

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE  
COMPUTAÇÃO

TÍTULO: CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DEPOSIÇÃO  
FOTOELETROQUÍMICA DE COBRE SOBRE SILÍCIO-P.

Nidinalva Tamácia da Silva

Orientador: Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga

Dissertação apresentada como Pré-Requisito para a obtenção do  
Grau de Mestre.

Junho/1997

Este exemplar corresponde à redação final da tese  
defendida por NIDINALVA T. SILVA  
e aprovada pela Comissão  
Jugadora em 06 / 06 / 1997.

  
Orientador

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

9468046

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Si38c
V. Ex.	
TOMBO BC/	31331
PROC.	28.1.197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13/02/97
N.º CPD	

CM-00 099 523- 1

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

Si38c Silva, Nidinalva Tamácia da  
Contribuição ao estudo da deposição fotoeletroquímica  
de cobre sobre silício-p. / Nidinalva Tamácia da Silva.--  
Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Edmundo da Silva Braga.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação

1. Semicondutores - Gravura. 2. Eletroquímica. 3.  
Eletrodeposição 4. Cobre. I. Braga, Edmundo da Silva.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Dedico esta dissertação:

À minha mãe, Odete pelo amor e oportunidade de estudar.

Ao meu marido Gilmar, pelo apoio e confiança.

Ao meu filho Arthur, pela sua presença.

## AGRADECIMENTOS

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga, pela amizade, orientação e apoio nestes anos em que trabalhamos juntos.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lucila Cescatto, pela amizade e por todo apoio técnico necessário à realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jaime Frejilich pela atenção e apoio.

Aos amigos do Laboratório de óptica: Paulo Magno, João Petrócio, Carlos Raimundo, Aparecida do Carmo, Alexsandra, Eloísa, Alcides, Leandro e Mônica.

Aos amigos do DEMIC: Regina, Marco Antonio, Godoy, Ademilde e Olga.

À Sueli, que tanto me ajudou, cuidando do Arthur na minha ausência.

Ao CNPq, pela Bolsa de Estudos que me foi concedida.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizada a deposição fotoeletroquímica seletiva de filmes finos de cobre a partir de uma solução de sulfato de cobre II sobre um substrato de silício-p polarizado catodicamente. O interesse no estudo da deposição desses filmes ocorreu devido à necessidade de substituição do alumínio e suas ligas nas interconexões metálicas dos circuitos integrados em ULSI. Para que os filmes finos metálicos de cobre possam ser utilizados nas interconexões metálicas dos circuitos integrados é necessário que não sejam macrorrugosos, portanto foram determinadas as condições experimentais que possibilitaram a deposição de filmes finos morfologicamente compactos. Estas condições foram determinadas através de um estudo envolvendo a técnica de voltametria linear e da iluminação do eletrodo de silício-p com diferentes potências de luz laser. Foi verificado que uma reação fotoeletroquímica, cuja velocidade é controlada pela geração de pares elétrons-lacunas forma filmes de cobre com morfologia que talvez possibilite o seu uso como interconectores.

A velocidade de crescimento do filme de cobre diminui com o tempo para a fotodeposição realizada com um laser de 0,95 mW e com corrente elétrica igual a  $-55 \mu\text{A}$ . Isto é um indicativo de outra reação química de redução deve ocorrer simultaneamente à redução dos íons cobre.

A análise por microscopia eletrônica de varredura do filmes fotodepositados mostrou que o cobre cresce sobre o silício-p formando cristais com o hábito cristalino piramidal.

## ABSTRACT

In this work a selective photoelectrochemical copper deposition was developed. The copper thin films was photodeposited from a standard aqueous plating solutions on p-Si.

Copper is a promising candidate for use in electronic packaging and ultra-large scale integrated (ULSI) devices due to its low resistivity. However, the thin film morphology is a very important propertie in the electrical properties of the film.

In practice, a unifom hard deposit is desired, and care must be taken to prevent the formation of loose deposits consisting of dendrites or powders. Loose deposit of this kind are generally formed under mass transfer control. It was developed a study to prevent the formation of this kind of copper film morphology, based on linear voltammetry techniques under various illumination conditions. It was observed a formation of an uniform hard copper thin film on p-Si under electrons-holes generation control.

The thin film rate growth decrease with the time depositon for an photoelectrochemical deposition carry out under constant current ( $-55 \mu\text{A}$ ) and illumination (0,95 mW). This indicates that another electrochemical reaction must be occur at the same time of the copper film formation.

Pyramidal growth forms have been observed on photodeposited copper films by SEM microscopy.

## ÍNDICE

<b>1.0 - OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....</b>	<b>02</b>
<b>2.0 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>05</b>
2.1 - A evolução na fabricação de circuitos integrados .....	06
2.2 - Relação do desempenho dos circuitos integrados com as interconexões metálicas.....	07
2.3 - Fundamentos de física dos semicondutores.....	11
2.3.1 - Portadores de carga em semicondutores.....	11
2.3.2 - Comportamento da junção silício-p/eletrólito.....	14
2.3.3 - Mecanismo de deposição fotoeletroquímica seletiva de cobre sobre silício-p.....	17
2.4 - Morfologia do filme depositado.....	18
2.5 - Voltametria.....	19
<b>3.0 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>24</b>
3.1 - Medidas fotoeletroquímicas.....	24
3.2 - Reagentes/Preparação dos eletrólitos.....	24
3.3 - Preparação dos eletrodos.....	25
3.3.1 - Eletrodo de trabalho.....	25
3.3.2 - Eletrodo auxiliar.....	26
3.3.3 - Eletrodo de referência.....	26
3.4 - Fonte de luz monocromática.....	26
3.5 - A célula e a montagem Fotoeletroquímica.....	27
3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.7 - Perfilometria.....	29

3.8 - Procedimento dos experimentos fotoeletroquímicos.....	29
3.8.1 - Obtenção dos voltamogramas em diversas velocidades da rampa de potencial elétrico.....	29
3.8.2 - Deposição fotoeletroquímica do filme metálico de cobre em diversos tempos de exposição luminosa.....	30
<b>4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>33</b>
4.1 - Reações na cela de deposição fotoeletroquímica.....	33
4.2 - Etapas limitantes da velocidade de deposição de cobre via reações fotoeletroquímicas.....	36
4.3 - Formação de filmes finos macrorrugosos.....	39
4.4 - Determinação das condições experimentais do processo fotoeletroquímico de deposição de filmes finos de cobre.....	44
4.5 - Deposição fotoeletroquímica de um filme fino de cobre controlada pela geração de pares elétrons-lacunas.....	55
4.6 - Deposição fotoeletroquímica de cobre utilizando uma fonte de luz com distribuição espacial tipo gaussiana.....	57
4.7 - Estudo da velocidade de crescimento do filme fotodepositado.....	59
<b>5.0 - CONCLUSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>6.0 - BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>74</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Valores das geometrias mínimas de um circuito integrado ao longo dos anos.....06
- Figura 2.2 - Valores do tempo de chaveamento dos circuitos integrados ao longo dos anos.....07
- Figura 2.3 - Representação esquemática de um semiconductor intrínseco no zero absoluto de temperatura.....12
- Figura 2.4 - Representação esquemática da formação de uma junção entre um semiconductor tipo p e uma solução contendo um par redox O/R. a) antes do contato no escuro e b) depois do contato no escuro.....15
- Figura 2.5 - Comportamento das bandas de energia de uma interface semiconductor tipo-p e uma solução eletrolítica.....16
- Figura 2.6 - Representação esquemática de uma rampa de potencial aplicada em um eletrodo e o respectivo voltamograma para a reação de deposição de um metal.....20
- Figura 3.1 - Diagrama de blocos da montagem experimental usada para a obtenção dos voltamogramas, os números 1, 2 e 3 correspondem respectivamente aos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho.....28
- Figura 4.1 - Representação esquemática da reação de deposição de cobre na célula fotoeletroquímica.....33
- Figura 4.2 - Voltamograma de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  em meio de íons sulfato.....35
- Figura 4.3 - Representação esquemática da espessura da camada de difusão em relação à distância da superfície do eletrodo.....41
- Figura 4.4 - Ilustração da superfície microrrugosa de um semiconductor e da camada de difusão de eletrólito sobre o mesmo.....43
- Figura 4.5a - Voltamogramas obtidos no escuro e incidindo-se luz de 1,73 mW de potência sobre o eletrodo. Os números de 1 a 8, correspondem respectivamente às seguintes velocidades de varredura: 2, 5, 10, 20, 50,

100, 200 e 500 mV/s e as letras $I_{p1}$ a $I_{p8}$ correspondem aos picos de fotocorrente para cada velocidade de varredura.....	46
Figura 4.5b - Voltamogramas obtidos no escuro e incidindo-se luz 0,95 mW de potência sobre o eletrodo. Os números 1, 2, e 3 correspondem respectivamente às seguintes velocidades de varredura: 5, 20 e 50 mV/s e a letra $I_p$ representa o maior valor de fotocorrente para as velocidades de varredura empregadas.....	47
Figura 4.6 - Comportamento do pico de fotocorrente, " $I_p$ " de cada voltamograma em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, " $v^{1/2}$ " .....	50
Figura 4.7 - Micrografia de um filme de cobre depositado fotoeletroquimicamente.....	56
Figura 4.8 - Distribuição Gaussiana do feixe de luz do laser de HeNe.....	57
Figura 4.9 - Micrografia de um filme de cobre onde pode-se observar um crescimento mais acentuado na região central do depósito.....	58
Figura 4.10a e 4.10b - Perfis típicos de depósitos de cobre obtidos em 5 minutos e 2 horas de exposição.....	61
Figura 4.11 - Espessura do filme de cobre em função do tempo de deposição fotoeletroquímica.....	64
Figura 4.12 - Taxa de crescimento do filme de cobre em função do tempo de deposição fotoeletroquímica.....	65
Figura 4.13A - Formação de uma fina camada de cobre metálico na superfície do eletrodo em tempos curtos de deposição.....	67
Figura 4.13B - Formação de uma camada espessa de cobre para longos tempos de exposição.....	67
Figura 4.14 - Curva da diferença de potencial elétrico normalizada entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar.....	68

# **CAPÍTULO 1**

## **OBJETIVOS**

## 1.0 - OBJETIVOS DESTE TRABALHO.

Um dos fatores que tem limitado a diminuição do tamanho dos dispositivos eletrônicos é a condutividade elétrica das interconexões metálicas. Atualmente as linhas de interconexão têm sido confeccionada com alumínio, porém o uso deste material tem provocado problemas na funcionabilidade de circuitos integrados com elevado nível de compactação, em virtude do aparecimento de um atraso no tempo de resposta dos dispositivos. Este atraso é provocado entre outros fatores, pela incompatibilidade da resistividade elétrica do alumínio com as dimensões das linhas de interconexão utilizadas no circuitos integrados com dimensões menores do que 1 micrometro. O cobre tem-se constituído em um dos materiais substitutos do alumínio para a confecção das linhas de interconexão.

Outro problema relacionado à fabricação dos circuitos integrados é a quantidade de etapas necessárias para a sua confecção. Uma das etapas mais repetitivas e que aparecem em maior quantidade na rotina de fabricação é a etapa de fotogração. Nesta etapa o substrato semiconductor é protegido com fotorresistes para a confecção das linhas de interconexão. Portanto, tem-se buscado formas alternativas que possibilitem a formação de linhas de interconexão sem a necessidade do uso de fotorresistes.

Este trabalho tem como objetivo depositar em áreas selecionadas, sem o uso de fotorresistes, filmes finos de cobre sobre substrato de silício-p, buscando obter filmes com características morfológicas apropriadas para serem utilizados nas interconexões metálicas dos circuitos integrados. Para realizar a deposição seletiva será utilizado o processo fotoeletroquímico, onde a partir de uma solução eletrolítica

de cobre, ocorre uma reação de redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  somente nas áreas iluminadas da superfície do silício.

Por tratar-se, em sua essência, de um processo de deposição eletroquímico, as características morfológicas do filme depositado dependem da etapa limitante da velocidade da reação eletroquímica e dependendo das suas propriedades, o filme obtido poderá não ser adequado ao uso como interconector metálico. Portanto, será realizado um estudo mostrando a dependência entre a morfologia do filme de cobre depositado fotoeletroquimicamente e a etapa limitante da velocidade da reação fotoeletroquímica.

Através da voltametria linear será determinado a etapa limitante da velocidade da reação fotoeletroquímica, determinando-se desta forma, as condições experimentais para a obtenção de um filme fino de cobre com as características desejadas, as quais serão analisadas através da microscopia eletrônica de varredura.

Será realizado um estudo da variação da espessura média do filme fotodepositado com o tempo de deposição, para verificar o efeito da absorção e/ou reflexão da luz incidente sobre o silício, uma vez que com o tempo da fotodeposição a espessura do filme depositado atua como um filtro para a luz incidente, diminuindo a potência da luz que atinge o silício.

## **CAPÍTULO 2**

### **INTRODUÇÃO**

## 2.0 - INTRODUÇÃO

A Introdução Teórica deste trabalho será apresentada na seguinte seqüência:

Inicialmente, serão apresentados a evolução dos circuitos integrados em termos da miniaturização dos circuitos e tempo do chaveamento necessário à execução das operações dos dispositivos.

Será descrito como a diminuição do tempo de chaveamento e das geometrias mínimas empregadas nos circuitos integrados estão relacionados com as interconexões metálicas usadas para se fazer contato elétrico nos dispositivos. A partir desta relação, mostra-se que os materiais condutivos usados hoje em dia na confecção de interconexões metálicas dos dispositivos com geometrias mínimas na escala micrométrica não são adequados ao uso nos dispositivos com escala submicrométrica.

Em virtude das limitações dos materiais condutivos correntemente usados para se fazer interconexões na escala submicrométrica, o cobre metálico tem sido considerado um material promissor para ser utilizado nas interconexões avançadas [1-3].

Em vista disso, este trabalho propõe a deposição fotoeletroquímica seletiva de filmes finos de cobre metálico sobre silício. Sabe-se que a morfologia de filmes metálicos eletrodepositados depende da etapa limitante da velocidade de deposição [4-5], portanto, para avaliar a etapa limitante da velocidade da reação de redução de íons cúpricos sobre um substrato de silício foi utilizada a técnica de voltametria.

## 2.1 - A evolução na fabricação de circuitos integrados.

Desde que o primeiro transistor foi desenvolvido conjuntamente por Bardeen e Brattain em 1948, a tecnologia de semicondutores avançou de simples transistores para circuitos integrados em ULSI (Ultra Large Scale Integration). Essa tendência de miniaturização dos circuitos integrados é resultado da contínua demanda do mercado consumidor por dispositivos que apresentam menor consumo de energia elétrica para cada operação de chaveamento, menor custo por função e menor tempo de operação. Pode-se observar na Figura 2.1 que as geometrias mínimas empregadas atualmente na fabricação de circuitos integrados encontram-se na escala submicrométrica e na Figura 2.2, pode-se observar a diminuição do tempo de chaveamento [6-7].

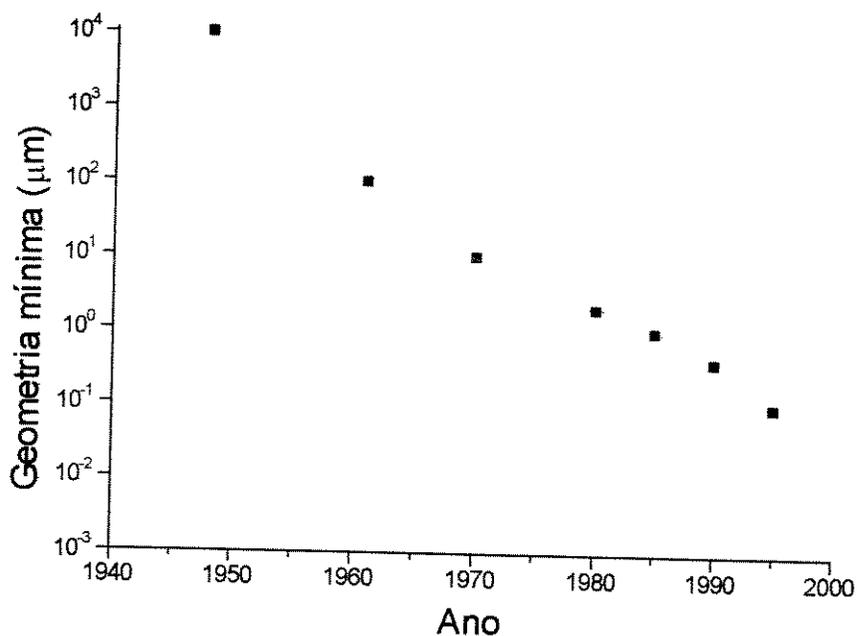


Figura 2.1 - Valores das geometrias mínimas de um circuito integrado ao longo dos anos.

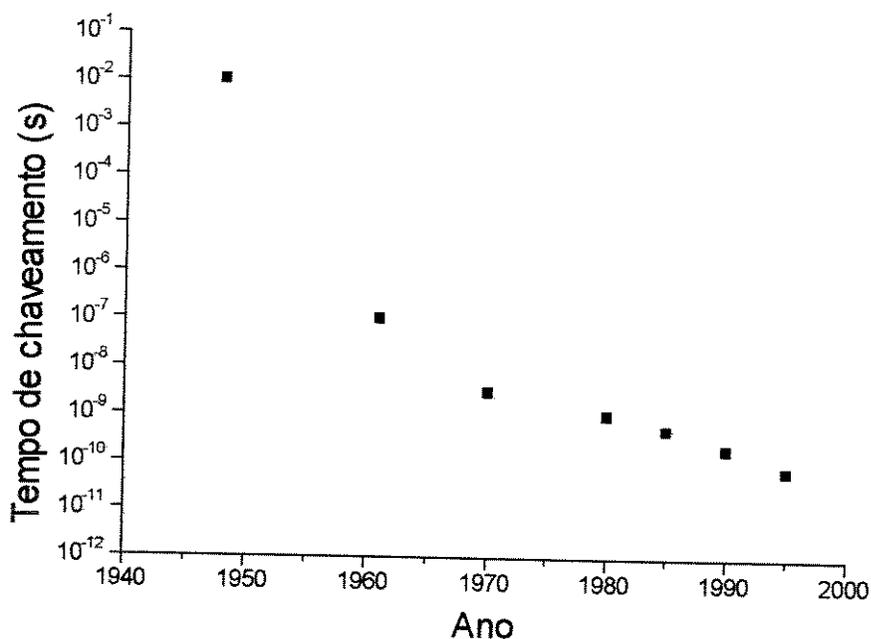


Figura 2.2 - Valores do tempo de chaveamento dos circuitos integrados ao longo dos anos.

## 2.2 - Relação do desempenho dos circuitos integrados com as interconexões metálicas.

Em um circuito integrado, o desempenho pode ser medido pela sua capacidade de chaveamento e portanto, dispositivos que necessitam de um tempo menor para realizar as operações de chaveamento apresentam melhor desempenho que outros cujo tempo de chaveamento é maior. A diminuição do tempo de operação dos dispositivos é interessante do ponto de vista tecnológico porque permite a criação de computadores mais rápidos, facilita a comunicação de dados etc [7].

Um dos fatores que influencia o tempo de chaveamento dos circuitos integrados está relacionado com os materiais condutivos utilizados para se fazer as interconexões elétricas dos diversos dispositivos

que compõem o circuito integrado. Num “chip” em VLSI (Very Large Scale Integration) com capacidade para 20000 portas, 80% da área superficial do “chip” está ocupada pelos materiais condutivos utilizados como interconectores. As linhas de interconexão provocam atrasos na propagação dos sinais elétricos do dispositivo semicondutor, aumentando portanto o tempo necessário para executar as operações de chaveamento. O atraso na propagação do sinal elétrico por uma linha de interconexão é dado pela constante de tempo (RC) da linha, e a dependência do valor da constante de tempo com as características da linha de interconexão é dada pela expressão (2.1) [7-8].

$$RC = (\epsilon\rho L^2/th) \quad (2.1)$$

Nesta expressão  $\rho$  é a resistividade do material usado para fazer a interconexão,  $L$  e  $t$  são o comprimento e espessura respectivamente da linha de interconexão,  $\epsilon$  e  $h$  são a constante dielétrica e a espessura do dielétrico respectivamente.

Na expressão (2.1) pode-se observar que o comprimento e a resistividade dos materiais empregados na confecção das linhas de interconexão afetam o desempenho do dispositivo. Em vista desta limitação tecnológica quando as dimensões mínimas dos circuitos integrados avançam em direção à escala submicrométrica devem ser usados outros materiais que possuam baixa resistividade para a confecção das interconexões metálicas.

O alumínio e suas ligas são os materiais mais utilizados para se fazer linhas de interconexão em dispositivos VLSI e a preferência por estes materiais deve-se, entre outras características, à sua resistividade

de (2,7 microohmxcm), baixo custo, alta pureza e boa aderência sobre silício e óxido de silício [1,9]. No entanto quando as dimensões mínimas do dispositivo atingem valores submicrométricos, o uso do alumínio começa a apresentar limitações como por exemplo a alta solubilidade no silício, além da resistividade deste material tornar-se significativa.

Em virtude desses fatores limitantes têm-se pesquisado o uso de novos materiais condutivos e processos de deposição que possam ser utilizados em dispositivos confeccionados na escala submicrométrica. Atualmente filmes finos de cobre metálico têm apresentado grande potencialidade para substituir o alumínio nas interconexões metálicas. A resistividade deste material (1,7 microohmxcm) é menor que a resistividade do alumínio, sendo portanto, adequado às interconexões dos dispositivos em ULSI [1-3].

Visto que é possível utilizar filmes finos de cobre metálico na confecção das interconexões metálicas dos dispositivos na escala ULSI (Ultra Large Scale Integration), tem-se pesquisado diversos métodos que possam ser usados para a deposição de filmes finos deste material sobre silício e óxido de silício. Entre esses métodos pode-se citar a deposição química a partir da fase vapor [10-12], a deposição através da técnica de "sputtering" [13], a deposição "electroless" [14-16] e finalmente, a deposição fotoeletroquímica seletiva [17-18]. A seguir será feita uma breve discussão de cada uma destas técnicas.

- Deposição química na fase vapor: Na deposição química a partir da fase vapor os gases reativos são diluídos em gases inertes e introduzidos em uma câmara aquecida onde se decompõem e reagem sobre o substrato aquecido formando um filme sólido [10-12].

- Deposição por “sputtering”: Na técnica de “sputtering” átomos de cobre são arrancados de um alvo de cobre metálico através de um bombardeio de íons, provenientes de um plasma e são depositados sobre o silício [13].

- Deposição “electroless”: Esta é uma técnica eletroquímica de deposição, porém a ação eletrolítica é conseguida sem o auxílio de uma fonte externa de potencial elétrico para realizar o processo de oxidação-redução [14-16].

- Deposição fotoeletroquímica seletiva: Nesta técnica o silício-p atua como substrato (catodo) numa cela fotoeletroquímica e é irradiado em regiões pré determinadas da superfície com luz de comprimento de onda adequado. Nestas regiões do substrato ocorrem reações químicas de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}$  formando um filme fino de cobre metálico [17-18].

Na busca por novas tecnologias que diminuam o tempo e os investimentos necessários à confecção de dispositivos, a técnica de deposição fotoeletroquímica seletiva é viável para a deposição de filmes metálicos de cobre sobre silício pois elimina algumas etapas de fotogração durante a fabricação de circuitos integrados.

Esta técnica de deposição de filmes finos de cobre foi utilizada neste trabalho e será vista com maiores detalhes nas próximas seções.

## **2.3 - Fundamentos de física dos semicondutores.**

### **2.3.1 - Portadores de carga em semicondutores.**

Neste ítem faz-se uma breve introdução à física e eletroquímica de eletrodos semicondutores com o intuito de apresentar em maiores detalhes os mecanismos que ocorrem durante a deposição fotoeletroquímica seletiva de um filme metálico de cobre sobre um eletrodo de silício-p a partir de uma solução iônica de sulfato cúprico.

As diferenças fundamentais entre eletrodos semicondutores e eletrodos metálicos consiste no fato de que nos semicondutores existe uma concentração menor de elétrons livres disponíveis para a condução elétrica e uma banda de energia “proibida” chamada de “bandgap” ( $E_g$ ) cuja energia varia de 0,3 a 3 eV entre as bandas de condução ( $B_c$ ) e de valência ( $B_v$ ) [19]. A Figura 2.3 ilustra de forma esquemática o diagrama de energia para este semicondutor intrínseco.

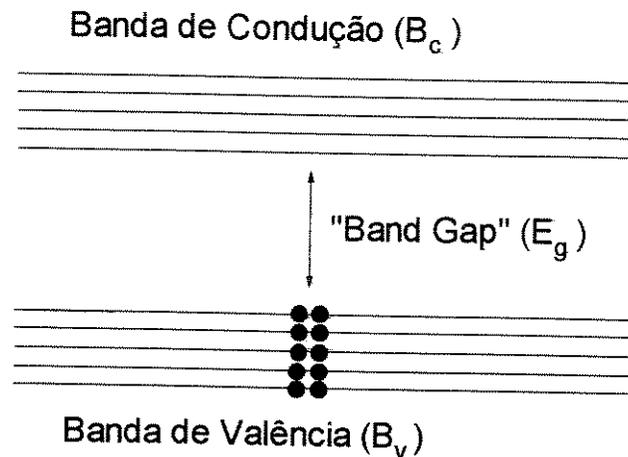


Figura 2.3 - Representação esquemática de um semicondutor intrínseco no zero absoluto de temperatura.

Um semicondutor é chamado de intrínseco quando as quantidades de impurezas doadoras ou aceitadoras são consideradas desprezíveis e portanto, as concentrações de lacunas e elétrons disponíveis para condução de corrente elétrica presentes neste semicondutor são iguais. No zero absoluto de temperatura este material não é condutor de corrente elétrica, uma vez que a banda de valência está completamente ocupada e a banda de condução está totalmente vazia [20]. Neste semicondutor a geração de portadores de carga necessárias à condução de corrente elétrica pode ser provocada por um dos quatro processos distintos:

- Uma pequeníssima fração das ligações covalentes do semicondutor é rompida como resultado da agitação térmica dos elétrons de valência. Este processo sozinho produz elétrons e lacunas em igual número, isto é, as lacunas e os elétrons são gerados aos pares quando uma

ligação covalente é rompida e recombina-se aos pares quando uma ligação rompida é restabelecida [21].

- A adição de átomos de impurezas doadoras de elétrons, como o fósforo, por exemplo, contribuem apenas com elétrons ao se ionizarem. Embora haja uma carga positiva localizada associada com este íon doador, esta carga não participa da condução. Nestas condições, a condução de corrente é realizada predominantemente pelos elétrons provenientes da impureza doadora [21].
- A adição de átomos de impurezas aceitadoras de elétrons, como o boro contribuem somente com lacunas quando ionizados. Também neste caso, embora haja uma carga negativa localizada associada com o íon aceitador, esta carga não participa da condução. Nestas condições, a condução de corrente é realizada predominantemente pelas lacunas provenientes da impureza doadora [21].
- A presença de bandas de energia essencialmente cheias separadas de bandas próximas, porém vazias, permitem o fenômeno de fotossensibilidade nos semicondutores. Neste mecanismo de geração de portadores de carga, um fóton de luz com energia maior que a da banda de energia “proibida” do semicondutor pode excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. A lacuna e o elétron gerados podem eventualmente se recombinar e gerar calor, no entanto, podem ser separados por meio de um campo elétrico e participar de qualquer outro tipo de trabalho. O fato de ser possível aumentar a condutividade do semicondutor pela incidência de fótons com energia maior ou igual à da banda de energia “proibida” possibilita a deposição ou remoção fotoeletroquímica seletiva de compostos, desde que,

o semicondutor esteja adequadamente polarizado e imerso numa solução eletrolítica [22-23].

### 2.3.2 - Comportamento da junção silício-p/eletrolito.

Quando o silício-p entra em contato com um eletrólito contendo um par redox O/R há um equilíbrio entre o nível de Fermi do silício e o potencial eletroquímico da solução (também chamado de nível de Fermi da solução) e forma-se uma região de variação de potencial no silício, próxima à interface silício/eletrolito chamada de região de carga espacial. O comprimento desta região varia de 50 a 2000 Å e depende do nível de dopagem e da queda de potencial na região de carga espacial do silício [24].

A Figura 2.4 representa os níveis de energia do silício e do eletrólito antes e depois de estarem em contato. Na parte superior da Figura 2.4 representa-se os níveis de energia do silício-p e do eletrólito antes de entrarem em contato e quando encontram-se no escuro. Na parte inferior da Figura 2.4 está representado os níveis de energia do silício e do eletrólito mostrando a formação da região de carga espacial no silício-p quando este está em equilíbrio com um eletrólito contendo um par redox O/R. Nesta Figura  $E_C$  e  $E_V$  representam respectivamente a energia da banda de condução e de valência,  $E_F$  representa a energia do nível de Fermi do silício,  $V_{be}$  é a altura da barreira de potencial na região de carga espacial em condições de equilíbrio,  $E_{(O/R)}$  é o potencial eletroquímico da solução que contém o par redox O/R e  $E_g$  representa a banda de energia “proibida” do silício.

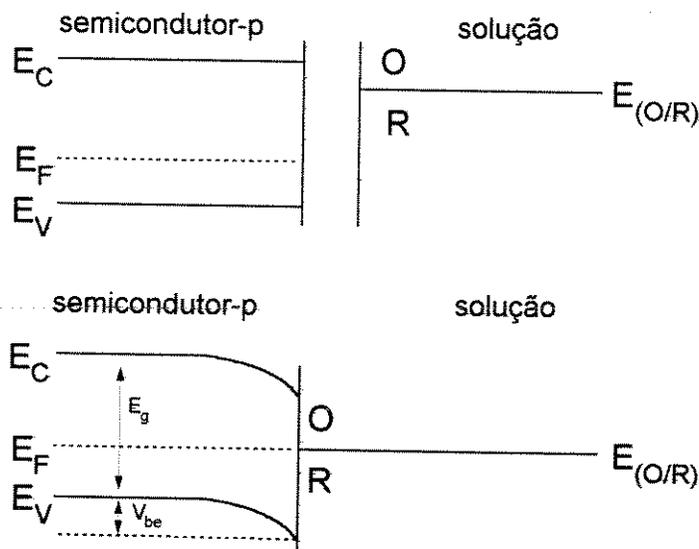


Figura 2.4 - Representação esquemática da formação de uma junção entre um semiconductor tipo p e uma solução contendo um par redox O/R. a) antes do contato no escuro e b) depois do contato no escuro.

Caso a junção em equilíbrio silício-p/eletrolito for utilizada como um eletrodo, as bandas  $E_C$  e  $E_V$  comportam-se distintamente ao aplicar-se um potencial elétrico externo ao eletrodo. Este fato ocorre porque a altura da barreira de potencial  $V_{be}$  na região de carga espacial modifica-se ao aplicar-se um potencial externo [25].

Em um primeiro caso, pode ser aplicado um potencial externo no silício-p para que as bandas de condução e de valência fiquem planas. O potencial aplicado nesta situação é chamado de tensão de banda plana. Ao aplicar-se um potencial externo mais negativo (potencial catódico) que o potencial de banda plana, a altura da barreira  $V_{be}$  é menor do que  $E_g$  e os portadores majoritários (lacunas) mi-

gram para o interior do silício, enquanto que os portadores minoritários migram para a interface silício/eletrólito. Em razão desse fato, há poucas lacunas na região de carga espacial e esta região é chamada então, de região de depleção. Quando o potencial externo aplicado ao eletrodo de silício é mais positivo (potencial anódico) que o potencial da banda plana, os portadores majoritários migram para a superfície do silício, e ocorre o fenômeno chamado de acumulação. Na Figura 2.5 estão ilustrados a situação de banda plana, depleção e acumulação respectivamente [26].

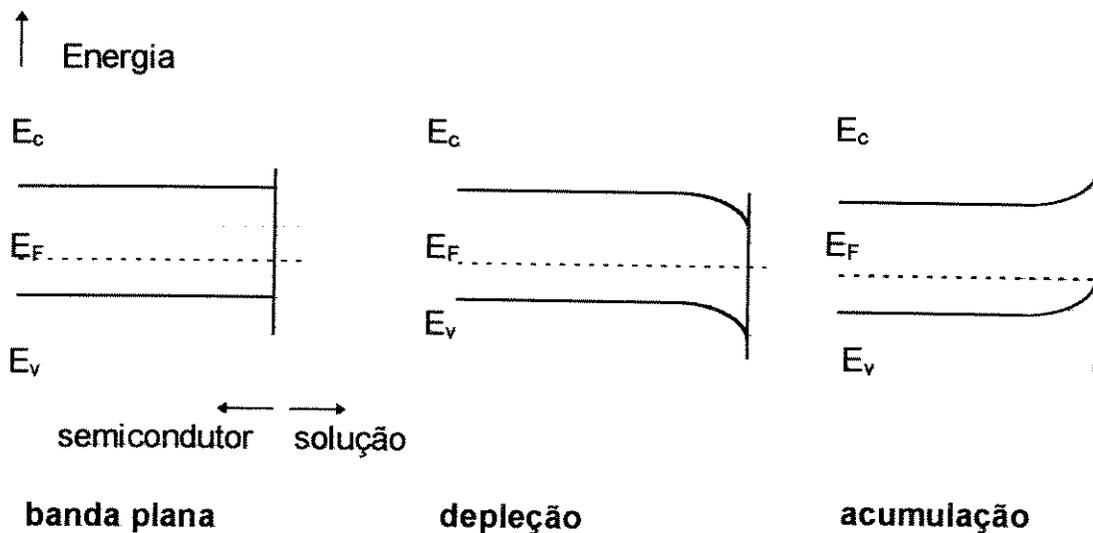


Figura 2.5 - Comportamento das bandas de energia de uma interface semicondutor tipo-p e uma solução eletrolítica.

### 2.3.3 - Mecanismo de deposição fotoeletroquímica seletiva de cobre sobre silício-p.

Como foi visto anteriormente, quando a interface silício-p/eletrólito é irradiada com luz com energia maior que a energia da banda “proibida” do silício, rompem-se ligações covalentes no cristal criando-se pares elétrons-lacunas [22]. Alguns destes pares podem sofrer recombinação, liberando calor ou um fóton, e outros são separados pela ação do campo elétrico formado na região de carga espacial. Esta interface silício-p/eletrólito pode vir a ser utilizada como um eletrodo e ser polarizada de dois modos distintos. No primeiro modo o eletrodo é polarizado positivamente com respeito a um contra eletrodo, ou seja, ele atua como um anodo. Nesta situação, como foi descrito anteriormente, o campo elétrico formado na região favorece o deslocamento dos portadores majoritários (lacunas) para a superfície enquanto que os elétrons dirigem-se para o interior do semicondutor. Este comportamento do silício-p como anodo não possibilita a deposição fotoeletroquímica de filme de cobre, pois não há elétrons na superfície do semicondutor para provocar reações químicas de redução dos íons metálicos presentes no eletrólito.

No entanto, quando a interface silício-p/eletrólito é irradiada com luz com energia maior que a energia da banda “proibida” do silício, o campo elétrico na região de carga espacial faz com que haja uma separação dos pares elétrons-lacunas e os elétrons fotogerados migram para a superfície do silício-p, enquanto que as lacunas migram para o interior do semicondutor. Esse semicondutor pode ser polarizado em potencial negativo o suficiente para ocorrer uma reação de redução dos íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  em contato com este semicondutor a cobre metálico, e essa reação ocorre na superfície do silício-p onde encon-

tram-se os elétrons fotogerados que migraram para a superfície. Portanto, o filme metálico é depositado somente nas regiões iluminadas do silício.

## **2.4 - Morfologia do filme depositado.**

Para que os filmes metálicos possam ser utilizados como materiais condutivos em interconexões metálicas de circuitos integrados com geometria submicrométrica é necessário que sejam bastante agregados e uniformes.

Se a etapa limitante da velocidade da reação de deposição eletroquímica de um metal for o processo de difusão dos íons metálicos do interior do eletrólito para a superfície do eletrodo, os filmes metálicos formados apresentam uma textura “macrorrugosa” e grãos pouco agregados, constituídos principalmente de dendritos ou pó [4-5].

Foi visto no parágrafo acima que deve haver um controle da etapa limitante da velocidade de reação de deposição para obter-se filmes metálicos com as características morfológicas adequadas.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de deposição fotoeletroquímica seletiva para obter-se filmes finos de cobre sobre silício-p e a técnica de voltametria para verificar qual é a etapa limitante da velocidade da reação de deposição fotoeletroquímica de filme fino de cobre.

## 2.5 - Voltametria.

A técnica de voltametria consiste no estudo das reações químicas envolvidas com a aplicação de uma rampa de potencial elétrico no eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo auxiliar, sendo que a rampa de potencial varia linearmente com o tempo e a sua velocidade de varredura, " $v$ ", é definida como  $dE/dt = v$ , onde  $dE$  é a variação do potencial elétrico no intervalo de tempo  $dt$ . Com a aplicação desta rampa de potencial podem ocorrer reações de oxidação ou de redução das espécies eletroativas presentes em solução. Através da voltametria é possível estudar a cinética das reações químicas que participam do processo de oxi-redução [27-29].

Neste trabalho foi utilizada a técnica de voltametria linear com o intuito de avaliar a etapa limitante da velocidade da reação química de deposição fotoeletroquímica de cobre sobre silício. Na Figura 2.6 pode-se observar um exemplo de uma rampa de potencial aplicada em um eletrodo em função do tempo e o voltamograma resultante. Este é um voltamograma típico da reação de redução de um íon metálico sobre um eletrodo inerte [30].

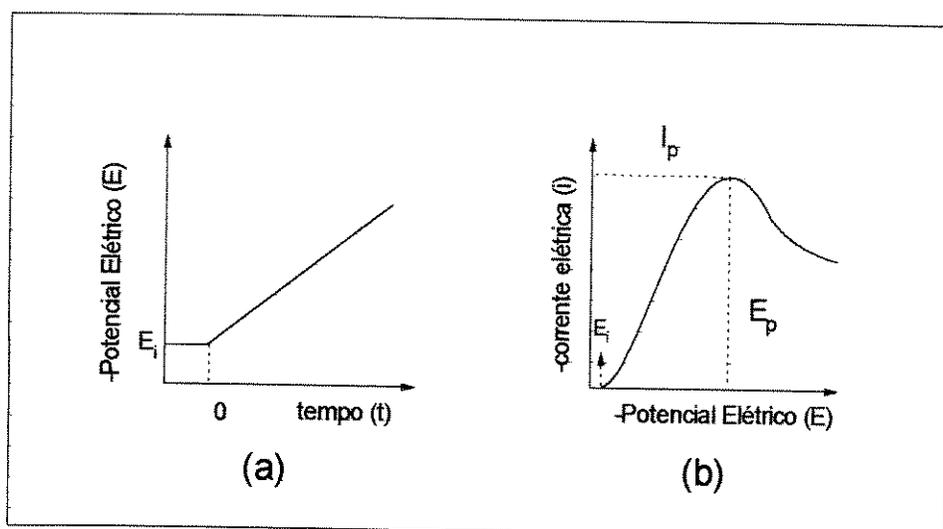


Figura 2.6 - Representação esquemática de uma rampa de potencial aplicada em um eletrodo e o respectivo voltamograma para a reação de deposição de um metal.

Na Figura 2.6b, “ $E_p$ ” é chamado de potencial de pico e representa o potencial de redução catódico da espécie eletroativa e “ $I_p$ ” é chamado de pico de corrente e representa o valor máximo de corrente catódica para a rampa de potencial aplicada ao eletrodo.

A seguir será apresentado o estudo voltamétrico utilizado para a determinação da etapa limitante da velocidade da reação fotoeletroquímica de deposição de cobre sobre silício-p.

Conforme a rampa de potencial avança em direção a potenciais negativos, ocorre um gradativo aumento no fluxo de íons metálicos do interior da solução para a interface metal/eletrólito. Esse fluxo resulta

do consumo de íons metálicos na interface metal/eletrólito à medida que ocorre a reação de redução dos íons. Em virtude da reação de redução dos íons na interface metal/eletrólito, a concentração dessa espécie na interface é menor que a concentração no interior da solução, resultando portanto, num gradiente de concentração dos íons metálicos [31].

Numa reação eletroquímica na superfície de um eletrodo de comportamento típico de metal, cuja velocidade é controlada pela difusão de reagentes, a corrente elétrica do sistema aumenta à medida que o gradiente de concentração dos íons metálicos na interface metal/eletrólito vai se tornando maior. O aumento no gradiente é resultado do avanço da rampa de potencial em direção a potenciais negativos. Quando a rampa de potencial atinge o valor correspondente ao potencial de redução dos íons metálicos, a concentração superficial dos íons metálicos diminui do valor encontrado no seio da solução a fim de satisfazer a equação de Nernst e estabelece-se um gradiente de concentração. À medida que atinge-se potenciais mais negativos, a concentração superficial dos íons metálicos atinge um valor igual a zero e através da difusão de íons metálicos do interior da solução para a interface metal/eletrólito diminui-se o gradiente de concentração e conseqüentemente a corrente elétrica. De modo que, a curva corrente x potencial de um processo controlado pela difusão de reagentes apresenta um pico de máximo [31].

Mantendo-se a faixa de variação do potencial elétrico constante e variando-se, para cada experimento, a velocidade de varredura das rampas de potencial, obtém-se uma curva de corrente em função do potencial, e pode-se determinar o valor de pico de corrente " $I_p$ ".

Para eletrodos metálicos ou eletrodos com comportamento típico de um metal, o pico de corrente depende da velocidade de varredura da rampa utilizada em cada experimento. Pois, uma vez atingido o valor do gradiente de concentração máximo, quanto maior for a velocidade de varredura menor será o tempo disponível para que os íons metálicos difundam-se do interior da solução para interface metal/solução para compensar a diferença de concentração. Conseqüentemente, quando o processo de redução dos íons metálicos é governado pela difusão de reagentes para a superfície do eletrodo, o pico de corrente que aparece no voltamograma aumenta com o aumento da velocidade de varredura, conforme a seguinte equação [31-32]:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.2)$$

Nesta equação “ $I_p$ ” é a densidade de corrente de pico ( $Acm^{-2}$ ), “ $D$ ” é o coeficiente de difusão da espécie a ser reduzida em ( $cm^2s^{-1}$ ), “ $v$ ” é a velocidade de varredura da rampa de potencial elétrico em ( $Vs^{-1}$ ), “ $C^\infty$ ” é a concentração da espécie a ser reduzida no interior da solução em ( $molcm^{-3}$ ), “ $n_\alpha$ ” é o número de elétrons transferidos no passo determinante da velocidade, “ $n$ ” é o número total de elétrons transferidos processo de redução e “ $\alpha_c$ ” é o coeficiente eletroquímico de transferência de carga (sem dimensão).

A interpretação dos voltamogramas obtidos experimentalmente em diferentes potências luminosas incidentes sobre o eletrodo de silício, possibilitou a verificação da etapa limitante da reação de deposição de cobre e portanto, possibilitou a deposição de filmes metálicos com as características morfológicas desejadas.

## **CAPÍTULO 3**

### **PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **3.0 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

#### **3.1 - Medidas fotoeletroquímicas.**

Para as medidas fotoeletroquímicas foi empregado um Potenciostato/Galvanostato da Marca Princeton Applied Research, Modelo 362. A função do Potenciostato é manter o potencial elétrico aplicado no eletrodo de trabalho em um valor pré determinado com relação a um potencial fixo, dado pelo eletrodo de referência. As respostas às perturbações aplicadas ao eletrodo foram registradas num registrador X-Y da Hewllet Packard, Modelo 7044A.

#### **3.2 - Reagentes/Preparação dos eletrólitos.**

##### **•Água**

A água empregada no preparo dos eletrólitos e nas limpezas das amostras de silício era deionizada por um sistema Milli-Q Millipore e possuía resistividade de  $10 \Omega\text{cm}$ .

- Sulfato de cobre II: Procedência da Merck e grau P.A.
- Sulfato de sódio : Procedência da Merck e grau P.A.
- Ácido sulfúrico : Procedência da Merck e grau P.A.
- Água oxigenada : Procedência da Merck e grau P.A.
- Ácido fluorídrico : Procedência da Merck e grau P.A.
- Nitrogênio: : Procedência da White Martins.

Os eletrólitos  $\text{CuSO}_4$  aq 0,05 M e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aq 0,1 M. foram preparados a partir dos reagentes relacionados nos ítem anterior, e desoxigenados na própria cela fotoeletroquímica pelo borbulhamento de nitrogênio durante pelo menos 10 minutos antes do início de cada experimento. Foi utilizado solução de sulfato de sódio como eletrólito suporte, porém este sal pode ser substituído por outro sal inerte tal como o cloreto de amônio, uma vez que a presença de íons sódio pode prejudicar o funcionamento de um circuito integrado.

### **3.3 - Preparação dos eletrodos.**

#### **3.3.1 - Eletrodo de trabalho.**

O cristal de silício-p, foi utilizado como eletrodo de trabalho. Amostras polidas deste material em forma de lâminas de 2 polegadas, espessura de aproximadamente 400 micra, orientação cristalina <100>,  $E_g$  igual a 1,1 eV para a temperatura de 300 K e resistividade na faixa de 4,9 a 9,1  $\text{ohm}\cdot\text{cm}$  foram obtidas da empresa Wacker Co. As amostras de silício foram utilizadas sem nenhum tratamento superficial e clivadas em quadrados nas dimensões de 11 x 11 mm. A seguir foram submetidas ao processo de limpeza fina realizada com solução fervente de ácido sulfúrico e água oxigenada, na proporção 2:1, por um período de 10 minutos, seguindo imediatamente à lavagem com água deionizada por mais 5 minutos e então mergulhadas em uma solução de água deionizada e ácido fluorídrico na proporção de 10:1. As amostras eram novamente lavadas com água deionizada por um período de 15 minutos e eram secadas com jatos de Nitrogênio. Após a limpeza fina, aplicava-se pasta de prata na parte traseira das

amostras e estas eram coladas num suporte de cobre. A pasta de prata foi usada para se realizar o contato elétrico e ôhmico do eletrodo de trabalho. A extremidade do conjunto formado pelo suporte de cobre e pastilha de silício que ficava mergulhada no eletrólito era encapsulada por um suporte de Teflon™ e deixava à mostra apenas a superfície polida do cristal de silício que ficava em contato com a solução do eletrólito. A outra extremidade do suporte de cobre serviu para se fazer o contato elétrico com o Potenciostato. Para cada ensaio fotoeletroquímico foi utilizada uma nova amostra de silício.

### **3.3.2 - Eletrodo auxiliar.**

O eletrodo auxiliar consistiu de um fio de paládio (diâmetro 0,2 mm) de 10 cm de comprimento enrolado em um formato espiralado.

### **3.3.3 - Eletrodo de referência.**

Foi empregado o eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.) como eletrodo de referência. Este eletrodo ficava mergulhado diretamente na solução do eletrólito

## **3.4 - Fonte de luz monocromática.**

Nos experimentos de deposição fotoeletroquímica, utilizou-se como fonte de luz monocromática um laser de HeNe da Marca Uniphase, Modelo 155SL ( $\lambda = 632,8$  nm) cuja energia fotônica é aproximadamente igual a 1,9 eV com potência normal de 4 mW.

A diferença energética entre a banda de energia “proibida” do semicondutor e a energia fotônica da luz incidente do laser de HeNe permitiu a geração de pares elétrons-lacunas suficientes para a reação de deposição fotoeletroquímica.

Para as medidas de fotocorrente em diversas potências luminosas do laser de HeNe foi empregado um medidor de potência luminosa da Marca Newport, Modelo 1830-C sendo que variou-se a potência luminosa empregando-se filtros de densidade neutra na saída do feixe de luz.

### **3.5 - A célula e a montagem Fotoeletroquímica.**

Os experimentos de deposição fotoeletroquímica foram feitos utilizando-se uma célula fotoeletroquímica que consistia em uma caixa de vidro com capacidade de 100 ml. Após a montagem do eletrodo de trabalho no suporte de cobre, prendia-se este eletrodo assim como os outros eletrodos (referência e auxiliar) com suportes individuais e mergulhava-se estes eletrodos no eletrólito contido na célula fotoeletroquímica. A Figura 3.1 mostra um diagrama de blocos da montagem dos equipamentos para a realização experimental. Nesta Figura os números 1, 2 e 3 correspondem respectivamente aos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho.

Após a montagem da célula fotoeletroquímica, esta foi posicionada em frente ao laser de HeNe de tal forma que o feixe de luz refletido pela superfície do silício coincidissem com o feixe de luz incidente sobre esta superfície. O alinhamento do conjunto célula fotoeletroquímica/laser de HeNe fez-se necessário devido à dependência do

coeficiente de absorção da luz ser uma função do ângulo de incidência [33].

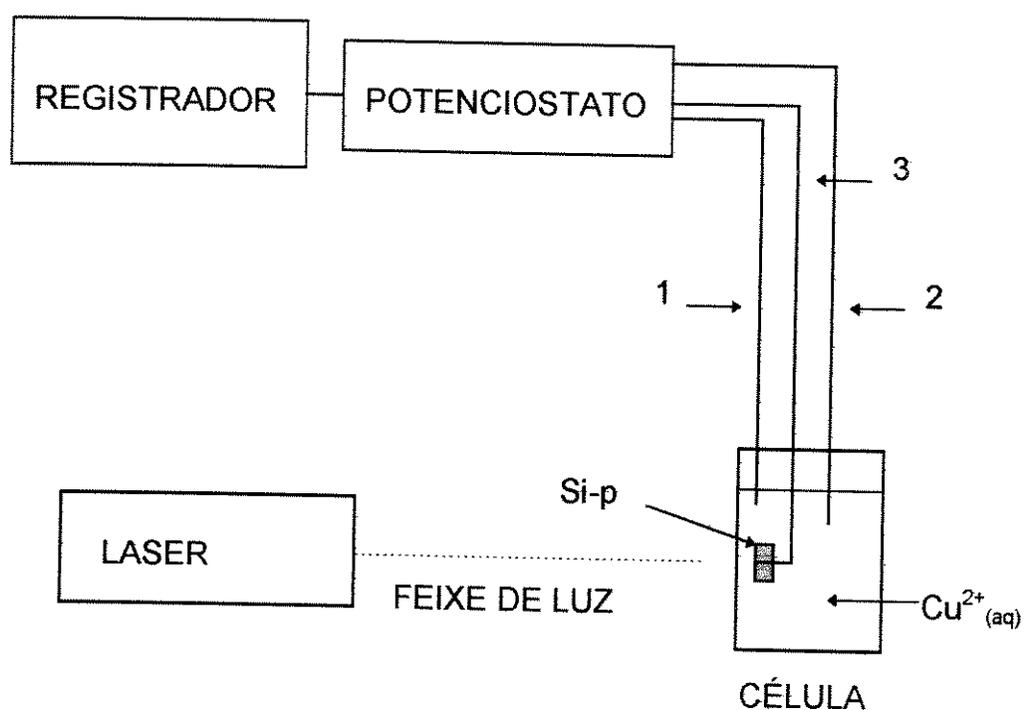


Figura 3.1 - Diagrama de blocos da montagem experimental usada para a obtenção dos voltamogramas, os números 1, 2 e 3 correspondem respectivamente aos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho.

### **3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).**

Para as análises microscópicas foi utilizado um aparelho da Marca Jeol, Modelo JXA-840A.

### **3.7 - Perfilometria.**

Para a obtenção dos perfis dos depósitos dos filmes de cobre foi utilizado o perfilômetro da Marca Sloan, Modelo DEKTAK<sup>3</sup>ST.

### **3.8 - Procedimento dos experimentos fotoeletroquímicos.**

#### **3.8.1 - Obtenção dos voltamogramas em diversas velocidades da rampa de potencial elétrico.**

Para a obtenção dos voltamogramas, variando-se a velocidade da rampa de potencial elétrico "v", foram escolhidas as potências luminosas de 1,73 e 0,95 mW.

Inicialmente os ensaios fotoeletroquímicos foram realizados utilizando-se a potência luminosa de 0,95 mW. A célula fotoeletroquímica foi posicionada em frente ao feixe do laser e aplicou-se uma rampa de potencial elétrico "v" que variou de 0,0 a -1,0 volts/ECS ao eletrodo de trabalho na velocidade de varredura "v" de 2 mV/s. A corrente elétrica que passou entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foi registrada em função do potencial aplicado. Ensaios posteriores foram repetidos na potência luminosa de 0,95 mW, porém variou-se a velo-

cidade de varredura da rampa de potencial elétrico para valores iguais a: 5, 10, 20, 50, 100, 200 e 500 mV/s. Terminado cada ensaio, os equipamentos eram desligados e os voltamogramas obtidos foram usados para determinar-se a corrente elétrica e a potência de luz que seriam empregados nos experimentos de deposição do filme metálico.

Ensaio fotoeletroquímico semelhante foram realizados usando-se a potência luminosa de 1,73 mW, porém, a rampa de potencial variou de 0,0 a - 1,6 volts/ECS.

### **3.8.2 - Deposição fotoeletroquímica do filme metálico de cobre em diversos tempos de exposição luminosa.**

Para se determinar a taxa de crescimento do filme com o tempo de deposição fez-se diversos depósitos fotoeletroquímicos usando-se a potência luminosa de 0,95 mW e corrente de -55  $\mu$ A.

A deposição do filme metálico de cobre foi feita no modo galvanostático do Potenciostato PAR-362 para garantir uma fonte de corrente constante aplicada ao eletrodo de silício. A célula fotoeletroquímica foi montada do modo descrito anteriormente, no entanto, como fez-se um controle galvanostático, o eletrodo de referência não era ligado ao sistema eletroquímico. Depois do eletrodo de trabalho devidamente posicionado, incidiu-se a luz do laser de HeNe sobre o silício nos seguintes tempos: 3, 5, 10, 20, 70, e 120 minutos. Quando terminava cada experimento, a amostra de silício era retirada do suporte de cobre e secada com jatos de nitrogênio, e a seguir eram feitas as medidas de espessura do filme depositado.

Utilizou-se o substrato de silício com o depósito metálico realizado no tempo de 10 minutos para a obtenção de uma micrografia (MEV) que mostrava a morfologia do filme metálico.

Durante o experimento de deposição do filme metálico no tempo de 70 minutos foi monitorada a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Esta medida teve por objetivo comprovar a saturação da taxa de deposição do filme metálico quando utilizava-se uma fonte de corrente para realizar a deposição.

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 - Reações na cela de deposição fotoeletroquímica.

O processo de deposição de cobre metálico sobre o catodo de silício-p ocorre através da reação química de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  pelos elétrons fotogerados no semiconductor. A Figura 4.1 ilustra essa reação na célula fotoeletroquímica.

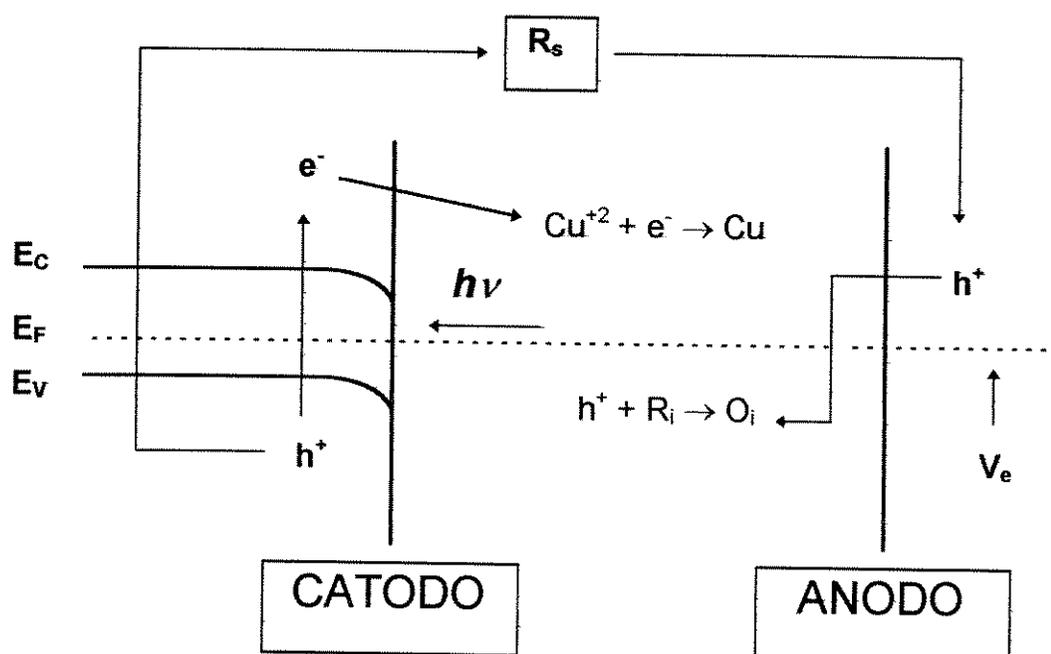


Figura 4.1 - Representação esquemática da reação de deposição de cobre na célula fotoeletroquímica.

Na Figura 4.1 está representado esquematicamente, o processo de redução dos íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  no catodo formado pela interface silício-p/eletrólito. Este catodo está polarizado de forma a criar uma camada de depleção e devido à incidência luminosa  $h\nu$ , que é suficiente para gerar um par elétron-lacuna, os elétrons ( $e^-$ ) migram para a superfície do silício e reduzem os íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$ , enquanto que as lacunas ( $h^+$ ) são levadas via um circuito externo para o anodo que é composto pela interface paládio/eletrólito. Neste anodo, as lacunas oxidam espécies reduzidas do eletrólito. Nesta Figura  $R_s$  representa a soma de todas as resistências envolvidas no processo, por exemplo a resistência do eletrólito e  $V_e$  representa o equilíbrio entre o potencial eletroquímico do eletrólito e do nível de Fermi do silício.

A Figura 4.2 mostra um voltamograma obtido durante a redução dos íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  sobre o catodo de silício-p. Pode-se observar o aparecimento de apenas um pico de corrente catódico " $I_p$ ", cujo potencial de deposição " $V_p$ " é igual a -1,18 V.

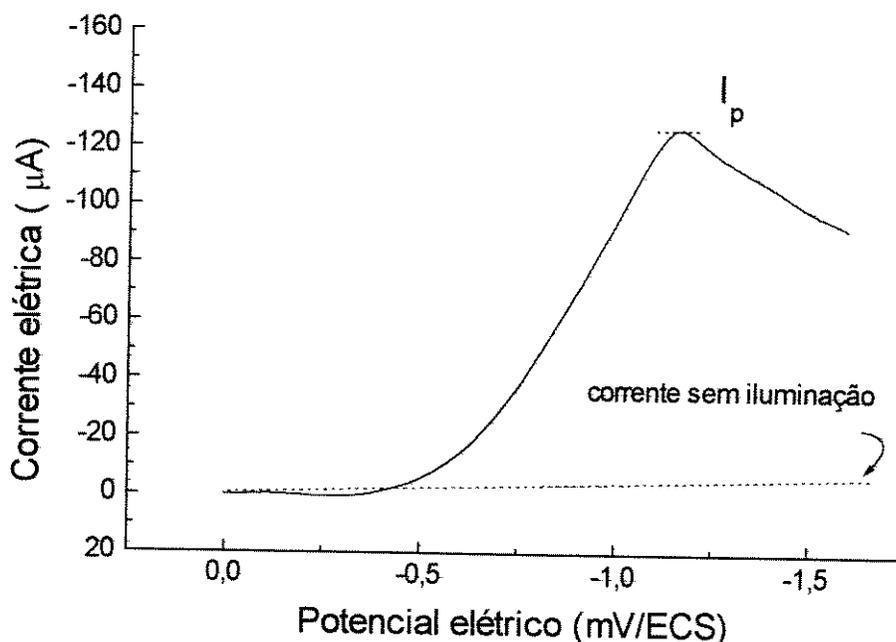


Figura 4.2 - Voltamograma de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  em meio de íons sulfato.

Esperava-se que este voltamograma apresentasse dois picos " $I_p$ " correspondentes aos dois elétrons necessários à redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$ , pois o processo de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  a cobre metálico deve passar pela formação do intermediário  $\text{Cu}^+$ . No entanto, a estabilidade do intermediário  $\text{Cu}^+$  depende fortemente da natureza dos ânions presentes no eletrólito utilizado [34]. Vereecken et al [35] observaram que na presença de íons cloreto, o voltamograma da reação de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  sobre arseneto de gálio apresentou dois picos de corrente distintos na curva corrente x potencial. No entanto, quando o eletrólito era constituído por solução de sulfato de cobre observou-se apenas um pico de redução, não verificando-se a presença do pico referente ao intermediário  $\text{Cu}^+$ .

## 4.2 - Etapas limitantes da velocidade de deposição de cobre via reações fotoeletroquímicas.

A reação fotoeletroquímica de deposição de cobre sobre silício pode ser limitada pelas seguintes etapas: transporte de massa, geração de pares elétrons-lacunas e transferência dos elétrons da superfície do semicondutor para os íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$ . Como a etapa de transferência de elétrons do semicondutor para os íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  é muito rápida, será considerado que as etapas limitantes do processo fotoeletroquímico de deposição de cobre podem ser a etapa de transporte de massa ou seja, a difusão de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  do interior do eletrólito para a superfície do silício ou a etapa de geração de pares elétrons-lacunas no interior do semicondutor.

### • Geração de portadores minoritários.

No processo de redução dos íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  sobre o catodo de silício-p, a velocidade da reação de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  pode ser controlada pelo fluxo de portadores minoritários (elétrons) que são fotogerados.

Se o semicondutor não estiver iluminado a corrente de portadores minoritários que chega à superfície é muito pequena e não é suficiente para dar início à reação de redução [36] porém, como num fotodiodo, esta corrente pode ser aumentada pela incidência de luz que possua energia maior ou igual à energia da banda “proibida” do semicondutor [22].

A expressão 4.1 mostra que a corrente de portadores minoritários é proporcional à intensidade de luz utilizada [37]. Nesta expressão  $\Phi$  significa o fluxo de fótons, com  $h\nu$  maior do que a energia da banda "proibida" e "n" um fator de potência do valor de  $\Phi$ . Quando o valor de "n" é aproximadamente igual a um a fotocorrente varia linearmente com o fluxo de fótons. A fotocorrente é definida como:

fotocorrente =  $I_L - I_e$ , onde  $I_L$  é a corrente obtida com iluminação da superfície do silício e  $I_e$  é a corrente obtida no escuro. Nesta faixa de linearidade, a luz incidente gera um número de elétrons diretamente proporcional à potência da luz e esses elétrons fotogerados irão reagir com os íons  $Cu^{+2}_{(aq)}$  na superfície do silício. Portanto, a velocidade da reação química pode ser controlada pela potência da luz incidente no silício.

$$\text{Fotocorrente} \sim \Phi^n \quad (4.1)$$

#### • Transporte de massa.

O transporte de massa no interior de um eletrólito pode ocorrer devido aos seguintes fatores:

- i) a diferença de concentração de reagentes entre a superfície do eletrodo e o interior do eletrólito provoca a difusão de reagentes no sentido do interior do eletrólito para a superfície do eletrodo em virtude da formação de um gradiente de concentração, [38]
- ii) a formação de um campo eletrostático provoca um fluxo de espécies químicas carregadas eletricamente no interior da solução, no sentido de fechar eletricamente o circuito, [38]

iii) a formação de correntes de convecção provoca um contínuo movimento das espécies químicas quer seja por agitação mecânica ou térmica [38].

O processo de difusão de eletrólito deve-se ao movimento das espécies eletroativas sob um gradiente de concentração e ocorre sempre que existe uma reação química na superfície de um eletrodo.

No transporte de massa por migração as espécies químicas que possuem cargas são deslocadas devido a ação de um campo elétrico. Esse deslocamento é criado devido à queda ôhmica de potencial ao passar corrente elétrica pelo circuito. A adição de um eletrólito suporte em excesso, aumenta a condutividade elétrica da solução diminuindo a queda ôhmica de potencial e portanto, o efeito da migração é eliminado [38].

As espécies carregadas do meio podem ser transportadas por qualquer espécie iônica em solução, inclusive pelos íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$ . Nos experimentos fotoeletroquímicos de deposição de cobre, adicionou-se sulfato de sódio 0,1 mol/L para atuar como eletrólito suporte e portanto, diminuir o efeito da migração.

O transporte das substâncias juntamente com o fluxo do líquido em movimento caracteriza o transporte de massa por convecção. Este modo de transporte pode ser eliminado em grande parte, mantendo o experimento em um banho termostático e com ausência de agitação. Para minimizar este tipo de transporte de massa, os experimentos fotoeletroquímicos de deposição foram realizados sobre uma mesa de granito antivibratória e em ambiente com temperatura controlada.

### 4.3 - Formação de filmes finos macrorrugosos.

Os filmes finos somente podem ser utilizados nas interconexões elétricas se apresentarem baixa rugosidade, baixa porosidade e boa aderência. Para que os filmes finos apresentem pouca rugosidade deve haver um controle rigoroso nas condições experimentais que levam à sua formação. Este controle envolve as etapas de formação e de crescimento dos grãos que compõem o filme. Para que se obtenha filmes finos de baixa rugosidade e porosidade os grãos do material depositado devem ser bastante compactos e agregados.

A rugosidade e porosidade dos filmes finos, obtidos através de processos eletroquímicos dependem basicamente da etapa limitante da velocidade da reação química. Quando a etapa limitante da velocidade da reação é o transporte de massa através do eletrólito os filmes são constituídos de dendritos e pó [4-5].

Como os filmes finos com elevada rugosidade e porosidade são inadequados ao uso em interconexões elétricas, as condições experimentais devem ser controladas para que sejam obtidos filmes finos com as características apropriadas ao uso. Portanto, para a formação de filmes finos sobre um substrato de silício, crescidos pelo processo fotoeletroquímico, deve-se controlar a potência da luz e a corrente elétrica utilizada na etapa de crescimento do filme fino, procurando evitar que a velocidade da reação química do processo fotoeletroquímico seja controlada pelo transporte de massa.

A seguir será mostrado o mecanismo de crescimento de um filme de cobre macrorrugoso formado durante o processo fotoeletroquímico controlado pela difusão de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  no interior do

eletrólito, onde poderá ser observado a necessidade de conhecer-se e controlar a etapa limitante da velocidade da reação de deposição fotoeletroquímica de cobre.

Como a etapa de transferência de elétrons para os íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  é considerada mais rápida que as outras etapas da reação de redução dos íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$ , estes são reduzidos a cobre metálico no instante em que chegam à superfície do catodo. Consequentemente a concentração de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  no catodo diminui, como é mostrado na Figura 4.3. Nesta Figura  $C_s$  é a concentração de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  na superfície do catodo,  $C_{s1}$  é uma concentração genérica superficial de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$ , o valor de  $x = 0$  representa a interface silício/eletrólito e a camada limite próxima à superfície do eletrodo na qual a concentração das espécies oxidantes e redutoras são diferentes da concentração do interior do eletrólito é chamada de camada de difusão, cuja espessura é denominada por “ $\delta$ ”.

A camada de difusão “ $\delta$ ” foi definida por Nernst para calcular o gradiente de concentração das espécies iônicas eletroativas na região próxima à superfície do eletrodo [39-40].

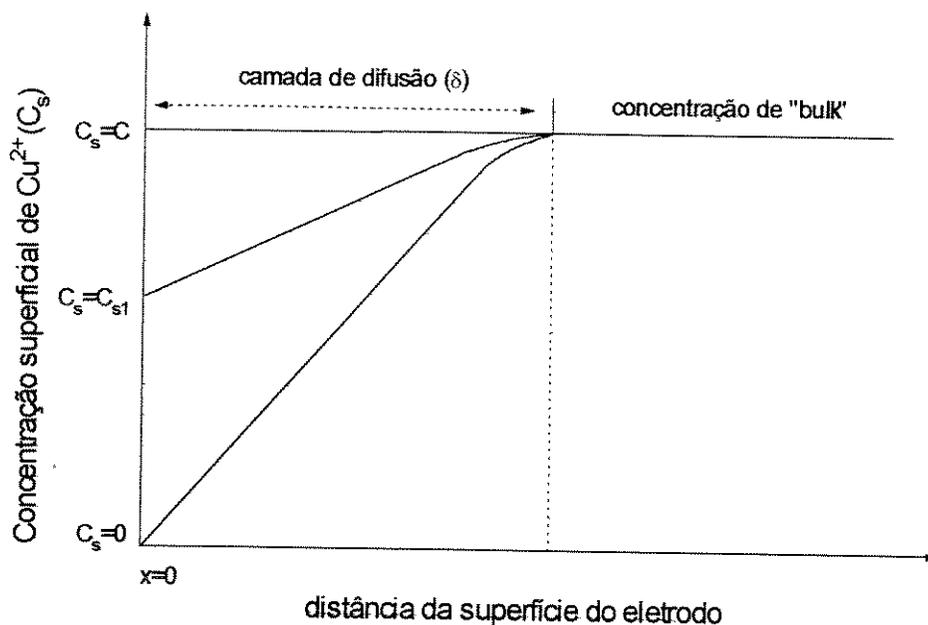


Figura 4.3 - Representação esquemática da espessura da camada de difusão em relação à distância da superfície do eletrodo.

O transporte de massa controlado por difusão de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  do interior do eletrólito para a superfície do eletrodo semiconductor pode ser descrito, sob condições de estado estacionário, pela primeira Lei de Fick, [38]

$$v = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} \quad (4.2)$$

onde "v" é o fluxo ou velocidade da reação, "C" a concentração de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  na superfície do eletrodo, "D" o coeficiente de difusão e "x" a distância entre a interface silício/eletrólito e o interior do eletrólito.

Assumindo-se uma distribuição linear da concentração na camada de difusão “ $\delta$ ”. A equação (3.2) torna-se igual a:

$$v = -D (C - C_s / \delta) \quad (4.3)$$

Como o processo fotoeletroquímico é controlado pela difusão de reagentes o fluxo de reagentes “ $v$ ” pode ser correlacionado com a corrente elétrica que passa pelo circuito pela seguinte equação:

$$i = nFv \quad (4.4)$$

Onde:  $n$  é o fluxo de elétrons envolvidos na reação global de redução e  $F$  é a constante de Faraday.

Substituindo-se (4.3) em (4.4) tem-se que:

$$i_d = nFD (C - C_s / \delta) \quad (4.5)$$

Onde “ $i_d$ ” é a corrente elétrica máxima de um processo fotoeletroquímico controlado pela difusão de  $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}$  do interior do eletrólito para a interface silício/eletrólito.

Como foi relatado anteriormente, se a velocidade de deposição de cobre pelo processo fotoeletroquímico for limitada pela difusão de  $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}$  à superfície do silício, os filmes constituem-se de dendritos e pó. Filmes com estas características morfológicas são formados porque sob o ponto de vista macroscópico, a superfície do silício é considerada perfeitamente plana, porém, microscopicamente é microrrugosa e constituída de picos e vales conforme ilustrado na Figura 4.4.

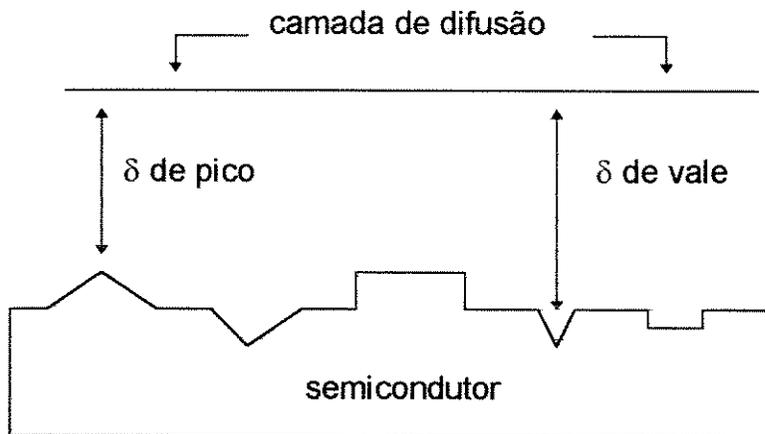


Figura 4.4 - Ilustração da superfície microrrugosa de um semicondutor e da camada de difusão de eletrólito sobre o mesmo.

Nesta Figura pode-se observar que as alturas dos picos e vales na superfície do silício são pequenas quando comparadas com a espessura da camada de difusão de Nernst " $\delta$ ". Pode-se portanto, associar a esta superfície microrrugosa uma camada de difusão de pico ( $\delta_{\text{pico}}$ ) e uma camada de difusão de vale ( $\delta_{\text{vale}}$ ), em vez de camada de difusão de Nernst " $\delta$ " como se a superfície do silício não tivesse irregularidades e fosse perfeitamente plana. Na situação descrita acima, a camada de difusão de pico ( $\delta_{\text{pico}}$ ) é menor que a camada de difusão de vale ( $\delta_{\text{vale}}$ ) [5].

Na equação (4.5) " $i_d$ " representa a corrente elétrica na camada de difusão de Nernst " $\delta$ ". Se nesta equação, " $\delta$ " for substituído por ( $\delta_{\text{pico}}$ ) e por ( $\delta_{\text{vale}}$ ), a corrente elétrica associada ao pico ( $i_{\text{pico}}$ ) será maior que a corrente elétrica associada ao vale ( $i_{\text{vale}}$ ) uma vez que ( $\delta_{\text{pico}}$ ) é menor que ( $\delta_{\text{vale}}$ ) [5].

Conseqüentemente, a velocidade de formação do filme fino de cobre nas regiões do substrato que são constituídas pelos picos será maior do que a velocidade nas regiões constituídas pelos vales. Conforme a reação de redução vai se desenvolvendo, há uma maior deposição de metal nos picos do que nos vales e portanto, comparativamente entre si, os picos ficam cada vez maiores e os vales cada vez mais fundos, levando à formação de um filme fino de pouca uniformidade.

Portanto para obter-se filmes bastante agregados e uniformes é fundamental controlar o processo fotoeletroquímico de formação de filmes finos de cobre de tal forma que não seja a difusão de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  do interior do eletrólito para a superfície do catodo semiconductor a etapa limitante da velocidade da reação fotoeletroquímica de deposição.

#### **4.4 - Determinação das condições experimentais do processo fotoeletroquímico de deposição de filmes finos de cobre.**

Visando a obtenção de filmes finos de cobre pelo processo fotoeletroquímico, foi realizado um estudo voltamétrico da reação de redução de íons  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  sobre silício para identificar as condições ideais para o crescimento do filme de cobre. Como a morfologia do filme de cobre depende da etapa que está limitando a velocidade da reação, buscou-se estabelecer as condições experimentais nas quais a velocidade da reação é controlada pela difusão de  $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}$  no interior do eletrólito e as condições experimentais nas quais a velocidade da reação é controlada pela geração de pares elétrons-lacunas.

## •Resultados voltamétricos em diferentes potências luminosas

Para verificar qual é a etapa que está limitando a velocidade da reação de formação de cobre metálico numa determinada condição experimental, foram analisados dois conjuntos distintos de voltamogramas. Os voltamogramas foram realizados com diversas velocidades de varredura da rampa de potencial elétrico “v” e para cada velocidade de varredura foram obtidos voltamogramas para dois valores diferentes de potência luminosa (0,95 mW e 1,73 mW).

Esperava-se verificar com a realização desses experimentos voltamétricos como se comportava a velocidade da reação de redução em função da velocidade de varredura da rampa de potencial elétrico “v” e da potência de luz incidente sobre o silício. No experimento denominado “A” empregou-se luz de 1,73 mW de potência e no experimento denominado “B” a luz incidente tinha 0,95 mW de potência. Com excessão das potências luminosas diferentes empregadas nos dois experimentos, as outras condições experimentais foram mantidas constantes inclusive as velocidades de varredura da rampa de potencial “v” que variaram de 2 a 500 mV/s.

Na Figura 4.5a são apresentados os voltamogramas obtidos através dos experimentos “A” e na Figura 4.5b são apresentados apenas alguns dos voltamogramas obtidos nos experimentos “B”. Não foram apresentados todos os voltamogramas obtidos nos experimentos “B” uma vez que para todas as velocidades de varredura empregadas o valor do pico de corrente possui o mesmo valor.

Na análise dos voltamogramas, “ $I_p$ ” foi considerado o valor máximo de fotocorrente.

## EXPERIMENTOS A

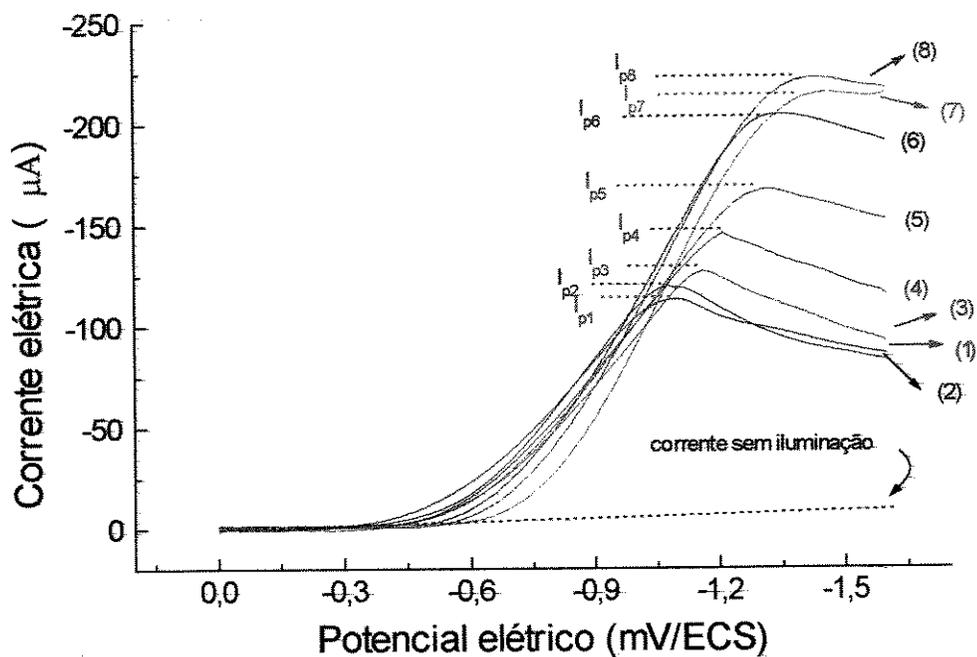


Figura 4.5a - Voltamogramas obtidos no escuro e incidindo-se luz de 1,73 mW de potência sobre o eletrodo. Os números de 1 a 8, correspondem respectivamente às seguintes velocidades de varredura: 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 e 500 mV/s e as letras  $I_{p1}$  a  $I_{p8}$  correspondem aos picos de fotocorrente para cada velocidade de varredura.

## EXPERIMENTOS B

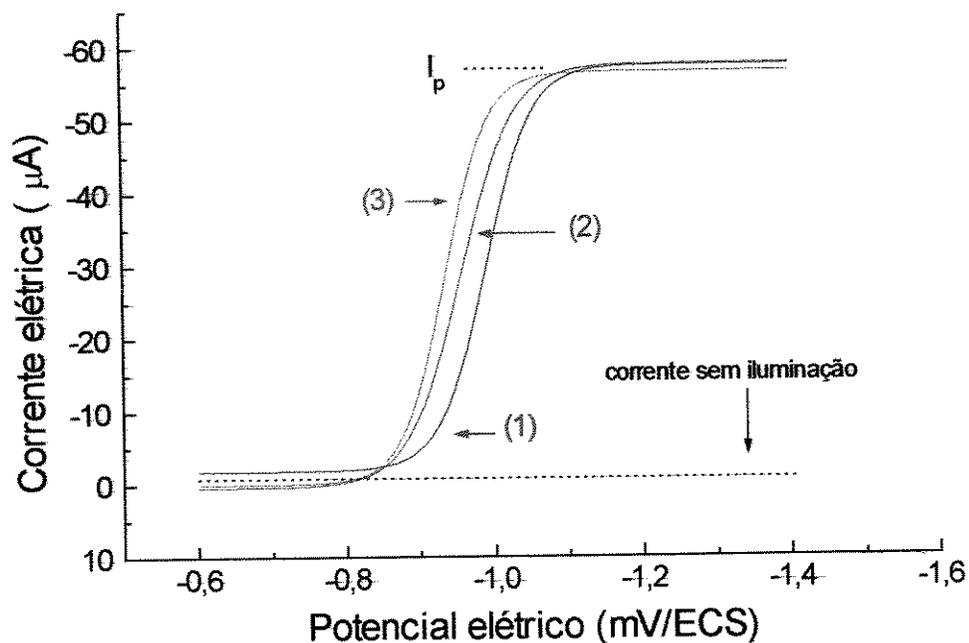


Figura 4.5b - Voltamogramas obtidos no escuro e incidindo-se luz  $0,95 \text{ mW}$  de potência sobre o eletrodo. Os números 1, 2, e 3 correspondem respectivamente às seguintes velocidades de varredura: 5, 20 e  $50 \text{ mV/s}$  e a letra  $I_p$  representa o maior valor de fotocorrente para as velocidades de varredura empregadas.

Na Figura 4.5a a curva denominada “corrente sem iluminação” foi registrada em velocidade de varredura “ $v$ ” de 20 mV/s e o catodo de silício-p encontrava-se no escuro. Observa-se por esta curva que a corrente de “escuro” tem um valor próximo de zero e será considerado portanto, em todo o trabalho que a corrente elétrica no escuro é igual a zero. Como conseqüência, a corrente elétrica medida quando o eletrodo é iluminado corresponde à corrente elétrica devido aos portadores minoritários foto gerados e o depósito de cobre deverá ser formado somente nas regiões iluminadas, tal fato será comprovado através da microscopia eletrônica de varredura e da análise dos perfis do depósito.

Na Figura 4.5b a curva denominada “corrente sem iluminação” tem o mesmo significado que aquele descrito na Figura 4.5a. Nesta Figura “ $I_p$ ” representa o maior valor de fotocorrente e nesta situação, uma vez que o seu valor não sofre alteração em todas as velocidades de varredura empregadas, foi chamado de valor máximo de fotocorrente.

Os valores de “ $I_p$ ” obtidos no Experimento “A”, representados na Figura 4.5a, inicialmente aumentam com o aumento da velocidade de varredura, “ $v$ ”, porém esta dependência diminui gradativamente até o ponto em que o valor do pico de fotocorrente tornar-se praticamente independente da velocidade de varredura, “ $v$ ”. Enquanto que no Experimento “B”, representado pela Figura 4.5b, o valor do pico de fotocorrente, “ $I_p$ ” independe da velocidade de varredura “ $v$ ”, sendo iguais para todos valores de “ $v$ ”.

A Tabela 4.1 apresenta os valores experimentais do pico de fotocorrente, “ $I_p$ ” para cada valor de velocidade de varredura aplicada aos eletrodos e o correspondente valor da raiz quadrada da velocidade de varredura. Os símbolos no cabeçalho da Tabela têm o seguinte significado:

$v$  (mV/s) = velocidade de varredura da rampa de potencial elétrico aplicada ao catodo de silício-p.

$v^{1/2}$  (mV/s)<sup>1/2</sup> = Raiz quadrada da velocidade de varredura da rampa de potencial.

$I_p$  (A)  $\mu$ A = Valor do pico de fotocorrente, “ $I_p$ ” para o experimento realizado com luz de 1,73 mW de potência.

$I_p$  (B)  $\mu$ A = Valor do pico de fotocorrente, “ $I_p$ ” para o experimento realizado com luz de 0,95 mW de potência.

Tabela 4.1 - Valores dos picos de fotocorrente “ $I_p$ ” obtidos na redução de íons  $Cu^{2+}_{(aq)}$  sobre silício em diferentes valores de “ $v$ ” para potência de luz de 1,73 mW e 0,95 mW.

$v$ (mV/s)	$v^{1/2}$ (mV/s) <sup>1/2</sup>	$I_p$ (A) $\mu$ A	$I_p$ (B) $\mu$ A
500	22,4	-212	-55
200	14,1	-222	-55
100	10,0	-202	-55
50	7,1	-165	-55
20	4,5	-143	-55
10	3,2	-126	-55
5	2,2	-118	-55
2	1,4	-112	-55

Os dados da Tabela 4.1 foram utilizados na confecção da Figura 4.6

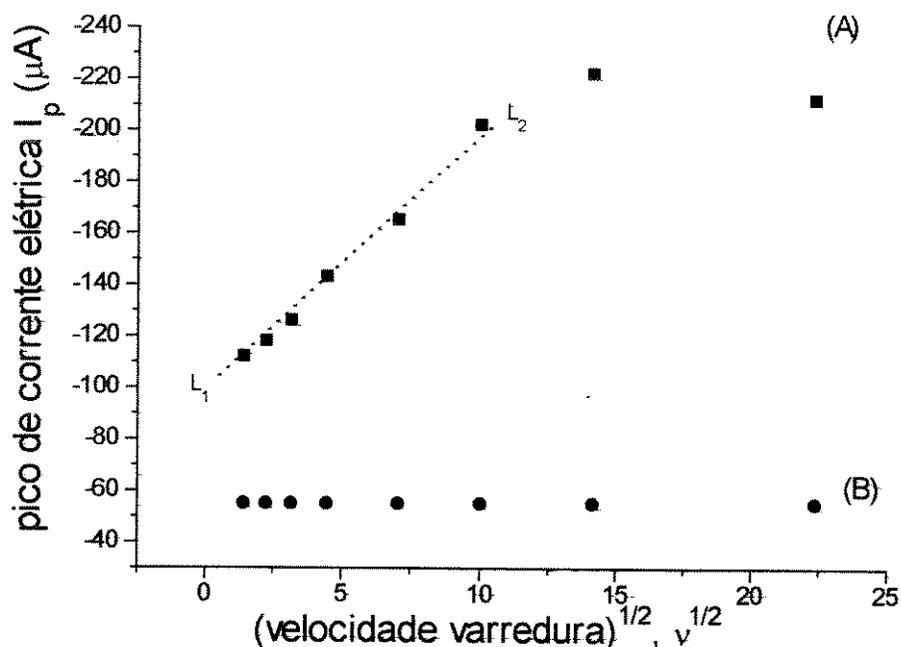


Figura 4.6 - Comportamento do pico de fotocorrente, " $I_p$ " de cada voltamograma em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, " $v^{1/2}$ ".

Analisando-se a curva (A) da Figura 4.6 nota-se que na reta marcada por  $L_1$  e  $L_2$  o pico de fotocorrente, " $I_p$ ", apresenta valores crescentes, em módulo, com a raiz quadrada da velocidade de varredura " $v^{1/2}$ ". Nesta faixa o pico de fotocorrente, " $I_p$ " é diretamente proporcional a " $v^{1/2}$ ", portanto, o eletrodo de silício-p apresenta um comportamento típico de um eletrodo metálico. Como foi visto no Capítulo 2, Introdução teórica, quando a corrente elétrica aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, a velocidade da reação eletroquímica é limitada pela difusão de  $Cu^{2+}_{(aq)}$  do interior do ele-

trólito para a superfície do silício, ou seja, o fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  que chega à superfície do silício é menor do que o fluxo de elétrons que são injetados na interface silício/eletrolito. Conforme foi analisado anteriormente um depósito de cobre realizado nesta condição apresenta uma morfologia macrorrugosa não sendo adequado para ser utilizado como interconector metálico em dispositivos elétricos. Para valores de " $v^{1/2}$ " superiores a  $22,4 \text{ (mVs}^{-1})^{1/2}$  o pico de fotocorrente, " $i_p$ ", apresenta um valor máximo e torna-se independente da raiz quadrada da velocidade de varredura. Acima de  $22,4 \text{ (mVs}^{-1})^{1/2}$ , observa-se que o valor do pico de fotocorrente é praticamente constante. Isto é, mesmo aumentando-se a velocidade de varredura da rampa, não há um aumento significativo do valor da fotocorrente. Nesta situação, a corrente elétrica de aproximadamente  $-220 \text{ }\mu\text{A}$  (fotocorrente máxima) é o maior valor que pode ser obtido com a potência de luz de  $1,73 \text{ mW}$  para o silício utilizado.

No entanto, no Experimento "B", realizado nas mesmas condições experimentais, porém utilizando uma fonte de luz de  $0,95 \text{ mW}$  o comportamento do sistema é completamente distinto. Analisando-se a curva da Figura 4.5b observa-se que o valor do pico de fotocorrente praticamente não aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura, permanecendo constante no valor  $-55 \text{ }\mu\text{A}$ . Portanto, o valor máximo de fotocorrente que pode ser obtido iluminando-se o silício com um laser de potência de luz igual a  $0,95 \text{ mW}$  é  $-55 \text{ }\mu\text{A}$ , ou seja, para qualquer um dos valores de velocidade de varredura empregados nos experimentos, o valor máximo de fotocorrente já havia sido atingido.

A comparação dos valores máximos de fotocorrentes das Figuras 4.5a e 4.5b permite verificar quais são as condições experimentais onde a etapa limitante da reação de formação dos filmes finos de cobre é controlada pela difusão de  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  do interior do eletrólito para a interface silício/eletrólito.

A correlação entre a análise do estudo dos valores máximos de fotocorrente sob as duas condições de iluminação e a análise da Figura 4.6 é um indicativo de que a etapa limitante da velocidade de fotodeposição de cobre sobre o silício é uma característica da **velocidade de varredura e da potência de luz** que está sendo utilizada em cada experimento. Pois, nos experimentos utilizando-se a fonte de luz com 0,95 mW de potência para todos valores de velocidade de varredura empregados, a fotocorrente manteve-se no valor limite, enquanto que nos experimentos utilizando-se 1,73 mW existe uma faixa de velocidades de varredura onde a fotocorrente aumenta linearmente até atingir um valor limite.

O fluxo de elétrons fotogerados, para um mesmo semicondutor, é função do potencial elétrico que está sendo aplicado e da potência de luz que ilumina o silício. Se por acaso, o fluxo de elétrons fotogerados for maior do que fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  disponíveis na interface, após a reação de redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ , os elétrons excedentes recombina-se com as lacunas. Esta é uma situação característica de um processo no qual a velocidade da reação é controlada pela difusão de reagentes. Por outro lado, se o fluxo de elétrons fotogerados for menor do que fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  disponíveis na interface, o fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  reduzidos será igual ao fluxo de elétrons fotogerados e esta é uma situação característica de um processo no qual a velocidade

de da reação é controlada pela geração de pares elétrons-lacunas no semicondutor.

No Experimento "A", na faixa de velocidade de varredura entre 2 e 100 mV/s, ou seja, antes de atingir o valor máximo de fotocorrente, verifica-se um aumento linear da fotocorrente com o aumento da velocidade de varredura. Para que ocorra esse aumento do valor da fotocorrente é necessário um aumento no fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  disponível na interface. Se por acaso não houvesse elétrons disponíveis em quantidade suficiente para a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  que chegam à superfície não seria observado um aumento no valor da fotocorrente. Portanto, pode-se concluir que antes de atingir o valor máximo de fotocorrente, o fluxo de elétrons disponíveis na interface é sempre maior do que fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ . Pode-se dizer que nesta condição a velocidade da reação química é controlada pela difusão de reagentes, isto é, a etapa limitante da velocidade da reação é a difusão de  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  do interior do eletrólito para a superfície do silício.

No entanto, a análise do Experimento "B", na mesma faixa de velocidade de varredura (2 e 100 mV/s), mostra que a fotocorrente manteve-se praticamente constante. Foi verificado, no parágrafo anterior, que o aumento da velocidade de varredura tende a aumentar o fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  disponíveis na interface, porém como no experimento "B" não foi observado o correspondente aumento da fotocorrente, pode-se concluir que nesta faixa estudada o fluxo de elétrons foto-gerados disponíveis na interface é sempre menor ou igual ao fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ . Portanto, pode-se concluir que quando é atingido o valor máximo de fotocorrente, o fluxo de elétrons disponível na interface é sempre menor ou igual ao fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ , e todo elétron foto-gerado disponível na interface é utilizado na redução do íon  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  e

nesta condição, a velocidade da reação química é controlada pela geração de pares elétrons-lacunas.

Portanto, quando é atingido o valor máximo de fotocorrente para uma dada potência de luz, o fluxo de elétrons fotogerados disponíveis na interface, é menor do que o fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  que chega na interface silício/eletrólito. Praticamente todos elétrons que são fotogerados (com exceção daqueles que se recombinaem com as lacunas) estão sendo consumidos na reação de redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ . Através desta análise pode-se concluir que: quando uma reação fotoeletroquímica tem a sua velocidade limitada pela geração dos pares elétrons-lacunas um dos meios de aumentar o valor da fotocorrente é a utilização de uma fonte de luz com maior potência luminosa.

Através da análise dos voltamogramas pode-se determinar qual é a corrente limite para uma dada reação fotoeletroquímica realizada com uma potência luminosa constante. A deposição fotoeletroquímica de um filme de cobre mantendo a corrente igual ou maior ao valor máximo de fotocorrente de uma dada potência luminosa garante que a velocidade do processo está sendo limitada pela geração de pares elétrons-lacunas.

A seguir serão analisadas, através da microscopia eletrônica de varredura, as características morfológicas dos filmes depositados numa reação fotoeletroquímica controlada pela geração de pares elétrons-lacunas.

#### **4.5 - Deposição fotoeletroquímica de um filme fino de cobre controlada pela geração de pares elétrons-lacunas.**

Para a deposição de filmes finos de cobre através de uma reação fotoeletroquímica controlada pela geração de pares elétrons-lacunas foi utilizado um potenciostato no modo galvanostático e a corrente ajustada no valor de saturação para a fonte de radiação laser utilizada.

Como foi visto, existe uma correlação entre a potência de luz que atinge o semicondutor e o valor máximo de fotocorrente. Quanto menor é a potência de luz que incide num substrato semicondutor menor é a fotocorrente obtida. Portanto, o valor máximo de fotocorrente diminui com o tempo de deposição.

Com o crescimento do filme de cobre a quantidade de luz que atinge o substrato de silício diminui gradativamente e portanto, a potência real de luz que atinge o semicondutor também diminui. Em função disto, o valor máximo de fotocorrente para tempos de deposição maior que zero é sempre menor do que o valor máximo de fotocorrente obtida no início do experimento (tempo igual a zero). Portanto, o processo de deposição fotoeletroquímico de cobre mantém-se em todos os instantes com a velocidade da reação controlada pela geração de pares elétrons-lacunas.

A micrografia mostrada na Figura 4.7 mostra um filme depositado fotoeletroquimicamente utilizando um laser de HeNe com a potência de 0,95 mW e uma fonte de corrente de  $-55 \mu\text{A}$  com o tempo de deposição de 10 minutos. Como foi visto na seção anterior este é o valor máximo de fotocorrente para o experimento realizado nesta situ-

ação, ou seja, a velocidade da reação fotoeletroquímica é controlada pela geração de pares elétrons-lacunas. Nesta Figura, obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar que os grãos são bastante agregados e constituem-se em sua maior parte de pirâmides e não mostram a formação de dendritos, apresentando uma grande uniformidade e elevado nível de compactação.

Portanto, como não foi observado a formação de estruturas na forma de dendritos e pós pode-se concluir que o processo de deposição fotoeletroquímica do cobre não foi controlado pelo processo de difusão de  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  do interior do eletrólito para a interface silício/eletrólito. Mostrando dessa forma que o controle da velocidade da reação pela etapa de geração de pares elétrons-lacunas é um método viável de obter-se fotoeletroquimicamente filmes finos de cobre com características adequadas ao uso em dispositivos eletrônicos.

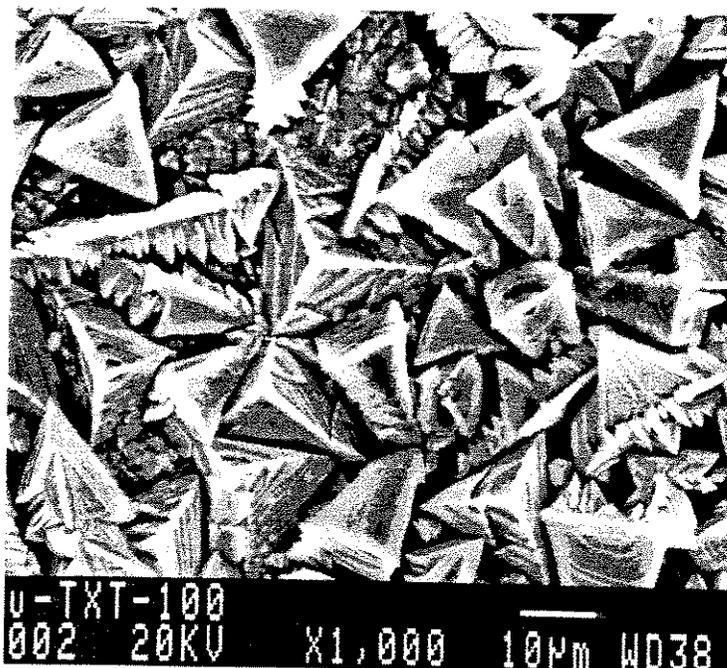


Figura 4.7 - Micrografia de um filme de cobre depositado fotoeletroquimicamente.

#### 4.6 - Deposição fotoeletroquímica de cobre utilizando uma fonte de luz com distribuição espacial tipo gaussiana.

Em função da radiação laser utilizada apresentar uma distribuição espacial de potência de luz do tipo gaussiana a velocidade de fotodeposição num mesmo instante não deve ser a mesma em toda região iluminada.

A Figura 4.8 mostra a distribuição espacial de uma função gaussiana. Considerando o eixo "Z" desta figura como sendo a intensidade da potência do laser deve-se esperar que a velocidade de fotodeposição na região central iluminada pelo "spot" do laser será maior do que nas extremidades.

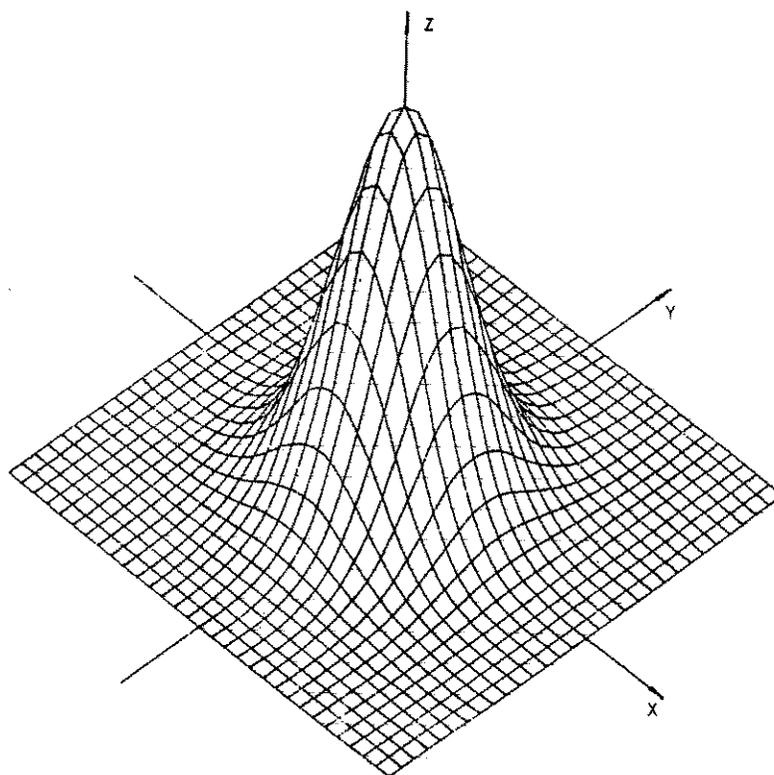


Figura 4.8 - Distribuição Gaussiana do feixe de luz do laser de HeNe.

Deve-se esperar que inicialmente o filme cresça com uma velocidade maior na região do "spot" do laser, pois esta apresenta uma maior intensidade luminosa na região central. A ocorrência deste fato pode ser verificada na micrografia da Figura 4.9. Esta micrografia foi obtida em um experimento realizado com um laser de potência de 0,95 mW, uma fonte de corrente ajustada em - 55  $\mu$ A e um tempo de foto-deposição de 5 minutos. Pode-se observar que na região central do depósito já formou-se um filme fino e homogêneo, enquanto que nas extremidades existem núcleos que ainda estão crescendo. Através da micrografia também é possível verificar a seletividade do processo de deposição, pois somente na região iluminada pelo feixe de luz ocorreu a formação do filme de cobre.

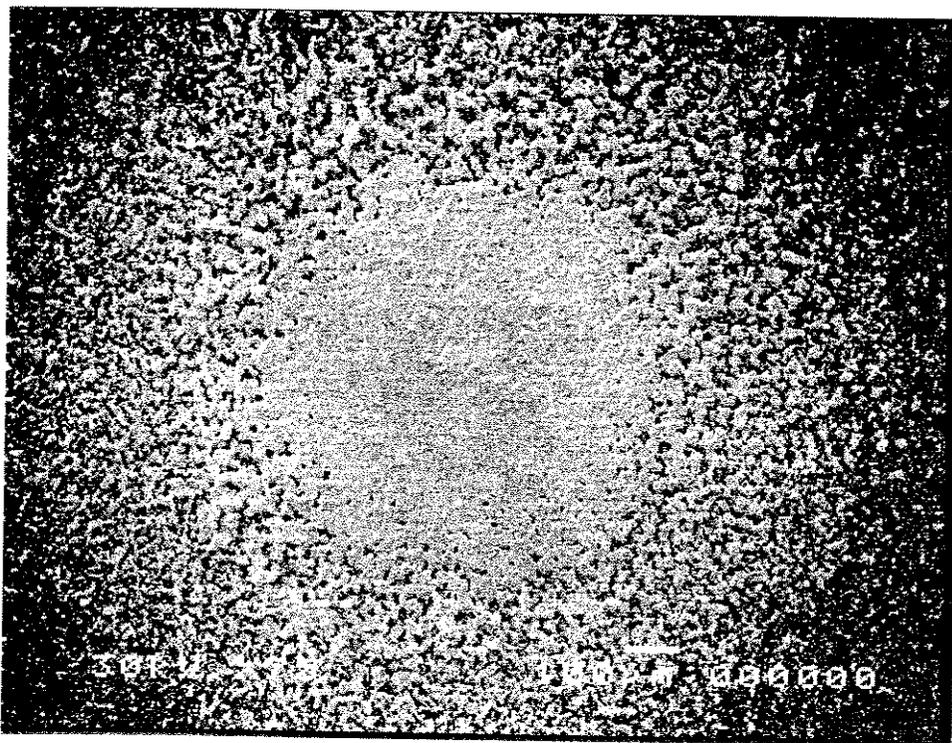


Figura 4.9 - Micrografia de um filme de cobre onde pode-se observar um crescimento mais acentuado na região central do depósito.

Uma vez que a potência de luz que atinge o semicondutor diminui com o crescimento do filme de cobre, a quantidade de elétrons fotogerados diminui com o crescimento do filme. Como deseja-se que o processo de deposição fotoeletroquímica seja controlado pela etapa de geração de pares elétrons-lacunas, a velocidade de crescimento do filme deve diminuir com o tempo de reação. Pois, como a reação fotoeletroquímica está sendo realizada utilizando-se uma fonte de corrente, a corrente elétrica é ajustada independente da quantidade de elétrons que são fotogerados. Portanto será mostrado um estudo do comportamento da espessura média e da velocidade de deposição do filme de cobre fotodepositado em função do tempo de reação.

#### **4.7 - Estudo da velocidade de crescimento do filme fotodepositado.**

Através da análise dos voltamogramas foi verificado que o valor máximo de fotocorrente para um processo fotoeletroquímico realizado com um laser de potência de 0,95 mW era de  $-55 \mu\text{A}$ . Uma vez estabelecido o valor de corrente na qual o processo era controlado pela etapa de geração de pares elétrons-lacunas, permitindo desta forma, obter-se filmes finos com as características adequadas para ser utilizado como interconector metálico em dispositivos eletrônicos, fez-se diversos experimentos de deposição com o intuito de se estudar como variava o crescimento do filme com o tempo de fotodeposição.

Vários experimentos foram realizados pela exposição do silício à luz laser na potência de 0,95 mW, mantendo-se a corrente constante em  $-55 \mu\text{A}$ , e variando-se o tempo de exposição.

Depois de realizados os experimentos, mediu-se a espessura (H) de cada depósito com um perfilômetro. Através da micrografia apresentada na Figura 4.9 pode-se observar um desses depósitos e nas Figuras 4.10a e 4.10b.pode-se observar alguns perfis obtidos através do uso do perfilômetro. De uma forma geral, tanto a micrografia quanto os perfis apresentaram resultados semelhantes, porém, a largura e espessura do depósito realizado no tempo de 5 minutos é bem menor do que aquele realizado em 2 horas de exposição da amostra de silício.

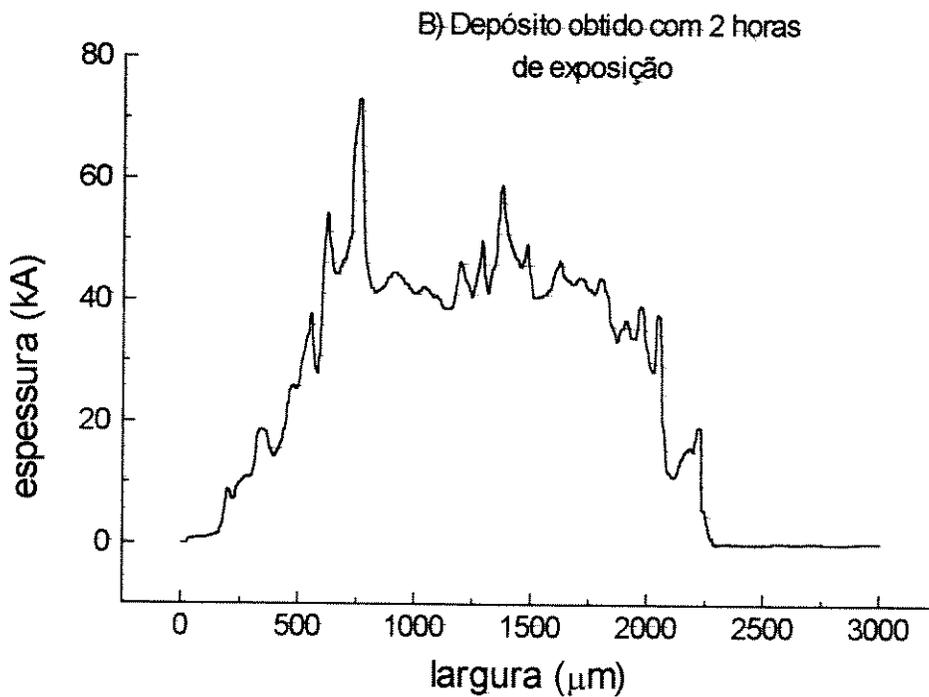
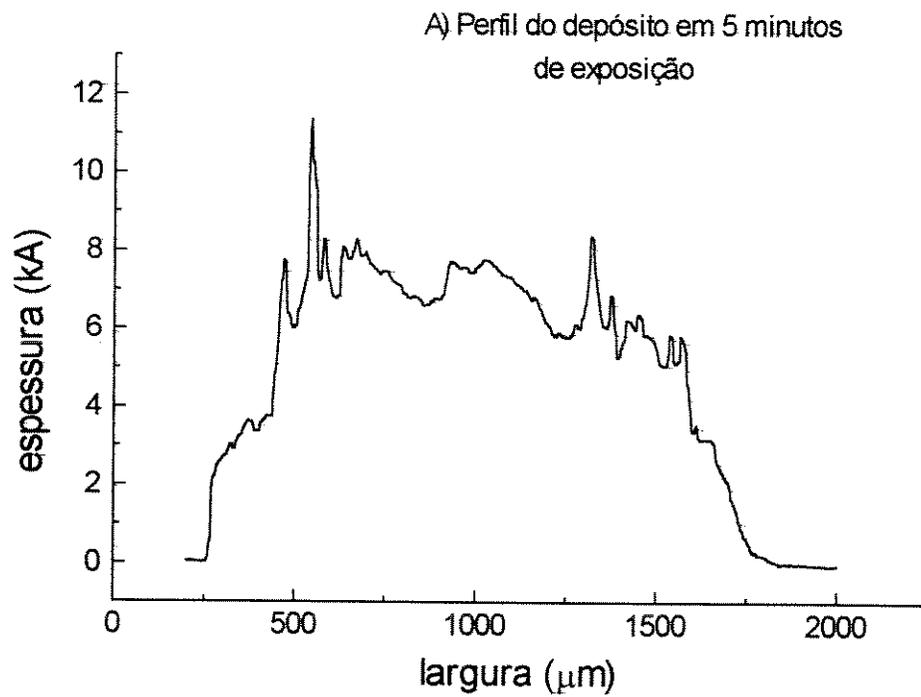


Figura 4.10a e 4.10b - Perfis típicos de depósitos de cobre obtidos em 5 minutos e 2 horas de exposição.

Além do laser de HeNe apresentar uma distribuição gaussiana na distribuição da potência da luz ao longo do diâmetro da seção transversal do feixe, esta distribuição é muito irregular. Quando o feixe de luz é aberto com uma lente e a luz projetada contra um anteparo é possível verificar a formação de regiões circulares mais claras, sendo que, mesmo girando a lente estas regiões mantêm-se nas mesmas posições [41]. Em função disto, os depósitos são muito irregulares, sendo que a análise dos perfis mostra claramente a existência de profundos vales no depósito.

Estes vales não devem ter sido gerados pelo fato da velocidade da reação química ser controlada pela etapa de difusão de  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ , uma vez que, buscou-se em todos os instantes do crescimento do filme o controle da velocidade da reação pela etapa de geração de pares elétrons-lacunas. Caso os vales tivessem sido gerados por uma reação química controlada pela etapa de difusão de  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  esses tenderiam a aumentar com o andamento da deposição, no entanto observa-se que a profundidade dos vales diminui com o aumento do tempo de exposição.

Portanto, para avaliar o crescimento do filme com o tempo de reação foi determinado o valor médio da espessura do filme ao longo do comprimento do perfil do depósito. Na tabela 4.2 estão anotados os valores médios de espessura e a taxa de crescimento de cada filme de cobre crescido nos diversos tempos de exposição. A taxa de crescimento foi calculada através da seguinte expressão:

$$\text{taxa} = (H_{i+1} - H_i) / (t_{i+1} - t_i) \quad (4.6)$$

onde: H é a espessura média do filme, t é o tempo de fotodeposição e i o número do experimento descrito na Tabela 4.2.

Os dados da Tabela 4.2 foram utilizados para a construção dos gráficos das Figuras 4.11 e 4.12.

Tabela 4.2 - Valores de espessura média e a taxa de crescimento dos depósitos de cobre obtidos em diversos tempos de deposição.

Exp.	Tempo de deposição (min)	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )	Taxa de crescimento ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
1	0	0	
2	3	0,29	0,097
3	5	0,49	0,1
4	10	1,05	0,112
5	20	1,43	0,038
6	70	2,14	0,0142
	120	2,48	0,0068

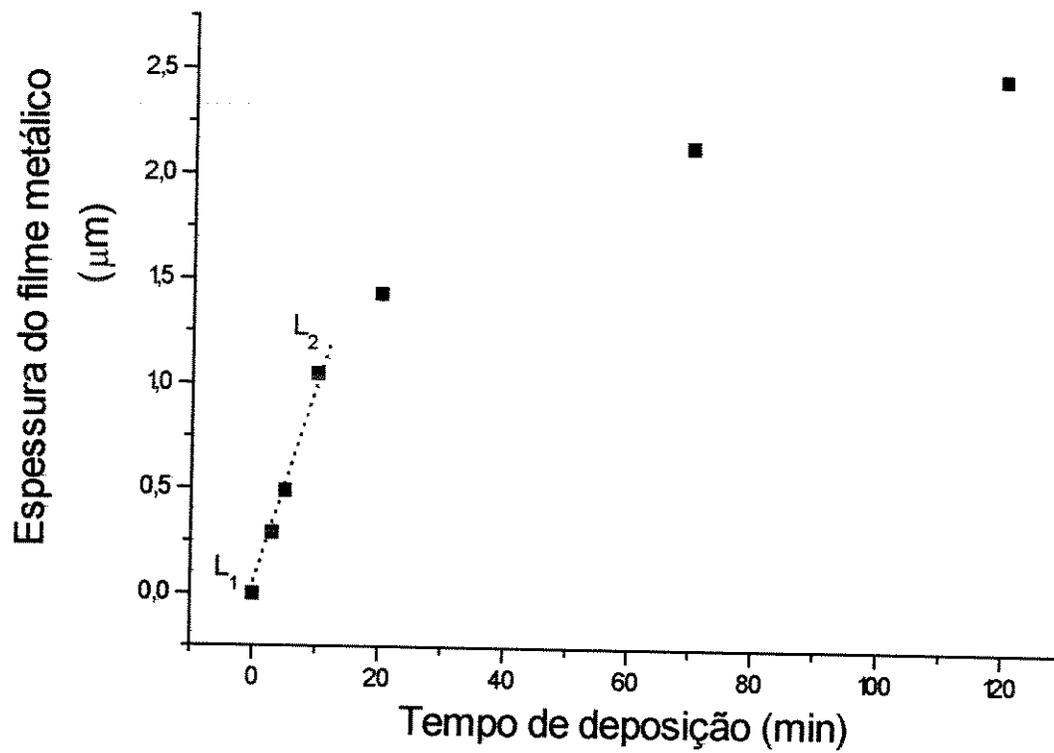


Figura 4.11 - Espessura do filme de cobre em função do tempo de deposição fotoeletroquímica.

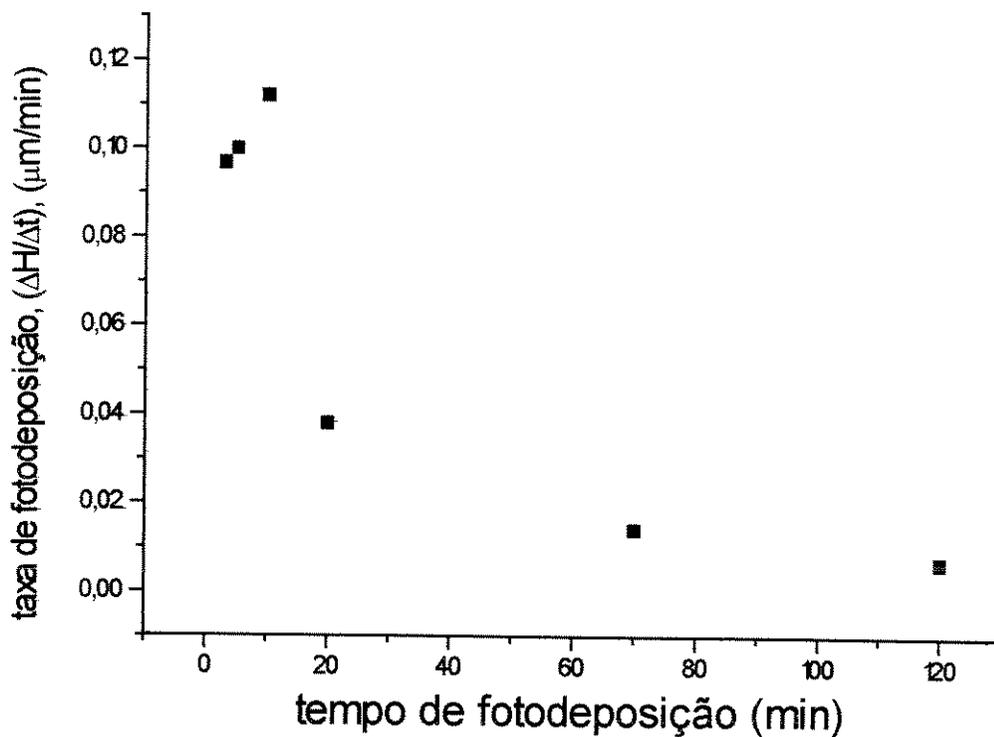
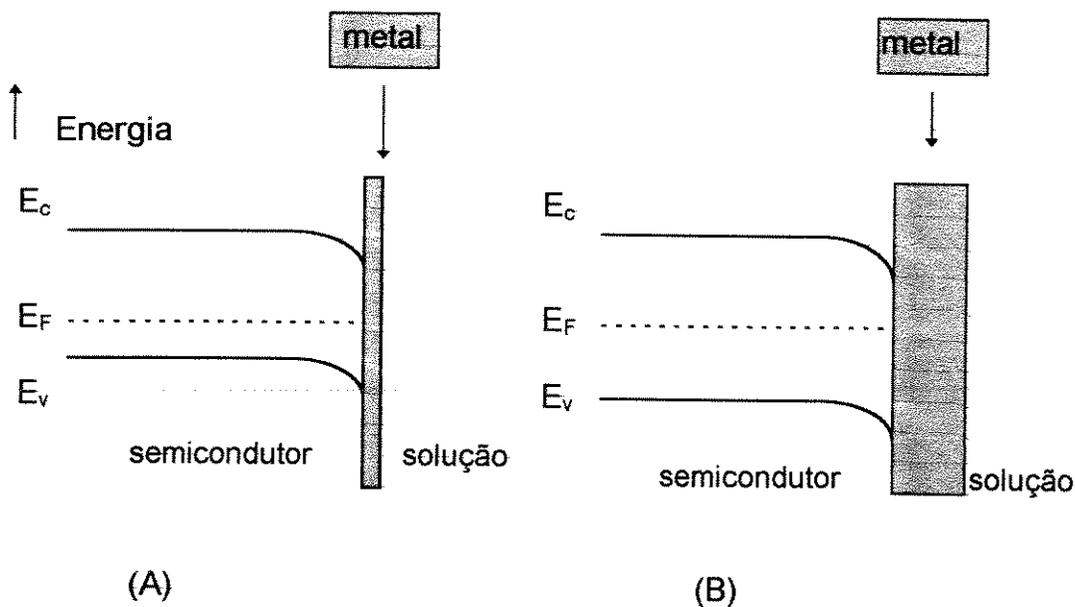


Figura 4.12 - Taxa de crescimento do filme de cobre em função do tempo de deposição fotoeletroquímica.

A Figura 4.11 mostra que inicialmente o filme de cobre fotodepositado cresce linearmente com o tempo de reação química, como pode ser verificado para o intervalo de tempo compreendido pela reta definida por  $L_1$  e  $L_2$ , na Figura 4.11. Para valores de tempo de reação química mais elevados o filme de cobre não cresce mais linearmente com o tempo e tende para um valor máximo. Depois de um dado valor, torna-se praticamente independente do tempo da reação química.

A Figura 4.12 mostra que a taxa de crescimento do filme de cobre fotodepositado decresce continuamente, até atingir praticamente o valor zero. Portanto, a partir de aproximadamente 40 minutos de fotodeposição, onde a taxa de crescimento aproxima-se de zero, o filme de cobre praticamente não aumenta mais de espessura.

No entanto, como a corrente elétrica foi mantida constante, o filme metálico deveria continuar a crescer na mesma taxa, independente do tempo de fotodeposição. Uma explicação para este comportamento é que no início do crescimento a camada do filme é praticamente transparente à radiação laser e a quantidade de portadores minoritários que são fotogerados não depende da espessura do filme formado. Porém, à medida que a espessura do filme aumenta, a camada metálica que já existe comporta-se como um filtro diminuindo a intensidade luminosa que atinge o substrato. Portanto, menos elétrons são fotogerados resultando num crescimento muito lento da espessura do filme. As Figuras 4.13A e 4.13B ilustram a análise acima mencionada.



Figuras 4.13A - Formação de uma fina camada de cobre metálico na superfície do eletrodo em tempos curtos de deposição e 4.13B - Formação de uma camada espessa de cobre para longos tempos de exposição.

Como a corrente elétrica do sistema é mantida constante e a quantidade de luz que atinge o silício diminui gradativamente, o potencial do eletrodo silício/eletrólito deve mudar para valores cada vez mais negativos, diferentes daquele do potencial de deposição do cobre metálico. Nestes potenciais, devem começar a ocorrer reações de redução de outras espécies além do  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ , inicialmente competindo com a redução do íon  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ , e para tempos longos de fotodeposição estas reações devem ser majoritárias ou mesmo as únicas que devem ocorrer.

Na Figura 4.14 pode ser verificado a mudança dos valores de potencial com o tempo de exposição da amostra de silício à luz laser. A diferença entre o potencial elétrico do eletrodo de trabalho e do auxiliar foi monitorada durante um experimento de fotodeposição de cobre realizado a corrente constante de  $-55 \mu\text{A}$ . A curva obtida desta medida, normalizada, está registrada na Figura 4.14.

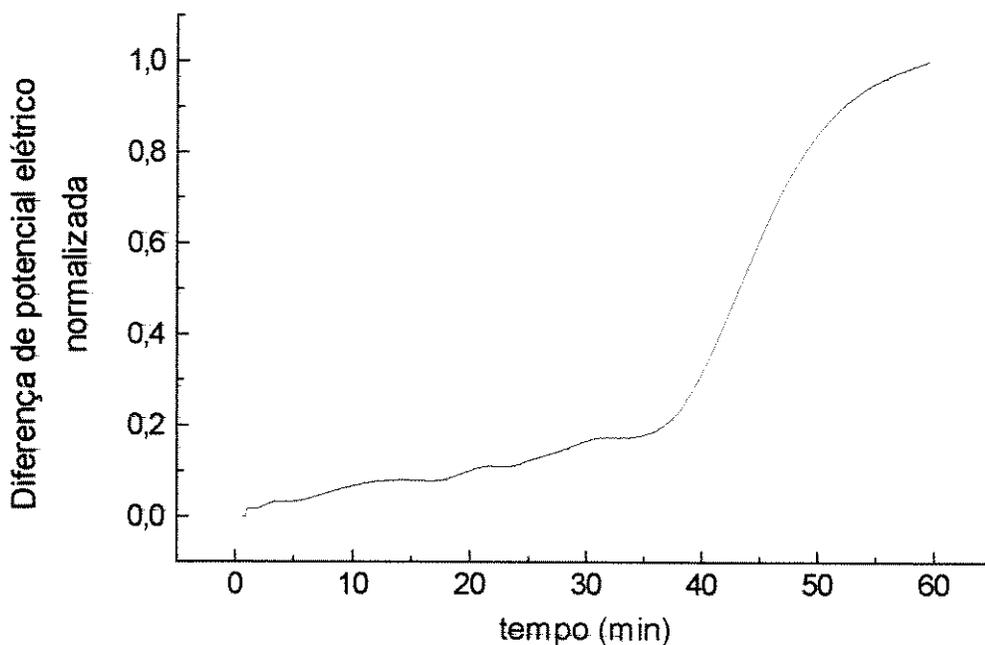


Figura 4.14 - Curva da diferença de potencial elétrico normalizada entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar.

Observando-se a Figura 4.14 nota-se que em 40 minutos aproximadamente o potencial elétrico tem o seu valor aumentado (negativamente) abruptamente, pois naquela situação experimental a quantidade de elétrons fotogerados praticamente caiu a zero, portanto para que a fonte de corrente mantivesse o valor estabelecido o sistema elétrico provocou um aumento no potencial e este potencial irá

aumentar até que uma nova reação possa acontecer, provavelmente a redução dos íons  $H^+_{(aq)}$  formando hidrogênio.

## **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSÃO**

## 5.0 - CONCLUSÃO

Neste trabalho estudou-se a deposição fotoeletroquímica de filmes de cobre sobre silício. No processo, buscou-se a deposição de filmes finos de cobre com qualidade para ser utilizada em interconexões metálicas somente nas regiões iluminadas pelo feixe do laser de HeNe.

Para que os filmes finos de cobre fossem compactos, foi desenvolvida uma metodologia para evitar que a velocidade de deposição fotoeletroquímica fosse controlada pela etapa de difusão dos íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  do interior da solução para a interface silício/solução. A metodologia utilizada foi baseada na determinação do valor máximo de fotocorrente, para uma dada potência de luz que iluminasse o silício, e através da utilização de voltamogramas sob diversas condições de potências de luz e velocidade de varredura.

Foi verificado, através da microscopia eletrônica de varredura, que quando a velocidade da reação é controlada pela etapa de geração de pares elétrons-lacunas o filme de cobre deposita-se na forma de pirâmides.

Com o aumento da espessura do filme depositado, a quantidade de luz que atinge o silício diminui. Uma vez que a corrente foi mantida constante, foi observado que a velocidade de deposição do filme diminuiu com o tempo de deposição e portanto, deveria estar ocorrendo uma reação química paralela à medida que o filme tornava-se mais espesso. Tal fato foi comprovado pela medida da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, onde a partir de um certo tempo de deposição ocorreu um aumento brusco no valor da

diferença de potencial. Este aumento na diferença do potencial elétrico entre os eletrodos está relacionado ao fato da fotodeposição ser realizada com corrente constante e a partir do instante em que não é mais possível a deposição de cobre em valores de potenciais próximos dos valores iniciais, a fonte de corrente corrige o potencial elétrico de modo a buscar um novo valor de potencial para que ocorra a redução de uma outra espécie química.

Em virtude da falta de homogeneidade da fonte de luz utilizada, o depósito foi muito pouco uniforme, mostrando o perfil gaussiano da fonte de luz e até mesmo as regiões com maior potência de luz dentro do perfil da gaussiana.

Para um estudo mais detalhado do filme depositado seria necessário analisar as propriedades elétricas, mecânicas e cristalinas. Para tanto, é necessário melhorar a fonte de luz utilizada para a realização da fotodeposição. Esta melhoria poderia ser realizada utilizando-se fontes de luz de maior potência em conjunto com um sistema óptico que tornem a distribuição da densidade superficial da potência de luz uniforme em todas as direções.

Para que esta técnica de deposição de filmes finos de cobre seja viável, quer seja na confecção de dispositivos eletrônicos ou ópticos, além das melhorias acima citadas, será necessário a realização de um estudo que mostre o compromisso entre o aumento da espessura no sentido vertical e o aumento no sentido horizontal. Pois, deve ocorrer simultaneamente um crescimento vertical e horizontal do filme depositado.

## **CAPÍTULO 6**

## **BIBLIOGRAFIA**

## 6.0 - BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Torres, *Applied Surface Science*, **91**(1995), 112-123.
- [2] N. Awaya e Y. Arita, *J. Electron. Mater.* **21** (1992), 959.
- [3] H. Miyazaki, K. Hinode, Y. Homma e K. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, (1987), 329.
- [4] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, New York, (1985), 312.
- [5] J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy in "Modern Electrochemistry" Volume 2 A Plenum/Rosetta Edition - Pub. by Plenum Publishing Corporation New York (1977), 1219.
- [6] M. A. Cury, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 260, Ed. Materials Research Society, Pittsburgh, (1992), 703.
- [7] Y. Pauleau, in *Microelectronic Materials and Processes*, Ed. by R. A. Levy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1986), 636.
- [8] J. W. Swart, in *Processos de microeletrônica*, Ed. by V. Baranauskas, Sociedade Brasileira de Vácuo, Sociedade Brasileira de Microeletrônica, (1990), 5-2.
- [9] J. W. Swart, in *Processos de microeletrônica*, Ed. by V. Baranauskas, Sociedade Brasileira de Vácuo, Sociedade Brasileira de Microeletrônica, (1990), 5-8.

- [10] A. E. Kaloyeros, A. Feng, J. Garhart, K. C. Brooks e F. Lueehrs, *J. Electron. Mater.* **19**, (1990), 271.
- [11] D. B. Beach, F. K. LeGoues e C. K. Hu, *Chem. Mater.*, **2**, (1990), 219.
- [12] N. Awaya e Y. Arita, in "Advanced Metallization for ULSI Applications" Ed. by: V. V. S. Rana, R. V. Joshi, I. Ohdomari, Materials Research Society, (1992), 345-354.
- [13] T. Ohmi, T. Saito, T. Shibata, T. Nitta, *Appl. Phys. Lett*, **52**, (1988), 2236.
- [14] S. Nakhara, C.Y. Mak and Y. Okinara, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993), 533.
- [15] C.H. Ting and M. Paunovic, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989), 456.
- [16] K. G. Mishra and R. K. Paramguru, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, No 2, February (1996), 510.
- [17] R. H. Micheels A. D. Darrow, II, and R. David Rauh, *Appl. Phys. Lett.* **39**(5), (1981), 418.
- [18] R. J. von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher, and S. E. Blum, *Appl. Phys. Lett.* **35**(9), 1 November, (1979), 651.
- [19] C.M.A. Brett and A.M.O. Brett, *Electrochemistry - Principles, Methods, and Applications*, ed. Oxford University Press Inc., New York (1993), 58.

- [20] A. Nussbaum, *Comportamento eletrônico e magnético dos materiais*, Ed. Edgard Blücher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1971), 52.
- [21] Paul E. Gray e Campbell L. Searle, *Princípios de eletrônica - Eletrônica básica/Física dos semicondutores*, vol 1, Ed.Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, (1974), 48-50.
- [22] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience-A division of John Wiley & Sons, New York (1969), 654.
- [23] H. O. Finklea, *Studies in physical and theoretical chemistry 55*, Edited by Harry O. Finklea, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988), 18.
- [24] A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, ed. John Wiley & Sons, New York, (1980), 630-639.
- [25] H. Gerischer in *Physical Chemistry an Advanced Treaty*, Volume XIA, ed. by H. Eyring.,Academic Press, New York, Volume 5, (1970), 463.
- [26] H.Gerischer,*Electrochimica Acta*, **35**, No. 11/12, (1990), 1677-1699.
- [27] D. D. Macdonald, *Transient techniques in electrochemistry*, Plenum, New York, (1977), Capítulo 6.

- [28] V. D. Parker, "Comprehensive chemical kinetics", Elsevier, Amsterdam, Vol. 26, ed. C. H. Bamford e R. G. Compton, (1986), Capítulo 2.
- [29] P. T. Kissinger e W. R. Heinemann, *J. Chem. Ed.*, **60**, (1983), 702.
- [30] A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, ed. John Wiley & Sons, New York, (1990), 215.
- [31] ] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, New York, (1985), 179-187.
- [32] C.M.A. Brett and A.M.O. Brett, *Electrochemistry - Principles, Methods, and Applications*, ed. Oxford University Press Inc., New York (1993), 182
- [33] O.S.Heavens, *Optical Properties the thin solids film*, Dover Publications Inc., New York, (1965), 56.
- [34] W. J. Albery & M. L. Hitchman, *Ring-disc electrodes*, Clarendon Press, (1971), 78
- [35] P. M. Vereecken, F. Vanden Kerchove and W. P. Gomes, *Electrochimica Acta*, **41**, No. 1, (1996), 95-107,
- [36] John O'M. Bockris and Shahed U. M. Khan, *Surface Electrochemistry - A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, (1993), 385.

[37] L. Sharupich, N. Tugov, *Opto-electronics*, MIR Publishers, Moscow, (1987), 62.

[38] B. Damaskin, O. Petri, *Fundamentos da electroquímica teórica*, Editora Mir, Moscow, (1978), 241-242.

[39] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, New York, (1985), 28-29.

[40] J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy in "Modern Electrochemistry" Volume 2 A Plenum/Rosetta Edition - Pub. by Plenum Publishing Corporation New York July (1977), 894.

[41] G. P. Thim, *Ataque Químico seletivo do silício excitado por laser de HeNe - Tese de Mestrado*, UNICAMP (1988), 71.