



Este exemplar corresponde a redação final da tese
defendida por Maria de Fátima
de Gouveia e aprovada pela Comissão
Julgada em 18/12/00
[assinatura]
Orientador

**Filmes Finos de Pentóxido de Tântalo crescidos por
Oxidação Anódica visando suas aplicações como
Dielétrico em Capacitores**

Maria de Fátima de Gouveia

Tese apresentada na Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas
Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Matos Gualberto

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vítor Baranauskas
Prof. Dr. Ioshiaki Doi
Prof. Dr. João Roberto Moro

[assinatura]
[assinatura]
[assinatura]

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

2000

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE



200107115

UNIDADE BC
 L. CHAMADA: UNICAMP
G745f
 Ex. 1
 COMBO BC/ 44343
 PROC. 16-392104
 C ☐ D ☒
 PREC. R\$ 11,00
 DATA 10/05/01
 N.º CPD _____

CM-00155152-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G745f

Gouveia, Maria de Fátima de

Filmes finos de pentóxido de tântalo crescidos por oxidação anódica visando suas aplicações como dielétrico em capacitores / Maria de Fátima de Gouveia.-- Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadores: Vítor Baranauskas, Gilberto de Matos Gualberto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Metais – Oxidação anódica. 2. Óxidos metálicos. 3. Tântalo. 4. Filmes finos. 5. Dielétricos. I. Baranauskas, Vítor. II. Gualberto, Gilberto de Matos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Resumo

Filmes finos de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) foram crescidos por processo de oxidação anódica, visando sua aplicação como material dielétrico. Os filmes de Ta_2O_5 foram obtidos a partir de filmes finos de tântalo e nitreto de tântalo depositados por *sputtering* e *sputtering* reativo com nitrogênio, respectivamente. Utilizamos para o processo de oxidação um sistema contendo uma célula eletrolítica, fonte de corrente contínua, eletrólito diluído de ácido cítrico e catodo inerte de tântalo. Os principais parâmetros de controle nesse processo são a densidade de corrente e a tensão de anodização. A fim de avaliar as propriedades dielétricas dos filmes de Ta_2O_5 , foram construídos capacitores de filme fino de $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ e $\text{TaN}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$, utilizando técnicas de fotolitografia e corrosão úmida. Apresentamos para esses capacitores, resultados de capacitância, corrente de fuga e fator de dissipação.

Palavras-chave: Filmes finos, Oxidação anódica, Tântalo e pentóxido de tântalo, Dielétricos.

Abstract

Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films were grown by an anodic oxidation process, aiming at its application as a dielectric material. Ta_2O_5 films were obtained from tantalum and tantalum nitride deposited by sputtering and nitrogen reactive sputtering. The experimental system for oxidation process has an electrolytic cell, a direct current power supply, a dilute citric acid solution and an inert tantalum cathode. The main control parameters for the anodic oxidation process are the current density and anodization voltage. In order to evaluate the Ta_2O_5 dielectric characteristics, $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ and $\text{TaN}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ capacitors were built using photolithography and wet etching techniques. We discuss the capacitance, leakage current, and dissipation factor measurements for these capacitors.

Key-words: Thin films, Anodic oxidation, Tantalum and tantalum pentoxide, Dielectrics.

Aos meus pais,
André de Gouveia (*i.m.*)
e Maria Celeste,
dedico este trabalho.

Agradecimentos

Muitas pessoas colaboraram para a realização deste trabalho. A todas elas, a minha gratidão. Agradeço especialmente:

- Ao Prof. Dr. Gilberto Matos Gualberto do IFGW, pelo incentivo e paciência durante a parte experimental e a redação.
- Ao Prof. Dr. Vítor Baranauskas pela sua colaboração, sugestões e reflexões para a finalização do trabalho.
- Ao Prof. Dr. C. I. Z. Mammana do CTI, pelas sugestões, apoio material e incentivo para esse trabalho.
- Ao Prof. Dr T. Kalfass do Instituto de Teoria de Sistemas e Redes, da Universidade de Stuttgart pela gentileza na doação de amostras para experimentos e pelas discussões e orientações ao longo do trabalho.
- Ao Prof. Dr. Mário A. Bica de Moraes do IFGW, pelas discussões técnicas sobre filmes finos.
- À Profª Drª Margarita Ballester do IFGW, pelas discussões técnicas e esclarecimentos sobre o processo de oxidação anódica.
- Ao meu amigo Carlos Salles Lambert do Departamento de Física Aplicada do IFGW pelo apoio técnico e incansável ajuda durante todas as etapas do trabalho.
- Ao meu amigo Aírton Ramos pelas sugestões e orientações iniciais.
- A todos meus colegas do CTI, em especial ao Saulo Finco e Sidney P. da Cunha pelo apoio técnico, discussões e sugestões.
- Aos meus amigos Roberto de Oliveira e Rosana B. B. Haddad, do CTI pelo incentivo constante e suporte gráfico e computacional.
- A Luiz A. C. de Almeida pelas sugestões iniciais e gentileza de tradução do alemão de parte de um trabalho de referência.
- Ao meu amigo e técnico do IMEC Andre Janssens pela sua ajuda durante a realização da parte experimental.

Sumário

Capítulo I - Introdução	1
1. Os filmes finos de pentóxido de tântalo.....	1
2. Organização da tese.....	3
3. Referências	5
Capítulo II - Aplicações do pentóxido de tântalo como material dielétrico	6
1. O metal tântalo e suas características.....	6
2. O pentóxido de tântalo anódico e o capacitor eletrolítico de tântalo	7
3. Os filmes finos de tântalo e pentóxido de tântalo - as primeiras aplicações em microeletrônica	8
4. Os dispositivos de filme fino para acionamento de mostradores de cristal líquido	9
5. A deposição de filmes de pentóxido de tântalo pelo processo de CVD	10
6. Os filmes de pentóxido de tântalo para aplicações em memórias DRAM	12
7. Referências	14
Capítulo III - Deposição de filmes finos de tântalo e nitreto de tântalo por <i>sputtering</i>	16
1. A deposição de filmes finos por processo de <i>sputtering</i>	16
2. O rendimento e a energia de limiar no processo de <i>sputtering</i>	17
3. As características do processo de deposição e dos filmes obtidos por <i>sputtering</i>	18
4. Os sistemas e as condições empregados para a deposição por <i>sputtering</i>	19
4.1 - O sistema de descarga luminescente com corrente contínua.....	20
4.2 - O sistema de radiofrequência (RF).....	21
4.3 - O sistema de magnetron <i>sputtering</i>	21
5. Os parâmetros de controle do processo de deposição por <i>sputtering</i>	22
6. A deposição de filmes por <i>sputtering</i> reativo	23
7. As técnicas de caracterização de filmes finos utilizadas	24
8. Os filmes finos de tântalo e nitreto de tântalo depositados por <i>sputtering</i>	26
9. As características físico-químicas dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo.....	27
10. Referências	29
Capítulo IV - Obtenção de filmes de pentóxido de tântalo por oxidação anódica	31
1. O processo de oxidação anódica de metais.....	31
2. <i>Valve metals</i> - os metais “anodizáveis”	32

3. A célula eletrolítica utilizada no processo de oxidação anódica.....	33
4. As reações eletroquímicas de oxidação anódica de tântalo.....	34
5. Os parâmetros de controle no processo de oxidação anódica.....	35
6. A formação da camada de pentóxido de tântalo.....	36
7. As cores de interferência apresentadas pelo pentóxido de tântalo.....	37
8. As taxas de anodização para o tântalo.....	37
9. A ruptura elétrica do óxido durante o processo de oxidação anódica.....	38
10. As duas etapas no processo de oxidação anódica: controle de corrente e controle de tensão.	40
11. A formação de uma dupla camada no pentóxido de tântalo.....	41
12. Características físico-químicas dos filmes anódicos de pentóxido de tântalo.....	43
13. Características dielétricas dos filmes anódicos de pentóxido de tântalo.....	44
14. Referências.....	46
 Capítulo V - Deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizando o sistema de <i>sputtering</i> por radiofrequência.....	48
1. Introdução.....	48
2. Descrição do sistema de <i>sputtering</i> da Varian.....	48
3. Parâmetros utilizados na deposição e caracterização dos filmes de nitreto de tântalo.....	50
4. Influência das alterações no sistema e nos parâmetros de deposição sobre os filmes de nitreto de tântalo.....	52
5. Parâmetros utilizados na deposição de filmes de tântalo e análise de composição.....	53
6. Conclusões.....	54
7. Referências.....	54
 Capítulo VI - Deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizando o sistema de magnetron <i>sputtering</i>	55
1. Introdução.....	55
2. Descrição do sistema de deposição - UTT 400 da Balzers.....	55
3. A deposição dos filmes e sua caracterização.....	56
4. Parâmetros utilizados na deposição e características dos filmes de tântalo.....	57
5. Parâmetros utilizados na deposição e características dos filmes de nitreto de tântalo.....	58
5. Conclusões.....	62
6. Referências.....	63

Capítulo VII - Crescimento dos filmes dielétricos de Ta_2O_5 , confecção e avaliação dos capacitores de filme fino	64
1. Introdução	64
2. Características dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizados para crescimento dos filmes de Ta_2O_5	64
3. Experiências de oxidação anódica e características dos filmes de Ta_2O_5	65
4. Confecção dos capacitores de filme fino Ta/ Ta_2O_5 /Al e TaN_x / Ta_2O_5 /Al.....	69
4.1. Configuração dos eletrodos inferiores através de etapa de fotolitografia e corrosão úmida	71
4.2. Crescimento do filme de pentóxido de tântalo por processo de oxidação anódica	71
4.3. Deposição do filme de alumínio por <i>sputtering</i>	72
4.4. Configuração dos eletrodos superiores através de etapa de fotolitografia e corrosão úmida	72
5. Avaliação das propriedades dielétricas dos capacitores.....	73
5.1. Os capacitores obtidos a partir de filmes de tântalo (Ta/ Ta_2O_5 /Al).....	74
5.2. Os capacitores obtidos a partir de filmes de nitreto de tântalo (TaN_x / Ta_2O_5 /Al).....	78
6. Comparação entre os filmes de Ta_2O_5 obtidos a partir de tântalo e de nitreto de tântalo	82
7. Conclusões.....	84
8. Referências	84
Capítulo VIII - Conclusões e recomendações para futuros trabalhos	86

Capítulo I

Introdução

Dielétricos de pentóxido de tântalo têm sido utilizados comercialmente há várias décadas em capacitores eletrolíticos. Mais recentemente houve um grande aumento no interesse em filmes finos de pentóxido de tântalo, para aplicação em camadas dielétricas de memórias DRAM (Memórias Ativas de Acesso Dinâmico) e dispositivos MOS (Metal-Óxido-Semicondutor). Entre as características físico-químicas do tântalo, destaca-se a propriedade de formação de uma camada de óxido estável, uniforme e com alta constante dielétrica, através do processo de oxidação anódica. Isto definiu a sua principal aplicação durante anos: o capacitor eletrolítico de tântalo.

Os primeiros estudos sobre os filmes finos de tântalo e pentóxido de tântalo visavam aplicações em circuitos híbridos. As tendências atuais apontam para uma grande perspectiva de utilização de filmes de pentóxido de tântalo, obtidos por processo de CVD (deposição química a partir de fase vapor), em substituição aos filmes de dióxido de silício na indústria de microeletrônica. Esta utilização visa atender às crescentes necessidades de materiais dielétricos, com melhores características elétricas.

1. Os filmes finos de pentóxido de tântalo

Os filmes finos de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) têm sido extensivamente estudados nas últimas três décadas em função de suas aplicações na área de microeletrônica e microtecnologias integradas. As pesquisas com esses filmes tiveram um grande impulso na década de 70, em função de suas propriedades para utilização como camada anti-refletora em aplicações fotovoltaicas. Na década seguinte, foram estudados novos métodos para se obter camadas estáveis e potenciais aplicações destes filmes [1].

Durante a última década, os estudos sobre os filmes de pentóxido de tântalo tiveram um grande impulso, em função do esforço excepcional que vem sendo realizado, no sentido de substituir os dielétricos convencionais dos dispositivos eletrônicos, por materiais com valores de constante dielétrica (ou permissividade relativa) mais elevados. A Figura 1.1 ilustra que houve

um aumento exponencial de trabalhos publicados sobre os filmes de pentóxido de tântalo nos últimos anos.

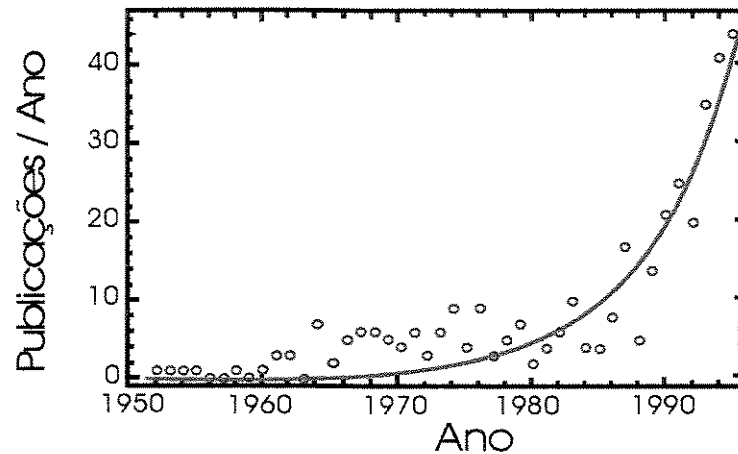


Fig. 1.1 – Evolução de trabalhos publicados sobre pentóxido de tântalo [1].

Esse interesse foi impulsionado pela crescente miniaturização dos circuitos integrados de silício, que fez com que os dielétricos convencionais (dióxido de silício- SiO_2 e nitreto de silício- Si_3N_4) atingissem dimensões próximas dos limites físicos, em termos de espessura da camada e de rigidez dielétrica. Por esse motivo, a busca de materiais dielétricos com valores mais elevados de constante dielétrica foi intensificada.

Os candidatos potenciais para essa finalidade são o Ta_2O_5 , TiO_2 , Y_2O_3 e os materiais ferroelétricos como $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. A utilização desses materiais possibilita um aumento na integração dos dispositivos sem significar uma adicional redução na espessura da camada isolante.

Entre os dielétricos pesquisados, o pentóxido de tântalo tem tido grande destaque, sendo considerado o material mais promissor para os capacitores usados nas próximas gerações de memórias DRAM [1-3]. Os principais fatores para esta escolha são: alto valor de constante dielétrica (20-35), alta tensão de ruptura (3-5 MV/cm) e boa cobertura de degrau, dependendo do método de deposição. Além disso, o pentóxido de tântalo pode ser depositado facilmente por métodos convencionais e que são compatíveis com os equipamentos já disponíveis nas linhas de produção de chips semicondutores.

Além dos capacitores eletrolíticos, os filmes de pentóxido de tântalo também são utilizados numa grande variedade de aplicações, principalmente em dispositivos ópticos e

sensores de estado sólido. Como por exemplo podemos citar suas aplicações como isolante em mostradores eletroluminescentes [4], mostradores de cristal líquido [5], guias de onda ópticos, camadas sensitivas em sensores químicos e biológicos e camadas de proteção ou anti-refletoras em células solares [1].

As aplicações potenciais do pentóxido de tântalo na microeletrônica são: como camadas dielétricas de capacitores de memórias DRAM, isolantes de porta em transistores MOSFETs (Transistores de efeito de campo do tipo Metal-Óxido-Semicondutor), dispositivos SAW (Dispositivo acústico de ondas superficiais para controle de sincronização de sinais) [1], capacitores para módulos multi-chip [6] e para circuitos híbridos em empacotamento eletrônico avançado, inclusive para altas frequências [7].

2. Organização da tese

Dividimos o conteúdo desta dissertação em oito capítulos, sendo este (Capítulo I) o de Introdução.

O Capítulo II trata das aplicações do pentóxido de tântalo como material dielétrico. São apresentadas as propriedades físico-químicas do tântalo. Destacamos a formação de uma camada de Ta_2O_5 por oxidação anódica, que definiu uma importante aplicação que são os capacitores eletrolíticos de tântalo, comercializados desde a década de 20. Com a evolução da tecnologia de filmes finos os filmes de tântalo e pentóxido de tântalo passaram a ser empregados em microcircuitos. Atualmente os filmes de Ta_2O_5 obtidos por processo CVD são considerados muito promissores para substituir os dielétricos convencionais (SiO_2 e Si_3N_4) em algumas aplicações, principalmente na fabricação de memórias DRAM.

No Capítulo III apresentamos uma descrição do processo de deposição de filmes finos por *sputtering*, abrangendo o princípio básico, as características do processo e propriedades dos filmes obtidos. São apresentados os dois sistemas básicos de deposição utilizados: o de descarga luminescente de corrente contínua e o de radiofrequência. Os principais parâmetros de controle de deposição por *sputtering* são descritos, bem como algumas condições típicas utilizadas no processo. Os filmes de nitreto de tântalo foram depositados por *sputtering* reativo, que é uma variação do processo de deposição por *sputtering*. Os filmes de tântalo e nitreto de tântalo depositados foram caracterizados por teste de aderência, taxa de deposição, resistividade, análise de composição e ensaios de oxidação anódica. Algumas das características típicas dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo são apresentadas.

No Capítulo IV descrevemos o processo de oxidação anódica, que foi utilizado para a obtenção dos filmes de pentóxido de tântalo. Esse processo eletroquímico utiliza uma célula eletrolítica, eletrólito diluído de ácido cítrico e fonte de corrente contínua com um filme de tântalo polarizado positivamente. Os dois principais parâmetros de controle do processo de oxidação anódica são a densidade de corrente e a tensão aplicada. O processo é realizado em duas etapas: uma com corrente elétrica constante e uma com tensão constante. Durante o crescimento da camada de pentóxido de tântalo ocorre um movimento simultâneo dos íons de tântalo e oxigênio através desse óxido em formação. O filme de óxido resultante é formado por uma estrutura de dupla camada, sendo que a camada mais externa apresenta na sua composição, espécies incorporadas do eletrólito utilizado no processo de oxidação.

O Capítulo V apresenta as experiências de deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizando o sistema de *sputtering* por radiofrequência RF da Varian. Descrevemos este sistema de deposição, os parâmetros de deposição utilizados e as características de composição, taxa de deposição e ensaios de oxidação anódica dos filmes. Os filmes obtidos neste sistema não foram empregados para a confecção de capacitores.

O Capítulo VI trata das experiências de deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizando o sistema de *sputtering* da Balzers. Apresentamos uma descrição do sistema e dos parâmetros utilizados para a deposição dos filmes. Características de composição, taxa de deposição, resistividade e ensaios de oxidação anódica dos filmes depositados são apresentadas. Apenas os filmes de tântalo foram destinados à confecção de capacitores, pois filmes de nitreto de tântalo não apresentaram uma composição adequada. Foram então empregados para este fim filmes de nitreto de tântalo doados pela Universidade de Stuttgart.

No Capítulo VII descrevemos as experiências obtenção dos filmes de pentóxido de tântalo por processo de oxidação anódica dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo. Apresentamos também a seqüência de confecção dos capacitores de pentóxido de tântalo e a sua caracterização elétrica, realizada através de medidas de capacitância, corrente de fuga e fator de dissipação. O valor da constante dielétrica do pentóxido de tântalo pode ser calculado, a partir das medidas de capacitância e de espessura do filme.

Finalmente no Capítulo VIII apresentamos nossas conclusões e recomendações para futuros trabalhos.

3. Referências

- [1] C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. B. Devine and B. Balland, "Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications". *Materials Science and Engineering*, **R22**, 6, (1998), 269.
- [2] A. Ishitani, P. Y. Lesaicherre, S. Kamiyama, K. Ando and H. WatanabeA, "Trends in capacitor dielectrics for DRAMs", *IEICE Trans. Electron, Tokyo*, **E76-C**, 11, (1993), 1564.
- [3] S. Dueñas, E. Castan, J. Barbolla, R. R. Kola and P. A. Sullivan, "Use of anodic tantalum pentoxide for high-density capacitor fabrication", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **10**, (1999), 379.
- [4] S. K. Tiku and S. H. Rustomi, "Dielectrics for bright EL displays", *IEEE Trans. on electron devices*, **36**, 9, (1989), 1947.
- [5] S. A. Agnihotry, K. K. Saini and S. Chandra, "Application of tantalum based thin film devices in active matrix addressed liquid crystal displays", *Thin Solid Films*, **164**, (1988), 327.
- [6] S. D. Cho and K. W. Paik, "Study of the amorphous Ta_2O_5 thin films capacitors deposited by dc magnetron reactive sputtering for multichip module applications", *Materials Science and Engineering*, **B67**, (1999), 108.
- [7] R. R. Kola, M. Y. Lau, S. Dueñas, H. Y. Kumagai, P. R. Smith, R. C. Frye, K. L. Tai and P. A. Sullivan, "Thin film resistors and capacitors for advanced packaging", *Proc. 3rd International Symposium on Advanced Packaging Materials (IEEE)*, (1997), 71.

Capítulo II

Aplicações do pentóxido de tântalo como material dielétrico

1. O metal tântalo e suas características

O elemento de transição tântalo (Ta), possui número atômico 73 e pertence ao grupo V da Tabela Periódica. Foi descoberto em minerais encontrados na Finlândia e Suécia por A. G. Ekeberg em 1802. O novo elemento recebeu este nome em referência ao herói grego Tântalo. O que Ekeberg realmente descobriu era uma mistura de nióbio e tântalo. A separação dessa mistura foi obtida em 1844 pelo químico alemão Rose, que manteve o nome de tântalo para um elemento e batizou o outro como nióbio, em referência a Níobe, filha de Tântalo [1].

O tântalo ocorre na natureza quase sempre na presença de nióbio. A sua principal fonte mineral é a tantalita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6]$, sendo também encontrado em minerais como a columbita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$ e a microlita $[(\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Ta},\text{Nb})_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_7]$. Parte da produção de tântalo é originária de jazidas naturais desses minerais, mas a maior parte, cerca de 60 a 70 % do total é obtida como um subproduto da mineração de estanho. Os maiores produtores de tântalo são o Brasil, a Austrália e a Tailândia [1].

O tântalo possui uma densidade absoluta de $16,69 \text{ g/cm}^3$ e resistividade elétrica de $12,4 \mu\text{ohm.cm}$. Cristaliza-se no sistema cúbico de corpo centrado, com uma constante de rede de $3,3058 \text{ \AA}$. É um metal cinza, muito duro, extremamente dúctil e maleável. Classificado como metal refratário, possui um ponto de fusão de 2996° C e ponto de ebulição de 5429° C . Apresenta-se freqüentemente na forma pentavalente, mas em alguns compostos apresenta valência dois, três ou quatro. Na temperatura ambiente é um metal muito resistente ao ataque químico, sendo corroído apenas pelo ácido fluorídrico e por misturas de ácido fluorídrico e ácido nítrico. Forma compostos com carbono e nitrogênio [2].

O tântalo pertence a um grupo de metais cujos óxidos crescidos por processo eletroquímico apresentam a propriedade de retificação elétrica. Camadas de óxidos uniformes e estáveis podem ser crescidas a partir destes metais, quando estes são polarizados anodicamente em soluções eletrolíticas (com exceção daquelas que dissolvem o óxido) e também por plasma

de oxigênio. O processo de crescimento desses óxidos por polarização anódica é denominado oxidação anódica ou anodização, definindo a principal aplicação deste metal como dielétrico no capacitor de tântalo [3].

2. O pentóxido de tântalo anódico e o capacitor eletrolítico de tântalo

O tântalo é empregado principalmente em aplicações tecnológicas na óptica e eletrônica. Cerca de 41% da sua produção metálica é utilizada na fabricação de capacitores de tântalo [1].

O processo de oxidação anódica do tântalo possibilita a formação de um filme de óxido uniforme sobre uma grande área superficial, fornecendo a possibilidade de uma alta capacitância por unidade de volume. O óxido obtido tem uma grande importância por suas excelentes propriedades dielétricas e também a função de proteger o metal da oxidação atmosférica ou corrosão química.

Os valores elevados da constante dielétrica e da rigidez dielétrica do pentóxido de tântalo, a sua inércia química e a alta confiabilidade dos capacitores durante tempos prolongados e temperaturas elevadas possibilitaram a utilização deste material na fabricação de capacitores eletrolíticos do tipo líquido, durante décadas. Os capacitores eletrolíticos do tipo sólido e posteriormente os capacitores de filme fino baseados em pentóxido de tântalo são componentes amplamente utilizados na indústria [4,5].

Os capacitores eletrolíticos de tântalo são largamente comercializados desde o início da eletrônica. Outro metal utilizado na construção desses capacitores é o alumínio. Os óxidos desses metais obtidos através de processo eletrolítico, possuem uma característica de retificação elétrica, ou seja bloqueiam a corrente elétrica num sentido e permitem a passagem da corrente no sentido contrário. Desta maneira, os capacitores eletrolíticos são capacitores polarizados.

O tipo convencional de capacitor eletrolítico é formado por uma estrutura, que consiste de um eletrodo metálico (ânodo) com uma camada anódica como dielétrico, um eletrólito e um eletrodo metálico atuando como cátodo.

O primeiro capacitor eletrolítico patenteado foi provavelmente um capacitor de alumínio apresentado por Pollack em 1897. O tântalo e nióbio foram estudados com essa finalidade por Gunterschulze no início do século, sendo que a produção comercial dos primeiros capacitores de tântalo data de 1925 [6].

Estes primeiros capacitores utilizavam eletrólitos líquidos, mas a partir da década de 50 foi desenvolvido o capacitor de tântalo do tipo sólido, onde o eletrólito foi substituído por uma fina

camada de dióxido de manganês, depositada por pirólise sobre o filme anódico de pentóxido de tântalo [7]. A Figura 2.1 mostra esquematicamente um corte transversal deste tipo de estrutura.

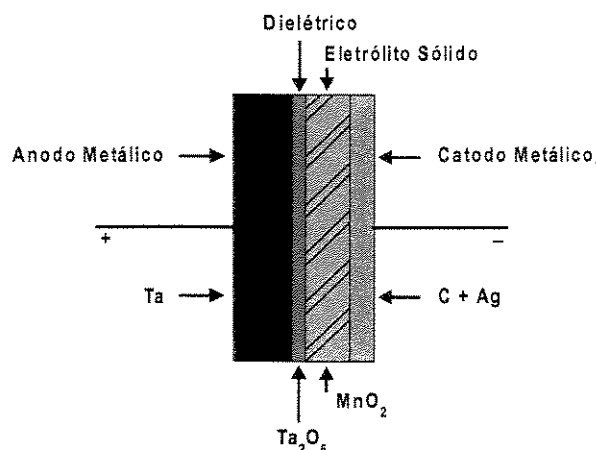


Fig. 2.1 - Corte transversal de um capacitor eletrolítico de tântalo do tipo sólido [8].

3. Os filmes finos de tântalo e pentóxido de tântalo - as primeiras aplicações em microeletrônica

Os processos de deposição de filmes finos tornaram-se essenciais na manufatura de circuitos em microeletrônica. Os filmes finos possibilitaram a produção de circuitos com dimensões reduzidas, baixa potência e alta densidade de integração. Além disso, as técnicas de deposição de filmes finos são adequadas para a produção de uma grande variedade de materiais, com alta pureza e composição controlada, fatores necessários para garantir a versatilidade e a confiabilidade dos circuitos produzidos. Em suma, camadas de alta qualidade para aplicações dielétricas, barreira de difusão, contatos metálicos e passivação podem ser obtidas por esses processos de deposição.

O interesse em filmes finos de tântalo na microeletrônica surgiu da possibilidade de sua utilização em capacitores e resistores necessários como elementos passivos na produção de microcircuitos. Estes por sua vez destinavam-se principalmente a suprir as necessidades das indústrias de computadores e de telecomunicações.

As primeiras publicações a respeito da utilização de filmes finos de tântalo e pentóxido de tântalo visaram aplicações destes filmes na produção de circuitos híbridos. Berry e Sloan estudaram capacitores de filmes finos formados a partir da anodização de filmes de tântalo [3]. McLean descreveu a fabricação de circuitos completos utilizando filmes de tântalo. Ele

concebeu o conceito de um circuito integrado envolvendo a produção *in situ* de capacitores de filmes finos de tântalo (desenvolvidos por Berry), resistores (depositados pela primeira vez por Basseches) e suas principais interconexões, em substratos de vidro ou cerâmica, utilizando um único metal [3].

4. Os dispositivos de filme fino para acionamento de mostradores de cristal líquido

Entre as aplicações dos filmes anódicos de pentóxido de tântalo, destacamos a sua utilização na construção de dispositivos de filmes finos, utilizados no acionamento multiplexado de mostradores de cristal líquido (LCD) ou de outros tipos de mostradores. Os filmes de pentóxido de tântalo são empregados como dielétrico em capacitores, transistores de filme fino (TFT: *Thin Film Transistor*) e no cruzamento de interconexões planares x e y , que formam o circuito de acionamento de cada elemento de figura (*pixel*) no mostrador.

O circuito de acionamento dos mostradores é composto de estruturas de capacitores Metal-Isolante-Metal (MIM) e de transistores TFT. Para a geração dos padrões para confeccionar esses dispositivos são empregadas as técnicas de fotolitografia e corrosão úmida.

As Figuras 2.2 e 2.3 apresentam esquemas de um transistor TFT e uma estrutura MIM. Os dispositivos são confeccionados em substratos de vidro, pois destinam-se aos mostradores de cristal líquido.

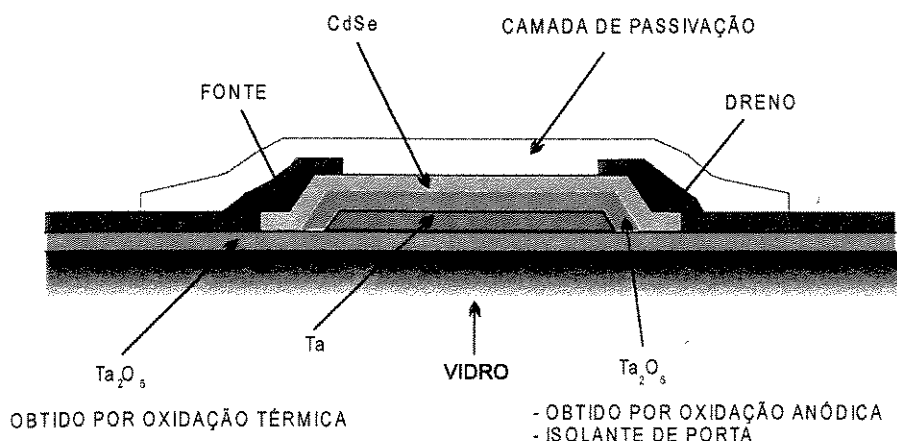


Fig. 2.2 - Corte transversal de um transistor de filme fino TFT, utilizando um filme anódico de Ta₂O₅ como isolante de porta [9].

O transistor da Figura 2.2 possui uma camada de Ta_2O_5 , obtida por oxidação térmica, atuando como uma barreira de proteção para o substrato de vidro, durante a corrosão do filme de tântalo. O óxido de porta é formado por uma camada de Ta_2O_5 , obtida por oxidação anódica. Neste transistor, o material semiconductor pode ser CdSe, silício amorfo ou poli-silício, com fonte e dreno de alumínio e camada de passivação de dióxido de silício.

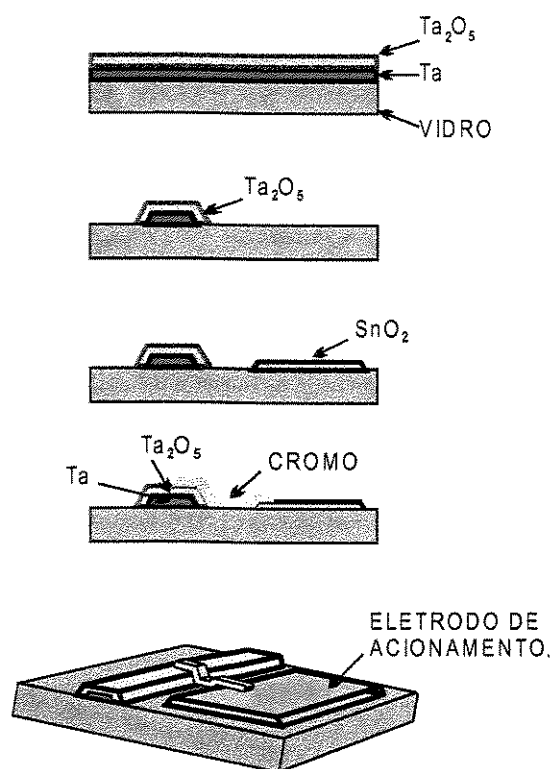


Fig. 2.3 - Estrutura de um capacitor MIM, utilizando um filme anódico de pentóxido de tântalo como dielétrico [9].

O capacitor da Figura 2.3 utiliza uma camada dielétrica de Ta_2O_5 anódico. O eletrodo inferior é de tântalo e o superior é de cromo. O eletrodo de acionamento utiliza uma camada de dióxido de estanho.

5. A deposição de filmes de pentóxido de tântalo pelo processo de CVD

Os filmes de pentóxido de tântalo podem ser obtidos por outros processos como por exemplo pelo CVD, oxidação térmica de camadas de tântalo, deposição por *sputtering* reativo, *sputtering* RF, evaporação térmica a vácuo, epitaxia e métodos sol-gel, além do processo de

oxidação anódica já citado. Em microeletrônica, os processos mais utilizados são aqueles baseados no CVD [10].

A deposição por CVD pode ser considerada atualmente um processo padrão para a obtenção de filmes finos na tecnologia do silício, principalmente nas variações deposição química a partir da fase vapor em baixa pressão (LPCVD) e deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma (PECVD). O processo CVD é geralmente empregado na obtenção de camadas isolantes, enquanto o processo PVD é utilizado preferencialmente na obtenção de contatos metálicos, que são obtidos por evaporação ou deposição por pulverização catódica (*sputtering*) [10].

Os processos de obtenção de filmes de pentóxido de tântalo por CVD têm tido um destaque maior nos últimos anos, por causa de suas aplicações em capacitores na fabricação de memórias DRAM. Esse processo tem sido intensamente pesquisado principalmente por suas características de cobertura de degrau nas estruturas propostas [10,11].

Além disso, as camadas obtidas por CVD são em geral uniformes, apresentam boa aderência, altas taxas de deposição, redução de custo por lâmina e bom rendimento na produção em larga escala.

A fonte líquida mais utilizada para a deposição de Ta_2O_5 por CVD é o pentaetóxido de tântalo ($Ta(OC_2H_5)_5$). Durante o processo de dissociação do pentaetóxido e deposição do Ta_2O_5 , ocorre a formação de um grande número de compostos, que são incorporados ao filme, contaminando-o com carbono e hidrogênio e danificando suas características dielétricas. Essa contaminação faz com que o óxido fique mais poroso e apresente correntes de fuga elevadas, por causa dos defeitos causados na sua microestrutura [10].

Um método utilizado para minimizar essa contaminação é um recozimento térmico na presença de oxigênio. Outra alternativa é a utilização de fontes de tântalo, livres de carbono e hidrogênio, tais como o pentacloreto de tântalo ($TaCl_5$) e o pentafluoreto de tântalo (TaF_5), que têm sido pesquisadas. [10]

Durante a deposição de filmes de pentóxido de tântalo por CVD sobre silício, ocorre simultaneamente a formação de uma fina camada de SiO_2 na interface Ta_2O_5/Si . Esse óxido fino provoca a redução drástica da constante dielétrica do conjunto, pois a constante dielétrica do SiO_2 é $\sim 3,8$, bem menor que a do Ta_2O_5 .

A formação dessa camada de SiO_2 ocorre também no processo de deposição por *sputtering*. A ocorrência dessa camada é favorecida pela atmosfera oxidante no início da

deposição e durante os processos de deposição e pós-tratamentos realizados em temperaturas elevadas.

Outro parâmetro importante no CVD dos filmes de pentóxido de tântalo é a temperatura de deposição. O processo de CVD é realizado em temperaturas elevadas (400-1100°C). Se a deposição for realizada acima de 600-650°C, a camada de Ta₂O₅ será policristalina, o que resulta na deterioração das propriedades dielétricas por causa da presença de contornos de grão.

Embora o pós-tratamento em alta temperatura e atmosfera oxidante ajude a reduzir a deficiência de oxigênio e dessorver a contaminação por hidrocarbonetos, os filmes passam para a fase policristalina. Essa fase cristalina do Ta₂O₅ apresenta um caráter anisotrópico, fazendo com que a constante dielétrica varie de acordo com a orientação do cristal, o que resulta em uma maior dispersão da capacitância de um dispositivo para outro. Para aplicações em microeletrônica, o pentóxido de tântalo deve preferencialmente apresentar uma estrutura amorfa.

Visando superar as limitações analisadas acima, as pesquisas atuais para aplicações em microeletrônica têm como objetivo principal investigar novas tecnologias e processos adicionais para a obtenção de filmes de pentóxido de tântalo de alta qualidade. Esses desenvolvimentos procuram obter novos métodos de deposição em baixa temperatura; o uso de novos precursores que não contenham carbono e/ou hidrogênio; tratamentos de pré-deposição da superfície do substrato de silício e pós-tratamentos térmicos em diferentes ambientes [10].

6. Os filmes de pentóxido de tântalo para aplicações em memórias DRAM

O contínuo aumento da integração dos circuitos microeletrônicos tem estimulado o desenvolvimento de estruturas especiais e de novos materiais que possam ser utilizados como dielétrico nos capacitores empregados em memórias DRAM [12]. Têm sido propostas estruturas tridimensionais de capacitores do tipo trincheira (*trenched*) e empilhado (*stacked*), que utilizam camadas de SiO₂ e Si₃N₄, além da pesquisa de materiais com valores mais elevados de constante dielétrica. Os materiais tradicionalmente utilizados como dielétrico são o SiO₂ e o Si₃N₄. A Tabela 2.1 apresenta os valores de constante dielétrica desses materiais e outros utilizados na confecção de capacitores integrados.

Para a confecção de memórias a partir de 16 Mbits, os filmes de Si₃N₄ / SiO₂ alcançaram o seu limite físico de espessura (5nm). Os filmes de pentóxido de tântalo depositados por processo CVD têm sido estudados para essa aplicação. Os materiais ferroelétricos que apresentam valores

elevados de constante dielétrica também têm recebido destaque, mas apresentam ainda algumas dificuldades tecnológicas resultando em capacitores de baixa qualidade [13].

Tabela 2.1 - Valores de constante dielétrica de filmes finos para utilização na confecção de capacitores [14].

Material	Constante dielétrica
SiO ₂	3,8
Si ₃ N ₄	7 – 9
Carbono diamante	4 – 5
Ta ₂ O ₅	20 – 25

A fim de avaliar o desempenho das estruturas multicamadas e/ou a combinação de materiais dielétricos em teste, em comparação ao desempenho do SiO₂, foi definido como parâmetro a espessura efetiva ou espessura equivalente de SiO₂ [15]:

$$d_e = \epsilon_o \epsilon_e \frac{A}{C} \quad (1.1)$$

Na equação acima, C é a capacitância da estrutura ou do material em teste a ser avaliada, ϵ_o a permissividade do vácuo, ϵ_e a constante dielétrica do SiO₂ e A a área do capacitor. Após a realização da medida da capacitância, o valor da espessura equivalente do material em teste pode ser calculado. Quanto maior o valor da capacitância C , menor o valor de d_e , ou seja, maior a eficiência da estrutura ou do material avaliado na substituição do dióxido de silício. Esse comportamento pode ser observado na Figura 2.4, que apresenta as tendências para a utilização de alguns dielétricos em memórias DRAM, em função da espessura equivalente de SiO₂.

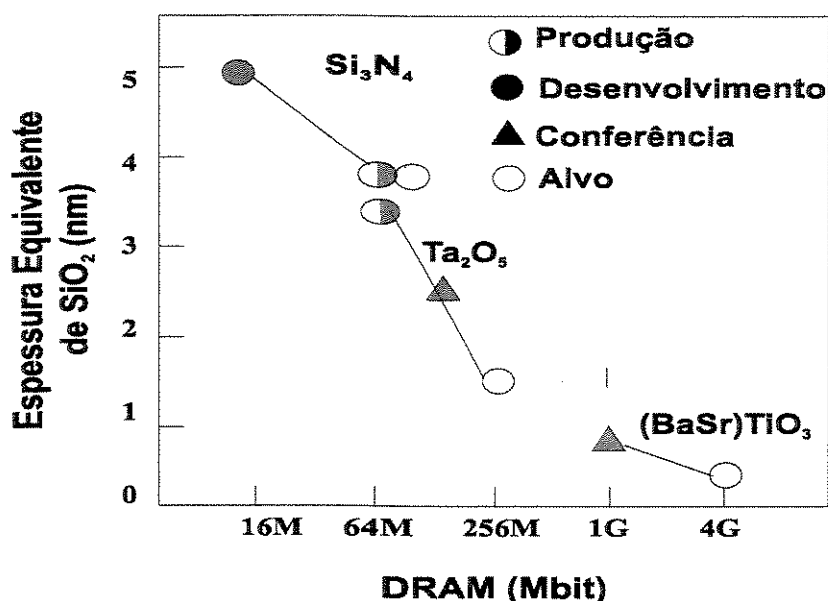


Fig. 2.4 - Tendências para utilização de materiais dielétricos para capacitores empregados na confecção de memórias DRAM [12].

Utilizando-se materiais com valores mais elevados de constante dielétrica é possível obter espessuras equivalentes de SiO₂ inferiores a 5 nm. Como pode ser observado na Figura 2.4, os valores de espessura equivalente para Si₃N₄ e Ta₂O₅ estão por volta de 3,5 nm e 1,5 nm respectivamente. Ou seja, para o Ta₂O₅, considerando um valor de constante dielétrica de 25, um filme de cerca de 10 nm de espessura seria equivalente, em termos de capacitância, a um filme de SiO₂ com uma espessura de 1,5 nm.

O pentóxido de tântalo depositado por CVD é o material alternativo escolhido para as memórias DRAM de 256 Mbit e 1Gbit [10-12], podendo vir a ser empregado para as memórias de 4 Gbit. O passo futuro poderá ser dado na direção dos materiais ferroelétricos, os quais possuem uma constante dielétrica muito maior ($\epsilon_r \sim 250-1500$), mas cujos processos de obtenção são ainda muito complexos.

7. Referências

- [1] W. W. Albrecht, "Production, Properties and application of Tantalum, Niobium and their compounds", Cap. VI, in: "Lanthanides, tantalum and niobium workshop proceedings", P. Möller, P. Cerny and F. Saupé, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [2] M. Windholz, "The Merck Index", Merck&Co., Inc, Rahway, USA (1983), 8932.

- [3] W. D. Westwood, N. Waterhouse and P.S. Wilcox, "Tantalum Thin Films", Academic Press, New York, (1975).
- [4] D. Gernstenberg, "Thin Film Capacitors", Cap. 19; in: "Handbook of Thin Film Technology", L. I. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, New York, (1983).
- [5] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, New York, (1996).
- [6] L Young, "Anodic Oxide Films", London and New York, Academic Press, (1961).
- [7] U. U. Gomes, "Estudos de sinterização, oxidação anódica e desenvolvimento de um novo tipo de capacitor de NbTa", Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp, (1987).
- [8] Anonymous, "Aluminum and tantalum capacitors" Data Book 1989/90, Siemens AG, München, (1990), 25, 276.
- [9] E. Lueder, "Thin film components for addressing flat LC-displays", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, **9**, 2, (1990), 82.
- [10] C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. B. Devine and B. Balland, "Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications", Materials Science and Engineering, **R22**, 6, (1998), 269.
- [11] H. Shinriki and M. Nakata, "UV- O_3 and Dry- O_2 : two step annealed chemical vapor-deposited Ta_2O_5 films for storage dielectrics of 64-Mb DRAM's", IEEE Trans. on Electron Devices, **38**, 3, (1991), 455.
- [12] A. Ishitani, P. Y. Lesaicherre, S. Kamiyama, K. Ando and H. Watanabe, "Trends in capacitor dielectrics for DRAMs", IEICE Trans. Electron, Tokyo, **E76-C**, 11, (1993), 1564.
- [13] S. Dueñas, E. Castan, J. Barbolla, R. R. Kola and P. A. Sullivan, "Use of anodic tantalum pentoxide for high-density capacitor fabrication", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **10**, (1999), 379.
- [14] D. Dimos, S. J. Lockwood, T. J. Garino, H. N. Shareef and R. W. Schwartz, "Integrated decoupling capacitors using $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films", in: "Ferroelectric Thin Films V Symposium Proceedings", Pittsburgh Materials Research Society, San Francisco (1996), **433**, 305.
- [15] H. Shinriki, Y. Nishioka, Y. Ohji and K. Mukai, "Oxidized $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}_3\text{N}_4$ dielectric films on poly-crystalline Si for DRAM's", IEEE Trans. on Electron Devices, **36**, 2, (1989), 328.

Capítulo III

Deposição de filmes finos de tântalo e nitreto de tântalo por *sputtering*

1. A deposição de filmes finos por processo de *sputtering*

O processo de *sputtering* ou pulverização catódica é uma técnica muito utilizada na deposição de filmes finos, devido principalmente à sua versatilidade e flexibilidade quanto a alterações e padronizações do processo.

Na indústria de microeletrônica o processo de *sputtering* é amplamente utilizado para a deposição de filmes metálicos. Originalmente, estas deposições eram realizadas através de processos de evaporação térmica. A tendência para um maior uso da deposição por *sputtering* deve-se principalmente à possibilidade de deposição de metais refratários (alto ponto de fusão) e de materiais compostos [1].

No processo de deposição por *sputtering*, o material a ser depositado passa para a fase vapor através de um método físico provocado pelo bombardeamento iônico. O processo de *sputtering* ocorre quando um alvo é bombardeado por íons energéticos de um plasma gasoso, resultando na ejeção de átomos superficiais do material que se deseja depositar (alvo). Este processo ocorre numa escala atômica, com o íon incidente transferindo uma certa quantidade de movimento para átomos da superfície do material e provocando a emissão do material bombardeado (ver Figura 3.1). O mesmo potencial que promoveu a ionização do gás, acelera os íons positivos na direção do catodo, que é polarizado negativamente. Quando a energia desses íons incidentes ultrapassa o limiar de emissão atômica para a superfície, o processo de *sputtering* pode ocorrer, promovendo uma fase gasosa com o material do alvo. Uma parte desse material pode vir a se condensar em um substrato colocado convenientemente na câmara, formando um filme contínuo do material do alvo [2].

Para a realização do processo utiliza-se, em geral, um gás inerte numa pressão adequada, dentro de uma câmara de vácuo. Um campo elétrico é aplicado entre dois eletrodos: o catodo e o anodo. O gás é constituído, na sua maioria, por moléculas neutras, possuindo uma pequena

proporção de íons positivos e elétrons gerados em colisões de alta energia. Sob a ação do campo elétrico, essas cargas são aceleradas, podendo produzir uma ionização por impacto com os átomos neutros do gás. Quando o mecanismo de ionização por colisões é compensado pelos processos de recombinação, forma-se uma alta densidade de cargas em equilíbrio, o que caracteriza a manutenção de um plasma [2].

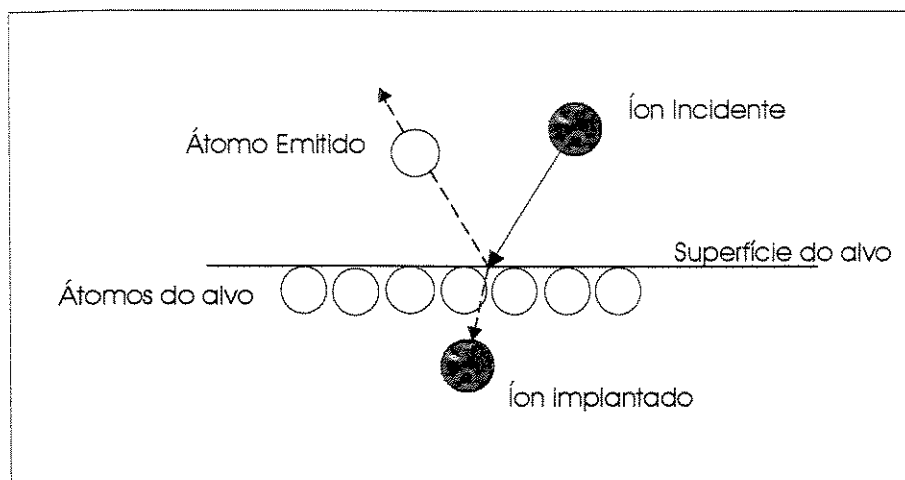


Fig. 3.1 - Esquema simplificado do processo de sputtering na superfície do alvo [3].

2. O rendimento e a energia de limiar no processo de *sputtering*

A eficiência do processo de *sputtering* pode ser avaliada quantitativamente, através do rendimento (*yield*) S , que é definido como o número de átomos ejetados por íon incidente na superfície. Este parâmetro depende basicamente da energia do íon incidente, do ângulo de incidência dos íons, do tipo do íon (natureza química), da energia de ligação entre os átomos do alvo e dos mecanismos de transferência de energia entre o íon incidente e os átomos do alvo. A Figura 3.2 ilustra o comportamento genérico de S , em função da energia do íon incidente.

Nas curvas de rendimento, S é zero até um determinado valor de energia, chamado de energia de limiar (*threshold*). Após atingir esse valor, ele cresce de forma exponencial, estabilizando-se em torno de um valor máximo. Para valores muito altos de energia esse rendimento diminui ligeiramente, pois o processo de implantação iônica começa a ocorrer [4].

O conceito de energia de limiar está associado à energia de ligação dos átomos do alvo na estrutura cristalina. A energia cinética mínima necessária para deslocar esses átomos da rede, denomina-se energia de limiar e é específica para um determinado íon e material de alvo.

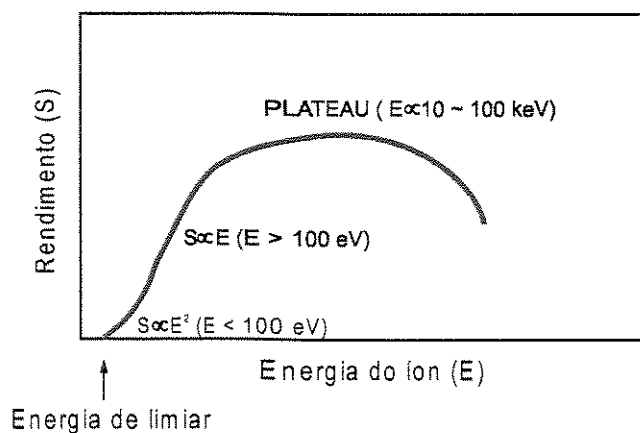


Fig. 3.2 - Curva de rendimento de sputtering em função da energia do íon incidente [3].

3. As características do processo de deposição e dos filmes obtidos por *sputtering*

Uma das principais características do processo de deposição por *sputtering* é a possibilidade de depositar materiais de alto ponto de fusão, como cerâmicas e metais refratários e a obtenção de materiais isolantes e ligas metálicas. Isto ocorre pelo fato da matéria ser transferida do alvo em escala atômica, pela transferência de momento (semelhante ao que ocorre num jogo de bilhar), contornando a dificuldade de aquecer todo o corpo do material, como ocorre na evaporação térmica.

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das principais características do processo de deposição por *sputtering* para dois tipos de sistemas (diodo e *magnetron*), estabelecendo também uma comparação com o processo de evaporação térmica.

Os filmes depositados por *sputtering* normalmente apresentam uma maior aderência do que a dos filmes obtidos por evaporação térmica. As partículas que vão ser depositadas, atingem o substrato com uma energia mais elevada (vide Tabela 3.1), o que também provoca a formação de defeitos na superfície. Esses defeitos aumentam a energia de ligação entre o filme e o substrato e contribuem para a formação de uma região de transição entre o substrato e o material depositado [5]. Além disso, esses filmes possuem uma boa uniformidade de espessura sobre grandes áreas planas [6].

Tabela 3.1 - Características dos processos de deposição por sputtering e por evaporação térmica [3].

Tipo de Sistema	Diodo	Magnetron	Evaporação Térmica
Temperatura do substrato (°C)	alta (>300)	baixa (~100)	baixa
Taxa de deposição (µm / min)	Baixa metal: 0,02-0,2	alta metal: 0,5-5	alta metal: 0,5-5
Pressão de gás (mTorr)	alta (10-100)	baixa (0,1-1)	baixa (<10 ⁻²)
Energia dos átomos Depositados (eV)	0,1-20	0,2-10	0,1-0,2
Contaminação (número de átomos de gás residual / número de átomos depositados)	50	1	~10 ⁻²

Uma limitação do processo por *sputtering* é a baixa taxa de deposição. Isto tem sido contornado através da utilização do *magnetron sputtering*, que proporciona as mesmas taxas que a evaporação térmica (vide Tabela 3.1). Outra limitação refere-se à possibilidade de contaminação do filme depositado. Enquanto a evaporação térmica é realizada em alto vácuo, o processo de *sputtering* requer uma atmosfera gasosa, com uma pressão de alguns mTorr (vide Tabela 3.1). Essa pressão pode provocar a incorporação do gás de *sputtering* ou eventualmente de algum contaminante residual, causando desvios na estequiometria e problemas na aderência do filme depositado. A utilização de um sistema *magnetron* pode minimizar esse efeito, como pode ser observado na Tabela 3.1.

Os filmes depositados por *sputtering* geralmente apresentam características insuficientes de cobertura de degrau, o que pode ser melhorado com a utilização de uma configuração cilíndrica de *magnetron sputtering* e com a polarização do substrato [4].

4. Os sistemas e as condições empregados para a deposição por *sputtering*

Para realizar a deposição por *sputtering* são utilizados basicamente sistemas de descarga luminescente com corrente contínua (trabalham somente com alvos condutores), sistemas com fonte de radiofrequência (permitem a deposição de materiais isolantes) e os com feixe de íons, nos quais é possível obter-se um melhor maior controle da deposição.

4.1 - O sistema de descarga luminescente com corrente contínua

O processo de deposição por *sputtering* num sistema com corrente contínua (DC) é uma das técnicas mais simples. A Figura 3.3 apresenta um esquema de um sistema desse tipo.

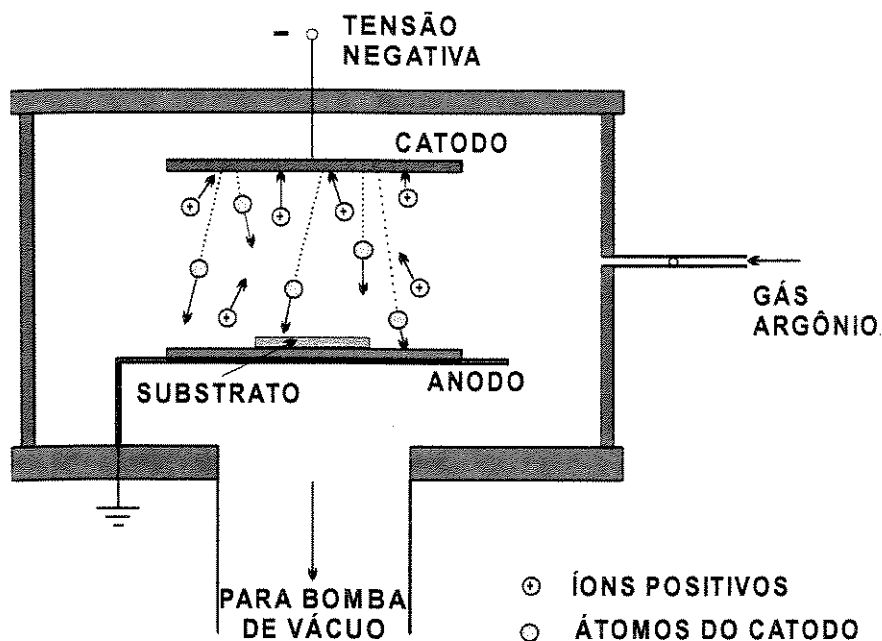


Fig. 3.3 - Esquema da câmara de deposição de um sistema de sputtering diodo com fonte de tensão de corrente contínua.

A câmara de deposição, classificada como sistema diodo, possui dois eletrodos circulares e paralelos. O eletrodo superior é o catodo ou alvo, constituído do material que se deseja depositar. O eletrodo inferior é o anodo, que serve de porta-substrato, onde o filme será depositado. O alvo é conectado a uma fonte de alta tensão de corrente contínua negativa (500-5000 V), sendo que o porta-substrato e a câmara metálica são ligados ao potencial de aterramento.

Após o bombeamento da câmara, esta é preenchida com o gás operacional, geralmente argônio, numa pressão entre 30 e 120 mTorr. Aplica-se uma tensão negativa no alvo, para iniciar o plasma. A ação do campo elétrico é acelerar os elétrons, que colidem com os átomos de argônio, gerando íons de argônio e mais elétrons, para a produção do plasma. As partículas carregadas são aceleradas pelo campo, sendo que os elétrons são atraídos pelo anodo e os íons dirigem-se ao catodo, promovendo a formação de uma corrente I .

Quando os íons bombardeiam o catodo, alguns átomos de material do alvo podem ser ejetados. Pode ocorrer também a liberação de elétrons secundários do alvo, que serão responsáveis pelo fornecimento de elétrons e pela manutenção da descarga luminescente. Os átomos são ejetados em todas as direções e formam um filme contínuo no anodo (substrato).

A tensão V necessária para circular a corrente I é função da pressão no sistema p . A taxa de formação do filme no substrato vai depender da quantidade de espécies ejetadas do alvo, que por sua vez depende do fluxo de íons atingindo o alvo, ou seja da corrente I . Além disso, a quantidade de material ejetado vai depender do rendimento de *sputtering* S . A escolha da pressão de trabalho e das condições adequadas de tensão e corrente para o sistema utilizado é fundamental para a eficiência do processo [2].

4.2 - O sistema de radiofrequência (RF)

Os métodos de deposição em sistemas DC são utilizados quando os alvos empregados são condutores. Para o caso de alvos isolantes, faz-se necessário utilizar plasmas excitados por fontes de tensão de corrente alternada, pois as superfícies isolantes impedem a circulação de uma corrente elétrica, com a formação de uma camada de cargas positivas na superfície do alvo.

As descargas RF empregam pressões na faixa de 1-15 mTorr, consideravelmente menores que nas descargas DC. A principal razão para isso é que os elétrons oscilando em altas frequências, provocam um aumento de colisões entre os elétrons secundários e os átomos de gás de *sputtering*, resultando num aumento da ionização [4].

O sistema RF pode ser utilizado para a deposição de filmes condutores, semicondutores e isolantes, abrangendo dessa maneira um grande número de aplicações na indústria eletrônica. A frequência utilizada comercialmente nos sistemas RF é de 13,56 MHz, que é uma faixa disponível para aplicações industriais e científicas.

4.3 - O sistema de magnetron sputtering

Os sistemas de *magnetron sputtering* são aqueles que utilizam campos magnéticos, com o objetivo de aumentar a eficiência de ionização dos átomos do gás, na descarga luminescente.

A taxa de *sputtering* e a taxa de deposição do filme dependem diretamente do fluxo de íons, que por sua vez depende da densidade de íons no plasma. A maior limitação na densidade de íons está na perda por recombinação dos íons com os elétrons. Essa recombinação ocorre geralmente nas paredes da câmara. A utilização do campo magnético serve para confinar os

elétrons na vizinhança do catodo, promovendo a formação de mais íons por impacto com os elétrons. Esses íons formados na região do catodo têm uma maior probabilidade de participarem do fluxo que produz o *sputtering*.

Os campos magnéticos são produzidos em geral por ímãs permanentes, que são montados no catodo, de modo a produzir campos que são orientados perpendicularmente à sua superfície. Os elétrons secundários emitidos pelo catodo são acelerados pelo campo elétrico existente e sob a ação do campo magnético percorrem caminhos mais longos, descrevendo trajetórias espirais. Dessa maneira, aumenta a probabilidade de realizarem colisões com os átomos do gás, resultando na formação de mais íons.

O principal resultado obtido é um aumento na densidade de plasma em relação aos sistemas convencionais, nas mesmas condições de deposição. Por isso, nos sistemas *magnetron sputtering*, as tensões utilizadas para polarizar o catodo são da ordem de metade dos valores utilizados nos sistemas DC e RF comuns, com taxas de deposição mais elevadas.

Além disso, com o confinamento dos elétrons na região do catodo, ocorrem menos danos por radiação e um menor aumento na temperatura no substrato. Dessa forma, substratos sensíveis à temperatura ou dispositivos eletrônicos sensíveis podem ser processados [7]. Também como consequência de uma menor pressão de trabalho e de uma taxa de deposição mais elevada, obtém-se uma menor contaminação dos filmes depositados (vide tabela 3.1) [1].

5. Os parâmetros de controle do processo de deposição por *sputtering*

O monitoramento das condições durante a deposição é importante para controlar as propriedades dos filmes obtidos. Os principais parâmetros de controle para o processo de deposição por *sputtering* são os seguintes [3]:

- pressão parcial do gás operacional;
- tensão, corrente (potência elétrica);
- pressão de gás residual;
- temperatura do substrato;
- tempo de deposição.

Os limites da pressão de trabalho são impostos pelos requerimentos da descarga luminescente e da deposição do filme. Existe um limite mínimo de pressão para se estabelecer essa descarga. A taxa de *sputtering* é proporcional ao número de colisões ionizantes, que por sua vez depende da densidade gasosa, ou seja, da pressão do gás.

Portanto uma maneira de aumentar a taxa de *sputtering* e consequentemente, a taxa de deposição do filme, é aumentar a pressão de trabalho. No entanto, após atingir um determinado valor de pressão, ocorre uma diminuição na taxa de *sputtering*, pois os íons são desacelerados pelas colisões inelásticas com os átomos do gás ou ocorre maior espalhamento dos átomos emitidos [4].

Uma vez definidas algumas condições de operação como: material do alvo, gás e pressão de trabalho, a elas está associada uma determinada relação de tensão e corrente (V-I) para o processo. Curvas de I versus V para um determinado material e vários valores de pressão de trabalho podem ser encontradas na literatura [2]. Através da variação da pressão de trabalho, as relações V-I da descarga podem ser alteradas dentro de certos limites, mantendo-se a mesma potência aplicada. A utilização de valores mais elevados de potência proporciona maiores taxas de deposição.

O controle da atmosfera residual da câmara de deposição é bastante crítico, pois influencia na contaminação do filme depositado. Desta forma, utiliza-se argônio de alta pureza (99,99 a 99,9999%) e evita-se qualquer tipo de vazamento no sistema. As principais fontes de gases residuais são o vapor de água e a dessorção da câmara de deposição.

A maior parte dos átomos que atingem o substrato possui energia na faixa de 10-40 eV. Estes átomos se propagam e se reorganizam na superfície através de mecanismos específicos, vindo a formar um filme fino. A difusividade dos átomos na superfície depende das interações entre os átomos e o substrato e da temperatura do substrato. Essa temperatura pode ser alterada a fim de controlar a estrutura cristalina do filme [4].

Uma vez estabelecidas as principais condições de processo para um sistema de deposição, obtém-se um valor de taxa de deposição para um material específico. A taxa de deposição, geralmente apresentada em ângströms por minuto ou micra por minuto, é um parâmetro muito utilizado na prática para avaliar a viabilidade de um processo ou para caracterizar um determinado sistema de deposição.

6. A deposição de filmes por *sputtering* reativo

O *sputtering* reativo é um método empregado para a deposição de filmes com uma composição diferente do alvo. Esse processo foi desenvolvido na década de 50, com a finalidade de se obter filmes de tântalo dopados com nitrogênio (TaN_x), para a confecção de circuitos híbridos [8].

O processo convencional de deposição por *sputtering* requer a utilização de um gás inerte. A principal finalidade é evitar reações químicas entre os íons e o alvo ou entre os íons e o filme, durante a deposição. Além disso, como alguns íons são incorporados ao filme, é preferível que essas espécies sejam bastante inertes, a fim de evitar desvios na composição desejada.

No *sputtering* reativo, gases reativos como oxigênio e nitrogênio são adicionados ao sistema de deposição, para produzir o material desejado, através de uma reação desse gás com o material do alvo.

A reação pode ser controlada pela proporção de gás reativo, a fim de apenas dopar o filme ou então assegurar uma reação completa do material do alvo. No primeiro caso, utiliza-se o argônio como o principal gás de *sputtering*, mas para uma reação completa, pode-se utilizar somente o gás reativo (por exemplo, apenas oxigênio) ou uma mistura oxigênio/argônio.

- Dopagem:
$$\text{Ta} + \text{N}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{TaN}_x$$
- Formação de um material composto:
$$\text{Ta} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$$

A dopagem obtida por esse processo pode ser utilizada para modificar e controlar as propriedades elétricas do filme, visando aplicações específicas. Para o caso do tântalo, por exemplo, uma das principais aplicações dos filmes dopados com nitrogênio (nitreto de tântalo), é a sua utilização em resistores de filme fino empregados em circuitos integrados [9]. Além da deposição de nitretos, esse processo possibilita a obtenção de filmes de outros compostos como óxidos, silicetos e carbetos.

A quantidade de nitrogênio incorporado ao filme depende basicamente do fluxo (ou da pressão parcial) de nitrogênio, do coeficiente de fixação do nitrogênio no tântalo (ou seja, da probabilidade do átomo de nitrogênio reagir com o tântalo, na superfície do substrato) e da geometria do sistema (uma vez que o nitrogênio será incorporado ao tântalo, dependendo de como ele é introduzido na área de deposição) [8].

7. As técnicas de caracterização de filmes finos utilizadas

Com a finalidade de caracterizar os filmes obtidos por *sputtering*, as seguintes análises foram realizadas nos filmes depositados: testes de aderência, medidas de espessura, resistividade, composição (Auger) e ensaios de anodização.

A aderência dos filmes foi verificada através do método da fita adesiva. Esse método consiste de uma avaliação apenas qualitativa, sugerida por Strong [10]. O teste é realizado pressionando-se uma fita adesiva na superfície do filme depositado e sua posterior remoção,

para verificar se o filme permanece aderido ao substrato ou é removido parcial ou totalmente pela fita adesiva.

A espessura dos filmes depositados por *sputtering* foi avaliada por interferometria de múltiplo feixe e perfilometria. A técnica de interferometria de múltiplo feixe baseia-se na análise dos fenômenos de interferência óptica que ocorrem quando se incide um múltiplo feixe de luz num filme transparente [11].

A perfilometria é baseada na avaliação do movimento de uma agulha sobre a amostra, reproduzindo o relevo da sua superfície. O instrumento compara o deslocamento vertical da agulha com uma superfície plana de referência. Esse deslocamento é convertido em sinais elétricos por meio de um transdutor. O sinal é amplificado e registrado de maneira que o deslocamento real da agulha na horizontal seja compactado, com relação ao deslocamento vertical. Essa técnica é utilizada também na avaliação de rugosidade das superfícies de filmes [11]. Para a medida de espessura do filme por perfilometria, é necessária a obtenção de um degrau no filme, seja durante a deposição por um degrau mecânico, ou por remoção de uma parte do filme, posteriormente.

Para a avaliação da resistividade elétrica dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo depositados, realizamos medidas de resistência de folha ou resistência pelicular. A resistência de folha é expressa em ohms/quadrado. Os valores de resistividade elétrica são expressos em μohmcm . Essas medidas foram efetuadas pelo método de quatro pontas.

A composição dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo depositados foi analisada através da técnica de espectroscopia de elétrons Auger (*AES - Auger Electron Spectroscopy*). Esta técnica baseia-se na análise do espectro de energia dos elétrons secundários emitidos pela superfície de um material, que é submetido a um bombardeamento de elétrons primários de um feixe de elétrons. Essa técnica possibilita a identificação da camada atômica superficial. Realizando-se algumas etapas de corrosão das camadas superficiais, através do processo de *sputtering*, seguido de espectroscopia Auger, pode-se obter um perfil da composição da superfície [12].

A fim de verificar a formação do pentóxido de tântalo por oxidação anódica, foram realizados ensaios de oxidação com as amostras de filmes de tântalo e nitreto de tântalo depositadas. Esses testes foram realizados colocando-se a amostra do filme, como anodo numa célula eletroquímica (vide parágrafo 4.3), polarizada por uma fonte de corrente contínua.

Utilizando-se uma densidade de corrente dentro da faixa utilizada nesse trabalho, o crescimento do óxido era realizado durante alguns minutos. O controle desse ensaio era realizado através da observação do aumento da tensão elétrica com auxílio de um multímetro e da inspeção visual da amostra de teste. Esse controle visual das amostras tinha como finalidade, verificar o crescimento e a uniformidade do óxido, através da observação das cores de interferência apresentadas pelo óxido.

8. Os filmes finos de tântalo e nitreto de tântalo depositados por *sputtering*

A maior parte das pesquisas sobre filmes finos de tântalo foi realizada por *sputtering*. Isso deve-se em parte, ao fato de o tântalo ser um metal refratário, o que torna a sua deposição por *sputtering* relativamente mais fácil, se comparado ao processo de evaporação térmica. Além disso, a ampla utilização da técnica de deposição por *sputtering* na indústria de microeletrônica, foi um outro fator determinante.

A utilização de filmes finos de tântalo na confecção de circuitos ocorreu em função da possibilidade de se modificar as propriedades elétricas desses filmes, através de dopagem durante a deposição por *sputtering*. Propriedades como a resistividade e o coeficiente de temperatura da resistência (TCR) dos filmes de tântalo puderam ser controlados, variando-se a concentração de nitrogênio no filme. Como já citado no primeiro capítulo, as principais aplicações dos filmes de tântalo na microeletrônica são os componentes passivos, como os capacitores e os resistores de filme fino.

De acordo com estudos realizados por Huttemann e colaboradores [13], os capacitores de filme fino de tântalo obtidos por oxidação anódica, apresentaram melhores características de desempenho, confiabilidade e rendimento, quando utilizavam filmes de tântalo dopados com pequenas porcentagens de nitrogênio e carbono para o crescimento do filme de óxido. Estes filmes de tântalo pouco dopados também puderam ser oxidados como os filmes sem dopagem, formando camadas de pentóxido de tântalo com boas propriedades dielétricas.

Os resultados do trabalho de Huttemann demonstraram que concentrações maiores que 2% de nitrogênio e 3% de carbono nos filmes de tântalo, foram suficientes para melhorar significativamente a qualidade dos capacitores testados. Essa avaliação foi realizada com relação a perdas dielétricas, corrente de fuga e teste de vida acelerado. Apesar da melhoria de desempenho observada, a dopagem dos filmes com nitrogênio e carbono diminuiu a capacitância por unidade de área, indicando dessa maneira, que a concentração de dopante deve

ser mantida a mais baixa possível. Outro trabalho sobre a construção de capacitores para aplicação em displays utilizou filmes de tântalo com concentração de 10 % de nitrogênio, depositados por *sputtering* reativo [14].

9. As características físico-químicas dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo

As características físico-químicas dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo, são apresentadas na literatura, principalmente em função das suas aplicações em dispositivos eletrônicos. Dessa maneira, os dados de resistividade, estrutura cristalina, composição, densidade dos filmes de tântalo e suas inter-relações estão, em geral, associados à confecção de resistores e capacitores.

Para os filmes de tântalo depositados por *sputtering*, a resistividade diminui com a tensão de descarga e aumenta com a pressão do gás utilizado. De acordo com os experimentos realizados, o aumento na resistividade do filme está relacionado com a alta concentração de impurezas presentes no sistema e incorporadas no filme. Outros fatores tais como imperfeições cristalinas, tamanho de grão, tensões mecânicas e outras características podem também influenciar o valor da resistividade.

Os filmes de tântalo depositados por *sputtering*, em geral, apresentam estruturas do tipo cúbica de corpo centrado (α -Ta), tetragonal (β -Ta) ou uma mistura destes dois tipos. Alguns fatores como tipo de substrato, incorporação de impurezas residuais e temperatura de substrato durante o crescimento, favorecem a formação de um ou outro tipo de estrutura. De uma maneira geral, os substratos que possuem oxigênio ou superfícies oxidadas favorecem o crescimento de uma estrutura β -Ta, enquanto os substratos ou camadas metálicas resultam em filmes com estrutura α -Ta [8].

A Tabela 3.2 resume as principais propriedades de estrutura cristalina, constante de rede, densidade e resistividade de filmes de tântalo depositados por *sputtering*.

No caso dos filmes de nitreto de tântalo, o parâmetro mais utilizado para controlar as características do filme depositado é a pressão parcial de nitrogênio. A rigor, os fluxos de nitrogênio e de argônio também deveriam ser controlados, mas na prática os resultados têm sido sempre apresentados em função da pressão parcial e não do fluxo.

A resistividade do filme de nitreto aumenta com a pressão de nitrogênio e diminui com a tensão de descarga. Na fabricação de resistores a resistividade do nitreto de tântalo é variada

entre 150 e 1250 $\mu\text{ohm.cm}$, através da variação da pressão de nitrogênio durante a deposição por *sputtering* reativo [15].

Tabela 3.2 - Propriedades de filmes de tântalo depositados por sputtering [9].

Propriedade	Bulk	Filme α -Ta	Filme β -Ta	Filme Ta baixa densidade
Estrutura cristalina	ccc – cúbica de corpo centrado	Ccc	tetragonal	tetragonal ou ccc
Constante de rede (ångströms)	3,303	3,31 – 3,33	A = 5,34 C = 9,94	----
Densidade (g/cm^3)	16,6	15,6	15,9	12,1
Resistividade ($\mu\text{ohm.cm}$)	13	25-50	180-220	5000

As mudanças na estrutura cristalina desses filmes também ocorrem de acordo com o aumento da pressão parcial de nitrogênio. As fases β -Ta e cúbica de corpo centrado (ccc) vão sendo substituídas por uma fase hexagonal, que é atribuída ao Ta_2N e posteriormente por uma fase cúbica de face centrada (cfc), referente ao TaN. Essas mudanças de fases estão associadas com variações na resistividade, composição, densidade e dependem além da pressão de nitrogênio, das outras condições de deposição utilizadas [8].

A Tabela 3.3 apresenta características de concentração de nitrogênio, estrutura cristalina e densidade de filmes de nitreto de tântalo, de acordo com o estudo de Kamei e Matsuzaki [16]. Nesse trabalho são utilizados filmes de nitreto de tântalo com 2,4 % de nitrogênio e estrutura hexagonal, para a confecção e avaliação de capacitores obtidos por anodização.

Tabela 3.3 - Características de estrutura e densidade de filmes de tântalo dopados com nitrogênio [16].

Concentração de nitrogênio (%)	Estrutura cristalina	Densidade (g/cm^3)
0	β -Ta, Tetragonal	15,9
1,1	α -Ta, ccc	14,2
2,4	Ta_2N , hexagonal	14,3
2,8	$\text{Ta}_2\text{N} + (\text{TaN})$, hexagonal	14,8
3,8	$(\text{Ta}_2\text{N}) + \text{TaN}$	14,8
5,3	TaN cfc	14,2

Os estudos de estrutura dos nitretos de tântalo demonstram que em caso de nitretos com um conteúdo baixo de nitrogênio, como são os nitretos utilizados na confecção de capacitores e resistores, a estrutura pode ser considerada como um octaedro de átomos de tântalo (estrutura hexagonal), com os átomos de nitrogênio apresentando uma tendência para ocupar os sítios intersticiais desse octaedro e atuando como uma barreira de difusão para o oxigênio do pentóxido de tântalo [14,17]. Esse tipo de estrutura tem sido considerado das razões para a elevada estabilidade dos capacitores obtidos a partir de filmes de nitreto, conforme citado anteriormente.

10. Referências

- [1] G. E. McGuire, "Semiconductor Materials and Process Technology Handbook", Noyes Publications, New Jersey, (1988).
- [2] B. Chapman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, USA, (1980).
- [3] K. Wasa and S. Hayakawa, "Handbook of Sputter Deposition Technology", Noyes Publications, New Jersey, (1992).
- [4] S. I. Shah, "Sputtering: Introduction and General Discussion", Part A, *in*: "Handbook of Thin Film Process Technology", D. A. Glocker and S. I. Shah, Institute of Physics Publishing, Bristol, (1995), A3-0:1.
- [5] L. Eckertova, "Physics of Thin Films", Plenum Press, Praga, (1986), 214.
- [6] L. Maissel, "Applications of Sputtering to the Deposition of Films", Cap. IV; *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 4-1.
- [7] K. K. Schuegraf, "Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques", Noyes Publications, New Jersey, (1988).
- [8] W. D. Westwood, N. Waterhouse and P. S. Wilcox, "Tantalum Thin Films", Academic Press, New York, (1975).
- [9] L. Maissel, "Thin Film Resistors", Cap. XVIII; *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 18-1.
- [10] D. S. Campbell, "Mechanical Properties of Thin Films", Cap. XII, *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 12-1.
- [11] W. A. Pliskin and S. J. Zanin, "Film Thickness and Composition", Cap. XI, *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 11-1.

- [12] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon Processing for VLSI Era", Volume I, Lattice Press, California (1986).
- [13] R. D. Huttemann, J. M. Morabito and D. Gernsterberg, "Effect of light elements (N, C, O) in tantalum on tantalum capacitor properties", IEEE Trans. on Parts, Hybrids, and Packaging, **PHP-11**, 1,(1975), 67.
- [14] G. Mörsch, "Herstellung von Ta₂O₅ - Dielektrika mit 400 V - Spannungsfestigkeit und deren Anwendung in Dünnschichttransistoren", tese de doutorado*, Institut für Netzwerk und Systemtheorie, Universidade de Stuttgart, (1988), *Tradução parcial: L. A. C. Almeida.
- [15] R. R. Kola, M. Y. Lau, S. Dueñas, H. Y. Kumagai, P. R. Smith, R. C. Frye, K. L. Tai and P. A. Sullivan, "Thin film resistors and capacitors for advanced packaging", Proc. 3rd International Symposium on Advanced Packaging Materials (IEEE), (1997), 71.
- [16] T. Kamei and E. Matsuzaki, "Properties of anodic oxide films prepared on nitrogen-doped tantalum films", Thin Solid Films, **77**, (1981), 259.
- [17] N. Terao, "Structure of tantalum nitrides", Japanese Journal of Applied Physics, **10**, 2, (1971), 248.

Capítulo IV

Obtenção de filmes de pentóxido de tântalo por oxidação anódica

1. O processo de oxidação anódica de metais

Os metais são, de uma forma geral, instáveis em contato com o oxigênio atmosférico e em equilíbrio termodinâmico, apresentam a tendência de formar um filme de óxido. Estes óxidos separam fisicamente os reagentes e a continuação da reação torna-se possível apenas por processo de difusão ou migração assistida por campo elétrico dos íons de metal e/ou de oxigênio, através do óxido. Caso sejam criadas as condições adequadas para estes processos, a camada de óxido crescerá até um limite que dependerá do gradiente de concentração (no caso da difusão) e da tensão de ruptura (no caso de campo elétrico) [1].

O crescimento de óxido através da aplicação de um campo elétrico é empregado na obtenção de camadas de proteção ou camadas dielétricas, sendo denominado de oxidação anódica ou anodização.

O processo de oxidação anódica consiste no crescimento de um filme de óxido do metal, quando este é polarizado anodicamente numa solução eletrolítica ou num plasma de oxigênio.

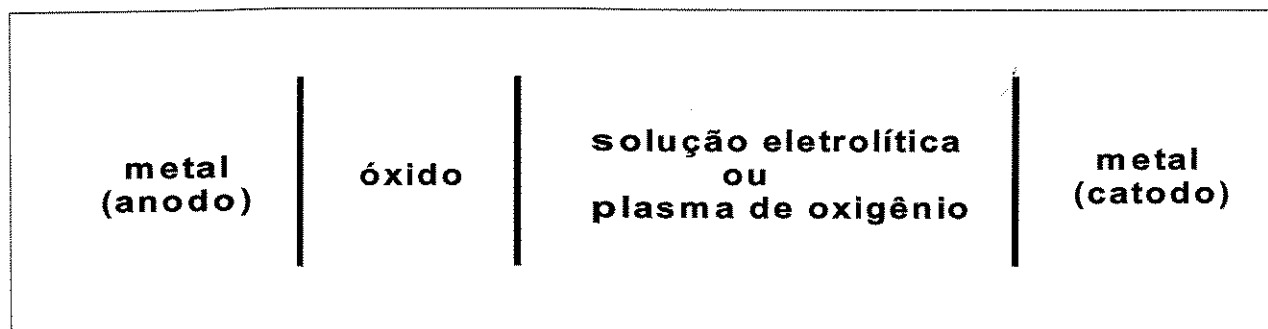


Fig. 4.1 - Representação esquemática do processo de oxidação anódica [2].

A Figura 4.1 mostra esquematicamente esse processo, onde uma tensão é aplicada entre um anodo e um catodo imersos numa solução eletrolítica, que pode ser aquosa, não-aquosa ou

um sal fundido. Um plasma gasoso de oxigênio ou mesmo um condutor iônico sólido pode substituir a solução eletrolítica [2].

A tensão aplicada entre os dois eletrodos estabelece um campo eletrostático no óxido, promovendo o movimento de íons do metal e/ou de oxigênio no interior deste óxido. A formação da camada de óxido ocorre através da reação química entre os íons do metal e os íons de oxigênio. Essa reação pode se realizar na superfície metálica, no interior do óxido, na interface óxido/eletrolito ou ainda através de um processo misto entre estes três.

As barreiras de energia que impedem a migração dos ânions e/ou cátions através do óxido são diminuídas pela aplicação de campos elétricos da ordem de 10^7 V/cm. O eletrólito utilizado na anodização deve ser adequado ao processo, de maneira a não dissolver o óxido formado.

O processo de oxidação anódica é considerado auto-regenerador (*self-healing*), por causa do mecanismo próprio de crescimento do óxido. O movimento dos íons para a formação da camada é promovido pelo potencial elétrico, que tende a ser maior numa região sem óxido, favorecendo o processo de oxidação nesta região. Essa característica do processo colabora para a obtenção de um filme de óxido uniforme, com poucos defeitos [3].

As principais aplicações do processo de oxidação anódica de metais concentram-se na manufatura de capacitores eletrolíticos, na preparação de camadas de passivação e na obtenção de camadas de proteção e decorativas [4].

A vantagem do processo de oxidação anódica, consiste na obtenção na temperatura ambiente, de filmes uniformes de óxidos com excelentes propriedades dielétricas,. Além disso, esse processo de oxidação é relativamente simples e de baixo custo.

2. *Valve metals* - os metais “anodizáveis”

O tântalo pertence a um grupo de elementos conhecidos como *valve metals*, um termo que se originou da natureza retificadora dos óxidos crescidos a partir desses metais.

Esta denominação está associada com as primeiras pesquisas neste campo, destacando o aspecto de retificação dos óxidos obtidos, e não a propriedade mais fundamental deste grupo de metais, que é a tendência de formar um filme de óxido metálico através de processo de oxidação anódica ou anodização. As principais propriedades deste grupo de metais foram, inicialmente, estudadas por Güntherschulze no começo do século [1].

Juntamente com o tântalo, os principais metais formadores de óxido são o alumínio, nióbio, háfnio, zircônio e tungstênio. A Tabela 4.1 apresenta uma lista dos valores da constante dielétrica para os diferentes óxidos metálicos.

Tabela 4.1 - Valores das constantes dielétricas dos óxidos obtidos por oxidação anódica [5].

Metal	Óxido anódico	Constante dielétrica
Alumínio	Al_2O_3	10
Nióbio	Nb_2O_5	41
Tântalo	Ta_2O_5	27

O tântalo representa um exemplo particular neste grupo de metais, pois seus óxidos podem ser obtidos em quase qualquer tipo de eletrólito, com exceção de soluções de ácido fluorídrico, que dissolvem o óxido. Para a maioria dos outros metais, o processo só pode ser realizado em poucas soluções eletrolíticas, dentro de uma faixa limitada de pH.

3. A célula eletrolítica utilizada no processo de oxidação anódica

O sistema utilizado para o processo de oxidação anódica consiste basicamente de uma célula ou cuba eletrolítica formada por dois eletrodos, a solução eletrolítica, excitada por uma fonte de alimentação elétrica de corrente contínua. A Figura 4.2 apresenta um esquema da célula empregada na anodização de tântalo. Ela consiste de um recipiente de material acrílico, contendo o eletrólito de trabalho e dois eletrodos convenientemente polarizados pela fonte de alimentação externa.

O eletrólito ou solução eletrolítica consiste em geral de uma solução aquosa ionizada de um ácido ou sal. O eletrodo positivo é chamado anodo e o negativo é o catodo. O processo eletroquímico que ocorre na célula é mantido pela fonte elétrica. Quando os eletrodos são polarizados, cria-se um campo elétrico que promove o movimento dos íons na solução. Os íons negativos dirigem-se ao anodo, sendo que nesta superfície ocorre uma reação de oxidação, com a liberação de elétrons para o circuito elétrico. Os íons positivos dirigem-se ao catodo onde ocorre uma reação de redução (formação de H_2), utilizando os elétrons fornecidos pelo circuito elétrico.

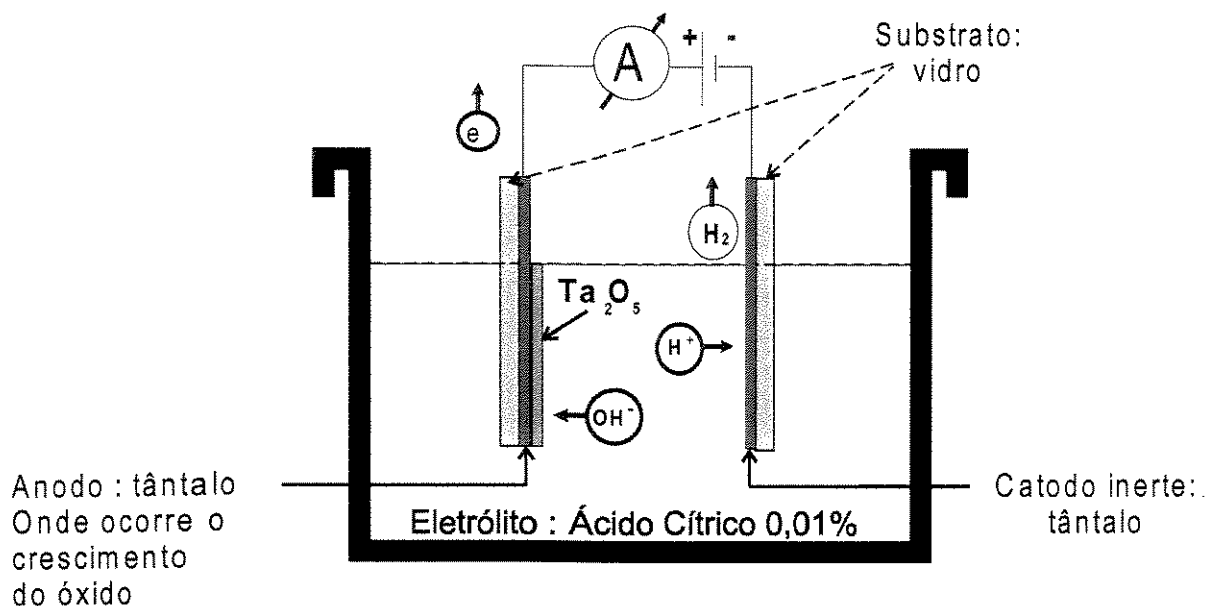


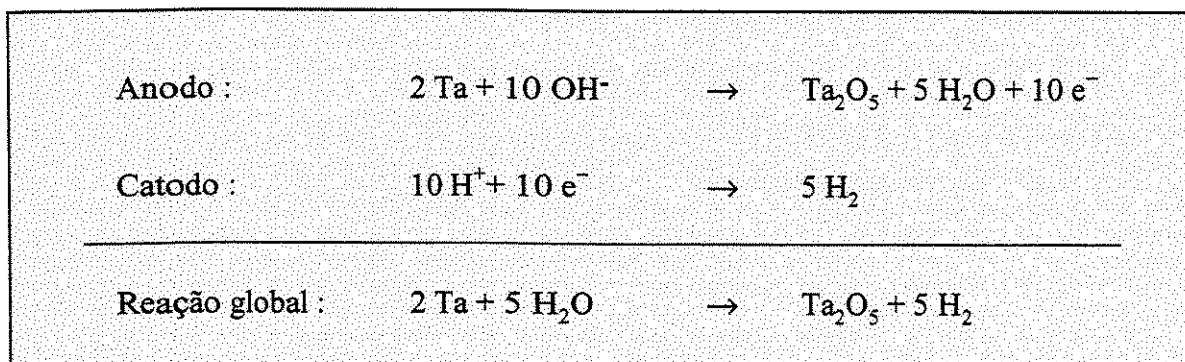
Fig. 4.2 - Esquema da célula eletrolítica utilizada para a oxidação anódica de tântalo.

Neste processo, o anodo é constituído pelo próprio metal onde será crescido o filme de óxido, originando a denominação de anodização do metal. Esse anodo pode estar na forma de uma placa metálica sinterizada ou fundida ou de um filme fino metálico depositado sobre um substrato isolante. Neste trabalho, foram utilizados como anodos, filmes de tântalo e nitreto de tântalo depositados em substratos de vidro.

Como catodo, utilizou-se um eletrodo inerte, que participa do processo apenas propiciando as reações de evolução de hidrogênio gasoso na sua superfície, permitindo dessa maneira que o circuito elétrico seja fechado. A fim de minimizar o custo e simplificar o processo, o catodo utilizado foi um filme de tântalo depositado sobre um substrato de vidro. Poderia ter sido utilizado um eletrodo de platina, que é normalmente empregado como catodo inerte, mas apresenta um custo mais elevado.

4. As reações eletroquímicas de oxidação anódica de tântalo

O processo de oxidação anódica propriamente dito ocorre na célula eletrolítica. Utilizamos como eletrólito, uma solução de ácido cítrico muito diluída (0,01% em peso). O filme de pentóxido de tântalo formado durante a oxidação anódica é um produto estequiométrico das seguintes reações, que ocorrem nos eletrodos da célula eletrolítica [6]:



Os íons hidroxila (OH^-) dirigem-se ao anodo onde ocorre a reação de oxidação do tântalo do eletrodo, formando uma molécula de pentóxido de tântalo. Nesta reação 10 elétrons são liberados e transferidos para o catodo através do circuito elétrico. No catodo ocorre a reação de redução dos íons de hidrogênio, que recebem esses elétrons, formando moléculas de hidrogênio gasoso, que se desprendem do eletrodo.

5. Os parâmetros de controle no processo de oxidação anódica

Os principais parâmetros de controle do processo de oxidação anódica e que definem as características físico-químicas do óxido obtido são: a densidade de corrente, a tensão de anodização, o tipo e a concentração do eletrólito utilizado.

A etapa que controla a taxa de reação de oxidação para o tântalo e outros metais é a velocidade de migração dos íons dentro do óxido. Essa taxa é controlada pela densidade de corrente utilizada no processo.

A tensão de anodização determina a espessura final do óxido. O valor máximo de tensão utilizado é limitado pela ruptura elétrica do óxido, que ocorre durante a anodização. Esse valor depende do tipo de eletrólito utilizado e da sua concentração, sendo maior para eletrólitos diluídos de ácidos fracos. No caso do tântalo, o valor máximo da tensão de anodização pode alcançar 400 V [5].

A eficiência de corrente para o processo de oxidação anódica de tântalo é de aproximadamente cem por cento [4]. Neste caso, aplica-se a lei de Faraday, que estabelece uma relação de proporção entre a massa da substância formada e a carga elétrica que passa através da célula. Isso significa que, praticamente toda carga fornecida ao sistema, é utilizada na formação do óxido e que reações paralelas tais como dissolução do metal no eletrólito e liberação de oxigênio são desprezíveis nesse processo.

Neste trabalho, a faixa de densidade de corrente utilizada na anodização dos filmes de tântalo foi de 0,1-5 mA/cm², com uma faixa de tensão de anodização de 50-350 V. O tipo e a concentração do eletrólito utilizado determinam basicamente a incorporação de impurezas no óxido durante o processo, como será analisado no parágrafo 13 seguinte.

6. A formação da camada de pentóxido de tântalo

A Figura 4.3 apresenta um corte transversal da camada de pentóxido de tântalo formada por anodização. Nesta figura, t_{Ta} refere-se à espessura original do filme de tântalo, t_{ox1} à espessura do óxido acima da superfície de tântalo original e t_{ox2} à espessura do óxido abaixo da superfície (ou a parcela de tântalo utilizada para formar o óxido). A espessura total do óxido é indicada por t_o .

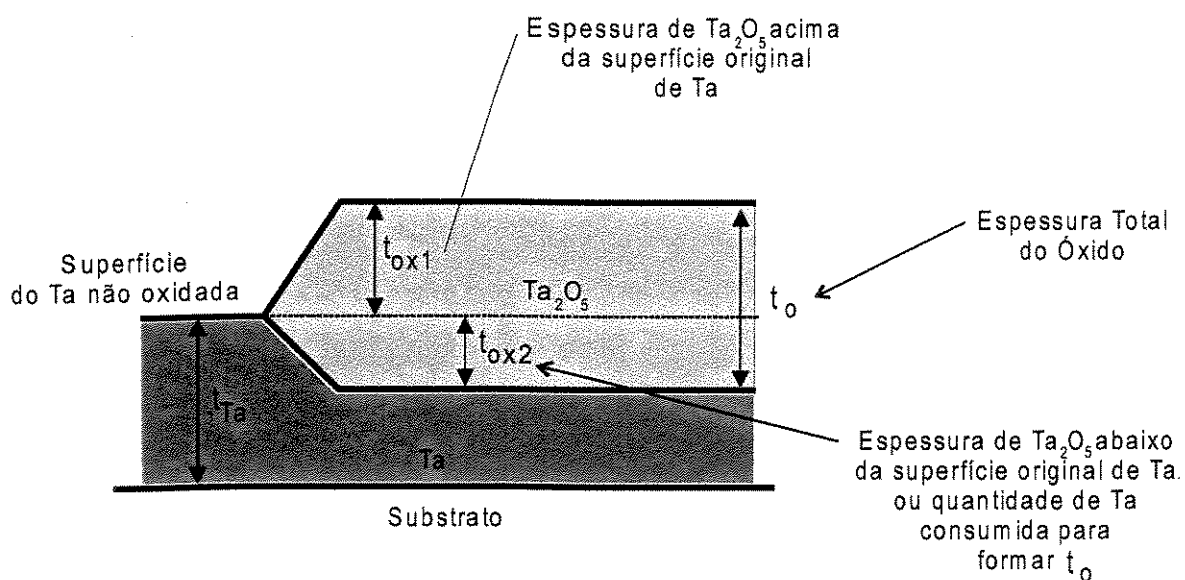


Fig. 4.3 - Esquema de seção transversal da estrutura Ta_2O_5/Ta obtida por oxidação anódica [7].

Experimentos realizados por Klerer indicaram que t_{ox2} representava cerca de 40% de t_o , ou seja a espessura do óxido abaixo da superfície original de tântalo era aproximadamente 40% da espessura total, sendo que a espessura acima da superfície era de 60 % [7]. Mörsch apresenta em seu trabalho valores de 50% para t_{ox1} e t_{ox2} , ou seja, um crescimento da camada de óxido, onde

metade da espessura total está acima e metade abaixo da superfície original do filme de tântalo [6].

A estrutura esquematizada na Figura 4.3, permite verificar a dificuldade de se medir a espessura da camada de óxido de tântalo através da técnica de perfilometria, que é muito utilizada em filmes finos. Esse método requer a obtenção de um degrau muito bem delineado, o que é difícil de ser obtido por oxidação anódica. Além disso, seria necessário fazer uma avaliação aproximada da proporção de óxido acima da superfície original de tântalo. Por esse motivo são geralmente empregados métodos ópticos para a medida da espessura do óxido. Neste trabalho foi utilizada a técnica de elipsometria.

O método de elipsometria é baseado na avaliação da mudança de polarização da luz refletida do substrato [8]. Este método óptico aplica-se às medidas de espessura de filmes finos parcialmente ou totalmente transparentes crescidos em substratos ou filmes metálicos.

7. As cores de interferência apresentadas pelo pentóxido de tântalo

A maioria dos metais que formam filmes de óxido por oxidação anódica, apresentam cores variadas de interferência óptica bastante intensas. No caso do tântalo, esse fenômeno também é observado claramente. Para filmes de óxidos formados em ácido cítrico, observou-se uma mudança de coloração para cada 20-25 V de tensão de anodização. Para 25 V a cor observada era azul anil, mudando para azul bem claro a 50 V, para amarelo claro a 75 V e vermelho a 100 V. Essa alteração de cores continua para azul marinho, verde claro, rosa e violeta para 125, 150, 175 e 200 V respectivamente. Na ruptura elétrica do óxido foi observada uma cor cinza [9].

8. As taxas de anodização para o tântalo

Na obtenção de filmes anódicos utiliza-se com frequência as chamadas taxas ou constantes de anodização, com a finalidade de prever a espessura de óxido que será obtido, para uma determinada densidade de corrente e tensão de anodização [10]. Experimentalmente essas taxas podem ser determinadas construindo-se curvas de espessura (D) versus tensão de anodização (V) para o óxido considerado. A taxa de anodização é calculada pela inclinação da curva obtida (dD/dV).

Essas taxas podem ser também relacionadas com os dados cinéticos publicados, para o estado estacionário da anodização com corrente constante. As curvas da densidade de corrente em função do campo no óxido, com dados experimentais relativos ao tântalo são apresentados

na Figura 4.4 para um óxido de espessura de 2490 Å, obtido em tântalo *bulk* [11]. As taxas de crescimento do óxido são normalmente expressas em ângströms por volt (Å/V) e representam o inverso do campo no óxido.

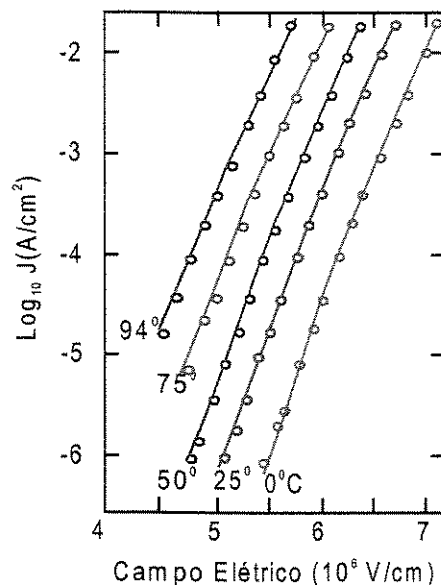


Fig. 4.4 - Curva experimental da densidade de corrente iônica versus campo elétrico no óxido em diferentes temperaturas, durante a oxidação anódica de tântalo [11].

Por exemplo, para o tântalo (ver Figura 4.4), para uma densidade de corrente de 1 mA/cm² (Log₁₀ J = -3) e temperatura de 50° C, obtém-se um campo no óxido ~5,8.10⁶ (V/cm). O inverso desse valor fornece uma constante de anodização de 17,2 Å/V para essa condição de anodização. Outra referência [5] apresenta um valor de 17,3 Å/V para a constante de anodização de tântalo, obtida com uma densidade de corrente de 1 mA/cm².

9. A ruptura elétrica do óxido durante o processo de oxidação anódica

A espessura máxima alcançada pelos filmes de óxidos anódicos é limitada pela ruptura elétrica ou cintilação. Ela ocorre quando uma determinada faixa de espessura é alcançada, ou equivalentemente quando um determinado valor de campo elétrico é atingido no interior do óxido.

Essa ruptura é caracterizada pela emissão de faíscas, liberação de oxigênio e formação de um filme espesso com ausência de coloração. Uma evidência deste fenômeno é a mudança na aparência do óxido, de cores de interferência brilhantes e uniformes para uma coloração cinza

opaco. A tensão na qual estes fenômenos se iniciam é chamada de tensão de ruptura elétrica ou tensão de cintilação.

O trabalho pioneiro sobre a ruptura elétrica do óxido durante a oxidação anódica foi apresentado por Ikonopisov [12], servindo de referência para estudos posteriores sobre o assunto. Uma revisão foi apresentada por Albella e colaboradores [13], que analisa as teorias utilizadas para o caso de ruptura de filmes isolantes com eletrodos metálicos e de filmes de óxido durante o processo de oxidação anódica.

Os modelos de ruptura por avalanche recebem o maior destaque nessa revisão, uma vez que explicam de maneira mais satisfatória os comportamentos observados experimentalmente com contatos eletrolíticos, ou seja, durante a oxidação anódica.

De acordo com Ikonopisov, a ruptura elétrica durante o processo de oxidação, depende basicamente do metal anodizado, da composição e da concentração do eletrólito utilizado. As características da superfície do metal tais como contaminações, defeitos, tratamentos mecânicos e térmicos também afetam fortemente a tensão de ruptura. Por outro lado, a tensão de ruptura do óxido durante a oxidação anódica praticamente independe da densidade de corrente, temperatura e outras condições utilizadas durante o processo.

Na ruptura do óxido de tântalo, a alta temperatura em alguns pontos, provocada pelas faíscas, propicia a formação de pequenos cristalitos de β -Ta₂O₅ na interface metal/óxido. Alguns dados sobre a tensão de ruptura durante o processo de oxidação anódica de filmes de tântalo são apresentados na tabela 4.2, para eletrólitos e concentrações diferentes [5].

Tabela 4.2 - Valores de tensão de ruptura elétrica de pentóxido de tântalo durante a oxidação anódica, em diferentes eletrólitos e concentrações [5].

Eletrólito	Tensão de ruptura elétrica de filmes de Ta ₂ O ₅ (V)
Ácido sulfúrico 10 %	130
Ácido sulfúrico concentrado	50
Ácido fosfórico 10 %	250
Ácido fosfórico concentrado	65
Ácido cítrico 10 %	250-300
Ácido cítrico 0,01 %	350-400
Ácido acético 10 %	>300

Pelos resultados apresentados na tabela 4.2, podemos observar que os maiores valores de tensão de ruptura são esperados para os eletrólitos de baixa condutividade, tais como as soluções de ácido cítrico e acético diluídas. Os valores mais baixos foram obtidos para eletrólitos concentrados, provavelmente devido à uma grande incorporação de espécies do eletrólito durante o processo de oxidação.

De acordo com Albella [13], para se obter valores mais altos de tensão de ruptura, deve-se utilizar eletrólitos com baixas taxas de incorporação de eletrólito. Observamos que essas condições são obtidas para eletrólitos diluídos de ácidos fracos, como mostrado na tabela 4.2.

Estas são as condições mais apropriadas para o crescimento de filmes anódicos, pois possibilitam a utilização de valores de tensão de anodização mais elevados e consequentemente a obtenção de óxidos mais espessos e de melhor qualidade. Considerando estas indicações, nas experiências de anodização de tântalo realizadas no presente trabalho, empregou-se como eletrólito uma solução de ácido cítrico com uma concentração de 0,01% em peso.

10. As duas etapas no processo de oxidação anódica: controle de corrente e controle de tensão.

O processo de oxidação anódica é geralmente realizado em duas etapas: uma com corrente constante e outra com tensão constante. Inicialmente, a formação do óxido realiza-se com uma densidade de corrente constante, até que uma determinada tensão de anodização seja alcançada. A partir daí, inicia-se a segunda etapa que é realizada em tensão constante, até que a corrente iônica tenha diminuído até cerca de 1% do seu valor inicial. O comportamento da corrente e tensão de anodização durante a formação do filme de pentóxido de tântalo é mostrado na Figura 4.5.

Na primeira etapa do processo com a corrente constante, o valor da tensão aumenta linearmente, para manter o campo elétrico constante no óxido e suficiente para promover o movimento dos íons e a continuidade do processo. Durante essa fase do processo, o óxido cresce numa taxa constante, de acordo com o aumento do potencial necessário para manter a corrente.

Na segunda etapa com tensão constante, ocorre uma diminuição no valor do campo no óxido e consequentemente da corrente iônica. O crescimento do óxido continua ocorrendo, mas numa taxa bem menor que na fase anterior. Essa etapa tem a função de reduzir o número de íons móveis e de balancear a estequiometria do óxido, resultando em camadas dielétricas de melhor qualidade [5].

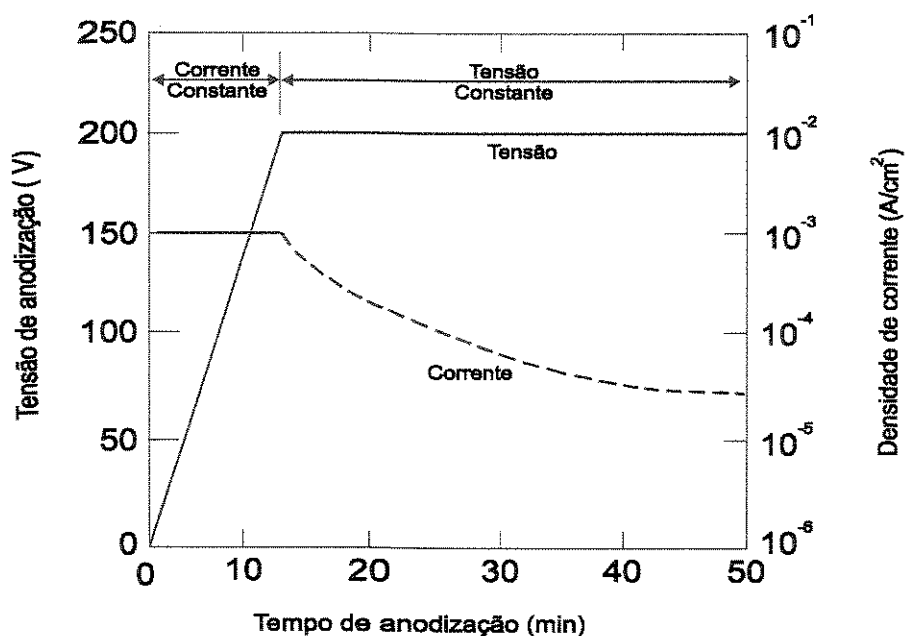


Fig. 4.5 - Comportamento da tensão de anodização e densidade de corrente em função do tempo, durante a oxidação anódica de tântalo [5].

11. A formação de uma dupla camada no pentóxido de tântalo

A formação da camada de pentóxido de tântalo por oxidação anódica ocorre através do movimento simultâneo dos íons de tântalo e de oxigênio, promovendo o crescimento do óxido nas duas interfaces: metal/óxido e óxido/eletrólito [14]. A camada de óxido resultante é formada por duas camadas com estequiometrias e características distintas. De acordo com Morsch, como o crescimento do óxido ocorre pelo movimento dos íons de tântalo e de oxigênio, a interface óxido/tântalo apresenta um excesso de tântalo, enquanto a região próxima do eletrólito possui um excesso de oxigênio, dando origem a essa dupla camada no óxido [6]. Conforme outros trabalhos publicados na literatura, a formação da dupla camada no pentóxido de tântalo, ocorre em função da incorporação de eletrólito na camada externa do óxido. Alguns desses trabalhos são comentados a seguir.

Os estudos sobre a composição do filme de pentóxido de tântalo realizados por Randall [15] utilizaram eletrólitos de ácido sulfúrico e ácido fosfórico, com marcadores radioativos. Nos dois casos, para condições variadas, o filme anódico obtido apresentava duas camadas distintas, uma camada interna (próxima do metal), com composição estequiométrica e outra mais externa (em contato com o eletrólito), apresentando características de incorporação de eletrólito.

As espécies incorporadas no óxido estão distribuídas uniformemente nessa camada externa. A incorporação aumenta com a concentração da solução e com a densidade de corrente, diminuindo com a temperatura. Comparando-se os dois eletrólitos, observou-se que no caso do ácido fosfórico verifica-se uma maior incorporação de espécies. Como resultado ocorre uma diminuição na constante dielétrica e um aumento na rigidez dielétrica do óxido. A Tabela 4.3 apresenta algumas características do filme de óxido de tântalo, decorrentes da incorporação de eletrólito.

Tabela 4.3 - Características dos filmes de pentóxido de tântalo obtidos para um eletrólito de ácido sulfúrico e para diferentes concentrações de ácido fosfórico [16].

Eletrólito Concentração: (mols/litro)	Fração de filme com fósforo	Constante dielétrica da camada com fósforo	Constante dielétrica final do óxido	Taxa de anodização 1 mA/cm ² (V/s)
Ácido sulfúrico 0,1	—	—	27,6	0,340
Ácido fosfórico 0,001	0,48	25,9	26,7	0,391
0,01	0,50	24,2	26,0	0,390
0,1	0,49	21,3	24,0	0,395
1,0	0,51	20,3	23,8	0,417
10,0	—	—	20,8	0,485
14,7	0,63	12,2	17,8	0,630

Através desta tabela pode ser observado que a fração da camada com fósforo aumenta com relação à espessura total do filme, com o aumento da concentração do eletrólito. Além disso, observa-se também um aumento na taxa de anodização, que está relacionado com uma maior incorporação das espécies. A diminuição da constante dielétrica da camada externa do óxido, faz com que a constante dielétrica do óxido como um todo, também diminua.

Os resultados de outro estudo [17] sobre a incorporação de espécies do eletrólito nos filmes anódicos mostraram que esta incorporação é fortemente dependente das condições de anodização, aumentando com a tensão de anodização, a concentração do eletrólito e a densidade de corrente. Os óxidos anódicos crescidos em eletrólitos de ácido fosfórico apresentaram uma incorporação de até 20% de átomos de fósforo ionizados, dependendo da concentração da solução.

A incorporação de espécies provenientes do eletrólito no pentóxido de tântalo anódico, modifica significativamente as propriedades estruturais e dielétricas desses óxidos, alterando também o desempenho de dispositivos obtidos por esse processo. De acordo com Amsel e colaboradores, uma incorporação muito pequena é observada em eletrólitos de soluções aquosas de sais e soluções ácidas diluídas, tornando-se bastante elevada para soluções ácidas concentradas [11].

Estudos de defeitos da superfície de pentóxido de tântalo através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), mostraram evidências de uma estrutura de dupla camada [18]. Esta estrutura também foi verificada através de análises de micro-seções transversais por microscopia de transmissão de elétrons (TEM) [19]. Análises de composição por técnica de energia dispersiva de Raios X (EDX) indicaram a presença de ânions de fosfato na camada mais externa, sendo que na camada interna esses ânions não foram detectados.

12. Características físico-químicas dos filmes anódicos de pentóxido de tântalo

Os filmes de pentóxido de tântalo obtidos por oxidação anódica são normalmente amorfos [1]. Esses óxidos podem passar para a fase cristalina (β -Ta₂O₅) através de aquecimento em temperaturas entre 500°C e 800°C, ou quando ocorre uma ruptura elétrica durante o processo de oxidação [11].

Shimizu e colaboradores [20], utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e técnicas especiais de preparação de amostra, verificaram que os filmes anódicos de pentóxido de tântalo não são completamente amorfos ou microscopicamente uniformes, pois apresentam regiões microcristalinas. Essas regiões são muito pequenas (com poucos nanômetros), parecendo amorfas quando analisadas por técnicas convencionais de difração de raios X ou de elétrons.

A Figura 4.6 apresenta um perfil de composição de uma estrutura Ta/Ta₂O₅ anódico, analisado através de Espectroscopia de Elétrons Auger. O filme de Ta₂O₅ foi crescido a partir de filme de tântalo com 2,4 % de nitrogênio, com uma tensão de 180 V num eletrólito de ácido fosfórico [21].

Nesta figura a interface óxido/metal está indicada pela diminuição do sinal de oxigênio e aumento do sinal de tântalo na primeira porção analisada. Observa-se que a região do óxido próxima do eletrólito não apresenta o sinal de nitrogênio o qual aparece na porção mais interna do óxido. Um sinal de fósforo está presente na região mais externa do óxido, indicando a

incorporação de espécies provenientes do eletrólito de ácido fosfórico. Essa análise confirma a formação de uma dupla camada durante a formação do óxido anódico [21].

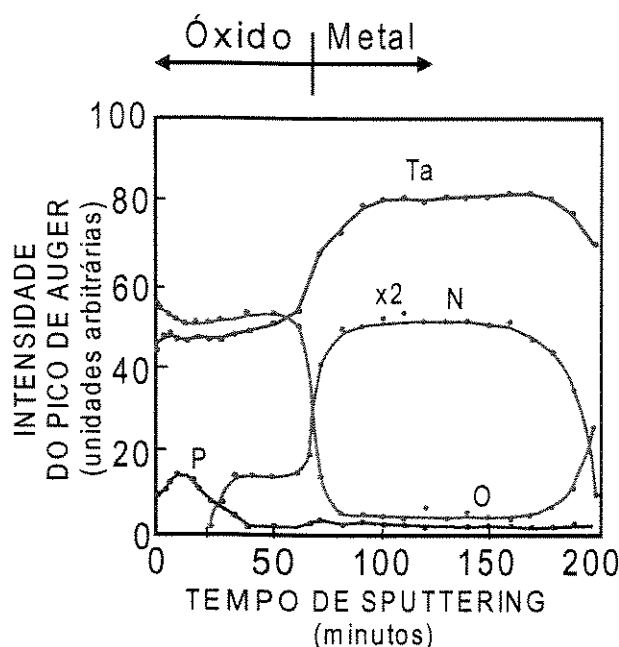


Fig. 4.6 - Perfil de composição do filme de pentóxido de tântalo anódico, obtido por análise Auger [21].

13. Características dielétricas dos filmes anódicos de pentóxido de tântalo

Uma particularidade dos óxidos anódicos, relacionada com o seu processo de obtenção é que, como os óxidos são crescidos em campos elétricos elevados ($\sim 10^7$ V/cm), podem também suportar campos elevados sob polarização anódica, antes de sofrer uma ruptura elétrica [13]. Os valores de tensão de ruptura, com polarização anódica do tântalo (mesma condição da anodização), podem ser muito próximos da tensão de formação do óxido [11]. O trabalho de Morsch apresenta valores de tensão de ruptura anódica entre 75 e 90% da tensão de anodização, para espessuras mais elevadas de óxido [6].

A formação de uma estrutura de dupla camada com propriedades distintas nos óxidos anódicos faz com que estes apresentem um gradiente de cargas, resultando num comportamento polar quando utilizados em capacitores. Essa polaridade é uma característica importante dos capacitores eletrolíticos comerciais de tântalo e alumínio, definindo a sua maneira de utilização.

Os valores experimentais de tensão de ruptura obtidos por Morsch [6] para filmes de Ta_2O_5 crescidos a partir de filmes de tântalo com 10% de nitrogênio, mostraram que estes são

em média 30% mais altos para a polarização anódica. Na avaliação de corrente de fuga, os valores encontrados para a polarização catódica são em média três vezes superiores aos da polarização anódica. Além disso, analisou-se a influência de dois parâmetros de anodização: tensão de anodização e densidade de corrente, na corrente de fuga dos capacitores avaliados. Observou-se com relação à tensão de anodização, que os óxidos mais finos apresentaram maiores correntes de fuga. Quanto à densidade de corrente, a corrente de fuga permaneceu praticamente constante, apresentando valores sensivelmente maiores para as densidades mais elevadas, provavelmente em função da pouca compactação desses óxidos.

Conforme analisado no parágrafo 11, o valor da constante dielétrica do Ta_2O_5 , varia de acordo com a incorporação de espécies do eletrólito no filme. Quanto maior for a incorporação das espécies, menor será o valor da constante dielétrica [16]. Um valor de constante dielétrica de 27 foi obtido para filmes de Ta_2O_5 crescidos a partir de filmes de tântalo [22]. No estudo de Mörsh [6] com filmes de Ta_2O_5 obtidos a partir de filmes de tântalo com 10 % de nitrogênio, obteve-se um valor de constante dielétrica de 22,3 (na frequência de 1 kHz).

Em outro estudo de capacitores de Ta_2O_5 anódico (2400 Å), crescidos a partir de filmes de nitreto de tântalo com 33% de nitrogênio, valores de capacitância por área de 70nF/cm^2 e correntes de fuga $<1\text{nA/cm}^2$ com 10V foram obtidos [23].

Apresentamos ainda na Figura 4.8 um gráfico que mostra a influência da dopagem de nitrogênio na constante dielétrica do Ta_2O_5 , para filmes anodizados em eletrólito de ácido cítrico. A constante dielétrica diminui com a concentração, variando de $\sim 24,4$, para um óxido obtido a partir de um filme com 8% de nitrogênio até $\sim 20,3$ para 30% de nitrogênio.

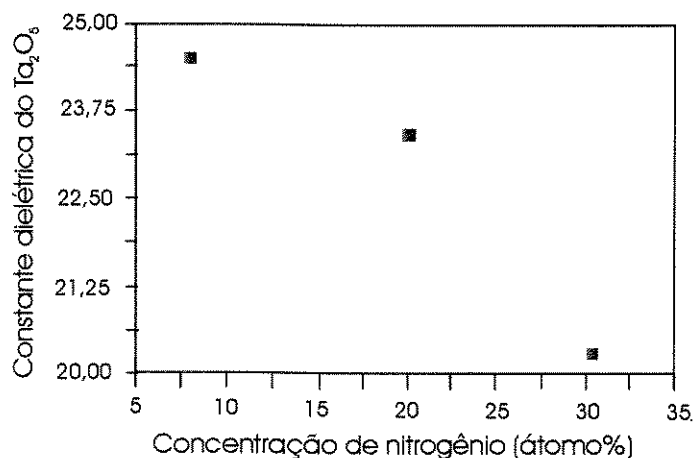


Fig. 4.8 - Valores da constante dielétrica do pentóxido de tântalo em função da concentração de nitrogênio no filme de tântalo original. Extraído de [24].

14. Referências

- [1] L. Young, "Anodic oxide films", Academic Press, New York, (1961).
- [2] C. J. Dell'Oca, D. L. Pulfrey and L. Young, "Anodic oxide films", Cap. I, *in*: "Physics of Thin Films", M. H. Francombe, Academic Press, New York, (1971), 2.
- [3] E. Lueder, "Thin film components for addressing flat LC-displays", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **9**, 2, (1990), 82.
- [4] J. M. Albella, I. Montero and J. M. Martínez-Duart, "Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum", *Journal of Electrochemical Society*, New Jersey, **131**, 5, (1984), 1101.
- [5] D. Gernstenberg, "Thin film capacitors", Cap XIX, *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. I. Maissel e R. Glang, McGraw Hill, USA, (1983), 19-1.
- [6] G. Mörsch, "Herstellung von Ta₂O₅ - Dielektrika mit 400 V - Spannungsfestigkeit und deren Anwendung in Dünnschichttransistoren", Tese de doutorado*, Institut für Netzwerk und Systemtheorie, Universidade de Stuttgart, (1988), *Tradução parcial: L. A. C. Almeida.
- [7] J. Klerer, "Determination of the density and dielectric constants of thin films", *Journal of Electrochemical Society*, **112**, 9, (1965), 896.
- [8] W. A. Pliskin and S. J. Zanin, "Film Thickness and Composition", Cap. XI, *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 11-1.
- [9] K. C. Kalra, P. Katyal and K. C. Singhi, "Anodic oxidation of tantalum in aqueous electrolytes", *Thin Solid Films*, **177**, (1989), 35.
- [10] L. Young, "Anodization constants for tantalum", *Journal Electrochemical Society*, **124**, 4, (1977), 528.
- [11] W. D. Westwood, N. Waterhouse and P. S. Wilcox, "Tantalum Thin Films", Academic Press, New York, (1975).
- [12] S. Ikonopisov, "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films", *Electrochimica Acta*, **22**, (1977), 1077.
- [13] J. M. Albella, I. Montero and J. M. Martínez-Duart, "Dielectric breakdown processes in anodic Ta₂O₅ and related oxides - A review", *Journal of Materials Science*, **26**, (1991), 3422.
- [14] J. A. Davies, B. Domeij, J. P. S. Pringle and F. Brown, "The migration of metal and oxygen during anodic film formation", *Journal of Electrochemical Society*, **112**, 7, (1965), 675.

- [15] J. J. Randall, Jr, W. J. Bernard and R. R. Wilkinson, "A radiotracer study of the composition and properties of anodic oxide films on tantalum and niobium", *Electrochimica Acta*, **10**, (1965) 183.
- [16] J. J. Randall, Jr, "The effect of phosphorus incorporation on the dielectric constant and ionic conductivity of anodic tantalum oxide", *Electrochimica Acta*, **20**, (1975), 663.
- [17] I. Montero, J. M. Albella, C. Ortega and J. Siejka, "Space charge and electret behavior in anodic Ta₂O₅ films", *Thin Solid Films*, **167**, (1988), 95.
- [18] B. Melody and T. Kinard, "Photographic evidence of delamination of two-layer structure of anodic films on tantalum formed in electrolytes containing phosphate", *Journal of Electrochemical Society*, **140**, 11, (1993), L162.
- [19] K. Shimizu, G. E. Thompson, G. C. Wood, Y. Kurima and K. Kobayshi, "Direct observation of two-layer structure of anodic oxide films on tantalum", *Philosophical Magazine A*, **60**, 6, (1989), 591.
- [20] K. Shimizu, G. E. Thompson and G. C. Wood, "Microcrystallinity in 'X-ray amorphous' anodic Ta₂O₅", *Philosophical Magazine B*, **63**, 4, (1991), 891.
- [21] T. Kamei and E. Matsuzaki, "Properties of anodic oxide films prepared on nitrogen-doped tantalum films", *Thin Solid Films*, **77**, (1981), 259.
- [22] R. Beatty, "Thin films", Cap. XI, in: "Handbook of materials and processes for electronics", C. A. Harper, McGraw-Hill, (1984), 11-1.
- [23] R. R. Kola, M. Y. Lau, S. Dueñas, H. Y. Kumagai, P. R. Smith, R. C. Frye, K. L. Tai and P. A. Sullivan, "Thin film resistors and capacitors for advanced packaging", *Proc. 3rd International Symposium on Advanced Packaging Materials (IEEE)*, (1997), 71.
- [24] D. J. Weder and R. R. Kola, "Microstructure of Ta₂O₅ films grown by the anodization of TaN_x", *Thin Solid Films*, **323**, (1998), 6.

Capítulo V

Deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizando o sistema de *sputtering* por radiofrequência

1. Introdução

As experiências de deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo da parte inicial deste trabalho foram realizados em um sistema para deposição de filmes finos por *sputtering* de radiofrequência (RF), que está alocado no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais, do Departamento de Física Aplicada do IFGW (UNICAMP).

Estas experiências foram importantes para o nosso aprendizado de operação e manutenção de um sistema de deposição por *sputtering* e para o estudo do processo de deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo, correlacionando os resultados obtidos nos filmes com as condições de deposição utilizadas.

2. Descrição do sistema de *sputtering* da Varian

O sistema de deposição por *sputtering* é da marca Varian e opera com fonte de radiofrequência (RF) em 13,56 MHz. Apresenta uma configuração do tipo diodo, com um único porta substrato. O sistema havia sido adaptado anteriormente para a deposição de filmes finos de silício amorfo hidrogenado, tema da tese de mestrado de A. Ramos [1]. A Figura 5.1 mostra uma foto do sistema de *sputtering* completo.

Este sistema está dividido em quatro partes, descritas a seguir:

- suporte para um único alvo refrigerado a água, com isoladores cerâmicos e blindagem das superfícies laterais contra a ação do plasma.
- porta-substrato construído em alumínio, com aterramento. Controle da temperatura de deposição entre 100°C e 250°C, com aquecimento por resistência elétrica e medição com termopar tipo K, em contato com a superfície do substrato.
- sistema de bombeamento constituído por bomba de vácuo mecânica rotativa, bomba difusora e armadilha fria de nitrogênio líquido, alocada entre a bomba difusora e a câmara de

deposição. A pressão residual, obtida em boas condições de limpeza, foi inferior a 10^{-6} Torr. As medidas de pressão foram realizadas através de um sensor de ionização de catodo frio tipo *Penning*, na região de alto vácuo, e sensor térmico *Pirani* na região de vácuo primário.

- fonte de RF Varian de 13,56 MHz com potência máxima de 2,5 kW, com medidores de potência direta e refletida e circuito de casamento de impedância.

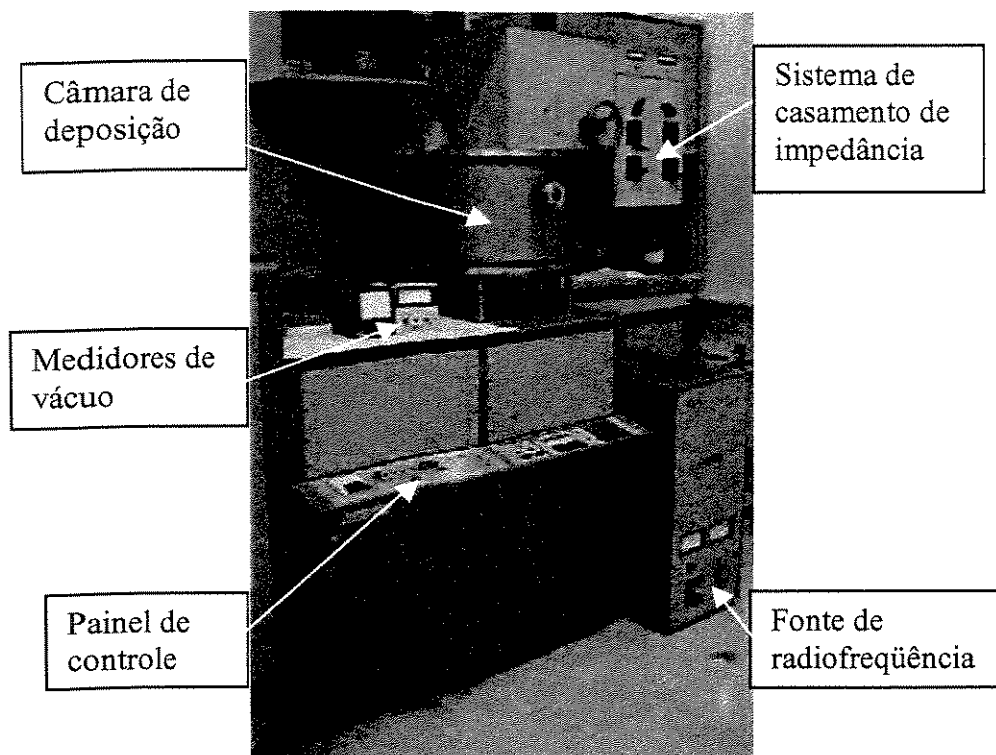


Fig. 5.1 - Sistema de deposição por sputtering RF.

O equipamento possui um mecanismo para movimentação de um anteparo entre o catodo e o anodo, que é acionado por um comando externo. Este sistema permite estabelecer a descarga entre o catodo e o anteparo, a fim de realizar uma limpeza prévia da superfície do alvo antes do início da deposição.

O tempo típico para o bombeamento do sistema após o fechamento da câmara é de aproximadamente três horas para uma pressão residual de 2×10^{-6} Torr. Para a realização das experiências, foi utilizado um alvo de tântalo de 75 mm de diâmetro, com 99,999% de pureza.

Antes de cada deposição era realizada uma etapa de limpeza do alvo, com pressão de argônio de 1×10^{-3} Torr e potência aplicada de 150 W, durante 15 minutos. Após este

procedimento, as condições de deposição eram ajustadas e o anteparo removido para o início da deposição do filme.

3. Parâmetros utilizados na deposição e caracterização dos filmes de nitreto de tântalo

As experiências iniciais de deposição de nitreto de tântalo foram feitas visando obter um filme com uma concentração de nitrogênio entre 10% e 15% [2]. Os principais parâmetros de controle nesse processo são: pressão parcial de nitrogênio, pressão total, potência aplicada, temperatura de substrato e tempo de deposição.

As amostras obtidas foram caracterizadas através de análise de taxa de deposição, composição dos filmes obtidos e ensaios de oxidação anódica para a verificação da formação do filme de pentóxido de tântalo.

Os substratos utilizados foram placas de vidro sódio-cálcico com dimensões de 5x5cm e 2mm de espessura. A limpeza das placas foi realizada numa solução de detergente alcalino em água na proporção 1:20 em volume, a 80°C por 15 minutos, seguido dessa mesma solução em ultra-som por 5 minutos, lavagem com água deionizada e secagem com jato de nitrogênio.

A deposição dos filmes foi realizada utilizando gases ultra puros: argônio e nitrogênio com pureza de 99,999%. Os parâmetros utilizados nas primeiras deposições dos filmes de nitreto de tântalo foram:

- pressão parcial de nitrogênio : 1×10^{-4} Torr;
- pressão total (nitrogênio + argônio) : 1×10^{-3} Torr;
- potência aplicada: 150 W;
- temperatura do substrato : 200°C;
- tempo de deposição: 90 minutos.

O primeiro controle realizado nos filmes depositados foi a verificação da sua aderência, primeiro através de inspeção visual e em seguida pelo método da fita adesiva [3]. Nossas amostras apresentaram inicialmente falhas de aderência dos filmes. A ocorrência dessas falhas estava em parte relacionada com a limpeza dos substratos, diminuindo após adotarmos o processo de limpeza apresentado no início do parágrafo. A fim de aumentar a aderência dos filmes, as deposições foram realizadas com aquecimento do substrato a 200°C. Nessa temperatura ocorre uma diminuição na adsorção de umidade ou outras impurezas que possam estar aderidas na superfície do substrato.

A espessura dos filmes de nitreto de tântalo foi avaliada através de medidas de interferometria de múltiplo feixe [4] realizadas num degrau de filme, obtido mecanicamente. O equipamento utilizado foi o microscópio interferométrico da Varian, modelo A-Scope. A taxa de deposição, para filmes obtidos com uma potência de 150 W, ficou ao redor de 40 Å/min. Para se obter um filme com espessura de 3600 Å, era necessário um tempo de deposição de 90 minutos.

A análise da composição do filme depositado foi realizada através de Espectroscopia de Elétrons Auger [5]. O equipamento utilizado para essas análises é um sistema comercial da Varian, com detector cilíndrico do tipo CMA (*cylindrical mirror analyser*) de passo simples. Esse equipamento utiliza um feixe de elétrons como fonte excitadora. As condições do feixe de elétrons para as análises foram as seguintes: energia de 3 keV, intensidade de 1,5 µA e diâmetro de 50 µm. Para a obtenção do perfil de composição foi realizada uma etapa de *sputtering*, utilizando gás argônio numa pressão de 5×10^{-5} Torr, com uma energia do feixe de íons de 1000 eV e amostras inclinadas num ângulo de 50° com relação ao feixe de íons.

Os resultados de composição dos filmes de nitreto de tântalo em porcentagem atômica são apresentados a seguir:

Composição	Tântalo	Nitrogênio	Carbono	Oxigênio
%	55	36	8	1

O valor de 36% obtido para a concentração de nitrogênio no filme, estava distante da faixa recomendada para esta aplicação (10%-15%). A análise Auger mostrou que a pressão parcial de nitrogênio estava muito alta, provocando uma incorporação de nitrogênio muito maior que a desejada. Além disso, a alta porcentagem de carbono incorporado, indicou uma grande contaminação de hidrocarbonetos, provavelmente provenientes do óleo do sistema de bombeamento.

Constatamos através de experimentos de oxidação anódica, que estes filmes de nitreto de tântalo não puderam ser oxidados, pois quando estes eram polarizados anodicamente na célula eletroquímica, ocorria um desprendimento de pequenas bolhas de gás na superfície do anodo, não ocorrendo o crescimento do óxido. Uma possível causa para a liberação dessas bolhas, poderia ser o favorecimento da reação de formação de oxigênio gasoso ao invés da reação de formação de Ta_2O_5 , em função da alta concentração de nitrogênio no filme de nitreto de tântalo.

4. Influência das alterações no sistema e nos parâmetros de deposição sobre os filmes de nitreto de tântalo

Em função do resultado de composição obtido para o filme de nitreto de tântalo, realizamos uma limpeza na câmara de deposição e do sistema de vácuo para minimizar o problema de contaminação por hidrocarbonetos. Uma segunda armadilha fria (já existia uma entre a bomba difusora e a câmara) foi projetada e instalada no sistema, entre a bomba mecânica e a tubulação de acesso à câmara de deposição (para realizar o vácuo primário) e à bomba difusora. A finalidade dessa armadilha era reter o vapor de óleo proveniente da bomba mecânica, principalmente na etapa de bombeamento inicial da câmara, após o fechamento desta. Essa armadilha foi confeccionada em vidro *pirex*, permanecendo imersa em nitrogênio líquido, durante as etapas de bombeamento do sistema e deposição do filme.

Além disso, a pressão parcial de nitrogênio durante a deposição foi diminuída de 1×10^{-4} Torr para 1×10^{-5} Torr. Além disso empregamos duas potências diferentes: 100 W e 300 W, para verificar a sua influência na incorporação do nitrogênio nos filmes. As demais condições de deposição citadas foram mantidas iguais.

As análises de composição por análise Auger apresentaram os seguintes resultados para a amostra de nitreto de tântalo, depositada com potência de 100 W:

Composição	Tântalo	Nitrogênio	Carbono	Oxigênio
%	70	25	3	2

Para a amostra depositada com potência de 300 W, os resultados da análise foram os seguintes:

Composição	Tântalo	Nitrogênio	Carbono	Oxigênio
%	83	17	< 1	< 1

Estas experiências comprovaram a eficiência da utilização de uma segunda armadilha fria no sistema na diminuição da contaminação de hidrocarbonetos. As análises mostraram que a composição de carbono diminuiu de 8% para 3% para o filme obtido com 100 W, e ficou abaixo de 1%, para o filme crescido com 300 W. Observamos ainda que a contaminação de carbono e

oxigênio foi inferior para a amostra depositada com potência maior. Quando comparamos as duas amostras podemos constatar que o filme depositado com maior potência, ou seja com maior taxa de deposição incorporou menos contaminantes, como previsto na literatura [6].

Constatamos que ocorreu uma melhoria na qualidade do filme de nitreto de tântalo. A diminuição da pressão parcial de nitrogênio e a utilização de uma potência mais elevada resultou numa menor incorporação de nitrogênio no filme, sendo que a sua concentração ficou mais próxima da faixa desejada (10%-15%). A amostra depositada com potência de 300W foi o melhor resultado de composição de nitreto obtido neste trabalho, como ficará demonstrado posteriormente.

Estes filmes puderam ser oxidados pelo processo de oxidação anódica, não ocorrendo o desprendimento de bolhas na superfície do anodo, como estava ocorrendo com as amostras anteriores.

5. Parâmetros utilizados na deposição de filmes de tântalo e análise de composição

A deposição dos filmes de tântalo foi realizada empregando os seguintes parâmetros de deposição:

- pressão de argônio: 1×10^{-3} Torr;
- potência aplicada: 200 W;
- temperatura do substrato : 200°C;
- tempo de deposição: 90 minutos.

A análise de composição Auger deste filme, dada em porcentagem atômica, apresentou os seguintes resultados:

Composição	Tântalo	Oxigênio	Carbono	Nitrogênio
%	95	5	< 1	< 1

O que pode ser constatado é, que para o filme de tântalo, houve um aumento da concentração de oxigênio e que este foi mais favoravelmente incorporado na ausência do nitrogênio. Considerando que não foram detectados problemas de vazamento de vácuo no sistema de deposição e que utilizamos argônio ultra puro durante a deposição, essa incorporação

indesejada de oxigênio é provavelmente proveniente da atmosfera residual da câmara, onde tipicamente encontra-se vapor de água, que é muito difícil de ser removido do sistema.

6. Conclusões

As principais limitações encontradas nestas experiências foram relativas ao equipamento utilizado. Houve longo tempo de espera para atingir o vácuo residual, contaminação de óleo da bomba mecânica, baixa taxa de deposição, alguns problemas com vazamentos no sistema de deposição e condições não apropriadas de limpeza da sala onde está o sistema, resultando na formação de defeitos do tipo *pin holes* nos filmes depositados.

Em função do longo tempo para preparação das amostras neste sistema e da realização de um estágio em módulos multi-chip num laboratório no exterior, tivemos que interromper temporariamente este estudo dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo. As amostras que depositamos nesse sistema não foram utilizadas para a construção de capacitores de filme fino e posterior avaliação dos filmes de pentóxido de tântalo como material dielétrico. Isto ocorreu em função dos defeitos apresentados nos filmes depositados e pela necessidade de preparação de várias amostras para variar as condições de crescimento do óxido, o que naquele momento, por motivo de alteração do local de trabalho não foi possível realizar.

7. Referências

- [1] A. Ramos, “Características dos filmes finos de Si:H-a obtidos por pulverização catódica (‘RF sputtering’)”, Tese de mestrado, DSIF/FEE/UNICAMP, (1991).
- [2] T. Kalfass, Institut für Netzwerk und Systemtheorie, Universidade de Stuttgart, Comunicação pessoal.
- [3] D. S. Campbell, “Mechanical Properties of Thin Films”, Cap. XII, *in*: “Handbook of Thin Film Technology”, L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 12-1.
- [4] W. A. Pliskin and S. J. Zanin, “Film Thickness and Composition”, Cap. XI, *in*: “Handbook of Thin Film Technology”, L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 11-1.
- [5] S. Wolf and R. N. Tauber, “Silicon Processing for VLSI Era”, Volume I, Lattice Press, California (1986).
- [6] G. E. McGuire, “Semiconductor Materials and Process Technology Handbook”, Noyes Publications, New Jersey, (1988).

Capítulo VI

Deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizando o sistema de magnetron *sputtering*

1. Introdução

As experiências de deposição de filmes de tântalo e nitreto de tântalo tiveram continuidade no laboratório IMEC localizado em Leuven na Bélgica, durante a realização do treinamento realizado na área de módulos multi-chip.

A disponibilidade de um sistema de deposição por magnetron *sputtering* com mais recursos e alta taxa de deposição possibilitou a melhoria de algumas características dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo, como veremos a seguir.

2. Descrição do sistema de deposição - UTT 400 da Balzers

O sistema de deposição utilizado para a deposição dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo no IMEC é da marca Balzers, modelo UTT 400 e está alocado numa sala limpa, classe 1000. Este sistema, apresentado na Figura 6.1, é descrito resumidamente a seguir:

- sistema de bombeamento composto de bomba mecânica rotativa e bomba turbomolecular, com armadilha fria, sensores térmicos do tipo *Pirani*, para vácuo primário e sensores de alto vácuo por ionização (*UHV ionization gauge head*), ambos da marca Balzers. A pressão residual típica desse sistema é de $7,5 \times 10^{-8}$ Torr.
- sistema de porta-alvos com quatro posições disponíveis para alvos de 50 mm. Possui catodo magnetron em três posições, sendo duas acopladas com fonte DC e uma com fonte RF. O porta-alvos está inclinado em um ângulo de 30° com a vertical.
- porta-substrato rotativo de 75 mm de diâmetro, para um único substrato, com possibilidade de aquecimento. A uniformidade de espessura típica para filmes depositados nessa configuração é melhor que 5%, de acordo com caracterizações anteriores.

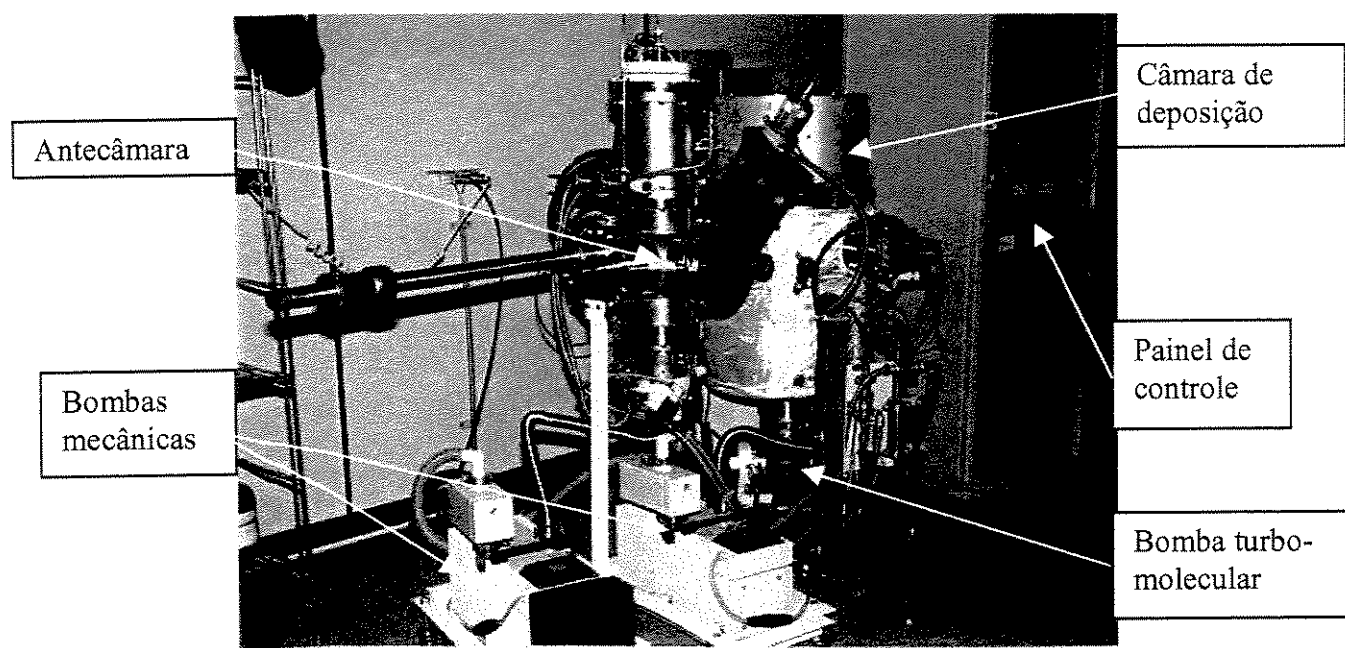


Fig. 6.1 - Sistema de deposição por sputtering UTT 400 da Balzers.

O sistema possui uma antecâmara (*load lock*), para permitir o carregamento e a retirada das amostras, sem quebrar o vácuo da câmara de *sputtering*. Esta antecâmara opera com uma bomba mecânica rotativa.

3. A deposição dos filmes e sua caracterização

Os substratos utilizados foram placas de vidro sódio-cálcico com dimensões de 5x5cm e 1mm de espessura. A limpeza desses substratos foi realizada com acetona, álcool isopropílico, água deionizada e secagem em estufa.

Para a deposição dos filmes utilizamos um alvo de tântalo da Balzers com pureza maior que 99,97% e os gases argônio e nitrogênio ultra puros (99,999%). As deposições de tântalo e nitreto de tântalo foram realizadas sem aquecimento do substrato, com a exceção de uma amostra, onde foi especificada a condição de aquecimento.

A caracterização dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo foi realizada através de análises de composição do filme, taxa de deposição, resistividade e ensaios de oxidação anódica.

A espessura dos filmes foi avaliada através de estruturas formadas por processo de *lift-off* [1] utilizando uma máscara com um padrão de linhas X e Y e fotorresiste AZ 1350H da Shipley (ver condições de aplicação no parágrafo 4.4, Cap.VII). O substrato final continha uma matriz de estruturas quadradas de filmes de tântalo, que formavam os degraus necessários para a

medida da espessura, realizada por perfilometria [2]. Além disso, numa área da amostra havia uma porção contínua de filme, para a medida de resistividade elétrica. O equipamento utilizado para as medidas de espessura dos filmes foi o perfilômetro Sloan Dektak 3030.

A avaliação da resistividade elétrica dos filmes ($\mu\text{ohm.cm}$) foi realizada através de medidas de resistência de folha ou resistência pelicular (ohms/quadrado) e da espessura do filme (Å). As medidas de resistência foram efetuadas pelo método de quatro pontas, no equipamento FPP 5000 da Veeco Instruments Inc, com um arranjo quadrado das pontas de prova.

4. Parâmetros utilizados na deposição e características dos filmes de tântalo

Os filmes de tântalo foram depositados utilizando DC magnetron *sputtering*. A fim de estudar as condições de deposição adequadas e calibrar a espessura do filme, realizamos uma série de deposições, variando a potência aplicada e o tempo de deposição. Utilizando uma pressão de argônio de $2,25 \times 10^{-3}$ Torr, recomendada para esse sistema, experimentamos as seguintes condições de potência : 200, 250 e 300 W para tempos de deposição de 10, 15 e 20 minutos.

Os seguintes parâmetros de deposição foram considerados apropriados para os filmes de tântalo:

- pressão de argônio : $2,25 \times 10^{-3}$ Torr;
- potência aplicada: 250 W;
- tempo de deposição : 15 minutos.

Os filmes obtidos apresentaram uma espessura de 3060 Å e resistividade de 173,2 $\mu\text{ohm.cm}$. A composição dos filmes de tântalo foi determinada através de análises de Espectroscopia de Elétrons Auger [1]. Esta análise foi realizada no equipamento da Varian, conforme descrito no parágrafo 3 do Cap.V. O resultado de composição em porcentagem atômica é apresentado a seguir:

Composição	Tântalo	Oxigênio	Carbono	Nitrogênio
%	94	4	2	< 1

A análise desse filme indicou a presença de 4% de incorporação de oxigênio, o que é um resultado similar ao obtido para os filmes de tântalo obtidos no sistema Varian (parágrafo 5 do

Cap. V). Além disso, o conteúdo de carbono detectado não era esperado, pois a expectativa era que o sistema UTT com bomba turbo-molecular fosse praticamente isento de contaminação de hidrocarbonetos. Convém notar que apesar deste sistema ser equipado com uma armadilha fria, por questões de rotina do laboratório, esta não estava sendo utilizada no período de realização destes ensaios. Esta pode ser uma das razões para a presença de carbono no filme, pois poderia estar ocorrendo um arraste de hidrocarbonetos provenientes do óleo da bomba mecânica para a câmara de deposição.

A utilização de um sistema de deposição por magnetron *sputtering* possibilitou atingir uma taxa de deposição de 204 Å/min para os filmes de tântalo, o que é um valor cinco vezes maior que o obtido para os filmes depositados no sistema RF descritos no Capítulo V.

5. Parâmetros utilizados na deposição e características dos filmes de nitreto de tântalo

Nossas experiências de deposição de filmes de nitreto de tântalo por *sputtering* reativo foram realizadas utilizando RF magnetron *sputtering*. Nosso objetivo era estudar quanto de nitrogênio era incorporado ao filme em função dos parâmetros de deposição, principalmente da pressão parcial de nitrogênio.

Preparamos três amostras do filme em substratos de silício oxidado, com diferentes pressões parciais de nitrogênio: $1,5 \times 10^{-4}$, $4,5 \times 10^{-4}$ e $7,5 \times 10^{-4}$ Torr, a fim de estudar a incorporação do nitrogênio em função da sua pressão parcial. Os demais parâmetros de deposição utilizados foram os seguintes:

- pressão total (nitrogênio + argônio) : $7,5 \times 10^{-3}$ Torr;
- potência aplicada: 250 W;
- tempo : 15 minutos.

Para estas análises de composição do filme foi utilizado o equipamento Auger Physical Electronics, modelo PHI- 600 com uma energia de excitação dos elétrons de 3 keV. Os resultados desta análise não indicaram a presença de nitrogênio em nenhuma das amostras, o que significa em porcentagem atômica, uma concentração menor que 1%. Por outro lado, detectou-se uma forte contaminação de oxigênio, que variou de 10 a 5 %, à medida que o filme era removido.

Este resultado aparentemente nos indicava que havia uma contaminação de oxigênio na linha de nitrogênio, pois como viemos a saber posteriormente esta linha havia sido utilizada

antes para o transporte de oxigênio e poderia não ter sido satisfatoriamente purgada, pois é bastante longa. Além disso, como os substratos utilizados na preparação dessas amostras eram lâminas de silício oxidado, poderia ter ocorrido alguma interferência do oxigênio do SiO_2 , na análise de composição dos filmes de nitreto de tântalo.

Antes de preparar outras amostras, a linha de nitrogênio foi purgada com fluxo de nitrogênio por um período de aproximadamente 30 dias. Outras três amostras de filmes de nitreto foram preparadas. Utilizamos dessa vez substratos de silício sem oxidação e empregamos dois valores de pressão parcial de nitrogênio. Em uma das amostras, o substrato foi aquecido a 200°C , a fim de pesquisarmos a influência do aquecimento na incorporação de nitrogênio no filme.

A Tabela 6.1 apresenta os valores de pressão parcial de nitrogênio utilizados para as três amostras e a composição dos filmes, obtida por análise Auger. Os demais parâmetros empregados foram os mesmos do ensaio anterior.

Como pode ser observado nesta tabela, as análises das três amostras indicaram a presença de nitrogênio, mas também uma porcentagem ainda considerável de oxigênio indesejado. Para as amostras 1 e 2, a concentração de oxigênio é maior que a concentração de nitrogênio. Para a amostra aquecida, a incorporação de oxigênio foi a menor obtida apresentando um valor de 3%, ou seja a metade do valor apresentado pela amostra 2 (6%), mesmo tendo sido depositada com a mesma pressão parcial de nitrogênio. Todas as amostras analisadas apresentaram superfícies fortemente oxidadas.

Tabela 6.1 - Pressão parcial de nitrogênio versus composição dos filmes de nitreto de tântalo.

Amostra	Pressão parcial N_2 (Torr)	Composição (%)
1	3×10^{-4}	Nitrogênio: 2-3 Oxigênio: 7 Tântalo: 90-91
2	6×10^{-4}	Nitrogênio: 4-5 Oxigênio: 6 Tântalo: 90-91
3 Com aquecimento do substrato: 200°C	6×10^{-4}	Nitrogênio: 4 Oxigênio: 3 Tântalo: 93

Após a realização das experiências de deposição dos filmes de tântalo e de nitreto de tântalo neste sistema, observamos que ambos os filmes apresentaram uma contaminação de

oxigênio. Esta contaminação pode ter sido originária de vazamentos no sistema, da existência de impurezas nos gases utilizados e a que consideramos mais provável é na presença de oxigênio na câmara de deposição, proveniente de vapor de água residual. Este vapor de água é bastante difícil de ser removido do sistema, fazendo com que, durante a deposição destes filmes, estivéssemos realizando um processo de *sputtering* reativo não proposital com o oxigênio.

A fim de minimizar o teor de vapor de água na câmara e conseqüentemente a contaminação de oxigênio nos filmes depositados, seria recomendável realizar uma etapa de aquecimento da câmara (*bake out*) antes das deposições.

As figuras 6.2 a 6.5 ilustram resultados da análise Auger. A Figura 6.2 apresenta o espectro padrão para o tântalo com os picos característicos (nas energias de 166, 171 e 179 eV), analisado com uma energia de feixe primário de 3keV. As outras figuras referem-se à análise da amostra 3 da Tabela 6.1. A Figura 6.3 apresenta o espectro da superfície da amostra, onde o sinal de oxigênio pode ser observado, indicando que a superfície está fortemente oxidada. Podem ser observados ainda os picos do tântalo e carbono.

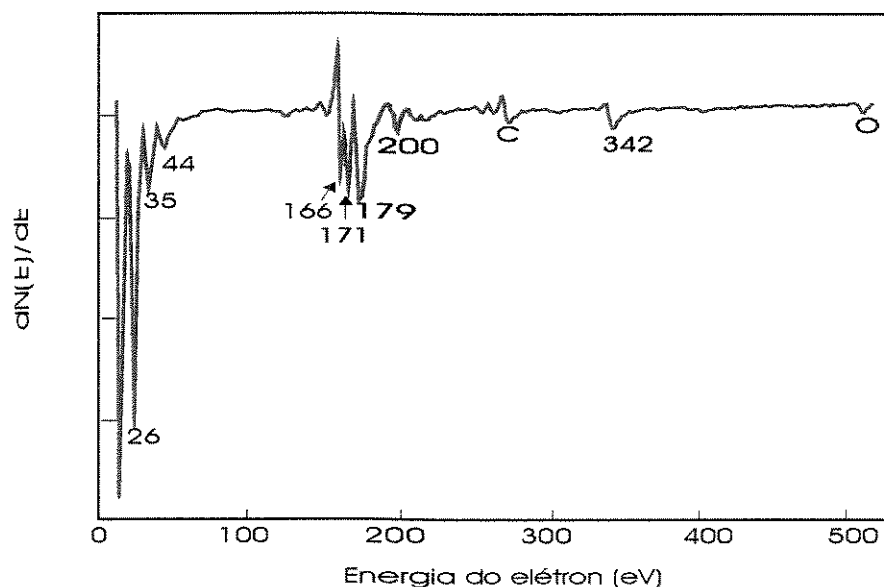


Figura 6.2 - Espectro padrão de uma análise Auger de tântalo realizada com energia de 3keV [3].

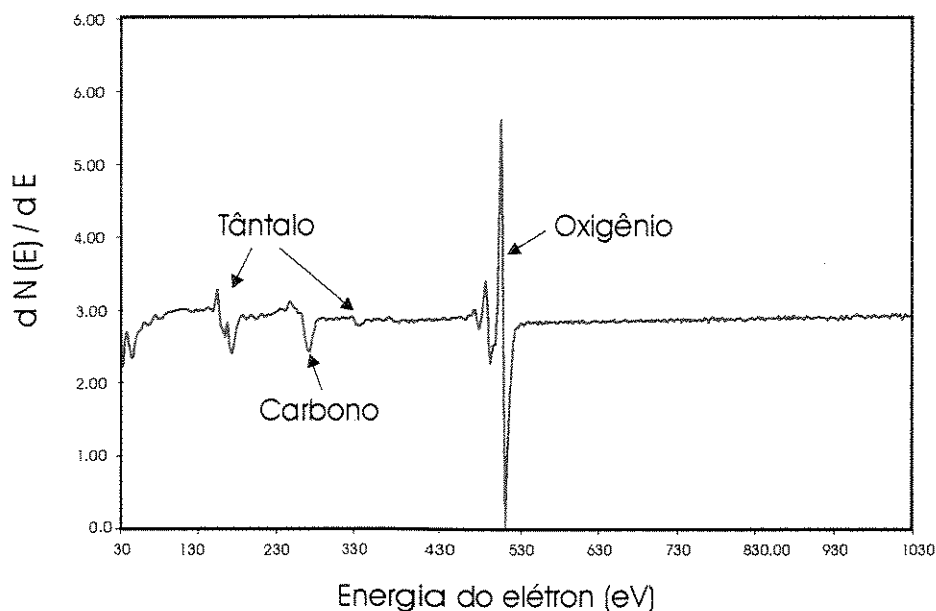


Fig. 6.3 - Espectro Auger da superfície do filme de nitreto de tântalo (amostra 3).

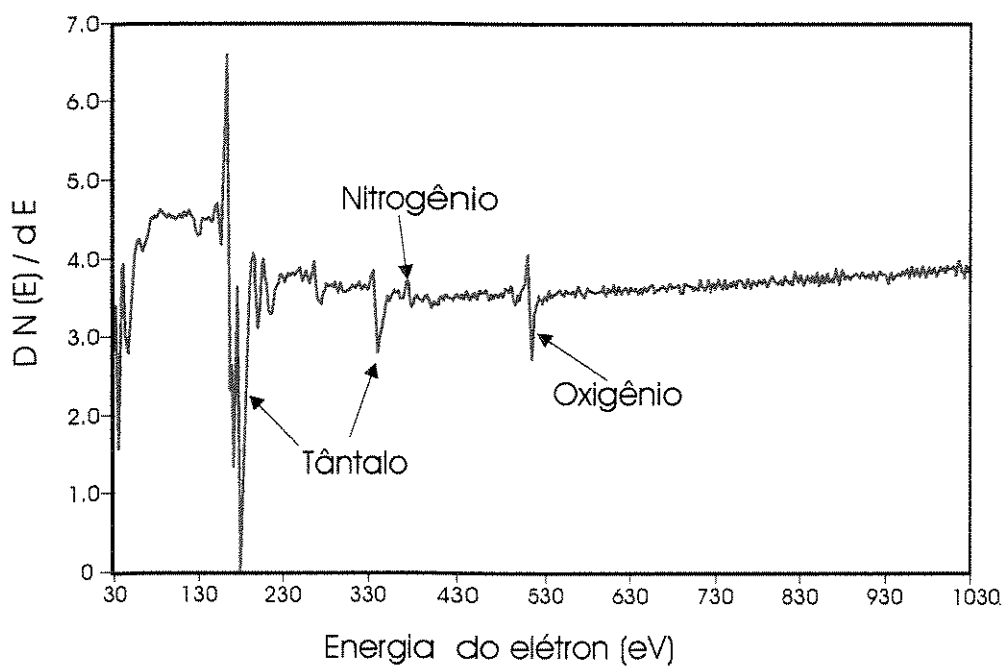


Fig. 6.4 - Espectro Auger do filme de nitreto de tântalo após 30 minutos de corrosão por *sputtering* (amostra 3).

A Figura 6.4 apresenta o espectro do filme de nitreto de tântalo após 30 minutos de remoção de material da amostra por *sputtering*, quando o perfil de composição se estabilizou, ou seja, a composição química da amostra permanece constante. Podem ser observados os picos característicos do tântalo, nitrogênio e oxigênio.

A Figura 6.5 apresenta o perfil de composição para essa amostra em função do tempo de *sputtering*. Nesta figura pode ser verificado o forte sinal do oxigênio na superfície do filme, devido à exposição da amostra ao ambiente. Este sinal diminui à medida que se estuda regiões mais profundas da amostra após a remoção de material por *sputtering*. Após 30 minutos de *sputtering*, os sinais de tântalo, nitrogênio e oxigênio se estabilizaram e consideramos que esta seja a composição do volume da amostra 3.

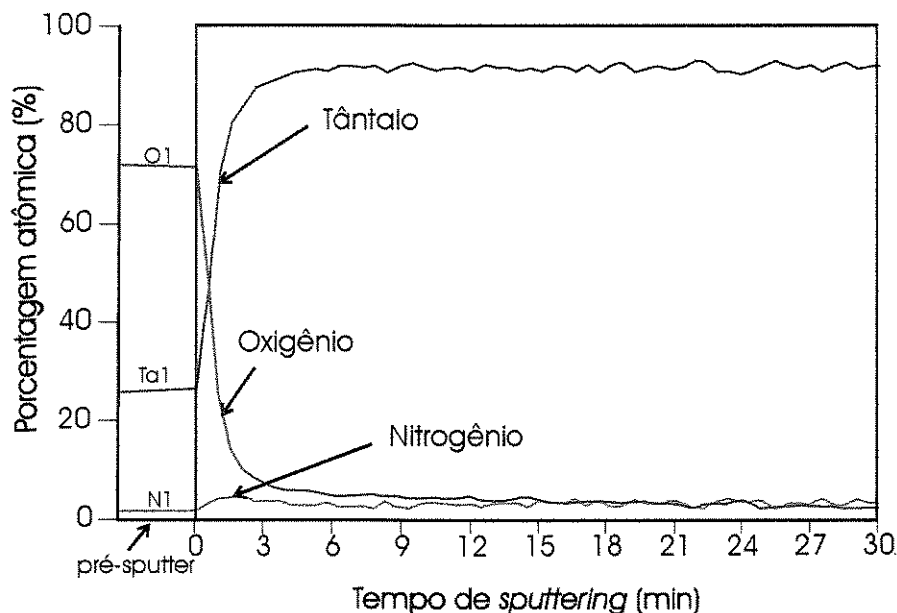


Fig. 6.5 – Perfil de composição de filme de nitreto de tântalo (amostra 3).

5. Conclusões

Os filmes de tântalo e nitreto de tântalo depositados no IMEC apresentaram algumas melhorias de qualidade em relação aos filmes depositados na Unicamp. Estas melhorias foram principalmente: boa aderência dos filmes, ausência de defeitos do tipo *pin holes* e alta taxa de deposição em função da utilização de um sistema magnetron, possibilitando a preparação de várias amostras num mesmo dia.

Considerando a composição dos filmes depositados, os resultados obtidos para os filmes de tântalo foram equivalentes para os dois sistemas de deposição utilizados, apresentando teores similares de oxigênio (5% para o Varian e 4% para o Balzers). No caso dos filmes de nitreto de tântalo não conseguimos, dentro do período de tempo disponível, obter no sistema da Balzers filmes com a composição próxima dos valores desejados. Estes filmes apresentaram uma

pequena proporção de nitrogênio (4-5% máxima) e a presença de oxigênio (7% máxima) para todas as amostras analisadas.

Para realizar as experiências de oxidação anódica dos filmes visando a obtenção de camadas dielétricas de Ta_2O_5 , utilizamos os filmes de tântalo depositados no sistema da Balzers. Como este sistema apresentava uma alta taxa de deposição, várias amostras para estudo podiam ser preparadas num mesmo dia. Os filmes de nitreto de tântalo obtidos neste sistema não foram utilizados para estas experiências de oxidação em função de não apresentarem valores de composição química próximos dos recomendados para este estudo.

Como havíamos recebido uma doação de algumas amostras de filmes de nitreto de tântalo, com características bem definidas e bastante uniformes, decidimos que seria melhor utilizá-las para construir os capacitores a partir de nitreto de tântalo. As amostras foram doadas pelo grupo do Dr. Lueder da Universidade de Stuttgart, cujo trabalho é citado no Capítulo II. As características desses filmes de nitreto de tântalo são apresentadas no Cap. VII.

6. Referências

- [1] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon Processing for VLSI Era", Volume I, Lattice Press, California (1986).
- [2] W. A. Pliskin and S. J. Zanin, "Film Thickness and Composition", Cap. XI, in: "Handbook of Thin Film Technology", L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 11-1.
- [3] L. E. Davies, N. C. Max Donald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Wiber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Perkin Elmer Corporation, USA, 1976.

Capítulo VII

Crescimento dos filmes dielétricos de Ta_2O_5 , confecção e avaliação dos capacitores de filme fino

1. Introdução

Os filmes de pentóxido de tântalo foram obtidos por oxidação anódica de filmes de tântalo e nitreto de tântalo depositados por *sputtering*. Os filmes de tântalo utilizados foram depositados por DC *sputtering* no sistema da Balzers. No caso dos filmes de nitreto de tântalo, como não conseguimos estabelecer um processo padrão de deposição, que nos fornecesse os filmes com a composição desejada, optamos por utilizar os filmes de nitreto que recebemos da Universidade de Stuttgart [1]. Estes filmes possuíam características definidas e uniformes.

Os parâmetros utilizados nas experiências de oxidação anódica dos filmes, as etapas para a confecção dos capacitores de Ta/Ta₂O₅/Al e TaN_x/Ta₂O₅/Al, bem como a sua avaliação elétrica são apresentados neste capítulo. Estas experiências foram realizadas nos laboratórios do IMEC.

2. Características dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo utilizados para crescimento dos filmes de Ta₂O₅

Apresentamos a seguir as características dos filmes que foram utilizados na etapa de crescimento de Ta₂O₅ por oxidação anódica, para posterior confecção dos capacitores. As principais características dos filmes de tântalo, cujos parâmetros de deposição estão descritos no parágrafo 4 do Cap. VI, são as seguintes:

- Espessura de 3060 Å;
- Resistividade de 173,2 μohm.cm;
- Composição do filme (em % atômica) de acordo com análise Auger: 94% tântalo, 4% oxigênio, 2% carbono.

Os filmes de nitreto de tântalo foram depositados num sistema de deposição por *sputtering* da Balzers, modelo DC-Triode Sputron, para múltiplos substratos. As suas principais características são as seguintes:

- Substratos de vidro borossilicato (Corning 7059) de 50x50 mm;
- Filme crescido sobre uma camada de pentóxido de tântalo de 2000 Å, obtido termicamente, para atuar com camada de barreira de proteção do vidro durante a corrosão úmida do tântalo;
- Composição do filme (em % atômica) de acordo com análise Auger: 86% tântalo e 14% nitrogênio;
- Espessura de 2600 Å;
- Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc).

3. Experiências de oxidação anódica e características dos filmes de Ta_2O_5

Para realizar a oxidação anódica dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo, utilizamos a montagem experimental esquematizada na Figura 7.1.

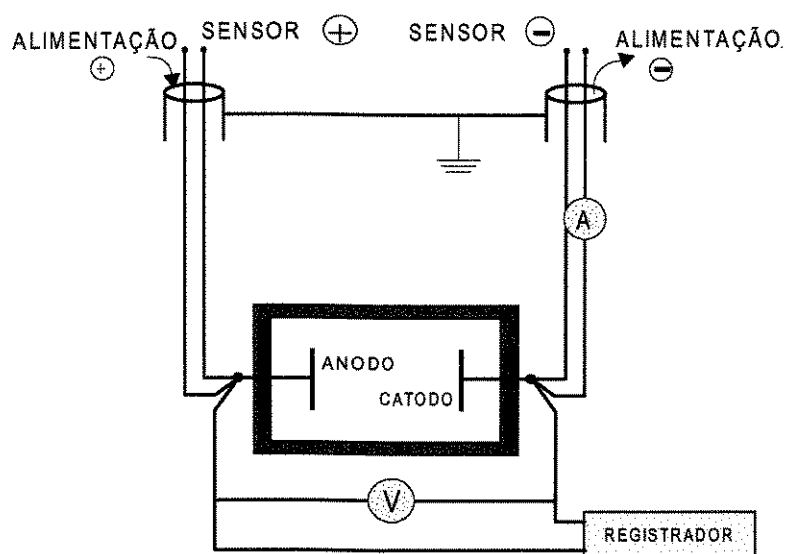


Fig. 7.1 - Esquema da montagem experimental utilizada para a etapa de oxidação anódica dos filmes.

Essa montagem possui uma célula eletrolítica, uma fonte de corrente contínua (Keithley, modelo 237) e dois multímetros para a medição de corrente e tensão durante o processo. O registrador gráfico mostrado na Fig. 7.1 foi utilizado para documentar o crescimento da tensão com o tempo na oxidação anódica dos filmes. A Figura 7.2 apresenta uma fotografia da estação utilizada nesta etapa.

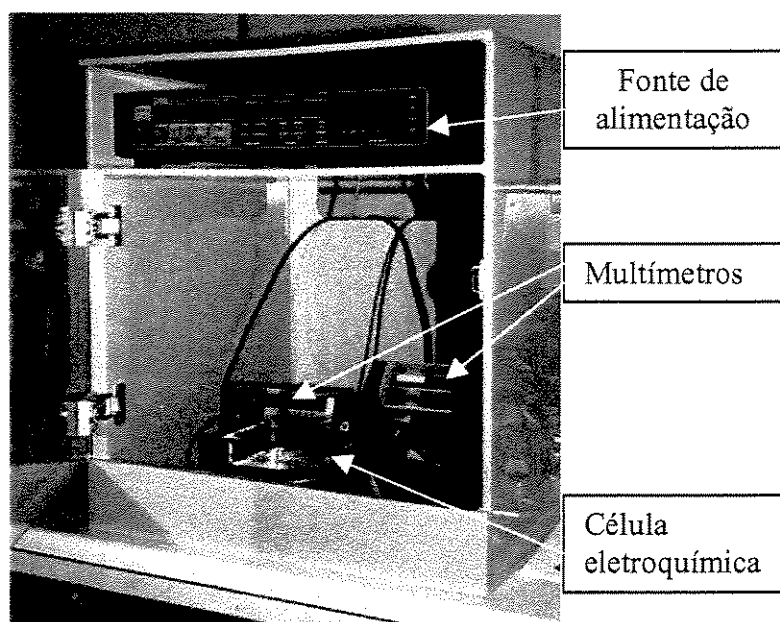


Fig. 7.2 – Estação experimental utilizada para a oxidação anódica dos filmes.

Na célula eletrolítica, foi utilizada como eletrólito uma solução de ácido cítrico PA (pró-análise), com concentração de 0,01% em peso. Os eletrodos utilizados na célula foram: no polo negativo um catodo inerte, constituído por um substrato de vidro com um filme contínuo de tântalo e no polo positivo o anodo, formado por um substrato de vidro com o próprio filme de tântalo ou de nitreto de tântalo a ser oxidado. O processo de oxidação anódica foi sempre realizado na temperatura ambiente ($\sim 24^{\circ}\text{C}$).

As condições de processo empregadas para as amostras de tântalo foram as seguintes: tensões de anodização de 100, 200 e 300 V e densidades de corrente de 0,1; 0,2 e $0,5 \text{ mA/cm}^2$.

Para os filmes de nitreto de tântalo, estudamos uma faixa maior de condições de oxidação anódica. Na primeira série de ensaios, foram utilizadas tensões de anodização de 50 a 350 V (com intervalos de 50 V), para uma densidade de corrente fixa de $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Para as outras amostras, fixamos a tensão de anodização em 200 V e variamos a densidade de corrente, utilizando os seguintes valores: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,5 e $5,0 \text{ mA/cm}^2$.

O processo de oxidação anódica foi realizado em duas etapas [2]. Na etapa principal de crescimento do óxido a corrente é mantida constante e a tensão aumenta até um valor pré-fixado. O valor fixado da tensão determina a espessura do final do óxido.

Na segunda etapa, a tensão é mantida constante e a corrente diminui devido à resistência imposta pelo óxido no eletrólito. O crescimento do óxido continua nessa fase mas numa taxa

menor que anteriormente. Nas nossas experiências, o processo de oxidação era encerrado quando o valor da corrente atingia 5% do valor utilizado na primeira etapa.

Durante a etapa de oxidação, os valores de corrente e tensão foram continuamente monitorados com o auxílio de multímetros. Apresentamos a seguir alguns resultados de taxa de crescimento da tensão de anodização, ou seja, da própria velocidade de crescimento do óxido, em função da densidade de corrente utilizada na oxidação anódica de filmes de tântalo. Estas amostras foram anodizadas com tensão de anodização de 100V.

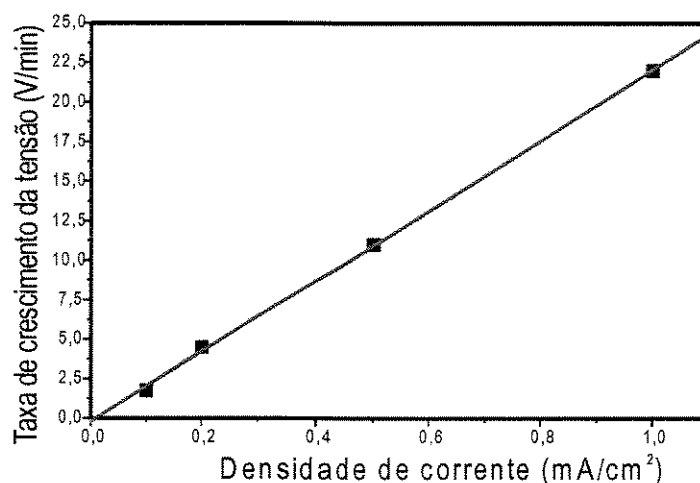


Fig. 7.3 – Taxa de crescimento da tensão de anodização em função da densidade de corrente utilizada, para filmes de tântalo.

Como pode ser observado na Figura 7.3, quanto maior a densidade de corrente utilizada no processo de oxidação anódica, maior será a taxa de crescimento da tensão e consequentemente maior a velocidade de crescimento do óxido. Observa-se um comportamento linear para o crescimento dessa taxa.

Conforme apresentado na Figura 4.5, o aumento da tensão com o tempo, na etapa de crescimento do óxido, apresenta também um comportamento linear. Apresentamos a seguir na Figura 7.4 o registro desta etapa, durante a anodização de uma amostra de nitreto de tântalo. As condições utilizadas foram: tensão de anodização de 350 V e densidade de corrente de 0,2 mA/cm².

Como esperado, o aumento da tensão com o tempo apresenta um comportamento linear. Este foi um resultado típico na anodização das outras amostras. Algumas distorções nesta rampa puderam ser observadas, quando o nível do eletrólito era alterado acidentalmente, permitindo o

molhamento de áreas de metal exposto. Neste caso, o valor da tensão caía até que esta nova região fosse também oxidada, voltando a crescer linearmente logo após, até atingir o valor pré-fixado.

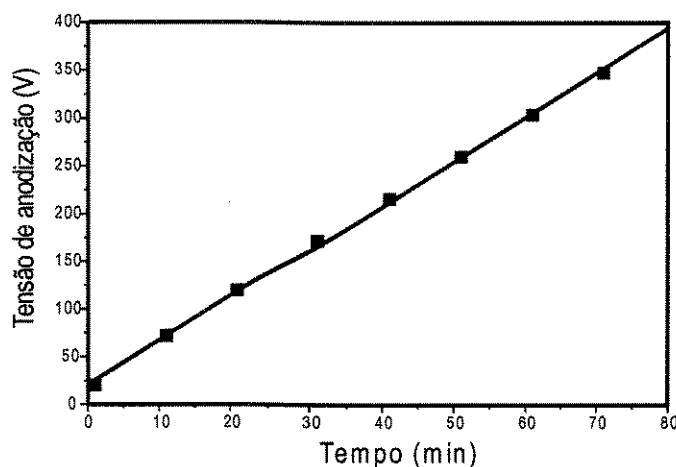


Fig. 7.4 – Comportamento da tensão em função do tempo, durante o processo de anodização de uma amostra de nitreto de tântalo.

Com relação ao tempo de diminuição da corrente na segunda etapa da anodização, observamos que este tempo é maior para os filmes mais espessos e crescidos com menores densidades de corrente. Esse comportamento era previsto, pois espera-se que os óxidos crescidos com menores densidades de corrente sejam menos porosos. Como essa etapa de diminuição da corrente visa proporcionar uma redistribuição de cargas no óxido, isto deve ocorrer mais lentamente em óxidos menos porosos e mais espessos. Temos como exemplo, o tempo de 64 minutos, para a diminuição da corrente de uma amostra de filme de tântalo anodizada com 300 V e densidade de corrente de $0,1 \text{ mA/cm}^2$.

As cores de interferência dos filmes de óxido foram observadas e são muito intensas: violeta, para filmes obtidos com 100 V, verde para 200 V e rosa para 300 V. Para os filmes obtidos a partir de nitreto, o comportamento é similar ao do tântalo, sendo que observou-se a cor azul claro para 50 V, amarelo para 150 V, rosa claro para 250 V e rosa para 350 V. Essas cores não coincidem exatamente com as citadas no parágrafo 7 do Cap. IV, provavelmente em função de diferenças no metal base utilizado.

A avaliação da espessura do filme de pentóxido de tântalo foi realizada através da técnica de elipsometria [3]. Para realizar essa medida, três amostras foram anodizadas a partir de filmes

de tântalo, utilizando três diferentes tensões de anodização: 100, 200 e 300 V com uma densidade de corrente de $0,2 \text{ mA/cm}^2$. O equipamento utilizado para estas medidas foi o Elipsômetro Espectroscópico Sopra ES4G.

Os resultados de espessura de Ta_2O_5 para essas três amostras são apresentados na Tabela 7.1, em função da tensão de anodização, bem como os valores de espessura avaliada a partir de uma taxa de anodização de $17,3 \text{ Å/V}$ da literatura [2]. São mostrados também os valores da taxa de anodização calculados a partir das nossas medidas de espessura.

Tabela 7.1 – Dados de espessura e taxas de anodização do pentóxido de tântalo, em função da tensão de anodização.

Tensão de anodização (V)	Espessura avaliada (Å)	Espessura medida (Å)	Taxa de anodização obtida (Å/V)
100	1730	2020	20,2
200	3460	3800	19
300	5190	5500	18,3

Observamos que os valores de espessura do óxido obtidos por medidas de elipsometria foram sempre maiores que os previstos pela taxa de anodização de $17,3 \text{ Å/V}$. Nossos valores de taxa de anodização estiveram entre 20,2 e $18,3 \text{ Å/V}$. A taxa de $17,3 \text{ Å/V}$ foi obtida para filmes de Ta_2O_5 crescidos a partir de tântalo *bulk*, com uma maior densidade de corrente, sem indicação do eletrólito utilizado. Apesar de utilizarmos essa taxa como referência, as diferenças nas condições dos ensaios podem ter causado os desvios de valores por nós observado.

Além disso, como a taxa de anodização da literatura é referente apenas à primeira etapa da anodização, o crescimento do óxido que ocorre na segunda etapa do processo, apesar de ser muito menor que na primeira, também contribui para o aumento da espessura medida.

4. Confeção dos capacitores de filme fino Ta/Ta₂O₅/Al e TaN_x/Ta₂O₅/Al

Os capacitores de filme fino estudados neste trabalho são constituídos de eletrodos inferiores de tântalo ou nitreto de tântalo, dielétrico de pentóxido de tântalo e eletrodos superiores de alumínio. A Figura 7.5 apresenta os desenhos das máscaras utilizadas para a configuração dos eletrodos inferiores e superiores dos capacitores.

Essas máscaras foram confeccionadas em fotolito por ser um processo simples, de baixo custo e adequado para as dimensões utilizadas no trabalho. O eletrodo inferior (a) é constituído de uma estrutura em forma de um pente com seis colunas iguais de 30 milímetros de altura e 1 milímetro de largura. Nas extremidades inferiores desta estrutura é que ocorre o crescimento do óxido por oxidação anódica, pois o substrato é imerso parcialmente na solução eletrolítica.

O eletrodo superior (b) possui uma estrutura com desenhos numa matriz de 7 linhas por 6 colunas. Cada uma das seis colunas, que são iguais, possui sete contatos com 2 milímetros de largura e alturas de 2; 1; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 milímetros. A estrutura final obtida possui quarenta e dois capacitores, num arranjo que apresenta sete capacitores com áreas diferentes, que é repetido seis vezes.

As duas máscaras possuem quatro marcas de alinhamento em forma de cruz, que são utilizadas para alinhar as estruturas na exposição da segunda máscara.

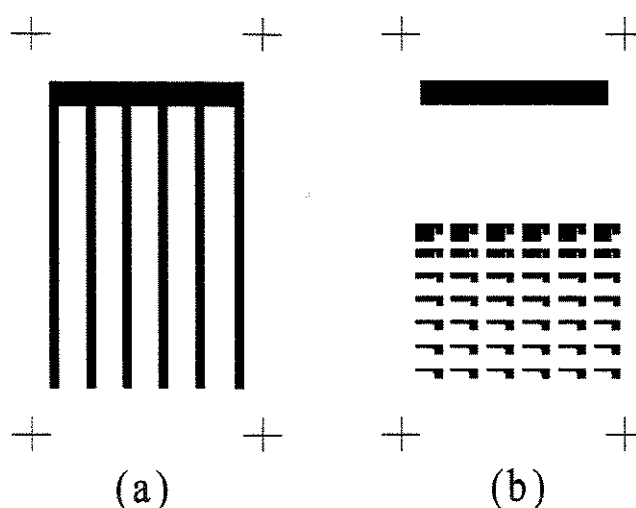


Fig. 7.5 – Esquema dos eletrodos inferior (a) e superior (b) da estrutura de teste.

A seqüência de processo para a construção dos capacitores de filme fino utilizada nesse trabalho é apresentada abaixo, seguida de uma descrição dos parâmetros empregados em cada etapa deste processo (parágrafos 4.1 a 4.4):

- Deposição de filme fino de tântalo por *sputtering* (ou nitreto de tântalo por *sputtering* reativo) para a formação dos eletrodos inferiores (parágrafo 4 do Cap. VI);
- Configuração dos eletrodos inferiores através de etapa de fotolitografia e corrosão úmida;
- Crescimento da camada de pentóxido de tântalo por processo de oxidação anódica ;

- Deposição de filme de alumínio por *sputtering*, para a formação dos eletrodos superiores;
- Configuração dos eletrodos superiores através de etapa de fotolitografia e corrosão úmida.

4.1. Configuração dos eletrodos inferiores através de etapa de fotolitografia e corrosão úmida

Os eletrodos inferiores dos capacitores foram definidos através de uma etapa de fotolitografia, utilizando fotorresiste (TF 20, Shipley), cujas etapas de processamento são descritas abaixo:

- Deposição por *spinner* com velocidade de 5000 rpm, durante 30 segundos (espessura de fotorresiste aproximada 4,1 μm);
- Cura em estufa a 100° C por 30 minutos;
- Exposição do fotorresiste, utilizando a primeira máscara (Figura 7.5-a), em luz ultravioleta por 15 minutos;
- Revelação (solução de uma parte de Microposit 351 da Shipley para três partes de água DI) durante 75 segundos.

A camada de tântalo ou de nitreto de tântalo foi removida utilizando-se a seguinte solução para corrosão: 1HF/2HNO₃/1H₂O (partes em volume) na temperatura ambiente, durante 30 segundos. O fotorresiste foi removido com acetona.

4.2. Crescimento do filme de pentóxido de tântalo por processo de oxidação anódica

O processo de oxidação anódica das amostras foi apresentado no parágrafo 3 deste capítulo. Para esse estudo, foram preparadas nove amostras a partir de filmes de tântalo e doze amostras a partir de filmes de nitreto de tântalo. Os capacitores foram construídos basicamente em função dos dois parâmetros utilizadas na etapa de oxidação: a tensão de anodização e a densidade de corrente.

4.3. Deposição do filme de alumínio por *sputtering*

A deposição do filme de alumínio para a formação de eletrodo superior do capacitor foi realizada por DC magnetron *sputtering*, no sistema de sputtering UTT 400 da Balzers, utilizando os seguintes parâmetros:

- pressão de argônio : $2,25 \times 10^{-3}$ Torr;
- potência aplicada: 250 W;
- tempo de deposição: 10 minutos.

A espessura do filme de alumínio obtido foi de 2450 Å.

4.4. Configuração dos eletrodos superiores através de etapa de fotolitografia e corrosão úmida

A configuração deste eletrodo foi realizada através de processo de fotolitografia (fotorresiste Shipley AZ 1350H). Os passos para o processamento desse fotorresiste são descritos a seguir:

- Deposição por *spinner* com velocidade de 5000 rpm, durante 30 segundos(espessura de fotorresiste aproximada $1,4 \mu\text{m}$);
- Cura em estufa a 90°C por 30 minutos;
- Exposição do fotorresiste, utilizando a segunda máscara (Figura 7.5-b), à luz ultravioleta por 10 minutos;
- Revelação (solução de uma parte de Microposit 351 da Shipley para quatro partes de água DI) durante 65 segundos.

Para a corrosão da camada de alumínio foi utilizada a seguinte solução: $2\text{H}_3\text{PO}_4/2\text{CH}_3\text{COOH}/5\text{H}_2\text{O}$ (partes em volume), na temperatura ambiente durante 10 minutos. O fotorresiste foi removido com acetona. A estrutura final dos capacitores de filme fino é mostrada na Figura 7.6, representada pela superposição das duas máscaras da Figura 7.5.

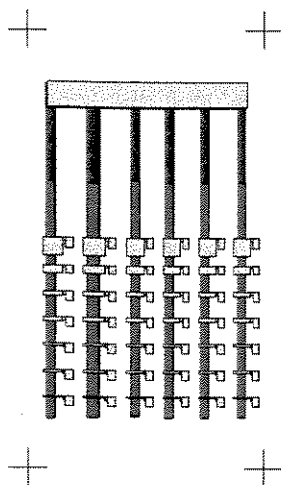


Fig. 7.6 – Esquema da estrutura dos capacitores de filme fino para avaliação.

Um corte transversal do capacitor de filme fino obtido é apresentado na Figura 7.7. Estão indicadas nesta figura as duas pontas de prova, que utilizamos para a realização das medidas elétricas.

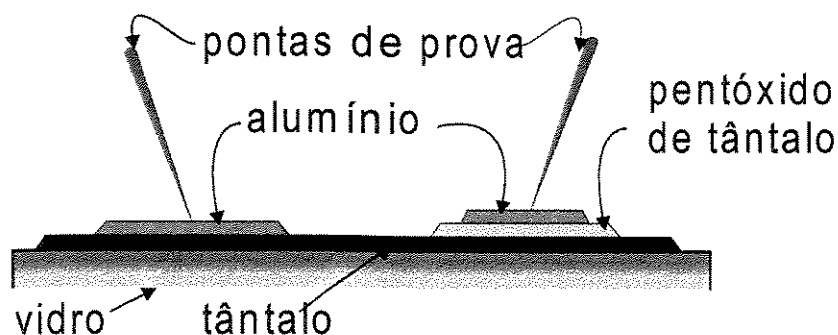


Fig. 7.7 – Esquema de um corte transversal do capacitor de Ta/Ta₂O₅/Al obtido.

5. Avaliação das propriedades dielétricas dos capacitores

Os capacitores de Ta/Ta₂O₅/Al e TaN_x/Ta₂O₅/Al foram caracterizados eletricamente através de medidas de capacitância, corrente de fuga e fator de dissipação. Essa avaliação elétrica teve como finalidade verificar a viabilidade e a aplicabilidade dos processos utilizados, na obtenção de camadas dielétricas de pentóxido de tântalo de boa qualidade e correlacionar os resultados obtidos com os parâmetros de tensão de anodização e densidade de corrente utilizados durante o crescimento do óxido.

Realizamos esta avaliação no laboratório de medidas elétricas do IMEC. Foi utilizada uma estação de medição blindada, com um porta amostras e pontas de prova para acessar os contatos dos capacitores.

Os equipamentos de medida utilizados foram os seguintes:

- HP 4194 A - Analisador de impedância e ganho de fase, para as medidas de capacitância e fator de dissipação;
- HP 4145 B - Analisador de parâmetros de semicondutores, para as medidas de corrente de fuga.

O modelo considerado para avaliação da capacitância foi o modelo paralelo: um capacitor de placas paralelas contendo um dielétrico real (com perdas dielétricas) é eletricamente equivalente a um capacitor contendo um dielétrico ideal C , em paralelo com uma resistência R [4].

As medidas de capacitância foram realizadas na frequência de 1 kiloHertz. Estas medidas são apresentadas em função da tensão de anodização dos filmes e da densidade de corrente empregadas no processo de oxidação anódica. Foram avaliados capacitores da primeira linha da matriz de capacitores (ver Figura 7.6). Esses capacitores possuem uma área de 2mm^2 ($1\text{mm} \times 2\text{mm}$).

5.1. Os capacitores obtidos a partir de filmes de tântalo ($\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$)

Analizamos inicialmente, as medidas de capacitância para os capacitores obtidos a partir de filmes de tântalo. A Figura 7.8 mostra os resultados obtidos das nove amostras analisadas.

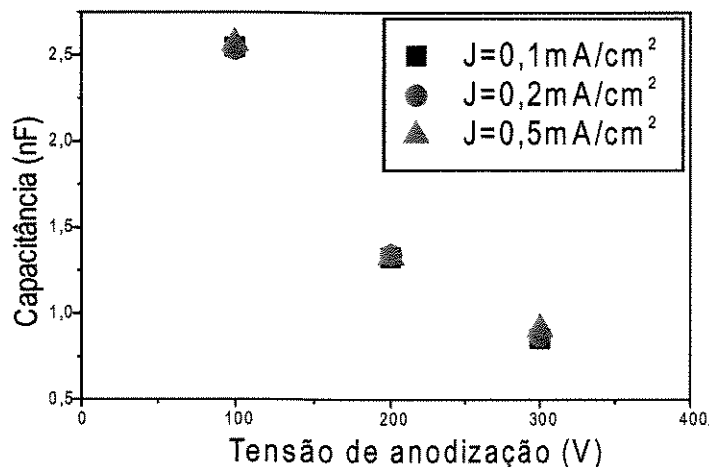


Fig. 7.8 – Capacitância em função da tensão de anodização, na frequência de 1 kHz, utilizando como parâmetro a densidade de corrente.

Essas medidas estão apresentadas em função da tensão de anodização, ou seja da espessura do óxido e da densidade de corrente, ou seja, da velocidade de crescimento do óxido.

Pode ser observada na Figura 7.8 a diminuição do valor da capacitância com a tensão de anodização. Como a tensão de anodização está diretamente relacionada com a espessura do óxido, esse resultado está de acordo com a equação da capacitância para um capacitor de placas paralelas preenchido por um dielétrico onde a capacitância é inversamente proporcional à espessura do dielétrico [5].

Foram analisadas amostras feitas com três tensões de anodização e com três valores de densidade de corrente para cada valor de tensão. Como pode ser observado, dentro dos parâmetros utilizados, a densidade de corrente, ou seja, a velocidade de crescimento do óxido não provocou uma variação significativa no valor da capacitância.

Através dos resultados de medida de capacitância e da espessura de óxido, o valor da constante dielétrica (ϵ_r) do pentóxido de tântalo pode ser calculado a partir da equação da capacitância para um capacitor de placas paralelas, preenchido por um dielétrico [5]:

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_o A} \quad (7.1)$$

C : capacitância medida em farads;

ϵ_o : permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m);

d : espessura do dielétrico em metros;

A : área do capacitor em metros quadrados.

A Tabela 7.2 apresenta os valores da constante dielétrica calculados para três amostras obtidas com 100, 200 e 300 V e densidade de corrente de 0,2 mA/cm².

Tabela 7.2 – Valores da constante dielétrica de pentóxido de tântalo, obtidos a partir de filmes de tântalo.

Tensão de anodização (V)	100	200	300
ϵ_r - a partir da espessura medida	28,9	28,7	27,0

Como referência da literatura [2], temos um valor de 27 para a constante dielétrica de óxidos obtidos por anodização de tântalo. Observamos que nossos resultados indicam uma diminuição no valor da constante dielétrica com o aumento da tensão de anodização ou da espessura do dielétrico. Uma das possíveis razões para este comportamento pode ser a incorporação de espécies do eletrólito, que aumenta com a tensão de anodização e provoca uma diminuição na constante dielétrica [6].

A avaliação da corrente de fuga dos capacitores foi sempre realizada numa faixa de tensão de 0 a 20 V, com polarização anódica do eletrodo de tântalo (tântalo positivo). A Figura 7.9 apresenta os resultados de corrente de fuga em função da tensão aplicada para as amostras obtidas com densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Os dados são apresentados para três valores de tensão de anodização (100, 200 e 300 V).

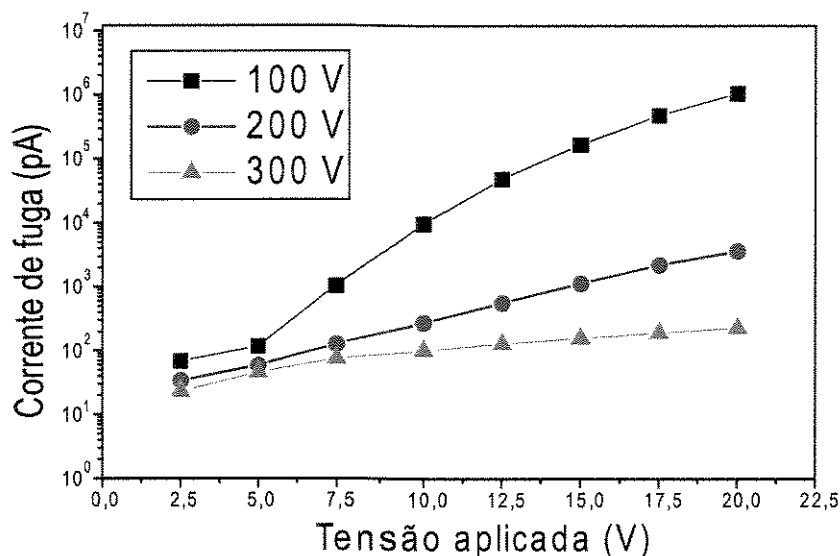


Fig. 7.9 – Corrente de fuga em função da tensão aplicada, utilizando a tensão de anodização como parâmetro (para amostras obtidas com densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$).

Os resultados nas três amostras mostram o aumento da corrente de fuga com a tensão aplicada. Observa-se que, quanto menor a espessura do óxido, maiores os valores de corrente de fuga nos capacitores.

A Figura 7.10 apresenta os valores de corrente de fuga em função da velocidade de crescimento do óxido, para uma espessura fixa do óxido, que foi obtido com tensão de anodização de 200 V. Como pode ser observado, os óxidos obtidos com maior velocidade de crescimento, apresentaram os maiores valores de corrente de fuga. A provável razão para esse

comportamento é, que os óxidos obtidos com uma maior velocidade de crescimento sejam provavelmente menos compactos, mais porosos e com uma maior concentração de defeitos, o que favorece o aumento da corrente de fuga.

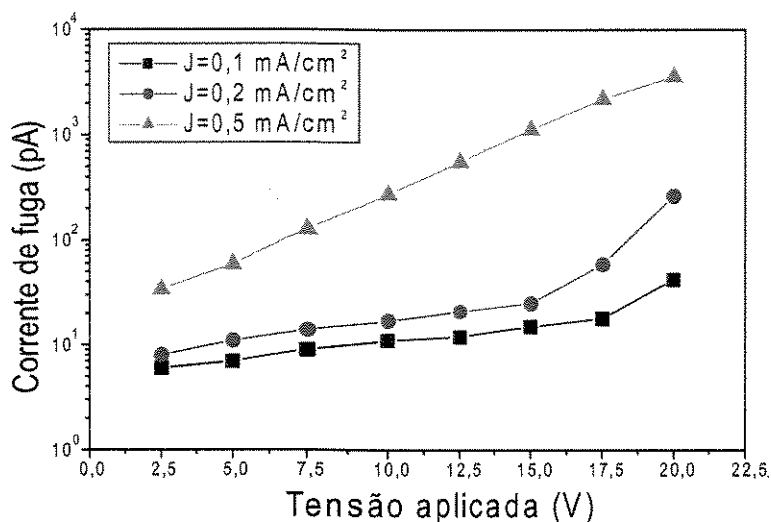


Fig. 7.10 – Corrente de fuga em função da tensão aplicada, utilizando a densidade de corrente como parâmetro (para amostras obtidas com tensão de anodização de 200 V).

A partir das figuras anteriores, podemos concluir que os óxidos de Ta₂O₅ de melhor qualidade (com relação à corrente de fuga) foram aqueles obtidos com maior tensão de anodização e menor densidade de corrente. Isto corresponde aos óxidos mais espessos e obtidos com a menor velocidade de crescimento, sendo que este comportamento está de acordo com a literatura [7].

Apresentamos a seguir os resultados típicos das medidas de fator de dissipação (ou tangente de perda), para os capacitores de Ta/Ta₂O₅/Al, realizadas diretamente no analisador de impedância e ganho de fase HP 4194A. O fator de dissipação está relacionado com a potência termicamente dissipada como calor no dielétrico [8].

Tabela 7.3 – Valores do fator de dissipação dos capacitores Ta/Ta₂O₅/Al em função da tensão de anodização.

Tensão de anodização (V)	100	200	300
Fator de dissipação	0,0148	0,0046	0,0036

A Tabela 7.3 apresenta o fator de dissipação para capacitores obtidos a partir de óxidos crescidos com uma densidade de corrente de $0,2 \text{ mA/cm}^2$, para três tensões de anodização diferentes. Como pode ser observado, quanto maior a tensão de anodização ou a espessura do óxido, menor o fator de dissipação.

Na Tabela 7.4 temos os valores do fator de dissipação em função da densidade de corrente para óxidos crescidos com uma tensão de anodização de 200 V.

Tabela 7.4 – Valores do fator de dissipação dos capacitores Ta/Ta₂O₅/Al em função da densidade de corrente.

Densidade de corrente (mA/cm ²)	0,1	0,2	0,5
Fator de dissipação	0,0043	0,0046	0,0056

Como podemos observar, o fator de dissipação aumenta com o aumento da velocidade de crescimento do óxido. O comportamento do fator de dissipação é similar ao da corrente de fuga, pois também está relacionado com a presença de cargas livres, que se movimentam dentro do óxido, sob o efeito de uma tensão aplicada [8].

5.2. Os capacitores obtidos a partir de filmes de nitreto de tântalo (TaN_x/Ta₂O₅/Al)

Os resultados da capacitância em função da tensão de anodização são apresentados na Figura 7.11. Nesta figura foram utilizadas as medidas de doze capacitores, com óxidos crescidos com densidade fixa de $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Para a tensão de anodização de 200V também foram avaliados os capacitores com óxidos crescidos com diferentes densidades de corrente, conforme indicado no quadro inserido na Figura 7.11.

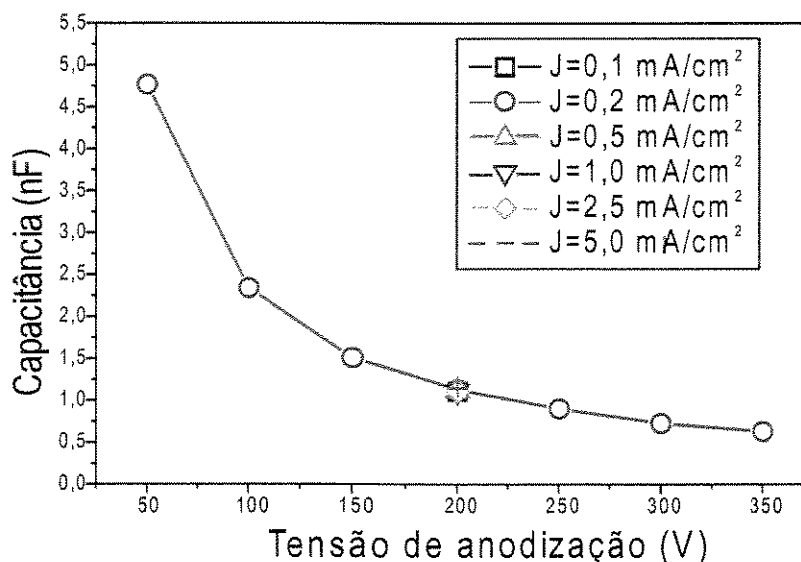


Fig. 7.11 – Capacitância em função da tensão de anodização e da densidade de corrente na frequência de 1 kHz.

A diminuição da capacitância com o aumento da tensão de anodização verificada, corresponde ao aumento esperado na espessura do óxido. Observa-se também que como no caso da Figura 7.8, a variação da densidade de corrente na faixa estudada, não causou uma alteração significativa no valor da capacitância.

Os valores da constante dielétrica ϵ_r calculados para três amostras, analogamente ao parágrafo 5.1, são apresentados na Tabela 7.5. Os valores de espessura de óxido considerados neste cálculo foram os mesmos utilizados nos filmes de tântalo.

Tabela 7.5 – Valores da constante dielétrica do pentóxido de tântalo, obtidos a partir de filmes de nitreto de tântalo.

Tensão de anodização (V)	100	200	300
ϵ_r – a partir da espessura medida	26,7	24,3	22,7

Como referência da literatura [7], temos um valor de 22,3 para a constante dielétrica Ta_2O_5 de capacitores obtidos a partir de filmes de nitreto com 10 % de nitrogênio, o que corresponde ao valor obtido na amostra preparada com tensão de anodização de 300 V.

Observamos que, que como no caso dos filmes de tântalo, ocorreu uma diminuição da constante dielétrica do Ta_2O_5 com o aumento da tensão de anodização. Esta diminuição pode estar relacionada com uma maior incorporação de impurezas do eletrólito para os filmes mais espessos, como analisado no parágrafo 5.1.

Além disso, alguns resultados da literatura [9] mostram que na estrutura de dupla camada formada nos filmes de Ta_2O_5 crescidos a partir de nitreto de tântalo, quanto menos espesso o óxido maior será a proporção da camada isenta de nitrogênio, ou seja, de maior constante dielétrica. Ou seja, camadas mais finas deste óxido apresentam maiores valores de constante dielétrica. Esta poderia ser uma outra razão para a diminuição de ϵ_r verificada na tabela 7.5.

A Figura 7.12 apresenta os valores de corrente de fuga para as amostras obtidas em diferentes tensões de anodização, ou seja, com diferentes espessuras de óxido. Todas amostras para esta avaliação foram obtidas com densidade de corrente de $0,2 \text{ mA/cm}^2$.

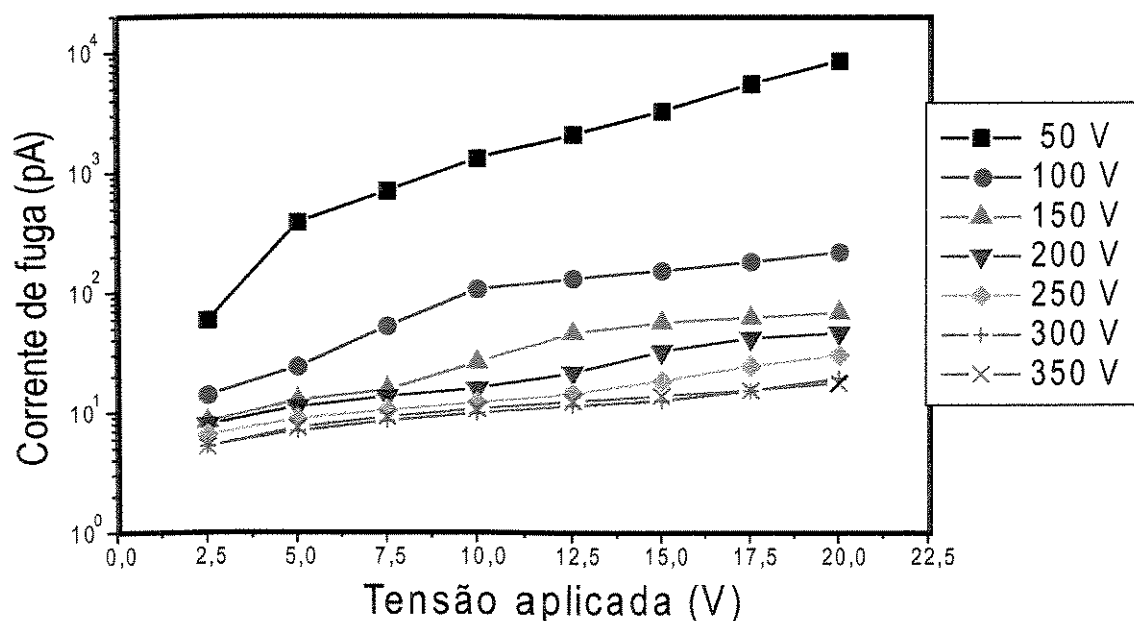


Fig. 7.12 – Corrente de fuga em função da tensão aplicada utilizando a tensão de anodização como parâmetro (amostras obtidas com densidade de corrente de $0,2 \text{ mA/cm}^2$).

Os resultados mostram-se qualitativamente similares aos resultados obtidos com os capacitores de Ta/ Ta_2O_5 /Al (Figura 7.9), isto é, ocorreu um aumento da corrente de fuga com a tensão aplicada para todas as amostras. Observa-se também que, quanto menor a espessura do óxido (menores tensões de anodização), maiores os valores de corrente de fuga nos capacitores.

A Figura 7.13 apresenta os valores de corrente de fuga em função da velocidade de crescimento do óxido, para uma espessura fixa do óxido obtida com tensão de anodização de 200 V. Os óxidos obtidos com maior velocidade de crescimento, isto é, maior densidade de corrente, apresentaram de uma maneira geral, maiores valores de corrente de fuga.

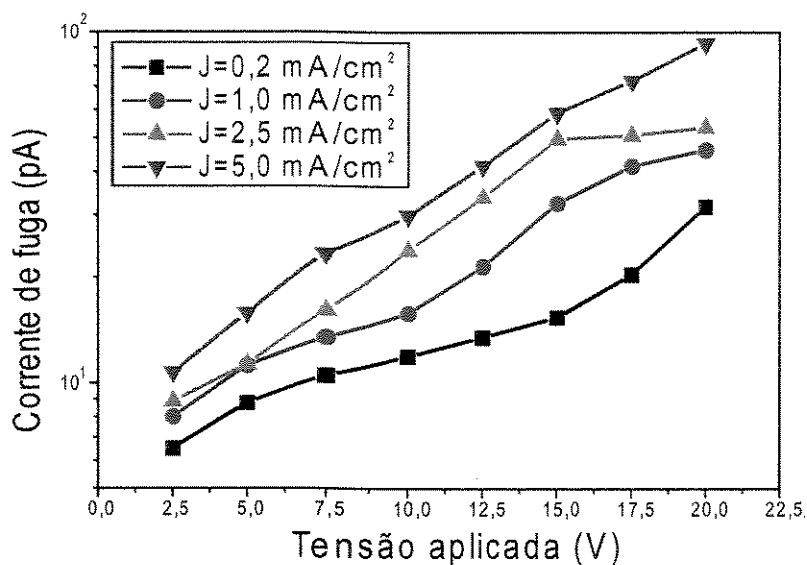


Fig. 7.13 – Corrente de fuga em função da tensão, utilizando a densidade de corrente como parâmetro (amostras obtidas com tensão de anodização de 200 V).

A Tabela 7.6 apresenta as medidas de fator de dissipação das amostras de óxido obtidas de nitrato de tântalo em função da tensão de anodização, com uma mesma densidade de corrente de 0,2 mA/cm².

Tabela 7.6 – Valores do fator de dissipação do pentóxido de tântalo, obtidos a partir de filmes de nitrato de tântalo.

Tensão de anodização (V)	50	100	150	200
Fator de dissipação	0,0049	0,0036	0,0031	0,0028

Como no caso anterior dos filmes obtidos a partir de tântalo, verificamos que quanto maior a espessura do óxido (ou a tensão de anodização), menor o fator de dissipação obtido.

6. Comparação entre os filmes de Ta_2O_5 obtidos a partir de tântalo e de nitreto de tântalo

Os valores de capacitância dos filmes de Ta_2O_5 obtidos a partir de filmes de tântalo foram sempre superiores aos valores obtidos a partir de filmes de nitreto de tântalo. Como exemplo, apresentamos a capacitância de amostras obtidas com tensão de anodização de 200 V, densidade de corrente de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ e área de 2 mm^2 para os dois casos. O valor obtido para os filmes a partir de tântalo foi de $1,34 \text{ nF}$, enquanto foi de $1,13 \text{ nF}$ para a amostra de filmes de nitreto, ou seja, um valor aproximadamente 18% maior.

Os nossos valores típicos de capacitância por unidade de área foram entre $\sim 67\text{-}127 \text{ nF/cm}^2$ para os filmes de $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ e de $57\text{-}117 \text{ nF/cm}^2$ para os filmes de $\text{TaN}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ os quais são valores próximos dos apresentados na literatura ($\sim 70 \text{ nF/cm}^2$) [10]. A discrepância entre os resultados deve-se à diferença de espessura com que estes capacitores foram obtidos. As correntes de fuga por nós obtidas foram $0,85 \text{ nA/cm}^2$ e $0,59 \text{ nA/cm}^2$ para os capacitores de $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ e $\text{TaN}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$, respectivamente. Os valores encontrados na literatura [10] são da ordem de 1 nA/cm^2 e portanto comparáveis com os nossos resultados.

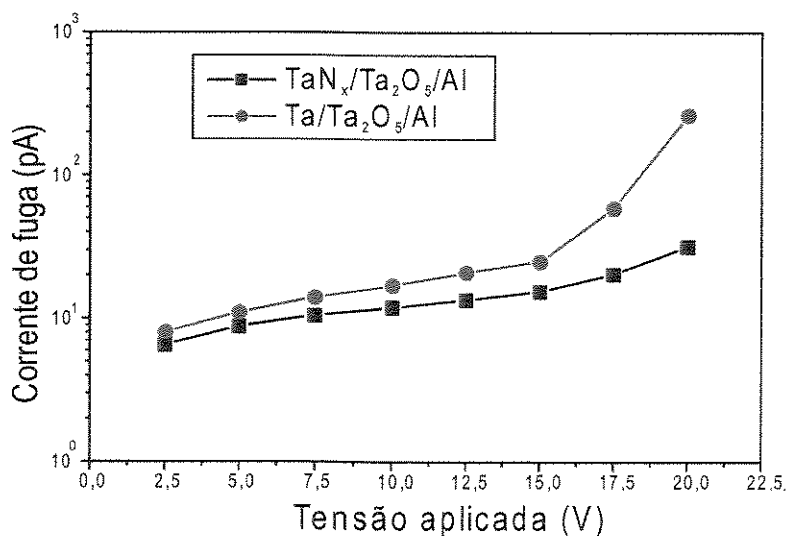


Fig. 7.14 – Comparação da corrente de fuga em função da tensão para capacitores de $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ e $\text{TaN}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ (tensão de anodização de 200 V e densidade de corrente de $0,2 \text{ mA/cm}^2$).

Quando comparamos o comportamento dos dois tipos de capacitores com relação à corrente de fuga, observamos que os capacitores de $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ apresentaram sempre valores mais elevados de corrente de fuga do que os de $\text{TaN}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$, para amostras processadas com

os mesmos parâmetros de anodização. Este comportamento é ilustrado na Figura 7.14 que apresenta um gráfico da corrente de fuga em função da tensão aplicada para amostras obtidas com tensão de anodização de 200 V (densidade de corrente de 0,2 mA/cm² e área de 2 mm²) para capacitores de Ta/Ta₂O₅/Al e de TaN_x/Ta₂O₅/Al, respectivamente.

A tabela abaixo compara valores de fator de dissipação para os dois tipos de capacitores, para amostras obtidas em duas tensões de anodização diferentes, com densidade de corrente de 0,2 mA/cm² (parágrafos 5.1 e 5.2).

Tabela 7.7 – Valores do fator de dissipação de capacitores de Ta/Ta₂O₅/Al e TaN_x/Ta₂O₅/Al.

Tensão de anodização (V)	100	200
Fator de dissipação: Ta/Ta ₂ O ₅ /Al	0,0148	0,0046
Fator de dissipação: TaN _x /Ta ₂ O ₅ /Al	0,0036	0,0028

Comparativamente, o fator de dissipação é menor nos capacitores obtidos com óxidos crescidos a partir de nitreto de tântalo. Na tensão de anodização de 100 V o fator de dissipação passa de 0,0148 para 0,0036, ou seja, um fator de redução de 76%. Já na tensão de anodização de 200 V, o fator de dissipação passa de 0,0036 para 0,0028, ou seja uma redução de aproximadamente 39%.

A introdução de nitrogênio nos filmes de tântalo melhorou as características dielétricas de corrente de fuga e fator de dissipação dos capacitores construídos. Acredita-se que esta melhoria ocorra porque o nitrogênio que se incorpora ao óxido provoca neste uma redução dos defeitos originários da deficiência de oxigênio (diminui a presença de vacâncias no óxido) [10]. Outra razão está relacionada com uma maior estabilidade do eletrodo de nitreto de tântalo. Os átomos de nitrogênio ocupam posições intersticiais na rede cristalina do tântalo, atuando como uma barreira de difusão para o oxigênio do óxido [7].

Para a realização do processo de oxidação anódica utilizamos na preparação do eletrólito um ácido cítrico de grau PA (pró-análise), o que pode ter causado a introdução de algumas impurezas no óxido. A utilização de um material de grau eletrônico (com pureza superior) poderia reduzir essa introdução de impurezas e causar uma melhoria de qualidade do óxido em termos de menores valores de corrente de fuga e fator de dissipação para os capacitores estudados.

7. Conclusões

Os valores da constante dielétrica obtidos para os filmes de Ta_2O_5 obtidos a partir de tântalo foram sempre superiores aos obtidos com filmes de nitreto, conforme apresentado no parágrafo 5. Por outro lado, os melhores resultados com relação ao fator de dissipação e corrente de fuga foram apresentados pelos óxidos obtidos partir de nitreto de tântalo.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, segunda a qual os capacitores obtidos com dielétricos de Ta_2O_5 apresentam melhores características dielétricas de corrente de fuga e fator de dissipação entre outras, quando crescidos a partir de filmes de nitreto de tântalo em comparação aos crescidos de filmes de tântalo. Esta melhoria de desempenho ocorre à custa de uma pequena diminuição no valor da capacitância [11].

8. Referências

- [1] T. Kalfass, Institut für Netzwerk und Systemtheorie, Universidade de Stuttgart.
- [2] D. Gernstenberg, "Thin film capacitors", Cap XIX, *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. I. Maissel e R. Glang, McGraw Hill, USA, (1983), 19-1.
- [3] W. A. Pliskin and S. J. Zanin, "Film Thickness and Composition", Cap. XI, *in*: "Handbook of Thin Film Technology", L. Maissel and R. Glang, Mc Graw-Hill, USA, (1983), 11-1.
- [4] P. Lorrain, "Electromagnetic fields and waves", W.H. Freeman and Company, New York, (1988).
- [5] B. Tareev, "Physics of dielectric materials", Mir Publishers, Moscou, (1979).
- [6] I. Montero, J. M. Albella, C. Ortega and J. Siejka, "Space charge and electret behavior in anodic Ta_2O_5 films", *Thin Solid Films*, **167**, (1988), 95.
- [7] G. Mörsch, "Herstellung von Ta_2O_5 - Dielektrika mit 400 V - Spannungsfestigkeit und deren Anwendung in Dünnschichttransistoren", Tese de doutorado*, Institut für Netzwerk und Systemtheorie, Universidade de Stuttgart, (1988), *Tradução parcial: L. A. C. Almeida.
- [8] N. P. Bogoroditsky, "Electrical Engineering Materials", Editora Mir, Moscou, (1979).
- [9] S. Dueñas, E. Castan, J. Barbolla, R. R. Kola and P. A. Sullivan, "Use of anodic tantalum pentoxide for high-density capacitor fabrication", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **10**, (1999), 379.
- [10] R. R. Kola, M. Y. Lau, S. Dueñas, H. Y. Kumagai, P. R. Smith, R. C. Frye, K. L. Tai and P. A. Sullivan, "Thin film resistors and capacitors for advanced packaging", *Proc. 3rd International Symposium on Advanced Packaging Materials (IEEE)*, (1997), 71.

- [11] R. D. Huttemann, J. M. Morabito and D. Gernsterberg, "Effect of light elements (N, C, O) in tantalum on tantalum capacitor properties", IEEE Trans. on Parts, Hybrids, and Packaging, **PHP-11**, 1,(1975), 67.

Capítulo VIII

Conclusões e recomendações para futuros trabalhos

Neste trabalho apresentamos resultados sobre a obtenção de filmes de pentóxido de tântalo por oxidação anódica visando suas aplicações como material dielétrico em capacitores. Os filmes de pentóxido de tântalo foram crescidos a partir de filmes de tântalo e de nitreto de tântalo depositados por *sputtering*.

Nas experiências de deposição dos filmes de tântalo e nitreto de tântalo enfrentamos dificuldades de obter filmes com a composição desejada, principalmente por causa da incorporação de oxigênio e carbono nestes filmes.

A utilização de uma segunda armadilha fria com nitrogênio líquido introduzida no sistema de deposição, mostrou-se eficiente na diminuição da incorporação de carbono aos filmes. Quanto ao oxigênio incorporado, é mais provável que este seja proveniente do vapor de água residual existente na câmara durante o processo de deposição. Acreditamos que esta incorporação do oxigênio pode ser minimizada com a introdução de uma etapa de aquecimento da câmara antes da deposição, para diminuir o teor de vapor de água residual. Além disso, a deposição de filmes com potências mais elevadas, que resulta em maiores taxas de deposição é recomendada, pois favoreceu a obtenção de filmes com menor incorporação de espécies contaminantes.

As experiências de oxidação anódica bem como o processo de construção de capacitores foram satisfatoriamente realizadas. Os capacitores de Ta/Ta₂O₅/Al e TaN_x/Ta₂O₅/Al foram construídos em função dos parâmetros de obtenção do filme de Ta₂O₅: tensão de anodização e densidade de corrente. Com isso pudemos realizar a correlação destes parâmetros com as características de capacitância, corrente de fuga e fator de dissipação dos capacitores.

Verificamos comparativamente que os capacitores construídos a partir de Ta₂O₅ crescidos com densidades de corrente pequenas, apresentaram menores valores de correntes de fuga e fator de dissipação. Além disso, os capacitores construídos a partir de Ta₂O₅ crescidos com maiores tensões de anodização, ou seja mais espessos, apresentaram menores correntes de fuga.

Os valores de constante dielétrica dos filmes de Ta_2O_5 crescidos a partir de filmes de tântalo foram maiores que os crescidos a partir de filmes de nitreto de tântalo. Os valores de corrente de fuga e fator de dissipação dos filmes de Ta_2O_5 crescidos a partir de nitreto de tântalo foram inferiores aos obtidos a partir de filmes de tântalo. Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura.

Enfim concluímos que o trabalho de realização de uma tese eminentemente experimental oferece sempre surpresas agradáveis, apesar de em primeira instância serem consideradas obstáculos a transpor. Quando nos propusemos a realizar este trabalho tínhamos em mente que seria um primeiro passo no sentido de iniciar o desenvolvimento de uma tecnologia de capacitores de filmes finos de pentóxido de tântalo. Desta forma, abordamos este trabalho com uma visão ampla da obtenção do filme de pentóxido de tântalo até a fabricação de capacitores de teste. Para isto tivemos que iniciar um processo de aprendizagem tanto para o manuseio dos equipamentos de fabricação quanto de caracterização. Neste caminho investimos muito tempo e isto constituiu nosso processo de aprendizagem.

Demos o primeiro passo, ainda muito tímido. Esperamos que a presente tese possa servir aos leitores que tenham interesse em trabalhar nesta área. Acreditamos que existem pelo menos três caminhos importantes que devem ser explorados, que são: o estudo do tratamento térmico destes óxidos com recozimentos rápidos e lentos; a fabricação de estruturas de teste de capacitores em substratos diferentes visando aplicações em módulos de empacotamento eletrônico (módulos *chip-on-board* e multichip) e o estudo da obtenção destes óxidos por processo de deposição química a partir da fase vapor (CVD).