

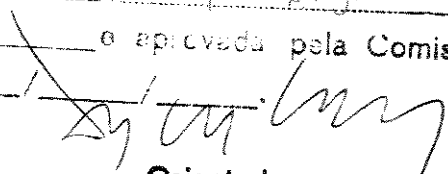
Bacharel e Licenciada em Física  
Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
Universidade Estadual de Campinas - 1989

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da UNICAMP como requisito parcial para a obtenção do título de "Mestre em Engenharia Elétrica"

**FOTODEPOSIÇÃO DE OURO SOBRE SILÍCIO INDUZIDA A LASER**

Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas  
Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Elétrica  
Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica

DEZEMBRO - 1992

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por ANA KÁTIA DE MESQUITA BRAGA  
e aprovada pela Comissão Julgadora em \_\_\_\_\_  
  
Orientador

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Vitor Baranauskas pela oportunidade de realização e viabilização deste trabalho, e por sua orientação;

Ao meu ex-supervisor de estágio, o Sr. Cláudio de Almeida Loural, físico consultor da Área de Dispositivos Optoeletrônicos do CPqD da TELEBRAS, por meu direcionamento na área de microeletrônica e encaminhamento a este Departamento;

Ao Prof. Dr. Carlos I. Z. Mammana, do Instituto de Microeletrônica do CTI, responsável pelo importante fornecimento de água deionizada;

Aos amigos Juscelino H. Okura e Mauro G. Lins, engenheiros da IBM, e à Rita H. B. Jacon, da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, pelas imagens de SEM;

Aos amigos Marcelo Fukui e César R. Rodrigues, engenheiros do DSIF, pelas imagens de AFM;

A amiga Edna Servidone, secretária do DSIF, pela resolução de toda a parte burocrática;

E, por fim, aos meus pais e ao meu marido, José Roberto, aos quais dedico este trabalho.

## RESUMO

Estudamos a fotodeposição de ouro a partir da solução de  $\text{HAuCl}_4$  sobre lâminas de silício tipo  $p$ , induzida por laser de HeNe (632.8nm).

Observamos que o depósito ocorre principalmente pela excitação da interface semiconductor-eletrólito, com os fótons gerando elétrons na banda de condução e transferindo-os para a reação  $\text{Au}^+(\text{aq}) + 1e^- \rightarrow \text{Au}^0(\text{s})$ .

A morfologia dos filmes foi identificada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

Em deposições com a potência do laser focalizada entre  $80\mu\text{m} \leq 2w_0 \leq 240\mu\text{m}$  notamos que, na região central, os átomos de Au tendem a depositar-se na forma cristalina, com crescimento preferencialmente na direção vertical. Nas regiões laterais os grãos não tendem a coalescer pois a mobilidade lateral dos depósitos é muito baixa.

Observou-se a ocorrência de uma espessura limite em torno de 0.9 - 1.0  $\mu\text{m}$ , que é atingida após aproximadamente 5 min de exposição. A granulometria média da deposição na região central do feixe é da ordem de 400 - 900 nm.

## CONTEÚDO

### CAPITULO I

A Utilização do Laser na Área de Processos de Microeletrônica	3
I.1 Litografia na Microeletrônica	4
1.1 O Desenvolvimento na Fabricação dos CIs	4
1.2. Processos Litográficos	9
I.2 Novas Tecnologias	17
2.1 Fontes para Fotogravação	17
2.2 Processamentos com Laser	19
I.3 Especificação do Processo a Laser	25
3.1 Cosiderações Gerais	25
3.2 Lasers Utilizados	26
I.4 Referências	32

### CAPITULO II

O Mecanismo de Fotoeletrodeposição	34
II.1 Interação Laser-Semicondutor-Eletrólito	35
1.1 Condutividade nos Semicondutores	35
1.2 Fotocondutividade Microlitográfica	43
1.3 Eletroquímica do Processo	51
II.2 Parâmetros de Processo	54
2.1 Resolução	54
2.2 Taxa de Reação	58
II.3 Instrumentação	61
3.1 Célula Fotoeletrolítica	61
3.2 Sistema Óptico	63
3.3 Limpeza das Lâminas	65
II.4 Referências	69

<b>CAPITULO III</b>	
<b>Análise dos Resultados</b>	<b>71</b>
<b>III.1 Caracterização</b>	<b>72</b>
1.1 Introdução	72
1.2 Análise Morfológica do Filme	75
1.3 Análise do Processo de Deposição Horizontal	94
1.4 Análise do Processo de Crescimento do Filme	97
1.5 Análise da Deposição Mediante o Movimento do Feixe	101
1.6 Análise da Deposição sobre Defeitos Superficiais	102
<b>III.2 Conclusão</b>	<b>107</b>
2.1 Avaliação Geral	107
2.2 Conclusão Final	110
<b>III.3 Referências</b>	<b>112</b>
<b>APENDICE A</b>	<b>113</b>

# **I A UTILIZAÇÃO DO LASER NA AREA DE PROCESSOS DE MICROELETRÔNICA**

## **I.1 LITOGRAFIA NA MICROELETRÔNICA**

1.1 O Desenvolvimento na Fabricação dos CIs

1.2 Processos Litográficos

## **I.2 NOVAS TECNOLOGIAS**

2.1 Fontes para Fotogravação

2.2 Processamentos com Laser

## **I.3 ESPECIFICAÇÃO DO PROCESSO A LASER**

3.1 Considerações Gerais

3.2 Lasers Utilizados

## **I.4 REFERENCIAS**

## I.1 LITOGRAFIA NA MICROELETRÔNICA

### 1.1 O Desenvolvimento na Fabricação dos CIs

Em microeletrônica, a concepção de circuitos integrados (CIs) se dá desde o seu projeto, crescimento do cristal, processamento, até sua montagem e testes.

A área de processos compreende o polimento do substrato, a fotogravação com as técnicas de fotoresiste e fotomáscaras, o etching químico, as metalizações, e todas as demais atividades relacionadas à preparação de cada dispositivo e de seus contatos elétricos.

Dentre as etapas de um processamento, a *litografia* é a que vai definir e executar, propriamente, os padrões geométricos estruturais dos diferentes dispositivos que constituem os circuitos integrados.

O desenvolvimento de novas técnicas de processos está fundamentalmente voltado para esta importante etapa.

É através de tal evolução que poderá tratar-se de problemáticas relacionadas às dimensões críticas dos dispositivos, ao alinhamento, à resolução e à boa relação entre produção e rendimento.

Isso, porque o rendimento de um processo é diretamente dependente da quantidade das etapas litográficas, ou seja, quanto maior o número destas, maior a contaminação, maior o custo, maior a possibilidade de erros, mais tempo gasto e menor a confiabilidade.

Por isso, as pesquisas nesta área visam o

desenvolvimento de todo o sistema litográfico, assim como a tendência de se diminuir cada vez mais os números das etapas envolvidas em todo o processo.

Toda essa preocupação está relacionada à própria evolução dos CIs, que necessitam de uma integração cada vez maior de seus dispositivos constituintes.

Desde o início da fabricação do CI, na década de 1960, há um incentivo muito grande em se diminuir, mais e mais, as dimensões dos dispositivos. A própria invenção do CI resultou da necessidade da diminuição dos circuitos eletrônicos, por motivos militares<sup>1</sup>.

Hoje, além destes, essa integração é motivada por seu melhor desempenho, devido à maior velocidade de operação com menor consumo de potência.

Esta tendência de compactação induziu à contínua redução das dimensões dos dispositivos e conseqüentemente, o aumento da área da pastilha livre, possibilitando a maior densidade de integração. Ver *FIGURA I.1*<sup>2</sup>.

As dimensões críticas passaram a marca do micron na metade da década de 1980, e atingiram meio micron já no início de 1990, podendo chegar à decimos de microns antes ainda do ano 2000.

O número de componentes para uma mesma área de pastilha cresceu, em poucos anos, de um valor unitário, para a casa dos milhões. Ver *FIGURA I.2*<sup>1</sup>

Esse avanço deu-se pelo desenvolvimento ocorrido nas diversas áreas da microeletrônica, principalmente nas relacionadas aos processos de fabricação.

Primeiramente, houve uma preocupação em melhorar as condições de trabalho, a fim de reduzir as contaminações, através



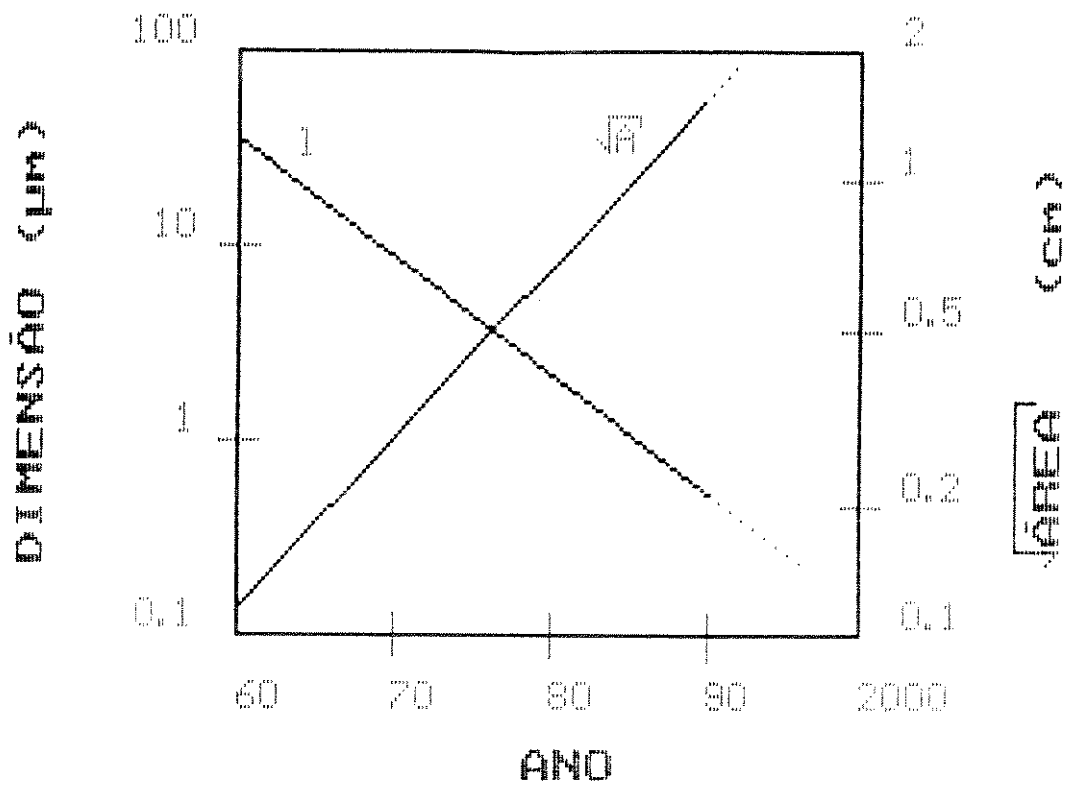


FIGURA I.1 - tendência de compactação

4. COMPONENTES DO CI

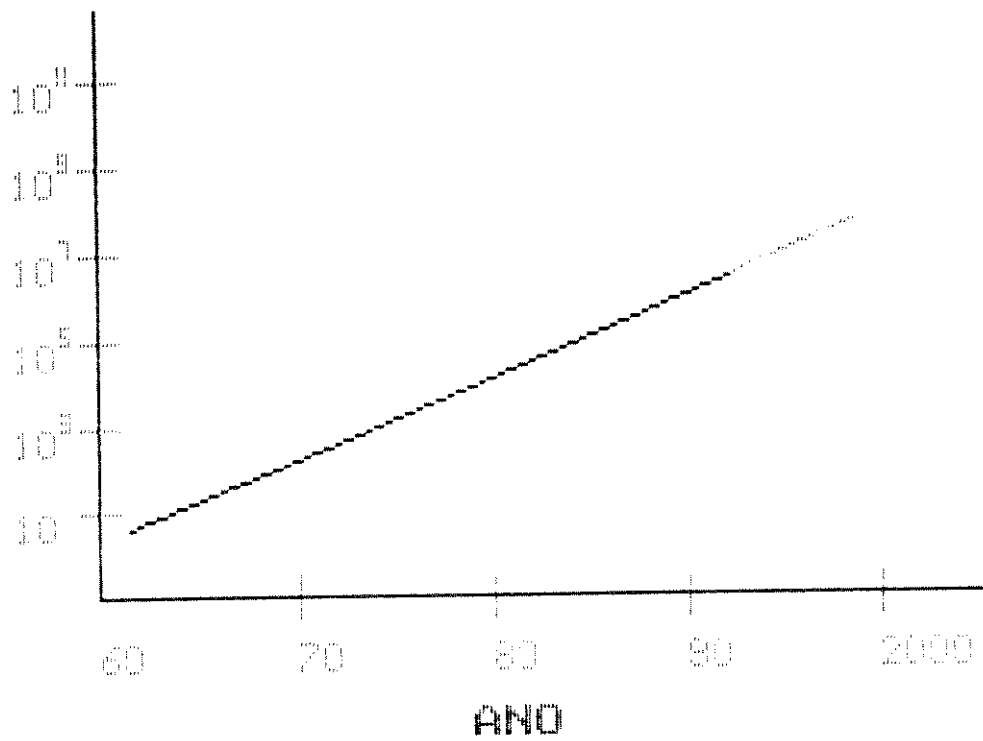


FIGURA I.2 - aumento da integração

da extrema limpeza do ambiente (salas ultra limpas), da utilização de água puríssima (DI) e de produtos químicos de grau eletrônica (VLSI), e automação dos processos.

Também o desenvolvimento na área de *projetos*, pelas teorias de escalamento, permitiu redução das dimensões dos componentes<sup>3,4</sup>.

Na área de processos, a evolução foi imprescindível, e podemos destacar alguns itens<sup>5</sup>.

Os fornos para tratamento térmico lento foram trocados por técnicas de Processamento Térmico Rápido (RTP), o que possibilitou um melhor controle da difusão dos dopantes e menor tempo de processamento.

A tecnologia de vácuo para aplicações de VLSI evoluiu as bombas mecânicas para as de ultra alto vácuo.

Foram aprimoradas as técnicas para obtenção de filmes finos, como a oxidação térmica, a deposição química a partir da fase vapor (CVD), deposição física ("sputtering" e evaporação), dentre outras.

Houve ainda um melhor controle da dopagem através da implantação iônica, facilitando a difusão das impurezas e a utilização de junções rasas.

Também foram introduzidas as variedades nos processos de remoção ("etching"), como o etching seco e úmido, e "lift-off".

Por fim, o que contribuiu muito para o avanço da fabricação dos CIs, foi a evolução das técnicas para caracterização<sup>6</sup>, que são importantíssimas para se obter um bom controle dos parâmetros de constituição dos materiais utilizados.

Entre as técnicas mais importantes para análise da morfologia, composição química, e cristalografia, temos as de microscopia óptica (*Scanning Electron Microscopy* - SEM e *Transmission Electron Microscopy* - TEM), a *Scanning Tunneling Microscopy* - STM, a *Atomic Force Microscopy* - AFM, os métodos de bombardeamento de raios X e elétrons (*Auger Electron Spectroscopy* - AES, *X-ray Emission Spectroscopy* - XES, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS ou ESCA, e *X-ray Fluorescence Spectroscopy* - XRF), a *Rutherford Backscattering Spectroscopy* - RBS, a *Secondary Ion Mass Spectroscopy* - SIMS, a *Laser Ionization Mass Spectroscopy* - LIMS e as técnicas de difração de raios X - XRD, dentre outras.

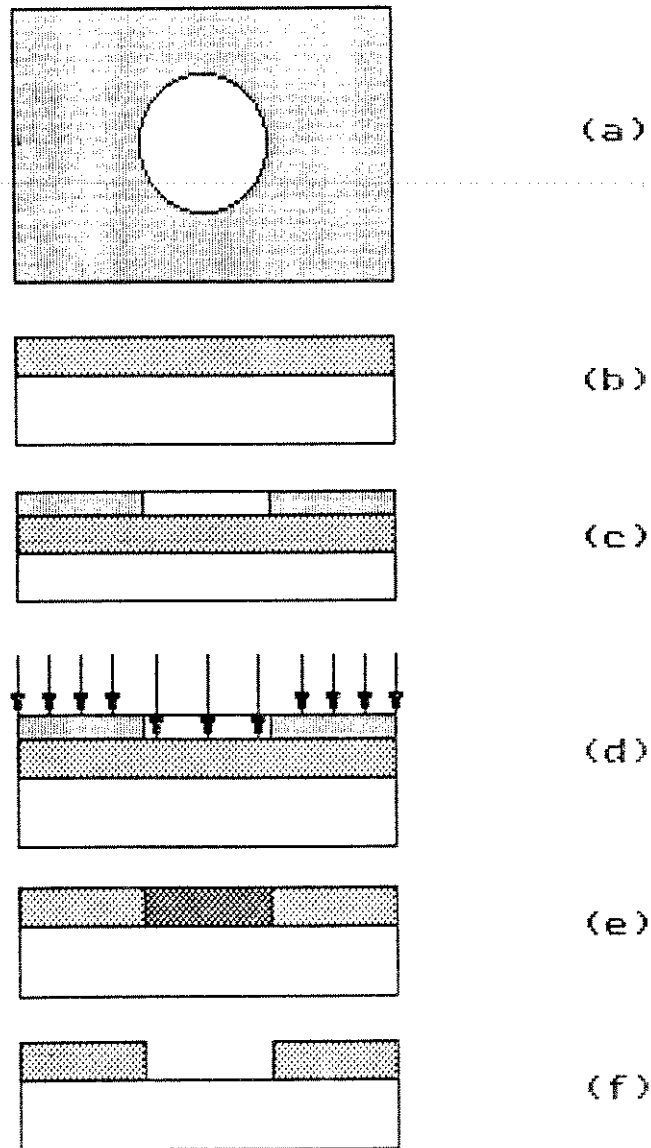
## 1.2 Processos Litográficos

Os processos litográficos criam os padrões geométricos definidos para cada componente dos CIs através da chamada *tecnologia planar*.

A técnica mais convencional consiste na utilização do material *fotoresiste* e de sua *fotogravação* de acordo com os desenhos das *fotomáscaras*, ou máscaras matrizes. Essas podem ser concebidas com os padrões geométricos já na dimensão de integração, ou em escalas maiores, com necessidade de redução durante a transferência.

Depois de fotogravado e revelado, o fotoresiste apresenta os padrões das máscaras. Ver FIGURA I.3.

Preparada a lâmina com o fotoresiste seletivo, os padrões serão transmitidos ao substrato através das etapas de processamentos seguintes<sup>5</sup>, como a deposição, a oxidação térmica, a implantação iônica, o ataque químico, etc.



**FIGURA I.3 - sequência de fotogravação**

- (a) fotomáscara
- (b) fotoresiste sobre substrato
- (c) fotomáscara sobre substrato com resiste
- (d) exposição de luz UV
- (e) sensibilização seletiva do resiste
- (f) substrato fotogravado

Tanto as etapas de fotogração como as próximas, quaisquer que sejam, constituem sequências muito complexas, e com muitas variáveis em questão. Ver FIGURAS I.4 e I.5

Para a deposição, normalmente, utiliza-se as técnicas de PVD (*physical vapor deposition*), onde o material sólido (fonte) a ser depositado é convertido em vapor, fisicamente, e este, transportado até o substrato em vácuo, onde condensa-se, formando o filme.

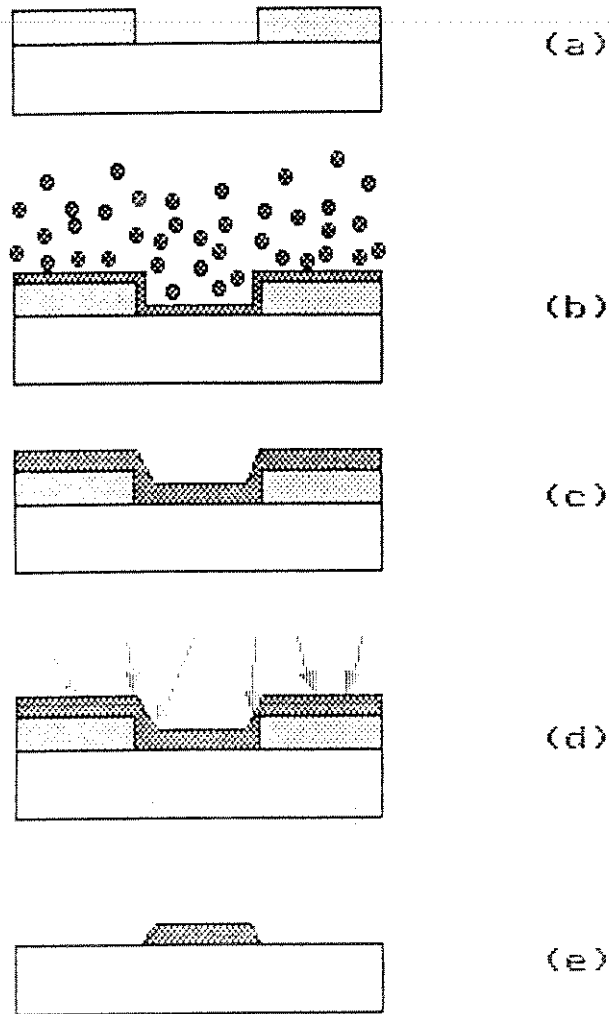
Com este processo, temos a técnica de *evaporação*, onde a fonte sólida é fundida e vaporizada pela adição de calor, e a técnica de *sputtering*, que desaloja os átomos da fonte por meio de um bombardeio iônico.

Cada uma destas técnicas apresentam suas vantagens e desvantagens, que devem ser consideradas quando da escolha entre uma ou outra. E ainda subdividem-se em vários tipos de equipamentos, diferentemente implementados para as aplicações.

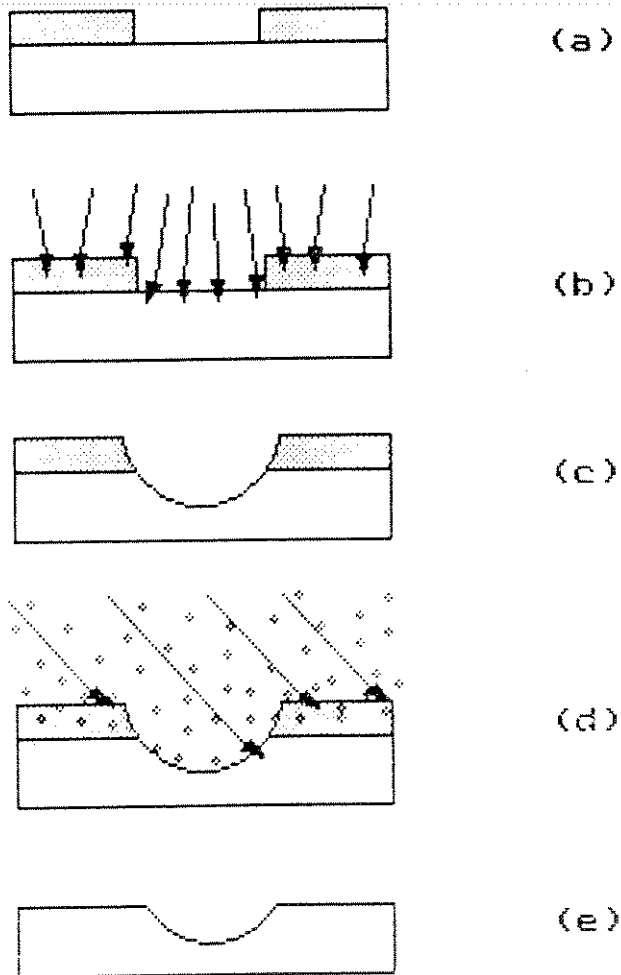
Outro tipo de deposição é o CVD (*chemical vapor deposition*), que é a formação do filme sólido sobre o substrato pela reação de espécies químicas na fase vapor. Os gases reativos são introduzidos, com diluentes inertes, em uma câmara, se decompondo e reagindo sobre o substrato aquecido, formando o filme. Esta técnica, por sua vez, divide-se em vários sistemas diferentes, cada qual com as suas vantagens e desvantagens.

Outro processo importante para a fabricação de CIs é a *oxidação térmica*, que é a formação de uma camada de óxido pela exposição do substrato a um ambiente oxidante, num forno a elevadas temperaturas.

Essa oxidação apresenta uma gama imensa de fatores influentes no sistema, sendo, pois, de vital importância para a qualidade do resultado final.



**FIGURA 1.4 - sequência de deposição**  
 (a) substrato fotogravado  
 (b) processo de deposição  
 (c) depósito  
 (d) remoção do fotoresiste  
 (e) depósito seletivo



**FIGURA 1.5 - sequência de etching**

- (a) substrato fotogravado
- (b) processo de etching
- (c) região atacada
- (d) remoção do fotoresiste
- (e) ataque seletivo



Como método de dopagem eficiente, usa-se a *implantação iônica*, baseada na transferência de massa pela aceleração de íons de espécies desejadas na direção do substrato onde devem penetrar.

É uma técnica moderna e complexa, com muitas variáveis importantes a serem consideradas. A esta, segue-se a difusão controlada das impurezas.

Durante sua fabricação, os dispositivos são ainda submetidos à processos úmidos, como *limpeza e ataque (etching)*, onde são imersos em líquidos reagentes.

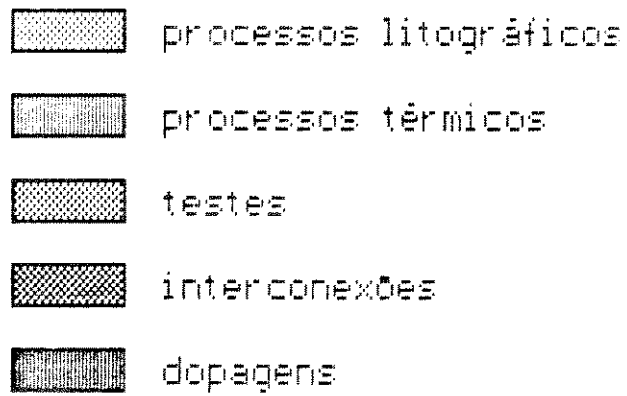
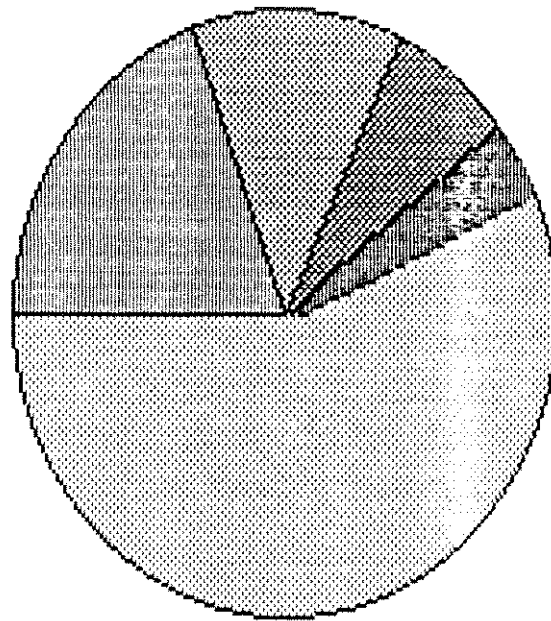
Neste caso, há uma grande preocupação com os produtos químicos utilizados, que devem ser de altíssima qualidade, e que vai influenciar muito os resultados finais obtidos.

Finalmente, o que podemos salientar, é que todos esses processos e técnicas mencionados possuem, particularmente, um infindável número de variáveis e fatores influentes em todo o processamento.

Tudo deve ser considerado durante a fabricação dos dispositivos, desde qual a melhor técnica para determinado objetivo, ou qual material a ser utilizado, até o que é mais econômico, ou o que se tem disponível.

Na procura por novas tecnologias que acompanhem a crescente integração, avançando os processos existentes, vamos dar particular atenção às etapas que utilizam o fotoreste.

Além de ser uma sequência numerosa (ocorrendo muita contaminação), trabalhosa (custo alto) e demorada (toma cerca de 60% do tempo total de concepção), ainda se repete por mais de uma dezena de vezes, para a confecção dos vários componentes de um CI . Ver *FIGURA 1.6*<sup>7</sup>.



**FIGURA 1.6** - tempo das etapas de fabricação

É, pois, um verdadeiro fator limitante, porém fundamental para o contínuo aumento da capacidade de compactação dos circuitos integrados.

Desta forma, há um grande interesse em se tentar reduzir estas etapas, seja pela utilização de novos materiais, simplificação das técnicas, ou substituição das máscaras e fotoresistes convencionais.

## I.2 NOVAS TECNOLOGIAS

### 2.1 Fontes para Fotogravação

A evolução ocorrida nos processos de fabricação de CI até hoje permanece contínua, o que podemos notar na grande quantidade de pesquisas nesta área que são feitas em todo o mundo.

É óbvio que o desenvolvimento para a maior integração não depende apenas do avanço dos equipamentos e técnicas de processos.

Além deste, a área de projetos precisa sempre adequar-se a novos tipos de estruturas, e a procura por novos materiais, intensificar-se.

Mas, apesar de sua importância, não vamos tratar destas, e sim de especificações na área de processamento.

Podemos citar, de imediato, as alternativas à litografia convencional de luz ultravioleta (UV) para sensibilização de resistentes, como a litografia por raios X (RX), por feixe de elétrons, e por feixe de íons. Consideramos, também, os avanços da própria litografia por UV (UV profundo).

Para cada uma das fontes mencionadas acima, são utilizados máscaras e resistentes específicos.

A convencional *litografia por UV<sup>1</sup>* é e ainda vai continuar sendo muito utilizada. Essa radiação é utilizada, pois, quanto menor o comprimento de onda da fonte, maior será a resolução da fotogravação.

Nela, o sistema de sensibilização do fotoresistente com luz

UV pode ser de exposição direta ou exposição pela projeção através de lentes e espelhos. A fonte de UV geralmente é uma lâmpada de mercúrio.

No caso da fotogração direta, a máscara e o substrato com o resiste podem estar próximos ou em contato, sendo que os padrões das máscaras devem ter as dimensões dos CIs.

A sensibilização com proximidade não danifica a máscara, porém sua resolução é prejudicada pela difração. Na sensibilização com contato a resolução é boa, mas ocorrem danos nas máscaras.

No caso da fotogração por projeção, as máscaras possuem dimensões algumas vezes maiores do que as do CI. São reduzidas por um sistema óptico de lentes e espelhos. Este processo reduz os efeitos de difração e permite um bom alinhamento entre exposições sucessivas. Dentro desta técnica citamos a fotogração por varredura UV, conhecida como "scanning projection".

A litografia por  $RX^{1,5}$  é muito interessante uma vez que, nesta faixa do espectro, os comprimentos de onda são ainda menores que os do UV, o que minimiza efeitos de difração, permitindo melhor resolução do sistema óptico e significando vantagens para litografia. Os raios X não são espalhados pelo resiste, e as poeiras orgânicas lhes são transparentes.

Porém, a utilização deste tipo de radiação, traz limitações relacionadas à fabricação de máscaras apropriadas, de resinas sensíveis e de fontes de raios X. Entre estas últimas, as mais promissoras são as fontes de ânodo metálico, e as de síncrotron.

Os sistemas de feixe de elétrons<sup>5</sup> podem ser utilizados tanto na fabricação das fotomáscaras como na litografia em si, para a sensibilização dos resistes.

Nesta técnica a resolução depende diretamente do resiste utilizado, ou seja, da relação entre sua espessura necessária e a energia de aceleração do feixe. Pode haver um retroespalhamento dos elétrons no substrato, provocando uma sensibilização maior do que a esperada, comprometendo assim a resolução do sistema.

As principais fontes de elétrons são as termiônicas, e as de emissão de campo.

A *litografia por feixe de ions<sup>5</sup>* é feita por sua focalização direta, e seu estudo é muito promissor por apresentar algumas vantagens sobre a litografia de elétrons.

Como os ions são mais pesados que os elétrons, esta técnica sofre menos o efeito do retroespalhamento, resultando em uma melhor resolução. Os materiais geralmente empregados como resistes também têm mais sensibilidade para ions do que para elétrons e raios x.

As fontes de ions mais estudadas são as de gás, de metal líquido e de plasma.

## 2.2 Processamentos com Laser

Intimamente ligada à necessidade de redução das etapas de fotogravação e de fotoresiste, o que já vimos ser de grande interesse, as pesquisas por novas tecnologias de microeletrônica entram na área do *laser*.

Dentre as várias aplicações possíveis, seja auxiliando, substituindo ou reduzindo etapas litográficas, a utilização de diferentes tipos de laser tem se mostrado muito promissora. Isso, devido suas propriedades únicas e muito interessantes.

A pequena divergência do feixe laser é um primeiro

aspecto importante, que possibilita uma ótima focalização de pequenas dimensões.

Essa seletividade permite criar padrões de desenhos de acordo com o movimento do feixe em relação ao substrato, ou pela projeção de figuras, dispensando o uso de máscaras de fotoresistes.

É possível, ainda, obter a radiação na forma de pulsos ultra curtos , o que permite o aquecimento extremamente localizado e rápido.

Citemos, então, alguns tipos de processos fotônicos.

Uma das mais tradicionais aplicações do laser é o processamento<sup>8</sup> localizado de materiais como *hardening* (endurecimento), *cutting* (corte), *welding* (soldagem) e, mais a nível de microeletrônica, *alloying* (mistura de materiais), *annealing* (recozimento), *trimming* (aparo), *drilling* (concepção de furos), *scribing* (pontilhação), *marking* (marcação), etc.

Todos esses processos são termicamente controlados, ou seja, são baseados na indução térmica de reações físicas, havendo transformações de fase e de estrutura, mas nenhuma mudança química.

A partir de 1980 iniciou-se o uso do laser para induzir reações químicas que, por seu caráter de serem espacialmente seletivas, levou a um grande interesse da microeletrônica.

A radiação laser passou, então, a ser utilizado para depositar semicondutores, metais e isolantes, a partir da fase gasosa ou líquida, sobre diversos tipos de substratos; também para ataque de vários tipos de materiais microeletrônicos; e ainda para promover reações próximas ou sobre superfícies como oxidação, dopagens, tratamentos térmicos, etc.

Esses mecanismos são, essencialmente, *pirolítico*, onde a energia térmica é que inicia a reação química (processo a altas temperaturas), ou *fotolítico*, onde a energia usada é a dos fótons

(processo à temperatura ambiente).

A aplicação mais imediata é o uso do laser incrementando o processo de deposição CVD. Surge, então, com vantagens, a deposição química a partir da fase vapor a laser (LCVD ou PHCVD).

Consideramos, assim, o caso de deposição sobre um substrato imerso em um meio gasoso, contendo moléculas precursoras do filme desejado, auxiliada pela excitação laser.

As reações para a deposição podem ocorrer já na superfície, quando o gás é transparente à radiação. Neste caso, ou as moléculas do gás são adsorvidas no substrato e, então, excitadas pelos fótons, quebrando-se (processo fotolítico), ou estas impingem num substrato fóton-aquecido, recebendo energia térmica, que as quebra (processo pirolítico)<sup>9</sup>. Em ambos os casos, conforme as espécies desejadas vão se dissociando e acumulando, vai se formando o filme.

Também as reações podem ocorrer na fase gasosa, onde os fótons são seletivamente absorvidos pela molécula do meio, dissociando-se (processo fotolítico) e depositando-se sobre o substrato. Ver FIGURA 1.7<sup>10</sup>.

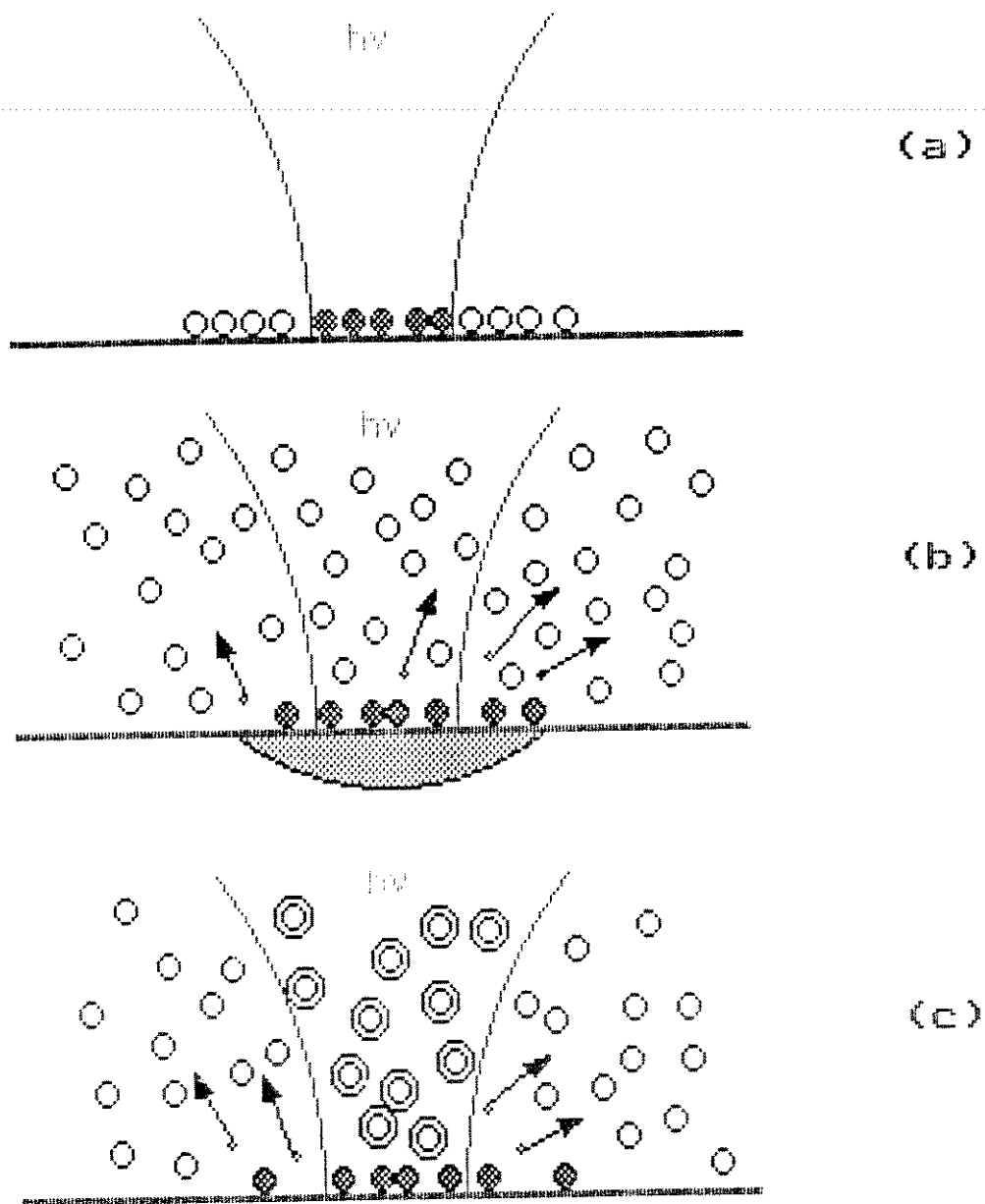
Esta técnica pode ser considerada inovadora no sentido em que dispensa o uso de máscaras de fotoresistes, pois a região de depósito é selecionada pelos movimentos do feixe laser.

Permite, ainda, um ótimo controle térmico na área excitada, ou a realização de deposição à temperatura ambiente, evitando problemas de difusões indesejáveis.

Enfim, as reações são extremamente localizadas e seletivas, pois a energia dos fótons somente é absorvida onde deve ocorrer o depósito, o que não ocorre no CVD normal.

Para a remoção química de material (etching) mediante a indução laser, o mecanismo é análogo ao da deposição.





**FIGURA I.7 - interações laser**

- (a) processo fotolítico de superfície
- (b) processo pirolítico de superfície
- (c) processo fotolítico de ambiente

A reação pode ser controlada pela fotogeração de radicais apropriados ou pela ativação térmica de um ou mais espécies. Seria um plasma etching assistido pelo laser.

Uma grande variedade de espécies gasosas precursoras têm sido usadas para atacar metais, isolantes e semicondutores, principalmente compostos halogênicos, que têm uma grande reatividade com muitos materiais utilizados em microeletrônica.

Outro tipo de etching é a fotoablação pela radiação laser de grande energia, que ocorre sem a necessidade da criação de espécies reativas.

Neste método de remoção direta, a absorção dos fótons altamente energéticos leva à quebra das ligações do material a ser removido e sua ejeção da superfície, sem um aumento significativo da temperatura ou danos ao substrato.

O laser tem sido usado ainda para fotoinduzir reações superficiais como a oxidação, dopagem, etc.

No caso da oxidação, por exemplo, a taxa de crescimento encontrada para tal é muito alta, pois está relacionada ao aquecimento bem localizado da amostra, que na presença de oxigênio provoca uma forte oxidação.

Sobre as reações químicas que ocorrem na superfície, existem ainda as *fotoeletrolíticas*, que resultam da excitação da própria superfície mediante a criação de pares elétrons-lacuna. Este processo envolve a presença de uma espécie iônica (solução), e pode depositar ou remover determinados materiais. É um método a ser especificado mais adiante.

Citamos ainda como aplicação do laser, a substituição das fotomáscaras convencionais por projeções e máscaras holográficas. Para isso, faz-se uso de lasers de alta potência.

Esta técnica de aplicação da holografia em processos de microeletrônica, tem seu maior fator limitante na própria obtenção do holograma. A partir disto, os processos são os convencionais, fotolíticos ou pirolíticos.

Os estudos nesta nova área são muitos, o que demonstra ser uma técnica promissôra e muito interessante, visando a obtenção de fotocópias exatas de padrões tridimensionais, reduzidos a nível de integração.

## I.3 ESPECIFICAÇÃO DO PROCESSO A LASER

### 3.1 Considerações Gerais

Dentre todas as novas técnicas existentes nos processos de microeletrônica vamos nos dedicar especificamente aos processos que utilizam o laser como ferramenta. Por serem os mais variados, poderem contribuir em praticamente todas as etapas de concepção dos CIs e permitirem a prática dos ideais de compactação, estes processos são de singular interesse e importância para a microeletrônica.

Nos limitamos ainda aos processos fotoquímicos, baseados em reações químicas induzidas e seletivas e, por isso, as mais interessantes dentre todas as técnicas a laser. Porém, estes podem estar combinados a processos físicos como o *annealing* (recozimento térmico), significando economia de tempo e material.

Estas interações químicas do tipo fóton-partícula-superfície são conhecidas como *laser writing*<sup>11</sup> e podem ser fotolíticas, pirolíticas, ou fotoeletrolíticas, como já visto anteriormente.

A característica fotoquímica das várias moléculas que possibilita a deposição ou o etching, é estudada desde o ano de 1930.

Em 1964, Kaplan<sup>12</sup> demonstrou um etching de filme fino de chumbo através da dissociação de nitrogênio aumentada fotoquimicamente por luz ultravioleta. E em 1966, Jones<sup>13</sup> demonstrou a possibilidade da deposição de cádmio sobre sílica por processo fotolítico com dimetilcádmio (DMCd), induzido por lâmpada

ultravioleta. Mais trabalhos foram feitos nesta área, nesta época, limitados na sua similaridade. Todos apresentavam taxas de reações muito baixas devido à pouca densidade de potência das fontes de luz existentes.

Com o desenvolvimento do laser, com o qual se conseguiu um pequeno diâmetro focal, maior concentração de potência e variedade do tempo de exposição em até 15 ordens de grandeza, os resultados melhoraram muito, principalmente com o uso dos excimer lasers (UV), a partir da década de 70.

Os primeiros trabalhos desta geração são de Christensen e Lakin<sup>14</sup>, com a pirólise de SiH<sub>4</sub> por radiação infravermelha, e de Deutsch, Ehrlich e Osgood<sup>15</sup>, com a fotólise de DMCD por radiação ultravioleta.

Até hoje, uma infinidade de trabalhos foram e são feitos com técnicas de processamento a laser, com os mais variados lasers e materiais interessantes para microeletrônica.

### 3.2 Lasers Utilizados

Limitando-nos então aos processos de indução de reações químicas seletivas, salientamos os tipos de lasers mais utilizados em microeletrônica considerando, sempre, a necessidade de radiação com pequenos comprimentos de onda como a ultravioleta (UV) ou a visível. A radiação infravermelho (IR), que tem comprimentos de onda maiores, é menos versátil, por ocasionar problemas de difração sobre o ponto focalizado e por não excitar eficientemente moléculas e substratos.

Diversos são os lasers já utilizados em microeletrônica. Destaque deve ser dado aos excimer lasers, que têm grande potência no UV, o que proporcionam estruturas com grandes resolução e

precisão.

Convém citar também os *lasers de raios x*, de futura geração, com comprimentos de onda menores e mais potentes a nível microlitográfico, porém ainda pouco praticados.

As tabelas seguintes<sup>11, 16, 17</sup> ilustram alguns dos processos já mencionados e seus respectivos lasers.

Esses processos estão classificados de forma generalizada, conforme o modo como são induzidos, ou seja, por fotólise ou pirólise.

A *deposição fotolítica* direta é possível para metais, semicondutores, e isolantes. O depósito pode resultar amorfo ou policristalino.

Como o processo ocorre à temperatura ambiente, não é necessário o uso de lasers de alta potência.

Seguem alguns exemplos de deposição por fotólise:

DEPOSIÇÃO	MATERIAL DE PARTIDA	LASER ( $\lambda$ )
Fe	Fe(CO) <sub>5</sub>	Ar+ (257nm)
		ArF (193nm)
		KrF (248nm)
W	W(CO) <sub>5</sub>	Ar+ (257 nm)
	W(CO) <sub>6</sub>	ArF 193nm)
		KrF (248nm)
Cr	Cr(CO) <sub>6</sub>	Arf (193nm)
		KrF (248nm)
Cd	Cd(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ar+ (257nm)
		ArF (193nm)
Zn	CdSO <sub>4</sub>	NeNe (633nm)
	Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ar+ (257nm)
		ArF (193nm)
	ZnSO <sub>4</sub>	HeNe (633nm)

*continua*

DEP.	MAT.	LASER
Al	$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$	Ar+ (257nm)
	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	ArF (193nm)
Bi	$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$	ArF (193nm)
Sn	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	ArF (193nm)
Mn	$\text{Mn}(\text{CO})_5$	Kr (UV)
In	InI	ArF (193nm)
Si	$\text{SiH}_4$	$\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ )
	$\text{SiH}_4+\text{N}_2$	ArF (193nm)
		KrF (248nm)
		XeCl (308nm)
Ge	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	ArF (193nm)
	$\text{GeH}_4+\text{He}$	ArF (193nm)
		KrF (248nm)
		XeCl (308nm)
Ga	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3+\text{H}_2$	Ar+ (257nm)
		ArF (193nm)
$\text{SiO}_2$	$\text{SiH}_4+\text{N}_2\text{O}$	Ar+ (257nm)
		ArF (193nm)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiH}_4+\text{NH}_3$	ArF (193nm)
		$\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3+\text{N}_2$	Ar+ (257nm)
		ArF (193nm)
ZnO	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2+\text{NO}_2$	ArF (193nm)
		KrF (248nm)
SiC	$\text{SiH}_4+\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ )
	$\text{HAuCl}_4$ liq	Nd:YAG (532nm)
Au		ArF (193nm)
		KrF (248nm)
Cu	$\text{CuCN}$ liq	HeNe (633nm)

A deposição pirolítica também tem processado metais, semicondutores e isolantes. Em relação ao processo fotolítico, este é menos sensível a parâmetros como pressão parcial, formação de camada adsorvida e comprimento de onda. Por outro lado depende muito dos parâmetros relacionados à superfície como condutividade térmica, coeficiente de absorção e refletividade, do substrato e do material depositado.

Geralmente são utilizados lasers de alta potência, a fim de se alcançar as temperaturas necessárias para induzir as reações de pirólise.

Exemplos de deposição por pirólise são:

DEPOSIÇÃO	MATERIAL DE PARTIDA	LASER ( $\lambda$ )
Al	$Al(CH_3)_3 + H_2$	Kr (520nm)
	$Al(CH_3)_3$	Ar (514nm)
Cd	$Cd(CH_3)_2 + H_2$	Kr (568nm)
Zn	$Zn(CH_3)_2 + H_2$	Kr (568nm)
	$Zn(CH_3)_2$	Ar (514nm)
Ni	$Ni(CO)_4$	$CO_2$ (10.6 $\mu$ m)
		Ar (514nm)
C	$C_2H_4, CH_4, C_2H_2$	Ar (488nm)
B	$BCl_3$	Ar (514nm)
P	$PCl_3$	Ar (514nm)
Fe	$Fe(CO)_5$	$CO_2$ (10.6 $\mu$ m)
W	$W(CO)_6$	$CO_2$ (10.6 $\mu$ m)
	$WF_6$	$CO_2$ (10.6 $\mu$ m)
		Kr (468nm)
Cu	$CuSO_4$	Ar (514nm)
	$Cu(HCOO)_2$	$CO_2$ (10.6 $\mu$ m)
Si	$SiCl_4 + H_2$	$CO_2$ (10.6 $\mu$ m)
	$SiH_4$	$CO_2$ (10.3 $\mu$ m)

continua



DEP.	MAT.	LASER
GaAs	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{AsH}_3$	Nd:YAG (530nm)
Au	$\text{HAuCl}_4$ liq	Dye (580nm)
Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ liq	Dye (580nm)
Ni	$\text{NiSO}_4$ liq	Dye (720nm)

O *etching* induzido a laser é utilizado principalmente em semicondutores, embora metais e isolantes também possam ser atacados. Os radicais reagentes podem estar em compostos gasosos ou líquidos, e o processo pode ser por fotólise ou pirólise.

Alguns exemplos são:

ETCHING	MATERIAL REAGENTE	LASER ( $\lambda$ )
GaAs	$\text{CH}_3\text{Br}$	Ar+ (257nm)
	$\text{Cl}_2$	Ar+ (257nm)
	$\text{CF}_3\text{Br}, \text{CH}_3\text{Br}$	ArF (193nm)
	$\text{Br}_2$	Ar (488nm)
InP	$\text{CH}_3\text{I}, \text{CH}_3\text{Br}, \text{CH}_3\text{Cl}$	Ar+ (257nm)
Si	$\text{Cl}_2, \text{HCl}$	Ar (514nm)
	$\text{Br}_2$	Ar (488nm)
	$\text{SF}_6$	$\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ )
	$\text{XeF}_2$	$\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ )
Ge	$\text{Br}_2$	Ar (488nm)
$\text{SiO}_2$	$\text{SF}_6, \text{CF}_3\text{Br}, \text{CF}_2$	$\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ )
	$\text{Cl}_2$	Ar (458nm)
Au	$\text{NaI} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Kr (520nm)
Ta	$\text{XeF}_2$	$\text{CO}_2$ (10.6 $\mu\text{m}$ )
GaAs	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ liq	Ar (VISÍVEL)
		HeNe (633nm)
		HeCd (440nm)

continua

ETCH.	MAT.	LASER
Si	[KOH]	Ar (458nm)
	[HF]	HeNe (633nm)
InP	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O]	Ar (514nm)
GaP	[KOH]	Ar+ (257nm)
Al	[HNO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> ]	Ar (514nm)

Na revisão dos processamentos a laser, consideramos apenas aqueles com tecnologia de foto irradiação de semicondutores, e cujas interações são do tipo fóton-partícula-superfície.

Essas oferecem uma gama de possíveis processos de modificações da superfície a nível litográfico.

Neste trabalho pesquisamos a deposição fotoeletrolítica de ouro sobre silício, mediante a indução de um laser de HeNe.

#### I.4 REFERENCIAS

1. BARANAUSKAS, V.; MOL, A.W. - Técnicas e Perspectivas da Litografia. In: Processos de Microeletrônica. Campinas, Soc. Bras. de Vácuo, Soc. Bras. de Microeletrônica, 1990. Cap.2, p.2.1.
2. SARASWAT, K.C.; MOHAMMADI, F. - Effect of Scaling of Interconnections on the Time Delay of VLSI Circuits. IEEE Journal of Solid-State Circuits SC-17 (2): p.275, 1982.
3. SWART, J. - Interconexões e Contatos em Circuitos Integrados. In: Processos de Microeletrônica. Campinas, Soc. Bras. de Vácuo, Soc. Bras. de Microeletrônica, 1990. Cap.5, p.5.1.
4. MAMMANA, G.I.Z. - Relação Processo x Projeto de Circuitos Integrados. In: Processos de Microeletrônica. Campinas, Soc. Bras. de Vácuo, Soc. Bras. de Microeletrônica, 1990. Cap.7, p.7.1.
5. WOLF, S.; TAUBER, R.N. - Silicon Processing for the VLSI Era 1: Process Technology. California, Lattice Press, 1987.
6. BARANAUSKAS, V. - Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores. Campinas, Editora da Unicamp, 1989.
7. OBERAI, A.S. - Lithography-Challenges of the Future. Solid State Technology: 123-8, September 1987.
8. O'SHEA, D.C.; CALLEN, W.R.; RHODES, W.T. - Applications of Laser Power. In: An Introduction to Lasers and Their Applications. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1977. Cap.9, p.251-261.
9. BARANAUSKAS, V.; MAMMANA, G.I.Z.; KLINGER, R.E.; GREENE, J.E. Laser-induced Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Si from SiCl<sub>4</sub>. Appl.Phys.Lett. 36(11): 930-2, 1 June 1980.

10. BOYD, I.W. - Recent Advances in Laser Processing of Microelectronic Materials and Devices. J.Phys.D:Appl.Phys. 21: 23-27, 1988.
11. FROIDEVAUX, Y.R.; SALATHÉ, R.P.; GILGEN, H.H. - Laser Generated Microstructures. Appl.Phys. A37: 121-138, 1985.
12. KAPLAN, L.H. J.Phys.Chem. 68: 94, 1964.
13. JONES, M.W.; RIGBY, L.J.; RYAN, D. Nature 212: 177, 1966.
14. CHRISTNSEN, C.P.; LANKIN, K.M. - Chemical Vapor Deposition of Silicon Using a CO<sub>2</sub> Laser. Appl.Phys.Lett. 32: 254, 1978.
15. DEUTSCH, T.F.; EHRLICH, D.J.; OSGOOD, R.M. - Laser Photodeposition of Metal Films with Microscope Features. Appl.Phys.Lett. 35: 175, 1979.
16. EHRLICH, D.J.; TSAO, J.Y. - A Review of Laser-microchemical Processing. J.Vac.Sci.Technol. B1(4): 969-984, oct./dec. 1983.
17. HOULE, F.A. - Basic Mechanisms in Laser Etching and Deposition. Appl.Phys. A41: 315-330, 1986.

## **II O MECANISMO DE FOTOELETRÓDEPOSIÇÃO**

---

### **II.1 INTERAÇÃO LASER-SEMICONDUTOR-ELETRÓLITO**

- 1.1 Condutividade nos Semicondutores
- 1.2 Fotocondutividade Microlitográfica
- 1.3 Eletroquímica do Processo

### **II.2 PARÂMETROS DE PROCESSO**

- 2.1 Resolução
- 2.2 Taxa de Reação

### **II.3 INSTRUMENTAÇÃO**

- 3.1 Célula Fotoeletrolítica
- 3.2 Sistema Óptico
- 3.3 Limpeza das Lâminas

### **II.4 REFERÊNCIAS**

## II.1 INTERAÇÃO LASER-SEMICONDUTOR-ELETRÓLITO

### 1.1 Condutividade nos Semicondutores

A *deposição fotoeletrolítica* consiste de reações químicas ocorrendo na superfície do substrato aonde será feito o depósito, mediante sua excitação via laser. Esse processo depende da presença de uma solução eletrolítica contendo os íons específicos do filme a ser depositado.

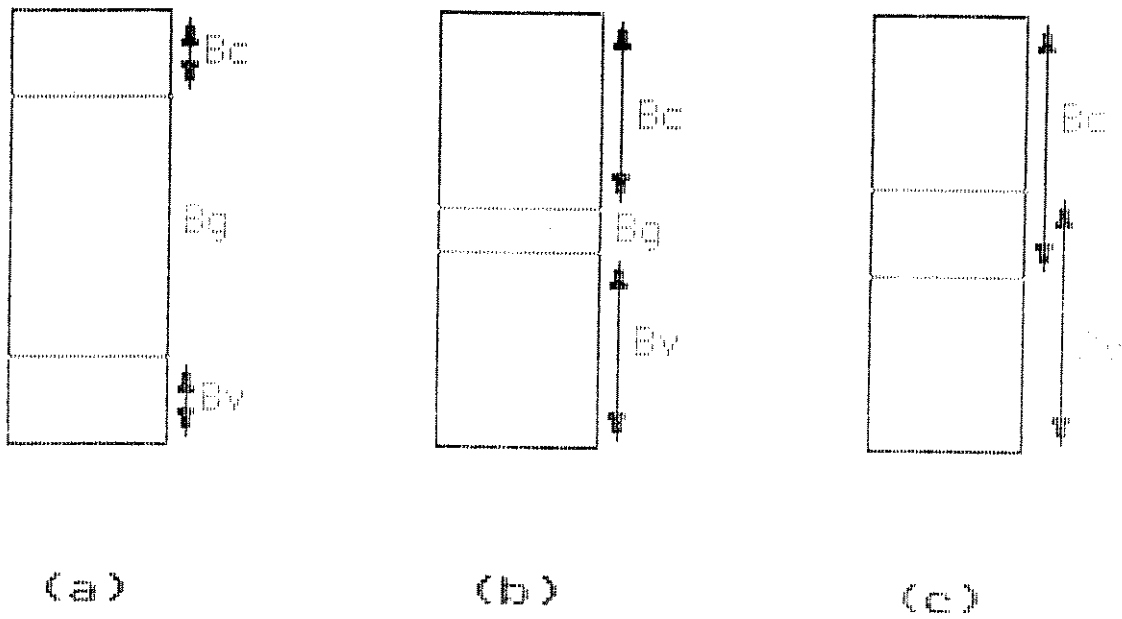
Trabalhamos na deposição de ouro (Au) sobre substrato semicondutor de silício (Si).

O silício é um semicondutor e, conforme a teoria de bandas de energia dos cristais, apresenta uma banda de valência e uma banda de condução separadas por uma banda de "gap".

Por ser um *cristal*, o semicondutor consiste de um agrupamento de átomos (íons) formado por uma repetição regular e tridimensional de uma unidade estrutural fundamental, a *célula unitária*.

Diferente dos níveis eletrônicos de energia individuais para cada átomo, que ocorre em um gás (elétrons livres), em um cristal os átomos estão tão próximos que seus níveis de energia acoplam-se formando *bandas* de energias próximas.

Conforme o tamanho do espaçamento interatômico, estas bandas adquirem estruturas diferentes, que vão definir se um material é *condutor*, *semicondutor* ou *isolante*. Ver *FIGURA II.1*.



**FIGURA II.1 - estruturas de bandas de energia**

(a) isolante

(b) semiconductor

(c) condutor

A *banda de valência* ( $B_v$ ) é a região formada pela contribuição dos elétrons das últimas camadas dos átomos, e sua maior energia é  $E_v$ . E a *banda de condução* ( $B_c$ ) é formada pela contribuição dos estados de maior nível de energia (mais afastados dos núcleos), e é, teoricamente, vazia ( $T = 0^\circ\text{K}$ ). Sua menor energia é  $E_c$ .

A *banda de gap* ( $B_g$ ) é uma região de energias proibidas dos átomos, postuladas através do *diagrama de energias discretas do átomo de Bohr*<sup>1</sup>.

Nos semicondutores a largura da banda de gap ( $E_g$ ) é razoavelmente pequena ( $\approx 1\text{ev}$ ), o que lhes permite tornarem-se condutores. Trabalhamos com o silício (Si) onde  $E_g = 1,1\text{ ev}$ .

Em nosso trabalho interessa a *condutividade* do semicondutor, ou seja, quando elétrons da banda de valência têm energia suficiente para passar para a banda de condução, atravessando a banda de gap

Para temperaturas tão baixas quanto o zero absoluto ( $T = 0^\circ\text{K}$ ) isso não acontece, e a condutividade é nula.

Em temperatura ambiente isso já ocorre ( $T \cong 300^\circ\text{K}$ ), através de excitações térmicas, resultando em uma *condutividade intrínseca* do semicondutor, que aumenta ainda mais com a adição de energia térmica.

Essa condutividade pode ser aumentada pela implantação de impurezas (átomos) substituindo átomos do semicondutor (dopagem), resultando em uma *condutividade extrínseca*.

Pode-se aumentar ainda mais a condutividade de um semicondutor através da fotoexcitação, isto é, de sua irradiação com fótons de energia maior que a largura da banda de gap. Essa é a *fotocondutividade*, e é instrumento de nossos estudos.

Para melhor compreender essas características, deve-se analisar a concentração de portadores nas bandas de energia do semicondutor.



As concentrações de elétrons na banda de condução e de lacunas na banda de valência, de um semiconductor intrínseco, estão mostradas na FIGURA II.2 (veja APÊNDICE B).

Em se tratando de semicondutores extrínsecos (dopados), tipo  $n$  ou tipo  $p$ , a concentração de portadores nas respectivas bandas de energia muda, ocorrendo a mudança do nível de Fermi, o que afeta diretamente a densidade de portadores.

No semiconductor tipo  $n$ , que contém doadores de elétrons, a energia de Fermi se situa acima do meio da banda de gap, por haver mais elétrons na banda de condução do que lacunas na banda de valência.

O contrário ocorre para semicondutores tipo  $p$ , que contém receptores de elétrons, e o nível de Fermi é deslocado para baixo do meio da banda de gap. Veja FIGURA II.3.

Não consideramos aqui os efeitos da variação de temperatura e da concentração de dopantes.

A densidade de portadores  $\rho E$  deixa de ser, então, simétrica, como acontece para o semiconductor intrínseco.

O semiconductor tipo  $n$  terá mais elétrons que lacunas, e o tipo  $p$ , mais lacunas que elétrons.

Analisando as expressões para  $\rho E$ , considerados os novos níveis de Fermi possíveis para cada caso, encontramos os gráficos da FIGURA II.4.

Esta característica do semiconductor de poder oferecer, através da dopagem, uma concentração grande e definida de portadores (elétrons ou lacunas), é muito interessante e útil a nível de operação e de processos microeletrônicos.

Além da dopagem, o aumento da quantidade de elétrons na

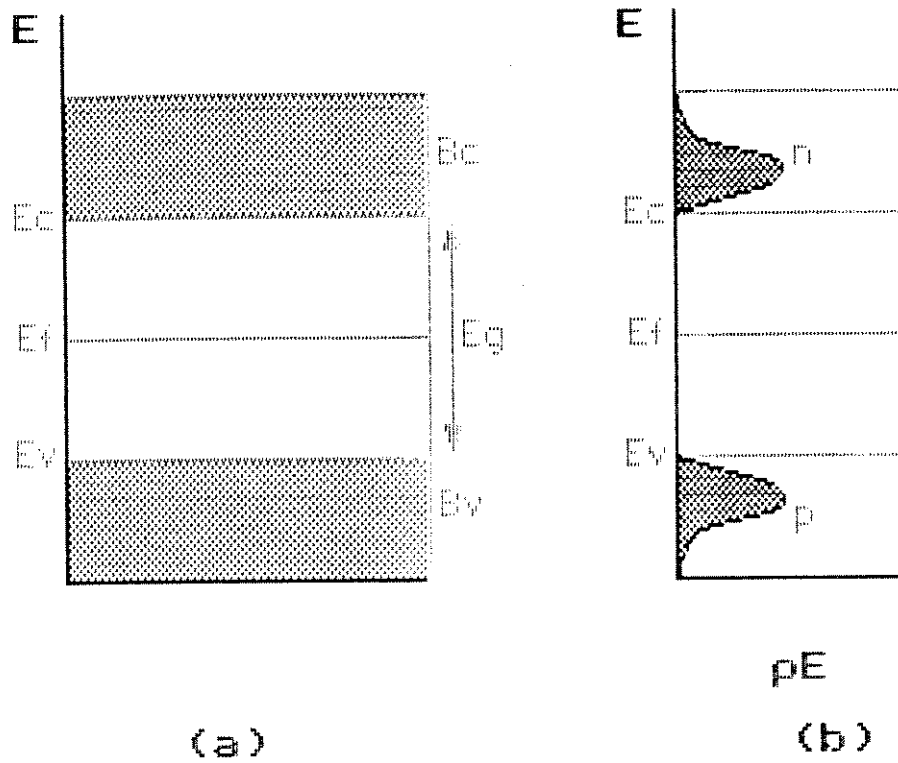
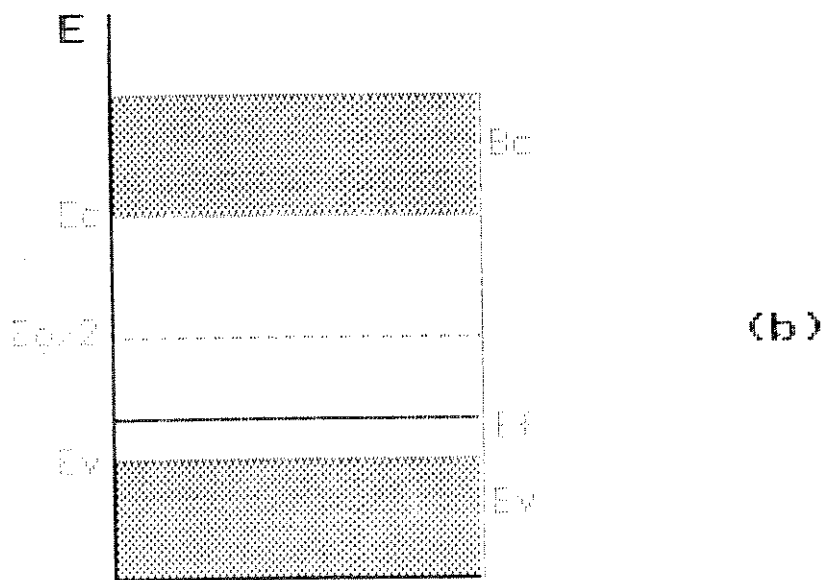
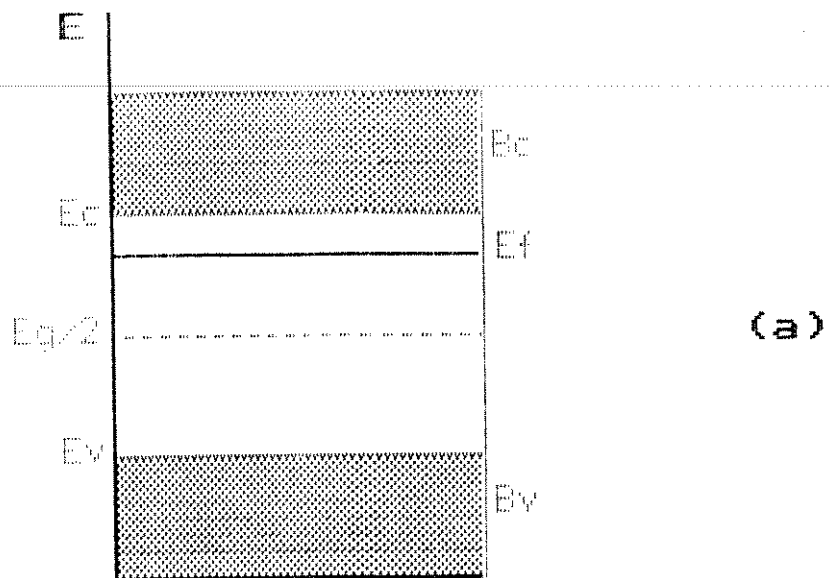


FIGURA II.2 - densidade  $\rho_E$  de portadores intrínsecos



**FIGURA II.3 - níveis de Fermi extrínsecos**  
 (a)  $E_f$  em um semiconductor tipo  $n$   
 (b)  $E_f$  em um semiconductor tipo  $p$

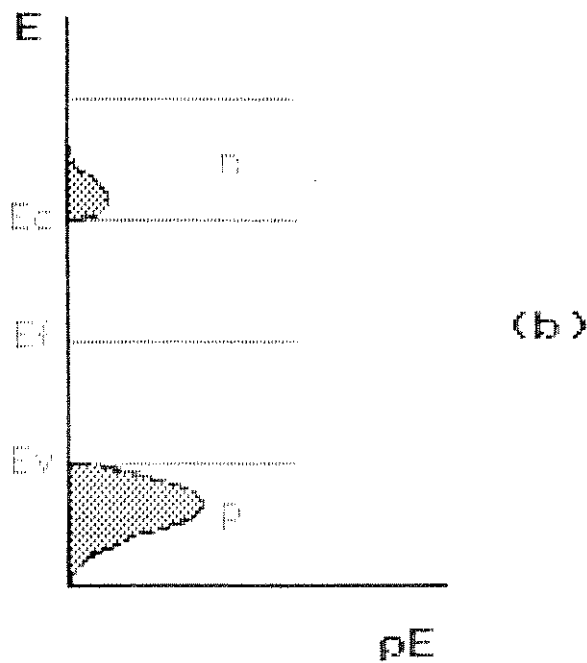
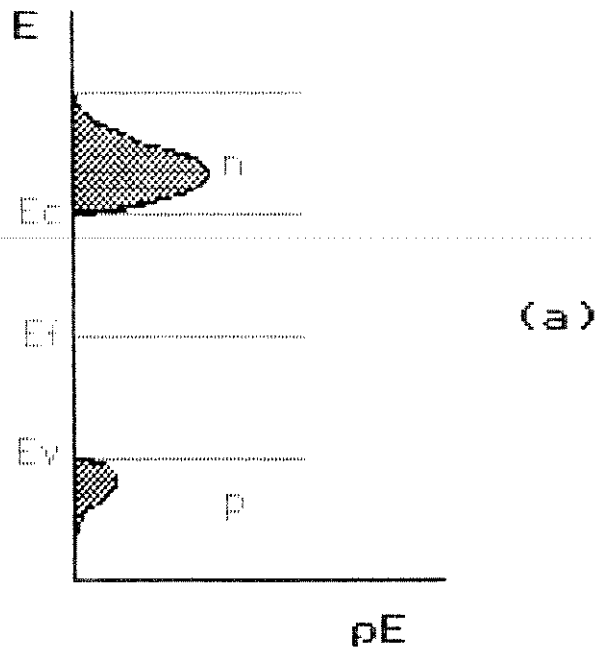


FIGURA II.4 - densidades  $\rho E$  de portadores extrínsecos  
 (a)  $\rho E$  para um semiconductor tipo n  
 (b)  $\rho E$  para um semiconductor tipo p

banda de condução pode ser devido à sua vinda da banda de valência, fenômeno de criação de pares elétrons-lacuna.

Isto acontece com o aumento da temperatura (energia térmica) ou com a iluminação (energia luminosa) do semicondutor. A adição destas energias vai excitar os elétrons da banda de valência a irem para a banda de condução, se a energia por eles adquirida for superior à energia de gap.

Trataremos especificamente da fotoexcitação (ou fotocondutividade) do semicondutor.

Quando iluminado, o semicondutor absorve a energia radiante que ioniza suas ligações covalentes, quebrando-as. Isto cria pares de elétrons e lacunas livres.

Mas para que isso realmente ocorra por um processo direto, é necessário que os fótons incidentes tenham uma energia pelo menos igual à da banda de gap  $E_g$ . A energia do fóton é:

$$E = h\nu$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  a frequência de radiação.

Sabendo que:

$$c = \lambda\nu$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz incidente, obtemos uma expressão para a energia do fóton em função do  $\lambda$  da radiação:

$$E = hc/\lambda$$

Em nosso trabalho utilizamos um laser de HeNe, onde  $\lambda = 632.8\text{nm}$ , e sendo  $h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ev.s}$  e  $c = 3 \times 10^8 \text{m/s}$ , a energia dos

fótons será:

$$E = 1.96\text{ev}$$

necessariamente maior que a largura da banda de gap do Si,  $E_g = 1.1\text{ev}$ .

Observemos que este processo de fotoexcitação independe da potência do laser. Ela deve influenciar, sim, a taxa ou tempo de reação.

Podemos encontrar o comprimento de onda crítico que corresponde à energia mínima  $E_g$  que o fóton precisa ter, e pode ser escrito como:

$$\lambda_c = hc/E_g = 1.24/E_g$$

Se o comprimento de onda da radiação incidente for maior que  $\lambda_c$ , a energia de seus fótons será menor que a  $E_g$ , não havendo a criação de elétrons e lacunas. Para o silício, onde  $E_g = 1.1\text{ev}$ ,  $\lambda_c = 1.13\mu\text{m}$  (IR).

Porém, para os comprimentos de onda menores que  $\lambda_c$ , a *resposta espectral*<sup>2</sup> é diferente para cada frequência, sendo maior (maior rendimento) para  $\lambda$  entre 0.6 e 1.0  $\mu\text{m}$ . O laser de HeNe, onde  $\lambda = 0.6328\mu\text{m}$ , está dentro deste padrão.

## 1.2 Fotocondutividade Microlitográfica

Em trabalhos de fotoirradiação de semicondutores interessa que os portadores criados pela absorção dos fótons apareçam em muitíssimo maior número do que os *residuais* (já existentes no escuro), e que sejam os responsáveis pelo processo

em questão.

Em um semicondutor tipo *n*, os elétrons são os portadores majoritários e as lacunas, os minoritários. Se este for utilizado como ânodo, isto implica na presença de lacunas, que são poucas comparadas ao aumento provocado pela fotoirradiação. Neste caso, se estas lacunas fotocriadas forem usadas, por exemplo, para um ataque químico<sup>3</sup> (etching), então haverá um processo de fotocondutividade microlitográfica positivo.

Mas, se o semicondutor tipo *n* for utilizado como cátodo, implicará na presença de elétrons que, por serem em grande quantidade, farão desprezíveis os gerados pela iluminação. Não faz sentido aí o fenômeno de fotocondutividade, a não ser que a resistividade do semicondutor seja alta<sup>3</sup>.

Comportamento contrário ocorre para semicondutores tipo *p*, onde as lacunas são os portadores majoritários e os elétrons, os minoritários. Se for utilizado como ânodo, neste caso as lacunas são muitas, tornando insignificante o aumento causado pela iluminação e, portanto, não sendo de interesse fotolitográfico.

E quando utilizado como cátodo o que interessa são os elétrons, minoritários, o que ressalta significativamente o aumento provocado pela incidência luminosa. Estes elétrons fotogerados podem ser usados microlitograficamente para depositar materiais, como metais, por exemplo. E este é o fenômeno fotocondutivo de interesse para nossa experimentação. Utilizamos, então, lâminas de *Si* tipo *p*.

Nos interessa pois, muito particularmente, o universo da interface semicondutor-eletrólito, aonde ocorrem as reações fotoquímicas desejadas para o processo de deposição envolvendo portadores e eletrólito.

A interface consiste de dois materiais diferentes intimamente em contato, fazendo com que seus níveis de Fermi

coincidam no equilíbrio térmico. Assim, os níveis de valência e condução se curvam, na superfície do semiconductor, formando uma barreira de potencial na junção. Veja a FIGURA II.5.

Trataremos especificamente do semiconductor tipo-p, de nosso interesse, e das relações entre tipo de portador e reação de superfície. Raciocínio análogo pode ser feito para materiais tipo-n.

É definido que no corpo do semiconductor o potencial  $\psi$  medido em relação ao nível de Fermi intrínseco  $E_i$ , é zero. Na superfície,  $\psi = \psi_s$ , é chamado *potencial de superfície*<sup>4</sup>. Veja a FIGURA II.6.

A concentração de portadores (lacunas e elétrons) em função de  $\psi_s$  (na superfície) é dada por:

$$p_s = N_A \cdot \exp(-q/KT \cdot \psi_s)$$

$$n_s = n_i^2/N_A \cdot \exp(q/KT \cdot \psi_s)$$

onde  $N_A$  é a concentração de aceitadores (ou lacunas) e, sendo  $n_i^2$  a concentração intrínseca de portadores,  $n_i^2/N_A$  é a concentração de elétrons, no corpo de semiconductor.

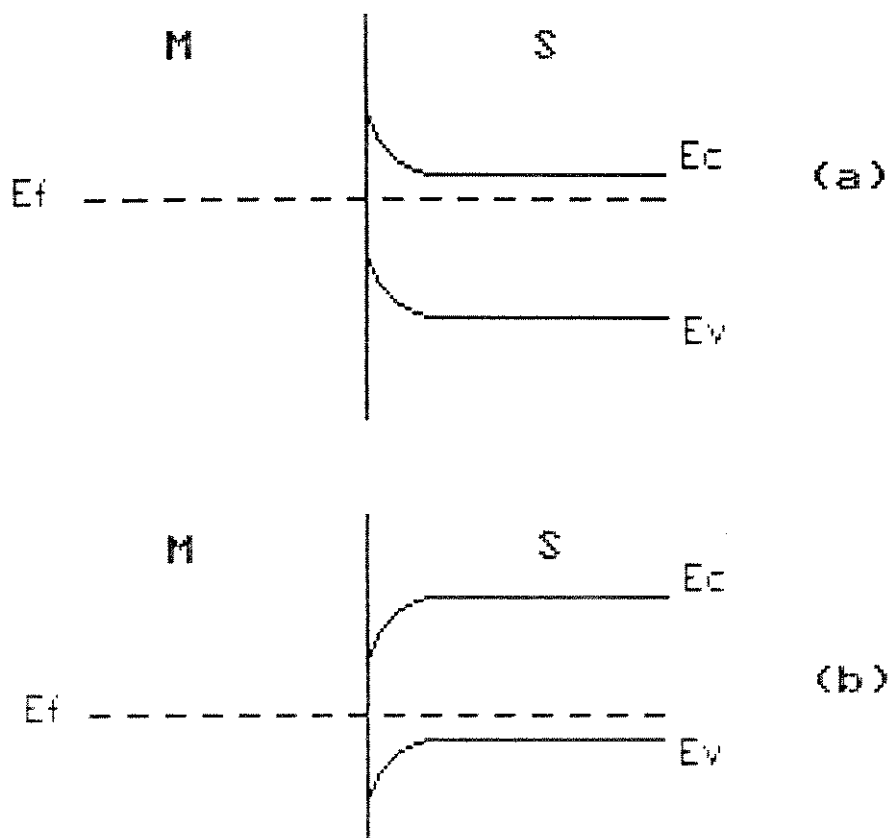
A densidade de carga total na superfície é dada por:

$$\rho_s = q(p_s - n_s)$$

$$\rho_s = q[N_A \cdot \exp(-q/KT \cdot \psi_s) - n_i^2/N_A \cdot \exp(q/KT \cdot \psi_s)]$$

Esta função nos dá a variação da densidade de portadores na interface em relação ao potencial de superfície. Uma curva de  $\rho_s$  x  $\psi_s$  está na FIGURA II.7.





**FIGURA II.5** - barreira potencial na junção  
 (a) semiconductor tipo  $n$   
 (b) semiconductor tipo  $p$

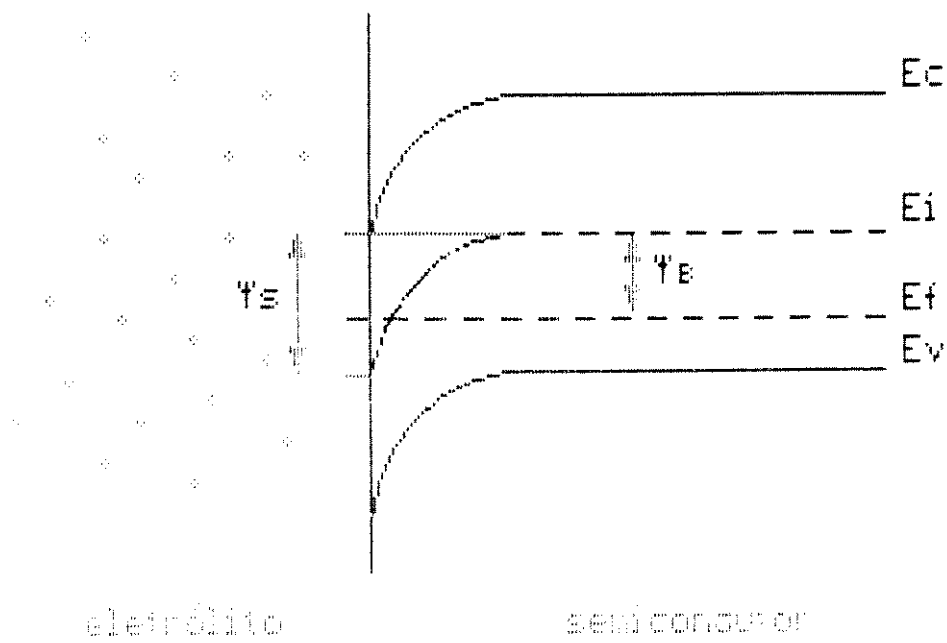


FIGURA II.6 - potencial de superficie  $\psi_s$  tipo p

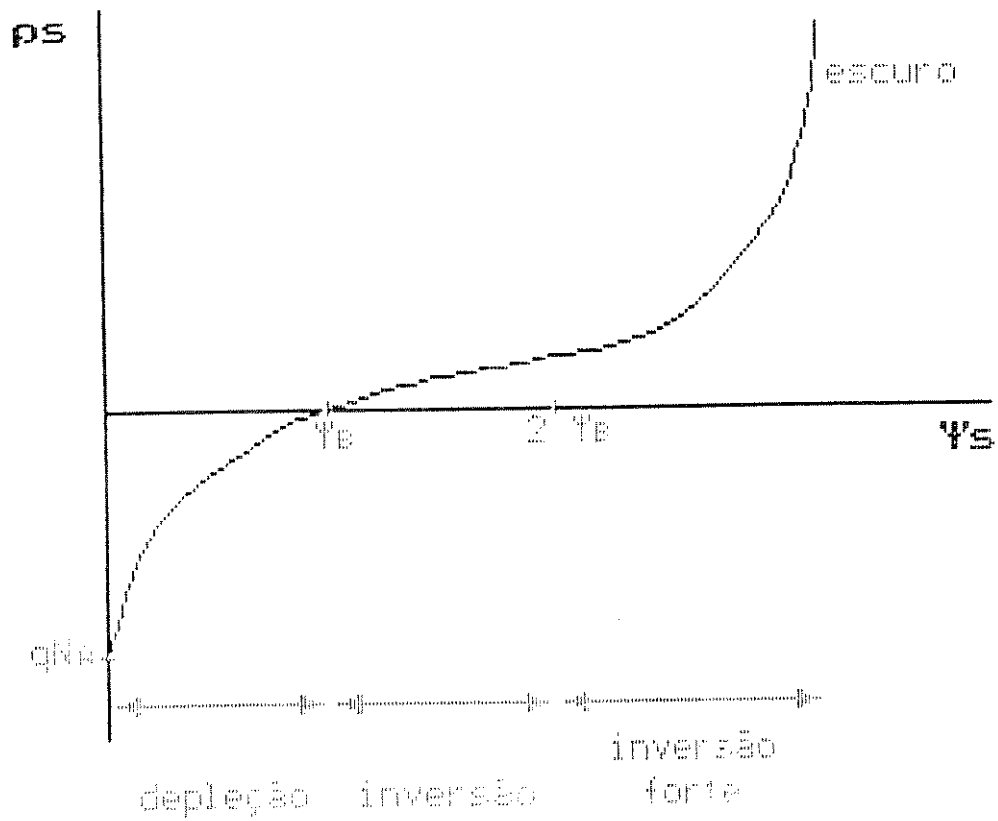


FIGURA II.7 - densidade de portadores  $\rho_s$  x potencial  $\psi_s$

Considerando não haver polarização ou iluminação externas aplicadas ao sistema, fazemos a análise a seguir.

Se  $\psi_s = 0$ , temos uma situação teórica chamada condição de banda plana, pois não ocorre a curvatura na superfície. Assim:

$$p_s = q(N_A - n_i^2/N_A) \rightarrow p_s = qN_A \quad (n_i^2/N_A \approx 0)$$

onde  $N_A$  é a concentração de lacunas no corpo de semiconductor e  $n_i^2/N_A$  é o desprezível número de elétrons.

Neste caso, então, a superfície se comporta como o corpo do material e seus portadores são exclusivamente os majoritários.

Um ponto crítico de comparação ocorre para  $p_s = 0$ , ou seja:

$$p_s = 0 \rightarrow \psi_s = KT/q \cdot \ln(N_A/n_i)$$

e também:

$$p_s = q(p_s - n_s) = 0 \rightarrow p_s = n_s$$

Esta situação é a de meio de banda de gap, onde a concentração de lacunas e elétrons são iguais. Assim, ambas as reações, anódicas e catódicas, podem ser promovidas.

Neste caso, podemos considerar:

$$\psi_s = KT/q \cdot \ln(N_A/n_i) = \psi_B$$

onde  $\psi_B$  é a diferença de potencial entre os níveis de Fermi intrínseco e extrínseco.

Para  $0 < \psi_s < \psi_B$ , a concentração de lacunas na superfície é predominante, possibilitando reações anódicas nesta região. Porém, conforme  $\psi_s \rightarrow \psi_B$ , a depleção de lacunas dando lugar a elétrons aumenta gradativamente, até chegar à situação anterior onde  $\psi_s = \psi_B$ .

Para  $\psi_s > \psi_B$ , o aumento do número de elétrons provoca uma inversão de portadores. Nesta região, então, a concentração de elétrons é maior que a de lacunas, proporcionando reações catódicas. O mesmo continuará ocorrendo para  $\psi_s \gg \psi_B$  ( $\psi_s \geq 2\psi_B$ ), onde uma forte inversão predominará.

Nosso trabalho de deposição baseia-se em reações catódicas proporcionadas pelos portadores minoritários (elétrons).

Mais do que isto, nos interessa o processo de fotoindução de reações químicas, ou seja, utilizar elétrons fotocriados, realçados pela pequena quantidade dos residuais, para promover o depósito.

Consideramos agora, então, o efeito da iluminação sobre a superfície do semiconductor.

Como já visto, a incidência de luz (no caso, laser) com energia maior ou igual a largura da banda de gap provoca a criação de pares elétrons-lacuna, no semiconductor, o que vai alterar a densidade de cargas superficiais. Para que esta alteração nos seja proveitosa, vimos ser desejável o aparecimento de elétrons fotogerados.

A energia fotônica na região óptica do espectro, onde  $h\nu$  é levemente maior que a energia de gap  $E_g$ , será absorvida em camadas mais profundas do que a superfície do material. Isto ocorre de acordo com a forte dependência entre coeficiente de

absorção do material e comprimento da radiação incidente<sup>5</sup>.

Desta forma, a curvatura da banda de energia superficial funcionará como um selecionador de portadores.

No caso do semicondutor tipo-p, a curvatura forma uma barreira potencial para as lacunas, mas drena os elétrons fotogerados para a superfície, caso não sofram recombinação.

Assim, a carga total na superfície será:

$$\rho_s \simeq q(p_s - n_s - n_{s*})$$

onde  $n_{s*}$  são os elétrons fotogerados. Serão eles os responsáveis pelo processo de deposição.

O aumento da densidade de portadores minoritários na superfície provoca a diminuição do potencial  $\psi_s$  e, assim, o decréscimo de  $\rho_s$ . Esse efeito de iluminação é observado na FIGURA II.7, com o deslocamento da curva  $\rho_s \times \psi_s$  para a esquerda.

### 1.3 Eletroquímica do Processo

A eletroquímica estuda o relacionamento entre reação química e corrente elétrica. O meio no qual isto ocorre é a *solução eletrolítica ou iônica*<sup>6</sup>, pois contém ions.

Os exemplos mais conhecidos deste processo são as reações de *oxidação e redução*<sup>7</sup>.

Em nosso processo de deposição interessa, particularmente, as reações eletrolíticas de redução. Um material (cátodo) contendo elétrons livres, imerso em uma solução contendo ions positivos vai induzir, conforme seu *potencial de redução*<sup>7</sup>, a transferência de seus elétrons para os ions da solução. Esses, então neutralizados, depositam-se sobre o material imerso.

Em nosso caso, o cátodo que vai oferecer os elétrons é um semiconductor de silício. Este é imerso em uma solução contendo ions de ouro ( $Au^+$ ) a serem neutralizados, formando o depósito de ouro.

Esta reação de redução é esquematizada por:

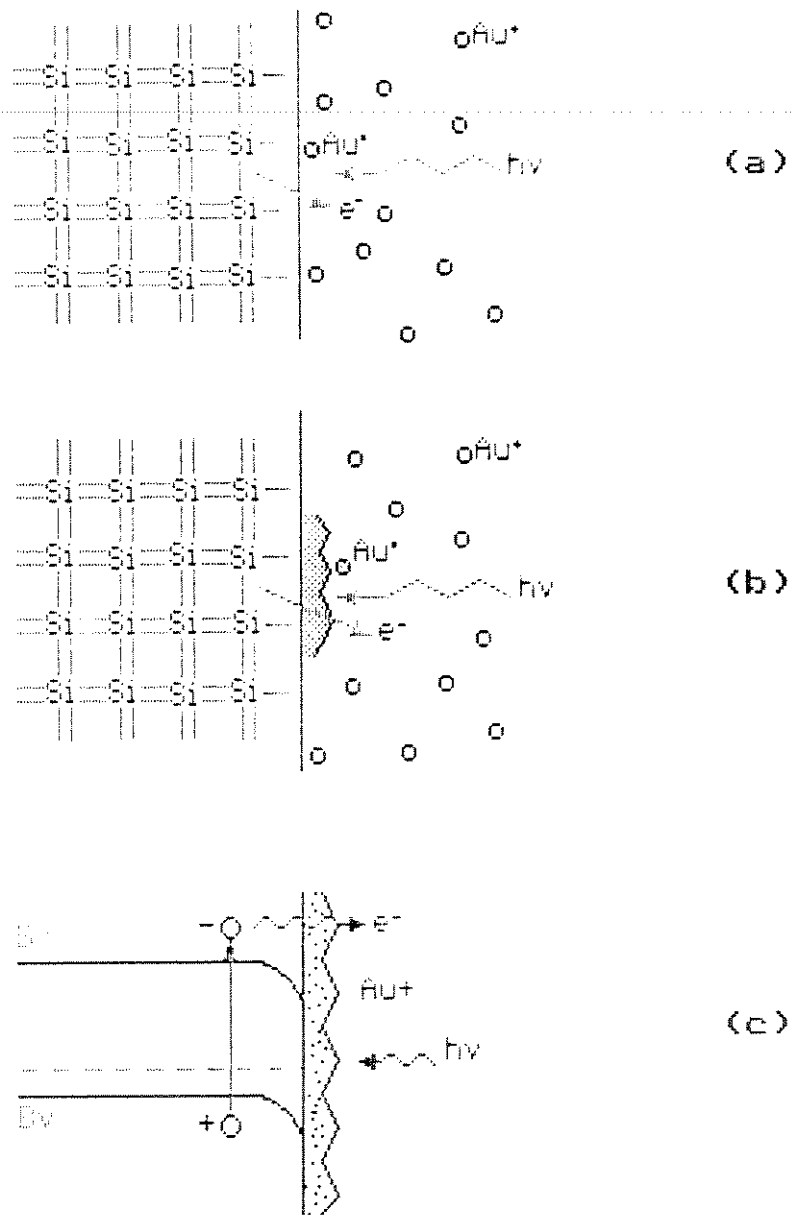


A deposição *fotoeletrolítica* consiste deste processo de redução implementado pela indução de luz (laser) sobre o cátodo, que vai absorver os fótons e criar um maior número de elétrons livres para reagir com o eletrólito.

Este processo deve ocorrer enquanto o filme de ouro que está sendo depositado for transparente ao laser<sup>B</sup>, não influenciando o processo de excitação da banda de gap, e à passagem dos elétrons do semiconductor para a solução.

Com o aumento da espessura do filme, este processo será impedido. A película metalizada absorverá totalmente a luz incidente, e o cátodo se comportará como um metal. A partir daí, se os elétrons metálicos conseguirem energia no mínimo igual à função trabalho do metal ( $E_w$ ), o processo de deposição continuará, mas agora devido à fotoemissão do metal, e não à criação de pares elétrons-lacuna. Veja a FIGURA II.8.

Em nosso experimento a energia dos fótons é  $E = 1.96\text{ev}$ , e a função trabalho do ouro é  $E_w = 4.3\text{ev}$ , o que significa que qualquer depósito será exclusiva e seletivamente resultado do processo de criação de pares no semiconductor.



**FIGURA II.8** - reação fotoeletrolítica de deposição

(a) iluminação do substrato

(b) crescimento do filme

(c) criação de pares



## II.2 PARAMETROS DE PROCESSO

### 2.1 Resolução

Nos processos microeletrônicos de reações químicas seletivas de superfícies, induzidas a laser, uma consideração prática muito importante é a *resolução espacial* do sistema.

Esta, caracteriza as dimensões mínimas possíveis da região processada, e depende de fatores como o sistema óptico, difração, cinética da reação, mecanismo do processo, confinamento da excitação resultante, propriedades do substrato, irregularidades da superfície processada, etc. Mas, sobretudo, depende do diâmetro mínimo do feixe incidente<sup>9</sup> ("spot size").

O laser, por si só, permite a melhor resolução possível dentre todas as fontes convencionais de luz.

Particularmente em nosso trabalho, não visamos a obtenção de padrões com resoluções microeletrônicas. Para efeito de cálculos da montagem óptica, nos baseamos apenas nos conceitos relacionados ao ponto focal.

Devido à difração e espalhamentos existentes em um sistema óptico, o ponto focal de um feixe convergente tem um diâmetro mínimo chamado *spot size*. Por conceitos de difração relacionados à divergência do feixe e a seu caráter gaussiano<sup>10,11</sup> o raio deste ponto focal é dado por:

$$w_0 = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot w_1}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente,  $f$  é a distância focal da lente focalizadora e  $w_1$  é o raio do feixe colimado incidente. Observe a FIGURA II.9.

Esta equação expressa a situação na qual o feixe incidente tem dimensões muito menores que as da lente, e a difração é consequência do perfil *gaussiano* de intensidade do feixe laser, que é mostrado na FIGURA II.10.

Quanto maior for o diâmetro do feixe ou menores forem a distância focal e o comprimento de onda, menor será o spot size.

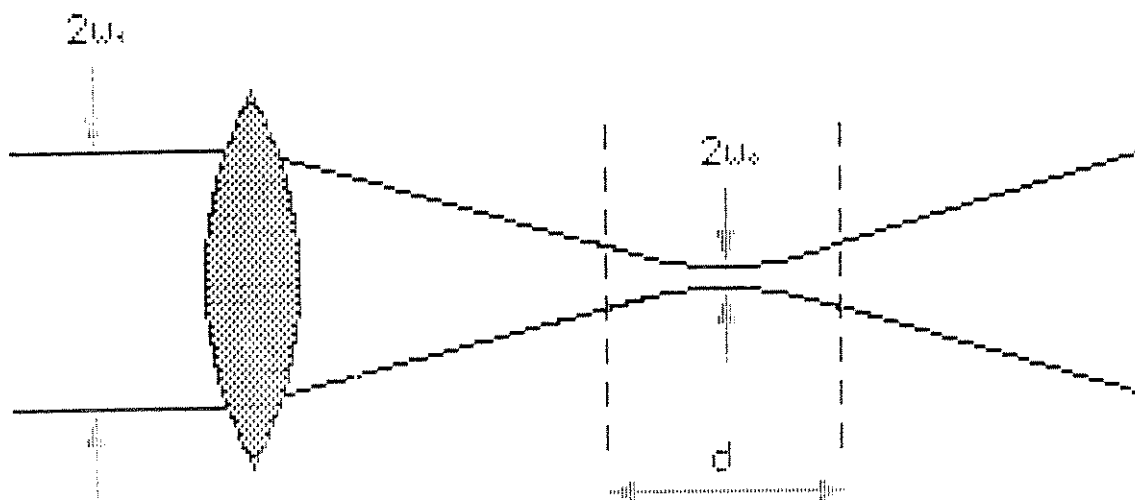
Decorrente do conceito de spot size surge o de *profundidade do foco*, que é a distância da região focalizada na qual o diâmetro é considerado pequeno. É um tanto arbitrária no sentido em que seus limites podem ser escolhidos de acordo com a aplicação, ou seja, há uma tolerância para o tamanho do spot size. Sua equação<sup>11</sup> é:

$$d = 2\pi/\lambda \cdot (\rho^2 - 1)^{1/2} \cdot w_0$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $w_0$  é o raio do spot size e  $\rho$  é o chamado *fator de tolerância*.

Por exemplo, se dentro de uma profundidade de foco  $d$  o foco é aumentado em 10% em relação ao spot size, então  $\rho = 1.10$ . Reveja a FIGURA II.9.

Este é um fator muito importante quando da precisão da montagem óptica. Mas, quanto maior a profundidade de foco, maior também será o spot size.



$2w_0$  = diâmetro do feixe

$2w_s$  = spot size

$d$  = profundidade de foco

FIGURA II.9 - região focal de um feixe convergente

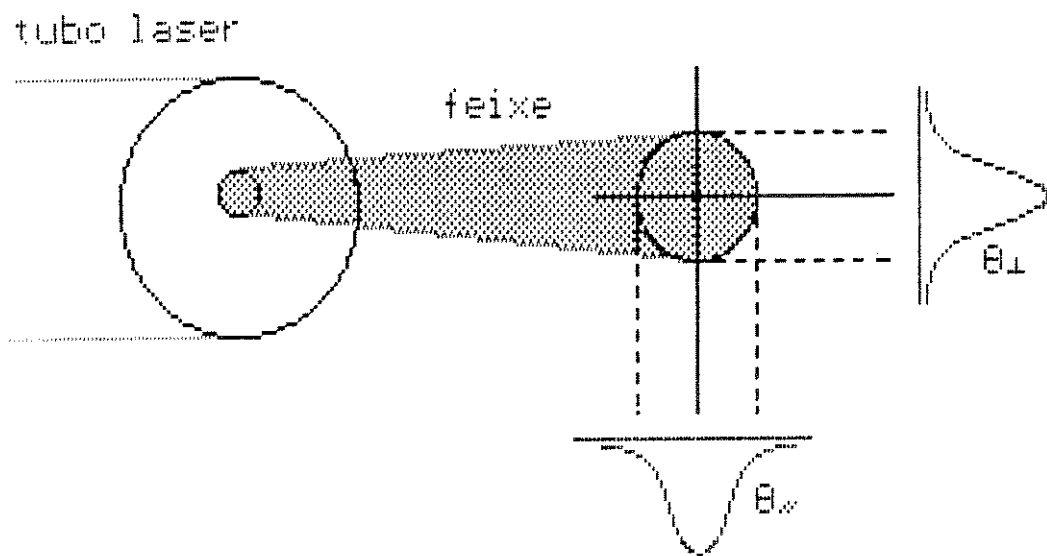


FIGURA II.10 - distribuição gaussiana de intensidade

A seguir são citados alguns resultados já obtidos para a resolução de processos de reações químicas a laser, em microeletrônica.

PROCESSO	RESOLUÇÃO ( $\mu\text{m}$ )
Deposição Fotolítica	0.7
Etching Fotoeletrolítico	1.0
Etching Fotolítico	2.0
Etching Pirolítico	0.3
Deposição Pirolítica	0.2
Dopagem de Si	0.2

## 2.2 Taxa de Reação

Outro fator muito importante na prática dos processamentos químicos a laser, é a taxa de reação do processo que, apesar de não ser crítica em nosso trabalho, devemos tê-la em mente.

Essa taxa depende complexamente<sup>12,13,14</sup> da intensidade do laser, do spot size, das propriedades dos materiais, do transporte de massa das espécies envolvidas, da cinética química da reação e, mais particularmente, da velocidade do processo.

A velocidade de processo, deposição em nosso caso, é definida como sendo o valor absoluto da velocidade da interface depósito/substrato, e é função das coordenadas perpendiculares ao feixe laser incidente e do tempo de irradiação<sup>15</sup>. Veja a FIGURA II.11.

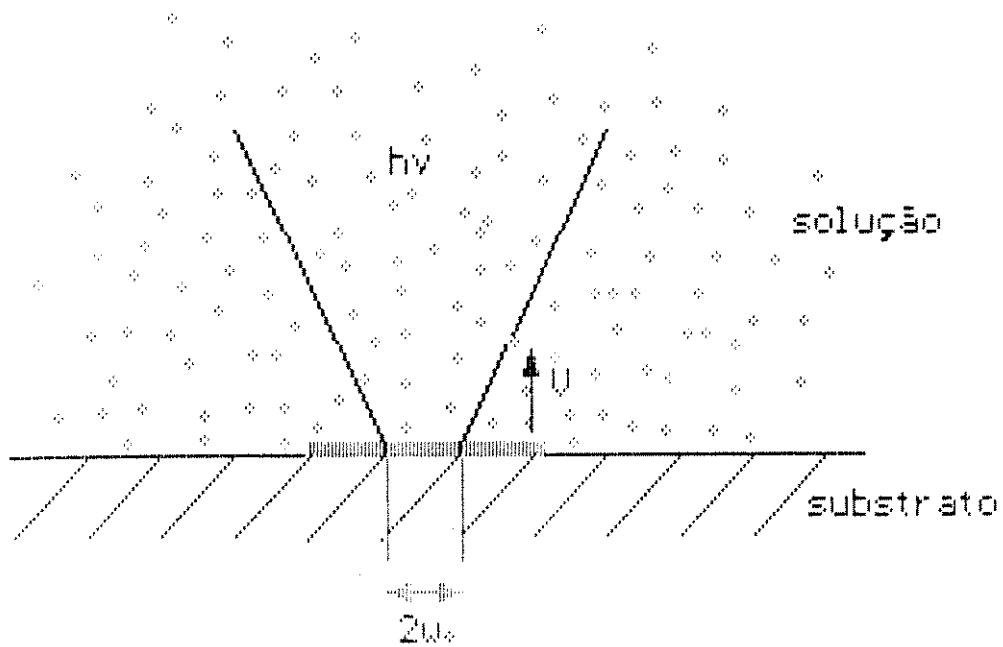
A taxa de reação<sup>16,17</sup> pode ser dada em função dessa

velocidade e da densidade do material depositado<sup>18</sup>.

Alguns exemplos de taxas de reação de processos a laser são citados a seguir.

---

PROCESSO	TAXA ( $\mu\text{m/s}$ )
Deposição Fotolítica	1-5
Etching Fotoeletrolítico	0.01-0.1
Etching Fotolítico	0.01-0.1
Etching Pirolítico	4000
Deposição Pirolítica	200-300
Dopagem de Si	1



$U$  = velocidade de interface

$hv$  = feixe incidente

$2w_0$  = spot size

**FIGURA II.11 - velocidade da interface processada**

## II.3 INSTRUMENTAÇÃO

### 3.1 Célula Fotoeletrolítica

Para a experimentação da deposição fotoeletrolítica de Au sobre Si foi utilizado um laser de HeNe de 1mW de potência.

O laser é alinhado horizontalmente com a célula eletrolítica, na qual ocorre a reação de interesse.

O substrato é colocado externa e verticalmente em uma janela da célula, de forma que a superfície polida fique perpendicular ao feixe e em contato com a solução dentro dela. A vedação foi feita com um anel de borracha.

O posicionamento vertical da lâmina minimiza a formação de bolhas sobre sua superfície, quando da colocação da solução, e impede a decantação de possíveis impurezas assim como a do próprio eletrólito, o que comprometeriam o processo de deposição.

As lâminas de Si são do tipo p, como já visto, e têm dimensões de aproximadamente  $(15 \times 15) \text{mm}^2$ , e a janela tem um diâmetro de 10mm.

Oposta à esta janela, onde fica a lâmina, existe uma outra, idêntica e vedada com vidro, através da qual o feixe laser entra para convegir sobre o Si. Um esboço da célula eletrolítica está na FIGURA II.12.

A solução eletrolítica contendo os íons de ouro ( $\text{Au}^+$ ) foi preparada com 1 grama de ácido tetracloreto de ouro ( $\text{HAuCl}_4$ ) dissolvido em 50ml de álcool metílico (metanol) ou etílico (etanol).



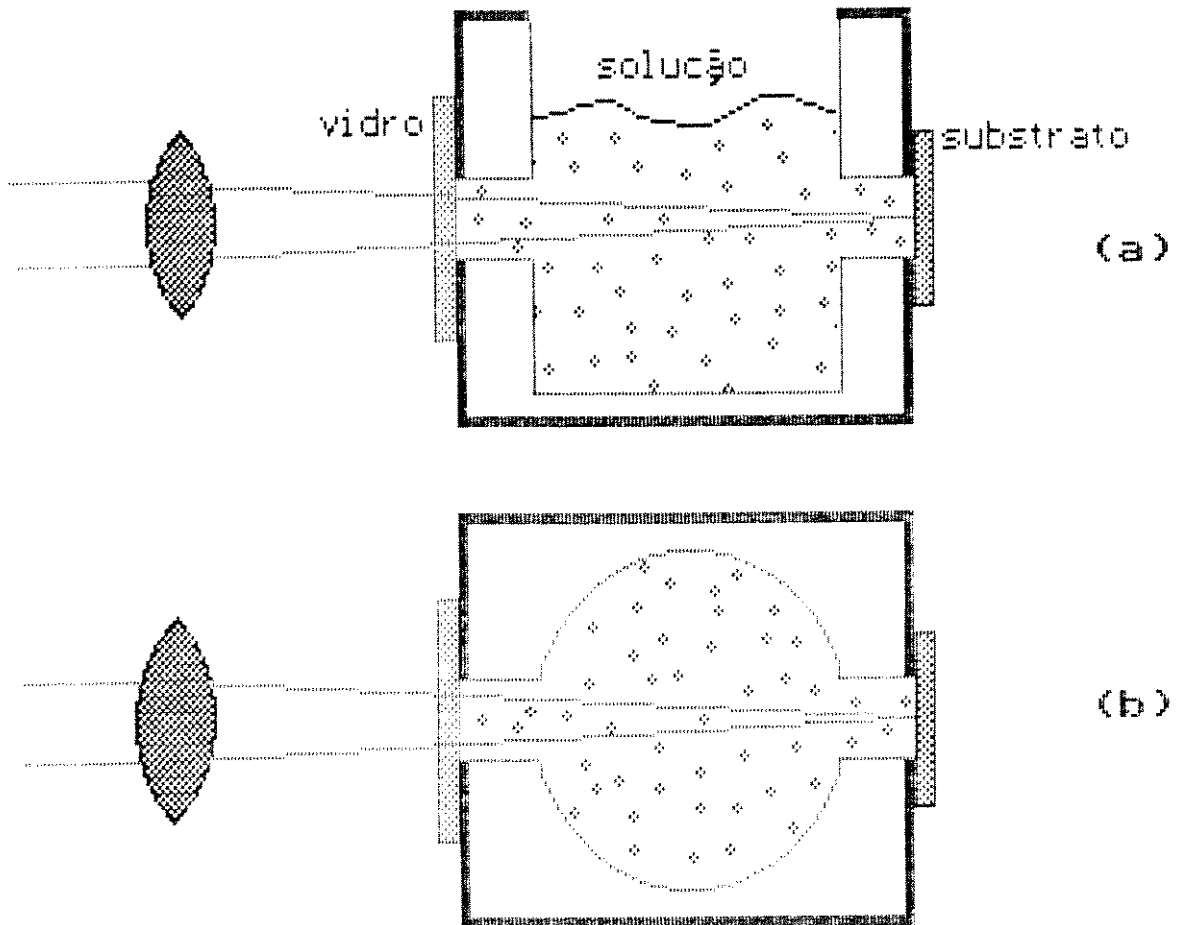


FIGURA II.12 - célula fotoeletrolítica

(a) vista lateral da célula

(b) vista de cima da célula

A fotocélula foi preenchida até uma altura que ultrapassasse a posição das janelas. Deve-se evitar aí, a formação de bolhas sobre a superfície da lâmina, o que impede o seu contato direto com o eletrólito.

Para efeito de observação e comparação dos resultados, também foi feita a deposição com a lâmina na posição horizontal.

Essa montagem consistiu do alinhamento vertical do feixe, não sendo necessário utilizar a célula fotoeletrolítica. A lâmina foi colocada em um recipiente aberto, e sobre ela, a solução.

### 3.2 Sistema Óptico

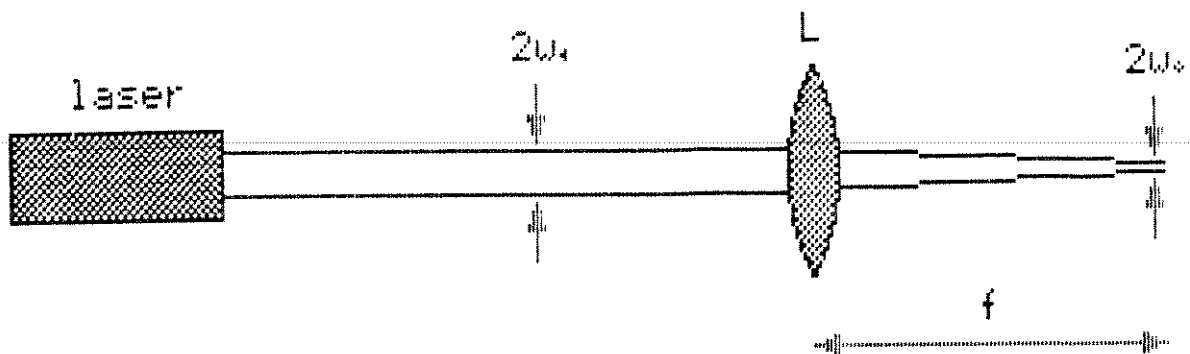
As montagens ópticas para focalização do feixe consistiram de sistemas com lentes convergentes.

Considerando o diâmetro do feixe original ( $\phi \simeq 1\text{mm}$ ) e três lentes diferentes disponíveis, com distâncias focais  $f = 10$ , 20 e 30 cm, pela equação:

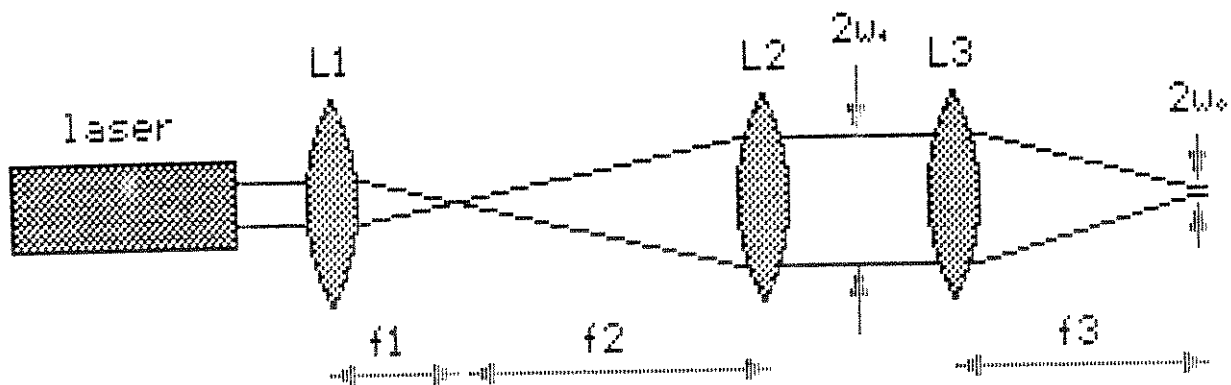
$$w_0 = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot w_1}$$

obtivemos três diâmetros focais mínimos possíveis,  $2w_0 = 80$ , 160 ou 240  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Veja a FIGURA II.13.

Montagens com três lentes convergentes simultaneamente, possibilitaram aumentar o diâmetro do feixe com uma lente, colimá-lo com outra, e convergi-lo para diâmetros focais ainda menores, com uma última. Aplicando então a equação acima para a última lente, foram possíveis  $2w_0 = 40$ , 80 ou 120  $\mu\text{m}$ , quando  $\phi = 2\text{mm}$ , e  $2w_0 = 26$ , 52 ou 80  $\mu\text{m}$ , quando  $\phi = 3\text{mm}$ . Veja a FIGURA II.14.



**FIGURA II.13 - focalização do feixe original**



**FIGURA II.14 - focalização do feixe ampliado**

Obtemos assim, diferentes spot sizes a nosso dispôr e interesse.

O alinhamento horizontal entre o laser, o sistema de lentes, a janela da célula e a superfície da lâmina foi feito, basicamente, com um gabarito de papelão com um furo, que corria pelo trilho óptico ao longo do feixe, e pelo método de feixe refletido.

Um ajuste mais preciso foi feito pela mesa x-y-z, sobre a qual foi colocada a fotocélula. Através dela situou-se o foco exatamente sobre a superfície da lâmina e, preferencialmente, em sua região central.

Era preciso ainda que a direção do feixe alinhado fosse o mais perpendicular possível ao plano da amostra, uma vez que o coeficiente de absorção de luz do material depende do ângulo de incidência<sup>19</sup>. Quanto maior o desvio da normal, menor a energia transmitida.

A montagem deste sistema está mostrada na *FIGURA II.15*.

Para a variação com a montagem de incidência vertical o alinhamento do laser foi feito entre a lente convergente e a superfície do substrato, visualmente. Este sistema está mostrado na *FIGURA II.16*.

### 3.3 Limpeza das Lâminas

A limpeza básica das lâminas foi feita com solução de  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  na proporção de 10:100, durante 15 minutos, o enxágue foi feito em  $\text{H}_2\text{ODI}$  durante 5-10 minutos, e a secagem, com jatos de  $\text{N}_2$ .

Com esta limpeza retirou-se impurezas e o óxido nativo existente sobre o silício. Este, sendo isolante, impediria a

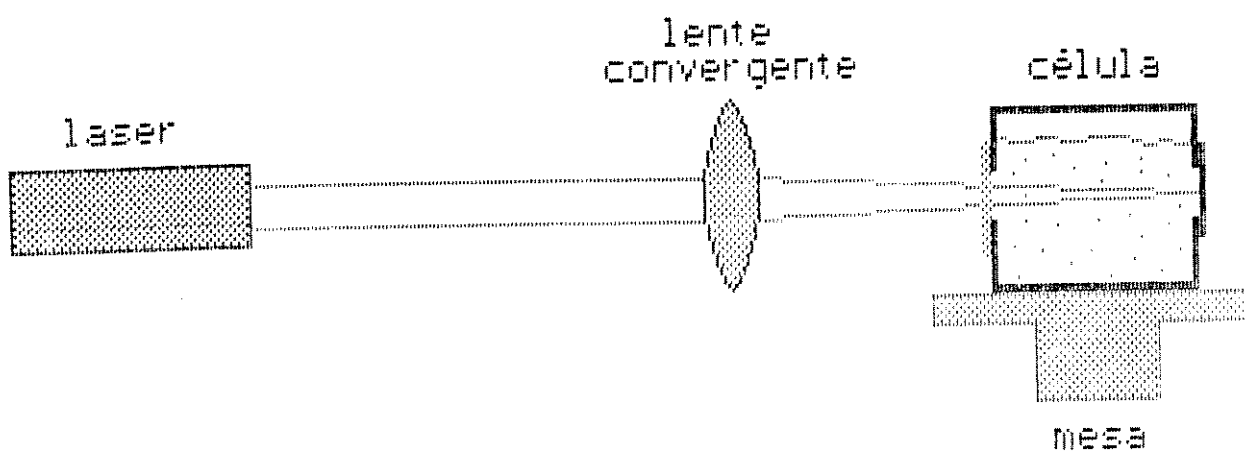


FIGURA II.15 - esquema da montagem horizontal

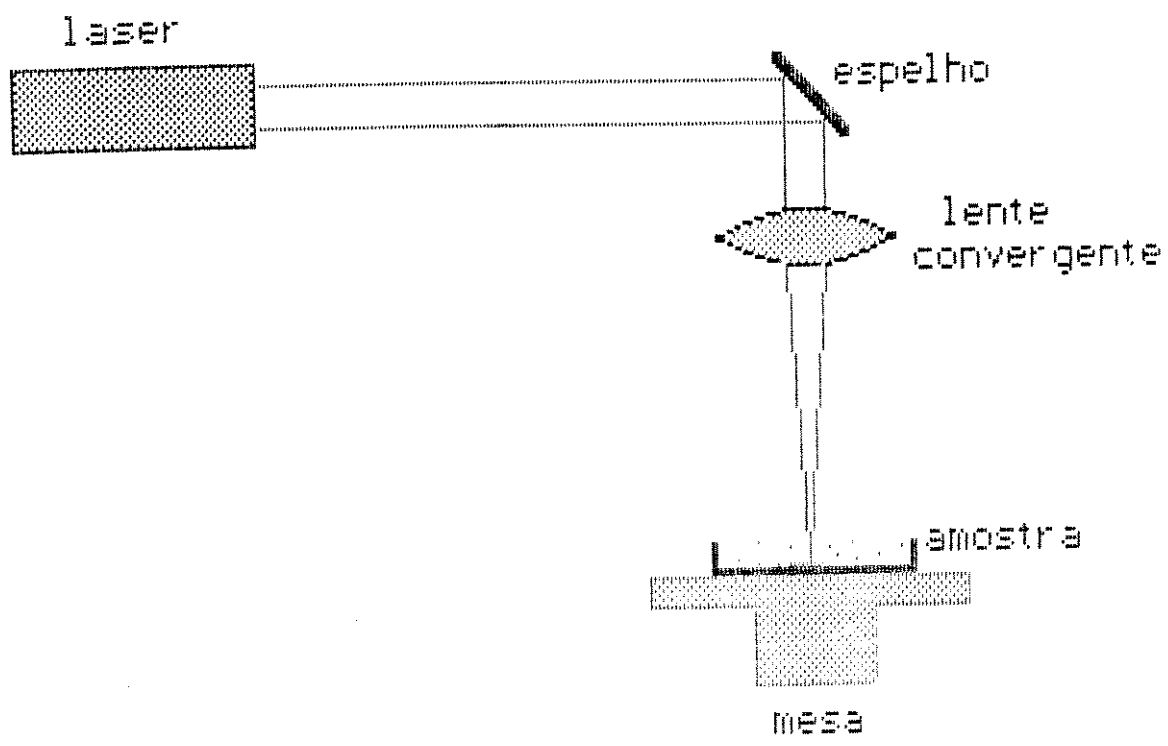


FIGURA II.16 - esquema da montagem vertical

reação fotoeletrolítica desejada.

Para observar a possível deposição preferencial do ouro sobre defeitos na superfície das lâminas, preparou-se um substrato esfregando-o sobre pasta de alumina. Isto provocou-lhe ranhuras por toda a área polida que, após limpeza, foi levada a depositar.

Terminada a exposição ao laser, as lâminas eram retiradas imediatamente da célula, e do contato com a solução de ouro, que, sendo ácida, provocaria a corrosão do filme depositado.

Eram, então, lavadas em  $H_2O$  DI corrente e secas com jatos de  $N_2$ , tomando-se sempre muito cuidado para que a superfície não fosse tocada de forma alguma, podendo comprometer o depósito.

## II.4 REFERÊNCIAS

1. EISBERG, R.; RESNICK, R. - O Modelo de Bohr para o Atomo. In: Física Quântica de Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Rio de Janeiro, Editora Campus Ltda, 1986. Cap.4, p.139.
2. SZE, S.M. - Optoelectronic Devices. In: Physics of Semiconductor Devices. New York, J.Wiley, 1981. Cap.12, p.645-47.
3. THIN, G.P. - Ataque Químico Seletivo do Silício Excitado por Laser de HeNe. Campinas, 1988. Tese (Mestre em Engenharia Eletrônica) - FEE - Universidade Estadual de Campinas.
4. SZE, S.M. - Metal-Insulator-Semiconductor Diodes. In: Physics of Semiconductor Devices. New York, J.Wiley, 1981. Cap.9, p.429-433.
5. SZE, S.M. - Optoelectronic Devices. In: Physics of Semiconductor Devices. New York, J.Wiley, 1981. Cap.12, p.659-663.
6. BRADY, J.E.; HUMISTON, G.E. - Reações Químicas em Solução Aquosa. In: Química Geral. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1983. Cap.5, p.133.
7. \_\_\_\_\_ - Eletroquímica. In: Química Geral. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1983. Cap.16, p.477.
8. SILVA, N.T.; THIN, G.P.; MOL, A.W.; BARANAUSKAS, V. - Photoelectrochemically Induced Copper Deposition on p-Silicon Electrodes from CuCN Solutions. SPIE - Proceedings: Surface and Interface Analysis of Microelectronic Materials Processing and Growth 1186: 1186-18, 12-13 October 1989.
9. ERIKSSON, S.; CARLSSON, P.; HOLMSTROM, B.; UOSAKI, K. - Laser



- Spot Scanning in Photoelectrochemical Systems, Relation between Spot Size and Spatial Resolution of the Photocurrent. J.Appl.Phys. 69 (4): 2324-27, 15 February 1991.
10. O'SHEA, D.C.; CALLEN, W.R.; RHODES, W.T. - Laser Light. In: An Introduction to Lasers and their Applications. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1977. Cap.2, p.5-18.
  11. \_\_\_\_\_ - Applications of Lasers Power. In: An Introduction to Lasers and their Applications. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1977. Cap.9, p.246-49.
  12. WOLF, S.; TAUBER, R.N. - Chemical Vapor Deposition of Amorphous and Polycrystalline Thin Films. In: Silicon Processing for the VLSI Era 1: Process Technology. California, Lattice Press, 1987. Cap.6, p.161-64.
  13. EHRLICH, D.J.; TSAO, J.Y. - A Review of Laser-microchemical Processing. J.Vac.Technol. B1(4): 964-84, oct.-dec. 1983.
  14. COPLEY, S.M. - Mass Transport during Laser Chemical Vapor Deposition. J.Appl.Phys 64(4): 2064-68, 15 aug. 1988.
  15. FROIDEVAX, Y.R.; SALATHÉ, R.P.; GILGEN, H.H. - Laser Generated Microstructures. Appl.Phys. A37: 121-38, 1985.
  16. EHRLICH, D.J.; OSGOOD, R.M. Chem.Phys.Lett. 79: 381, 1981.
  17. CHUANG, T.J. - Laser-enhanced Gas-surface Chemistry: Basic Processing and Applications. J.Vac.Sci.Technol. 21: 798, 1982.
  18. FROIDEVAX, Y.R.; SALATHÉ, R.P.; GILGEN, H.H. - Laser-initiated Metal Deposition on GaAs Substrates. Phys.Lett. 84A: 216, 1981.
  19. HEAVENS, O.S. - Optical Properties of Films. In: Thin Film Physics. Heslington, Methuens & Co Ltd, 1970. Cap.6, p.62-74.

### **III ANÁLISE DOS RESULTADOS**

---

#### **III.1 CARACTERIZAÇÃO**

1.1 Introdução

1.2 Análise Morfológica do Filme

1.3 Análise do Processo de Deposição Horizontal

1.4 Análise do Processo de Crescimento do Filme

1.5 Análise da Deposição Mediante o Movimento do Feixe

1.6 Análise da Deposição sobre Defeitos Superficiais

#### **III.2 CONCLUSÃO**

2.1 Avaliação Geral

2.2 Conclusão Final

#### **III.3 REFERÊNCIAS**

### III.1 CARACTERIZAÇÃO

#### 1.1 Introdução

Nos interessa, com este trabalho, mostrar a viabilidade da deposição de ouro através da técnica descrita. Provado o depósito, foi feita sua caracterização a nível morfológico e estrutural.

Primeiramente foi escolhida a dimensão do spot size mais interessante para nossas experiências. Fizemos exposições de 3 minutos com  $2w_0 = 40, 80$  e  $240 \mu\text{m}$ , escolhidos aleatoriamente.

Com o microscópio óptico observamos os depósitos, mas houve muita dificuldade em encontrá-los para os diâmetros focais menores. Isto porque, apesar do alinhamento do feixe laser ter sido feito de forma a focalizar sobre a região central da lâmina, a instabilidade do sistema assim como o possível desvio da luz dentro da solução, não o garantiam. Resolvemos então trabalhar com o maior spot size possível ( $2w_0 = 240 \mu\text{m}$ ), o que permitiu a melhor observação.

Estabelecemos como experiências a incidência laser contínua e fixa sobre a lâmina, nas posições vertical (de interesse) e horizontal, durante diversos tempos; a incidência contínua e móvel, proporcionando desenho sem a utilização de máscaras; e a incidência sobre lâmina com defeitos provocados superficialmente.

A caracterização consistiu das análises feitas através da microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

Para melhor analisar os resultados, convém ter em mente o processo de formação de filmes finos por deposição<sup>1</sup>. Veja FIGURA III.1.

No universo da interface substrato/ambiente reativo (vapor ou líquido), os átomos formadores do filme atingem a superfície a ser depositada devido a forças atrativas do tipo dipolo e, quando adsorvidos, recebem o nome de *adátomo*. Essa adsorção pode ser física (sem transferência de elétrons) ou química (com transferência de elétrons), que é a que ocorre em nossa técnica.

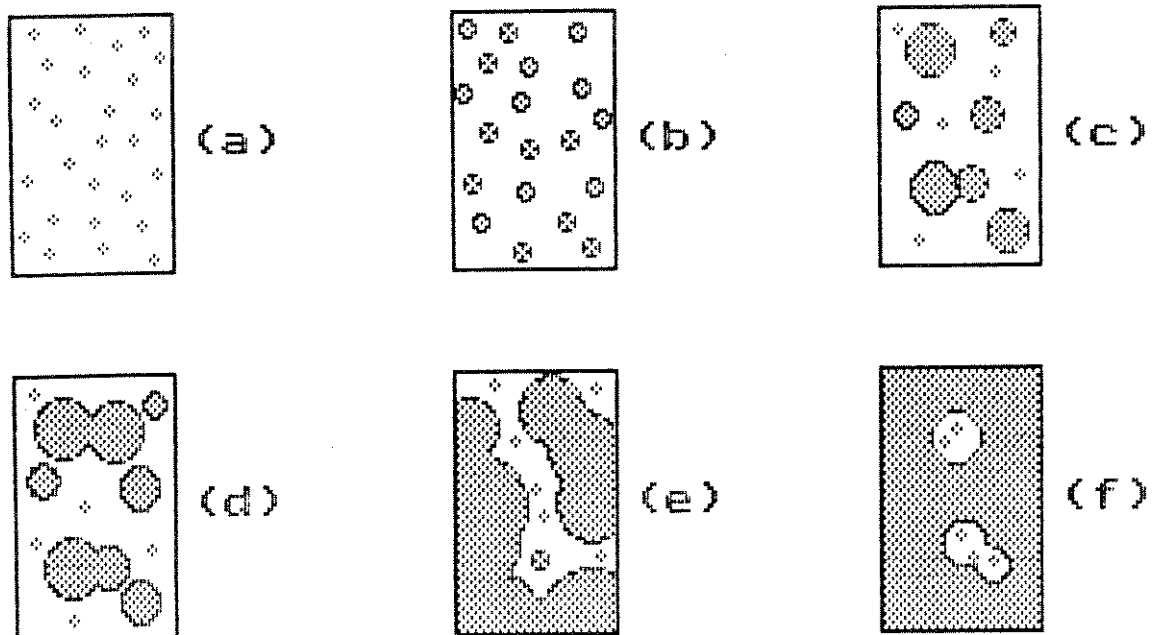
Os adátomos passam, então, a migrar pela superfície dependentemente de sua energia cinética inicial e da energia térmica superficial. Através destas migrações, aleatórias, interagem entre si formando aglomerados granulares, ou *núcleos*.

A quantidade e a distribuição destes, assim como o modo como são formados, é que vão determinar o crescimento nos estágios posteriores, e em última escala, a estrutura e forma do filme.

Em relação à sua formação, o processo de nucleação pode acontecer de duas maneiras básicas, heterogênea ou homogênea<sup>2,3</sup>. A nucleação heterogênea ocorre, ou sobre defeitos cristalinos, como impurezas, e geralmente resulta em um filme amorfo, ou sobre microcristais escolhidos, o que induz a um crescimento cristalino pré-estabelecido. A nucleação homogênea ocorre mediante a flutuação aleatória dos átomos precursores do filme, amontoando-se coincidentemente em redes cristalinas (núcleos ou grãos).

Os núcleos apresentam crescimentos horizontal e vertical, um ou outro preferencialmente conforme a técnica de deposição. À medida em que os núcleos tocam-se, formam aglomerados ainda maiores, chamados *ilhas*.

Simultaneamente à esta sequência de crescimento, nucleações secundárias continuam ocorrendo em áreas livres da lâmina passíveis de interações.



**FIGURA III.1 - crescimento do filme**

- (a) nucleação
- (b) crescimento dos núcleos
- (c) ilhas
- (d) coalescência das ilhas
- (e) canais
- (f) buracos

Os processos de formação e coalescência são ativos até resultar em um filme contínuo de depósito.

## 1.2 Análise Morfológica do Filme

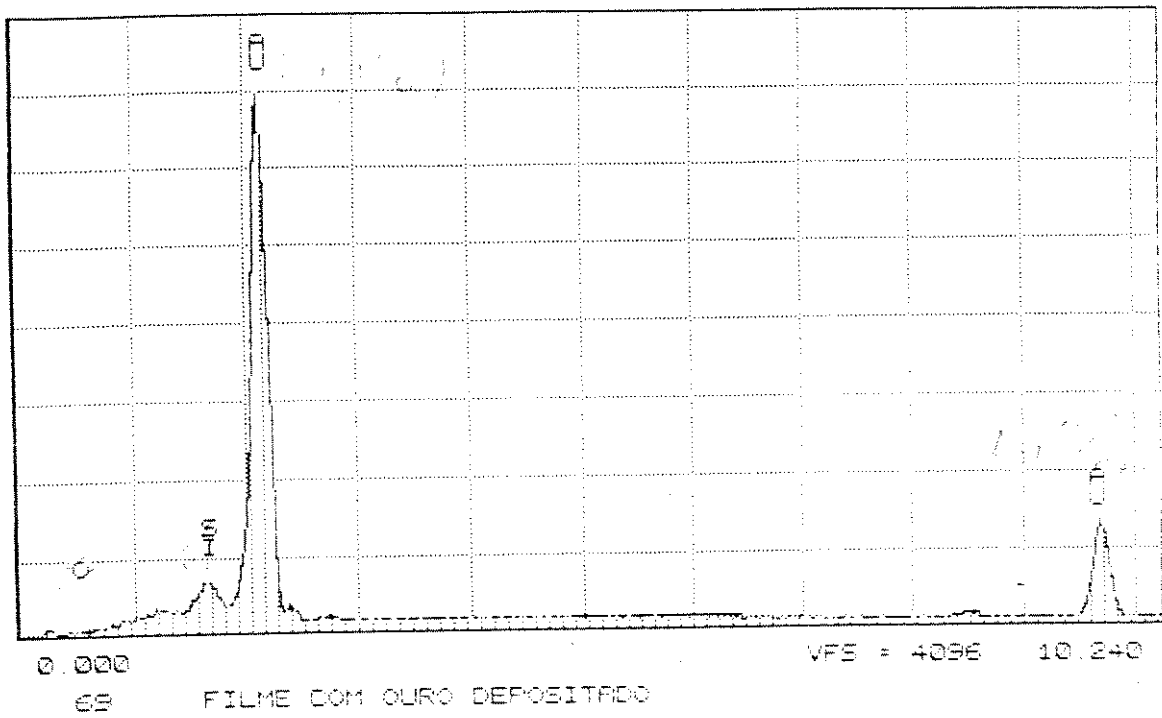
Analisemos o resultado da deposição de ouro feita com a incidência contínua, fixa e focada do laser sobre a lâmina na posição vertical, durante 15 minutos.

No microscópio óptico observamos o depósito de ouro apresentando um perfil influenciado pelas diferenças na intensidade luminosa do feixe, ou seja, gaussiano.

Na região central observa-se o crescimento de monocristais bastante altos em relação aos depósitos laterais.

O depósito apresenta uma coloração amarela, com brilho na região dos monocristais na cor característica do ouro metálico. Nas regiões mais afastadas do centro do spot o depósito tem ainda a cor amarela, mas mais escurecida. Isto deve-se provavelmente à influência de sua rugosidade na reflexão da luz.

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) permite a melhor observação do filme, assim como a verificação de sua composição química através do espectro de raios-x característicos, gerados por interações inelásticas entre o feixe de elétrons e a amostra, conforme ilustrado na FIGURA III.2. São identificados os picos em 2,126 keV e 9,654 keV, correspondentes às transições  $M\alpha$  e  $L\alpha$  do ouro, e o pico em 1,708 keV, correspondente à transição  $K\alpha$  do silício. Constatamos ainda um pico em 0,528 keV correspondente à transição  $K\alpha$  do oxigênio e outro em 0,263 keV, correspondente à transição  $K\alpha$  do carbono.



**FIGURA III.2** - espectro de raios-x da amostra de ouro depositada em  $t=15\text{min}$ , com potência laser  $P=1\text{mw}$  e foco  $2\omega_0=240\mu\text{m}$

As fotografias da *FIGURA III.3* mostram uma estrutura porosa e muito rugosa, inerente a deposições eletrolíticas feitas à temperatura ambiente.

Nas regiões de pequena intensidade luminosa ocorre baixa mobilidade superficial o que compromete o crescimento lateral do filme, ressaltando o crescimento vertical como preferencial. Já no caso da região central de iluminação, a nucleação inicial deve ser bastante intensa.

Os núcleos iniciais de apenas alguns átomos devem ter uma força de ligação bastante fraca com o substrato, visto não ser termodinamicamente possível reações *Au-Si* na temperatura ambiente. Desta forma as forças de coalescência da ligação *Au-Au* entre os núcleos iniciais têm condições de se orientar segundo alguma direção natural de cristalização do *Au*.

Esse efeito, em conjunto com a variação da densidade de energia do feixe laser, é responsável pela topografia gaussiana (em forma de montanha) do filme depositado.

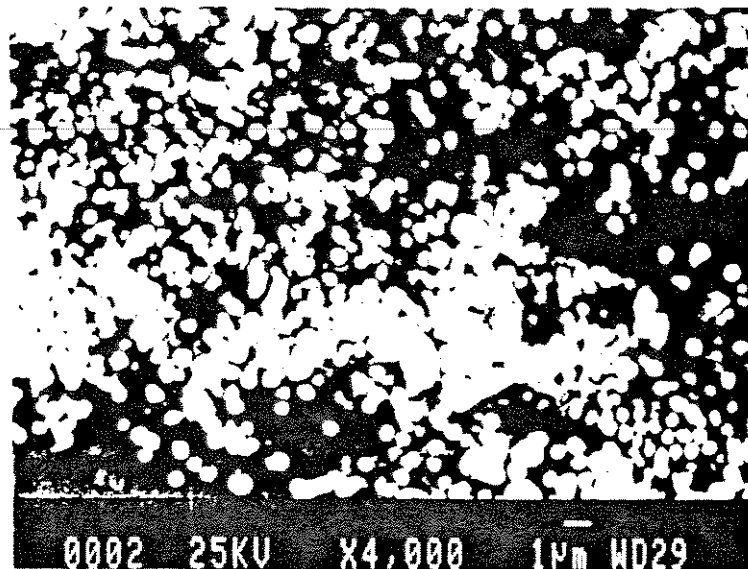
Nos processos fotoeletrolíticos, então, as camadas crescidas são menos homogêneas e mais colunares que nos processos térmicos.

As fotografias da *FIGURA III.4* mostram a não homogeneidade das estruturas superficiais frias, assim como seu caráter essencialmente policristalino.

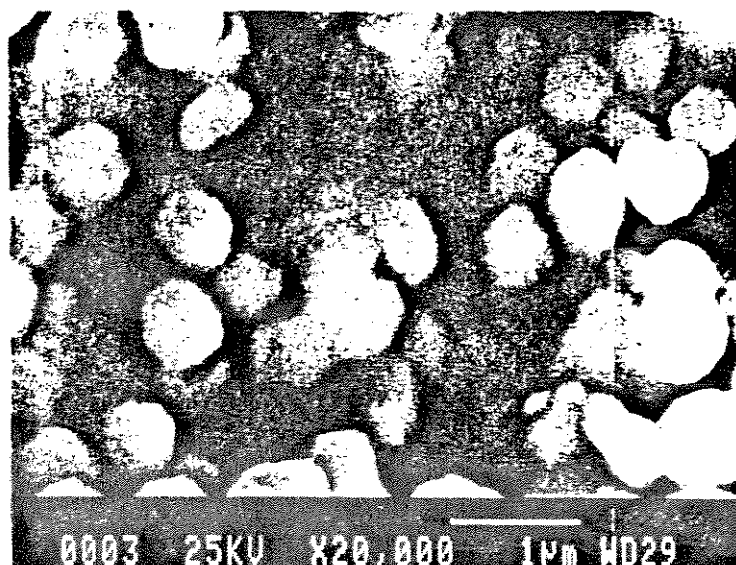
Observamos grãos de tamanhos e alturas muito variados. A grande maioria dos grãos têm diâmetros de dimensões entre 0.3 e 1.5  $\mu\text{m}$ , demonstrando uma morfologia bastante irregular. Existem pontos ainda mais discrepantes que chegam a ter, aproximadamente, 4 $\mu\text{m}$  de diâmetro e forma monocristalina perfeita, como mostrado nas figuras mencionadas.

O tamanho do grão depende de sua mobilidade lateral e esta, da temperatura e da taxa do processo de deposição, ou seja,



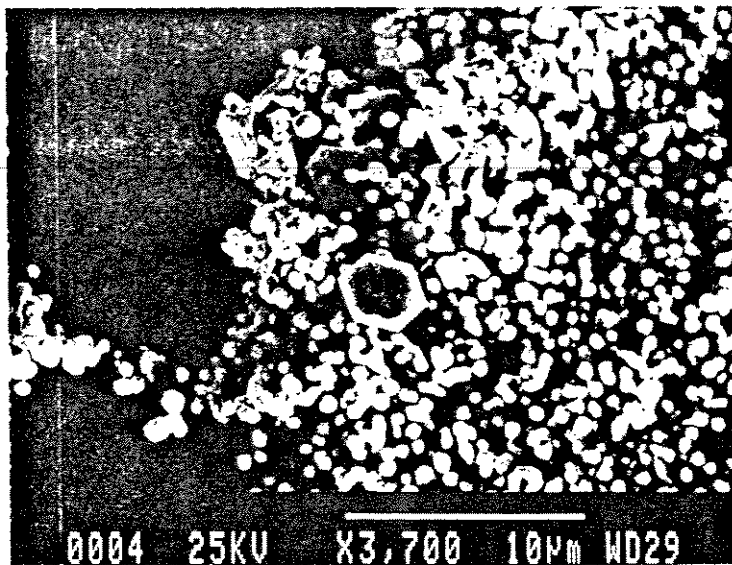


(a)

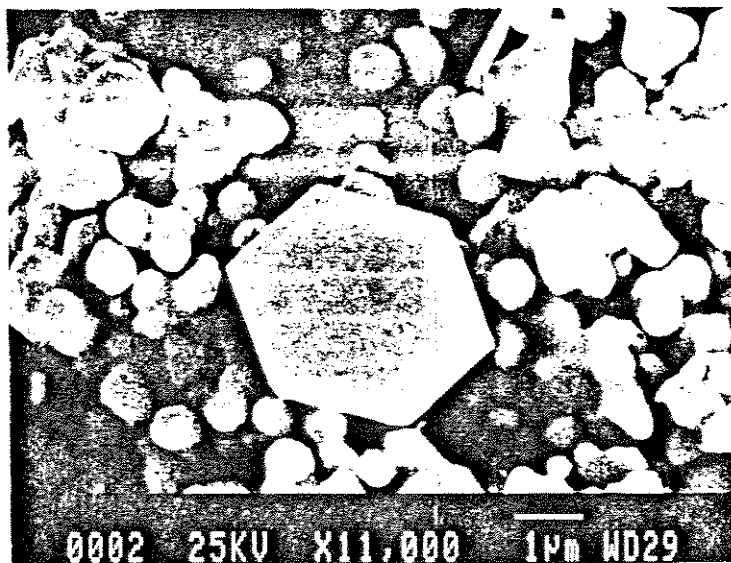


(b)

FIGURA III.3 - porosidade e rugosidade características do filme depositado em  $t=15\text{min}$  e  $Z_{wo}=240\mu\text{m}$  ( $\times 4000$ ;  $\times 20000$ )



(a)



(b)

FIGURA III.4 - policristalinidade e não homogeneidade características do filme depositado em  $t=15\text{min}$  e  $2w_0=240\mu\text{m}$  ( $\times 3700$ ;  $\times 11000$ )

para temperaturas altas são esperados grãos maiores, resultando em um filme menos rugoso. Porém, nestas condições, pode ocorrer o crescimento exagerado dos grãos em direções preferenciais, o que aumenta a rugosidade.

Quanto à diversidade entre as formas dos grãos, é causada pelas diferentes cristalinidades existentes.

A estrutura cristalina do filme depositado também depende da mobilidade e quantidade dos adatomos durante o processo inicial de nucleação, que é muito complexo.

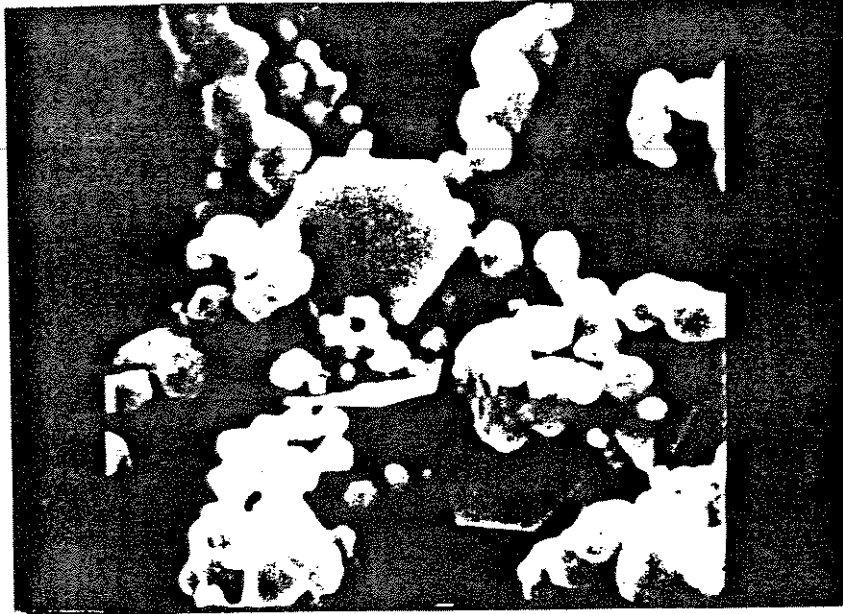
Determinar qual é e o porquê da estrutura final do filme significa entender a natureza da estrutura dos núcleos no começo de seu desenvolvimento. Mas isto é um tanto difícil mediante as pequenas dimensões em que ocorre a etapa de nucleação.

A maioria das deposições metálicas resulta em estruturas policristalinas<sup>4</sup>, contudo, os grãos de certas regiões destes filmes policristalinos podem crescer com a mesma orientação cristalográfica, formando áreas monocristalinas<sup>5</sup>. Veja as fotos da FIGURA III.5.

Esses monocristais são observados claramente em nossos filmes e aparecem como hexágonos e triângulos, alguns mais visíveis que outros. Estão, aleatoriamente, sempre presentes em todas as nucleações no ponto central de iluminação e em qualquer de suas etapas. Veja fotos das FIGURAS III.6 e III.7.

Pode ocorrer ainda, a formação de tais monocristais em conjunto com o possível crescimento exagerado em direções preferenciais, resultando no interessante desenvolvimento de agulhas monocristalinas<sup>6</sup>.

Como vimos, a morfologia de nosso filme tende a ser mais colunar do que horizontal. Esse aspecto é melhor analisado através da microscopia de força atômica (AFM). Esta técnica consiste

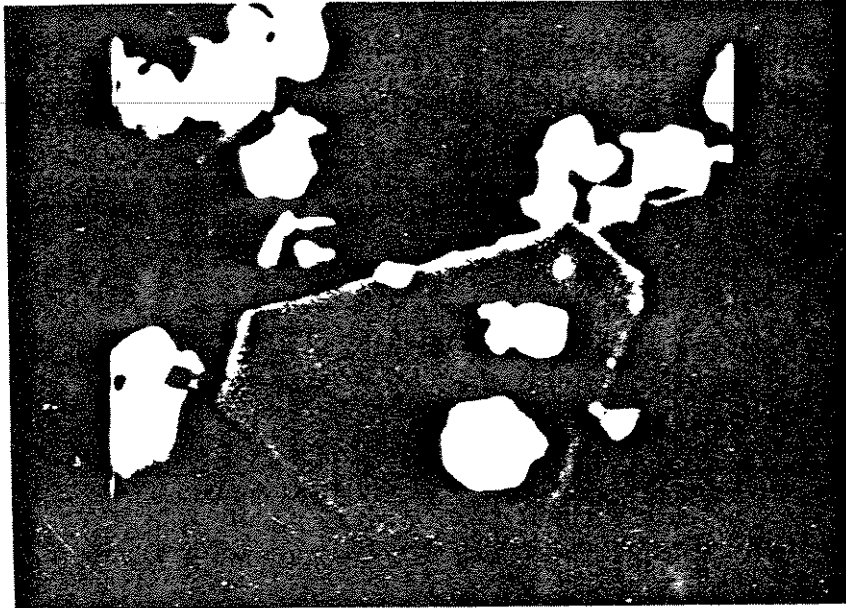


(a)

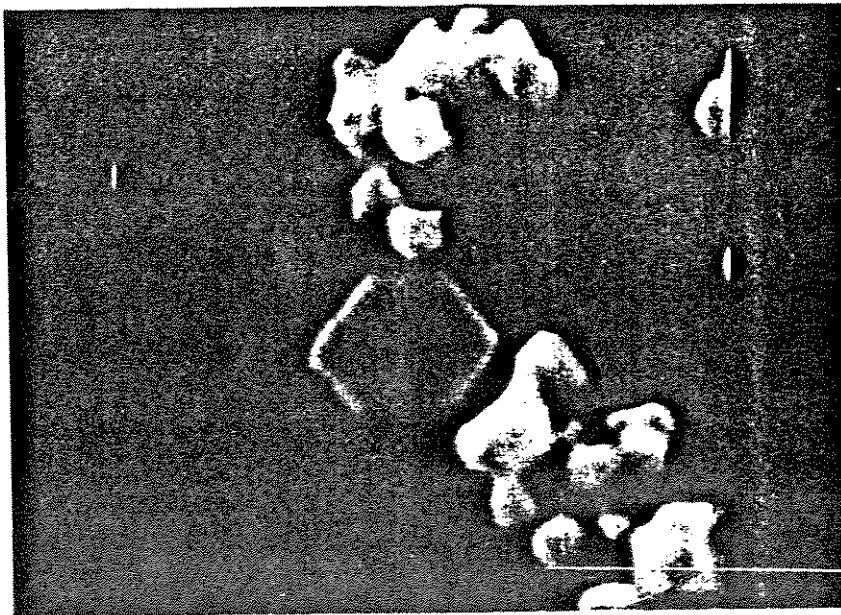


(b)

**FIGURA III.5** - deposição policristalina com regiões monocristalinas feitas em  $t=2\text{min}$  e  $2\omega=160\mu\text{m}$  ( $\times 14000, \times 14000$ )

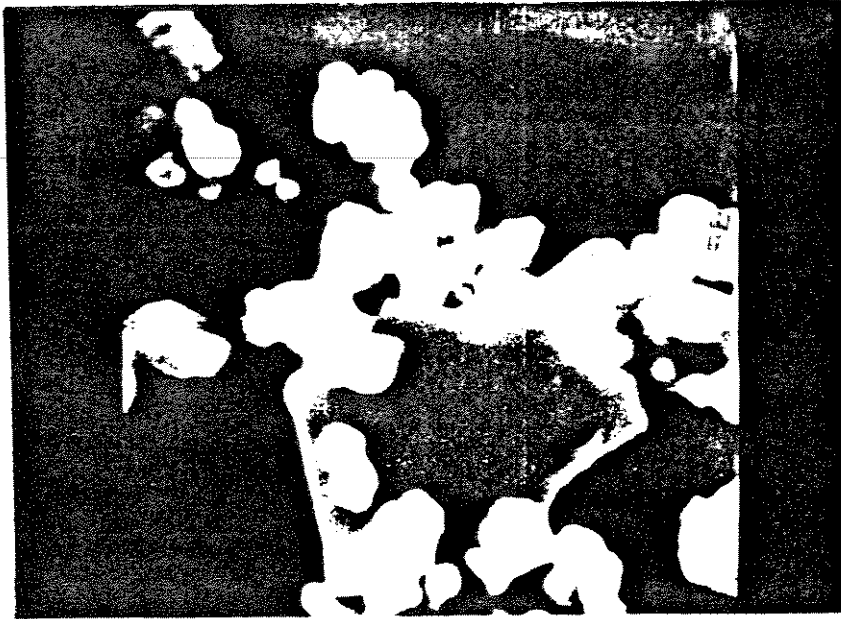


(a)

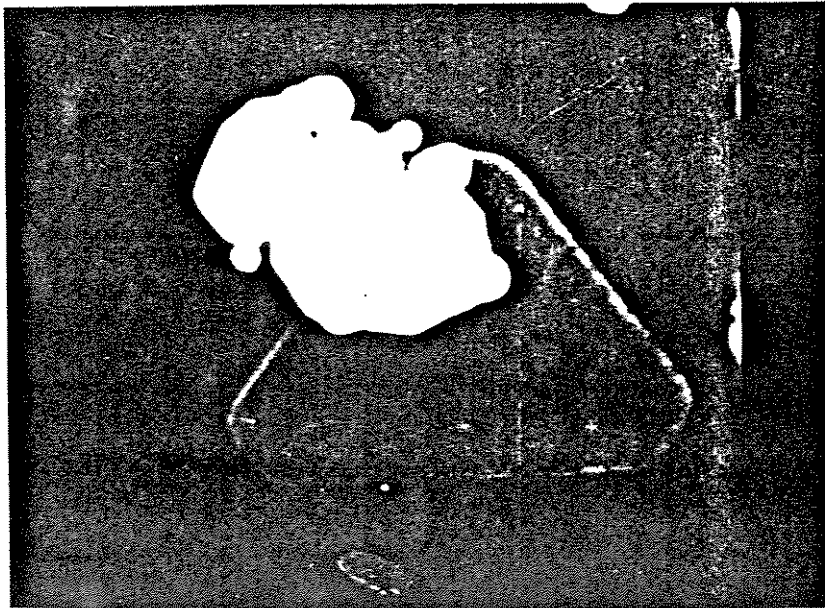


(b)

FIGURA III.6 - regiões monocristalinas feitas em  $t=3\text{min}$   
e  $2\omega_0=240\mu\text{m}$  (x28000;x28000)



(a)



(b)

FIGURA III.7 - regiões monocristalinas feitas em  $t=3\text{min}$   
e  $2\omega=160\mu\text{m}$  (x20000;x18000)

basicamente de medir-se a variação das forças de repulsão e ou atração entre a ponta de uma agulha fina e a superfície. Monitorando-se forças de amplitude da ordem de  $10^{-8}$  N, pode-se identificar detalhes do depósito. A medida é feita através da variação de intensidade de um laser sobre uma micro viga espelhada onde está engastada a agulha.

As *FIGURAS* III.8 e III.9 apresentam imagens AFM de um depósito feito com tempo de  $\approx 2$  min e  $2\omega = 240\mu\text{m}$ . Como podemos observar, o ouro corresponde à cor amarela e o substrato de silício, ao fundo escuro. As cores saturadas de branco indicam que o depósito tem grandes desuniformidades na altura.

Um perfil de alturas típico dos grãos é apresentado na *FIGURA* III.10. Para uma avaliação mais precisa realizamos um histograma de alturas conforme indicado na *FIGURA* III.11. A partir desta, podemos deduzir que o depósito tem duas alturas mais prováveis, uma centrada em 1225 nm, correspondendo à altura desde o silício até a superfície superior do depósito e a outra em 970 nm, correspondendo às rugosidades relativas na própria superfície do depósito.

A *FIGURA* III.12 é uma amplificação ainda maior. Pode-se dizer que o tamanho lateral de grãos do depósito está em torno de 400 a 900 nm. Os grãos aparentam ter aspectos cristalinos conforme indica a *FIGURA* III.13, que é uma simulação de como a superfície seria vista por um microscópio interferométrico do tipo Normanski.

As *FIGURAS* III.14 e III.15 são amplificações posteriores em grãos maiores. Observam-se detalhes que indicam a agregação dos grãos. A *FIGURA* III.16, centrada em um destes grãos maiores, sugere a presença de defeitos de deslocação.

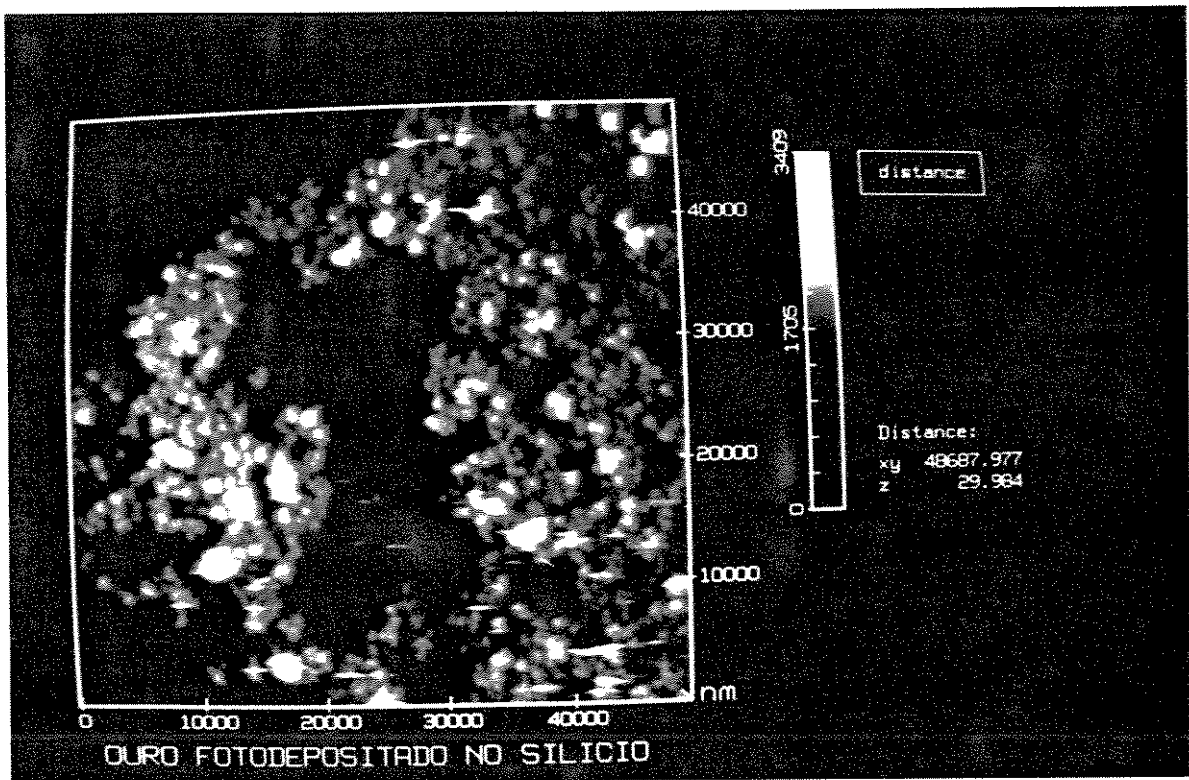


FIGURA III.8 - imagem AFM de um depósito de Au sobre Si feito em  $t=2\text{min}$  e  $2\omega_0=240\mu\text{m}$



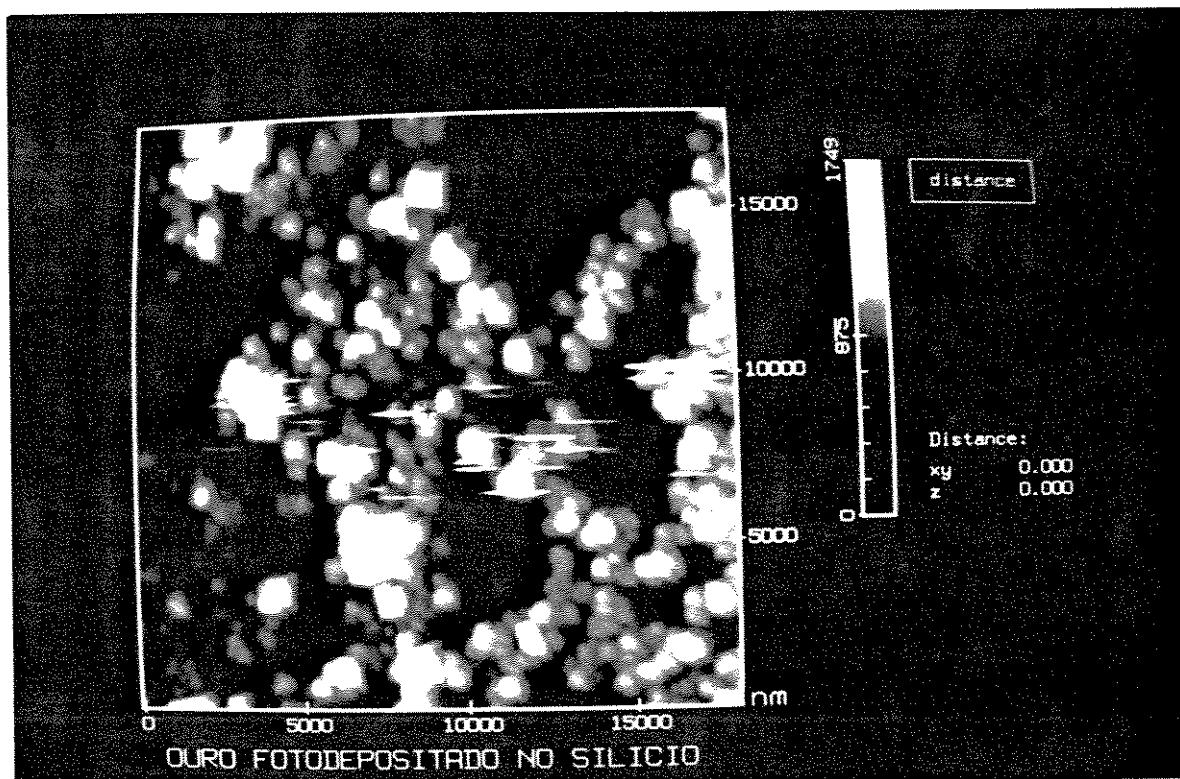
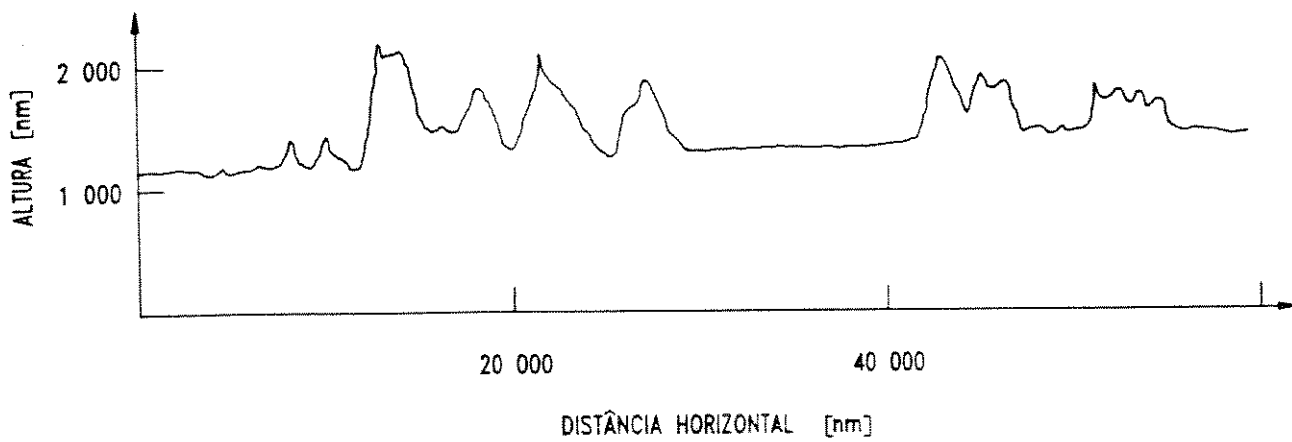


FIGURA III.9 - imagem AFM ampliada mostrando etapa intermediária de nucleação



**FIGURA III.10 - perfil de alturas dos grãos**

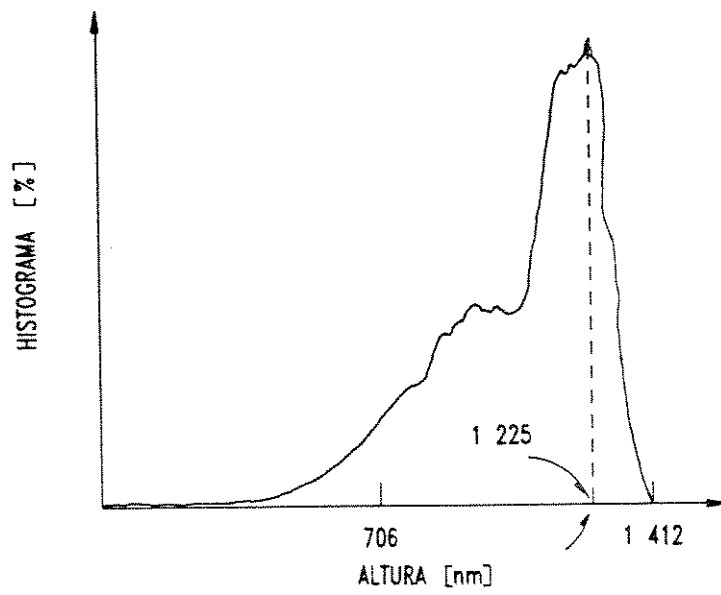
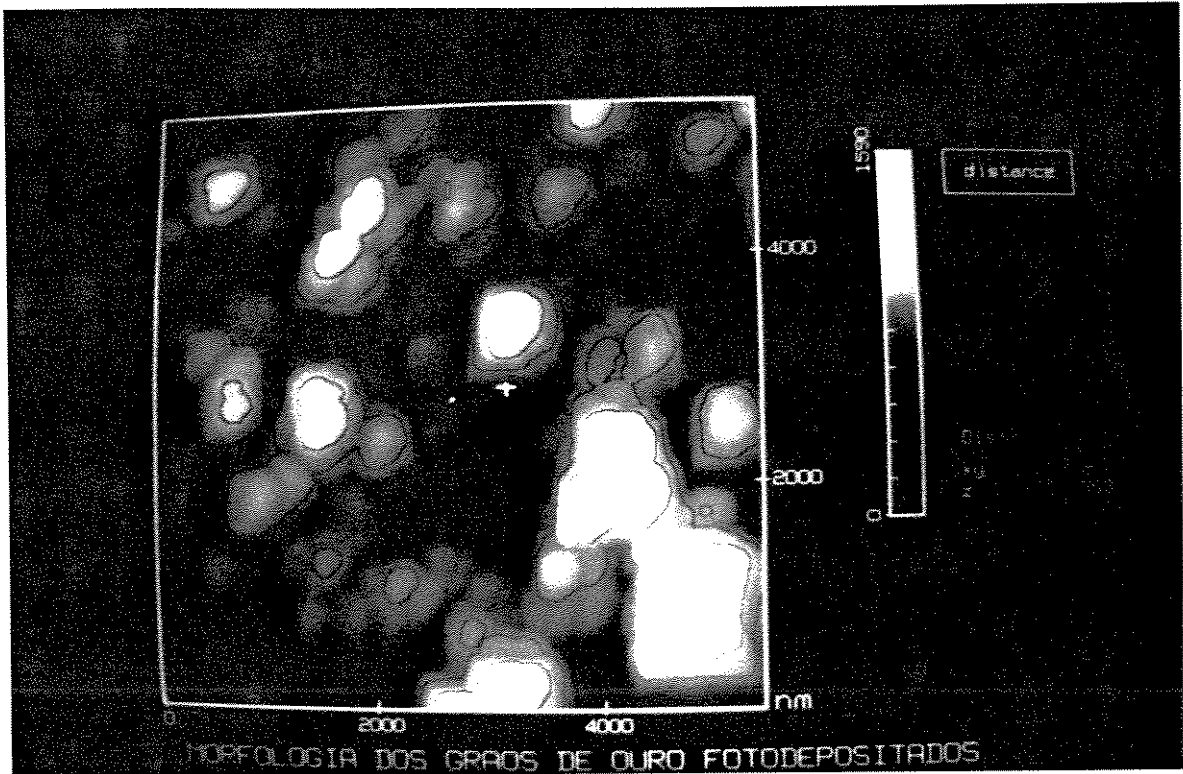
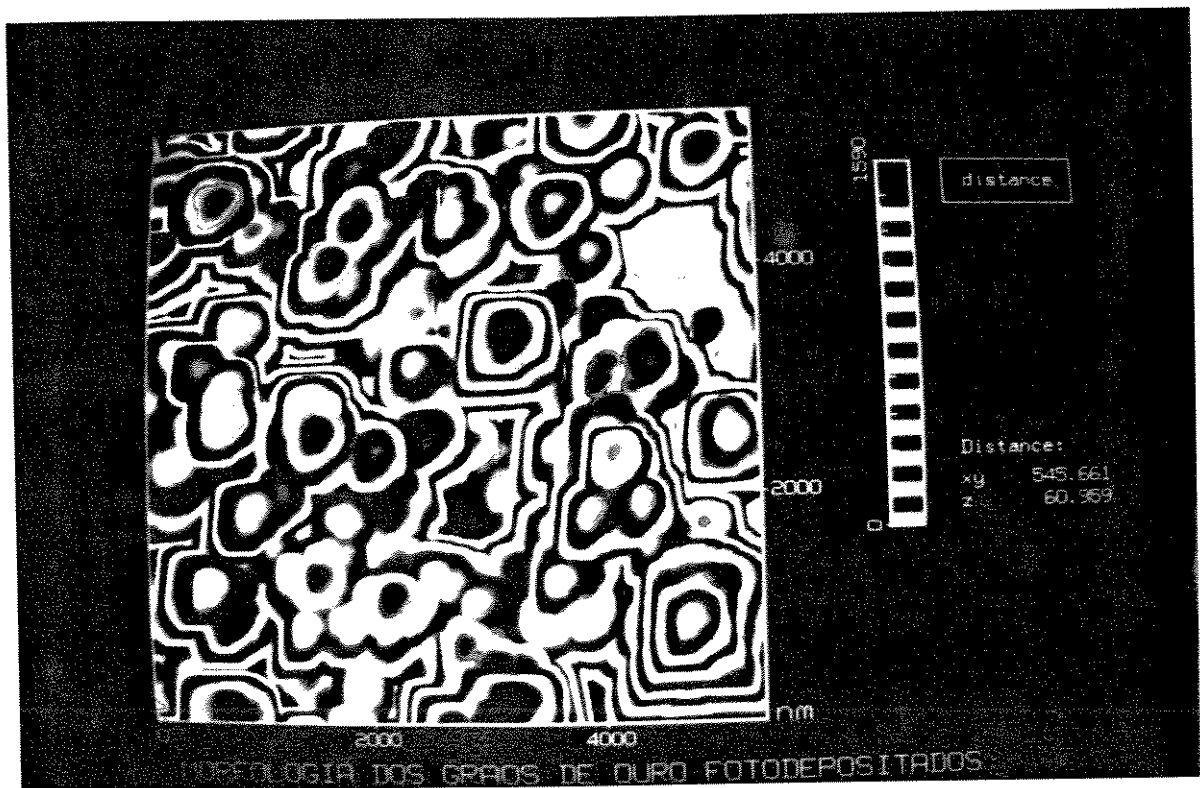


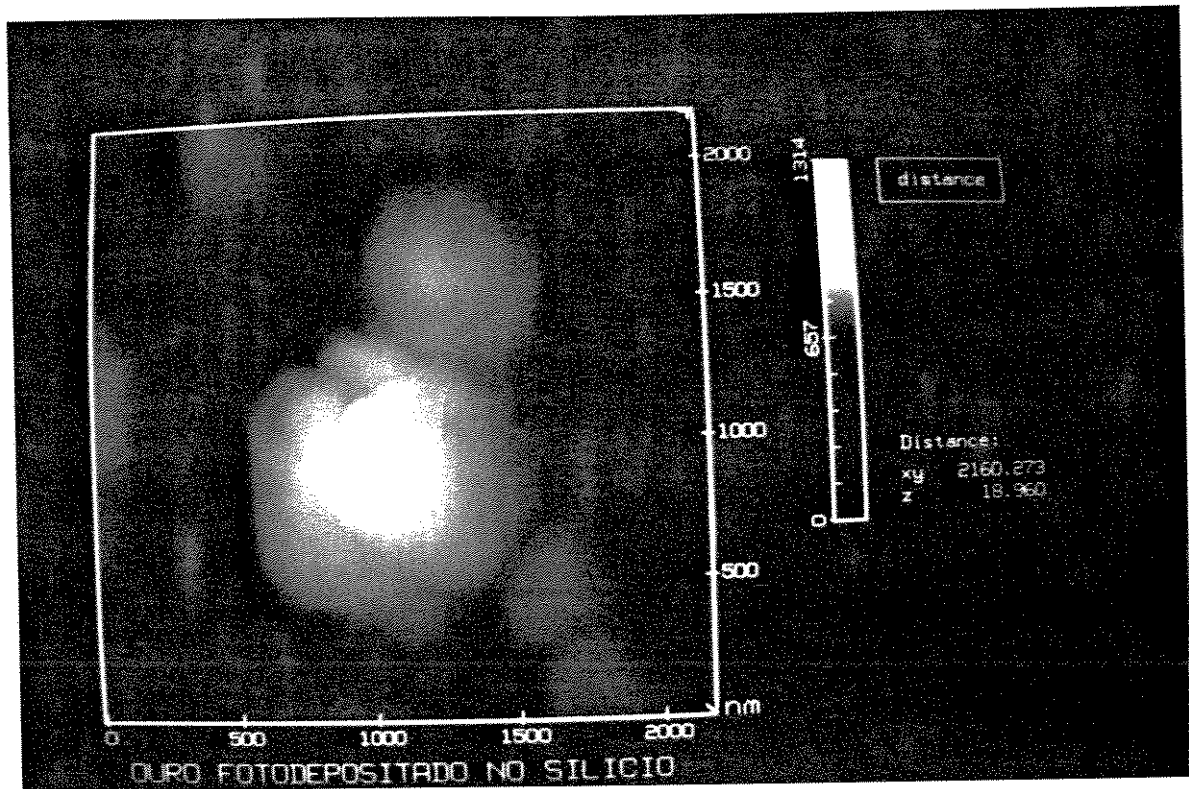
FIGURA III.11 - histograma de alturas dos grãos



**FIGURA III.12** - imagem AFM ampliada mostrando tamanho dos grãos



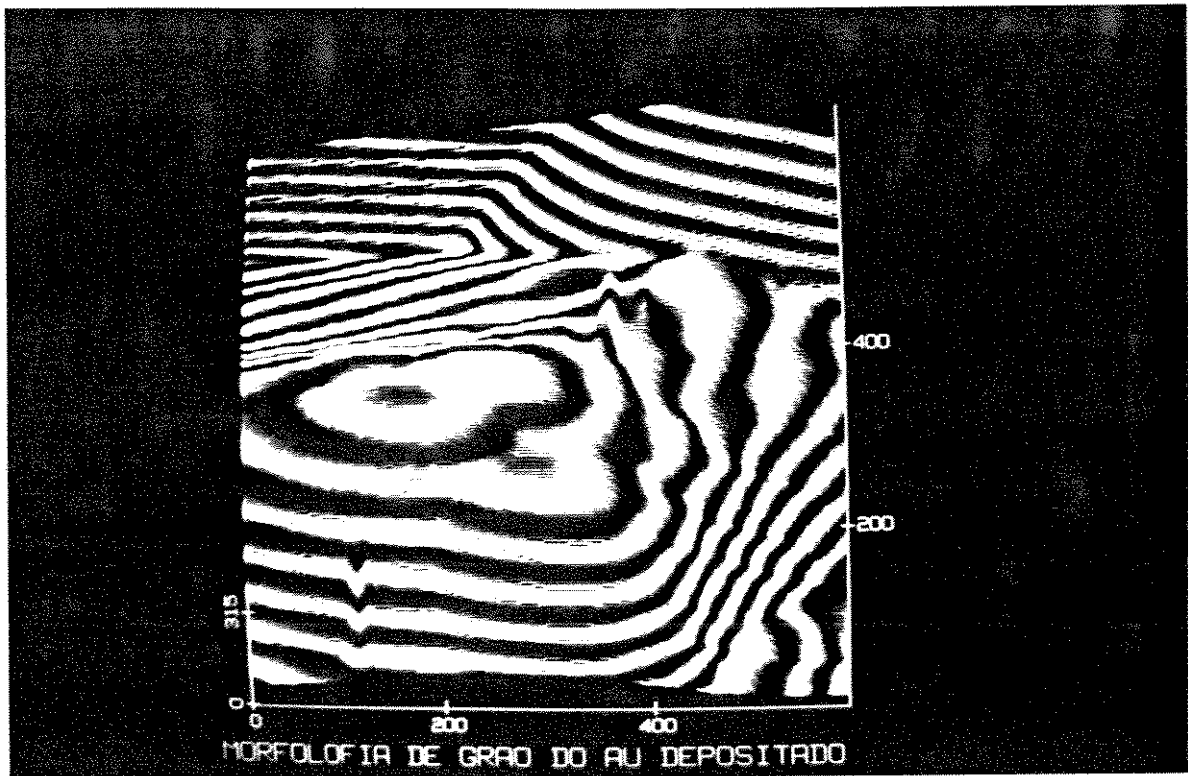
**FIGURA III.13** - simulação interferométrica mostrando aspectos cristalinos dos grãos



**FIGURA III.14** - imagem AFM ampliada mostrando grãos maiores



*FIGURA III.15 - detalhe mostrando agregação dos grãos*



**FIGURA III.16** - imagem sugerindo defeitos de deslocação nos grãos



Finalmente nas FIGURAS III.17 e III.18, podemos ver as regiões de borda do depósito, onde nota-se o degrau devido à deposição.

A presença de algumas formas triangulares e facetas sugerem um depósito cristalino. Medindo-se a altura destes degraus, podemos determinar a taxa de deposição de  $\simeq 0,185 \mu\text{m}/\text{min}$ , para densidades de potência do laser de  $\simeq 2,2 \text{ W}/\text{cm}^2$ .

### 1.3 Análise do Processo de Deposição Horizontal

A fotodeposição feita com a incidência contínua, fixa e focada do laser sobre a lâmina na posição horizontal, durante tempos de 5, 10 e 15 minutos, não proporcionou a mesma qualidade no depósito.

O crescimento do filme é comprometido pela decantação de partículas (impurezas) e de eletrólitos (excitados por fotólise), uma vez, que na prática, a solução não foi totalmente transparente à luz.

Isso prejudicou o processo de crescimento cristalino através da ocorrência de nucleações não homogêneas, produzindo a amorfização do filme. Contudo, foram observadas certas áreas policristalinas dentre a maioria amorfa.

O que prejudica, também, é que a amostra na posição horizontal está mais propícia à formação de bolhas de ar sobre sua superfície, quando a solução é colocada.

Com estes resultados nos certificamos de que a posição vertical da amostra é muito mais vantajosa, um vez que nos poupa de vários fatores dificultosos para a realização do processo. Do contrário, muitíssimo mais cuidados e exigências práticas seriam necessários.

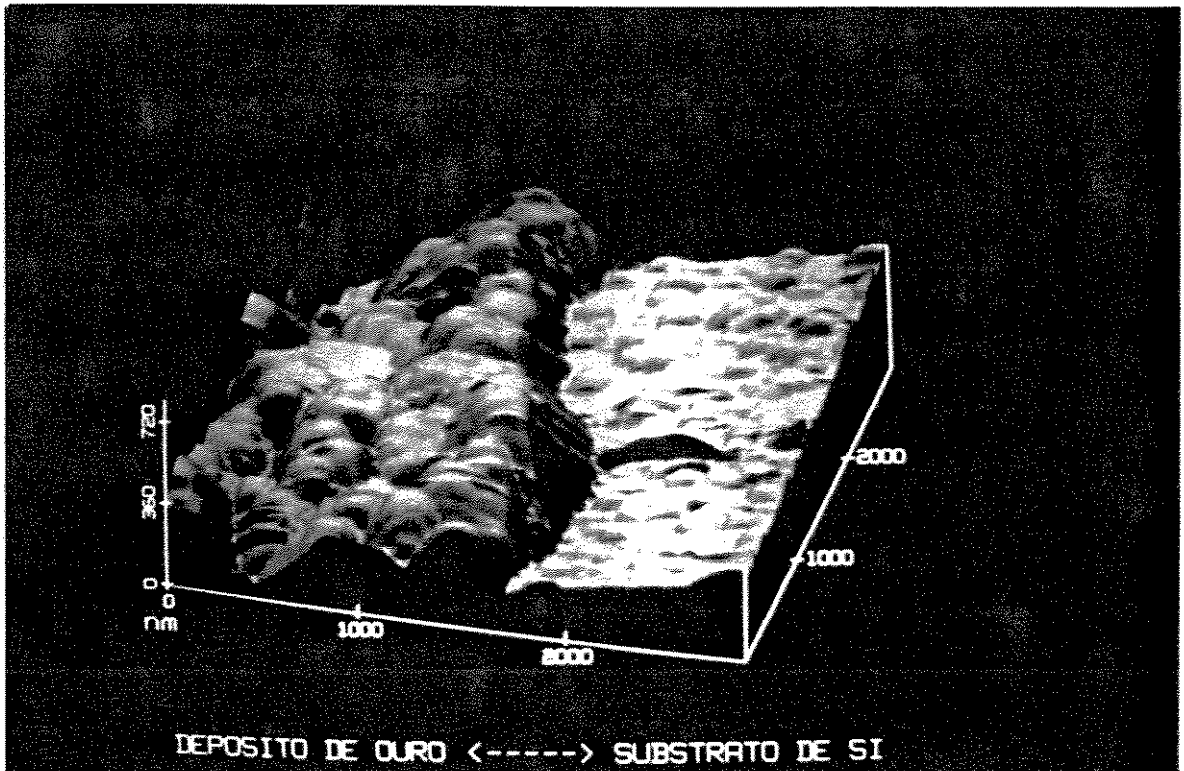
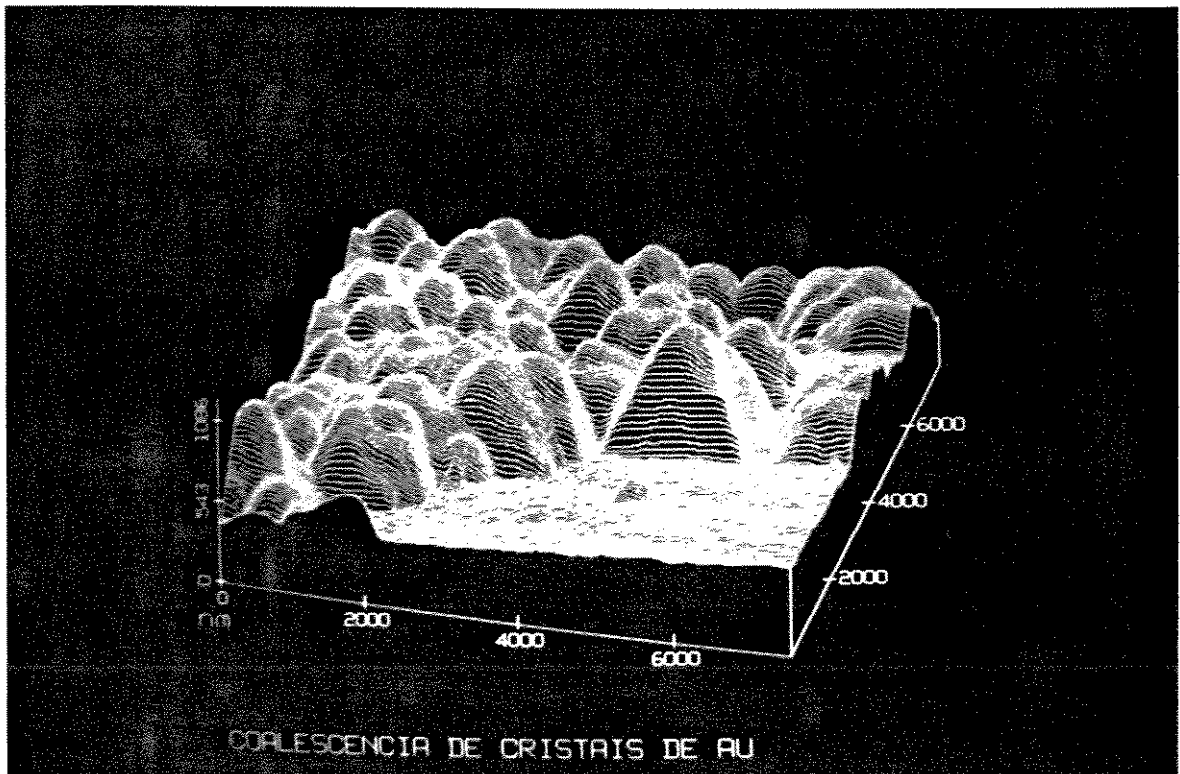


FIGURA III.17 - imagem AFM mostrando região de borda do depósito



**FIGURA III.18** - imagem AFM mostrando facetas de depósitos cristalinos

#### 1.4 Análise do Processo de Crescimento do Filme

Baseados nas análises feitas para o filme depositado, experimentamos a observação dos estágios de sua formação.

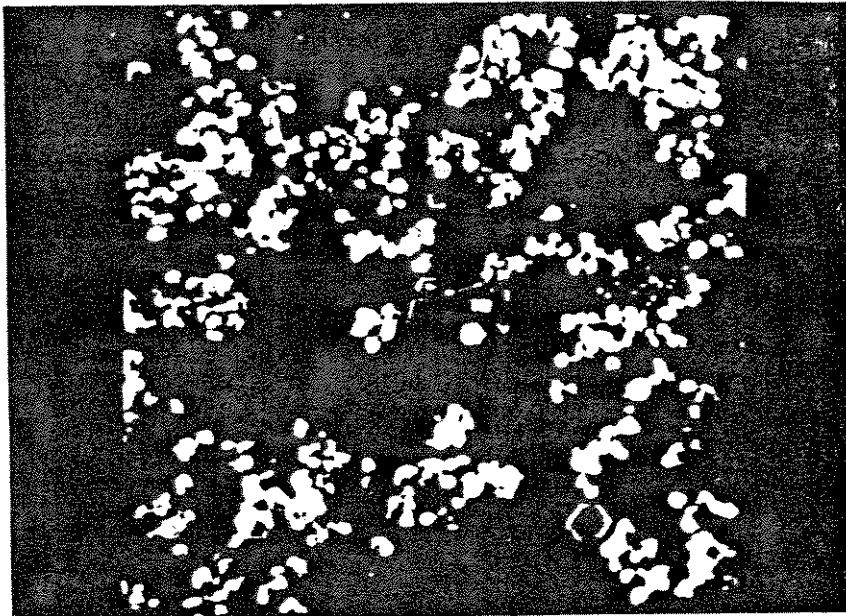
Para isso, várias lâminas foram utilizadas para deposições com diferentes tempos de exposição ao laser. Evitamos fazê-las sobre a mesma lâmina pois, enquanto os últimos depósitos estivessem sendo feitos, os primeiros estariam sofrendo a ação da solução ácida, comprometendo os resultados.

Para exposições de até  $t = 1\text{min}$ , não foi possível nenhuma observação relevante pelo microscópio óptico. Apenas a partir de exposições de maior tempo, entre  $2 \ll t \ll 3\text{min}$ , observou-se estágios intermediários de formação do filme, comparados às etapas de formação de coalescências. Veja fotos da FIGURA III.19.

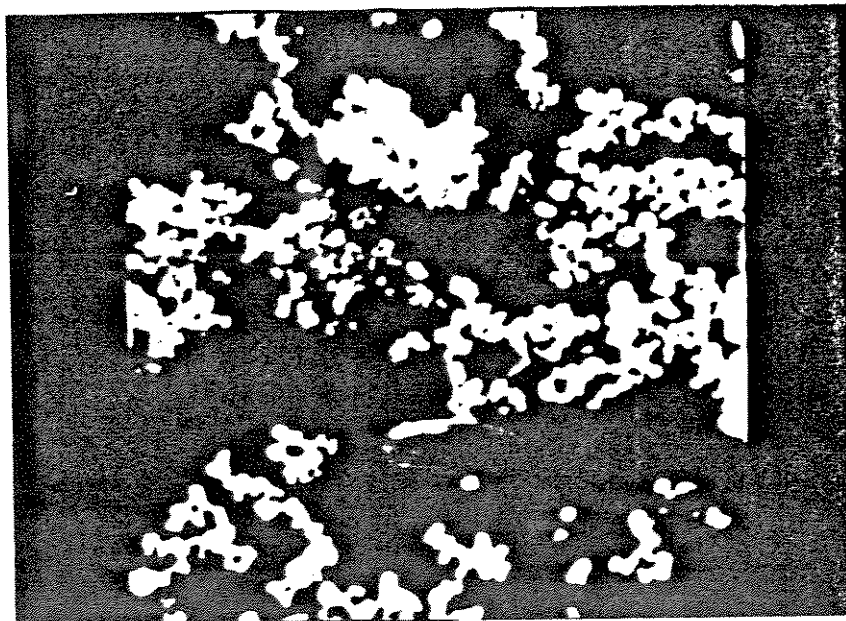
Entre  $3 \ll t \ll 5\text{min}$  de exposição há o crescimento das coalescências formando regiões contínuas de filme e canais ainda vazios. Veja fotos da FIGURA III.20.

A partir de  $t = 5\text{min}$  de exposição, o filme já é contínuo, e apresenta grande desenvolvimento vertical. Veja as fotos da FIGURA III.21.

Devido à impossibilidade de serem feitas análises quantitativas sobre as dimensões de todas as amostras, assim como às dificuldades de observação da profundidade, não foram feitas determinações sobre as áreas e espessuras dos filmes. Contudo, vimos que não existem diferenças grosseiras entre os depósitos feitos entre  $t = 5$  e  $t = 30\text{min}$  de exposições.

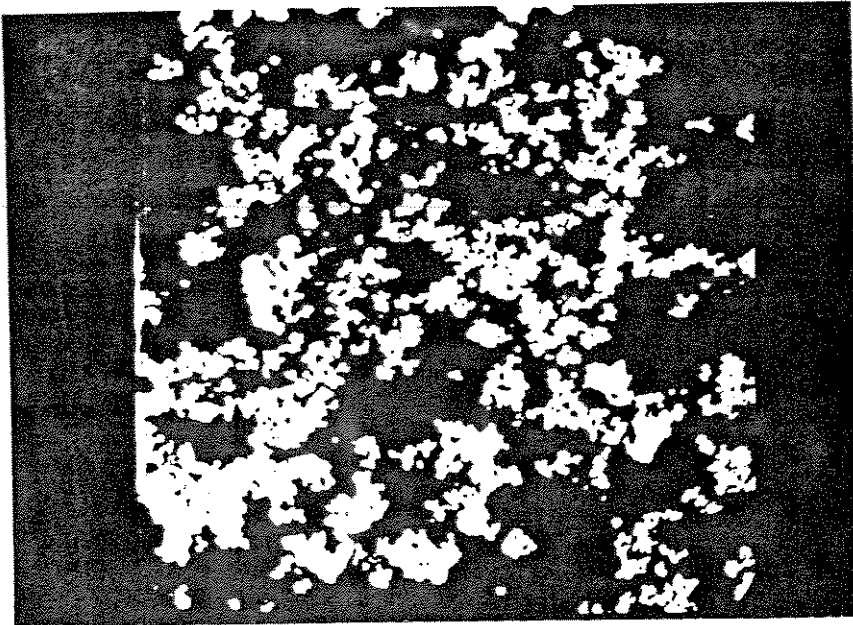


(a)

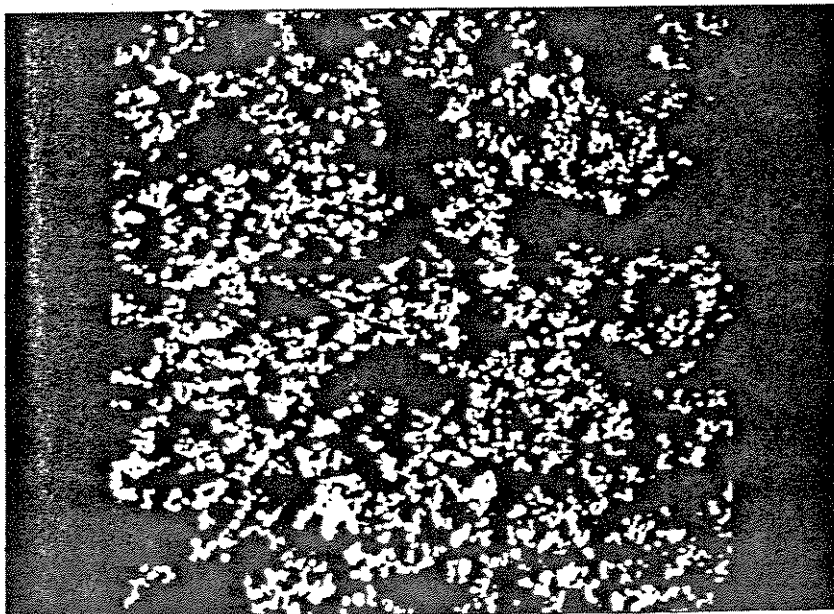


(b)

FIGURA III.19 - formação de coalescências feitas em  $t=2\text{min}$  e  $2w_0=240\mu\text{m}$  (x7000;x5000)

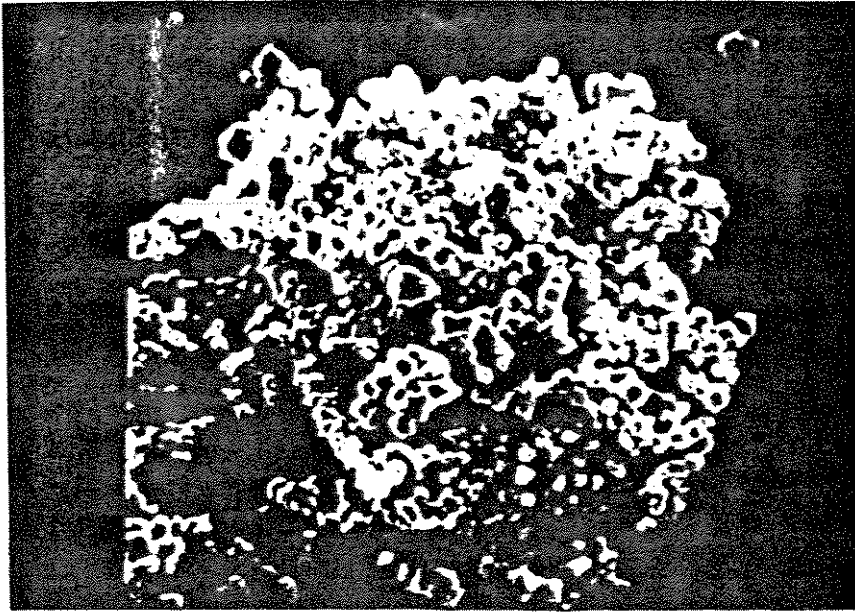


(a)

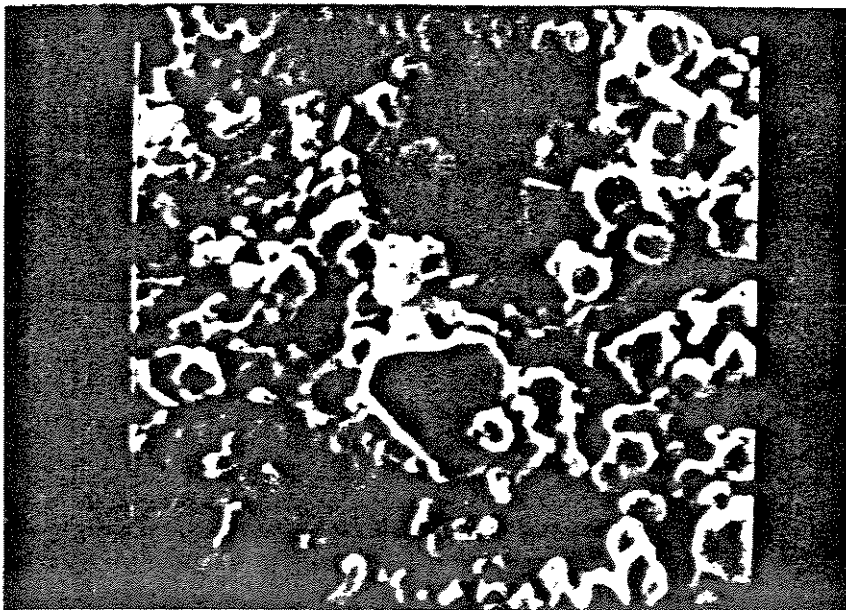


(b)

FIGURA III.20 - crescimento de coalescências feitas em  $t=5\text{min}$  e  $2\omega=240\mu\text{m}$  (x2800;x1600)



(a)



(b)

**FIGURA III.21** - desenvolvimento vertical do filme  
feito em  $t=10\text{min}$  e  $2w_0=240\mu\text{m}$   
( $\times 8000$ ;  $\times 16000$ )

Isto indica que o semiconductor atua efetivamente como um catalizador, fornecendo elétrons para a decomposição do eletrólito. A partir de certa espessura o filme de Au depositado absorve completamente a luz emitida e portanto cessa este efeito.

A taxa de deposição via superfície metálica não é relevante, sendo provavelmente contrabalançada pela própria diluição do Au depositado no eletrólito. Nossas observações permitem estimar que a espessura crítica é atingida em torno dos 5 primeiros minutos de exposição, sendo da ordem de 0.9-1.0  $\mu\text{m}$ .

### 1.5 Análise da Deposição Mediante o Movimento do Feixe

A deposição de padrões mediante o movimento relativo do feixe laser, dispensando o uso de máscaras, é uma técnica bastante promissora, mas que exige muita estabilidade de todo o sistema.

O movimento relativo consiste da movimentação da amostra em relação à luz incidente e deve ser feita automaticamente via programação dos passos por computador, para garantir precisão, resolução e reprodutibilidade dos desenhos.

A partir da montagem normalmente preparada para a exposição fixa, foi feita a movimentação manual da mesa x-y (sobre a qual estava a fotocélula) em duas direções diferentes. Para cada 1/4 de passo girado no parafuso da mesa, alguns segundos de exposição eram permitidos, entre  $30 \ll t \ll 120$  s. Este procedimento bastante rudimentar foi utilizado apenas como uma primeira aproximação para uma análise qualitativa.

Como resultado foram observadas, a olho nú, duas linhas não muito retas sobre a superfície da lâmina. Longe de ser um desenho padrão perfeito, as diferenças nas exposições feitas ao longo da varredura não possibilitaram a homogeneidade da linha.



Veja a *FIGURA III.22 (a)*. Na *FIGURA III.22 (b)* nota-se a sequência de spots com os intervalos de espaçamento.

Estas observações preliminares indicam a possibilidade da técnica.

## 1.6 Análise da Deposição sobre Defeitos Superficiais

Em todo nosso trabalho interessava somente a ocorrência da deposição fotoinduzida padrão, ou seja, a que decorria da excitação da superfície e de sua reação com o eletrólito.

Ficamos atentos, então, à possibilidade de um outro depósito, aquele que ocorre sobre os defeitos superficiais.

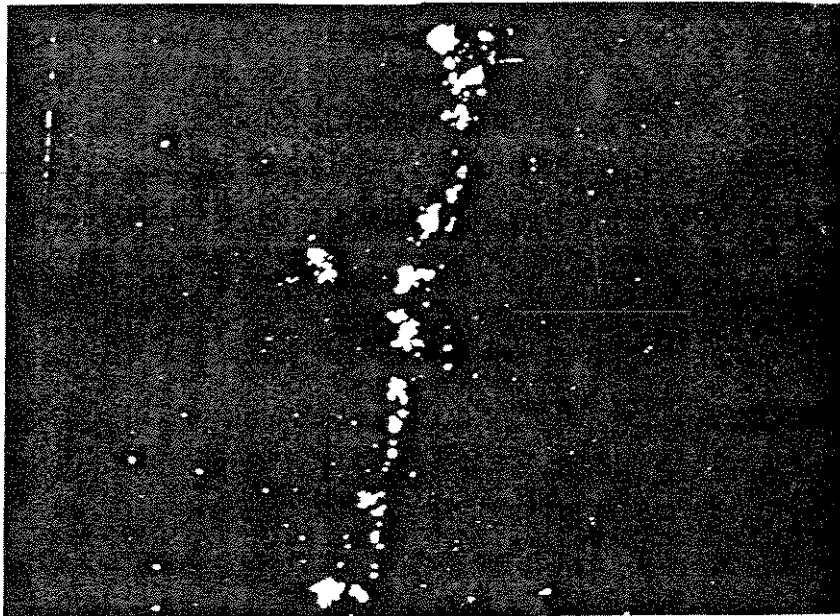
Essa deposição é induzida a ocorrer devido à degeneração na banda de gap das regiões defeituosas do semiconductor. Neste caso ocorrem níveis intermediários de energia que facilitam a criação de pares, acelerando preferencialmente o processo de deposição nestes pontos.

Para avaliarmos e podermos saber identificá-los, se ocorrerem, forçamos este processo. Para isto, utilizamos a montagem usual com uma lâmina preparada com riscos e ranhuras por toda sua superfície, feitos pelo seu polimento com alumina.

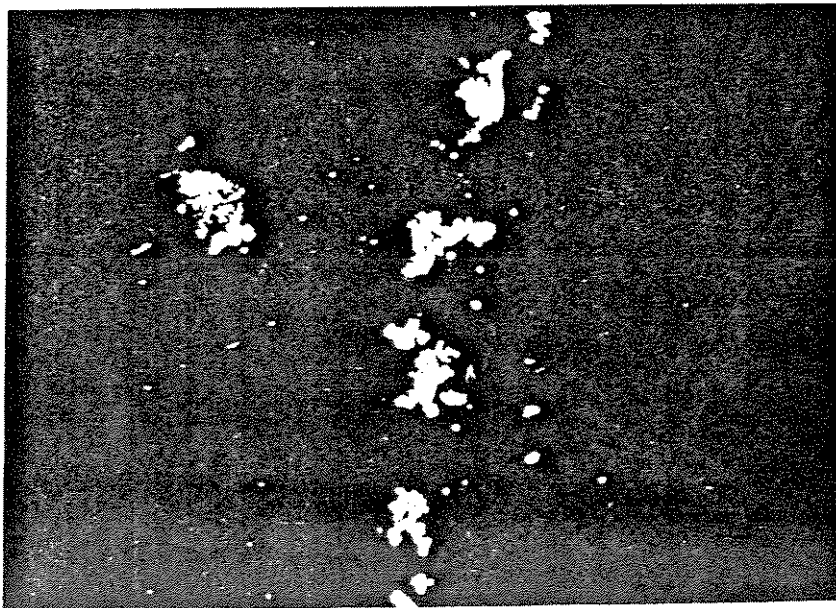
Neste caso não focalizamos o feixe, para que uma região maior fosse exposta à luz, facilitando a observação.

A deposição de ouro ocorreu apenas na área iluminada, e preferencialmente sobre os riscos existentes nesta. Isto era esperado uma vez que não houve a concentração da energia sobre um único ponto. Veja as fotos da *FIGURA III.23*.

Porém, os depósitos ocorridos sobre os defeitos são bem finos, sem cristalinidade morfológica aparente e sem



(a)

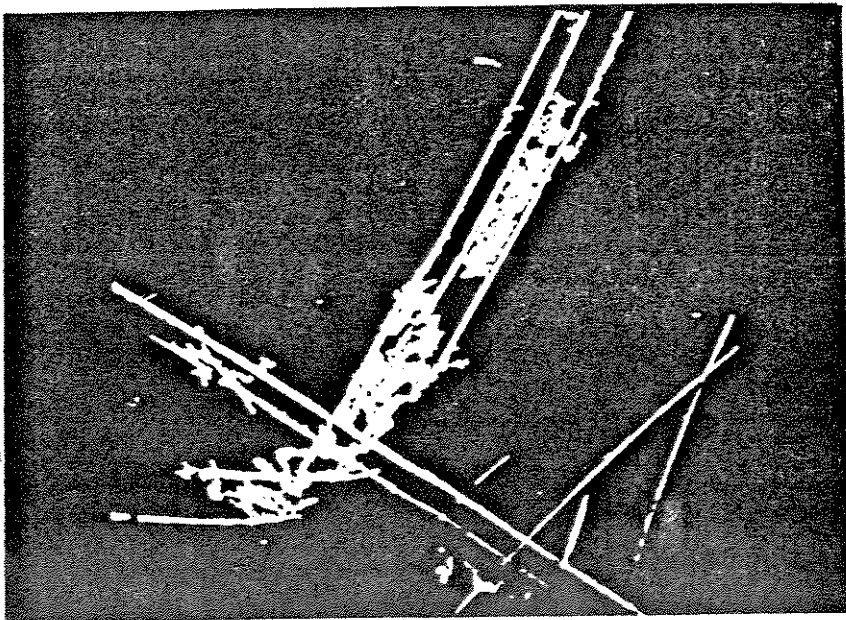


(b)

*FIGURA III.22* - deposições mediante movimento do feixe  
em  $30 \leq t \leq 120$  s e  $2\omega_0=80\mu\text{m}$  (x300;x700)



(a)

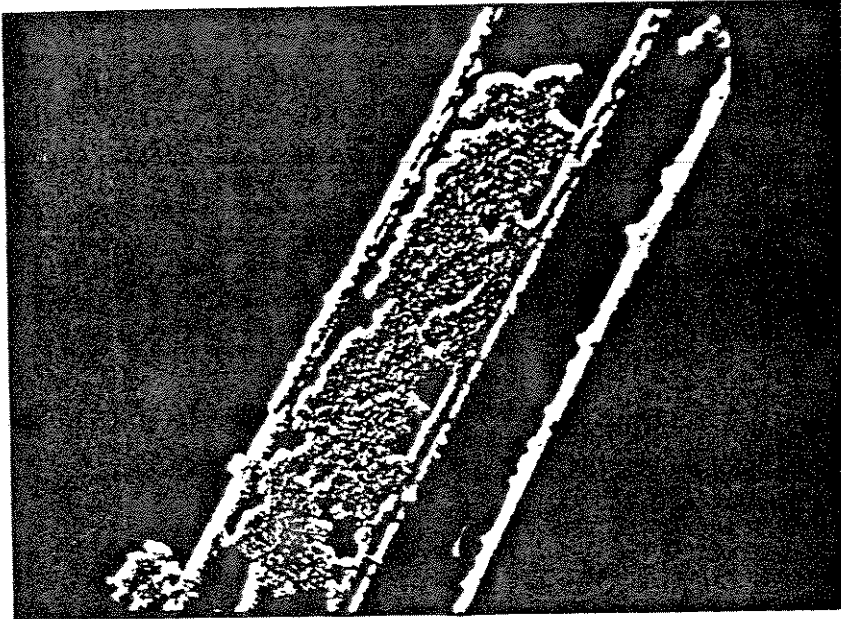


(b)

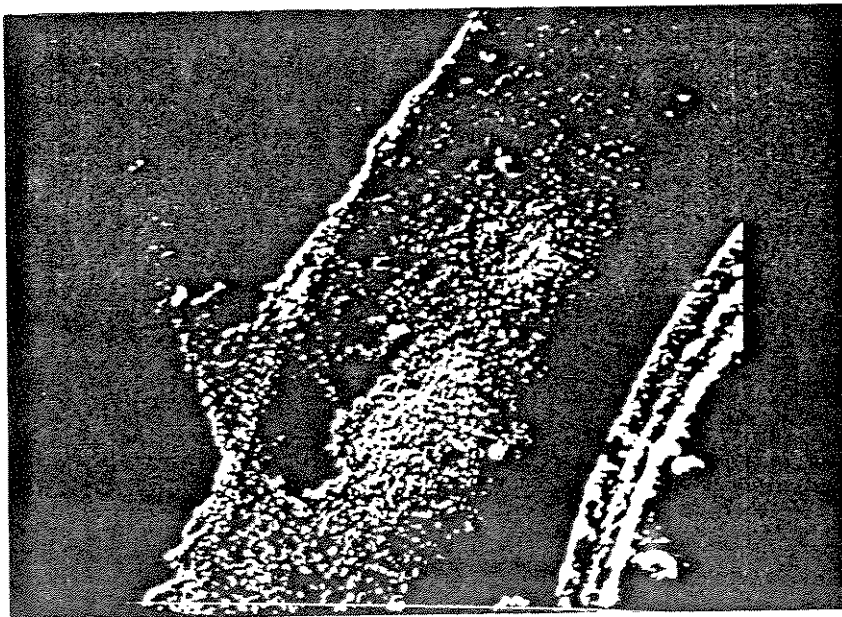
FIGURA III.23 - deposição sobre defeitos superficiais  
feitos em  $t=20\text{min}$  e sem foco (x800;x800)

desenvolvimento. Ocorre preferencialmente sobre os riscos e, com o decorrer da exposição, extravasa para regiões circundantes, sempre amorficamente. Veja as fotos da *FIGURA III.24*.

---



(a)



(b)

FIGURA III.24 - deposição rala e amorfa sobre defeitos feita em  $t=20\text{min}$  e sem foco (x3200;x8000)

## III.2 CONCLUSÃO

### 2.1 Avaliação Geral

A deposição fotoeletrolítica de materiais, aqui demonstrada, ilustra uma nova geração de técnicas de processos microeletrônicos, que consistem da indução a laser de reações químicas superficiais.

Tratamos especificamente dos procesos de deposições de filmes finos de Au, como os utilizados em interconexões entre os diversos dispositivos dos CIs.

No que diz respeito aos requisitos básicos de fabricação, esta técnica permite deposição à temperatura ambiente (o que evita difusões indesejáveis), boa taxa de deposição (principalmente com laser de maior potência), bom controle da espessura (tempo de exposição) e do tamanho de grão (temperatura e taxa de processo), boa reprodutibilidade (movimento padronizado e automático do laser), alta pureza do depósito (apenas átomos de metal depositam-se), boa aderência (no caso de adsorção química e maior área de contato), possível deposição dos vários metais, não causa danos ao substrato (baixa energia de reação), e ainda é um sistema econômico (é limitado pelo custo do laser, não requer equipamento de vácuo, é simples, seguro e automatizável).

Contudo, por serem técnicas ainda muito recentes (as primeiras experiências datam a partir de 1980), os processos microeletrônicos a laser apresentam alguns pontos desfavoráveis que merecem futuras explorações.

Particularmente em nosso processo à temperatura

ambiente, a estrutura final do filme tende a ser rugosa e pouco densa, uma vez que a mobilidade superficial, quando da formação do filme, não conta com qualquer energia térmica.

Isso prejudica, também, a uniformidade e planarização finais, pois o crescimento lateral comprometido exalta o crescimento vertical, resultando estruturas mais colunares.

E ainda, em alguns processos específicos, a taxa de deposição é baixa.

Em nosso trabalho prático tivemos algumas dificuldades que, de alguma forma, podem ter prejudicado os resultados, e que devem ser corrigidas em futuras experiências.

Seria interessante, primeiramente, que o feixe laser emergente do tubo fosse filtrado através de um filtro espacial (pinhole e objetiva), melhorando a qualidade de seu sinal e assim, a definição de sua focalização.

Para melhor acessar a quantidade de energia incidente na amostra é necessária a utilização de um medidor de potência do laser, adaptado através de um sistema com divisor de feixe. Este parâmetro seria muito importante para as análises das reações de processo.

Outro problema existente foi a dificuldade em encontrar o depósito, mesmo com o auxílio do microscópio óptico. Por utilizarmos laser de baixa potência, concentramos a energia em um spot size pequeno. Isto pode ser resolvido ou com a utilização de regiões próximas à área de focalização, ou com a abertura do feixe, ou ainda com o aumento calculado do spot size. Mas para isso, futuros trabalhos devem utilizar lasers de maior potência, que possibilitem a abertura do feixe para o aproveitamento de sua região central, de energia mais uniforme.

Em relação à deposição de padrões conforme a varredura do laser (sem máscaras), é essencial a utilização de uma mesa x-z

computadorizada. A célula eletrolítica contendo a amostra colocada sobre esta, fará movimentos programados (não manuais) em relação ao feixe laser fixo. Neste caso, são necessários suportes bem estáveis para toda a montagem.

Quanto à célula fotoeletrolítica, merece ser totalmente repensada. A distância que o feixe laser percorre dentro da solução ( $\approx 10$ cm) até atingir a lâmina é muito grande. Neste caminho ele perde energia para impurezas existentes e pode, ainda, sofrer algum tipo de desvio. Novos projetos consistem de cubas de plástico com, no máximo, 1cm de largura e 5cm de altura. Esses pequenos recipientes tem a vantagem, ainda, de economizar enormemente a quantidade de solução.

E, por fim, mesmo não necessitando de qualidade microeletrônica de processo, deve-se procurar trabalhar em ambientes os mais limpos possíveis, utilizar água deionizada e produtos químicos puros, e evitar, sempre, qualquer tipo de contaminação sobre as amostras.

Como nosso trabalho visava principalmente a obtenção da fotodeposição de ouro, provando a viabilidade da técnica utilizada, muitos foram os pontos deixados em aberto, por falta de tempo para se analisar tudo.

Por outro lado, estes ítems tornam-se possíveis assuntos de novos trabalhos e, a longo prazo, podem formar um estudo completo sobre esse processo.

Para uma orientação melhor citamos, a seguir, alguns pontos importantes que podem ser desenvolvidos.

Em relação ao processo em si, a resolução do sistema é de grande importância a nível de microeletrônica. Ela é responsável pela possível e cada vez maior compactação dos CIs. Quanto menores e mais precisos os padrões, maior o número de dispositivos possíveis dentro das pastilhas. Toda uma análise



sobre os tamanhos do spot size e da profundidade de foco, os lasers empregados, o sistema de lentes e dispositivos ópticos necessários, etc, são importantes neste caso. Entra aí a possível automação da montagem.

Conseguidas determinada precisão de depósito e estabilidade de montagem, pode-se pensar, inclusive, na deposição de padrões holográficos de máscaras.

Em relação à caracterização, o estudo da cristalinidade do filme resultante pode ser de grande utilidade. Toda uma análise cristalográfica, com técnicas especializadas e estudos na área, pode levar ao domínio sobre os resultados através do controle do processo de acordo com o desejo de se obter filmes mono ou policristalinos, ou amorfos. Neste caso, uma aplicação tecnológica muito interessante seria a fabricação de microagulhas para microscopia de tunelamento, baseada no crescimento exagerado de regiões monocristalinas em direções preferenciais.

## 2.2 Conclusão Final

Com este trabalho foi dada uma amostra da nova tendência dos processos microeletrônicos, a microlitografia a laser.

Não visamos a obtenção de resultados a nível de fabricação, mas sim que pudessem informar, ilustrar e provar a viabilidade da técnica proposta.

Contudo, esses resultados não só concordaram tecnicamente com a literatura disponível, mas também demonstraram a possibilidade da utilização de lasers de baixíssima potência nestes processos, e foram, totalmente, compatíveis com nossos objetivos. Mas, é claro, podem ser ainda melhorados, com algumas

providências simples a nível de montagem, como já discutido.

Obtivemos filmes policristalinos de ouro com características inerentes ao processo de deposição à temperatura ambiente, a partir de solução. E mais, o desenvolvimento de monocristais, em alguns pontos desses filmes, mostrou-se muito interessante, principalmente quando resultando em agulhas.

Também as variações práticas da técnica como as exposições curtas para observação dos estágios de formação do filme, ou a deposição mediante a varredura do feixe laser, ou ainda a verificação da deposição sobre defeitos superficiais da lâmina, foram relevantes.

Consideramos, finalmente, que este trabalho atingiu, satisfatoriamente, o esperado de uma etapa inicial e, o mais importante, dá base e abre caminhos para uma gama de novos assuntos a serem tratados nesta área.

### III.3 REFERENCIAS

1. WOLF, S.; TAUBER, R.N. - Basics of Thin Films. In: Silicon Processing for the VLSI Era 1: Process Technology. California, Lattice Press, 1987. Cap.4, p.109-11.
2. \_\_\_\_\_ - Crystalline Defects Thermal Processing and Gettering. In: Silicon Processing for the VLSI Era 1: Process Technology. California, Lattice Press, 1987. Cap.2, p.47-9.
3. HENISH, H.K. - Nucleation. In: Crystal Growth in Gels. Pennsylvania, The Pennsylvania State University Ltd, 1973. Cap.4, p.73-82.
4. WOLF, S.; TAUBER, R.N. - Basics of Thin Films. In: Silicon Processing for the VLSI Era 1: Process Technology. California, Lattice Press, 1987. Cap.4, p.112.
5. SALLI, I.V.; FINAGINA, E.V.; FAL'KEVICH, É.S. - Some Questions Relating to the Growth and Formation of Crystals. In: Growth and Imperfections of Metallic Crystals. New York, Consultants Bureau, 1968. p.69-75.
6. KRATOCHVIL, P.; SPRUSIL, B.; HEYROVSKY, M. - Growth of Gold Single Crystals in Gels. J.Crystal Growth 3,4: 360-2, 1968.

## APÊNDICE A

### Concentração de Portadores nas Bandas de Energia de um Semicondutor.

Na banda de condução, para temperaturas maiores que zero absoluto, o número de elétrons livres  $dn$  em um intervalo de energia  $dE$ , depende da densidade de elétrons  $\rho E$  neste intervalo, assim:

$$dn = \rho E \cdot dE$$

A densidade  $\rho E$ , por sua vez, vai depender da densidade de estados  $N(E)$  da banda e da probabilidade  $f(E)$  de um estado estar ocupado por um elétron:

$$\rho E = N(E) \cdot f(E)$$

A expressão para  $N(E)$  é conhecida e deduzida das teorias de mecânica quântica, e de forma generalizada é dada por:

$$N(E) = \gamma \cdot E^{1/2}$$

onde  $\gamma$  é uma constante.

No caso de um semicondutor e, mais particularmente, da banda de condução, levamos em consideração a menor energia possível  $E_c$ . Assim:

$$N(E) = \gamma \cdot (E - E_c)^{1/2}$$

onde  $E > E_c$ .

Analogamente para a banda de valência, onde a energia máxima possível é  $E_c$ , a densidade de estados é :

$$N(E) = \gamma \cdot (E_v - E)^{1/2}$$

onde  $E < E_v$ . Essas expressões estão graficadas na FIGURA A.1.

Das teorias de estatística quântica a função  $f(E)$  para energia é dada pela probabilidade de Fermi-Dirac, que se aplica a partículas que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, e formula o comportamento dos elétrons nas bandas de energia do semiconductor. É equacionada por:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/KT}}$$

onde  $K$  é a constante de Boltzmann ( $ev/^\circ K$ ),  $T$  é a temperatura ( $^\circ K$ ), e  $E_f$  é o nível de Fermi ( $ev$ ).

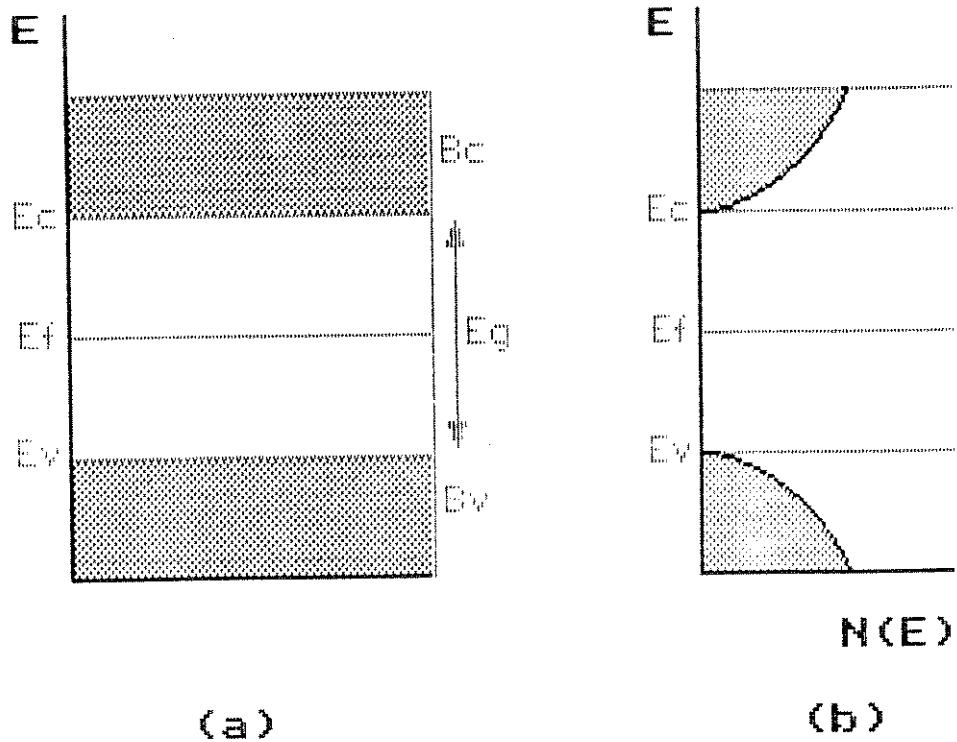
Esta função determina a probabilidade, no equilíbrio térmico, de um estado de energia  $E$  estar ocupado por um elétron.

O nível de Fermi  $E_f$  é o estado que teria 50% de probabilidade de estar ocupado se não existisse a banda proibida. Para um semiconductor intrínseco, o nível de Fermi localiza-se no meio da banda de gap, a meia distância das bandas de valência e de condução.

Então, para qualquer temperatura:

$$E = E_f \rightarrow f(E) = 1/2$$

No zero absoluto ( $T = 0^\circ K$ ) o termo  $KT$  é zero, implicando em dois casos:



**FIGURA A.1 - densidade  $N(E)$  de estados**  
 (a) bandas de energia  
 (b) respectiva densidade  $N(E)$

$$E > E_f \rightarrow e^{(E-E_f)} \simeq \infty \rightarrow f(E) = 0$$

que significa que a probabilidade de um estado de energia maior que  $E_f$  estar ocupado é zero. E:

$$E < E_f \rightarrow e^{(E-E_f)} \simeq 0 \rightarrow f(E) = 1$$

que significa que a probabilidade de que os níveis de energia menores que  $E_f$  estejam ocupados é 100%.

Este comportamento explica a condutividade nula do semicondutor no zero absoluto, ou seja, nenhum elétron tem energia maior que  $E_f$ , tornando a banda de condução vazia (e a banda de valência sem lacunas).

Em temperatura ambiente ( $T = 300^\circ\text{K}$ ), alguns elétrons podem ser excitados termicamente e, se com energia suficiente, chegam ao fundo da banda de condução. Neste caso, com  $KT \simeq 0.03\text{ev}$ , temos:

$$E - E_f \simeq 0.03\text{ev} \rightarrow f(E) > 0$$

que significa que para energias positivamente próximas à  $E_f$ , existe uma probabilidade de haver estados ocupados com elétrons na banda de condução (e simetricamente, alguns desocupados na banda de valência).

Mas se:

$$E - E_f \gg 0.03\text{ev} \rightarrow e^{(E-E_f)} \simeq \infty \rightarrow f(E) = 0$$

$$E - E_f \ll 0.03\text{ev} \rightarrow e^{(E-E_f)} \simeq 0 \rightarrow f(E) = 1$$

que significa que com o aumento da diferença entre a energia  $E$  e a

$E_f$ , a condutividade diminui com um comportamento semelhante ao das baixas temperaturas.

E assim, quanto maior a temperatura, maior será a probabilidade de estados de energia maiores da banda de condução estarem ocupados por elétrons (simétrica e conseqüentemente, maior será o número de lacunas na banda de valência). Estes resultados estão na FIGURA A.2

O mesmo raciocínio pode ser feito em relação às lacunas considerando que, se a probabilidade de um estado de energia estar ocupado por um elétron é  $f(E)$ , então a probabilidade do mesmo estado estar vazio (ou ocupado por uma lacuna) é  $1 - f(E)$ . Assim:

$$1 - f(E) = \frac{e^{-(E - E_f)/KT}}{1 + e^{-(E - E_f)/KT}} \cong e^{-(E_f - E)/KT}$$

Definidos os parâmetros acima determinamos temos que, para temperatura ambiente, a densidade de elétrons na banda de condução é dada por:

$$\rho_E = N(E) \cdot f(E) = \gamma(E - E_c)^{1/2} \cdot [1 + e^{-(E - E_f)/KT}]^{-1}$$

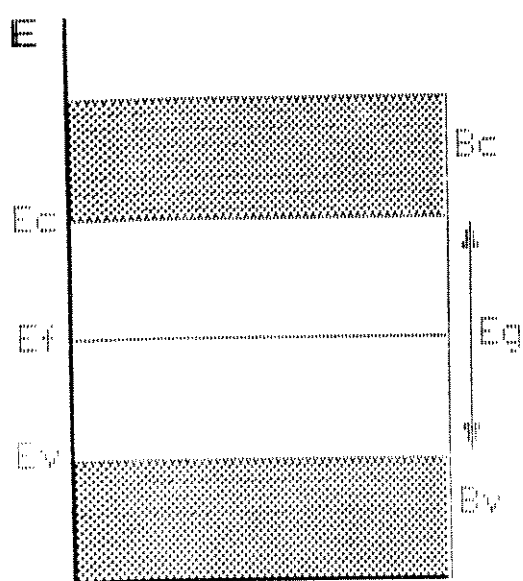
Analogamente para as lacunas:

$$\rho_E = N(E) \cdot [1 - f(E)] = \gamma(E_v - E)^{1/2} \cdot e^{-(E_f - E)/KT}$$

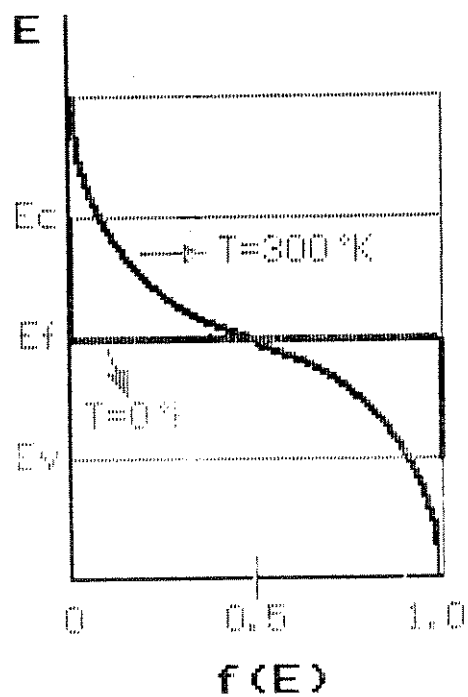
Os gráficos resultantes para  $\rho_E$  estão na FIGURA B.3.

Finalmente, a concentração de elétrons na banda de condução está representada pela área hachurada sob a curva da FIGURA A.3, e é numericamente dada por:



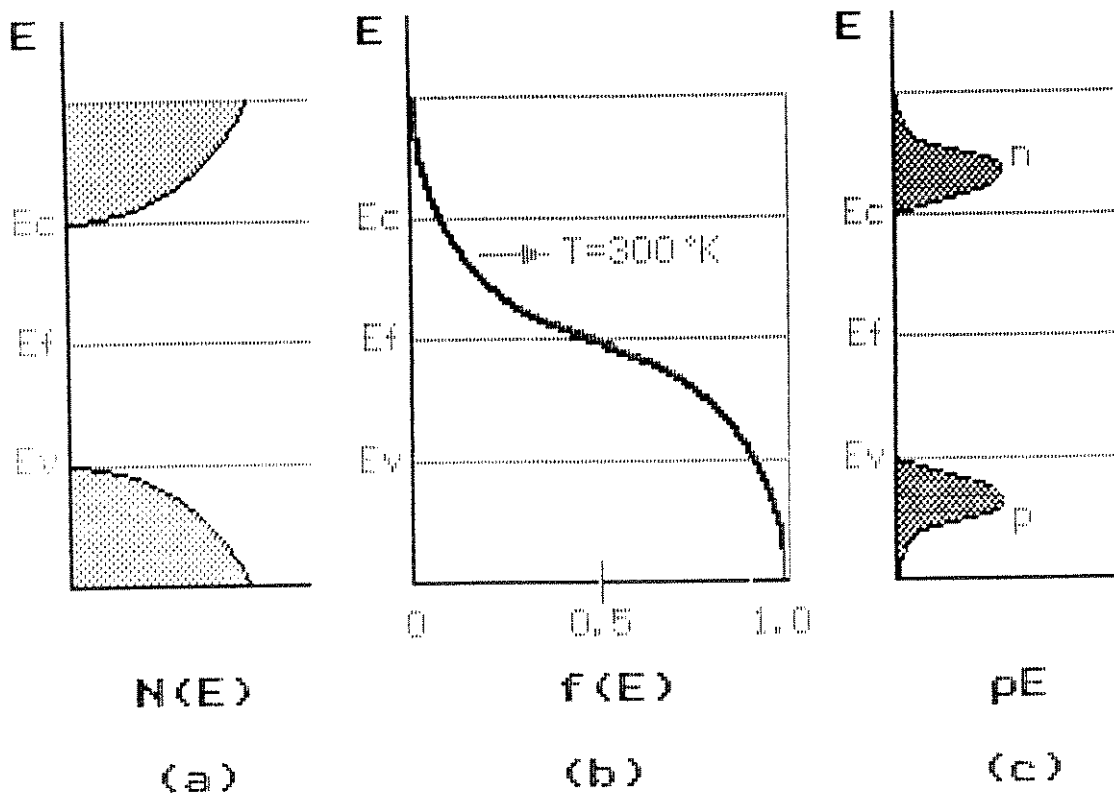


(a)



(b)

**FIGURA A.2** - função  $f(E)$  de probabilidades  
 (a) bandas de energia  
 (b) respectiva função  $f(E)$



**FIGURA A.3** - densidade  $\rho E$  de portadores intrínsecos  
 (a) densidade  $N(E)$   
 (b) função  $f(E)$   
 (c) respectiva densidade  $\rho E$

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \rho E dE = \int_{E_c}^{\infty} N(E) \cdot f(E) dE$$

Da mesma forma, a concentração de lacunas na banda de valência é:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \rho E dE = \int_{-\infty}^{E_v} N(E) \cdot [1 - f(E)] dE$$