

Wagner José Lopes Xavier
Engenheiro Eletricista
Universidade de Bauru - SP - 1987

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Wagner José Lopes Xavier e aprovada pela comissão julgadora em 02-7-90



OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO SOBRE SILÍCIO E SUA CORROSÃO POR PLASMA

Autor: Wagner José Lopes Xavier 
Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas 

Dissertação apresentada
à Faculdade de Engenharia
Elétrica da UNICAMP como
parte dos requisitos
à obtenção de título de
Mestre em Engenharia Elétrica.

Julho de 1990

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).

Parte deste trabalho já foi publicado nos "PROCEEDINGS DA -
SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL
ENGINEERING"

Referência: Baranauskas V., Seabra A. C., Verdonck P., Xavier W. J. L.,
" DRY ETCHING OF NIOBIUM OXYDE THIN FILMS " - Dry
Processing for Submicrometer Lithography - SPIE - Vol 1185, p. 80-83,
Santa Clara - California, 12-13 October 1989.

O Natural vem ocupando os espaços e se revela através do equilíbrio.

À minha esposa
Ana,

meu filho
Vitor e

minha mãe Nadir

Agradeço ao A. C. Seabra (LSI - EPUSP), P. Verdonck (LSI - EPUSP), A. A. G. Von Zuben (LPD - UNICAMP) e C. E. M. de Oliveira (LPD - UNICAMP) por contribuírem tecnicamente e intelectualmente neste trabalho.

Sou grato também aos professores, alunos e funcionários das seguintes instituições e laboratórios: Centro Tecnológico para Informática (CTI), Perkin Elmes Laboratory (Ø), Laboratório de Cristalografia (IFGW), Laboratório CPqD (TELEBRÁS), Laboratório de Sistemas Integráveis (POLITÉCNICA) e todos que me auxiliaram no decorrer das etapas deste trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

COMENTÁRIOS SOBRE O NIÓBIO E SEUS ÓXIDOS.

PÁGINAS

1.1 - INTRODUÇÃO	11
1.2 - DEPOSIÇÃO DO Nb SOBRE O SUBSTRATO DE Si	13
1.3 - ETAPA INICIAL DA OXIDAÇÃO	15
1.4 - OXIDAÇÃO DOS METAIS	17
1.5 - DEFEITOS EM ÓXIDOS	19
1.6 - CRESCIMENTO DE ÓXIDOS E NUCLEAÇÃO	20
1.7 - TENSÕES GERADAS DURANTE A OXIDAÇÃO	21
1.8 - REFERÊNCIAS	22

CAPÍTULO 2

OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

2.1 - ASPECTO ESTRUTURAL DA OXIDAÇÃO DO Nb	24
2.2 - PARTE EXPERIMENTAL	25
2.2.1 - MATERIAL UTILIZADO	25
2.2.2 - DEPOSIÇÃO DO Nb	26
2.2.3 - POLIMENTO QUÍMICO DAS AMOSTRAS	26
2.2.4 - RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS	26
2.2.5 - MEDIDAS DAS ESPESURAS DOS FILMES OXIDADOS	26
2.2.6 - METALOGRAFIA	27
2.2.7 - VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	32
2.2.8 - DIFRAÇÃO DE RAIO-X	34
2.3 - REFERÊNCIAS	37

CAPÍTULO 3

ANÁLISE "ESCA" DOS FILMES OXIDADOS E CORROÍDOS

3.1 - INTRODUÇÃO	39
3.2 - DESCRIÇÃO DA MÁQUINA	43
3.3 - AJUSTE DO ESPECTRÔMETRO	44
3.4 - RESULTADOS	47
3.5 - CONCLUSÕES	70
3.6 - REFERÊNCIAS	70

CAPÍTULO 4

CORROSÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO ATRAVÉS DE PLASMA ETCHING

PÁGINAS

4.1 - INTRODUÇÃO	72
4.2 - A TÉCNICA DE CORROSÃO POR PLASMA	72
4.3 - O EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA CORROSÃO POR PLASMA	74
4.4 - PLASMAS DE COMPOSTOS HALOGENADOS	75
4.5 - CORROSÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE Nb POR PLASMA	78
4.5.1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	78
4.5.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.5.3 - CONCLUSÕES	83
4.6 - REFERÊNCIAS	84

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE FUTUROS TRABALHOS

5.1 - COMENTÁRIO FINAL	86
5.2 - REFERÊNCIAS	87

ABSTRACT

Niobium and niobium oxydes have been used for superconductive structures such as Josephson junctions, SQUIDS and superconductive interconnects in semiconductor devices. In this work we had investigated the thermal oxidation of Nb thin-films (deposited by DC - sputtering on to silicon substrates), at different temperatures (673-1023 K) and times (10-45 min). X-Ray diffractometry and ESCA measurements revealed the presence of the NbO_2 and Nb_2O_5 layers. The rate of the etching of these oxydes in plasmas of CF_4 - O_2 and CF_4 - H_2 gas mixtures have been investigated. The etch curves of the oxydes thermally grown at different temperatures showed similar behaviour as these of pure Nb films, but with etch rates a factor of 2 - 3 higher. Fluorine radicals seem to be the main reactants in the etch chemistry. The etching is anisotropic and the end-point detection can be accurately made by "in situ" laser interferometry.

Capítulo 1

COMENTÁRIOS SOBRE A OBTENÇÃO DOS FILMES DE NIÓBIO

1.1 - INTRODUÇÃO

O nióbio pertence ao grupo dos metais refratários (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W), que possuem como características principais alto ponto de fusão e elevada reatividade.

O Nb é encontrado em grande quantidade no minério da Tantalita, Columbita e Firocloro. Este elemento químico se apresenta na forma de pentóxido (Nb_2O_5) quando extraído dos minérios citados acima. Para extrair o Nb_2O_5 recorre-se a processos que envolvem solventes orgânicos (extração líquido-líquido). Depois obtém-se o Nb reagindo este óxido com alumínio de onde surge o termo: "redução por aluminotermia" - ATR - que obedece a seguinte equação:



onde é aplicado um processo caracterizado por "efeito de densidade" no segundo membro da equação acima e através deste processo conseguimos a extração do Nb.

O produto ATR geralmente apresenta uma característica dura e quebradiça, variando de acordo com o teor de Al residual. Para teores de Al baixo de 5% o produto ATR é mais maleável não sendo possível a produção do pó por cominuição direta. Nesses casos para produzir o pó é necessário uma etapa adicional de hidrogenação para torná-lo quebradiço. O processo de hidrogenação é feito à temperatura em torno de 800°C em atmosfera de hidrogênio e a desidrogenação do pó em torno dessa mesma temperatura em forno a vácuo. Na sequência do processamento, o pó ATR original sofrerá tratamento térmico a vácuo (1700°C), seguido de moagem em moinho de bolas-Nb, para separar partículas devido a efeito de sinterização sólida durante o tratamento térmico. Esses processos deverão resultar em efetivas modificações, na forma, na distribuição de tamanho e na característica superficial das partículas. A temperatura de 1700°C é bem justificada, por ser suficientemente alta para evaporar impurezas superficiais das partículas do pó ATR, além de purificá-lo em relação ao Al. Esta temperatura também é inferior à temperatura de reação do Nb com o Al_2O_3 . Quando reagimos estes dois compostos, podemos alterar a porosidade do material alterando a sua rigidez dielétrica. Na figura 1.1.a é mostrado o diagrama de fase do sistema Nb-Al e reparamos que a fase Nb_3Al começa a ser formada em torno de 1940°C . Na figura 1.1.b encontramos o diagrama de fase do Nb-O.

O nióbio é produzido com tecnologia nacional no Centro de Materiais Refratários (CEMAR) da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - Lorena, SP.



Vários foram os fatores que contribuíram para que este trabalho se voltasse para o estudo do nióbio e seus óxidos, apresentamos a seguir alguns destes.

- O nióbio é um supercondutor ($T_c=9,17K$) utilizado em dispositivos eletrônicos supercondutores e em outras aplicações de supercondutividade.

- O Brasil possui a maior reserva natural de minério de nióbio. Estima-se a existência de 4.500 mil toneladas, conhecidas, de pirocloro - 50 a 55% de óxido de nióbio, além do minério de tantalita e columbita.

- o nióbio possui um conjunto de propriedades altamente interessantes, tais como alto ponto de fusão ($\approx 2500^\circ C$), boa ductibilidade a frio, retenção das propriedades mecânicas em altas temperaturas, baixa densidade, baixa seção de choque para nêutrons térmicos (1,0 Barns), boa solubilidade, elevada condutividade térmica até em altas temperaturas, e boa resistência a corrosão em metais líquidos.

- o nióbio possui alta reatividade com oxigênio a altas temperaturas.

- o óxido Nb_2O_5 apresenta, conforme a Tabela 1.1, alta constante dielétrica e alta rigidez dielétrica, o que o torna bastante atrativo para a confecção de capacitores com elevada capacitância por unidade de área.

Tabela 1.1 - Valores da Constante Dielétrica e da Rigidez Dielétrica de Alguns Materiais Isolantes[10].

MATERIAL	CONSTANTE DIELÉTRICA (ϵ)	RIGIDEZ DIELÉTRICA (KV/mm)
Silica	3,8	8
Dióxido de Titânio	100	6
Pentóxido de Tântalo	27	600
Pentóxido de Nióbio	41	430
Óxido de Alumínio(Al_2O_3)	8,4	740

1.2 - DEPOSIÇÃO DO Nb SOBRE O SUBSTRATO DE Si

Os filmes de Nb foram depositados sobre substrato de Si monocristalino (111). A técnica utilizada para a deposição destes filmes finos de Nb foi "sputtering DC" pertencente ao sistema de deposição Z-400 da Leybold-Heraeus. Este sistema é mostrado na figura 1.2.

O aparelho é constituído de uma câmara de deposição que possui um carrossel com tres porta-substratos (anodos para a unidade de "sputtering"), e um medidor de espessura (Inficon-XTG,L-H) que é uma microbalança de cristal de quartzo. Este método de medida baseia-se no princípio de que a frequência de oscilação de um cristal de quartzo depende da massa do cristal. O medidor fornece a taxa de evaporação ($\text{\AA}/s$) e a espessura do filme evaporado. O sensor do quartzo é montado no catodo rotatório (carrossel), de forma que a espessura de um filme

depositado sobre o substrato qualquer, é obtida medindo-se (antes e após a deposição) a taxa de evaporação sobre o sensor e multiplicando-se este valor pelo tempo de evaporação do material sobre o substrato.

O sistema de vácuo consiste de uma bomba turbomolecular (Turbovac 450, L-H) e de uma bomba mecânica (Trivac, D16A, L-H) com uma válvula eletromagnética entre elas. Os equipamentos de medida de vácuo consistem de um medidor (Peningvac FM 310, L-H) com sensor por ionização de catodo frio, com faixa de medição de 1 a 10^{-6} mbar; um medidor (Ionivac TM 110D, L-H) com faixa de 1 a 10^{-5} mbar e dois medidores de baixo vácuo tipo Pirani: (TM 112s, L-H) com faixa de medição de 1 a 10^{-2} mbar e (TM 210s, L-H) para as medidas na faixa de 10^3 a 10^{-3} mbar.

A unidade de deposição por "sputtering" do sistema utilizada na deposição dos filmes de Nb é do tipo rádio frequência (RF) ou DC. A Fig. 1.3 mostra o esquema básico da configuração planar entre o catodo (alvo) e o anodo (porta-substratos) usada neste sistema.

Como gás do plasma, usou-se argônio (Ar) ultra-puro. A admissão do gás na câmara a pressões controladas é feita usando-se uma unidade de controle automático de pressão (DR2, L-H), que regula a entrada de gás por meio de uma válvula eletromagnética vibrante. A unidade de controle de pressão opera ligada ao medidor de pressão Ionivac. A pressão é ajustada manualmente no valor desejado, por meio de um potenciômetro.

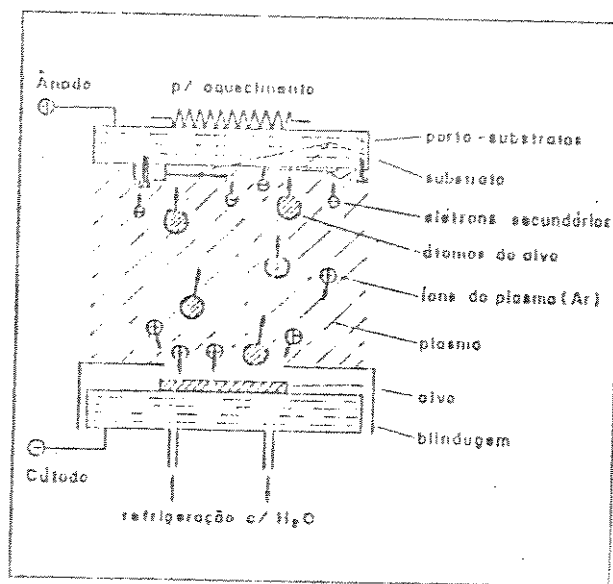


Figura 1.2 - Esquema do Sistema de Deposição com as Unidades de "Sputtering" (DC e RF) e Evaporadora (EB) [1].

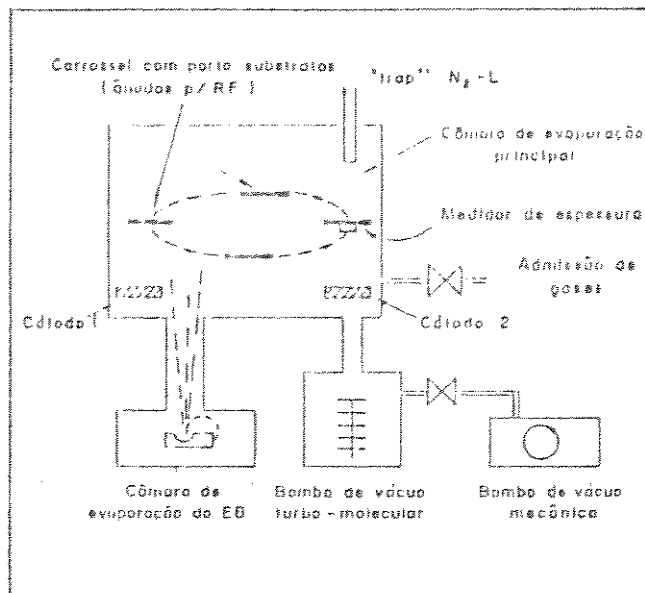


Figura 1.3 - Configuração entre Eletrodos Planares da Unidade de "Sputtering"^[1]

1.3 - ETAPA INICIAL DA OXIDAÇÃO

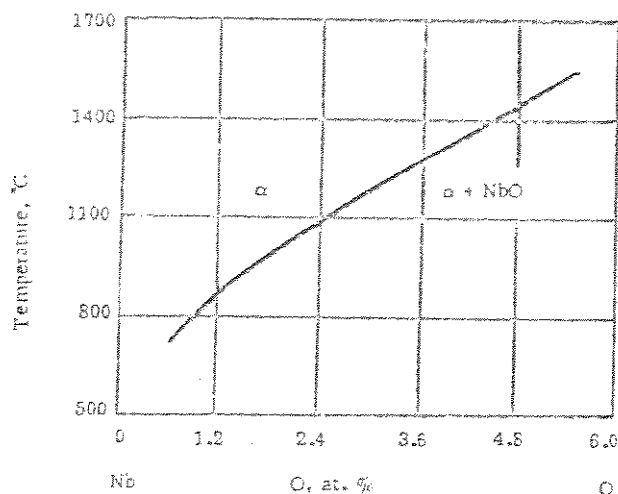
Quando ocorre a interação de um metal e um gás, podem se originar os seguintes fenômenos:

- adsorção física, onde as moléculas do gás estão ligadas à superfície por forças físicas ou de Van der Waals.
- adsorção química, onde ocorrem ligações químicas, envolvendo transferências de elétrons.
- dissolução.
- formação de um composto.

Na adsorção o processo é geralmente exotérmico, um critério para distinção entre adsorção física e química é através do calor de adsorção, uma vez que o calor de adsorção química é, geralmente, maior que o calor de adsorção física. De acordo com Hayward^[2] e Lawless^[3], o calor de adsorção química do oxigênio, em muitos metais, é relativamente alto no início da reação, podendo ser da mesma ordem de grandeza do calor de formação dos óxidos.

Quanto à dissolução do adsorbato no metal, é usualmente um processo endotérmico. E de acordo com Lanyon^[4], para ocorrer a intertroca entre o adsorbato e átomos de metal, na superfície, admite-se que o calor de adsorção

promove a dissolução, proporcionando a troca de lugar. A incorporação do adsorbato no metal é limitada pela solubilidade deste metal, a solubilidade do oxigênio nos metais pode variar, a partir de quantidades desprezíveis em Cr, Cu, Cd, Fe, Ni, Mo e W; para solubilidade moderada no V, Nb e Ta da ordem de 5 at %; e no Hf, Zr e Ti da ordem de 20 a 30 at %. Na figura 1.4 ilustramos a solubilidade do O no Nb.



Parte do diagrama de fase do sistema Nb-O^[10].

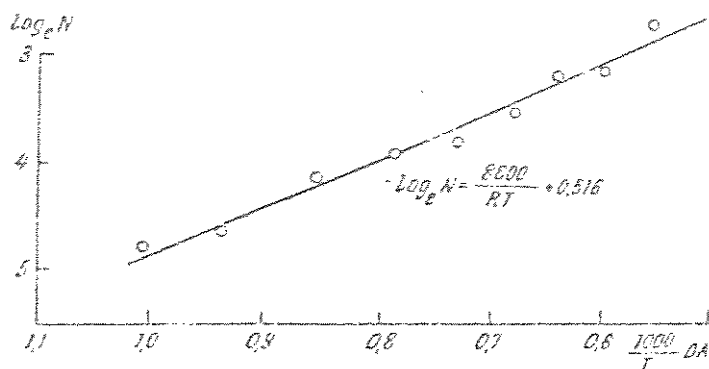


Figura 1.4 - Solubilidade do oxigênio no nióbio^[11].

A solubilidade do oxigênio no nióbio é expressa pela equação:

$$\log_e N = 8600/(RT) + 0,516$$

(N é a fração atômica do oxigênio no nióbio)^[11]

1.4 - OXIDAÇÃO DOS METAIS

Semelhante a qualquer reação espontânea, a tendência de oxidação de um metal é indicada pela diminuição da energia livre para que haja a formação do óxido. Esta variação de energia livre é o potencial termodinâmico para que a reação ocorra que é dado a seguir:

$$\Delta G = G \text{ produto} - G \text{ reagentes}$$

Podendo ser escrita a reação química total e genérica da oxidação de um metal M ao óxido M_xO da seguinte maneira:



Ainda podemos relacionar a variação de energia livre padrão (ΔG°) com uma constante de equilíbrio (K) pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

no equilíbrio

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

onde a constante de equilíbrio K vale:

$$K = a_{M_xO} / [a_M \cdot (P_{O_2})^{1/2}]$$

os termos a_{M_xO} e a_M representam as atividades do óxido e do metal respectivamente, e P_{O_2} é a pressão de oxigênio em condições de equilíbrio.

A pressão de oxigênio em equilíbrio (P_{O_2}) é chamada de potencial de oxigênio e, de acordo com o equilíbrio, a oxidação de um metal será termodinamicamente possível se o potencial de oxigênio for menor que a pressão de oxigênio da atmosfera a que este metal está sujeito. Na figura 1.5 apresentamos um esquema das etapas de um processo de oxidação.

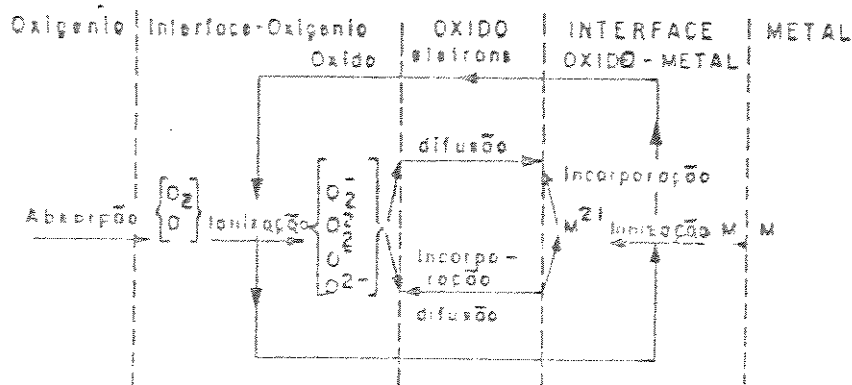


Figura 1.5 - Esquema das etapas de um processo de oxidação^[5].

A formação de uma camada de óxido compacta, sem poros e trincas não é o caso real para a maioria dos metais. O aparecimento de defeitos macroscópicos pode ser consequência do crescimento da camada de óxido. Por exemplo, trincas podem ser nucleadas devido a tensões geradas durante a reação de oxidação e poros podem ser formados pela agregação das lacunas produzidas pela migração de cátions ou ânions. Por isso, no parágrafo seguinte daremos ênfase aos defeitos que possam ocorrer durante a oxidação.

1.5 - DEFEITOS EM ÓXIDOS

Os óxidos podem apresentar defeitos pontuais, como lacunas de oxigênio ou de íon metálico, íon de oxigênio e metal na posição intersticial; defeitos de linha, como discordâncias e defeitos de superfície, como contorno de grão, trincas e deslocamentos.

Os defeitos pontuais num cristal de óxido podem ser neutros ou carregados, quando carregados as lacunas aniônicas e os interstícios catiônicos serão carregados positivamente e lacunas de cátions e os interstícios aniônicos serão carregados negativamente. É importante salientar que os defeitos pontuais não ocorrem sozinhos pois existe formação de defeitos complementares que neutralizam eletricamente o óxido. Quando o óxido se encontra em concentração estequiométrica, defeitos pontuais complementares são formados para conservar a equivalência entre átomos de oxigênio e metal.

Dependendo da temperatura e pressão de oxigênio a maioria dos óxidos exibe grandes desvios de composição estequiométrica, possuindo uma grande concentração de defeitos pontuais. Quando se trata de um óxido não estequiométrico não ocorre uma formação de defeitos pontuais complementares e a neutralidade elétrica é mantida através da formação de defeitos eletrônicos. Por exemplo, a criação de uma lacuna de oxigênio num óxido deficiente de oxigênio está associada a formação de dois elétrons livres. Portanto, a não estequiometria está associada a uma grande concentração de um tipo de defeito pontual, já que não ocorre formação complementar. Desta forma, podemos classificar os óxidos não estequiométricos em dois grupos:

- **Óxidos contendo defeitos aniônicos.** Estes podem ocorrer de duas formas: óxidos com grande concentração de lacunas de oxigênio (MO_{a-x}), sendo exemplos típicos Nb_2O_5 e Ta_2O_5 ; ou óxidos com excesso de oxigênio na posição intersticial (MO_{a+y}), sendo o UO_{2+y} um exemplo.

- **Óxidos contendo defeitos catiônicos.** Podendo ocorrer em duas formas: óxidos com grande concentração de lacunas catiônicas (M_{b-r}O), sendo exemplos típicos NiO , CoO , FeO ; ou óxidos contendo excesso de cátions intersticiais (M_{b+s}O), sendo exemplo típico o ZnO .

Os óxidos com lacunas de oxigênio, ou excesso de metal, comportam-se como um semicondutor tipo-n, enquanto que os óxidos com excesso de oxigênio e lacunas de metal se comportam como um semicondutor tipo-p.

1.6 - CRESCIMENTO DE ÓXIDOS E NUCLEAÇÃO

Benard^[6] em 1952 observou a primeira evidência de formação de núcleos isolados de óxidos sobre uma superfície metálica, estudando a oxidação do ferro a 850°C no intervalo de pressão de 10^{-1} a 10^{-4} mm Hg. foi observado o crescimento de partículas descontínuas e epitaxiais de FeO. O número de partículas por unidade de área de superfície variou com a orientação cristalográfica e com a pressão de oxigênio que estava submetido o sistema. De acordo com Benard^[6], tres períodos sucessivos podem ser observados durante a formação de óxido a uma dada temperatura e pressão, segue:

- 1º) período de incubação, até que um núcleo de óxido seja observado.
- 2º) período de crescimento lateral do núcleo, até que a superfície seja completamente coberta pelo óxido.
- 3º) período de crescimento da espessura da película.

O período da incubação é dependente da pressão do oxigênio, temperatura, direção cristalográfica, do metal oxidado e dos tratamentos prévios da amostra (limpeza, etc.). Foi observado por Mitchell^[7] que o período de incubação diminui com o aumento da pressão do oxigênio, e conclusões sobre a variação de temperatura no período de incubação foram mais complexas. Simmons^[8] observou que após o aquecimento do cobre e conseqüente dissolução do óxido já existente na superfície que o período de incubação era cada vez menor, após sucessivos tratamentos térmicos. Foi sugerido que o período de incubação corresponde ao tempo mínimo para a saturação da região superficial do metal com oxigênio. A nucleação ocorreria, com a precipitação do óxido, devido a supersaturação do oxigênio na superfície.

O aparecimento do núcleo sobre a superfície do metal é decorrente do final do período de incubação. Estes núcleos crescem rapidamente na direção lateral e muito lentamente na direção normal à superfície. Isto determina uma película fina de óxido sobre a superfície do metal. Esta película, formada de encontro de núcleos em crescimento, possui uma estrutura com defeitos, em particular contornos de grãos.

Após a formação da película de óxido, os reagentes ficam separados por uma barreira de óxidos e a reação somente pode continuar se cátions ou ânions forem transportados através da película, nesta situação, a etapa controladora da reação pode ser o transporte de massa ou de carga através do óxido ou através de uma das interfaces, metal/óxido ou óxido/metal ou ainda a adsorção química do gás no óxido.

1.7 - TENSÕES GERADAS DURANTE A OXIDAÇÃO

Quando oxidamos uma superfície metálica pode se gerar tensões mecânicas extremamente altas que causam rupturas nas próprias camadas de óxido. Várias fontes de tensões existem, e as principais são:

- variação de volume.
- relações epitaxiais entre o metal e o óxido.
- existência de um gradiente de defeitos pontuais, resultante do mecanismo de oxidação ou da dissolução de oxigênio.
- presença de impurezas ou precipitados que oxidam com velocidade diferente do metal.
- formação de camadas múltiplas.

O requisito básico para a formação de uma camada de óxido compactada e aderente é a capacidade de deformação plástica do metal e do óxido. Acredita-se que o principal processo de alívio de tensões é a deformação plástica por fluência, através do mecanismo de ascensão de discordância.

1.8 - REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1

- [1] - SCARMINIO J., T.D. "Propriedades Mecânicas em filmes de Nb/Pd" - IFGW - UNICAMP - Campinas - S.P. - 1989.
- [2] - HAYWARD D. O., "Chemisorption and reactions on metallic films". In: ANDERSON J. R., ed New York, N. Y., Academic, p. 226, 1971.
- [3] - LAWLESS K. R., "The oxidation of metals". Rep. Prog. Phys., 37:231-316, 1974.
- [4] - LANYON M. A. H. & TRAPNELL E. M. W., Proc. R. Soc., A227:387, 1955 apud LAWLESS K. R., "The oxidation of metals" Rep. Prog. Phys., 37:247, 1974.
- [5] - POHL A. A. P., T. M. - IFGW - UNICAMP - 1987
- [6] - BARDOLLE J. & BENARD J., "Recherches sur le mécanisme de l'oxydation de cristaux uniques de fer" Rev. Met. 49:619, 1962. - BENARD J. - "L' oxydation des metaux". Paris. Gauthier-Villars, 1962.
- [7] - MITCHELL D. F. & LAWLESS K. R. J. Paint. Tec., 38:575, 1966 apud LAWLESS K. R. "The oxidation of metals." 37:255, 1974.
- [8] - SIMMONS G. W., MITCHELL D. F., LAWLESS K. R., Surface Sci., 8:130, 1967 apud LAWLESS K. R., "The oxidation of metals." Rep. Prog. Phys., 37:254, 1974.
- [9] - WILBELM H. A., Columbium Metal by Aluminothermic Reduction of Nb₂O₅, et al, Journal of Metals pag. 1903 Dec. 1966.
- [10] - AGREEV N. V., ed., "Phase Diagrams of Metal Systems" [in russian], Izd. Nauka, Moscou 1966.
- [11] - VONSOVSKII S. V., ed., Antiferromagnetism [Russian translation], IL - 1966.

Capítulo 2

OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

2.1 - ASPECTO ESTRUTURAL DA OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

Os principais óxidos formados durante a oxidação do nióbio são: NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 . Todos estes compostos possuem grande energia livre negativa para sua formação. De acordo com Hurlen^[1] o Nb_2O_5 é o mais estável e o principal produto da reação de oxidação. Este óxido pode se apresentar em diversas formas alotrópicas, o NbO apresenta uma estrutura cúbica do tipo NaCl, enquanto que a estrutura do NbO_2 é tetragonal semelhante a do rutilio^[1].

Um trabalho detalhado sobre o polimorfismo do Nb_2O_5 foi apresentado por Brauer^[2], que continha três formas alotrópicas designadas por:

- γ - forma que apareceria em baixas temperaturas, existente até 900°C
- β - forma aparecendo entre 900 a 1100°C
- α - esta forma como sendo estável acima de 1100°C

Frevel^[3] em seu trabalho conclui que uma nova forma δ indexada como pseudo-hexagonal, era formada antes da fase de baixa temperaturas, segundo o autor a transformação de δ para γ se dava próximo de 700°C. Heltzberg^[4] diz que a forma δ era, provavelmente, a forma γ num estado menos cristalino. O mesmo foi concluído com relação a transformação de γ para β , supondo-se β uma forma α , menos cristalina, em condições fora de equilíbrio. O autor conclui que a fase α é a única forma estável do Nb_2O_5 e a fase γ é uma fase metaestável. Goldschmidt^[5], observou a presença somente das formas γ e α , entre as quais não havia diferença de composição do pentóxido. Ainda foi observado que a fase γ transformava-se irreversivelmente para a fase α , numa temperatura dependente da velocidade de aquecimento, mas próxima de 900°C.

Norman^[6], estudando a oxidação do nióbio metálico, observou a formação de dois compostos intermediários o NbO_x e o NbO_2 , formados em baixas temperaturas, designados de subóxidos. O NbO_x é uma fase tetragonal, formada a temperaturas abaixo de 450°C. O NbO_2 também é uma fase tetragonal, com uma célula unitária seis vezes maior que a do nióbio metálico e é formada abaixo de 600°C.

O pentóxido apresenta uma cor branco-amarelada, quando próximo da estequiometria, escurecendo a medida que se desvia desta. De acordo com Hurlen^[1] o desvio da composição estequiométrica pode ser bem acentuado, cobrindo uma deficiência de oxigênio na faixa $\text{NbO}_{2,4}$ a $\text{NbO}_{2,5}$ até 1400°C. Nestas condições, o pentóxido se comporta como um semicondutor tipo n.

Gel'd^[8] utilizando a técnica de traçado radioativo, encontrou um valor igual a 52,5 Kcal/mol para a energia de ativação para a difusão do Nb no Nb_2O_5 , entre 900 a 1100°C. Douglass^[9] através de medidas de velocidade de migração da interface Nb/ Nb_2O_5 encontrou um valor igual a 28 Kcal/mol para a difusão do oxigênio no pentóxido.

A Tabela 2.1 sumariza algumas propriedades do Nb e dos seus óxidos.

Tabela 2.1 - Algumas propriedades do Nb e seus óxidos

	Nb	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
	Metal				
Célula Unitária [7]	Cúbica Corpo Centrado a = 3,300 Å	Cúbica a = 4,210	Tetragonal a = 4,637 Å c = 2,968 Å	Monoclínica a = 7,317 Å b = 15,728 Å c = 10,748 Å β = 120°30'	Monoclínica a = 21,20 Å b = 3,824 Å c = 19,39 Å β = 120°10'
Ponto de Fusão °C	2550	1646 [12]	1916 [12]	--	1491 [40]
Densidade 25°C g/cm ³	8,57	--	--	5,17 [13]	4,55 [13]
Calor de formação, H ₂₉₈ ⁰ Kcal/mol	--	-116,0 [14]	-191,0	--	-455,2
Energia livre de formação, G ₂₉₈ ⁰ Kcal/mol	--	-108,7 [14]	-177,2	--	-442,8

2.2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 - Material utilizado

Neste trabalho utilizou-se como alvo nióbio procedente da Oak Ridge National Laboratories, com 99,99% de pureza. Dados sobre a concentração de impurezas são apresentados na Tabela a seguir:

Nióbio	
Intersticial (ppm)	Substitucional (ppm)
C-50	Ta-50
N-10	W-15
O-50	
H-05	

2.2.2 - Deposição do Nióbio

O nióbio foi depositado com a técnica "sputtering" sobre lâminas de silício circulares (substrato) de grau eletrônico que apresentavam a orientação cristalina (111) e diâmetro de 25 mm. A técnica utilizada para a deposição foi por "sputtering DC" (unidade Z-400, Leybold Heraeus) a pressões de $5.0 \cdot 10^{-3}$ a $9.5 \cdot 10^{-2}$ mbar do gás do plasma de argônio. Foram obtidas camadas de filmes finos de nióbio com espessura de aproximadamente 3000 Å, com taxas de deposição de 33 Å/min.

2.2.3 - Polimento Químico das Amostras

Antes da deposição do nióbio, foi feita uma limpeza nas lâminas de silício com HF (15 segundos), e posterior lavagem em água DI ionizada. Após a deposição, foi feita outra limpeza sobre o filme de nióbio com álcool isopropílico e posteriormente água DI ionizada. As lâminas que continham os filmes finos estavam prontas para a oxidação térmica.

2.2.4 - Recozimento das amostras

O forno utilizado para o recozimento das amostras, descrito alhures^[10], foi construído no próprio laboratório.

As lâminas foram cortadas em amostras com área superficial de 1cm². Foram realizadas oxidações em diferentes temperaturas (400, 600 e 800°C) e tempos (10, 20, 30, 40 minutos) à pressão atmosférica de oxigênio.

2.2.5 - Medidas das Espessuras dos Filmes Depositados

A espessura dos filmes foi medida por elipsometria (Gaertner Scientific Corporation) e perfilometria (Dectack).

A Tabela 2.2 apresenta os resultados das medidas de espessura.

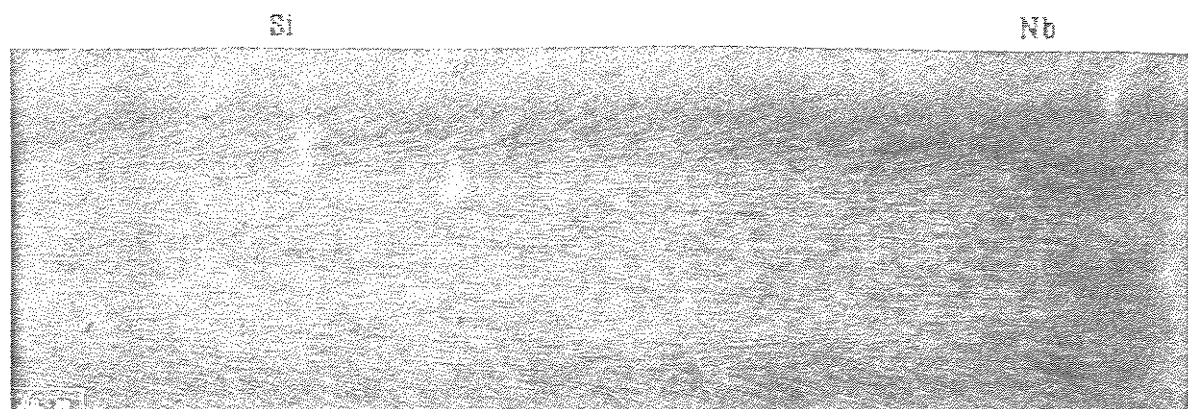
Tabela 2.2 - Resultados das espessuras dos filmes de óxido de Nb.

Amostras	Espessura (Å)	Cor
400°C- 10min	400<	Azul Escuro
400°C- 20min	850	Amarelo Ouro
400°C- 30min	950	Amarelo Forte
400°C- 40min	1100	Alaranjado
600°C- 10min	1300	Azul Marinho
600°C- 20min	1800	Verde Metálico
600°C- 30min	2300	Violeta
600°C- 40min	-----	Rosa
800°C- 10min	1500	Verde Metálico(fraco)
800°C- 20min	2000	Verde Metálico
800°C- 30min	-----	Rosa (fraco)
800°C- 40min	-----	Rosa

2.2.6 - Metalografia

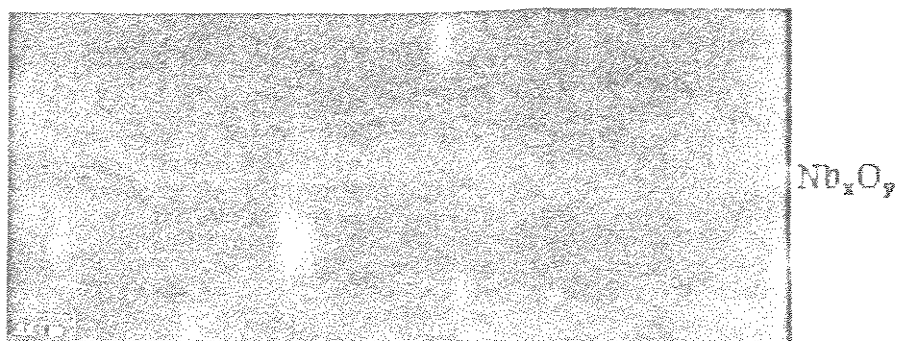
As análises metalográficas foram realizadas em um microscópio ótico (Leitz - wetzlar).

Os resultados metalográficos estão ilustrando as microfotografias de 2.1 a 2.5.



Microfotografia 2.1 - Vista da borda da superfície do filme de Nb depositado sobre Si através da técnica de "sputtering DC". 250 x

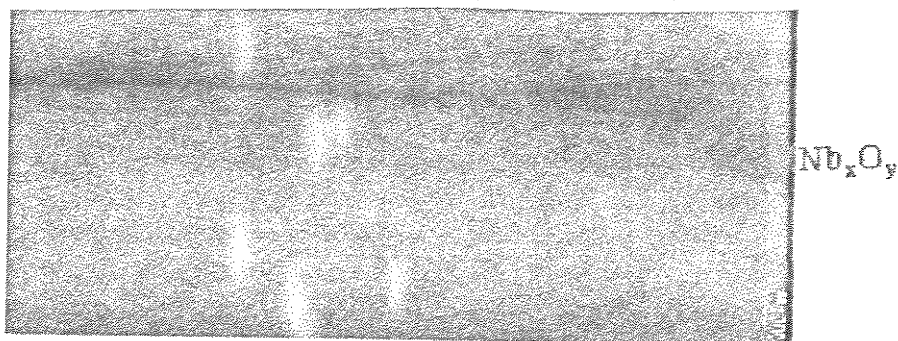
Microfotografia 2.2 - Vistas das superfícies dos filmes de - óxido de Nb/ Nb/ Si.



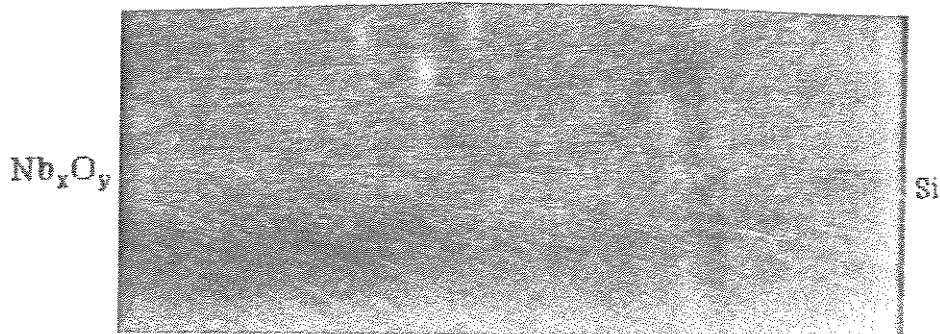
a) 400°C - 10 min - 250x (Azul Escuro)



b) 400°C - 20 min - 125x (Amarelo Ouro)



c) 400°C - 30 min - 250x (Amarelo Forte)

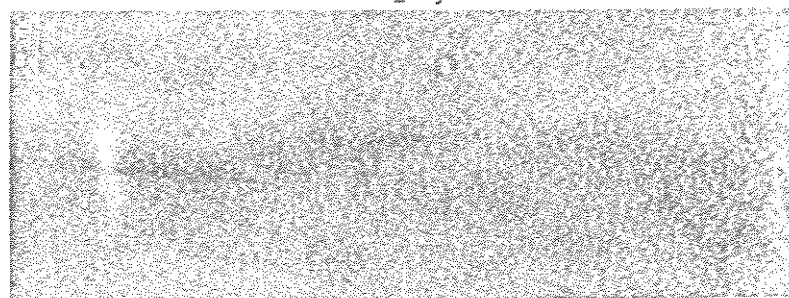
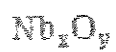


d) 400°C - 40 min - 125x (Alaranjado) - Na borda do filme de óxido de Nb/Si reparamos nas cores dos tempos de oxidação anteriores (Marrom, Azul Escuro, Amarelo Ouro, ...).

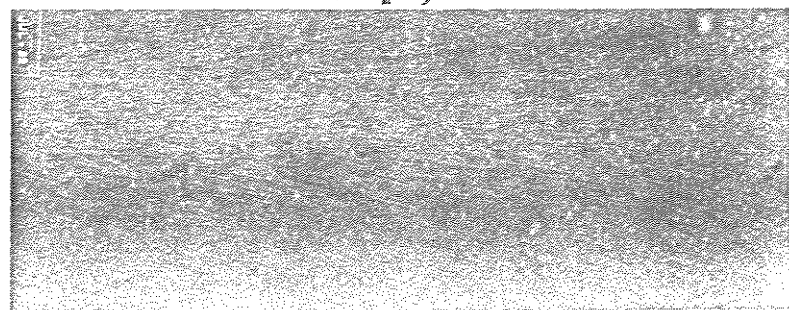
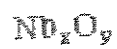
Microfotografia 2.3 - Vistas das superfícies dos filmes de óxido de Nb/ Nb/ SL



a) 600°C - 10 min - 250x

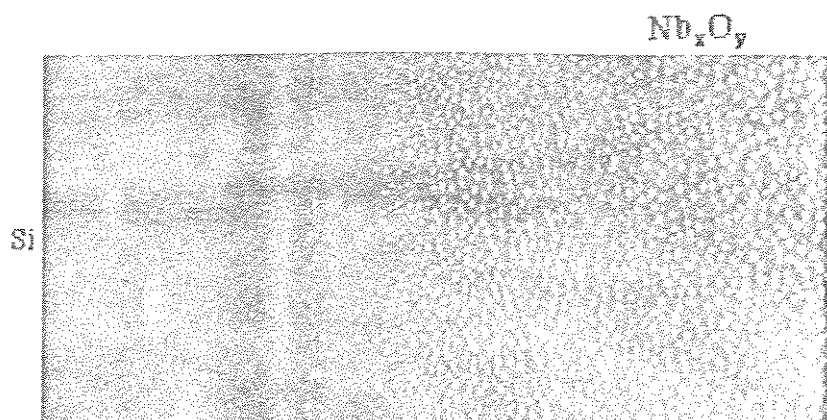


b) 600°C - 20 min - 250x

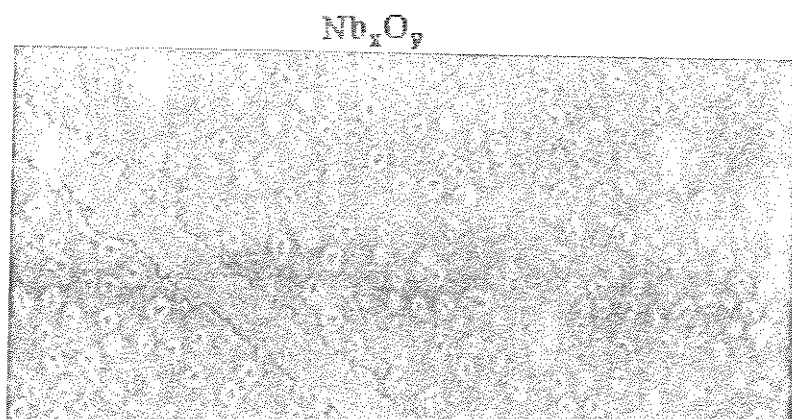


c) 600°C - 40 min - 250x

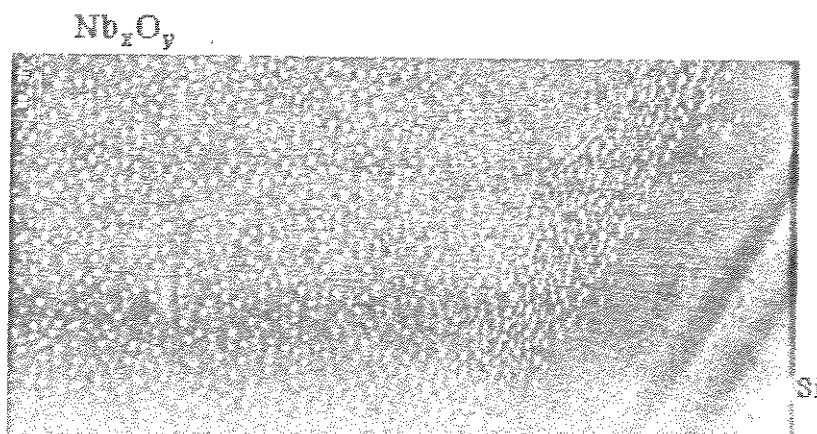
Microfotografia 2.4 - Vistas das superfícies dos filmes de óxido de Nb/ Nb/ Si.



a) 800°C - 10 min - 125x

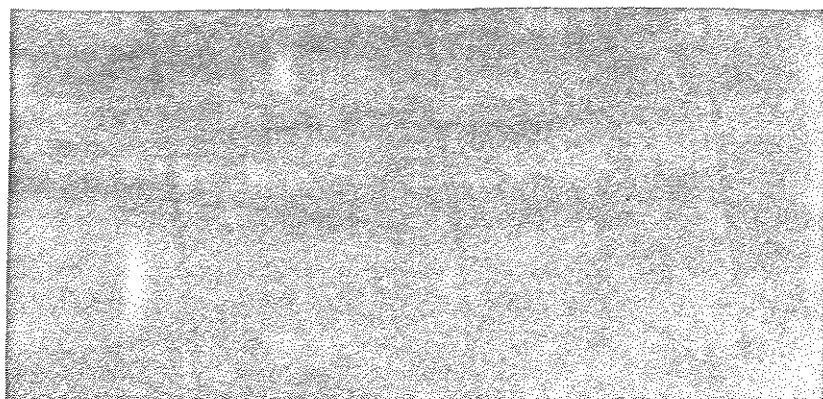


b) 800°C - 20 min - 250x

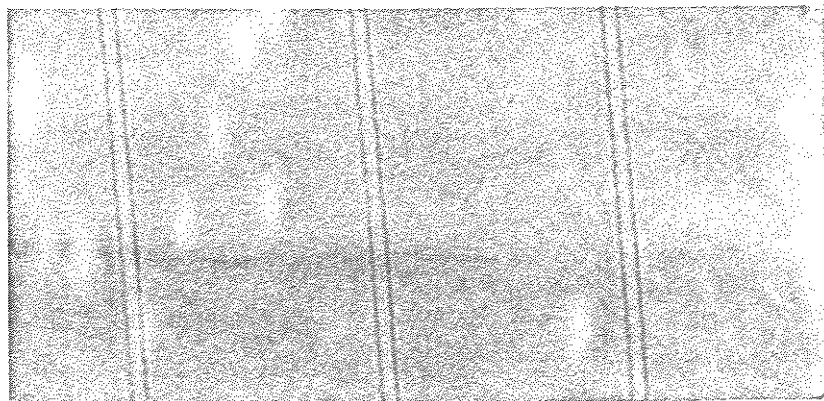


c) 800°C - 30 min - 125x

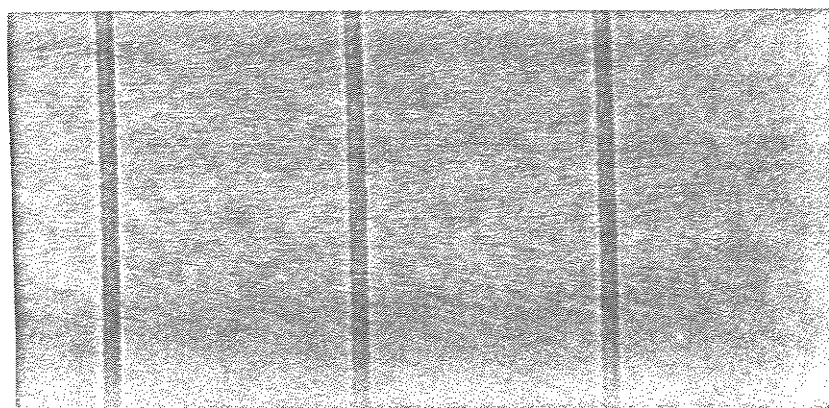
Microfotografia 2.5 - Vistas das superfícies dos filmes de óxido de Nb/ Nb/ Si



a) Máscara utilizada para a fotogração do fotoresiste AZ 1350 (distância entre linhas 7,5 micra), 125x.



b) Microfotografia tirada após a aplicação do resiste na amostra 400°C - 30 min. (cor das linhas: Amarelo Forte $\approx 1000 \text{ \AA}$)



c) Microfotografia tirada após a corrosão do plasma de $\text{CP}_4 + 10\% \text{O}_2$ sobre a amostra 400°C - 30 min. (cor das linhas: Marron, definindo menor espessura para o respectivo óxido sob as linhas $\approx 200 \text{ \AA}$)

2.2.7 - VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

A Figura 2.1 apresenta as espessuras (d) dos filmes de óxido de nióbio em função do tempo, nas diversas temperaturas de oxidação e na pressão atmosférica.

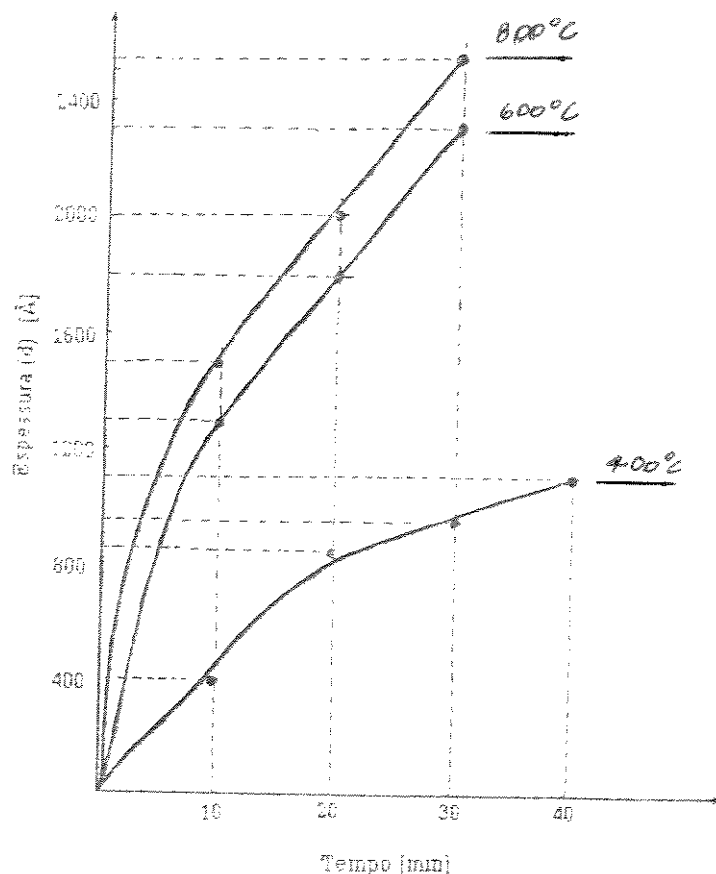


Figura 2.1 - Representação do efeito da temperatura na velocidade de oxidação sob pressão atmosférica ("Espessura (Å)" x "Tempo (min)").

O modelo matemático que se adapta melhor ao comportamento das curvas da figura 2.1 é dado:

$$d = K(T) \cdot (t)^{1/2}$$

onde:

t é o tempo

K é função da temperatura e na figura 2.2 encontraremos os valores de K em função da temperatura.

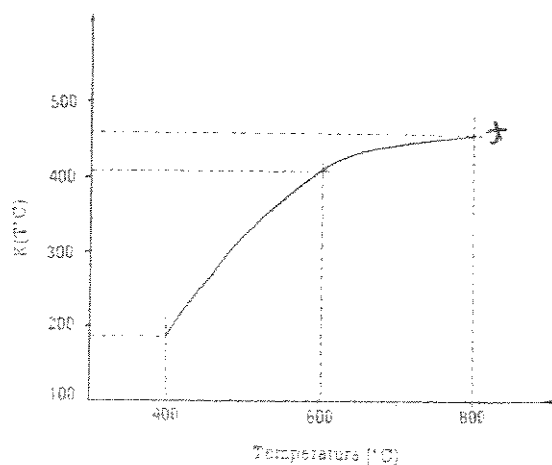


Figura 2.2 - Valores da constante K em função da temperatura de oxidação.

A figura 2.3 apresenta os valores da taxa de crescimento (microns/min) em função da temperatura ($10^4 / T$ °K). Nesta figura pode-se observar que a curva indica que a oxidação é controlada pela taxa de difusão do oxigênio.

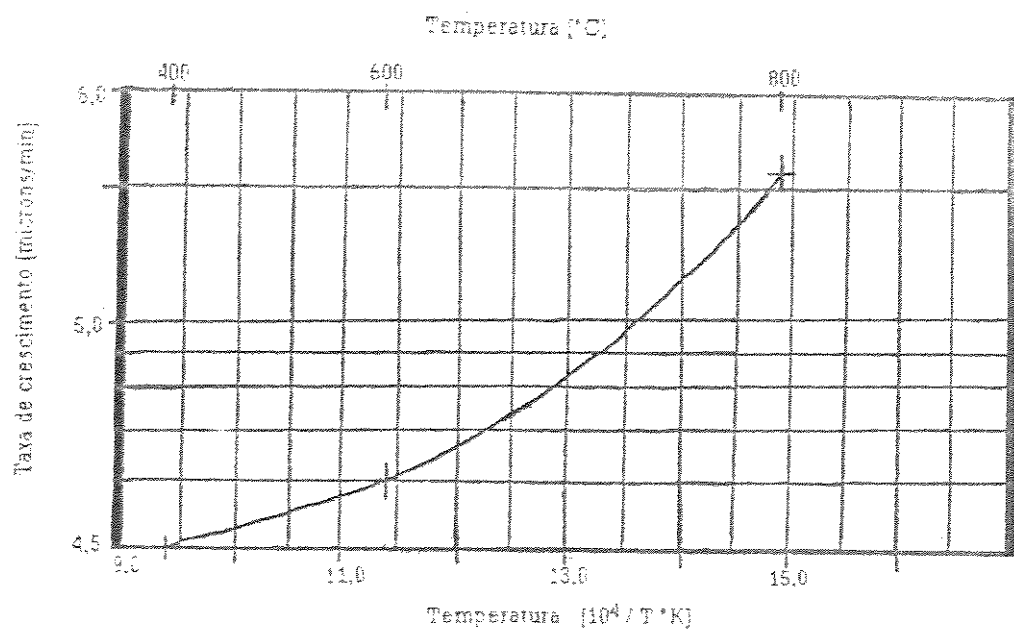


Figura 2.3 - Representação da "Taxa de Crescimento [microns/min]" x "Temperatura [$10^4 / T$ °K]"

2.2.8 - Difração de Raio X

Para caracterizarmos os produtos da oxidação e direção cristalográfica, foi utilizada a técnica de difração de raios X.

O aparelho utilizado com tubo de cobre, filtro de níquel e contador de cintilação com cristal de iodeto de sódio dopado com tálio, era da marca Philips Fw 1140/00160 . O esquema do aparelho está mostrado na figura 2.4. A amostra e o contador giram na mesma direção, com uma razão de velocidade de 1:2. A radiação utilizada foi a K_{α} de Cu ($K_{\alpha} = 1,5428 \text{ \AA}$)

Os resultados de difração de raios X são obtidos na forma de difratograma, como mostrado na figura 2.5 Neste difratograma, os picos (intensidade) de difração aparecem em função do ângulo, em que a relação de Bragg é satisfeita. O ângulo medido^[7] corresponde ao dobro do ângulo da relação de Bragg, uma vez que o ângulo que o detector forma com o feixe incidente é 2θ . A partir do ângulo medido, calcula-se a distância entre os planos atômicos (d) usando a equação de Bragg, que é dada:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Os valores de d e os valores de intensidade relativa (I/I_0) estão mostrados nas Tabela 2.3.

A intensidade relativa é a diferença (em porcentagem) entre as intensidades dos picos (I) e a intensidade do pico de máxima intensidade (I_0).

$$I_r = I/I_0 \times 100$$

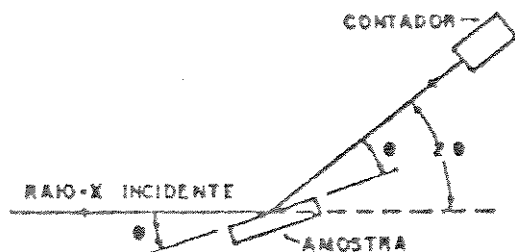


Figura 2.4 - Arranjo experimental usado para análise de Difração de Raio-X.

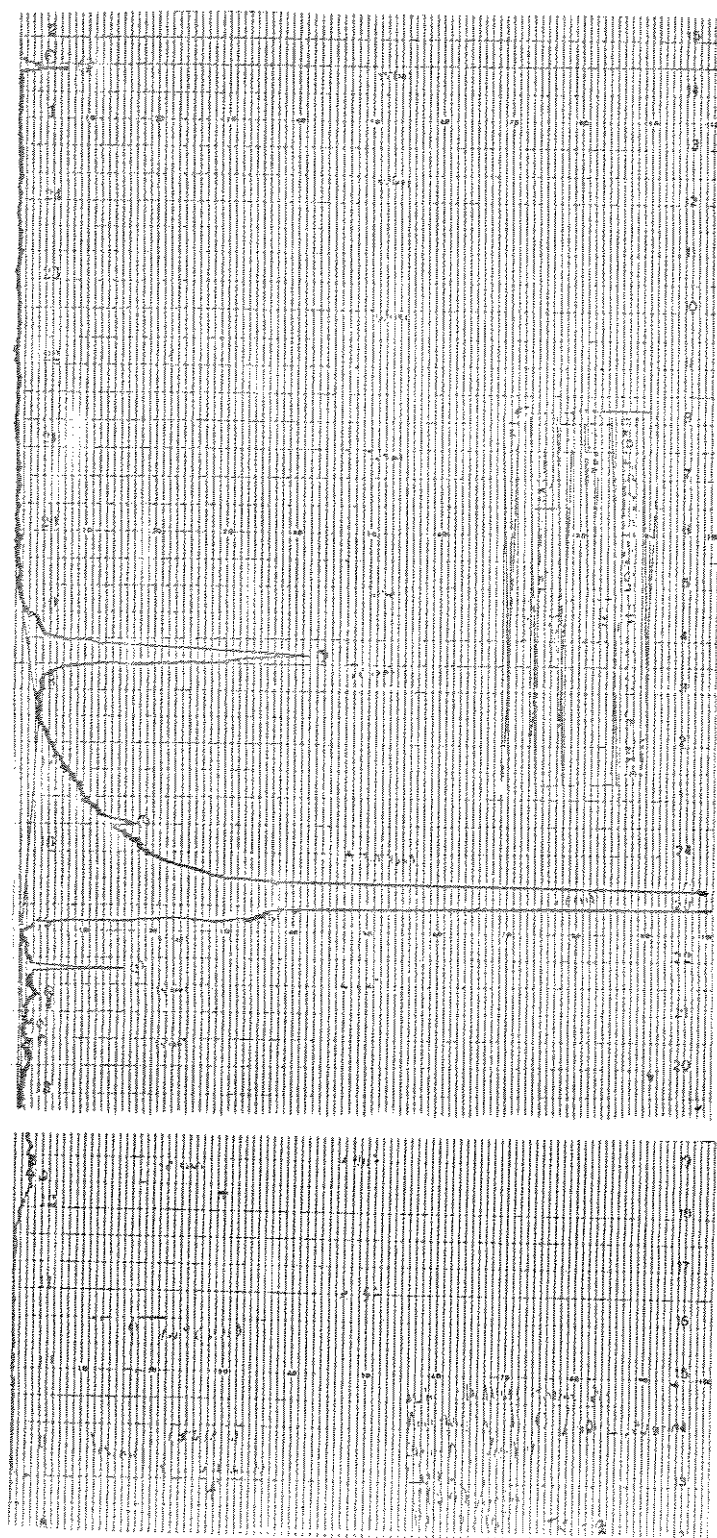


Figura 2.5 - Difratoograma de raio-X obtido em uma amostra oxidada a 400°C - 20min na atmosfera ambiente de oxigênio.

Quando analisamos o difratograma da figura 2.5 reparamos que o pico de maior intensidade foi o pico do silício (111) que aparece no espectro com o ângulo detector $2\theta = 28,6^\circ$. Este pico foi designado pico de número 7 na Tabela 2.3 (esta tabela descreve uma numeração imposta aos picos do difratograma apresentado). Este pico quando comparado com a referência 11, que ilustra a distância entre os planos cristalográficos e a intensidade relativa das correntes nos levou a confirmar que a direção cristalográfica deste substrato foi a direção (111).

Com a finalidade de obtermos a direção cristalográfica do Nb e seus óxidos, que seriam obtidos através de passos maiores na varredura do ângulo de incidência (p. ex., se varressemos entre 0 a 90° poderíamos abranger os óxidos em questão; o pico de número 9 (Tabela 2.3) onde $\theta = 18,7^\circ$ apresenta semelhança^[11] com o composto NbO_2 (420); o mesmo raciocínio é feito com relação aos picos de números 5 e 6 que apresentam semelhanças^[11] na distância entre planos e intensidade relativa do composto Nb_2O_5 , motivos técnicos com o aparelho não nos possibilitaram maiores varreduras.

Tabela 2.3 - Reprodução do difratograma da figura 2.5, através do estudo de cada pico presente no espectro.

Pico	θ°	I_{Total}	d_0
1	9.6	3.0	4.62
2	11.4	3.2	3.90
3	11.8	3.2	3.77
4	12.3	4.1	3.62
5	12.8	16.0	3.48
6	13.8	36.7	3.23
7	14.3	Maior	3.12
8	15.5	17.5	2.88
9	18.7	42.1	2.40
10	29.4	7.2	1.57
11	29.5	3.0	1.56

2.3 - REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2

- [1] - Hurlen T., "Oxidation of niobium" J. Inst. Metals, 89: 273-80, Apr. 1961.
- [2] - Brauer G. Z., Anorg. Chem., 248:1, 1941 apud Goldschmidt H. J., "A high-temperature X-ray investigation of niobium pentoxide and some problems concerning the oxidation of niobium. J. Inst. Metals, 87:235, Mar. 1959.
- [3] - Frevel L. K., & Rinn H. W. Powder diffraction standards for niobium pentoxide and tantalum pentoxide. *Analyt. Chem.*, 27(8):1329-31, Aug. 1955.
- [4] - Holtzberg F., Reisman A., Berry M., Berkenblit M. Chemistry of the group VB pentoxides. VI. The polymorphism of Nb_2O_5 . *J. Am. Chem. Soc.*, 79(9): 2039-43, May 1957.
- [5] - Goldschmidt H. J., A high temperature X-Ray investigation of niobium pentoxide and some problems concernig the oxidation of niobium. *J. Inst. Metals*, 87: 235-9, Mar. 1959.
- [6] - Norman N., Koistad P., Krudtaa O. J., metallic oxide phases of niobium and tantalum. II. Metallographic studies. *J. less-common Metals*, 4:124-37, Apr. 1962.
- [7] - Taylor A. & Stringer, J. The oxidation of Nb-Ta single crystals and polycrystals in the temperature range 540 - 1100°C. *J. less-common Metals*, 39:143-59, 1975.
- [8] - Gel'd P., & Lyubimov V. D., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Khim. Nauk.*, 2:79, 1963 apud Alper A. M., High-temperature oxides, v. 5, Part II: Oxides of rare earsths, titanium, zirconium, hafnium, niobium and tantalum. New York, N. Y., Academic, 1970. p. 249.
- [9] - Douglas D. L., corrosion mechanism of columbium, zirconium and their alloys. International Atomic Energy Agency, 223-55, June 1962.
- [10] - Xavier W. J. L., Rodrigues C. R., Baranauskas V., "Projeto e construção de um forno em escala reduzida para oxidação". XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (SBV). - Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica - FEE - UNICAMP, Maio 1989. [11] -
- [11] - Powder Diffraction File search Manual, published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1973. (I-110-ES; I-44-FG; I-71-D8; I-16-D9).
- [12] - Elliott R. G., Columbium-oxygen system. *Trans. Am. Nucl. Soc.* 52:990, 1960.
- [13] - Reisman A. & Holtzberg F., Nb_2O_5 and Ta_2O_5 Struture and Physical Properties. N.Y. Academic, p. 217-57, 1970
- [14] - Miller G. L., Metallurgy of the rarer metals, V.6: tantalum and niobium. N.Y., Academic, 1959.

Capítulo 3

ANÁLISE POR ESCA DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE NIÓBIO

3.1 - INTRODUÇÃO

Neste trabalho a técnica "ESCA" - "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis" foi utilizada para análises de composição e concentração de impurezas nas amostras de filmes finos de óxidos de nióbio.

O equipamento "ESCA" consiste basicamente de um filamento (tungstênio) caracterizado como catodo, que sujeito a passagem de uma corrente elétrica emite elétrons, que são acelerados através de um campo e atingem um alvo caracterizado por anodo (aterrado). Este anodo é constituído por elemento químico característico, que após ser bombardeado pelos elétrons emitem fótons que irão atingir a amostra e fazer com que esta emita elétrons (fotoelétrons). Nos ESCAs comerciais geralmente encontramos anodos de magnésio e alumínio com energia de $K_{\alpha 1,2}$ 1253.6 e 1486.6 eV, respectivamente, para os fótons. Neste trabalho foi utilizado o anodo de magnésio, que após a transição entre os níveis 2p e 1s libera uma quantidade de energia equivalente a 1253.6 eV correspondentes aos raios-X $Mg K_{\alpha 1,2}$ (ver Fig. 3.1). E os raios-X $B_{\alpha 1,2}$ que correspondem a mesma transição de níveis e causam o aparecimento de linhas satélites, que surgem no lado de menor energia de ligação dos elétrons pelos fótons $Mg K_{\alpha 1,2}$. O anodo de Mg foi caracterizado suficiente para cobrir a faixa espectral dos elementos químicos presentes na amostra (ver Figura 3.6 e 3.12).

O processo de ionização da amostra, ocorre quando um elétron da mesma, absorve a energia $h \cdot \nu$ do fóton incidente e é liberado, ou seja:



deixando a amostra num estado excitado (A^+). A desexcitação ocorre principalmente, via fluorescência de raio-X e emissão Auger. No processo de fluorescência, um elétron de um nível mais alto de energia, vem ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron, emitindo um fóton de raio-X; e no processo Auger a energia emitida pelo elétron que vem ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron, é absorvida por outro elétron, o elétron Auger, que também é liberado da amostra e conseqüentemente aparece no espectro de ESCA. Na Fig. 3.2 ilustramos um diagrama de energia envolvido no processo de excitação e desexcitação. A probabilidade de ocorrência desses dois processos, está relacionada com o número atômico Z dos elementos envolvidos, e comporta-se segundo as curvas mostradas na Fig. 3.3.

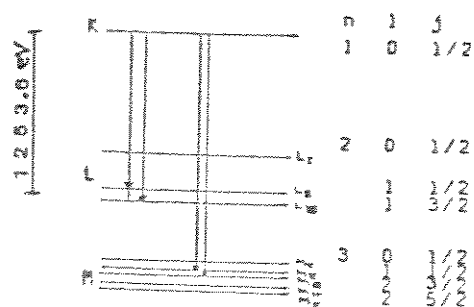


Figura 3.1 - Diagrama dos níveis de energia do Mg envolvidos na emissão de Raio-X[3].

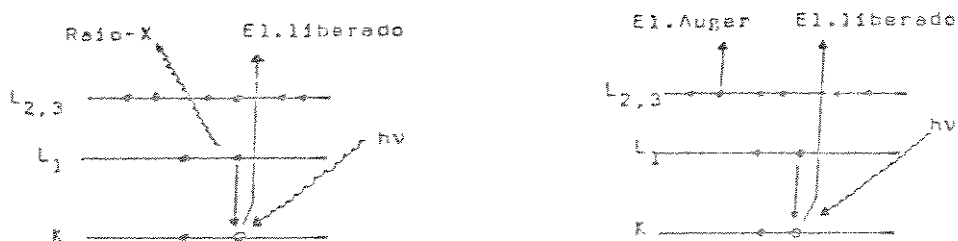


Figura 3.2 - a) Desexcitação por emissão de Raio-X.

b) Desexcitação por emissão de elétron Auger[4].

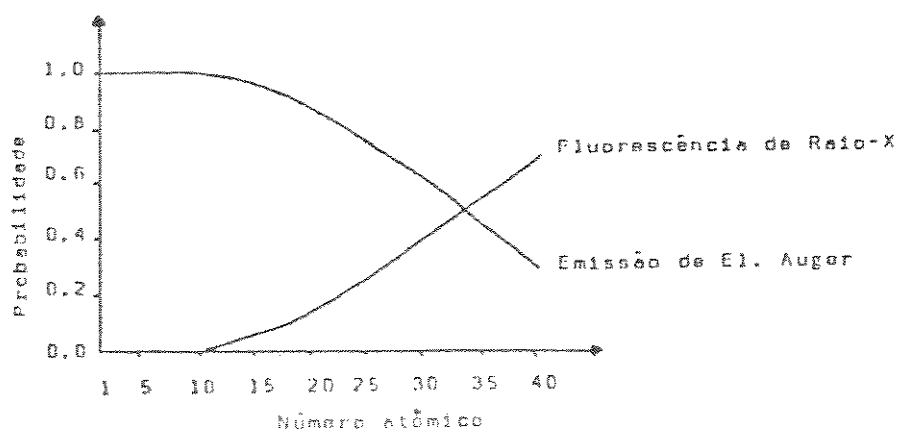


Figura 3.3 - Probabilidade para emissão Auger e fluorescência de Raio-X em função do número atômico Z[3].

Em análise de sólidos a profundidade efetivamente analisada da amostra, é determinada pela probabilidade de escape dos fotoelétrons, desde que seja menor do que a penetração dos raios-X que é da ordem de microns. A uma profundidade, a probabilidade de escape possui a função $\exp(d/L)$, ou seja, a corrente (I) de fotoelétrons medida na superfície é dada por:

$$I = I_0 \exp(-d/L)$$

onde, I_0 é a corrente produzida na profundidade d e L é o livre caminho médio dos fotoelétrons (o mesmo que profundidade de escape). Foi verificado experimentalmente que o livre caminho depende muito pouco do material analisado, e por isso pode ser representado por uma curva universal, que é apresentada na Fig. 3.4; nesta figura como pode ser notado, para uma série de elementos, seu valor está entre 5 a 20 Å aproximadamente na região de interesse ESCA que no caso é de 100 a 1000 eV. Assim, a espessura máxima da camada analisada, está por volta de 20 Å, o que corresponde aproximadamente a cinco monocamadas atômicas, portanto apenas as primeiras monocamadas atômicas da superfície são analisadas.

Em ESCA, a amostra é bombardeada por raios X e os elétrons emitidos são analisados em energia. E a energética do processo é regida pela lei de conservação deste processo de fotoionização:

$$h \cdot \nu = E_L + \phi_A + E_C \quad 3.1.1$$

onde $h \cdot \nu$ é a energia do fóton de raio-X incidente; E_L é a energia de ligação; ϕ_A é a função trabalho do material, ou a energia necessária para dissociar o elétron da amostra e E_C é a energia cinética do fotoelétron emitido.

A equação acima se aplica ao modelo de fotoemissão mais simples, no qual um elétron k interage com o campo eletromagnético do fóton através do termo da Hamiltoniana $(\vec{A} \cdot \nabla_k)$.

Para um sistema de n elétrons a interação do campo eletromagnético é descrita por⁽⁶⁾:

$$H = H^{(n)} + i e \hbar / 2c \sum (\vec{A} \cdot \nabla_k) / m_k$$

onde:

$H^{(n)}$ é a hamiltoniana dos n elétrons e $\vec{A}$ é o potencial vetor associado ao campo eletromagnético.

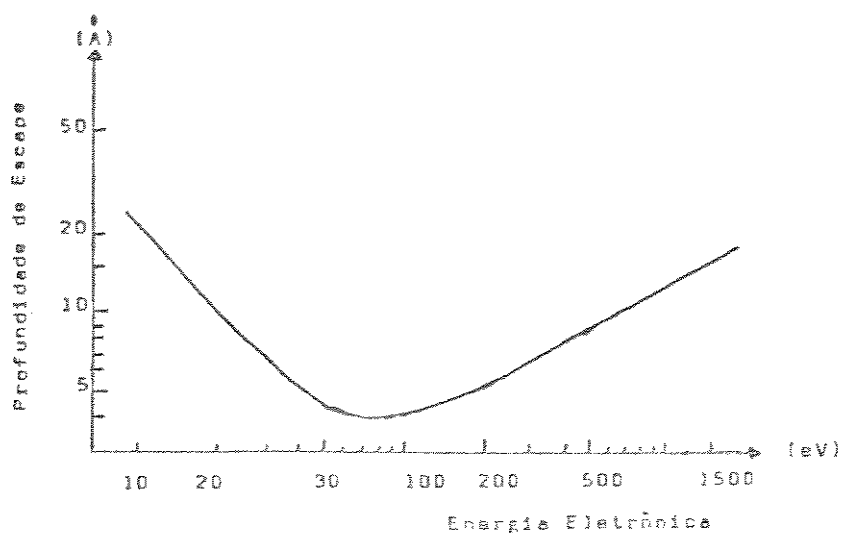


Figura 3.4 - Curva Universal[3]

Nesse modelo mais simples, imaginam-se as hipóteses:

- i) o elétron é emitido sem sofrer perdas de energia.
- ii) o sistema de $(n-1)$ elétrons decai ao estado fundamental.

Em geral, essas condições não são verificadas e cada pico principal é acompanhado por estrutura no lado de menor energia cinética. A maioria dos elétrons detectados não contribui para o pico principal, sofrendo algum tipo de perda de energia, já que a profundidade efetiva da amostra analisada é da ordem de 20 Å.

Com as observações citadas no parágrafo acima, imagina-se que cada átomo de gás que se choca com a superfície aí é adsorvido e uma monocamada surge a cada segundo, sob pressão de 10^{-6} Torr. Em geral é possível fazer o tratamento das amostras em plena câmara de vácuo e, assim, eliminar a contribuição dos contaminantes superficiais. Duas técnicas são bastante usadas para evitar a presença de contaminantes na superfície: o bombardeamento por íons de argônio e o aquecimento. Neste trabalho foi realizada a técnica do bombardeamento por íons de argônio.

3.2 - DESCRIÇÃO DA MÁQUINA

O sistema ESCA-5400 (Perkin Elmer) espectrômetro de fotoelétrons, utilizado em nossas análises, mostrado na Fig. 3.5 em um diagrama de blocos, é constituído principalmente pelos componentes enumerados abaixo:

- a) Fonte de Raios-X
- b) Analisador
- c) Sistema de detecção e coletor de dados
- d) Sistema de vácuo

A fonte de raios-X situa-se dentro da câmara. É composta de um filamento de tungstênio, emissor de elétrons (cátodo) que pode sofrer uma diferença de até 20KV de potencial e 50 mA de corrente máxima, e um anodo aterrado, refrigerado a água.

Os elétrons energéticos, oriundos do filamento de tungstênio se chocam com os átomos do anodo (Mg), deixando-os em estado excitados de energia que decaem emitindo fótons de raios-X, os quais através de uma janela são canalizados para incidirem sobre a amostra.

O analisador é constituído basicamente de seções esféricas concêntricas, espaçadas e possuem um raio médio.

A diferença de potencial aplicada entre as placas esféricas, faz com que apenas elétrons de determinada energia, completem o percurso entre as mesmas, limitados por um par de fendas, localizados na entrada e saída do analisador.

Os dispositivos que proporcionam retardação e elétron-ópticos, são eliminados da câmara de amostras. Devido ao potencial de contato, elétrons emergindo da amostra percorrem uma região de campo elétrico nulo, até chegar à fenda de entrada, onde são submetidos à ação do campo do analisador. O ângulo de aceitação do espectrômetro é bem definido pela fenda de entrada, e defletores ajustáveis, que são mantidos a potencial nulo (aterrados). Além do mais o sistema tem proteção magnética capaz de eliminar efeitos externos, tais como a ação do campo magnético terrestre.

A tensão aplicada às esferas é controlada através de um computador, que faz a conversão da energia cinética em voltagem, seguindo a relação $E_c = KV$, onde K é uma constante determinada pela calibração do espectrômetro.

O sistema de detecção é formado por um detector de elétrons montado na saída do analisador, um pré-amplificador, um contador de elétrons que mede a contagem por segundo de pulsos, e um mostrador de energia cinética controlado a partir da saída da fonte de alimentação das esferas.

Os intervalos de energia que se deseja analisar são armazenados em grupos na memória do computador. O computador então, transforma a energia cinética em voltagem que deve ser aplicada às esferas do analisador pela relação já conhecida, e a partir do valor da energia de ligação inicial vai fazendo as varreduras em passos pré-determinados.

O sistema de vácuo requerido na técnica ESCA é um alto vácuo, uma vez que as contaminações na superfície, podem resultar em um espectro não característico da amostra, como destruir a eficiência e resolução do analisador de energia.

Para obtenção do alto vácuo do sistema, é utilizada uma bomba turbo molecular e uma bomba criogênica (18K), localizada dentro da câmara de amostras.

O sistema ESCA - 5400 é ainda acompanhado por componentes opcionais, tais como: canhões de íons, porta-amostras distintos, etc...

O canhão de íons normalmente usa o argônio, que permite o processo de limpeza da superfície, por bombardeamento da amostra diretamente na câmara, em condições de alto vácuo.

3.3 - AJUSTE DO ESPECTRÔMETRO

Quando trabalhamos com "ESCA" podemos ter dificuldade de analisar a amostra em questão, pois esta pode-se carregar acumulando energia, quando sujeita aos fótons emitidos pelo anodo, como é o caso dos óxidos e em geral os isolantes.

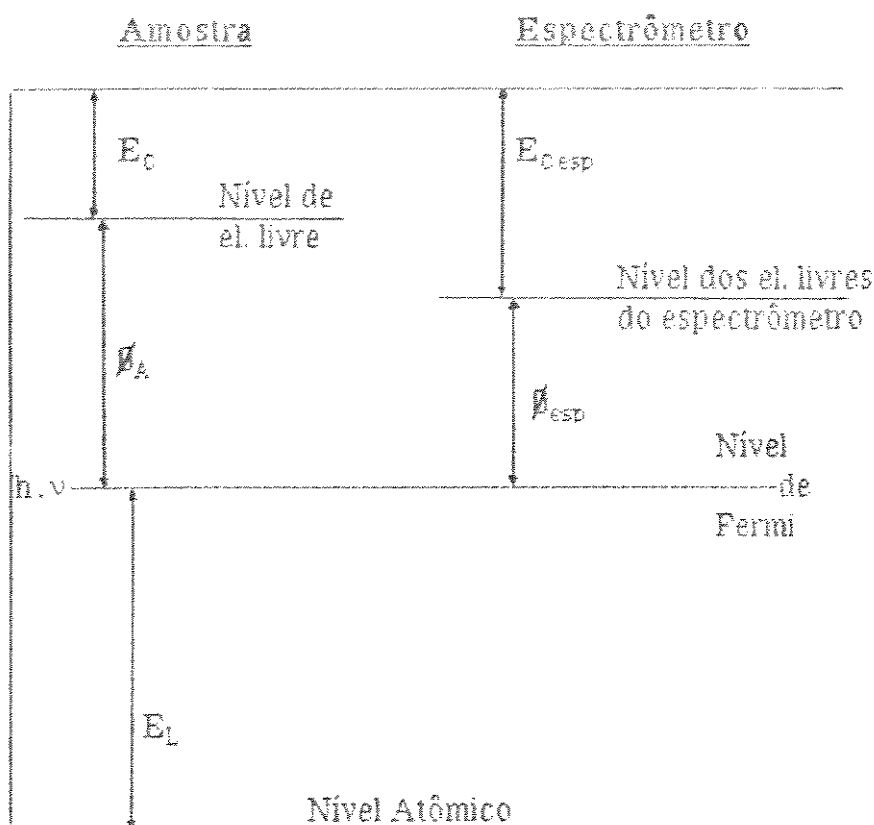
No caso de amostras metálicas em contato com o espectrômetro esta relação também é alterada, pois a presença do "potencial de contato" - originado pelas diferenças de função trabalho entre a amostra (ϕ_A) e o espectrômetro (ϕ_{esp}) é acrescentado^[5]; este potencial de contato provoca um retardamento ou aceleração no percurso do elétron da amostra ao espectrômetro. Portanto a equação 3.1.1 pode ser reescrita, em uma forma análoga como:

$$h \cdot \nu = E_L + \phi_{esp} + E_{c\ esp} \quad 3.3.1$$

onde:

$h \cdot \nu$ é conhecida; ϕ_{esp} é uma constante, característica do espectrômetro; $E_{c\ esp}$ é a energia selecionada pelo espectrômetro e a energia E_L é obtida pela equação 3.3.1, que é a quantidade finalmente procurada.

No diagrama abaixo está esboçado o cálculo da energia de ligação a partir do espectro de fotoelétrons. A amostra suposta metálica e em contato com o espectrômetro.



Para o diagrama anterior vale a relação:

$$h.\nu = E_L + \Phi_A + E_C$$

$$h.\nu = E_L + \Phi_{\text{esp}} + E_{C\text{ esp}}$$

Diagrama ilustrando a relação entre as energias e os níveis envolvidos da amostra e do espectrômetro.

Para os isolantes, que é o caso dos óxidos presentes na superfície a situação descrita acima não é tão simples. Durante a fotoemissão pode haver um acúmulo de cargas no material analisado, surgindo uma diferença de potencial (ΔS) entre a amostra e o espectrômetro, afetando as energias medidas ($E_{\text{Laparente}}$).

Logo:

$$E_{\text{Lap}} = h.\nu - \Phi_{\text{esp}} - E_{C\text{ esp}} + \Delta S \quad 3.3.2$$

Uma maneira de contornar este problema é calibrar as energias através de uma referência. Os padrões mais usados são:

- Carbono que possa aparecer no espectro ESCA como contaminante. À linha 1s desse carbono se atribui $E_L = 284.6 \text{ eV}$.
- Linha 4f_{7/2} do Au evaporado sobre a amostra sob vácuo.

O valor correto da energia de ligação, obtido da equação 3.3.2, depende da calibração do espectrômetro, no caso nosso espectrômetro apresentou uma função trabalho fixada de 4.3 eV e a calibração consiste em determinar o valor da constante K ($E_L = k.Ec$), constante esta que relaciona a energia cinética com a voltagem aplicada às esferas do analisador. O valor de K é medido em relação a um nível padrão de referência.

Depois de fixado o valor de K o computador então controla a voltagem aplicada às esferas, de maneira que o pico da linha de energia de ligação do nível de referência, tem intensidade máxima.

A relação entre a energia cinética e a voltagem aplicada às esferas do analisador obedece a equação:

$$E_L = h.\nu - \phi_{\text{esp}} - KV$$

ou

$$E_L = K . \Delta V$$

O nível de referência tomado como padrão, foi a linha do C 1s, para o qual a energia de ligação é 284.6 eV, e para ponto zero da escala de energia de ligação o nível de Fermi, deste mesmo elemento.

Portanto medindo-se a voltagem diretamente no espectrômetro, para a qual energia de ligação é o padrão acima, determina-se o valor de K, usando a equação anterior, calibrando assim o espectrômetro.

A primeira calibração é certamente a mais simples (C). No caso das amostras em estudo se tornou evidente que o carbono presente como contaminante foi o carbono de linha 1s que se atribui a $E_L = 284.6 \text{ eV}$ conhecido como grafite; na Tabela 3.1 encontramos os espectros para o carbono e suas demais ligas. Na figura 3.14 mostramos o espectro do carbono que foi caracterizado como impureza nas amostras; repare que o pico principal deste se apresenta com grande intensidade e sua energia de ligação está em torno de 284.6 eV. Podemos falar que a origem deste carbono foi decorrente do sistema de vácuo e sua concentração também é proporcional ao tempo de exposição da amostra à atmosfera.

Sendo assim, podemos dizer que a correção feita nos espectros de energia quando a amostra se carrega acumulando cargas, é proporcional à diferença entre estas duas leituras, ou seja, o carbono 1s possui energia de 284.6 eV se o aparelho mostra 285.00 eV a correção é 0.4 eV ou seja, a amostra se comporta como um isolante e se carrega. Pela figura 3.14 reparamos que o carbono aparece com a energia de 284.6 eV o que demonstra nenhum deslocamento no espectro do carbono e demais elementos ali presentes, o que nos levou a caracterizar nossa amostra como um semiconductor tipo n. Com isso concluímos que as escalas dos espectros aqui apresentadas estão devidamente coerentes com cada elemento químico presente, pois calibramos o aparelho através do carbono 1s de energia de ligação 284.6 eV. No caso não foi requerida a calibração com a linha $4f_{7/2}$ do Au.

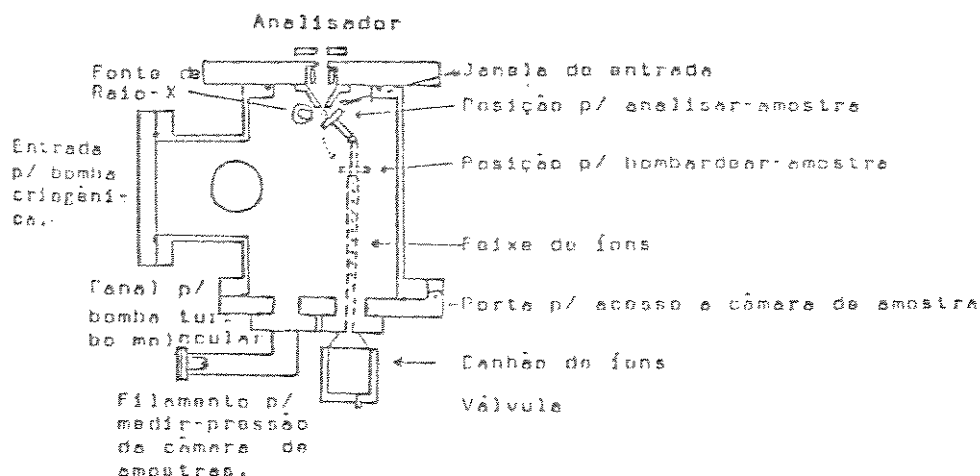


Figura 3.5 - Diagrama do sistema "ESCA" [5].

3.4 - RESULTADOS

A técnica ESCA utilizada neste trabalho, tem por objetivo detectar a presença dos elementos químicos que contribuíram na oxidação dos filmes finos de óxidos de nióbio e analisar as concentrações dos mesmos.

Nas Figuras 3.6 e 3.12 vemos os espectros ESCA da amostra 800°C - 20 minutos numa faixa de energia de ligação de 1100 a 0 eV. Todos os elementos químicos que foram previstos de serem encontrados na amostra têm pelo menos uma linha nesse intervalo, de modo que a composição química da amostra junto das impurezas podem ser detectadas. Nestes espectros também aparecem linhas Auger, indicadas pelos índices: (p. ex., KLL do carbono 1s).

A Figura 3.6 (red area) mostra a região superficial da amostra onde não foi realizada a corrosão por plasma etching (capítulo 4). Os picos mais intensos que aí aparecem são os de O1s, C1s e Nb3d. É importante saber que a área que abrange o pico é proporcional à concentração deste elemento químico ali presente.

Na Figura 3.7 temos as concentrações dos elementos químicos realizada para o espectro da Figura 3.6.

Fazendo uma breve análise dos elementos químicos presentes na superfície da amostra, encontramos o carbono 1s (≈ 285.0 eV), onde este é classificado como impureza e foi escolhido para fazermos a calibração do aparelho, aparecendo com uma concentração relativamente alta (22,13 % e pode ser visto nas Fig. 3.6, 3.7 e 3.8), isso ocorreu pelo fato da amostra ter ficado exposta a atmosfera por longo tempo e também sua origem pode ter ocorrido do sistema de vácuo. Na figura 3.6 reparamos também no espectro Auger deste carbono C - KLL (~ 1000 eV), onde os índices KLL nos diz que o fóton removeu o elétron da camada K, que por sua vez foi substituído por um elétron da camada L e este emitiu um outro elétron da camada L.

Na figura 3.9 ("PEAK AREA x SPUTTER TIME") nos mostra uma análise da concentração dos elementos químicos presentes na amostra ("red area"), onde não foi realizada a corrosão "plasma etch" dos óxidos de Nb. Nesta figura 3.9 reparamos que os compostos Nb, O, N e C aparecem com maiores intensidade no espectro. O C após 7 min de "sputtering time" sua concentração abaixa, nos mostrando que sua presença ocorreu com maior intensidade na superfície e próximo desta. Provavelmente este C se originou do sistema de vácuo (óleo da bomba) e com o passar do tempo, já que a amostra ficou exposta a atmosfera por um longo período de tempo (≈ 70 dias). As concentrações de Nb e O aparentemente se apresentaram constantes ao longo do espectro, diminuindo após 60 min de "sputtering time" e simultaneamente a concentração do Si começa a aumentar caracterizando o substrato de Si. Para entendermos melhor o espectro "sputtering time" realizado onde as concentrações de Nb e O eram elevadas, trasamos um espectro que é apresentado na figura 3.10, este espectro abrange uma varredura de 199,0 a 219,0 eV, pois esta é a faixa de energia que poderemos encontrar os óxidos de Nb (ver Tabela 3.2) que supomos ser o produto da reação do O com o Nb. Traduzimos o espectro mostrado na figura 3.10 através da figura 3.11 ("N(E)/E x BINDING ENERGY") e reparamos neste espectro a presença dos compostos NbO₂ e Nb₂O₅ com grande concentração na amostra; no espectro estes óxidos de Nb apresentaram-se com dois picos distintos para cada um deles, este fato pode ser explicado devido a reação ter sido realizada através do Nb 3d_{3/2} ou o Nb 3d_{5/2} que apresentam energia de ligação de 206,0 e 202,2 eV, respectivamente (ver Tabela 3.2). Neste espectro não reparamos na presença do composto NbO, isso pode ser explicado devido este composto possuir uma espessura muito fina^[1], e provavelmente foi arrancado da superfície.

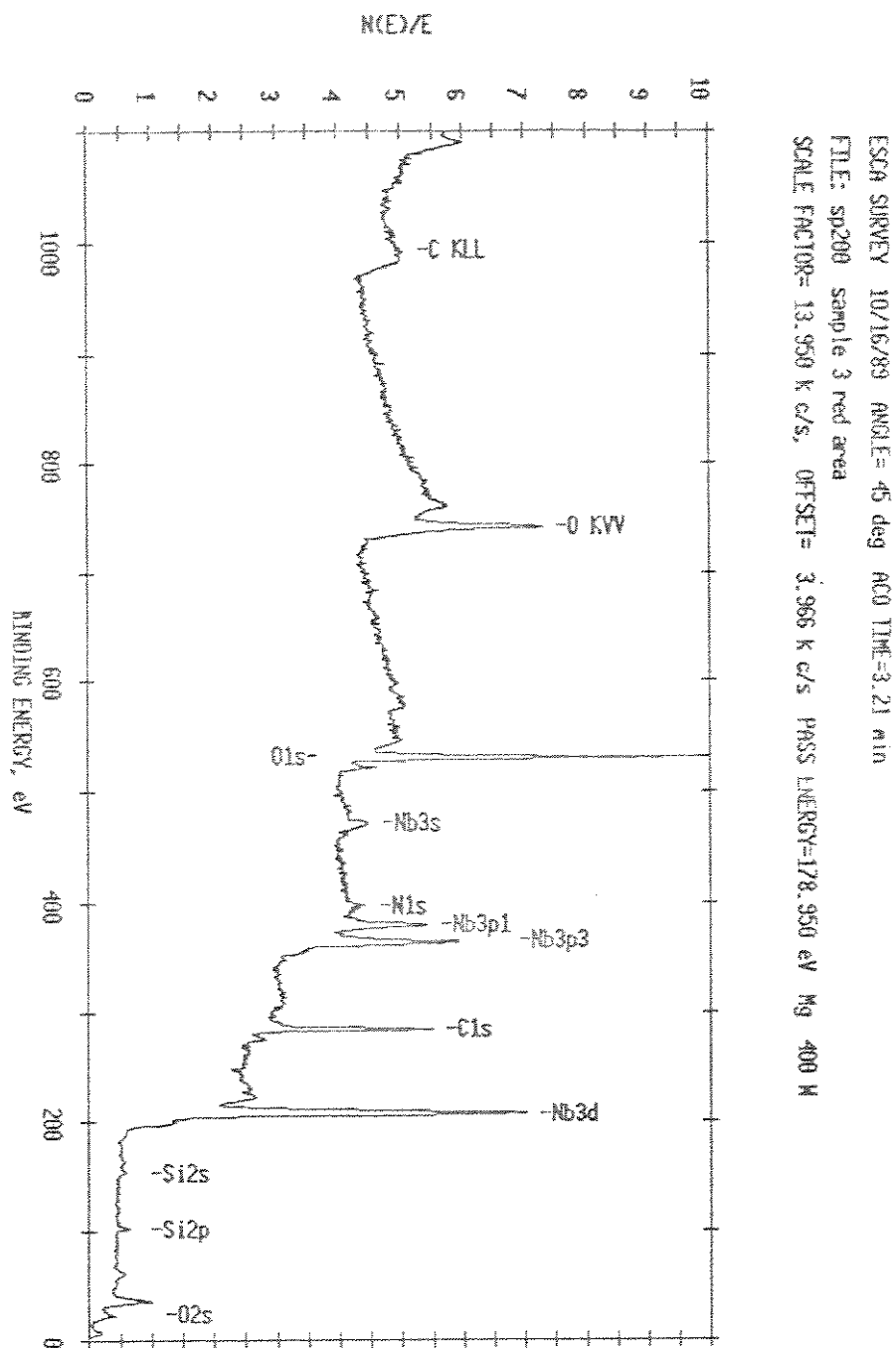


Figura 3.6 - " $N(E)/E$ x BINDING ENERGY, eV". Aqui encontramos todos os elementos químicos que estão presentes nesta amostra (800°C 20 min - red area - sem a corrosão do plasma de CF_4).

Atomic Concentration Table

File: sp200 sample 3 red area
 Lens: Small Area Omni-focus Source: Standard

Element	Area (cts-eV/Å)	Sensitivity factor	Concentration (%)
O1s	143162	0.711	51.69
C1s	86195	1.000	22.13
Si2p	8070	0.339	6.11
Nb3d	228460	2.921	20.08

Figura 3.7 - Concentração dos elementos químicos encontrados para o espectro da Fig. 3.6.

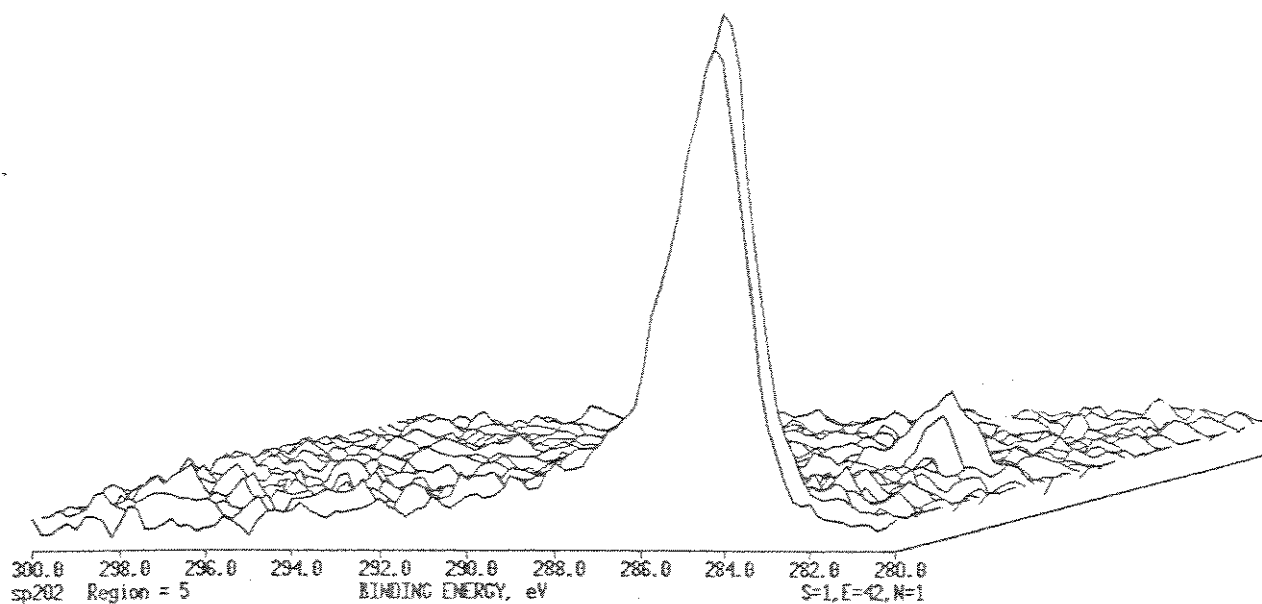


Figura 3.8 - O carbono presente na amostra analisada (Fig. 3.6), que foi caracterizado como impureza e tomado como referência para calibrarmos o espectrômetro.

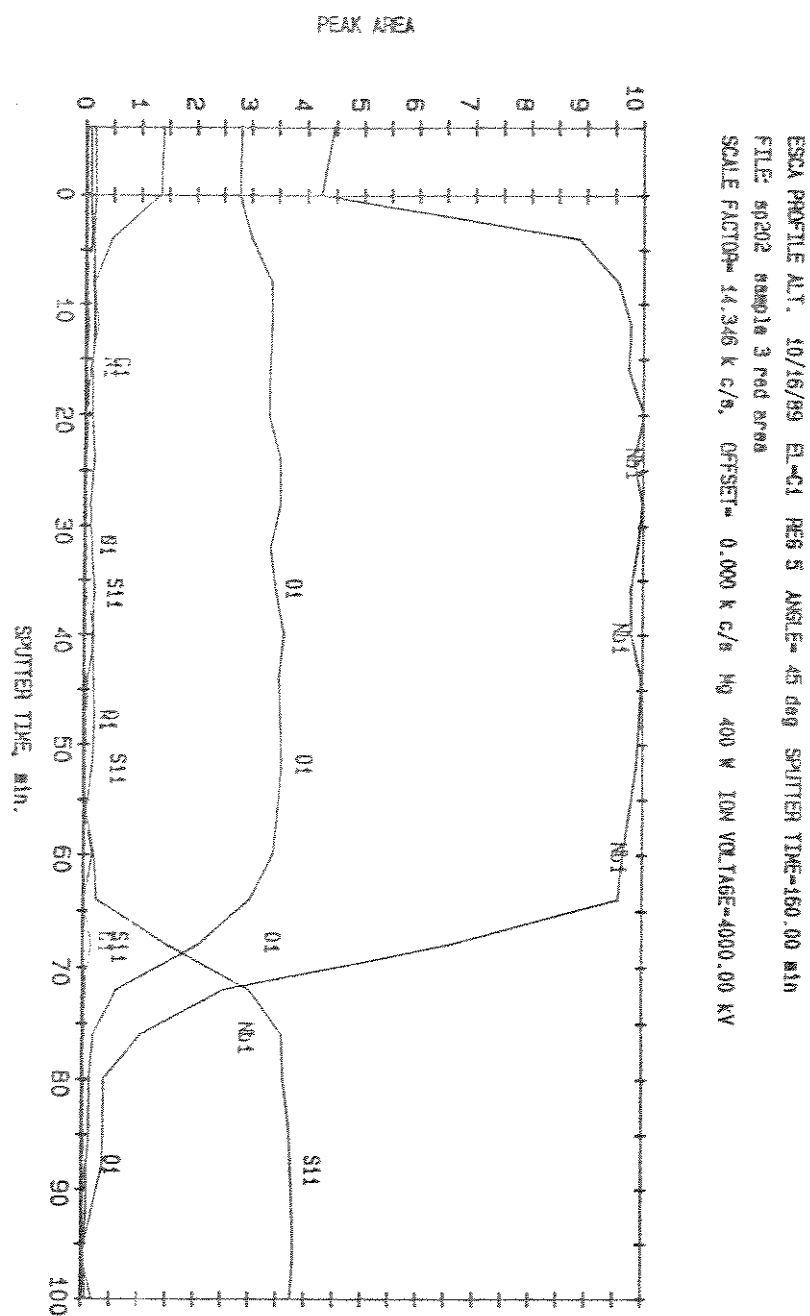


Figura 3.9 - "PEAK AREA x SPUTTER TIME, min". Nesta figura, reparamos nos elementos químicos que aparecem com maior intensidade na respectiva amostra (Fig. 3.6).

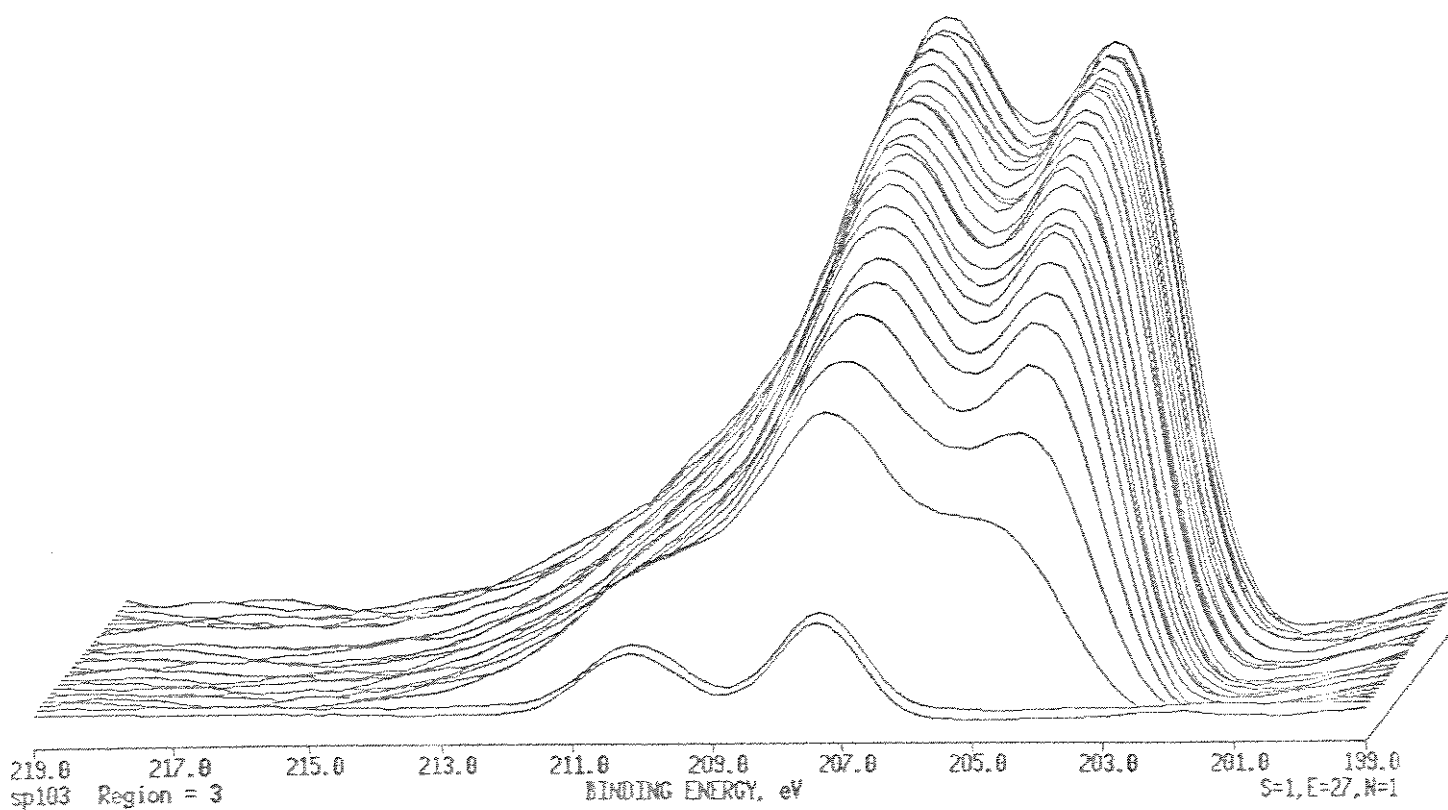


Figura 3.10 - Espectro mostrando a presença dos compostos óxidos de Nb presentes na Fig. 3.6. e reparamos que a concentração destes compostos aumenta no decorrer do "Sputtering Time".

ESCA MULTIPLEX 10/16/89 EL=501 RE6 1 ANGLE= 45 deg ACD TIME=1.34 min
FILE sp201 sample 3 red area
SCALE FACTOR= 0.580 k c/s, OFFSET= 1.088 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 400 W

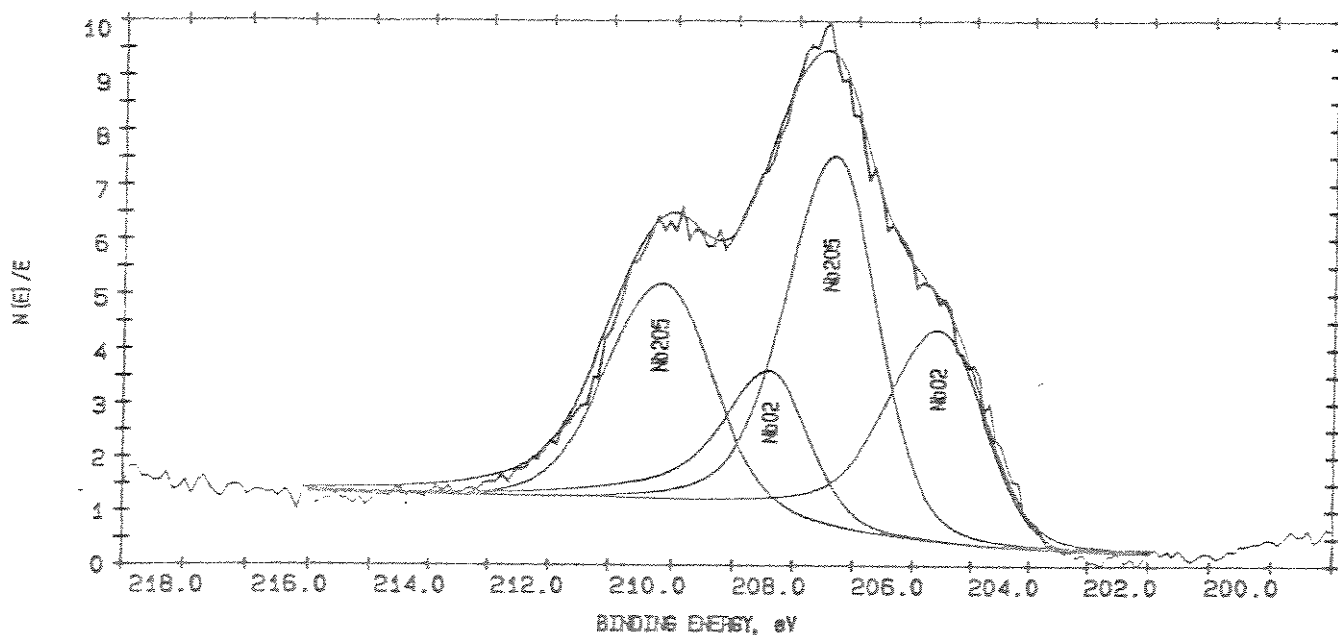
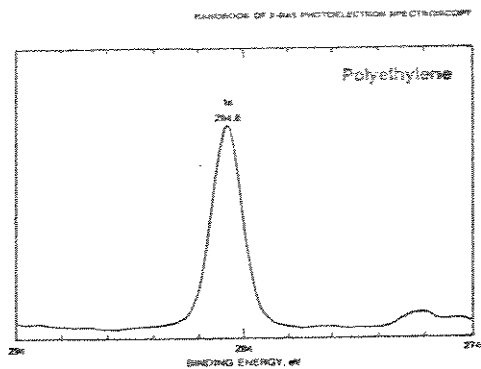
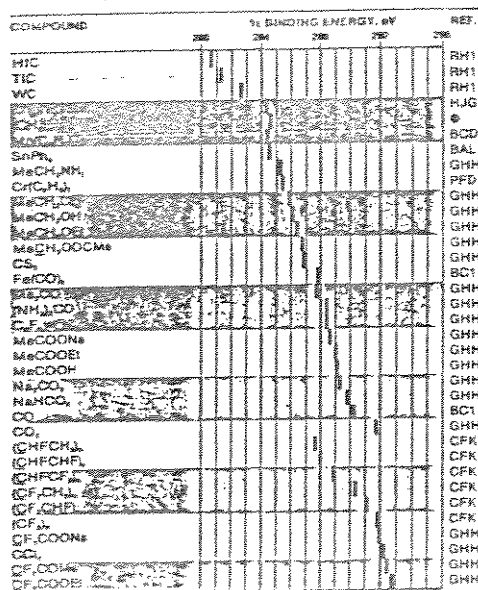
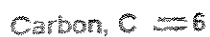
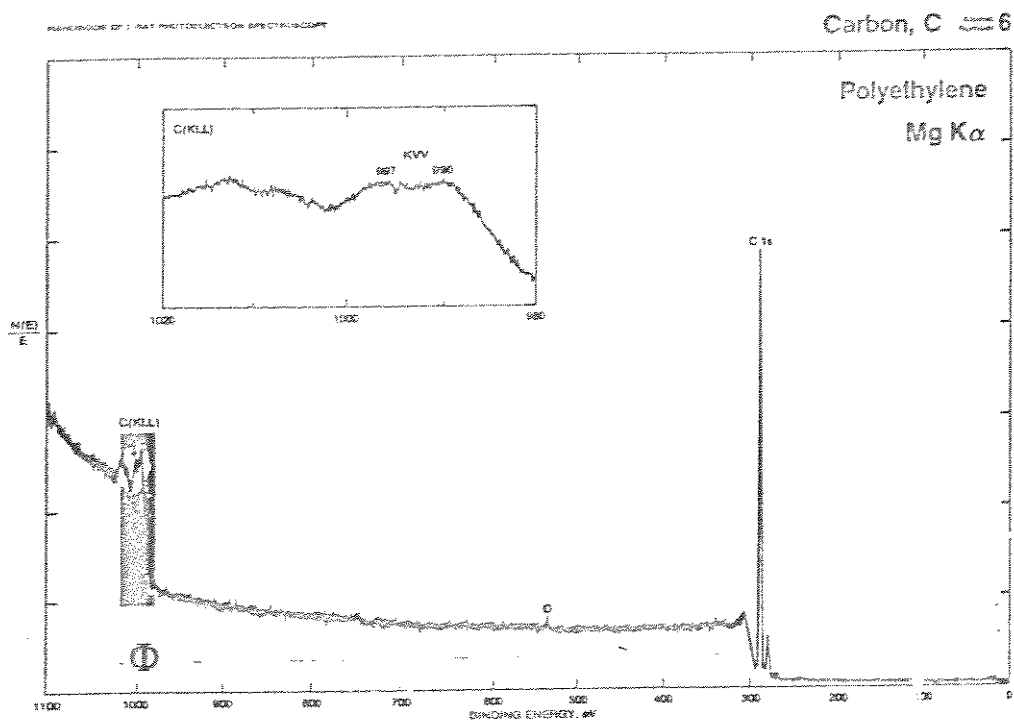


Figura 3.11 - " $N(E)/E$ x BINDING ENERGY, eV". Aqui apresentamos os óxidos que apareceram nesta amostra (Fig. 3.6) com maior intensidade.

Tabela 3.1 - Espectro do carbono e seus compostos que foram tomados como referência^[3].



A figura 3.12 mostra o espectro (0 a 1100 eV) na região da amostra ("GREEN AREA" - 800°C - 20 min) onde foi realizada uma corrosão "plasma etched" por meio de Freon 14 (CF₄) puro. Na figura 3.13 apresentamos as concentrações químicas dos compostos presentes na figura 3.12; o C aparece com uma elevada concentração (78,41%) na superfície da amostra. Analizamos melhor a elevada concentração deste elemento (Fig. 3.14), concluímos que sua presença se refere ao C 1s com energia de ligação aproximadamente 285 eV (grafite) e calibramos o aparelho.

O capítulo 4 deste trabalho se refere a corrosão dos óxidos de Nb através de corrosão de plasma em CF₂ puro, CF₄ + O₂ e CF₄ + H₂. Neste será feita uma observação a respeito da concentração de C quando usamos o CF₄ puro; e ainda observamos que a corrosão dos óxidos de Nb podem ser semelhante à corrosão do Si e do óxido de Si. Verificamos que a concentração de C aumenta quando corroemos Si ou SiO₂ com CF₄ puro, pois o C é um subproduto da reação de corrosão do Si com CF₄ puro e deposita-se na superfície. Agora podemos constatar que nossa suposição de semelhança entre estas duas tecnologias (Si e Nb) se mostraram iguais quando analisamos a concentração do C na superfície da amostra após a corrosão. Na figura 3.14 reparamos na diminuição da concentração do C no decorrer da realização "sputtering time" (Ar).

A concentração do O (14,13% - Fig. 3.13) na superfície desta amostra já era esperada e reparamos através da figura 3.15 que a concentração do oxigênio aumenta quando decapamos as camadas de óxidos de Nb através de "sputtering time".

Quando analisamos a figura 3.16 ("PEAK AREA x SPUTTER TIME") concluímos que a concentração de Nb e O aumentam no decorrer do "sputtering time" e sabendo-se que a figura 3.17 é a continuação da Fig. 3.16, conforme foi passando o tempo de "sputtering". Esta figura 3.17 mostra que após 30 min de "sputtering" as concentrações de Nb e O começam a diminuir e simultaneamente começa a crescer a concentração de Si (substrato).

As figuras 3.18 e 3.19 ("A.C.% x SPUTTER TIME") foram traçadas simultaneamente com as figuras 3.16 e 3.17, nestas figuras obtivemos dados sobre a concentração química desta amostra.

Quando analisamos o espectro "ESCA" de filmes de óxidos de Nb fizemos um espectro que é mostrado na figura 3.20 onde analisamos os compostos presentes entre o intervalo de 199,0 a 219,0 eV, pois este intervalo de energia abrange as energias de ligação dos compostos óxidos de Nb. A seguir apresentamos as energias de ligação destes compostos^[2].

Energias correspondentes aos óxidos de nióbio.

	$3d^{5/2}$ (eV)	$3d^{3/2}$ (eV)
Nb	202,4	205,0
NbO	204,5	207,5
NbO ₂	205,9	208,7
Nb ₂ O ₅	207,4	210,2

Nas figuras 3.20 e 3.21, (sabendo-se que a figura 3.21 é equivalente a Fig. 3.20 mas o "sputter time" de Ar foi realizado do substrato para a superfície) mostramos a presença dos respectivos óxidos citados acima e reparamos numa concentração quase homogênea entre a superfície e o substrato, mas esta concentração de óxidos de Nb diminui quando aproximamos da superfície e do substrato. Observamos ainda nestas figuras a presença do composto NbF₅ com energia de ligação de 209,2 (ver Tabela 3.2) e este composto apareceu somente na superfície da amostra onde foi realizada a corrosão "plasma etching" com CF₄ puro.

Quanto a presença do N e Si nos espectros, podemos dizer que o N é dificilmente removido da superfície durante todos os processos até aqui empregados e sua concentração foi prevista. O Si por sua vez nos levou a uma análise mais cuidadosa pois nas figuras 3.18 e 3.19 reparamos na sua presença desde a superfície (baixa concentração) até a interface com o substrato (Si). Na figura 3.22 podemos reparar no que foi dito acima, a conclusão que obtivemos foi um Si na forma de elemento químico que se difundiu na amostra; descartando a hipótese que era óxido de Si, pois o Si 2p deste composto (SiO₂) apresenta uma energia de ligação igual a 103,4 eV e na figura 3.22 encontramos o Si 2p (99,15 eV) que caracteriza o elemento químico Si (ver Tabela 3.3).

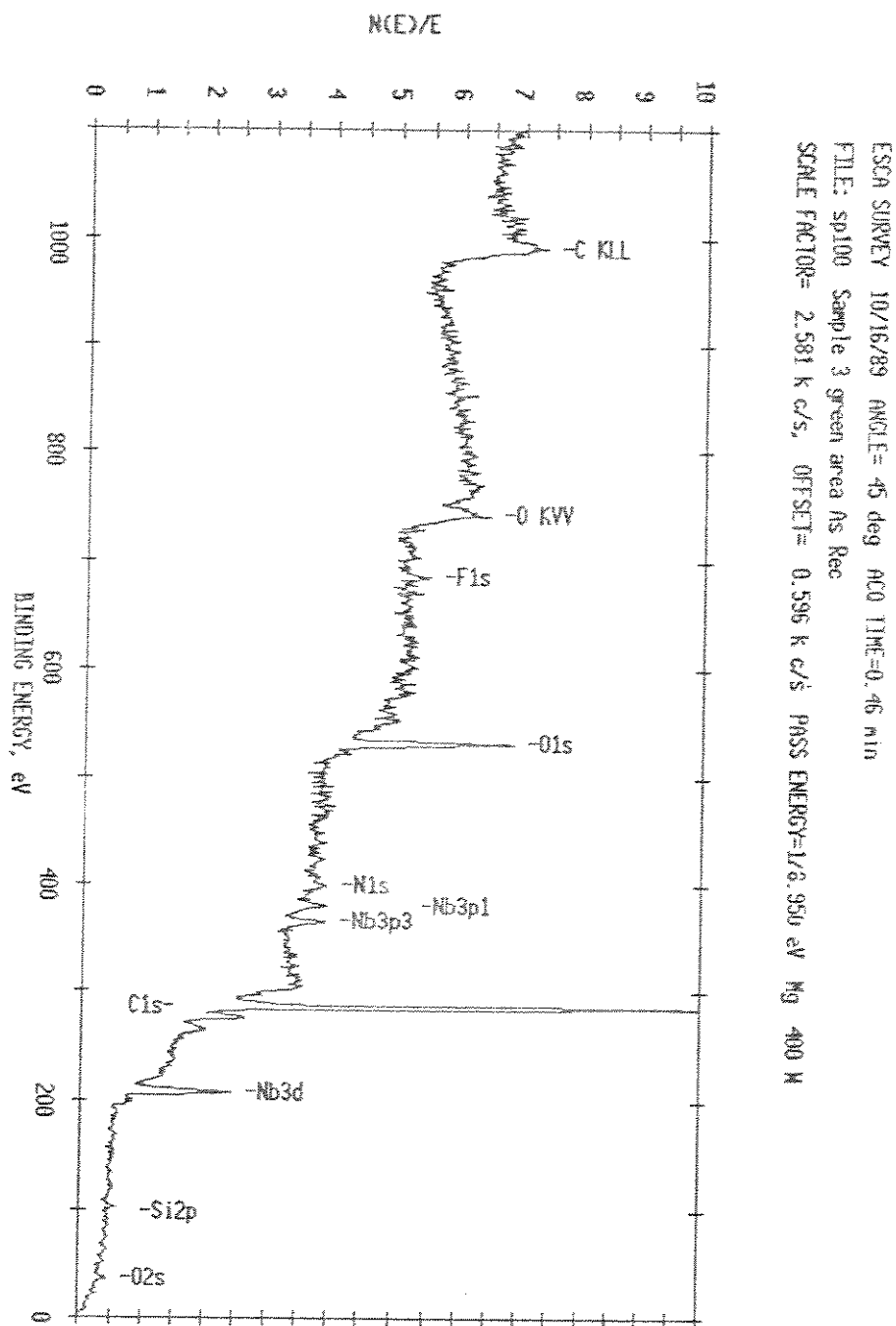


Figura 3.12 - Espectro mostrando os elementos químicos presentes na amostra (800°C, 20 min - green area) que foi corroída com CF_4 puro.

Atomic Concentration Table			
File: sp100		Sample 3 green area As Rec	
Lens: Small Area		Source: Standard	
Element	Area (cts-eV/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	39188	0.296	78.41
N1s	2683	0.477	3.33
O1s	16966	0.711	14.13
F1s	1805	1.000	1.07
Mb3d	10374	2.921	2.10
Si2p	548	0.339	0.96

Figura 3.13 - Ilustramos a concentração química dos elementos presentes na Fig. 3.12.

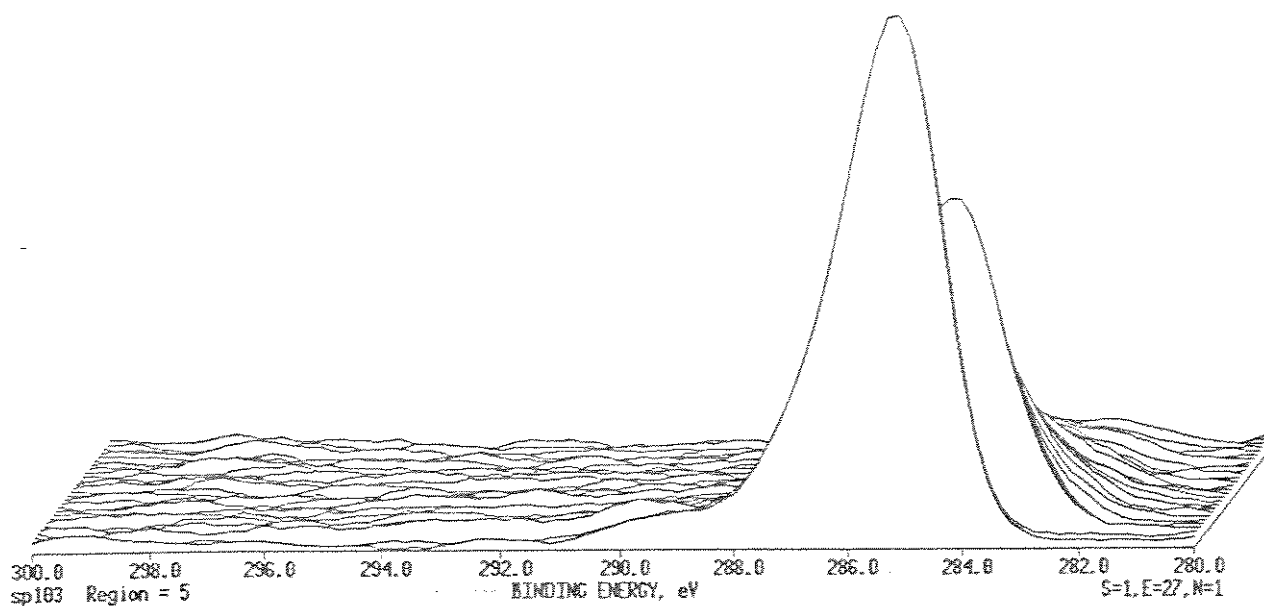


Figura 3.14 - Espectro do carbono presente na amostra (Fig. 3.12) que foi utilizado para calibrarmos o espectrômetro e reparamos que sua concentração diminui com o "Sputtering Time".

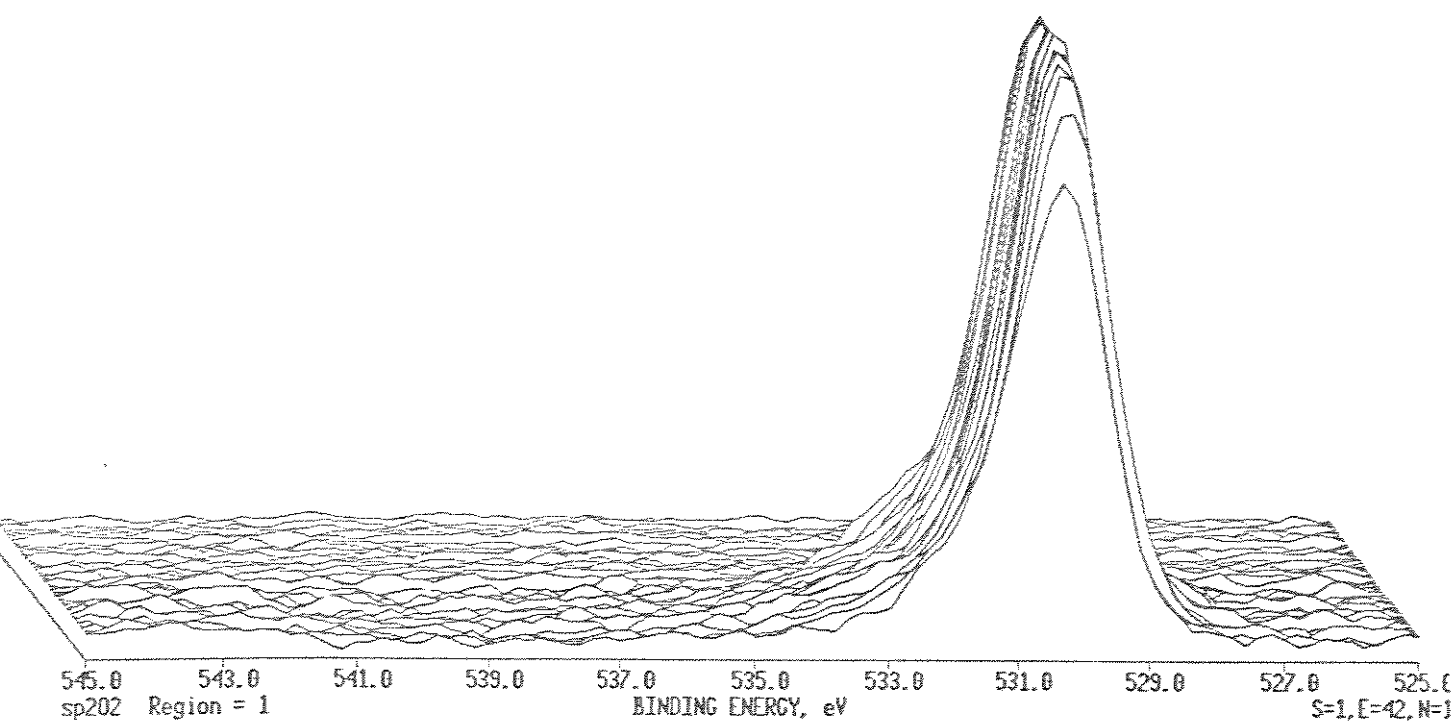


Figura 3.15 - Espectro do oxigênio presente na amostra da Fig. 3.12, reparamos que sua concentração aumenta quando caminhamos em direção ao substrato e mantendo-se aproximadamente constante entre a superfície e o substrato.

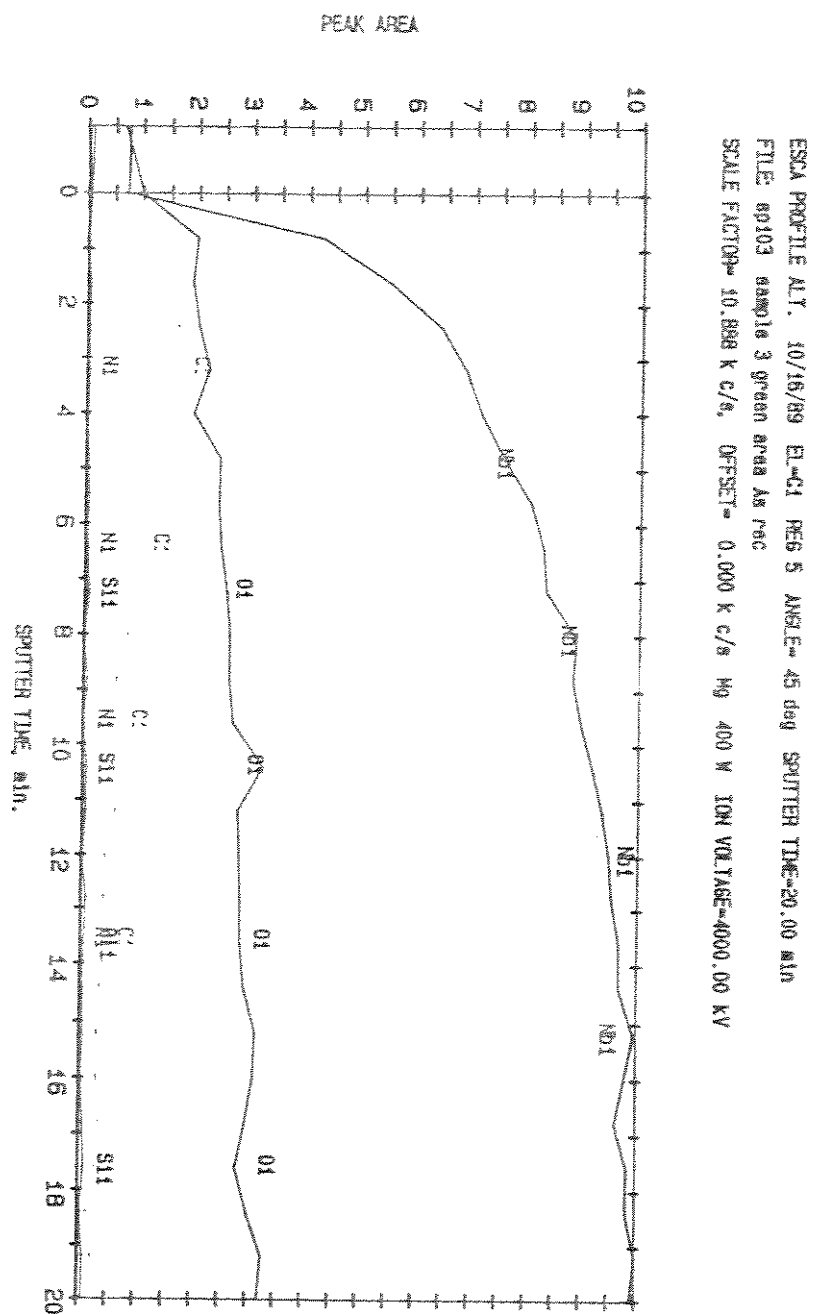


Figura 3.16 - "PEAK AREA x SPUTTERING TIME, min". Este espectro foi retirado durante o decorrer do "sputtering time" realizado na amostra da Fig. 3.12.

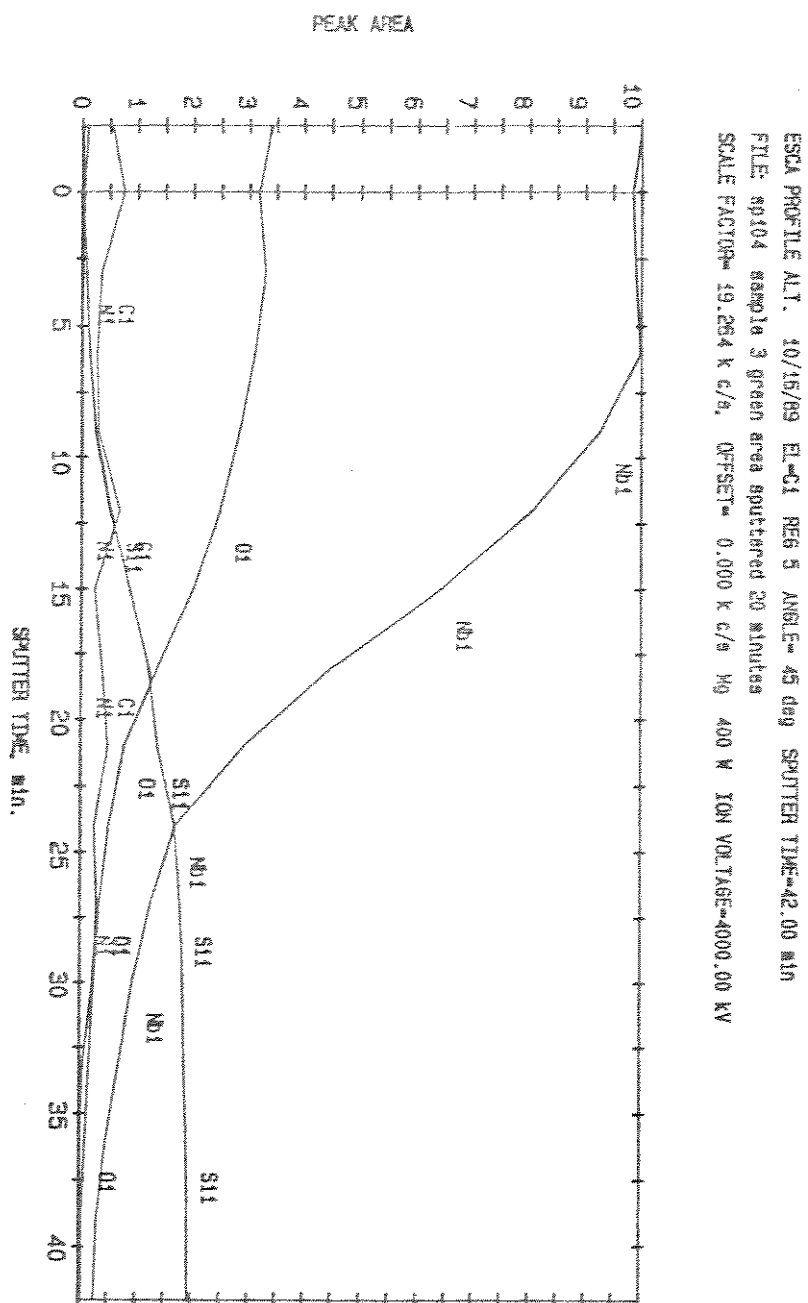


Figura 3.17 - "PEAK AREA x SPUTTERING TIME, min". Continuação da Fig. 3.16.

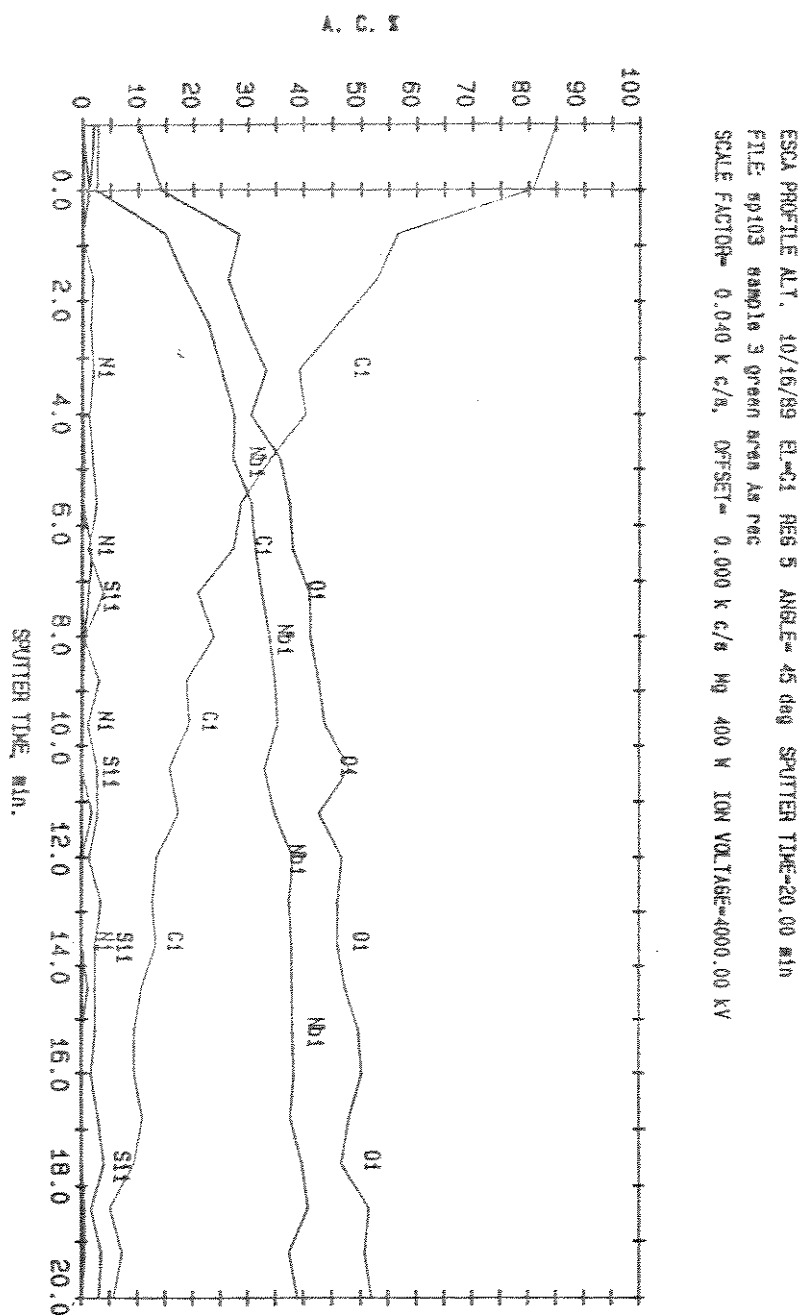


Figura 3.18 - "A. C.(%) x SPUTTERING TIME, min". Ilustrando a concentração dos elementos químicos presentes na amostra da Fig. 3.12.

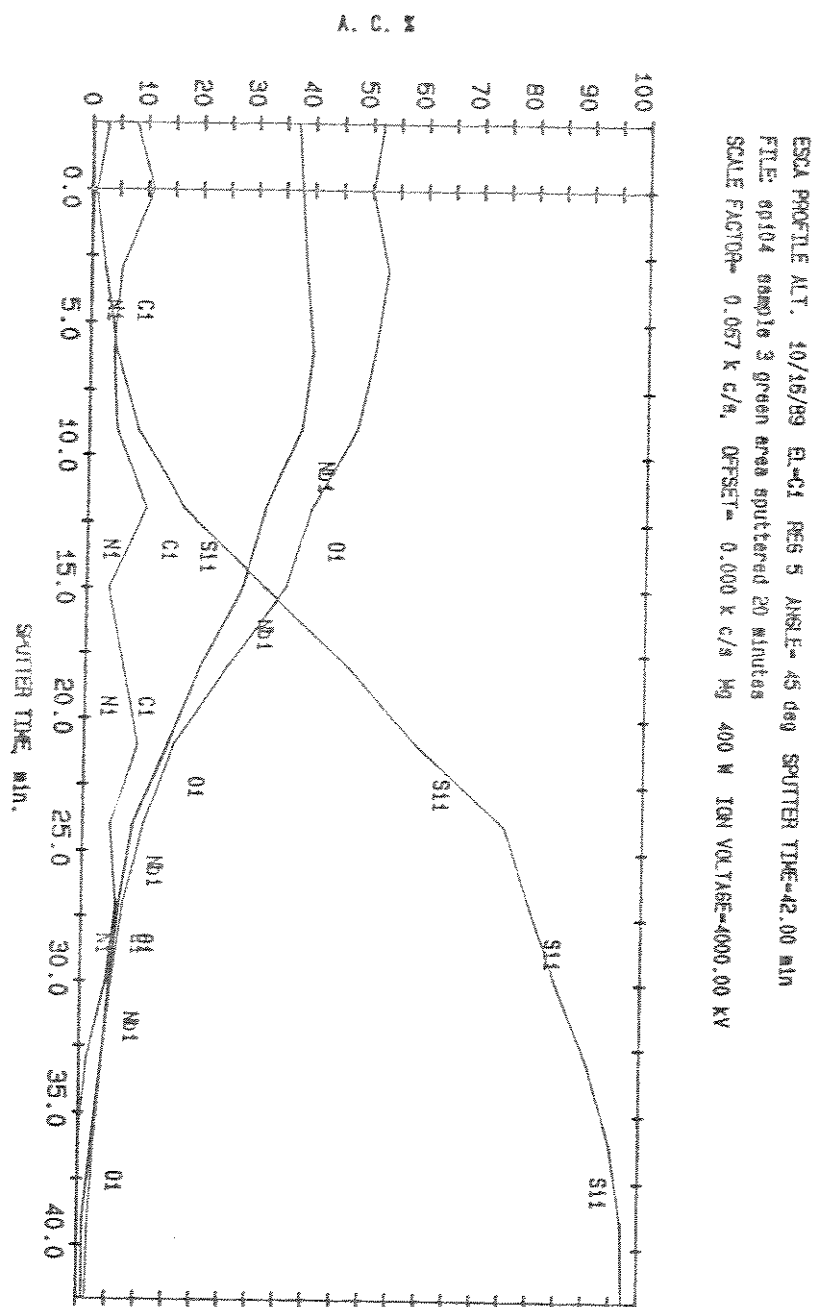


Figura 3.19 - "A. C.(%) x SPUTTERING TIME, min". Continuação da Fig. 3.18.

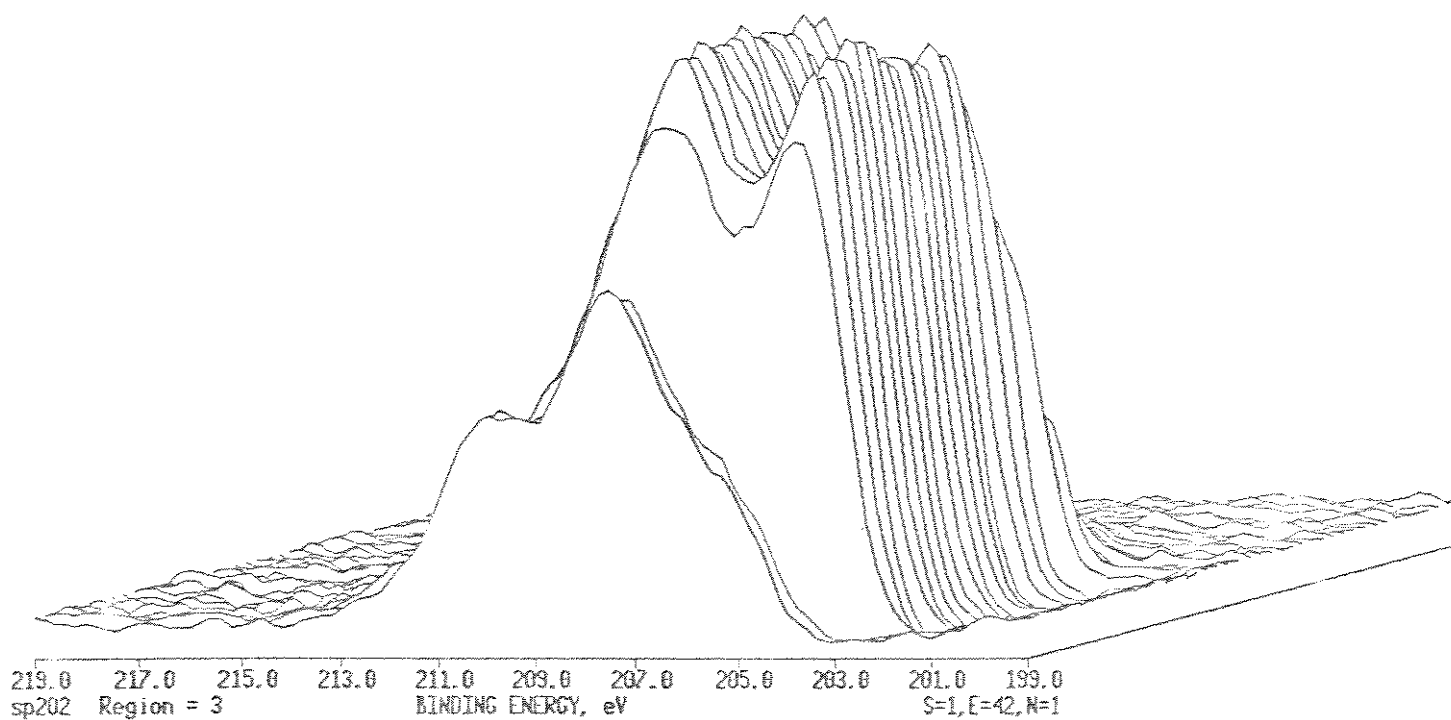


Figura 3.20 - Espectro relatando a presença dos óxidos de Nb desde a superfície até o substrato, também, mostramos a presença do composto NbF₅ (~ 209,20 eV) na superfície que foi corroída com CP₄ puro.

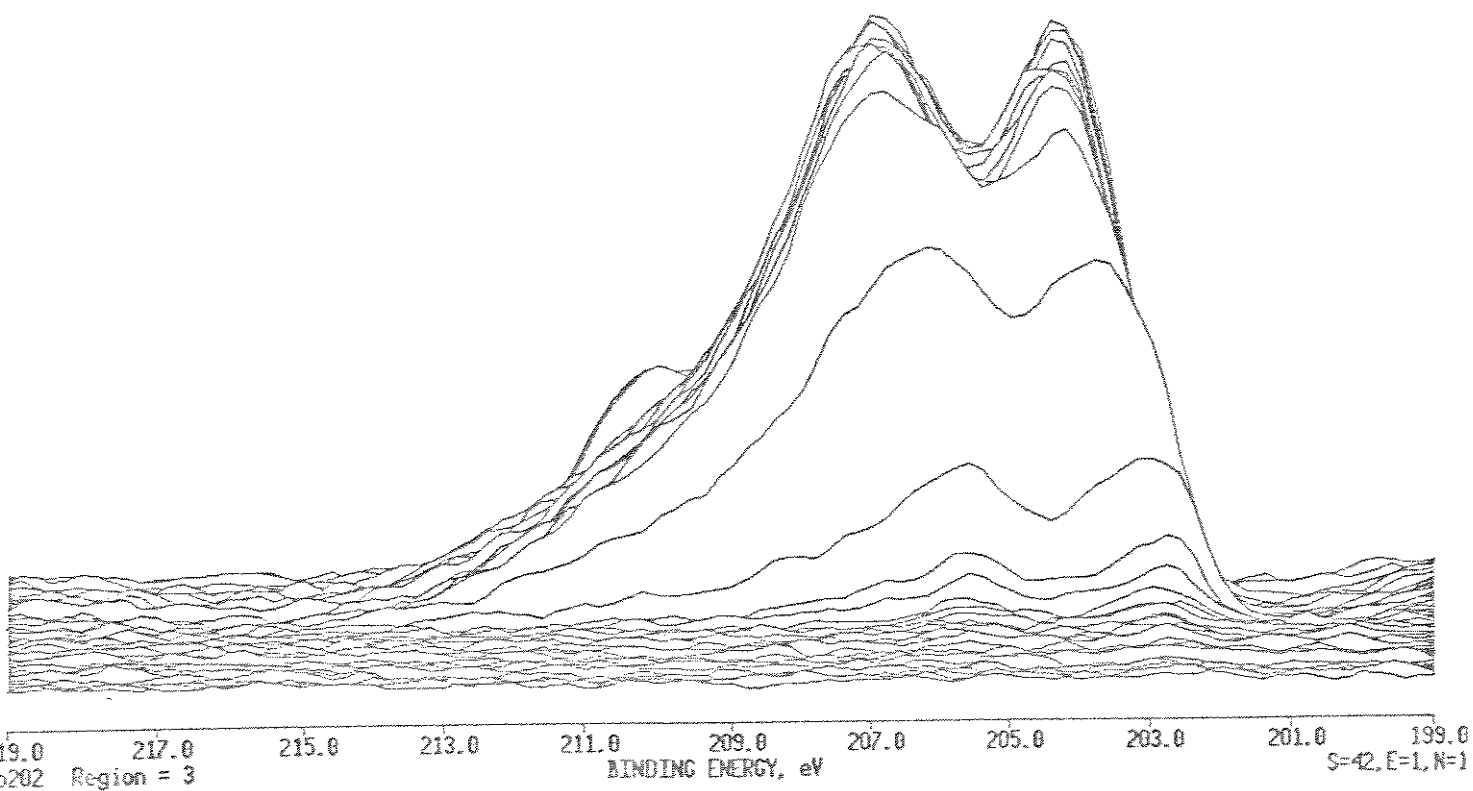


Figura 3.21 - Idem a Fig. 3.20, mas o "Sputtering Time" foi realizado do substrato para a superfície.

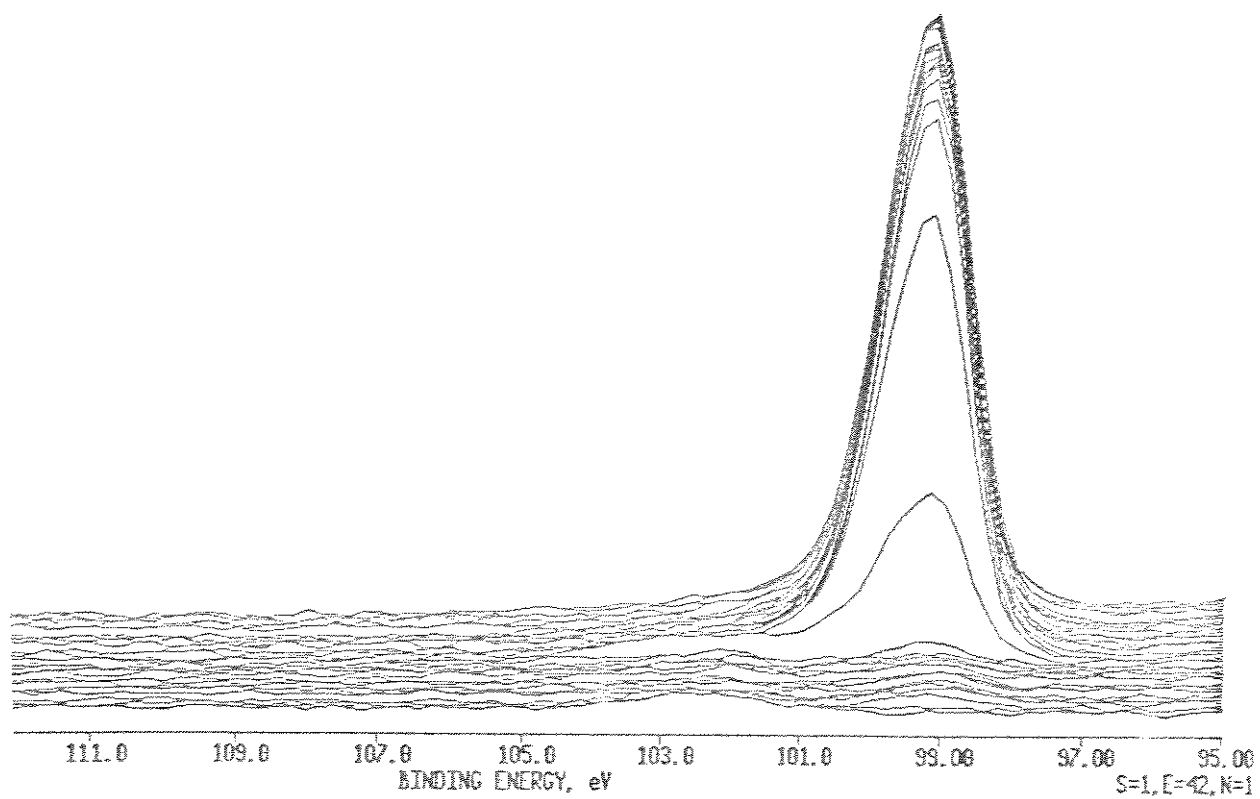
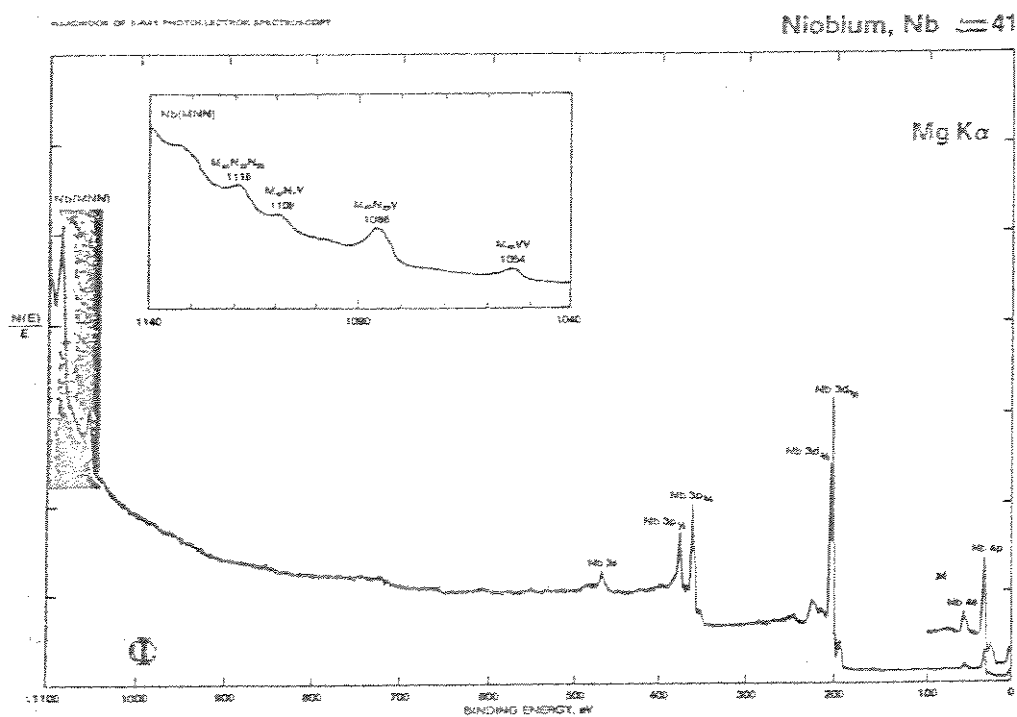


Figura 3.22 - Espectro identificando a natureza do silício presente na amostra.

Tabela 3.2 - Espectro do nióbio e alguns dos seus compostos, tomados como referência[3].



Niobium, Nb 41

REPRODUCED OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

COMPOUND	Binding Energy, eV	Ref.
Nb	207	RH2
Nb	215	SPB
Nb	215	BS
Nb	215	MSC
Nb	215	FCF
Nb	215	MSC
NbH ₂	215	MSC
NbC	215	RH2
NbO	215	SPB
NbO	215	FCF
NbO	215	FCF
NbO ₂	215	SPB
KNbO ₃	215	MSC
Nb ₂ O ₅	215	SPB
Nb ₂ O ₅	215	MSC
Nb ₂ O ₅	215	FCF
Nb ₂ O ₅	215	NGD
Nb ₂ O ₅	215	MSC
Nb ₂ O ₅	215	MSC
K ₂ NbF ₇	215	MSC
NbF ₅	215	MSC

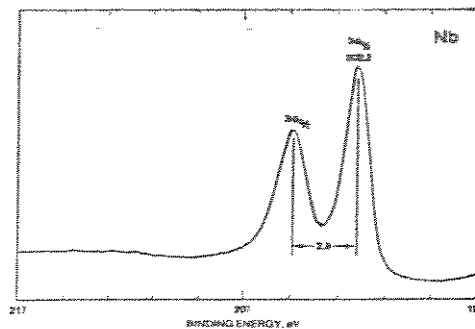
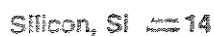
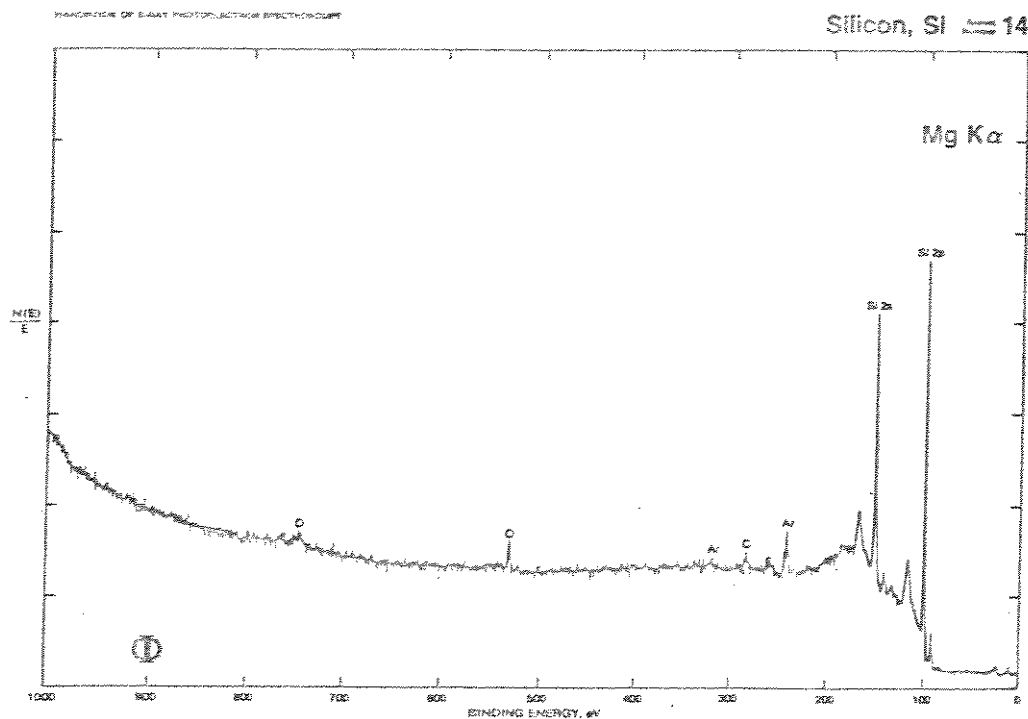
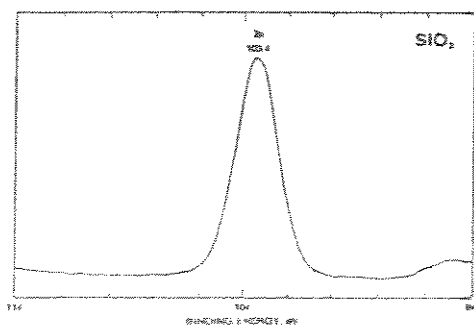
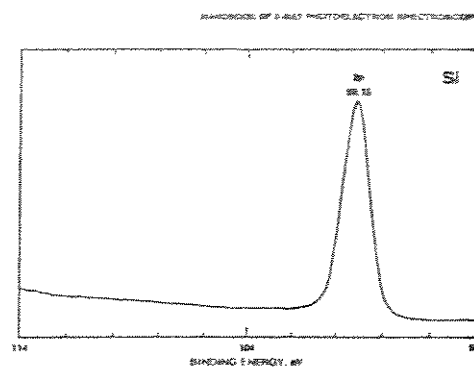


Tabela 3.3 - Espectro do silício e alguns dos seus compostos, tomados como referência^[3].



COMPOUND	2p BINDING ENERGY, eV			REF.
	Si	VOI	VOE	
Si				9
Si				CDB
Si				MV
Si				HBB
Si ₃ N ₄				NBA
Pr ₂ Si ₅				GCH
Pr ₂ Si ₅ Pr ₃				NBA
Pr ₂ Si ₅ Pr ₃				GCH
Me ₂ SiOSiMe ₂				GCH
Me ₂ SiNHSiMe ₂				GCH
Me ₂ SiOSiMe ₂				GCH
Pr ₂ SiOH ₂				NBA
Pr ₂ SiOH				NBA
Pr ₂ SiOSiPr ₃				GCH
Et ₂ SiOSi				GCH
(Me ₂ SiO) ₂				GCH
(Me ₂ SiO) ₂				NBA
Et ₂ SiF ₂				GCH
Et ₂ SiF ₂				GCH
Et ₂ SiF ₂				GCH
Et ₂ SiF ₂				NBA
Si ₂ N ₂				MWJ
N ₂ zeolite				CDB
silicates				MV
SiS ₂				9
SiO ₂				NSL
SiO ₂				MV
SiO ₂				CDB
SiO ₂				MWJ
SiO ₂				NSL
Na ₂ SiF ₆				NSL
K ₂ SiF ₆				NSL



3.5 - CONCLUSÕES

No intuito de analisar a presença dos componentes na superfície e entre as camadas das amostras de óxido de nióbio, a técnica ESCA mostrou-se suficiente para o objetivo.

A presença dos óxidos de nióbio foi detectada nos espectros, já que o próximo capítulo se refere à corrosão de óxidos de nióbio por plasma.

Ainda podemos dizer que a concentração de C na superfície, quando utilizamos a técnica "plasma etching" de CF_4 puro é aumentada e a presença do composto NbF_5 foi constatada na superfície após realização da corrosão.

3.6 - REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3

- [1] - GRUNDNER M., HALBRITTER J., "XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium". J. Appl. Phys. 51(1). Jan 1980.
- [2] - FONTAINE R.; CAILLAT R.; FEVE et GUITTET M. J. - "Déplacement chimique ESCA dans la série des oxydes du niobium." - Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 10 : 349-357, 1977.
- [3] - WAGNER C. D., RIGGS W. M., DAVIS L. E., MOULDER J. F., MUILENBERG G. E. (editor), "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", published by Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [4] - The PHI interface - Perkin-Elmer are Trademarks of the P-H Corporation. Vol 11, number 2, winter 1989.
- [5] - CASTRO S. C., "Análise de Carbonetos Metálicos". IFGW - UNICAMP - 1978.
- [6] - SCHIFF L., "Quantum Mechanics" - McGraw Hill, 3ª ed, 1968.

Capítulo 4

CORROSÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO ATRAVÉS DE PLASMA

4.1 - INTRODUÇÃO

Nb e seus óxidos têm sido utilizados como estruturas supercondutoras (como exemplo citamos as Junções Josephson, SQUIDS e interconexões supercondutoras em dispositivos supercondutores), além destas propriedades supercondutoras estes materiais apresentam propriedades físicas e químicas relevantes tais como: i) boa estabilidade química, ii) boa interface com o silício, iii) os óxidos necessitam de baixas temperaturas para sua formação. Estas propriedades sugeriram um grande potencial atrativo para a tecnologia dos semicondutores (silício), por exemplo citamos que estes filmes finos podem ser utilizados como passivação de filmes, dielétricos e isoladores para multicamadas de metalizações.

Neste trabalho foi investigada a corrosão de filmes finos de óxidos de Nb através da reação "dry etching" de $\text{CF}_4\text{-O}_2$ e $\text{CF}_4\text{-H}_2$ com os respectivos gases. Um prévio estudo sistemático de filmes puros de Nb em Freon 14 foi publicado na referência[1], mas para nosso conhecimento o presente trabalho é pioneiro sobre "plasma etching" em óxidos de Nb. Verificamos que os óxidos de Nb podem ser corroídos por um mecanismo igual ao Si, mas com um fator nas medidas superior de 2-3 no tempo de corrosão.

Realizando a corrosão com $\text{CF}_4 - 10\%\text{O}_2$ nos deparamos com um perfil anisotrópico, com velocidade em torno de $1050 \text{ \AA}/\text{min}$. Foi investigada a corrosão com a variação da concentração dos gases, pressão na câmara e medidas de fluxo.

Ainda veremos neste capítulo que com a utilização de um sistema interferométrico "in situ" para medida de ponto final de corrosão, poderemos ter informação suficiente e precisa para afirmarmos o fim de corrosão do óxido de Nb na interface com o Nb puro e interface Nb-Si.

4.2 - A TÉCNICA DE CORROSÃO POR PLASMA

O plasma é um meio composto por várias formas de radiações eletromagnéticas, além de possuir íons positivos e negativos, moléculas, radicais livres e átomos neutros. Contudo, o plasma se apresenta com neutralidade elétrica.

A técnica de "Corrosão por Plasma" significa basicamente utilizar espécies produzidas por um plasma na finalidade de promover reações químicas numa superfície sólida dando como produto um composto volátil.

Este capítulo tem por objetivo mostrar que óxidos de nióbio são corrosíveis por plasma com fonte de excitação à base de CF_4/O_2 .

Daremos uma breve introdução ao aparelho utilizado neste trabalho, que foi construído no Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSF⁽²⁾. Ainda falaremos de certos parâmetros que envolvem o controle do aparelho, processo e amostras.

A corrosão por plasma em microeletrônica se utiliza em geral de plasmas conhecidos por descarga luminosa e apresenta como características principais:

- Grau de ionização de 10^{-4}
- A densidade de energia dos elétrons encontra-se na faixa de 10^{10} - 10^{12} partículas/cm³ e 1,0 - 10 eV respectivamente.
- A pressão está na faixa de 10^{-3} a 10 torr.
- A densidade de corrente em geral é abaixo de 1,0 mA/cm², mas em alguns casos pode ser muito maior.
- As potências aplicadas são da ordem de 50 mA 2000 V.

Assume-se, também, que:

- i- o plasma encontra-se em estado estacionário, sendo sensível à lei de ação de massas.
- ii - o mecanismo predominante para formação de compostos é por impacto eletrônico.
- iii - o estado do plasma é de "não equilíbrio", com diferentes temperaturas para as espécies.

As etapas de reação a se analisar são:

- i - excitação das moléculas do gás a partir do estado fundamental (etapa endotérmica).
- ii - interação entre espécies excitadas.
- iii - relaxação das espécies para o estado fundamental (etapa exotérmica)

Considerando que reações endotérmicas são favorecidas pelo aumento da temperatura vibracional enquanto as reações exotérmicas pelo aumento da temperatura translacional.

Um equipamento de corrosão por plasma apresenta uma série de configurações que permitem ao operador a manipulação de parâmetros importantes da corrosão tais como o perfil, a seletividade e a velocidade de corrosão.

4.3 - O EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA CORROSÃO POR PLASMA

O equipamento aqui descrito, originou-se do trabalho realizado por Seabra^[2]. A configuração aqui adotada é conhecida como Corrosão por Íons Reativos (RIE: Reactive Ion Etching) e utilizada para corrosão de uma única lâmina. Esta configuração permite a obtenção de perfis anisotrópicos, apresenta boa seletividade e possibilita a corrosão de vários tipos de materiais, tanto como os óxidos em questão.

Na Figura 4.1 apresentamos o aparelho aqui utilizado, que é basicamente composto de:

- **Sistema de Admissão de Gases:** na finalidade de se obter um controle rigoroso do fluxo de gases (reagentes) para garantir boa reprodutividade na atmosfera experimental, este é constituído por três controladores de fluxo de massa, possibilitando o uso de até três gases simultaneamente durante uma corrosão. Os gases são admitidos na câmara de reação pelo centro da tampa.

- **Câmara de Reação:** com formato cilíndrico (diâmetro = 390 mm e altura 170 mm) possui uma relação de áreas entre eletrodo e contra-eletrodo de 1:4, esta relação de área favorece a distribuição de potenciais na câmara que por sua vez favorece o bombardeamento do eletrodo R.F. por íons positivos.

- **Sistema de Bombeamento:** é um conjunto formado por uma bomba mecânica e uma bomba Roots. Este conjunto possui capacidade de 300 m³/h com pressão final inferior a 10⁻⁵ Torr.

- **Fonte de Excitação:** a produção do plasma neste sistema é realizada através de gerador de R.F. com potência variável (0 a 800 W), sintonizado em 13,56 MHz. O fato do gerador apresentar elevada faixa de potência, em corrosão por plasma, em geral, é requerida uma faixa de 0 a 200 W, de acordo com Chapman^[3], as densidades de potência aplicadas são da ordem de 1 W/cm² (no caso, nosso eletrodo possui diâmetro de 150 mm).

- **Espectrometria de massa:** a utilização desta não nos traz boa resolução espacial, o mesmo ocorre com a resolução temporal. Entretanto, quando o espectrômetro de massa é acoplado a computadores pode fornecer alta velocidade de varredura, sensibilidade, e boa resolução, além de possuir linearidade nas medidas. Um sistema de bombeamento Limpo é acoplado ao espectrômetro de massa.

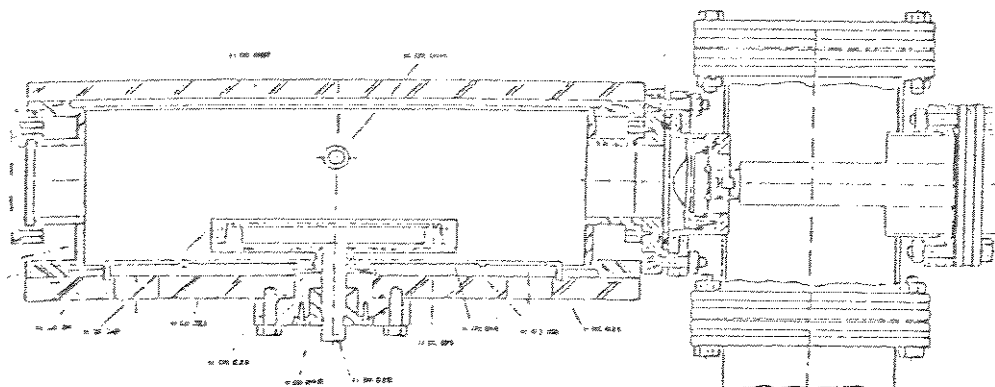


Figura 4.1 - Vista em corte da câmara de reação / de espectrometria de massa no arranjo efetivamente usado^[2].

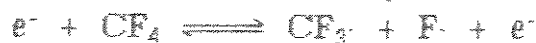
4.4 - PLASMAS DE COMPOSTOS HALOGENADOS

A corrosão por plasma de Nb e seus derivados utiliza, via de regra, compostos halogenados. Nestas reações descritas como captura eletrônica, ionização dissociativa, etc.

Considerando plasmas de compostos orgânicos halogenados, Turban^[4] criou uma tabela dos principais processos (por impacto eletrônico) responsáveis pela produção de espécies reativas, e cuja reprodução encontra-se na Tabela 4.1.

A dissociação com captura de elétrons, na descarga, é favorecida pela existência de baixa energia, e, por outro lado, a perda de elétrons por F⁻ e Cl⁻ é rápida e fonte de átomos na descarga.

No caso específico da decomposição do Freon 14 (CF₄) é suposta ser:



seguida de:

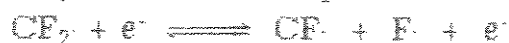
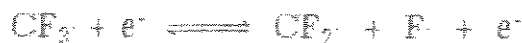


Tabela 4.1 - Principais processos de dissociação para algumas moléculas halogenadas^[4].

REAÇÃO	PRODUTO	(Threshold) ENERGIA MÍNIMA NECESSÁRIA (eV)	SEÇÃO DE CHOQUE MÁXIMA (cm ²)
e ⁻ + CF ₄	CF ₃ + F ⁻	4,65	6.10 ⁻¹⁹
	CF ₃ + F ⁻	6,9	4.10 ⁻¹⁹
	CF ₃ + F ⁻ + e ⁻	12,5	5,55.10 ⁻¹⁶
	CF ₃ ++ + F ⁻ + 2e ⁻	15,4	4,68.10 ⁻¹⁶ a 70 eV
e ⁻ + C ₂ F ₆	C ₂ F ₅ + F ⁻	2,1	5,1.10 ⁻¹⁸
	CF ₃ + CF ₃ ⁻	2,2	1.10 ⁻¹⁸
	CF ₂ + CF ₄ + e ⁻	12,5	8,6.10 ⁻¹⁶
	CF ₃ + CF ₃ + e ⁻		
	C ₂ F ₅ + F ⁻ + e ⁻		
	CF ₃ ++ + CF ₃ + 2e ⁻	15,4	7,79.10 ⁻¹⁶ a 70 eV
	C ₂ F ₅ ++ + F ⁻ + 2e ⁻	16,0	
e ⁻ + CF ₃ H	CF ₂ H + F ⁻	2,2	
	CF ₂ + HF + e ⁻	12,5	5,8.10 ⁻¹⁶
	CF ₂ H + F ⁻ + e ⁻		
	CF ₃ ++ + H ⁻ + 2e ⁻	14,7	4,47.10 ⁻¹⁶
	CF ₂ H + F ⁻ + 2e ⁻	16,4	
	CF ₂ ++ + H ⁻ + F ⁻ + 2e ⁻	17,5	
e ⁻ + CCl ₄	CCl ₃ + Cl ⁻	0	~10 ⁻¹⁴
	CCl ₂ + Cl ₂ ⁻		
	Cl + CCl ₃ ⁻		
	CCl ₃ + Cl + e ⁻		
	CCl ₂ + Cl ₂ + e ⁻		
	CCl ₃ + Cl + 2e ⁻	11,83	
	CCl ₂ + Cl ₂ + 2e ⁻	16,1	

Na condição de 0.5 torr, 50 ml nas CNTF/min, 50 W, plasmas de CF_4 apresentam concentrações relativas para $\text{F}:\text{CF}:\text{CF}_2:\text{CF}_3$ de 3:4:5:6. A recombinação de CF_x e F é rápida para CF e CF_2 e não para CF_3 . O principal mecanismo da perda de CF_3 é a formação^[5] de C_2F_6 ou CF_4 .

Radicais OF foram encontrados^[6] em plasmas de CF_4 , o que não é inesperado, pois compostos fluorados de oxigênio (O_2F_2 , O_3F_2 , O_4F_2 , O_5F_2 , O_6F_2) são obtidos em descargas de oxigênio e flúor^[7,8].

Ao inserirmos O_2 ao plasma de CF_4 a distribuição de energia dos elétrons não é alterada ao longo de uma faixa de até 50% de O_2 , mas a densidade de carga diminui, diminuindo a eficiência de excitação para átomos de flúor^[9]. A concentração de radicais CF_2 decresce com a adição de O_2 graças às reações que produzem CO e CO_2 liberando átomos de flúor^[10]. A adição de H_2 , por sua vez, cresce a concentração^[11] de CF_2 pela produção de HF .

Quando utilizamos o gás C_2F_6 sua provável dissociação é dada^[4]:



A concentração de F , CF , CF_2 e CF_3 encontradas nesse plasma são de 1 : 3 : 3 : 40 respectivamente.

Quando fazemos a adição de O_2 ao plasma de C_2F_6 aumenta a emissão de flúor atômico. Não há presença de F_2 e F na descarga de C_2F_6 . O principal produto estável formado é CF_4 (com presença de C_2F_4 e C_3F_8).

O gás CHF_3 pode produzir plasmas com maior concentração de CF_2 comparativamente a CF_4 . A dissociação mais provável da molécula é dada ^[4]:



Na referência 12 encontramos a densidade das espécies F , CF , CF_2 , CF_3 em plasmas de compostos do tipo C_xF_y . Os dados pelo autor obtidos estão reproduzidos na tabela 4.2. Uma regra empírica retirada destes dados é que, considerando a razão entre o número de átomos de flúor e carbono da fórmula molecular (F/C) dos compostos, com o aumento de F/C aumenta-se a densidade dos átomos e diminui-se a dos radicais. A molécula CF_3Cl consunui-se exceção porque a sua decomposição no plasma gera CF_3 e Cl . O conceito da razão F/C é útil na corrosão por plasma para decidir se haverá polimerização ou corrosão.

Tabela 4.2 - Densidade relativa das principais espécies instáveis em descargas de compostos fluorados^[12]. Condições: 0,5 torr, 50 W, 50 ml nas CNTF/min, 27 MHz e volume de descarga 13 cm³.

Compostos fluorados	espécies			
	F·	CF·	CF ₂ ·	CF ₃ ·
CF ₄	0,3	0,4	0,8	—
C ₂ F ₄	0,02	10	7,10	1,0
C ₂ F ₆	0,09	0,4	4,0	0,4
C ₃ F ₈	0,04	0,4	6,0	—
CF ₃ Cl	0,05	0,6	7,0	20,0

Elestskii^[13] indica que a energia necessária para retirar um átomo de flúor de uma molécula por um feixe de elétrons é 6 (± 2) eV.

4.5 - CORROSÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE Nb POR PLASMA

4.5.1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes finos de Nb foram depositados pela técnica "sputtering DC" em lâminas de Si (111). A pressão de trabalho foi de 1 mTorr, com taxa de crescimento de 33 Å/min e as espessuras do Nb depositado foram de 3000 Å. Após a deposição as lâminas foram oxidadas termicamente na pressão atmosférica e em temperaturas que variaram de 673 a 1023 K com tempo de exposição variando de 10 a 45 min para cada temperatura.

O "plasma etching", descrito anteriormente adota a tecnologia "Reactive Ion Electron" (RIE) com configuração de lâminas paralelas, controle de pressão monitorado por um manômetro capacitivo e controlado por uma válvula borboleta. Os eletrodos são construídos com alumínio (6" de diâmetro) e refrigerados a água. Durante a corrosão os picos de voltagem foram monitorados para ambas as direções DC e RF (13,56 MHz).

A interferometria laser "in situ" é utilizada para caracterização e controle do processo de corrosão.

Diferentes misturas do Freon 14 (CF_4) com os gases H_2 e O_2 foram realizadas experimentalmente, com fluxo total de 60 sccm, pressão de 100 mTorr e temperatura de substrato de 330 K.

Onde os processos de plasma foram completados, foi medida a profundidade de degrau através de um perfilometro (Dektak) e os perfis de corrosão analisados através de um microscópio eletrônico (SEM).

4.5.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

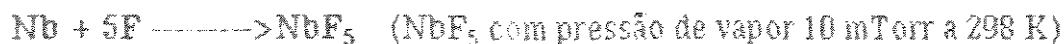
Os resultados das corrosões dos óxidos de Nb foram estudados em função da adição de gases como o H_2 e O_2 no Freon 14. Na Fig. 4.5 encontramos uma típica curva dos resultados. As amostras utilizadas neste experimento foram as oxidadas a 1073 K por 40 min. A espessura total do óxido de Nb era de 4300 Å e as condições do experimento foram realizadas à potência de RF de 0.3 W/cm², tempo de "etch" de 1 min, pressão de 100 mTorr e um fluxo de 60 sccm.

A Fig. 4.2 mostra que o óxido de Nb sujeito à corrosão através de CF_4 puro apresenta uma taxa de corrosão de 200 Å/min. Quando introduzimos o gás O_2 na reação, reparamos que a taxa de corrosão é crescente atingindo um máximo quando adicionamos cerca de 10% de O_2 na reação e este valor é mantido até 25% de O_2 , depois volta a decrécer. Ainda na Fig. 4.2 apresentamos que ao inserirmos o H_2 na reação, a taxa de corrosão diminui até atingirmos um valor desprezível, isso ocorreu quando a concentração do H_2 foi por volta de 20% em CF_4 .

As curvas de corrosão dos óxidos de Nb obtidas em diferentes temperaturas (673 a 1023 K) e tempos (10 a 45 min) mostraram resultados similares. Já é fato consumado que na tecnologia do Si que ao adicionarmos O_2 em ambiente de plasmas de CF_4 , produzimos mais íons reativos de flúor. Resultados do Si em função da adição dos gases O_2 e H_2 variam de maneira semelhante aos mostrados na Fig. 4.2 que são os resultados para os óxidos de Nb^[14, 15]. Com isso nós podemos sugerir que o provável mecanismo da química de corrosão para o óxido de Nb com CF_4/O_2 pode ser semelhante para os mecanismos de corrosão do Si com estas misturas gasosas^[14, 15]. A variação de 10 - 25 % do O_2 em CF_4 produz a máxima concentração de radicais de flúor no plasma. Sob outro aspecto, ao adicionarmos H_2 no Freon reduzimos drasticamente a corrosão, provavelmente devido à formação de compostos de H-F com o decréscimo dos radicais de flúor. As curvas de corrosão

de filmes puros de Nb são muito semelhante às curvas do óxido de Nb, mas com as medidas referentes ao tempo de corrosão de 2 a 3 vezes menores.

Estes resultados sugerem que ambos são corroídos pelo mesmo mecanismo, provavelmente pela reação:



A presença do NbF_5 é notada na superfície dos filmes pela análise ESCA discutida no capítulo anterior.

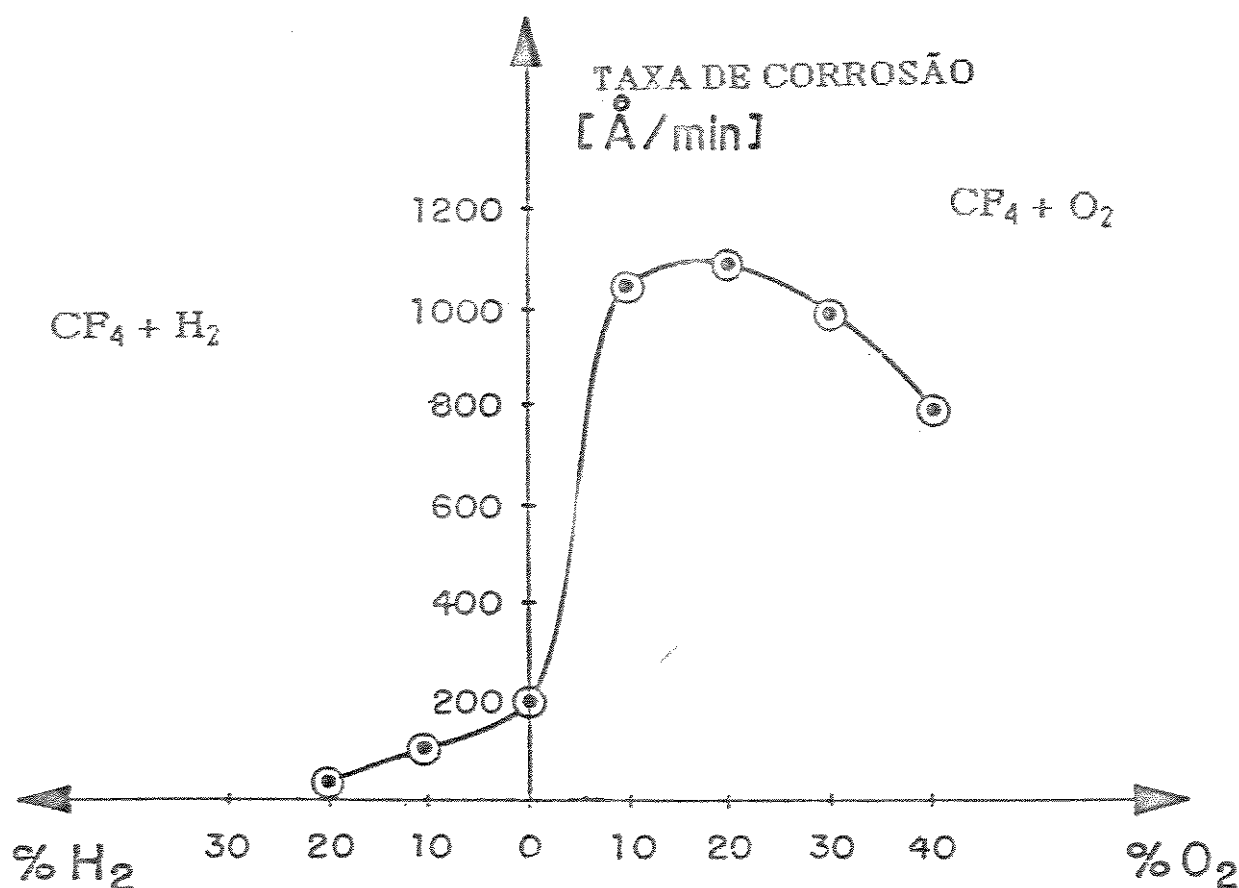


Figura 4.2 - Medidas "etch" das taxas de corrosão dos óxido de Nb em função das concentrações gasosas.

Para uma dada potência de RF de entrada e efeitos da pressão e dos fluxos na câmara podemos dizer: i) a máxima taxa de corrosão ocorre em torno de 300 mTorr de pressão total, ii) as medidas de corrosão aumentam levemente com o aumento das medidas de fluxo. Somente 20% de crescimento foi observado na taxa "etch" quando se variou o fluxo de 100 para 400 sccm. A grandes pressões e elevados fluxos, radicais fluorados são gerados até um certo valor e é entendido que a taxa de recombinação é superior à taxa de geração.

Para analisarmos o perfil de corrosão utilizamos um microscópio - Scanning Electron Microscopy (SEM) - onde foi mostrado que as reações "plasma etching" dos óxidos de Nb e Nb puro produzem um perfil anisotrópico. Com 10% de O_2 em CF_4 , seus perfis angulares são iguais aos do fotoresiste utilizado como máscara para corrosão (AZ 1350 J). Com esta porcentagem de O_2 as taxas "etching" medidas para os óxidos de Nb são praticamente iguais às do fotoresiste. É sugerido que 10% de O_2 é o limite superior para o modelo do processo de transferência, por outro lado, o resiste se degrada e surgem dificuldades no controle da dimensão.

Na Fig. 4.3 mostramos um típico diagrama interferométrico "in situ" obtido durante a corrosão. A drástica mudança entre a refletividade do filme de óxido de Nb, Nb e Si permitiram a determinação com exatidão dos pontos de detecção das interfaces. Nesta figura 4.3 indicamos que a variação da espessura dos filmes finos de óxido de Nb geraram uma parte da onda do espectro com formato de ondas senoidais, o decréscimo da amplitude da função seno nos sugere que houve uma variação na concentração na direção vertical do oxigênio, provavelmente devido à baixa concentração de oxigênio. Depois da completa remoção do filme fino de óxido de Nb, a luz se estende até a interface com o Nb puro que possui uma grande refletividade de luz com intensidade que permanece constante até a interface com o Si. E quando o Si é atingido a intensidade da luz continua decrescendo indicando que a reação é realizada na superfície deste cristal sob o plasma de CF_4-O_2 . Os resultados mostram que a técnica de Interferometria a Laser é adequada para concluirmos o processo em termos de superfícies de óxidos de Nb, Nb puro e superfícies de Si.

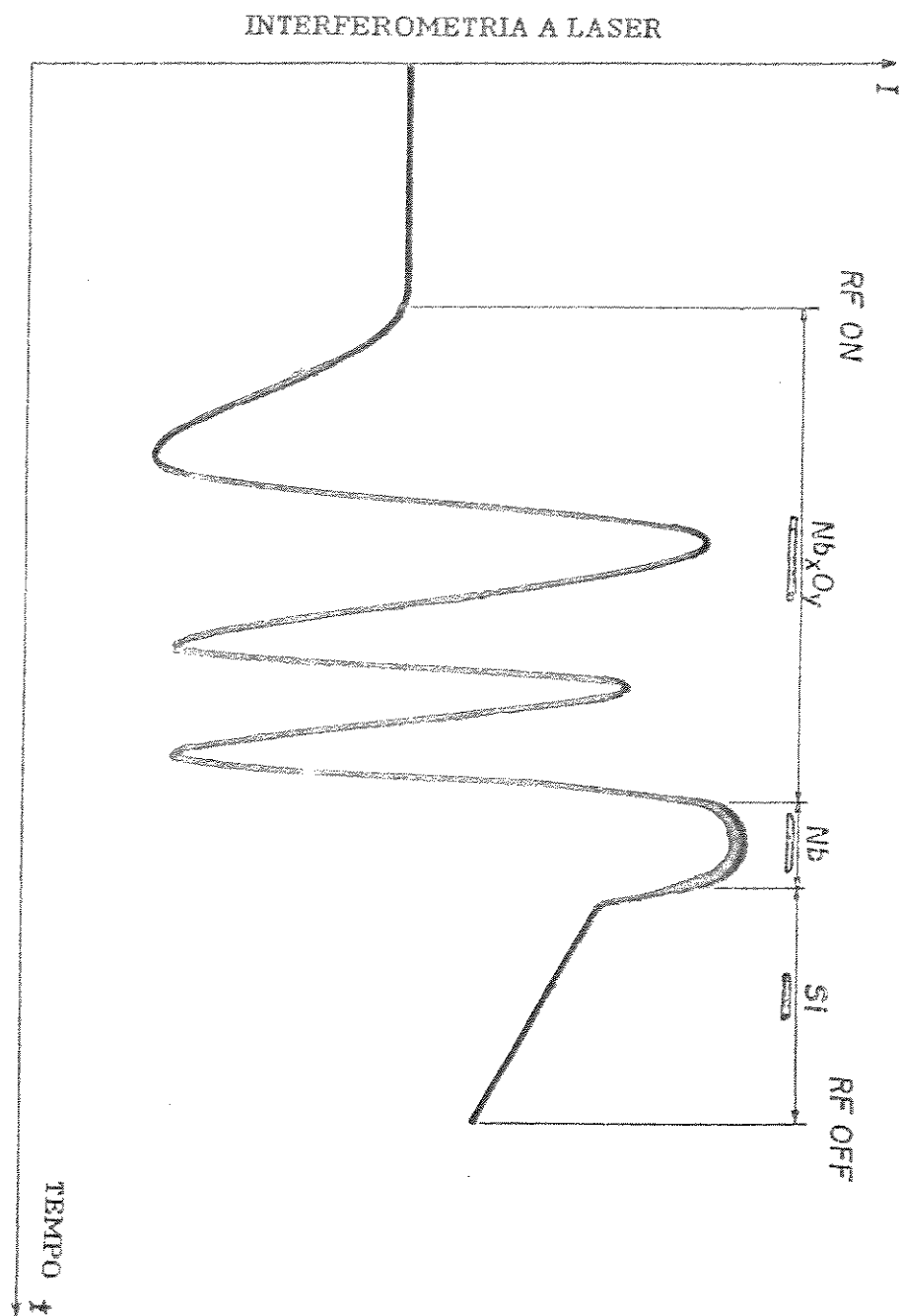


Figura 4.3 - Diagrama Interferométrico caracterizando as interfaces entre os compostos: óxido de Nb - Nb - Si

4.5.3 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, os resultados mostram que a técnica corrosão seca dos filmes finos de óxidos de Nb em atmosfera contendo as misturas de Freon 14 (CF_4) com o gás O_2 ($\text{CF}_4\text{-O}_2$) é uma técnica fácil e com razoável controle das medidas das reações de corrosão. Ambos os filmes de óxido de Nb e Nb puro possuem provavelmente mecanismos de corrosão similares. As medidas de corrosão dos filmes finos de óxidos de Nb possuem um fator de velocidade 2-3 superior ao fator de tempo do filme de Nb puro. O formato das curvas das reações "etch" em relação com o Freon misturado com gases como o H_2 e O_2 permitem dizer que as forças reagentes provêm dos radicais fluorados que são providos das reações químicas.

Outras investigações são necessárias para fazermos um diagnóstico completo das principais reações. As propriedades óticas dos óxidos de Nb, Nb puro e Si fazem com que o ponto de detecção possa ser facilmente determinado através de interferometria a laser. As corrosões "etching" dos óxidos na mistura $\text{CF}_4\text{-O}_2$ é anisotrópica e indica que boa qualidade no modelamento é possível.

4.6 - REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4

- [1] - Chen M. M., Wang R. H., " Plasma etching of niobium with CF_4/O_2 gases", in J. vac. Sci Technol a 1(2), Apr. June 1983.
- [2] - Seabra A. C., Silva M. L. P., Zuffo J. A. "Anais do II Congresso Brasileiro da Sociedade Brasileira de Microeletrônica" - 539-548, 07/1987.
- [3] - Chapman B. N., Glow Discharge Processes Sputtering and Plasma Etching, John Wiley & Sons, N. Y., 1980.
- [4] - Turban G., Pure Appl. Chem., 56(2): 215-230, 1984.
- [5] - Turban G., Pasquereau J., Rapeause M., Catherine Y., Grolleau E. - Proceedings of the third Symposium on Plasma Processing, Edited by J. Electrochem. Soc. 45-49, 1982; Jacob A., Solid State Technol (31): June, 1977.
- [6] - Flann D. L., J. Appl. Phys., 51: 31-34, 1977.
- [7] - McTaggart F. K., Plasma Chemistry in Electrical Discharges, Elvier Co., Amsterdam, 1967.
- [8] - Venugopalan M., Reactions under Plasma Conditions, vol. II, N. Y., Wiley-Interscience, 1971.
- [9] - Raby E. A., J. Vac. Sci. Technol., 15(2): 205-208; Coburn J. W., Chen M., J. Appl. Phys. 51: 31-34, 1980.
- [10] - Smolinsky G., Flann D. L., J. Appl. Phys., 50: 4962, 1979.
- [11] - Smolinsky G., Truesdale E. A., J. Appl. Phys., 50: 6594, 1979. Harry, Kushner., Appl. Phys. Lett., 40:779, 1982.
- [12] - D'Agostinho R., Capezzuto P., Bruno G., Cramarossa F., Pure. Appl. Chem., 57(9): 1287-1298, 1985.
- [13] - Elestskii A. V., Smirnov E. M., Pure. Appl. Chem., 57(9): 1235- 1244, 1985.
- [14] - Mayer T. M., Barker R. A., Proceedings of the third Symposium on Plasma Processing, Edited by J. Electrochem. Soc, 82(6): 432-437, 1982.
- [15] - Ephraïm L. M., "Selective etching of SiO_2 using reactive ion etching with CF_4/H_2 " in J. Electrochem. Soc., 126: 1419, 1979.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE FUTUROS TRABALHOS

5.1 - COMENTÁRIO FINAL

Este trabalho foi um passo para desenvolvimento de filmes finos de óxidos de nióbio. Como importante tecnologia demonstramos a viabilidade de corrosão destes filmes por plasma, condição "sine qua non" para a sua utilização em microeletrônica.

Futuros trabalhos de cinética de oxidação devem ser realizados para uma melhor compreensão de todos fenômenos envolvidos neste processo.

Em particular, é de interesse a realização de estruturas MOS, tendo estes óxidos de dielétrico, em substituição ao SiO_2 . Dada a elevada rigidez dielétrica e alta permissividade é possível investigar sua aplicação em memórias^[1].

Na Figura 5.1, p. ex., temos as configurações de 256 K e 1 M-bit de RAMs. Para conseguir-se a compactação das células, sem diminuição da capacitância, deve-se recorrer a integração vertical. Neste caso por exemplo o SiO_2 podendo ser substituído pelo Nb_2O_5 , suas propriedades elétricas indicam a possibilidade de memórias de 1Mbit com a mesma estrutura das de 256 Kbit atuais.

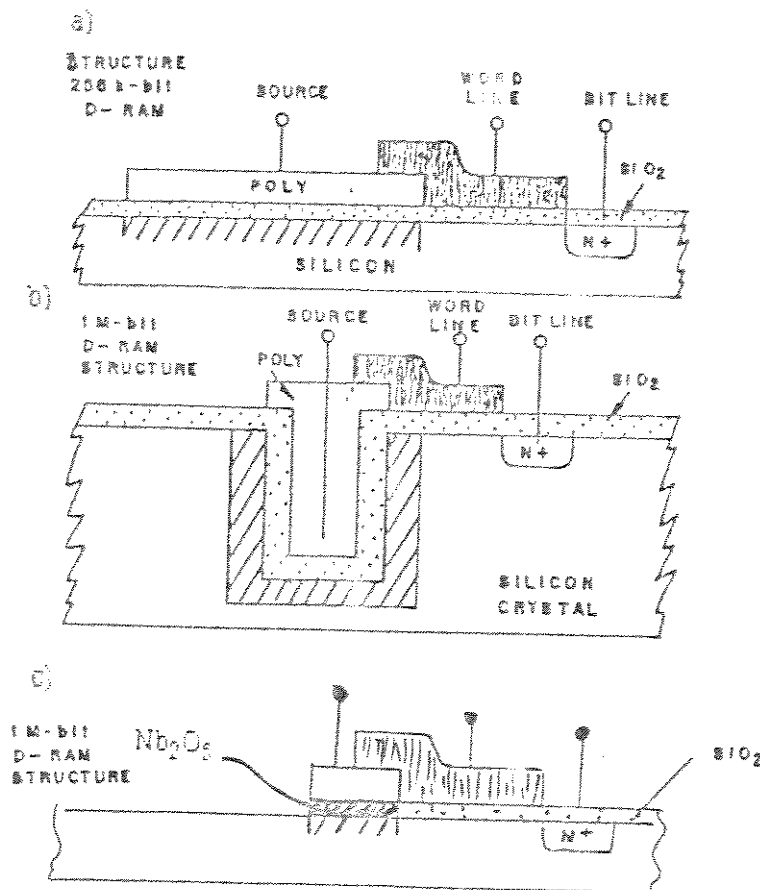


Figura 5.1 - a) Memória de 256 Kbit construída com SiO_2 . b) Memória de 1 Mbit construída com SiO_2 , a técnica de integração vertical foi empregada. c) Memória de ≈ 1 Mbit, quando utilizamos o Nb_2O_5 como material dielétrico.

5.2 - REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 5

[1] - BARANAUSKAS V., "Mos Technology Advances - Trends for the 90's", World Scientific Pub., New York, 1990.