
1	1 H 1.008																2 He 4.003				
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Deep Level Impurities in Silicon										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18			
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	III <sup>B</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII			I <sup>B</sup>	II <sup>B</sup>	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95			
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 51.99	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80			
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3			
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.8	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222			
7	87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227.0	104 Unq 261	105 Unp 262	106 Unh 263	107 Uns 262														

Shallow Acceptors  
 Elemental Semiconductors  
 Shallow Donors

### Resíduos

Capturados por defeitos mecânicos ou por armadilhas químicas

# 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING*

## Remoção de resíduos:

- Fe, Cu, Au, etc;
- Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc;
- oxigênio no substrato de Si (método CZ).

Period	I <sup>A</sup>	II <sup>A</sup>	Alkali Ions										III <sup>A</sup>	IV <sup>A</sup>	V <sup>A</sup>	VI <sup>A</sup>	VII <sup>A</sup>	Noble Gases
1	1 H 1.008																	2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Deep Level Impurities in Silicon										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	III <sup>B</sup>	IV <sup>B</sup>	V <sup>B</sup>	VI <sup>B</sup>	VII <sup>B</sup>	VIII			I <sup>B</sup>	II <sup>B</sup>	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 51.99	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.8	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222
7	87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227.0	104 Unq 261	105 Unp 262	106 Unh 263	107 Uns 262											

Shallow Acceptors  
Elemental Semiconductors  
Shallow Donors

Resíduos ⇒ difusividade ↑ ⇒ podem criar níveis de impurezas no Si

Capturados por defeitos mecânicos ou por armadilhas químicas  
CENTROS DE RECOMBINAÇÃO

### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais

- PSG (fosforosilicato):

barra  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$



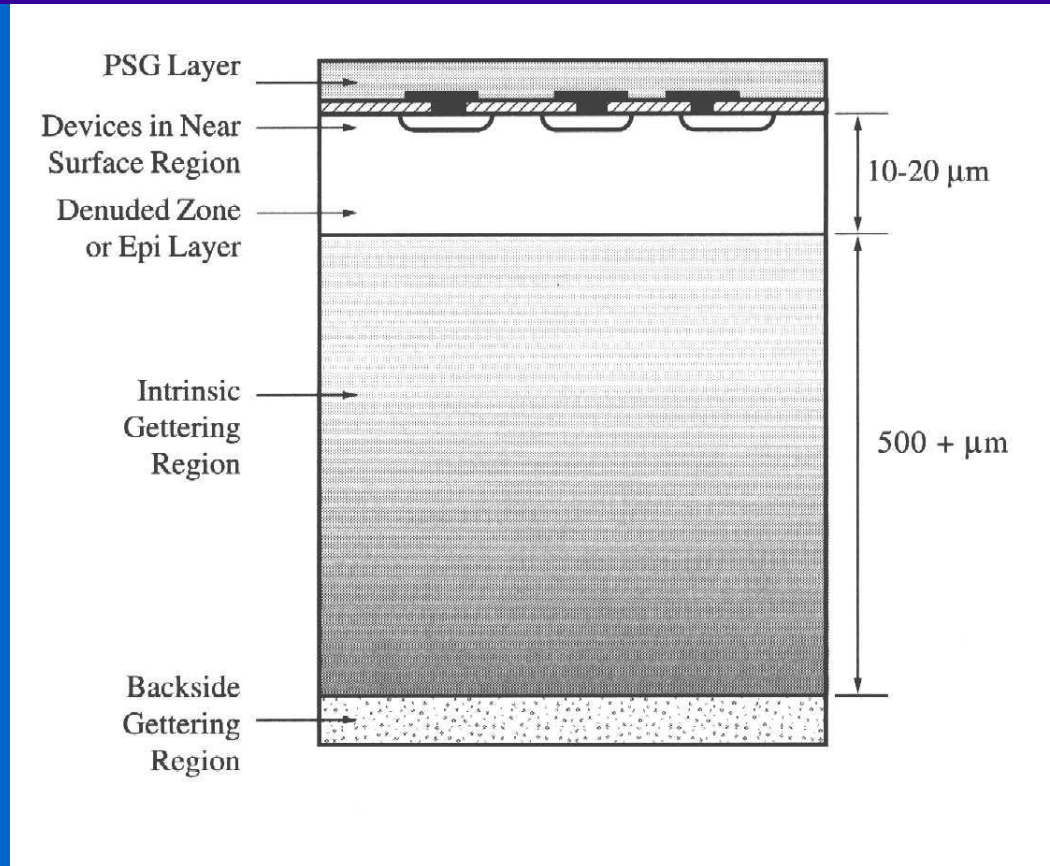
Problemas:

- pode dopar superfície do Si

- pode absorver água  
- corrosão do Al



Substituir por  $\text{SiN}_x$



### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais

•PSG (fosforosilicato):

barra  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$



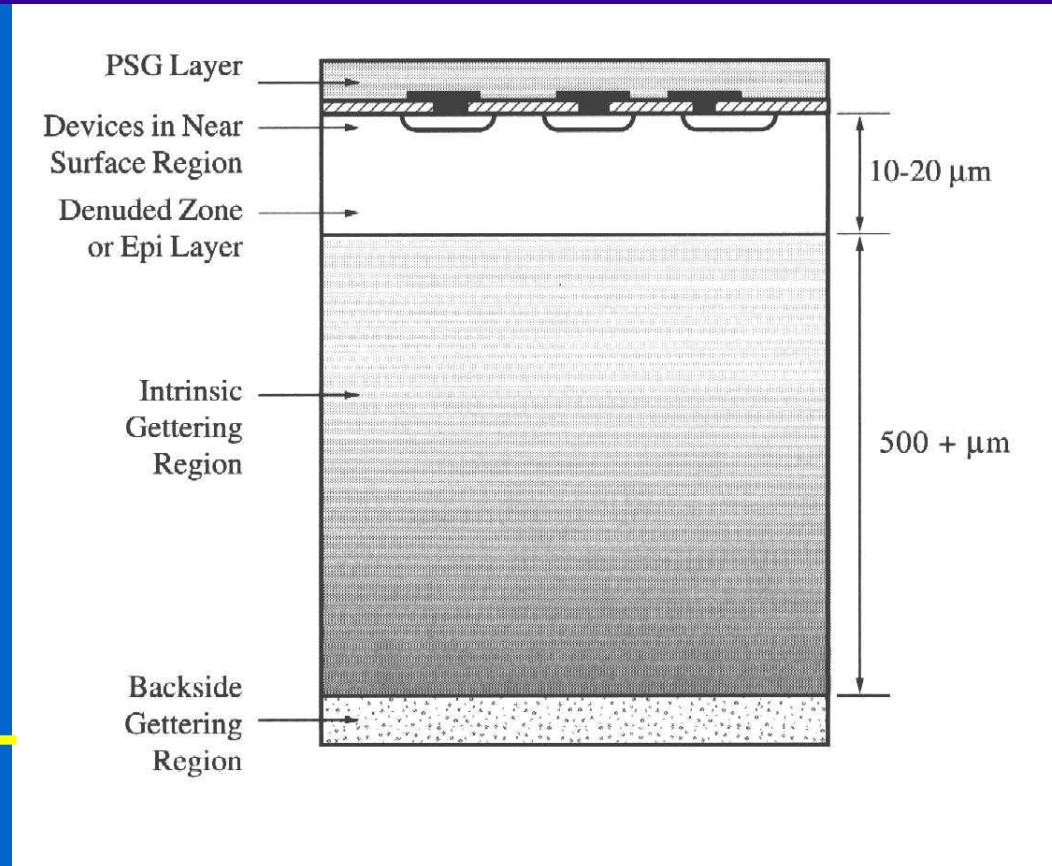
Problemas:

•pode dopar superfície do Si

•pode absorver água  
- corrosão do Al



Substituir por  $\text{SiN}_x$



Lembrete:

$\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$



$Q_m$



- LIMPEZA DOS TUBOS COM Cl
- OXIDAÇÃO COM Cl
- LIMPEZA DE LÂMINAS

### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais

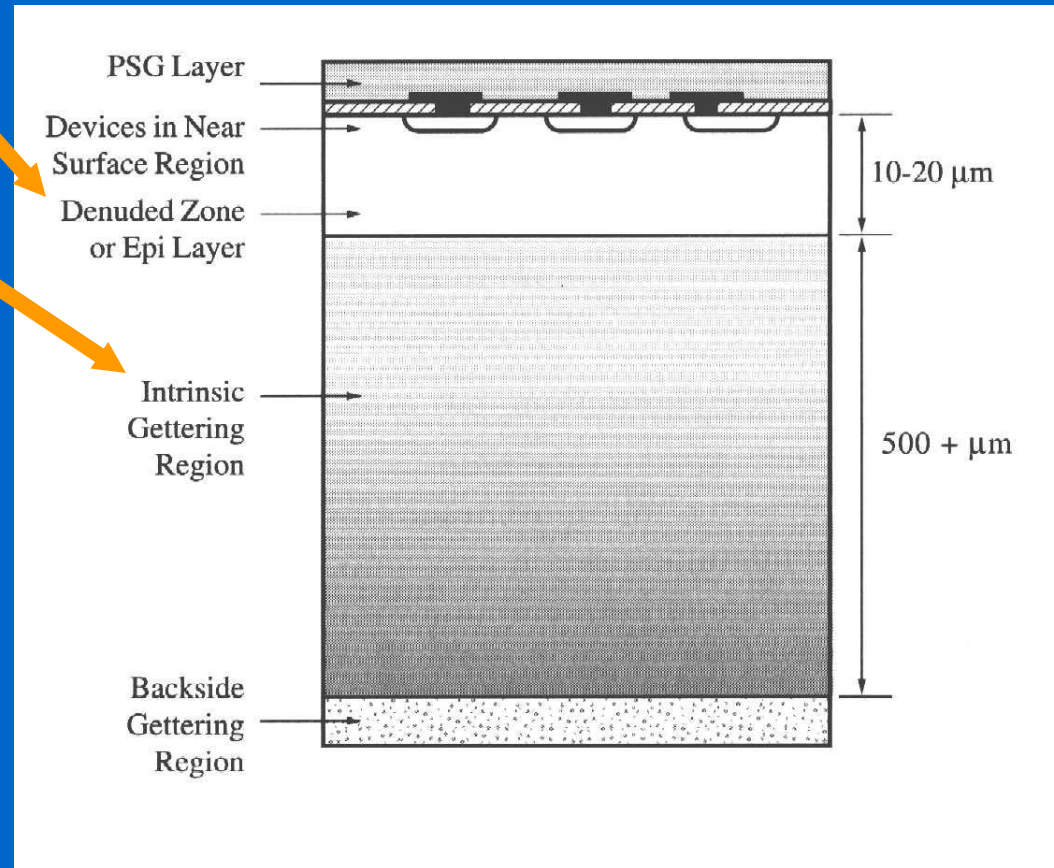
Região sem defeitos:

*Epi layer*

Gettering intrínseco

Propriedade do lâminas Si CZ:

• contém oxigênio;





### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais

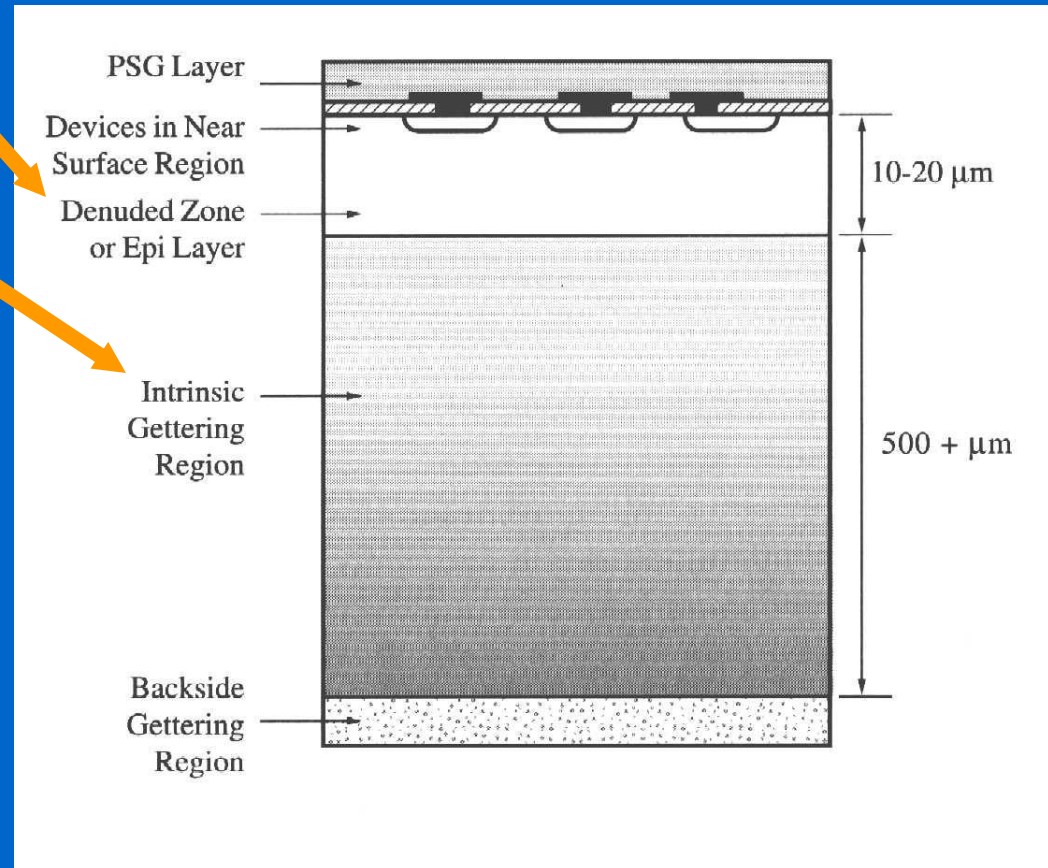
Região sem defeitos:  
*Epi layer*

Gettering intrínseco

Propriedade do lâminas Si CZ:

- contém oxigênio;

- O pode formar precipitados e criar *traps* para os átomos dos metais dentro do substrato de Si;
- metais c/ difusividade ↑



# 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais

## Gettering intrínseco

Propriedade do lâminas Si CZ:

- contém oxigênio;
- O pode formar precipitados e criar *traps* para os átomos dos metais dentro do substrato de Si;
- metais c/ difusividade  $\uparrow$



Difundem no Si como interstícios

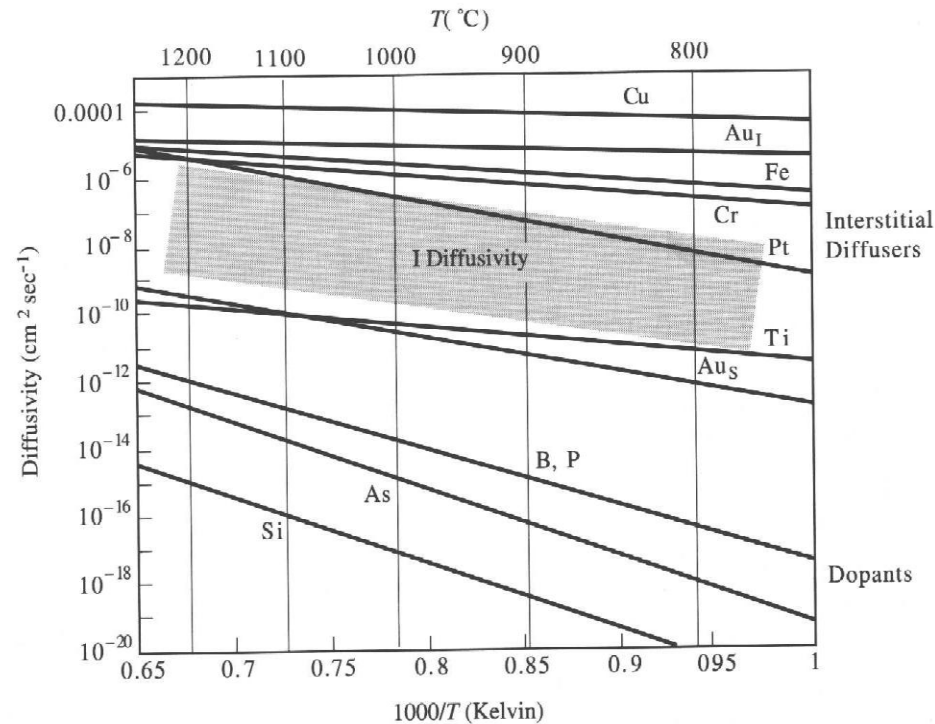
Au, Cu e Fe podem atravessar o substrato durante a fabricação do dispositivo



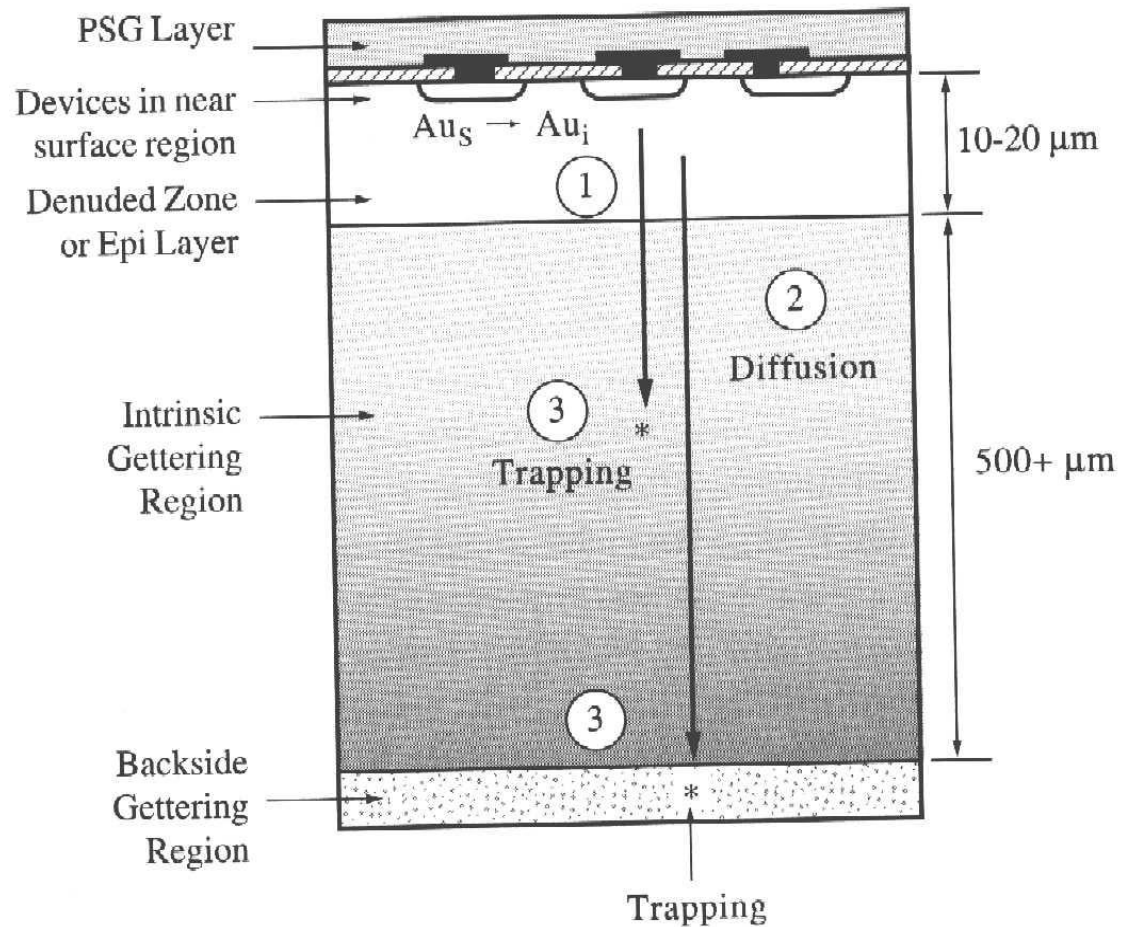
Bom pois não fica na região ativa



Ruim pois a contaminação pode causar problemas secundários



### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais



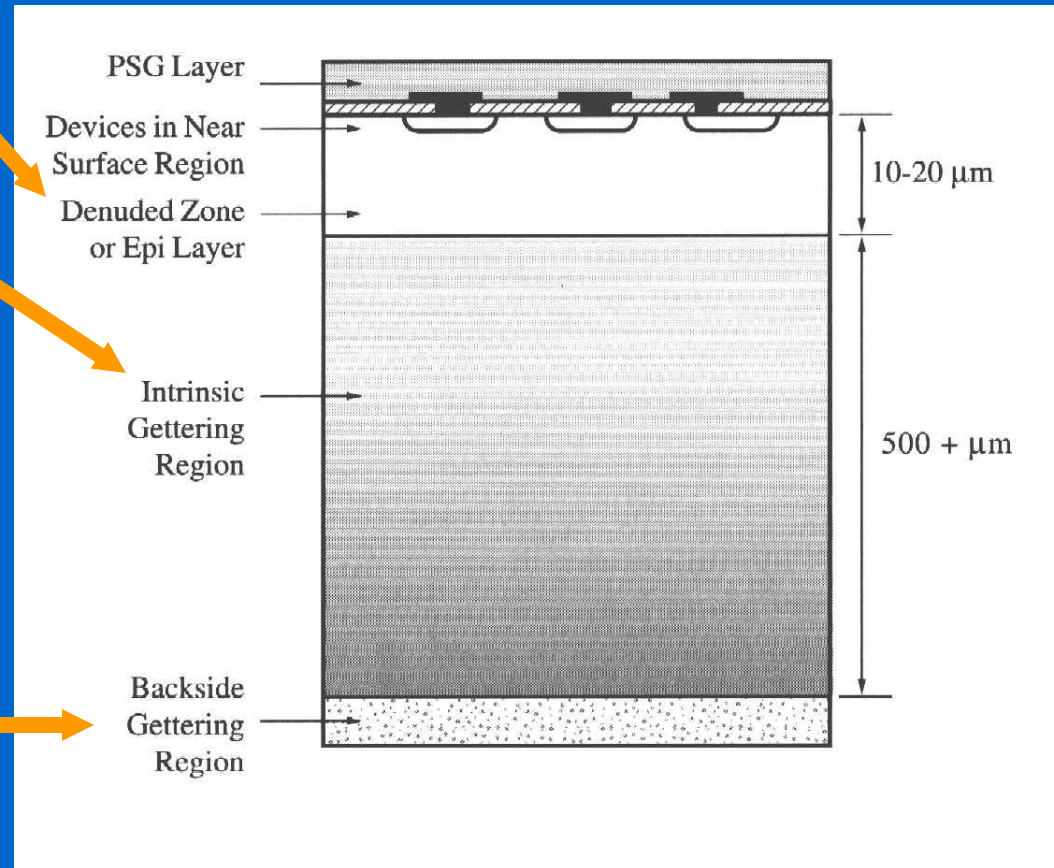
### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais

Região sem defeitos:

*Epi layer*

Gettering intrínseco

Gettering extrínseco



Camada depositada (normalmente Si-poli) sobre as costas das lâminas

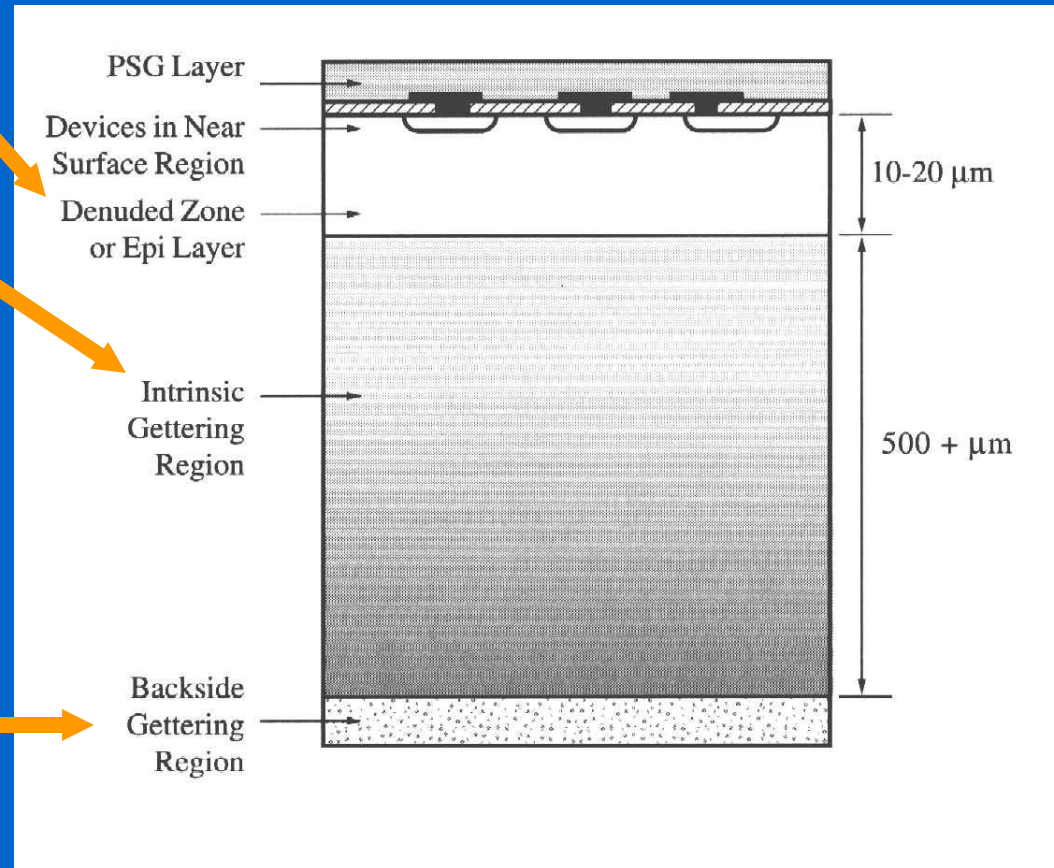
### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* dos metais

Região sem defeitos:

*Epi layer*

Gettering intrínseco

Gettering extrínseco



Camada depositada (normalmente Si-poli) sobre as costas das lâminas

→ Densidade de defeitos (*traps*) ↑ → Captura metais

### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* do oxigênio

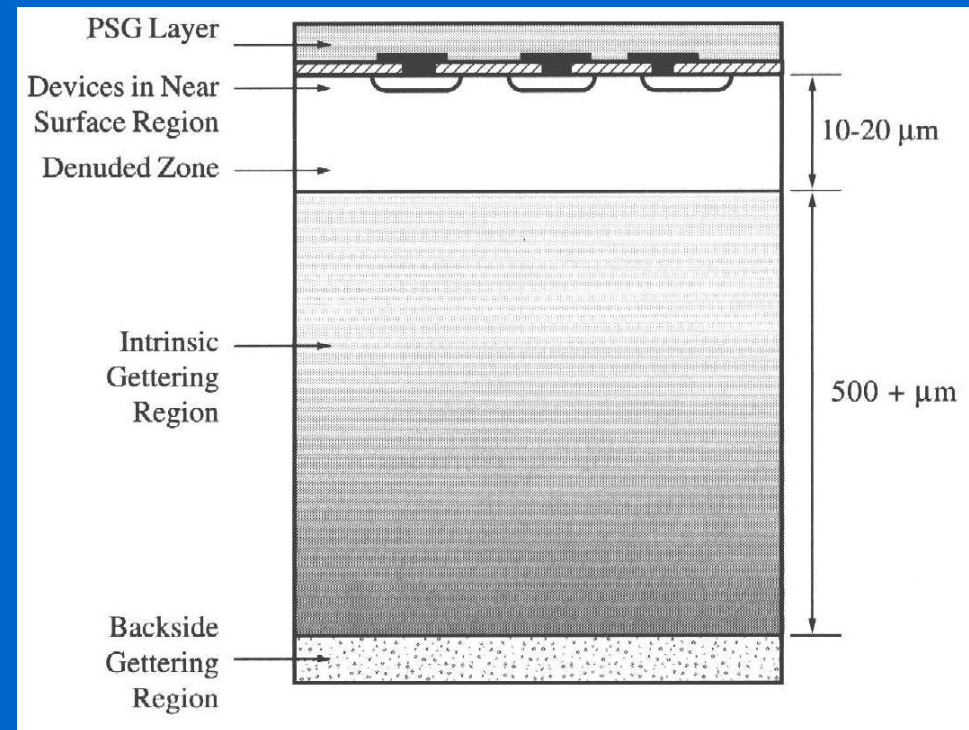
Propriedade do lâminas Si CZ:

- contém oxigênio;

- O pode formar precipitados e criar *traps* (*deslocações*) na rede cristalina do substrato de Si;



Gettering intrínseco do O



### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* do oxigênio

Propriedade do lâminas Si CZ:

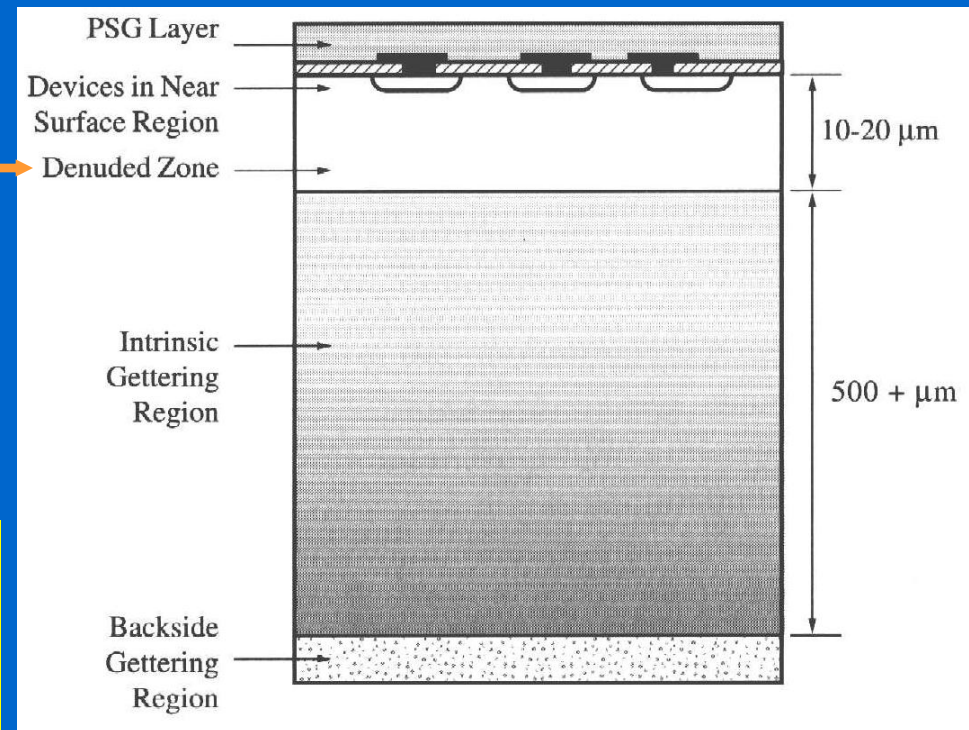
- contém oxigênio;

- O pode formar precipitados e criar *traps* (*deslocações*) na rede cristalina do substrato de Si;



## Gettering intrínseco do O

Libertar o O da rede, deixar sem O uma camada de  $20\mu\text{m}$  de profundidade próxima da superfície do substrato



### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* do oxigênio

Propriedade do lâminas Si CZ:

- contém oxigênio;

- O pode formar precipitados e criar *traps* (*deslocações*) na rede cristalina do substrato de Si;

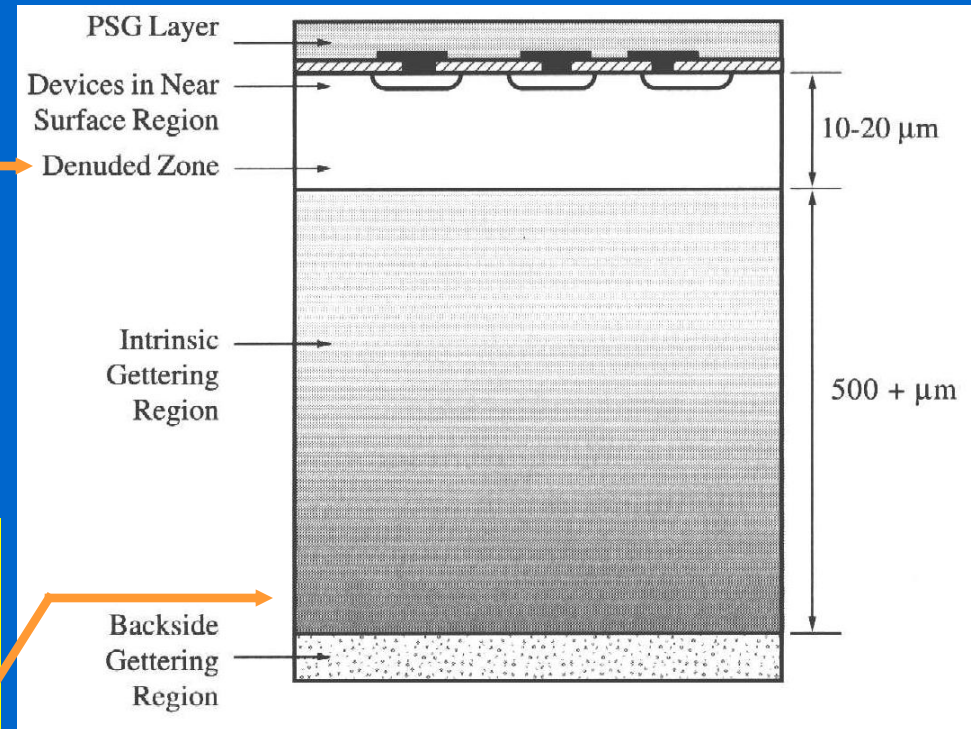


## Gettering intrínseco do O

Libertar o O da rede, deixar sem O uma camada de 20 $\mu\text{m}$  de profundidade próxima da superfície do substrato



Formar os precipitados de SiO<sub>2</sub>





### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* do oxigênio

Propriedade do lâminas Si CZ:

- contém oxigênio;

- O pode formar precipitados e criar *traps* (deslocações) na rede cristalina do substrato de Si;



## Gettering intrínseco do O

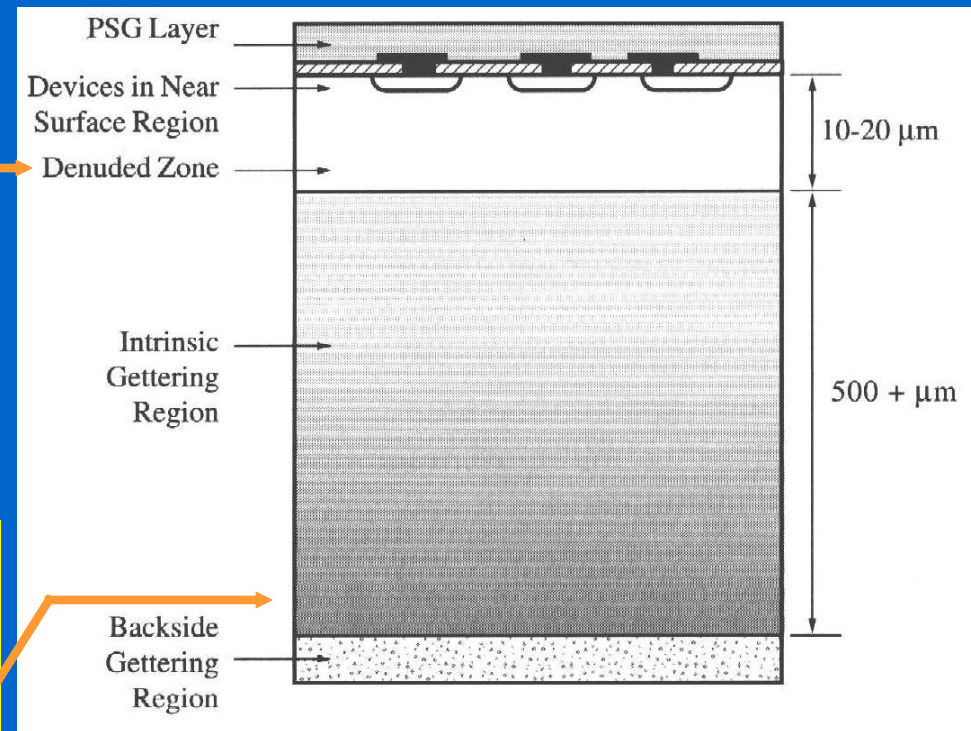
Libertar o O da rede, deixar sem O uma camada de 20µm de profundidade próxima da superfície do substrato



Formar os precipitados de SiO<sub>2</sub>



Ciclo térmico:  
difusão, nucleação e precipitação



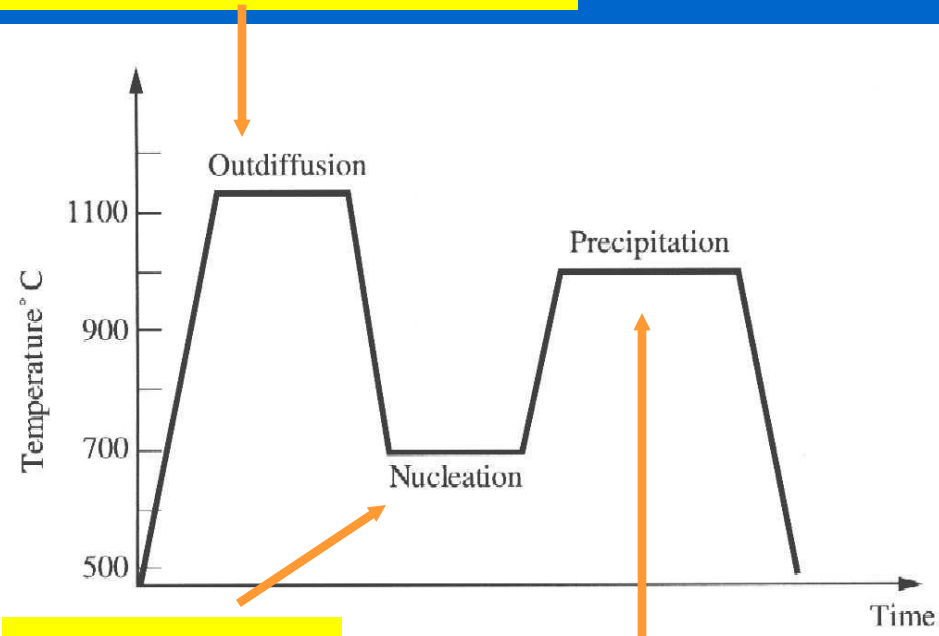
### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* do oxigênio

Libertar o O da rede, deixa sem O uma camada de 25 $\mu$ m próxima da superfície do substrato

Gettering intrínseco do O



Ciclo térmico:  
difusão, nucleação e precipitação



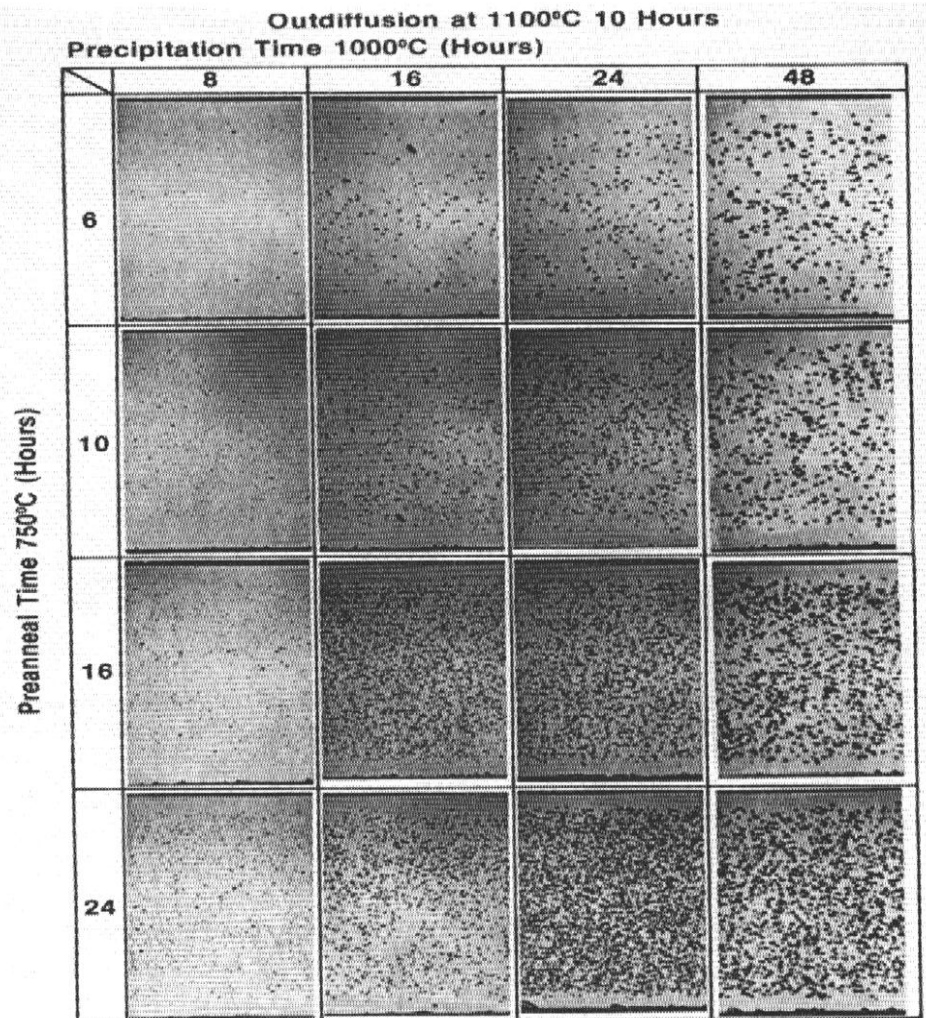
Aglutina os Os

Forma os precipitados de SiO<sub>2</sub>

### 1.3. LIMPEZA - Nível 3 - REDUÇÃO DE CONTAMINANTES: *GETTERING* do oxigênio

Análise S.E.M.

*GETTERING* do oxigênio

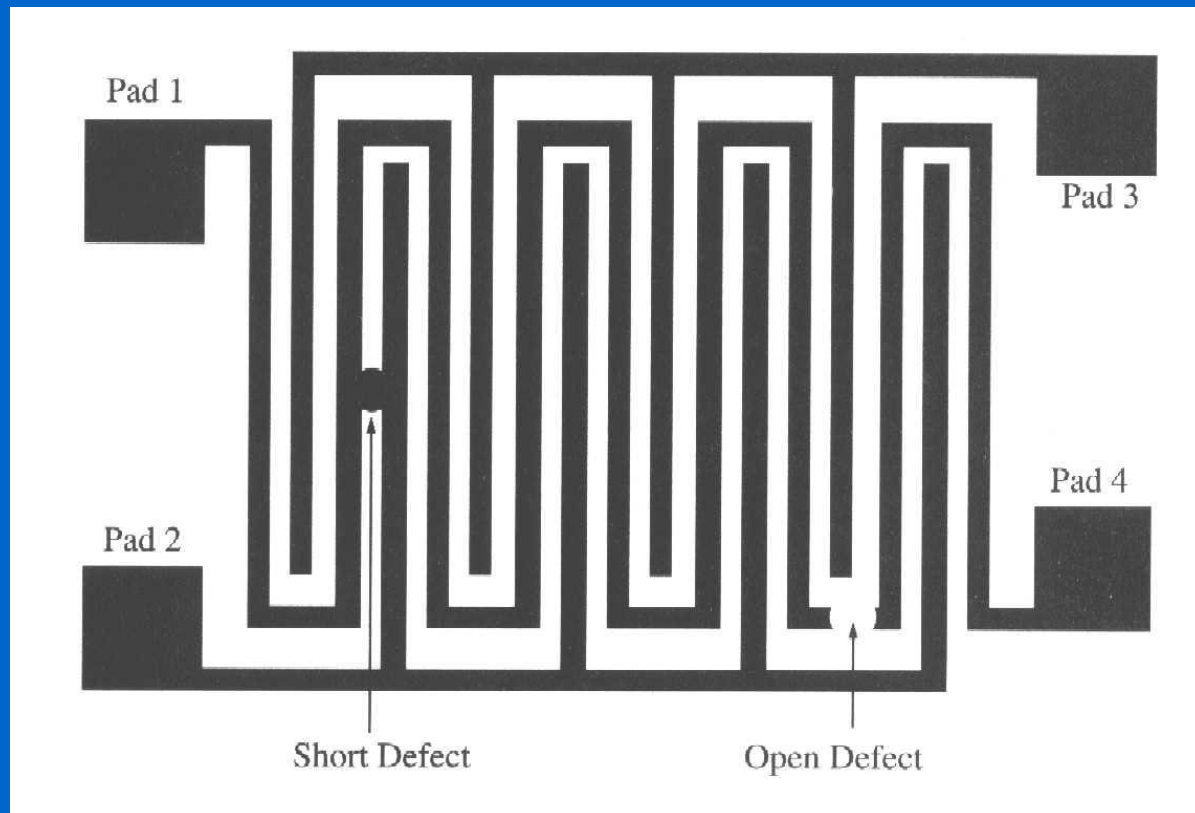


## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

ESTRUTURAS DE  
TESTE

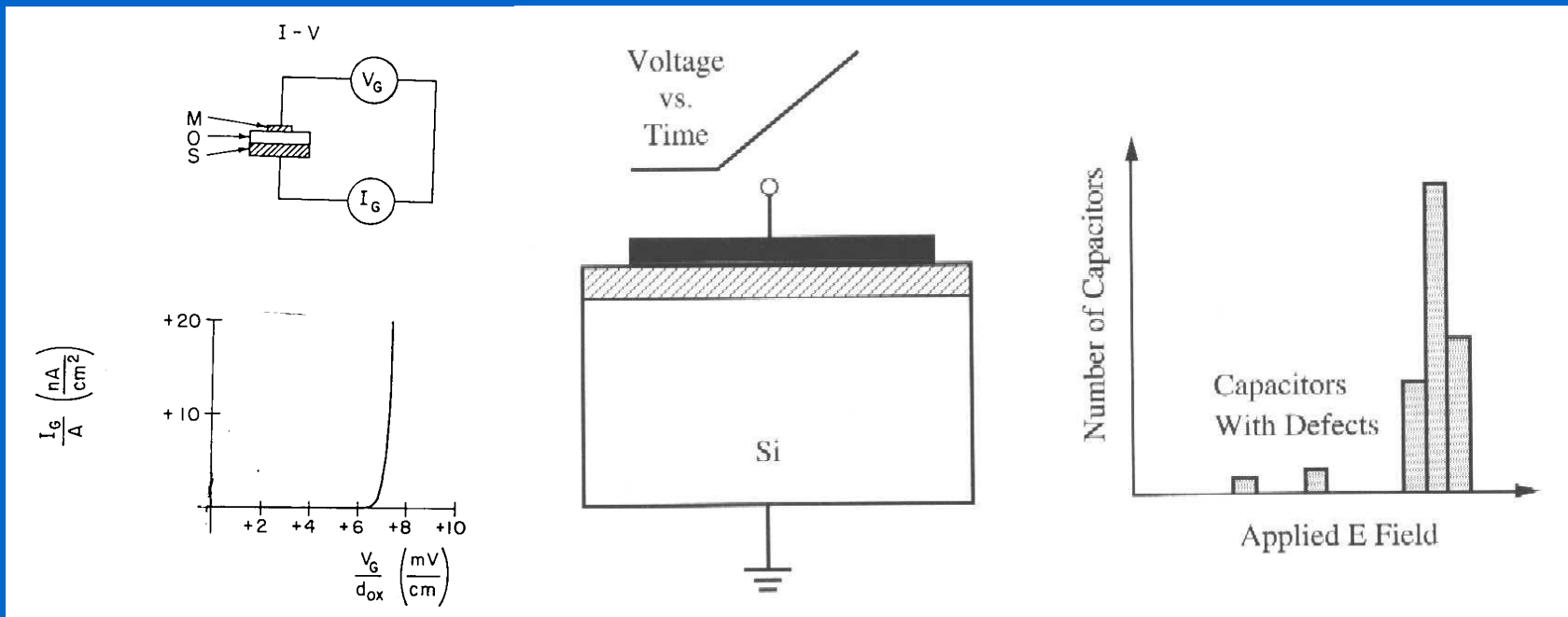


LINHAS  
METÁLICAS



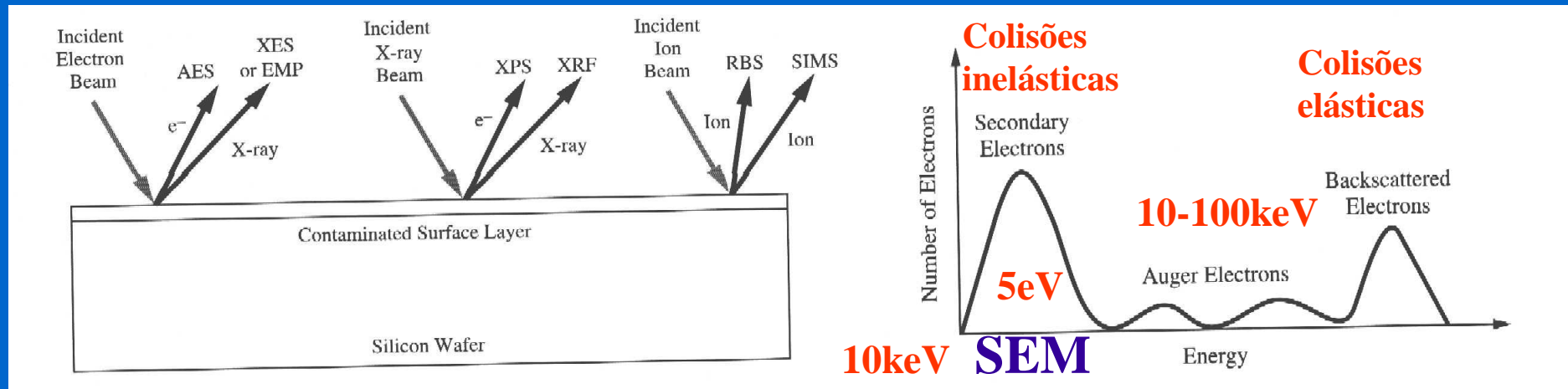
## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

### RUPTURA DIELÉTRICA DOS ÓXIDOS DE PORTA



## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

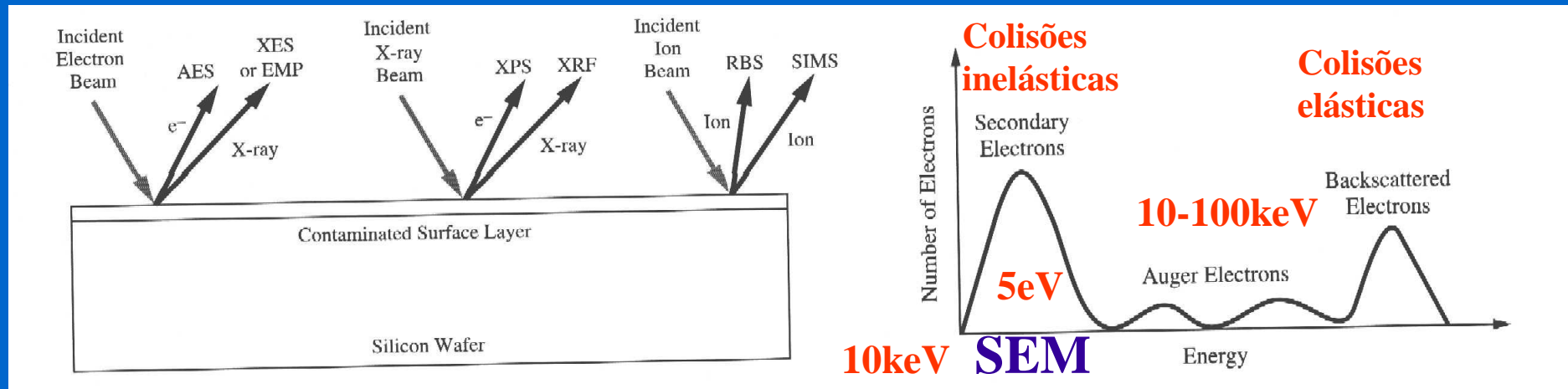
### ANÁLISES DE SUPERFÍCIE OU DE PEQUENA PROFUNDIDADE composição



• AES (*Auger Electron Spectroscopy*)

## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

### ANÁLISES DE SUPERFÍCIE OU DE PEQUENA PROFUNDIDADE composição

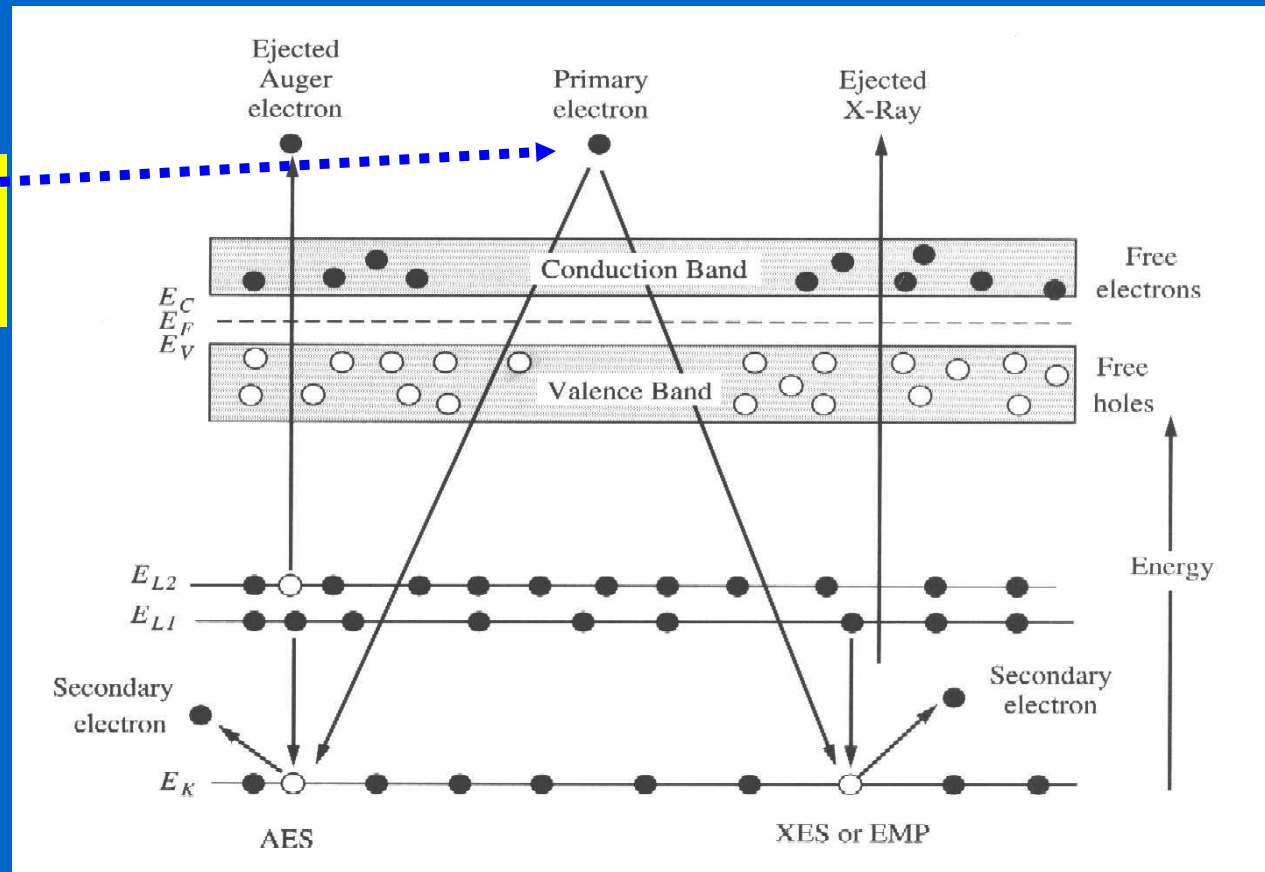


- **AES (Auger Electron Spectroscopy)**
- **XES (X-ray Electron Spectroscopy) ou EMP (Electron Microprobe)**

## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

- AES (*Auger Electron Spectroscopy*)
- XES (*X-ray Electron Spectroscopy*) ou EMP (*Electron Microprobe*)

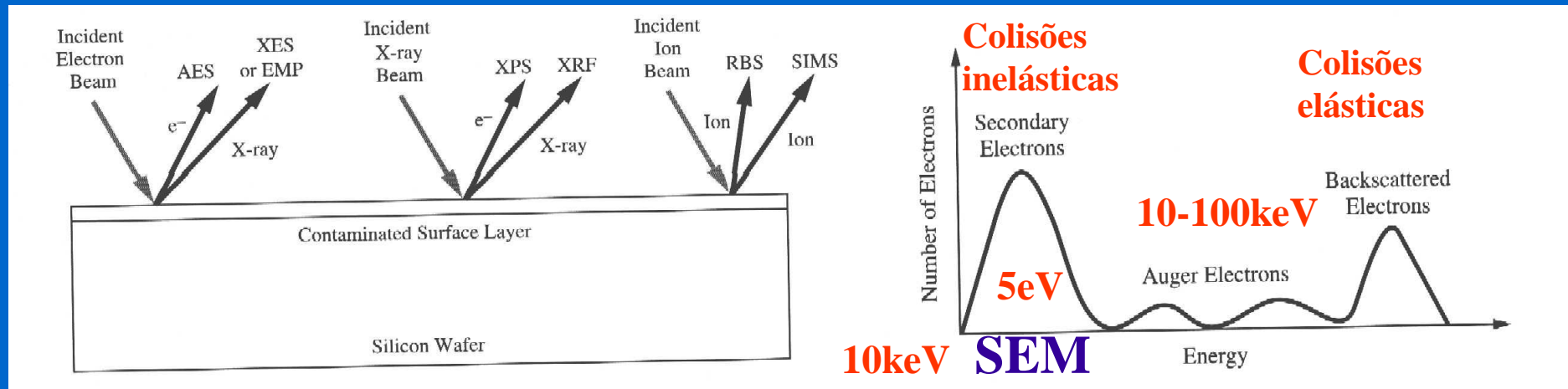
Energia de  
dezenas de keV





## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

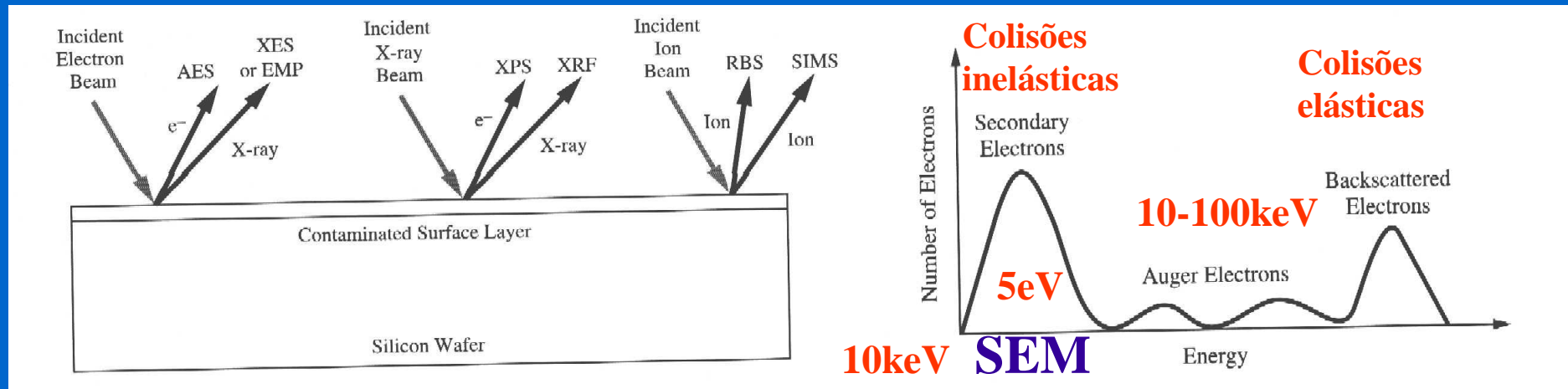
### ANÁLISES DE SUPERFÍCIE OU DE PEQUENA PROFUNDIDADE composição



- AES (*Auger Electron Spectroscopy*)
- XES (*X-ray Electron Spectroscopy*) ou EMP (*Electron Microprobe*)
- XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

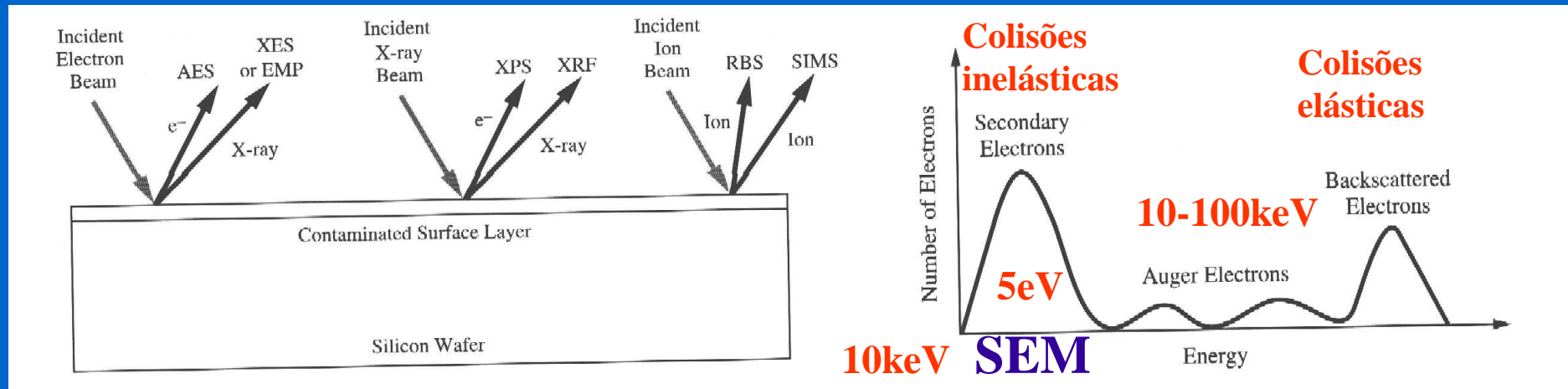
### ANÁLISES DE SUPERFÍCIE OU DE PEQUENA PROFUNDIDADE composição



- **AES (Auger Electron Spectroscopy)**
- **XES (X-ray Electron Spectroscopy) ou EMP (Electron Microprobe)**
- **XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)**
- **XRF (X-ray Fluorescence)**

## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

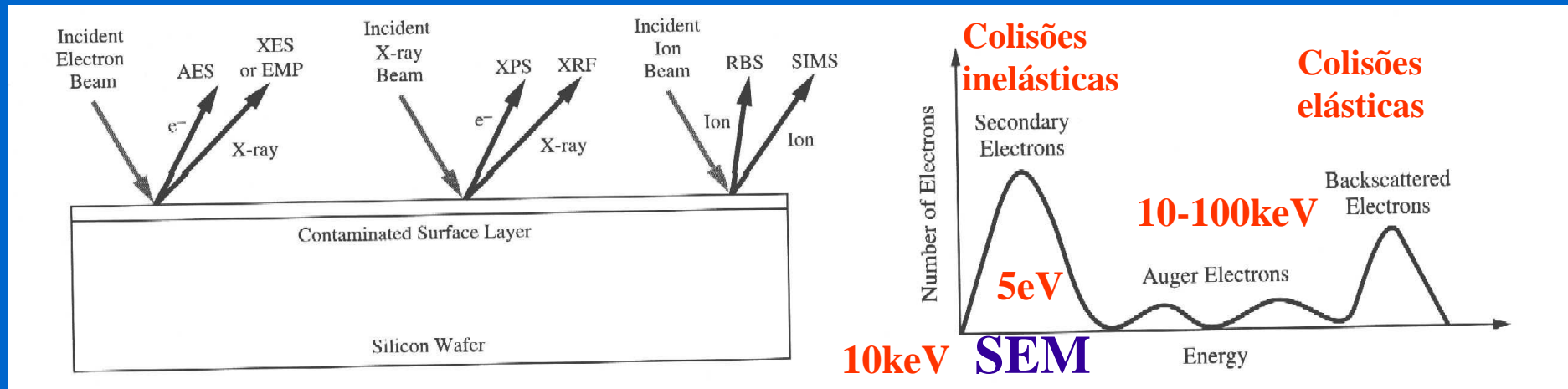
### ANÁLISES DE SUPERFÍCIE OU DE PEQUENA PROFUNDIDADE composição



- **AES (Auger Electron Spectroscopy)**
- **XES (X-ray Electron Spectroscopy) ou EMP (Electron Microprobe)**
- **XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)**
- **XRF (X-ray Fluorescence)**
- **RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)**

## 2. LIMPEZA - ANÁLISE DE DEFEITOS OU CONTAMINAÇÕES

### ANÁLISES DE SUPERFÍCIE OU DE PEQUENA PROFUNDIDADE composição



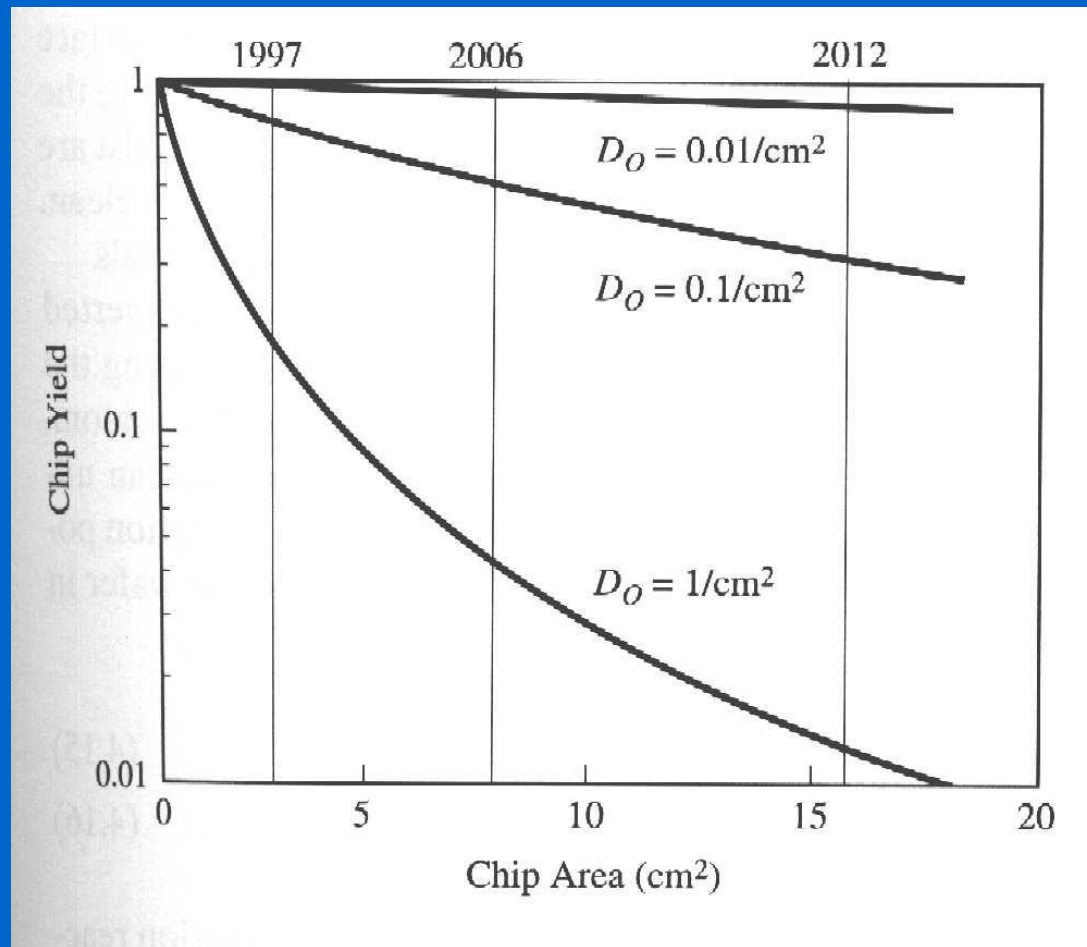
- AES (*Auger Electron Spectroscopy*)
- XES (*X-ray Electron Spectroscopy*) ou EMP (*Electron Microprobe*)
- XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
- XRF (*X-ray Fluorescence*)
- RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*)
- SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*)

### 3. YIELD - PRODUTIVIDADE

**Table 4-2** Semiconductor industry projected progress and the implications of this progress for chip yield and manufacturing yield ramp-up [4.1].

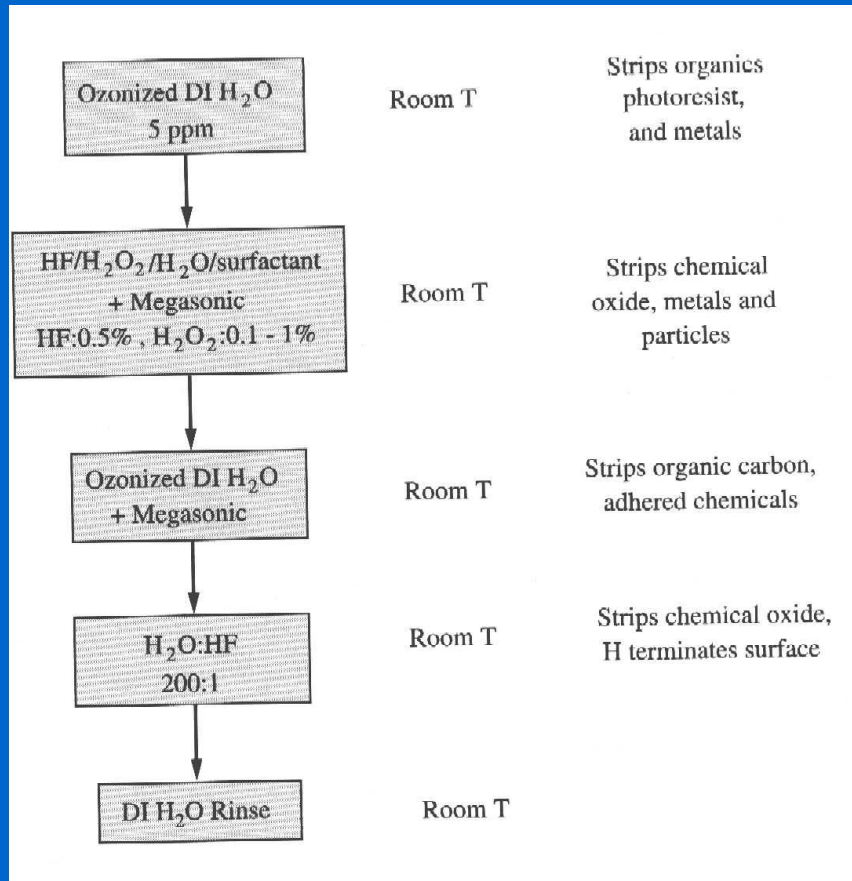
<b>Year of First DRAM Shipment</b>	<b>1997</b>	<b>1999</b>	<b>2003</b>	<b>2006</b>	<b>2009</b>	<b>2012</b>
<b>Minimum Feature Size</b>	250 nm	180 nm	130 nm	100 nm	70 nm	50 nm
<b>Wafer Diameter (mm)</b>	200	300	300	300	450	450
<b>DRAM Bits/Chip</b>	256M	1G	4G	16G	64G	256G
<b>Initial Yield Level (%)</b>	25	50	80	85	88	90
<b>Time to Mature Yield Level (years)</b>	4	3	1	0.8	0.6	0.5

### 3. YIELD - PRODUTIVIDADE





## 4. TENDÊNCIAS FUTURAS



- **DIMINUIR N° DE ETAPAS DE LIMPEZA**

- **REDUZIR O TEMPO DAS ETAPAS DE LIMPEZA**