

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

**Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n
monocristalino**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para a obtenção do grau de

MESTRE EM FÍSICA

Luiz Felipe de Oliveira Martins

Florianópolis, Outubro de 1996

Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n monocristalino

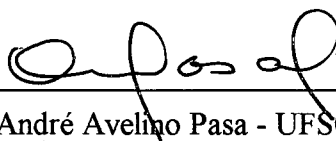
Luiz Felipe de Oliveira Martins

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo

Curso de Pós-Graduação



Prof. André Avelino Pasa - UFSC

(Orientador)



Prof. Clederson Paduani - UFSC

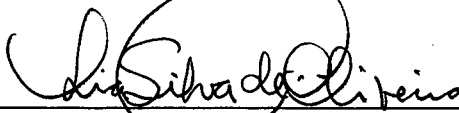
(Coordenador)

Banca examinadora

Prof. Claus Martin Hasenack - UFSC



Prof. Ivo A. Hümmelgen - UFPr



Profa. Lia Silva de Oliveira - UFSC

(Suplente)

Aos meus Pais.

Agradecimentos:

Pela atenciosa orientação, discussões e sugestões:

- Prof. André Avelino Pasa (UFSC).

Pela sua dedicação no início do trabalho e sugestões:

- Profa. Lia Silva de Oliveira (UFSC).

Pelas valiosas discussões e sugestões durante o trabalho:

- Prof. Claus M. Hasenack (USP);
- Prof. Paulo César T. D'Ajello (UFSC).

Por ter colocado à disposição o Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC/QMC) para a realização de experimentos:

- Prof. César V. Franco (UFSC);

Pelas valiosas informações sobre a eletrodeposição de cobalto em silício fornecidas durante o início do trabalho:

- Prof. Ivo A. Hümmelgen (UFPr);
- Célio Wisniewski (UFPr);

Por ter gentilmente cedido o equipamento para a realização de medidas AES em seu laboratório e discussão dos resultados:

- Prof. Wolfgang H. P. Losch (UFRJ).

Pela realização e/ou viabilização de medidas de caracterização:

- Profa. Ana Maliska e Prof. Aloísio N. Klein (MEV/LabMat - UFSC);
- Prof. Sebastião G. dos Santos Filho (RBS - USP);
- Prof. Carlos A. Achete (AES- UFRJ);

- Carlos André de Castro Perez (XPS - UFRJ);
- Prof. Walter Schwarzacher (AFM - Bristol).

Pelo suporte na realização dos experimentos:

- Luiza Seligman (UFSC);
- Márcio Antônio Fiori (UFSC);
- Emerson Mário Boldo (UFSC);
- Hélio Souza Araújo (UFSC);
- Funcionários de Oficina Mecânica da Física (UFSC);

Pelo suporte financeiro:

- CAPES;
- Coordenadoria do Curso de Pós-Graduação em Física (UFSC);
- CNPq (Projeto de Pesquisa do Prof. Wagner Figueiredo/UFSC e do Prof. João Cardoso de Lima/UFSC).

Aos meus colegas do curso de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina e todos aqueles que foram involuntariamente omitidos da lista e que participaram de alguma forma na realização do trabalho.

Introdução	11
Capítulo I - Eletrodeposição de Metais	13
Revisão Histórica	15
Aspectos Teóricos	19
Eletrodeposição	35
Capítulo II - Técnicas Experimentais	41
Preparação dos Substratos	41
Limpeza dos Substratos	42
Formação de Contatos Ôhmicos	45
Eletrólitos	46
Eletroquímica	47
Arranjo Experimental	47
Equipamentos	48
Eletrodos	48
Método de Deposição	50
Voltametria	50
Capítulo III - Apresentação e Discussão dos Resultados	52
Introdução	52
Apresentação dos Resultados	53
Voltamogramas	53
Deposições	66
Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	69
Perfilometria	73
Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)	73
Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	75

Discussão dos Resultados	78
Voltamogramas	78
Deposições	80
Corrente Anódica	82
<i>Capítulo IV - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Posteriores</i>	91
<i>Apêndice A - Alguns Potenciais Padrão de Eletrodo</i>	92
<i>Apêndice B - Barreira Schottky</i>	93
<i>Apêndice C - Relação de Trabalhos Publicados Relacionados à Dissertação</i>	96
<i>Referências</i>	97

Resumo

O objetivo principal deste trabalho é estudar o processo experimental de eletrodeposição de filmes de cobre sobre silício monocristalino. O estudo visa a obtenção de filmes finos por técnica alternativa para aplicações tecnológicas, como multicamadas magneto-resistivas e contatos elétricos sobre silício.

O arranjo experimental utilizado para a eletrodeposição é constituído de uma célula de três eletrodos, o eletrólito e um potenciostato. Sulfato de cobre (CuSO_4) em solução aquosa foi empregado como fonte de íons de cobre. Variações na estrutura do depósito, sua morfologia e sua composição foram conseguidas com alterações nos potenciais aplicados durante a deposição, com a adição de substâncias na solução empregada como eletrólito e com o controle do pH da mesma. Além da produção do depósito metálico propriamente dito sobre o substrato semiconductor, este arranjo também pode ser utilizado para a obtenção de informações valiosas sobre o sistema de deposição estudado, com o uso da técnica de voltametria cíclica.

A análise e caracterização dos filmes foi obtida através das técnicas de espectroscopia de elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy* - AES), microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) e espectrometria de retro-espalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS). Pode-se determinar a existência de impurezas nos filmes/interfaces e a estrutura dos mesmos, obtidos em diferentes condições de deposição.

Foram observadas características específicas do sistema metal/semiconductor, como a formação de barreira Schottky. O crescimento de um depósito de cobre pode ser constatado em dois regimes: anódico e catódico.

Como conclusão, tanto para o regime catódico como para o anódico, foi observado que as camadas de cobre não apresentavam contaminantes a nível de detecção das técnicas

utilizadas. Somente foram detectados contaminantes na superfície e na interface Si/Cu, principalmente oxigênio.

No regime anódico, foi observado o crescimento de um depósito de cobre e a concomitantemente corrosão da superfície do silício. Um modelo para explicar a deposição de cobre em regime de corrente anódica será apresentado.

Abstract

The main goal of this work is to study the experimental process of copper electrodeposition onto silicon substrates. The investigation intends to develop the deposition of thin films by an alternative technique for technological applications, such as magneto-resistant multilayers and electric contacts on silicon.

The experimental apparatus employed to the electrodeposition was a three electrodes cell, the electrolyte and a potentiostat. Copper sulfate (CuSO_4) in aqueous solution was utilized as the source of copper ions. Changes in the deposit structure, its morphology and composition were achieved by choosing different deposition potentials, using additives to the electrolyte and changing the pH of the solution. Besides the metallic deposition itself, this apparatus may be employed to obtain important information about the nucleation and growth mechanism of the film by cyclic voltammetry.

The analysis and characterization of the electrodeposited films were done using Auger Electron Spectroscopy (AES), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Rutherford Backscattering Spectrometry. The structure and the contamination of the film/interfaces were determined.

Specific characteristics of the metal/semiconductor system were observed, as the Schottky barrier formation. A copper deposit was detected in two different conditions: under usual cathodic current and also under anodic current.

In summary, either for cathodic or for anodic deposits, no contamination inside the copper layer was detected by the techniques employed. The only contaminants (mainly oxygen) were observed on the surface of the deposits and at the Si/Cu interface.

Under anodic current, deposition of copper and concomitant etching of silicon surface was detected. To explain the copper deposition under anodic current, a phenomenological model will be proposed.

Introdução

Com o desenvolvimento da microeletrônica, com dispositivos cada vez mais reduzidos em tamanho, tornou-se indispensável a descoberta de novas formas de se produzir contatos ôhmicos, a partir de metais puros ou silicetos, e ligações elétricas entre os diversos componentes de um circuito integrado.

Assim, técnicas como pulverização catódica (*Sputtering*), epitaxia por feixe molecular (*molecular beam epitaxy* - MBE), deposição química de vapores (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) e evaporação foram bastante desenvolvidas e estudadas para a deposição de compostos, ligas ou elementos puros. Esses métodos visavam principalmente um controle preciso sobre as características dos depósitos. A diferença entre estas técnicas é basicamente a forma com a qual são extraídos os átomos ou moléculas dos materiais a serem depositados em uma amostra. Mas todas exigem um alto grau de pureza da fonte destes átomos ou moléculas, e de um sistema de vácuo para reduzir a incorporação de impurezas nos filme preparados.

Com isso, devido ao alto custo dos processos associados às técnicas acima citadas, o estudo sobre os mecanismos envolvidos durante a deposição ficou restrito a alguns centros de pesquisa com os recursos financeiros necessários para adquirir e manter os equipamentos utilizados na investigação.

A eletroquímica, por outro lado, é uma técnica conhecida a muito tempo e muito aplicada no estudo de processos de corrosão, eletrólise e eletrodeposição de metais e outras substâncias. Não utilizando equipamentos sofisticados para a produção de feixes de íons, por exemplo, ou mesmo de um sistema de vácuo, pois o processo se realiza no interior de uma solução, pode ser facilmente utilizada em qualquer laboratório, necessitando somente de um potenciostato e reagentes químicos. Sua implementação requer investimento inicial entre uma e duas ordens de grandeza inferior às técnicas anteriormente citadas.

O processo de eletrodeposição teve seu histórico iniciado pelo emprego e estudo da técnica utilizando-se eletrodos de metal. A quase quatro décadas [Sullivan, 1957; Dörbeck, 1966], alguns trabalhos foram realizados empregando semicondutores (Si e GaAs, respectivamente) como substratos para eletrodeposição, principalmente na tentativa de se substituir os atuais processos de deposição por um outro mais simples e de custo bem mais reduzido. Mas as investigações objetivavam basicamente análise de fim tecnológico, como a medida da barreira Schottky formada por este novo processo, adesão ou resistência de contato, e não foram efetuados estudos sistemáticos.

Neste trabalho, é mostrado como a eletrodeposição pode ser empregada como meio de se obter filmes metálicos depositados em silício. O mesmo arranjo experimental também foi utilizado como ferramenta de análise, através da técnica de voltametria cíclica, revelando diferenças entre soluções com diferentes aditivos, e demonstrou sua importância para o estudo do processo de deposição em diferentes condições.

No Capítulo I são descritos assuntos relacionados com o processo de eletrodeposição, tais como uma breve revisão histórica, aspectos teóricos envolvidos, uma descrição do processo e dos equipamentos utilizados e as possíveis aplicações deste método no campo tecnológico.

As técnicas experimentais estão contidas no Capítulo II. O processo de limpeza dos substratos, a preparação e descrição das soluções utilizadas, o aparato experimental empregado para eletrodeposição e as técnicas de análise serão descritos.

No Capítulo III são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no presente trabalho, com especial enfoque para as características estruturais e morfológicas dos filmes obtidos.

Por fim, no Capítulo IV são feitos os comentários finais e as conclusões sobre o trabalho.

Capítulo I - Eletrodeposição de Metais

A eletrodeposição a partir de eletrólitos líquidos, aplicada à modificação de superfícies e processamento de materiais, teve um papel significativo na evolução tecnológica de nossa sociedade. Superfícies – metálicas ou não – revestidas por materiais depositados por este método são o exemplo mais comum e mais antigo da sua utilização em nosso cotidiano. Está presente desde as latas de alimentos que consumimos todos os dias, fabricadas a partir de metal recoberto por uma camada de estanho ou zinco eletrodepositado, até em equipamentos médicos e mecânicos.

Atualmente, os processos eletroquímicos estão passando por uma renascença, com o desenvolvimento de métodos para a fabricação de novos materiais e também microestruturas.

O processo de eletrodeposição foi tradicionalmente utilizado com a intenção de modificar as propriedades químicas e mecânicas de superfícies. Por exemplo, uma fina camada de cromo pode ser aplicada sobre um metal menos nobre como o cobre ou um aço, protegendo-o e aumentando o seu valor comercial. Ou então, uma camada de um metal pode ser aplicada sobre um isolante, tornando a peça condutora. Até mesmo a preparação da superfície para processos subsequentes, como um revestimento inicial de ouro para melhor adesão de outros filmes (camadas de um determinado material) sobre semicondutores. Mas se sabe *a priori* que o processamento eletroquímico se tornará parte integral de várias tecnologias em evolução, como podemos concluir a partir dos dados apresentados na tabela I.

TABELA I - Aplicações da eletroquímica [CRSC, 1994 - página 172].

Propriedade	Aplicação
Química	Resistência à oxidação e à corrosão Catálise Sensores
Óptica	Modificação de refletância, emissividade e absorvância Chaveamento ativado por luz Dispositivos fotovoltaicos Óptica não-linear
Mecânica	Resistência ao desgaste e erosão Compostos de metais matriciais Dureza, resistência mecânica
Magnetismo	Armazenamento magnético Isolamento eletromagnético Sensores (GMR)
Eletricidade	Metalização para dispositivos eletrônicos Supercondutividade Cavidades de microondas

A síntese eletroquímica de materiais já cresceu além dos metais e ligas, e hoje inclui semicondutores [Elwell, 1981; Rao, 1980], óxidos supercondutores [Slezak, 1991] e polímeros condutores [Gargner, 1991], bem como compostos que combinam as propriedades destes materiais. Similarmente, houve significativo progresso na produção de estruturas de dimensões sub-micrométricas de alta qualidade [Lashmore, 1989; Ozin, 1992; Stein, 1993]. As necessidades da indústria eletrônica têm estimulado muito o trabalho nesta área, especialmente com respeito à demanda de microdispositivos. Um grande número de estruturas de filmes finos com baixa dimensão, como interconecções em dispositivos eletrônicos [Stremsdoerfer, 1990], mídia para gravação magnética [Arnoldussen, 1985] e sensores magnéticos obtidos a partir de multicamadas metálicas para fabricação de cabeças de leitura de baixo ruído [Liao, 1993] estão sendo atualmente fabricadas por tecnologia eletroquímica.

A eletrodeposição é um processo particularmente atrativo para o crescimento de filmes finos, uma vez que é uma técnica a pressão atmosférica, temperatura ambiente e que requer potências baixas, tipicamente da ordem de 10^{-2} W/cm². Os equipamentos utilizados também são de baixo custo, custando poucos milhares de reais, comparados com os empregados nos processos em fase vapor que podem chegar à casa dos milhões de reais. Nesta técnica, a taxa de crescimento dos filmes pode ser controlada por uma grande variedade de métodos, desde a simples variação do potencial até a deposição de metais auxiliada por laser atingindo taxas de 50µm/s. Recentemente, a tecnologia de eletrodeposição também foi estendida ao ambiente de salas limpas com o objetivo particular de fabricar circuitos de tamanho nanométrico [Jubber, 1989].

Em adição a estas aplicações, esta técnica continua sendo aplicada na construção de estruturas grandes e complicadas para a engenharia, as quais são difíceis de serem produzidas por outras formas. Por exemplo, os tanques de combustão dos motores principais das atuais naves espaciais americanas são revestidas por eletrodeposição de cobre e níquel.

Revisão Histórica

Como já foi dito anteriormente, a aplicação do processo de eletrodeposição está presente em diversas áreas da tecnologia moderna. Sua origem se confunde com a da própria eletroquímica, quando se observou que uma barra de zinco imersa numa solução de sulfato de cobre apresentava, após um certo intervalo de tempo, um filme de cobre. O cobre estava presente na solução na forma de íons Cu²⁺, e ao receber os elétrons dos átomos de zinco que sofriam oxidação (perda de elétrons) na superfície da placa, passavam ao estado neutro (sofriam redução) dando origem ao depósito.

Juntamente com o estudo do fenômeno, a descoberta foi prontamente utilizada para revestimento de metais visando a alteração das propriedades superficiais destes, como dureza e resistência à erosão. Este revestimento consiste no crescimento de uma película sobre a superfície do substrato, o qual terá suas características alteradas pela adição da nova

camada constituída pelo filme do material depositado. O filme, ou película, por sua vez consiste na camada da substância depositada, cuja espessura pode variar desde poucos angstroms a alguns micrometros, sobre a superfície da amostra. Para sua melhor eficiência, o filme não deve apresentar substâncias indesejadas que possam alterar suas características físicas ou químicas, bem como sua interface com o substrato também deve estar livre de impurezas, e uma boa adesão ao substrato é fundamental. Filmes finos têm como característica especial espessuras inferiores a 1µm, podendo ser constituídos de uma só substância, de ligas ou estar presentes em multicamadas.

Logo se observou que a origem da eletrodeposição era elétrica, e que poderia ser controlada a partir de um fonte de tensão/corrente elétrica visando modificações nas características dos depósitos obtidos. Mas o fenômeno não é apenas elétrico, é também uma reação química, e as afinidades entre os íons presentes na solução influenciarão o resultado final. Estas afinidades afetarão a taxa de transferência de elétrons entre a superfície do substrato e os íons do material que será depositado presentes na solução e, conseqüentemente, influenciarão o processo de crescimento do depósito.

Outros fatores que podem afetar a transferência de elétrons são de origem química, como o pH, a concentração do íon a ser depositado, os complexos formados com outras espécies na solução de deposição, agentes catalisadores da reação, entre outros.

Historicamente, o primeiro registro de deposição de cobre é datado de 1810 [Smee, 1843]. Posteriormente, em 1833 Bessemer [Ellingham, 1935] recobriu pequenas peças de metal fundido com cobre eletrodepositado. Uma discussão técnica sobre o assunto foi realizada por De la Rue em 1836 [De la Rue, 1836] e a primeira patente para se produzir depósitos de cobre foi garantida a Jacobi em 1840 [Jacobi, 1840]. Logo depois, foi publicado um trabalho discutindo os processos de deposição de cobre para fins comerciais por Smee em 1843 [Smee, 1843]. Durante os 70 anos seguintes, o desenvolvimento do processo se dirigiu principalmente para aplicações específicas de eletrodeposição de cobre usando-se soluções ácidas. Publicações durante este período foram revisadas por Bennett [Bennett, 1913]. A maioria destas referências utiliza soluções de sulfato de cobre(II)

contendo ácido sulfúrico, mas soluções com sais de oxalato [Langbein, 1903], nitrato [Beadle, 1901], acetato [Beadle, 1901], fluossilicato [Kern, 1909; Kern 1910], e cloreto de cobre(I) [Kern, 1909] também são mencionadas.

Muitas outras soluções, com diferentes constituintes, foram testadas de 1930 a 1960. Porém, a grande maioria das aplicações comerciais de hoje utilizam as soluções de sulfato, de fluoborato [Struyk, 1946; Willson, 1948] ou de cloreto.

Foi somente quando a técnica estava estabelecida para substratos metálicos que a atenção se voltou para a indústria de dispositivos eletrônicos e os substratos semicondutores. Um trabalho publicado por Sullivan e colaboradores em 1957 [Sullivan, 1957] analisa a adesão de um filme de níquel eletrodepositado sobre silício por um processo catalítico espontâneo (não há necessidade de fonte elétrica, por isso é também conhecido como *electroless*) desenvolvido por Brenner [Brenner, 1946; Brenner 1947]. O trabalho visava a formação de contatos elétricos sobre silício por novos processos. Apesar da pequena repercussão do assunto na época, este estudo é o início da busca de novos processos e materiais para a formação de silicetos pela indústria de microeletrônica, o qual ocorreu no início da década de 70.

Posteriormente, em 1966, Dörbeck estuda a fabricação de contatos Schottky em GaAs a partir de eletrodeposição de ouro e cobre sobre lâminas de GaAs [Dörbeck, 1966]. No entanto, somente na década seguinte uma pesquisa mais ampla foi realizada por Bindra e colaboradores [Bindra, 1977]. Neste estudo foi investigado o processo de nucleação e crescimento de metais como chumbo, prata e paládio em vários substratos semicondutores. Este trabalho, juntamente com o de Reineke e Memming já na década seguinte [Reineke, 1987], visava a formação de contatos ôhmicos (contatos em circuitos integrados) e contatos retificadores (barreira Schottky).

Muito recentemente, no ano de 1995, foi publicado um trabalho por Wisniewski et. al. [Wisniewski, 1995 (1)] sobre as características cristalográficas de cobalto eletrodepositado sobre silício tipo-p, utilizando substratos com orientação (100) e (111). A

finalidade da pesquisa era estudar a proporção entre as fases cúbica de face centrada (fcc) e hexagonal compacta (hcp) formadas nos depósitos.

Uma verdadeira explosão de trabalhos foi observada no final dos anos 80 e início dos anos 90, principalmente com a descoberta de novas aplicações que poderiam ser facilmente implementadas usando-se eletrodeposição ao invés de técnicas mais dispendiosas como as citadas na Introdução. O fenômeno conhecido como magneto resistência gigante foi o maior incentivo às pesquisas na área. Seu impacto é facilmente entendido se levarmos em conta a influência dos processos de gravação e reprodução em mídia magnética na vida moderna: a informática se baseia nestes processos. Logo ficou claro que amostras eletrodepositadas poderiam apresentar tal fenômeno, como no trabalho de Alper e colaboradores do ano de 1993 [Alper, 1993]. Mas, como no começo da própria eletrodeposição, os substratos utilizados são metálicos, como o cobre, existindo ainda poucos dados pesquisados sobre a eletrodeposição em semicondutores.

Dentro da mesma estratégia, Switzer e colaboradores publicaram um artigo no ano de 1994 sobre a produção por eletrodeposição de super-redes de óxido de tálio (III) em escala nanométrica que apresentam características de supercondutor [Switzer, 1994], como alta densidade de portadores de carga e baixa dimensionalidade eletrônica. A produção de supercondutores por técnicas eletroquímicas já havia sido abordada em trabalhos anteriores com êxito, como o de Norton e Tang, nos quais são empregados materiais sem a presença de cobre [Norton, 1991].

Um vasto campo de estudo e aplicações foi se formando em torno da microeletrônica. Não podemos nos esquecer também dos processos de limpeza de substratos semicondutores para a indústria de componentes eletrônicos. Várias causas de contaminação durante os muitos procedimentos para se obter uma lâmina perfeitamente limpa, advém de deposições espontâneas de metais [Kern, 1990]. O entendimento deste processo é então de grande importância para se evitar que tais contaminantes não estejam presentes ao final da limpeza.

Atualmente, está se tornando cada vez mais atrativo o uso de materiais orgânicos depositados sobre diversos substratos, metálicos ou não [Baizer, 1983]. Tais materiais podem alterar as características superficiais como havia sido realizado anteriormente com os metais, como a obtenção de condução elétrica pela deposição de um filme de moléculas orgânicas sobre materiais isolantes. Processos eletroquímicos também se mostram promissores nesta área, com base nos mesmos motivos pelos quais se mostrou atraente na deposição de metais.

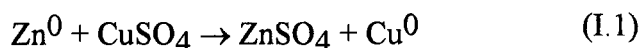
Aspectos Teóricos

Conforme indica o próprio nome, eletroquímica é o estudo das relações existentes entre os fenômenos elétricos e as reações químicas. De um modo mais específico, contudo, diremos que eletroquímica é o estudo de reações de oxi-redução que produzem ou são produzidas por corrente elétrica. Estas reações consistem em uma reação de oxidação, onde uma substância perde elétrons, aumentando seu número de oxidação, e uma reação de redução, onde ocorre o contrário, e a substância que recebe elétrons se torna mais negativa, diminuindo seu número de oxidação.

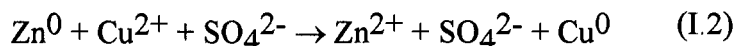
De fato, nas pilhas e acumuladores ocorrem reações espontâneas que produzem corrente elétrica. Pelo contrário, nos processos de eletrólise (como, por exemplo, na cromagem de um faról de automóvel) será a corrente elétrica que irá produzir a reação química. Como sempre ocorre na natureza, quando um fenômeno é espontâneo num sentido, não o será no sentido inverso. Analogamente, pode ser constatado que muitas reações químicas produzem espontaneamente corrente elétrica; a reação inversa, porém, só irá ocorrer com o consumo de energia elétrica.

Os principais conceitos envolvidos em reações de oxi-redução serão expostos na experiência descrita a seguir. Uma chapa de zinco é colocada em solução aquosa de sulfato de cobre (eletrólito), durante 15 a 20 minutos. Ao ser retirada a chapa de zinco, é verificado que a região que ficou imersa na solução está recoberta por uma camada de cobre metálico.

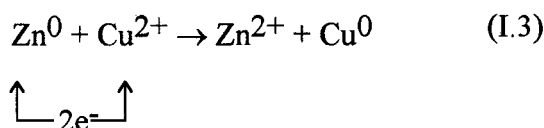
Houve simplesmente uma reação de deslocamento, onde elétrons são transferidos de uma substância a outra, a qual pode ser descrita pela equação eletroquímica a seguir:



Esta reação pode ser reescrita na forma abaixo:

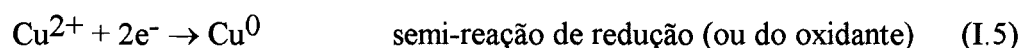


Resultando na seguinte equação iônica:



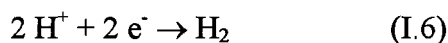
Como pode ser concluído, nesta reação o metal zinco (Zn^0) sofre oxidação, pois perde 2 elétrons para o cátion cobre (Cu^{2+}), que por sua vez, ao receber os 2 elétrons estará sofrendo uma redução. Neste exemplo, o agente oxidante, que é quem se reduz, é o cátion cobre, e o agente redutor, que é quem se oxida, é o metal zinco.

A última equação pode ser subdividida em duas etapas:



Esta reação é espontânea porque o íon Cu^{2+} é mais eletronegativo que o elemento Zn^0 , ou seja, o cátion cobre tem “mais tendência” para receber elétrons, enquanto o átomo de Zinco tem “mais tendência” para ceder elétrons. Este fato decorre da estabilidade dos níveis eletrônicos dos produtos Zn^{2+} e do Cu^0 ser maior que a dos respectivos reagentes em cada reação.

Esta “maior tendência” para doar ou receber elétrons pode ser prevista a partir da análise do potencial padrão de eletrodo definido para a substância, o qual é um potencial elétrico, e como tal é sempre medido em relação a uma referência. Na eletroquímica, o valor zero é definido com o potencial da reação de formação de gás hidrogênio:



Portanto, quando é consultada a tabela de potenciais padrão de eletrodo, e é verificado que o potencial da reação de redução de cobre Cu^{2+} para Cu^0 é $+0,34\text{V}$, isto quer dizer que esta reação precisa de um potencial elétrico superior em $0,34\text{V}$ em relação ao necessário para a reação padrão de hidrogênio. O valor do potencial padrão para várias substâncias pode ser encontrado em tabelas. Um exemplo desta tabela consta no Apêndice A, onde apenas as principais reações estão listadas. É fácil constatar, consultando-se a referida tabela, que as reações acima do hidrogênio são gradativamente deslocadas no sentido da oxidação, enquanto que as abaixo do hidrogênio se deslocam gradativamente para o sentido da redução. Em outras palavras, o Li é o redutor mais forte, e o F_2 o oxidante mais forte da tabela.

A partir dos valores de potencial padrão de redução (E^0), é também possível prever a espontaneidade das reações de oxi-redução. No exemplo dado, temos que Zn^0 é o agente redutor, e o Cu^{2+} o oxidante, então:

$$\begin{aligned}\Delta E^0 &= E^0_{\text{oxidante}} - E^0_{\text{reductor}} \\ E^0_{\text{Cu}^{2+}} &= +0,34\text{V} \\ E^0_{\text{Zn}^0} &= -0,76\text{V} \\ \Delta E^0 &= 0,34 - (-0,76) \\ \Delta E^0 &= 1,10\text{V}\end{aligned}$$

Como a variação de potencial é positiva, a reação é espontânea, e pode ser notado que já existe um potencial elétrico espontâneo presente, originado pela simples imersão da placa de zinco na solução.

Existe uma convenção em relação aos sinais das correntes e dos potenciais elétricos utilizados em reações eletroquímicas. Correntes positivas (anódicas) são aquelas que correspondem a reações de oxidação, logo as correntes negativas (catódicas) são aquelas que correspondem a reações de redução. Os potenciais acompanham esta convenção, sendo os positivos aqueles que favorecem reações de oxidação e vice-versa, como pode-se verificar pelo esquema presente na figura I.1.

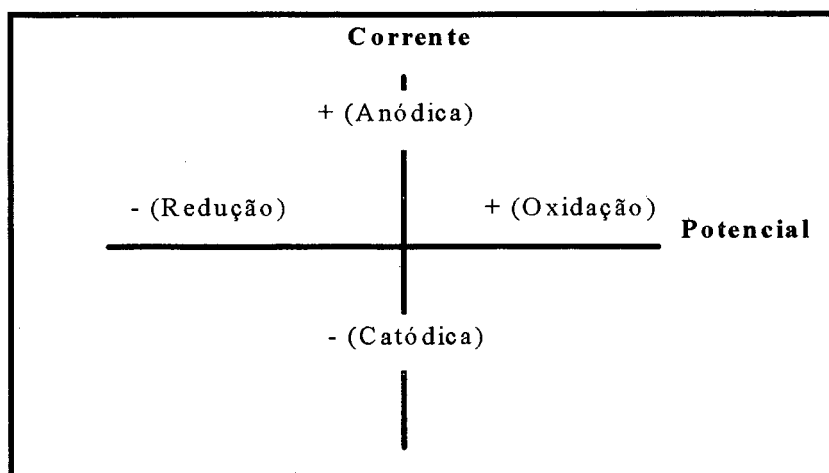


Figura I.1 - Convenção adotada para os valores de potencial e corrente em eletroquímica.

Em experimentos eletroquímicos, os valores de potenciais elétricos aplicados e/ou medidos são obtidos sempre em relação a um eletrodo especial, chamado eletrodo de referência, o qual possui um potencial padrão. Como o esperado, o eletrodo de referência que possui valor definido como nulo é o eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode* - SHE ou *normal hydrogen electrode* - NHE). Sua escolha também vem do fato que o íon H^+ é o mais comum em soluções aquosas, já que se forma pela dissociação da água:



É obtido a partir de gás H_2 sob pressão de 1 atm a $25^\circ C$ que reage sobre um fio de platina imerso em solução contendo concentração 1 molar de íons H^+ . Gás hidrogênio é altamente inflamável, e a montagem do eletrodo é difícil. Portanto, apesar de ser adotado como padrão de potencial zero, normalmente não é utilizado, sendo empregado outros tipos de eletrodo como eletrodo de referência, cujos potenciais em relação ao NHE são conhecidos. Na tabela II estão listados os eletrodos de referência mais comuns.

Estes valores são válidos à temperatura ambiente. No caso de soluções resfriadas ou acima da temperatura ambiente, deve se levar em conta a variação dos valores de potencial com a temperatura da solução utilizada.

TABELA II - Potenciais de Alguns Eletrodos de Referência em Relação ao NHE.

Calomelando Saturado (SCE)	(KCl) saturado	+244mV
Sulfato de Mercúrio	(K ₂ SO ₄) saturado	+656mV
Ag/AgCl	(KCL) saturado	+197mV
	(KCl) 3M	+208mV
	(LiCl)	+143mV

Uma célula eletroquímica é então aquela onde ocorrem reações de oxi-redução. Para se estudar estas reações é utilizada uma montagem experimental conhecida como célula de três eletrodos. Na cuba contendo a solução são imersos: um eletrodo de trabalho, na superfície do qual ocorrerá a reação a ser estudada, um eletrodo de referência, em relação ao qual o potencial do eletrodo de trabalho será medido ou controlado, e finalmente o contra-eletrodo, que fecha o circuito elétrico da célula, fornecendo ou consumindo os elétrons referentes à reação no eletrodo de trabalho. O aparelho empregado para controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, bem como medir a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é o potenciostato, que nada mais é do que uma fonte de tensão (ou de corrente) variável acoplada a um multímetro e a um amperímetro.

Pela simples imersão do eletrodo de trabalho na solução existirá um potencial espontâneo medido pelo potenciostato em relação ao eletrodo de referência, que também está imerso na mesma solução, e como já foi demonstrado, ambos apresentam um potencial espontâneo em relação à solução. O potencial medido pelo potenciostato é então a soma entre o potencial espontâneo do eletrodo de trabalho e o potencial espontâneo do eletrodo de referência naquela solução.

Quando é aplicado um potencial elétrico entre os eletrodos de trabalho e de referência além do potencial espontâneo já existente, por isso chamado de sobrepotencial, a superfície do eletrodo de trabalho se tornará carregada eletricamente, com um excesso de

cargas negativas ou positivas, de acordo com o potencial aplicado. Este excesso de cargas atrairá os íons de carga oposta presentes no eletrólito, formando uma outra camada carregada eletricamente sobre a superfície do eletrodo de trabalho, e resultando em uma dupla camada elétrica. Como os íons apresentam carga elétrica não nula, em uma solução aquosa estarão solvatados, isto é, envolvidos por moléculas de água, que apresentam polarização elétrica devido ao ângulo das ligações O-H, ou formando complexos com outras substâncias químicas.

Uma descrição teórica desta interface foi realizada primeiramente por Helmholtz, e melhorada posteriormente por Gouy e Chapman. O importante é notar que as reações de oxidação ou as reações de redução se realizarão restritamente em um pequeno volume de solução na superfície do eletrodo de trabalho, com uma espessura de poucas centenas de angstroms, conhecida como dupla-camada ou região de Helmholtz, limitada pelo plano interno de Helmholtz, que é a linha imaginária que une o centro dos íons na superfície do eletrodo, e a fronteira interfase-solução, onde o potencial elétrico efetivo é praticamente nulo. Na figura I.2 temos uma representação dos dois modelos no caso de um potencial negativo aplicado ao eletrodo de trabalho.

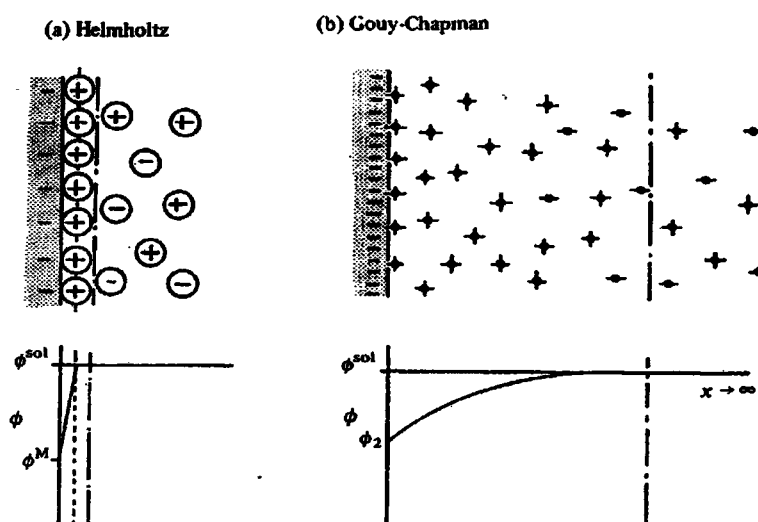


Figura I.2 - Modelos esquemáticos da distribuição de íons, potencial (ϕ) numa direção perpendicular ao plano do eletrodo como descrito por (a) Helmholtz e (b) Gouy-Chapman. O plano interno de Helmholtz é denotado por e a fronteira interfase-solução por - - - - - (Retirado do livro Instrumental Methods in Electrochemistry (IME) - The Southampton Group, 1986).

No modelo de Helmholtz, o excesso de carga elétrica na superfície do eletrodo é neutralizado pela adsorção dos íons de carga contrária, formando uma monocamada. Já o modelo de Gouy e Chapman não despreza o fato de que as cargas livres da solução estão sujeitas a um movimento térmico, e por isso não ficam fixas na superfície do eletrodo. O fluxo de elétrons pela região de Helmholtz é a corrente elétrica medida na célula eletroquímica.

Para o entendimento dos valores de potencial e corrente medidos em uma célula eletroquímica, duas relações numéricas são fundamentais: a lei de Faraday e a equação de Butler-Volmer.

A primeira nos fornece a quantidade de carga elétrica necessária para a redução ou oxidação de um mol de uma certa espécie química:

$$Q = n.F.\Delta N_o = -n.F.\Delta N_R \quad (I.8)$$

onde : - n é o número de elétrons envolvidos na reação;

- F é a constante de Faraday ;

- ΔN_o é a variação do número de moles da espécie oxidada e

- ΔN_R é a variação do número de moles da espécie reduzida.

Esta expressão pode ser derivada em relação ao tempo, fornecendo a corrente elétrica que flui durante a reação:

$$\frac{dQ}{dt} = i = n.F.\frac{dN_o}{dt} = -n.F.\frac{dN_R}{dt} \quad (I.9)$$

A equação de Butler-Volmer, por sua vez, também pode ser empregada no cálculo da corrente numa reação eletroquímica, levando em conta o potencial externo (sobrepotencial) aplicado ao sistema e as concentrações das espécies envolvidas. Sua forma é:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (I.10)$$

onde : - n é o número de elétrons envolvidos na reação;

- F é a constante de Faraday;
- R é a constante universal dos gases;
- T é a temperatura e
- η é o sobrepotencial elétrico aplicado ao sistema.

A constante i_0 é um fator de escala, conhecida como corrente de troca, a qual contém a constante de atividade padrão para o processo, ou seja, a taxa com a qual a reação se processa sem sobrepotencial aplicado. Nesta equação, o primeiro fator entre chaves representa a contribuição anódica (oxidação) para o processo, e o segundo fator representa por sua vez a contribuição catódica (redução). A simetria da curva de corrente versus potencial é dada pelo fator α , o qual é uma característica intrínseca a cada sistema químico e indica o deslocamento da reação para um comportamento com “maior tendência” para a oxidação ou para a redução, satisfazendo a equação:

$$\alpha_a = 1 - \alpha_c \quad (\text{I.11})$$

Quando :

$$\alpha_a = \alpha_c = 0,5 \quad (\text{I.11})$$

a curva fornecida pela equação de Butler-Volmer terá a forma representada pelo gráfico da figura I.3.

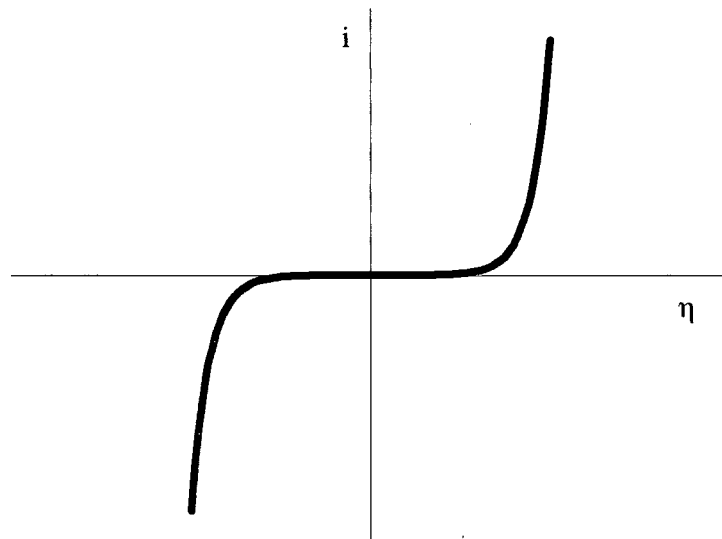


Figura I.3 - Representação da equação de Butler-Volmer para $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$.

A equação de Butler-Volmer fornece uma descrição precisa do início de curvas obtidas experimentalmente, as quais apresentam um comportamento exponencial para valores baixos de sobrepotencial. Mas para valores maiores, como será exposto a seguir, é observado uma saturação no valor da corrente. A saturação pode ser explicada pelo fato de que para valores elevados de potencial, a concentração dos íons que seriam reduzidos/oxidados na superfície do eletrodo é rapidamente reduzida, e novos íons devem difundir do interior do eletrólito para a região de Helmholtz para que o processo continue. Deste modo, o valor da corrente elétrica é limitado pelo transporte de massa na solução, e não pela cinética da reação.

Este fenômeno de saturação pode ser verificado experimentalmente por dois métodos: o potenciostático, onde um valor constante de sobrepotencial é aplicado, como está exemplificado na figura I.4, monitorando-se o valor da corrente elétrica em função do tempo, e o de voltametria cíclica, onde o potencial aplicado à célula eletroquímica é variado com uma taxa constante e o valor da corrente que flui pela célula é medido.

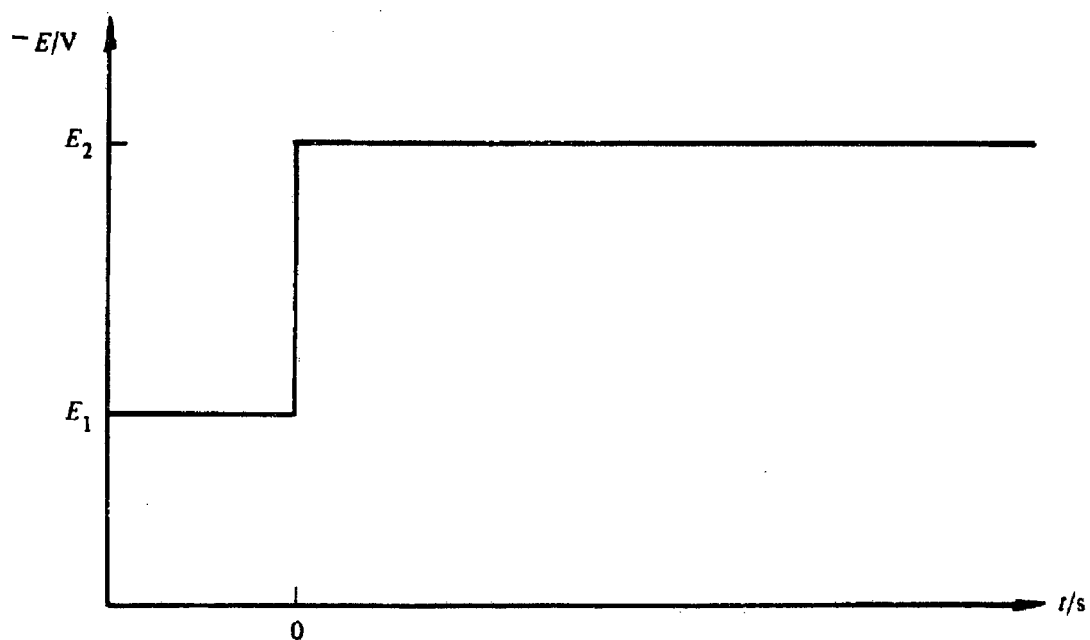


Figura I.4 - Evolução temporal do potencial elétrico durante um experimento de crono-amperometria (Retirado de IME, 1986).

A técnica potencioestática é também conhecida como crono-amperometria, ou seja, a medida da corrente elétrica é realizada a partir do instante de tempo $t=0$, quando o potencial elétrico aplicado à célula eletrolítica passa do valor E_1 (no qual não acontece nenhuma reação no eletrodo) para o valor E_2 . Neste instante inicia uma reação na superfície do eletrodo do tipo que se segue:



onde a espécie O recebe n elétrons e se reduz para a espécie R.

Assume-se também que no instante $t=0$ apenas a espécie O esteja presente na solução. O gráfico da corrente elétrica que flui pela célula em função do tempo, a partir do instante $t=0$, terá a forma de uma das curvas presentes na figura I.5.

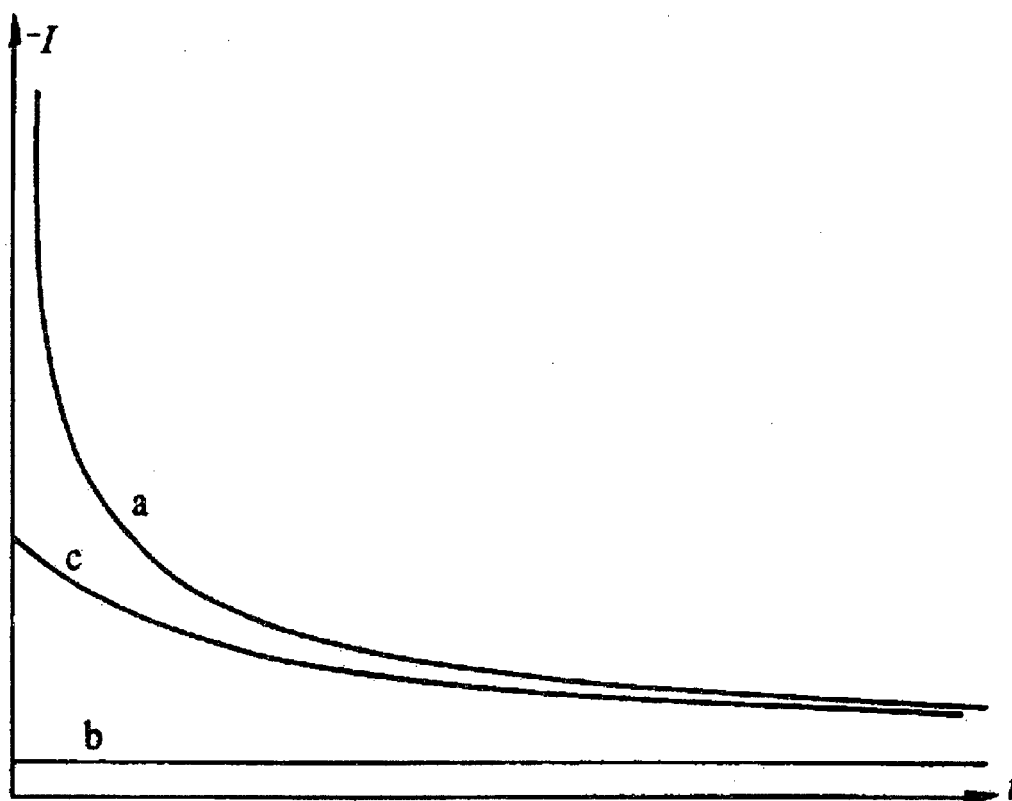


Figura I.5 - Respostas I-t para um experimento de crono-amperometria. O potencial E_2 é tal que: (a) a reação é controlada por difusão, (b) a reação é cineticamente controlada e (c) existe controle misto (Retirado de IME, 1986).

A curva (a) representa o caso no qual a corrente elétrica é limitada pelo transporte de massa, se tornando constante após um certo intervalo de tempo. Seu valor é maior no início, pois a reação consome os íons já presentes na camada de Helmholtz, e vai diminuindo até o instante no qual a concentração dos íons nesta região é limitada pela difusão dos mesmos desde o interior da solução. No caso do valor do sobrepotencial aplicado ser muito pequeno, ou seja, E_2 corresponder a correntes muito baixas para a reação, ou a constante de atividade da reação for muito pequena, de modo que a corrente elétrica seja sempre baixa, a curva obtida terá a forma da curva (b), apresentando controle cinético (ou controle por ativação), e não dependerá das propriedades de difusão do eletrólito. No caso intermediário, onde estão presentes os dois efeitos (controle misto), obtém-se o comportamento representado pela curva (c).

Uma descrição analítica para a curva (a) é dada pela solução da segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{I.13})$$

para um eletrodo planar. Empregando as necessárias condições de contorno:

$$D = \text{cte} \quad (\text{I.14})$$

$$t = 0, \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (\text{I.15})$$

$$t > 0, \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{i}{nFD} \quad (\text{I.16})$$

obtém-se a solução, conhecida como equação de Cottrell:

$$|I| = \frac{nFD^{1/2}c_o^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{I.17})$$

onde: - n é o número de elétrons envolvidos na reação;

- F é a constante de Faraday;

- D é o coeficiente de difusão;

- c_o^∞ é a concentração da espécie O no interior da solução.

A evolução temporal do perfil de concentração da espécie O sob controle misto pode ser representada pela seqüência de curvas presentes na figura I.6.

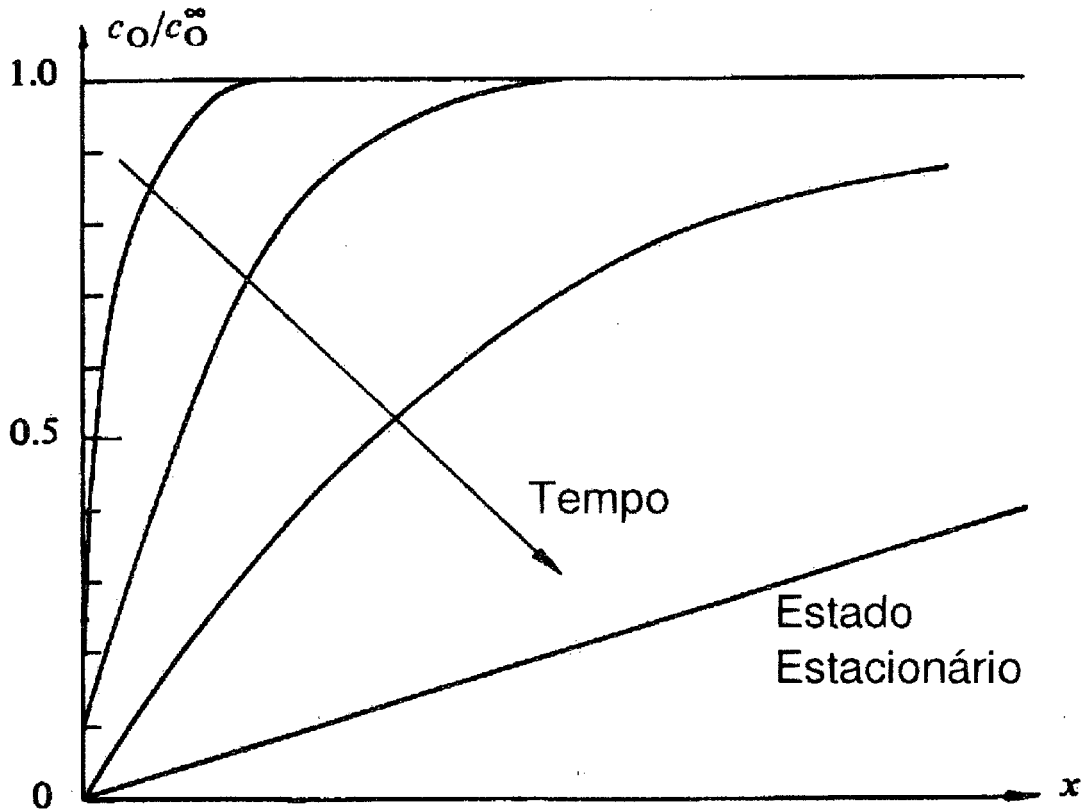


Figura I.6 - Diagrama esquemático da evolução temporal dos perfis de concentração da espécie O sofrendo redução sob condições de controle misto (Retirado de IME, 1986).

O fluxo da espécie O na superfície do eletrodo ($x=0$) é dado simplesmente pela primeira lei de Fick, ou seja:

$$J = -D \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{I.18})$$

de onde pode-se concluir que nos instantes iniciais o fluxo é maior, pois a gradiente da concentração $\left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)$ no início da reação tem valor mais elevado, devido à maior inclinação do perfil de concentração próxima ao eletrodo (curva mais à esquerda). Poderia ser concluído também que em $t=0$ o fluxo seria infinito, e a corrente seria então cineticamente

controlada, podendo-se então obter o valor da constante de atividade da reação. Porém três fatores impedem que isto seja realizado:

1. O potencial não alcança o valor E_2 instantaneamente quando o pulso é aplicado ($E_1 \rightarrow E_2$);
2. O sistema de medição (potenciostato, amperímetro ou osciloscópio) também possui um tempo mínimo de medida;
3. A presença da corrente de carga da dupla-camada (semelhante a um capacitor).

A saturação da corrente elétrica que flui pela célula eletroquímica, imposta pelo regime de transporte de massa, também pode ser verificada a partir de outra técnica: a voltametria cíclica, a qual comumente utiliza um potencial que varia linearmente com o tempo, como mostra a figura I.7.

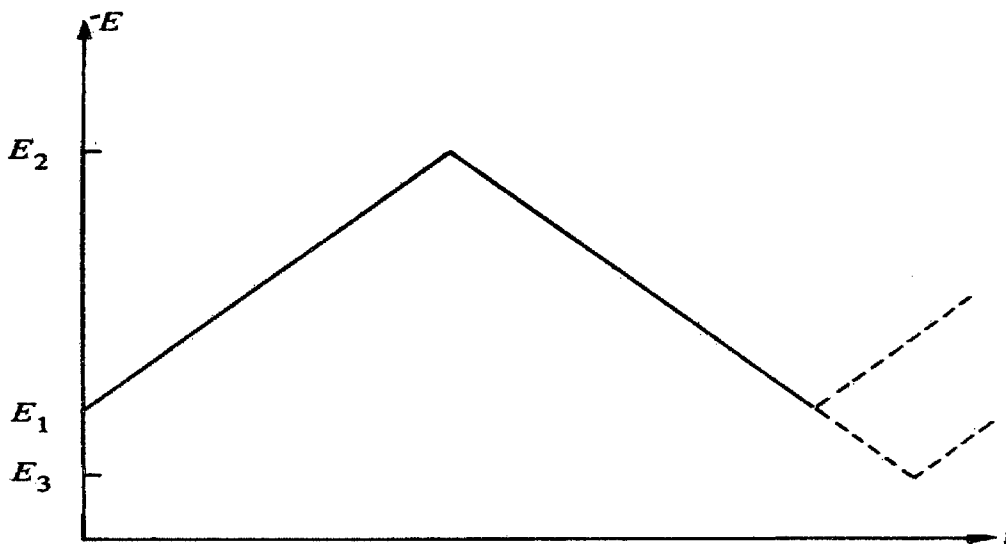


Figura I.7 - Evolução temporal do potencial elétrico durante um experimento de voltametria cíclica (Retirado de IME, 1986).

Um voltamograma cíclico é obtido fazendo-se variar o potencial aplicado à célula eletroquímica conforme ilustrado através da curva sólida presente na figura I.7, partindo de E_1 até o potencial E_2 e então retornando ao potencial E_1 . Existem outros tipos de voltamograma, que variam conforme a forma de evolução temporal do potencial, podendo existir formas pulsadas, exponenciais, etc.

Mas para a verificação dos efeitos do controle por difusão, é somente necessário a metade do ciclo, ou seja, a varredura do potencial é iniciada em E_1 e termina em E_2 , e a curva I vs. V obtida é conhecida como polarograma. A figura I.8 contém um exemplo desta técnica

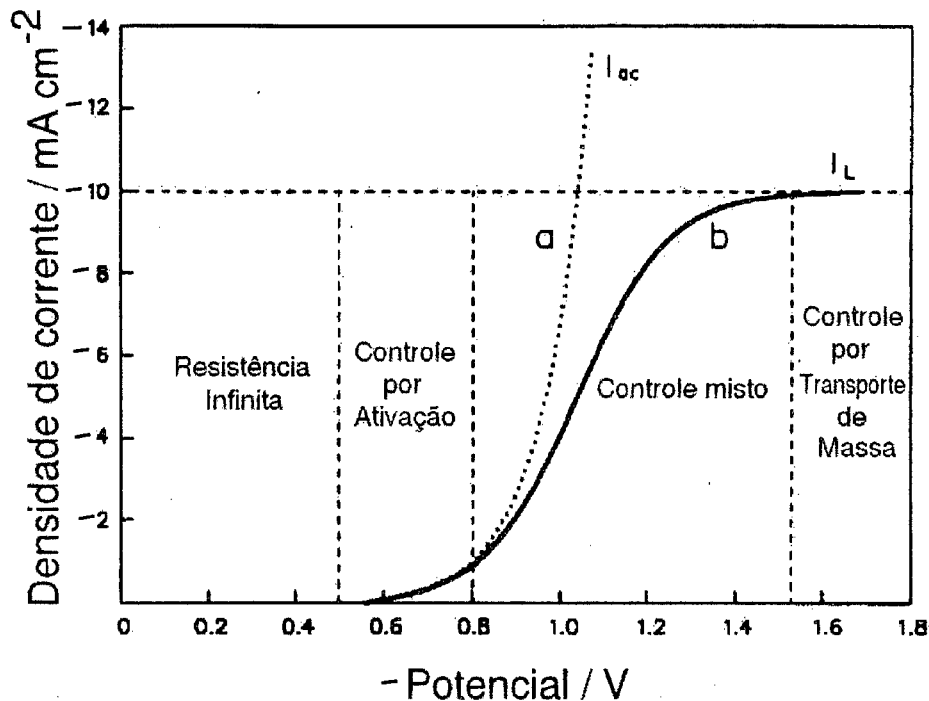


Figura I.8 - Representações de um polarograma: a) curva teórica (equação de Butler-Volmer), b) curva obtida experimentalmente (Retirado do livro *Electrode Kinetics* - Eliezer Gileadi, VCH, 1993).

A curva pontilhada (a) presente na figura I.8 corresponde à equação de Butler-Volmer, e representa a corrente medida para o caso no qual não há o fator limitante devido à difusão de novos íons. A situação que ocorre experimentalmente é mostrada pela curva sólida (b), onde i_L é a corrente limitada pelo transporte de massa. As regiões separadas pelas linhas verticais pontilhadas apresentam os diferentes tipos de controle aos quais a corrente elétrica medida na célula está sujeita durante a obtenção de um polarograma real. Comparando-se as curvas (a) e (b) pode ser inferido que o início de ambas as curvas se sobrepõem, correspondendo à região na qual a corrente é controlada exclusivamente pela ativação da reação apenas.

A curva (b) presente na figura I.8 foi obtida variando-se o potencial de forma lenta, ou seja, com uma taxa de variação (v) pequena, de tal forma que a corrente medida está bem próxima do caso estacionário correspondente ao mesmo valor de potencial aplicado. Porém aumentando-se o valor de v tem-se o aparecimento de um pico, antes do valor constante de corrente limitada pelo transporte de massa ser alcançado, como é mostrado na figura I.9.

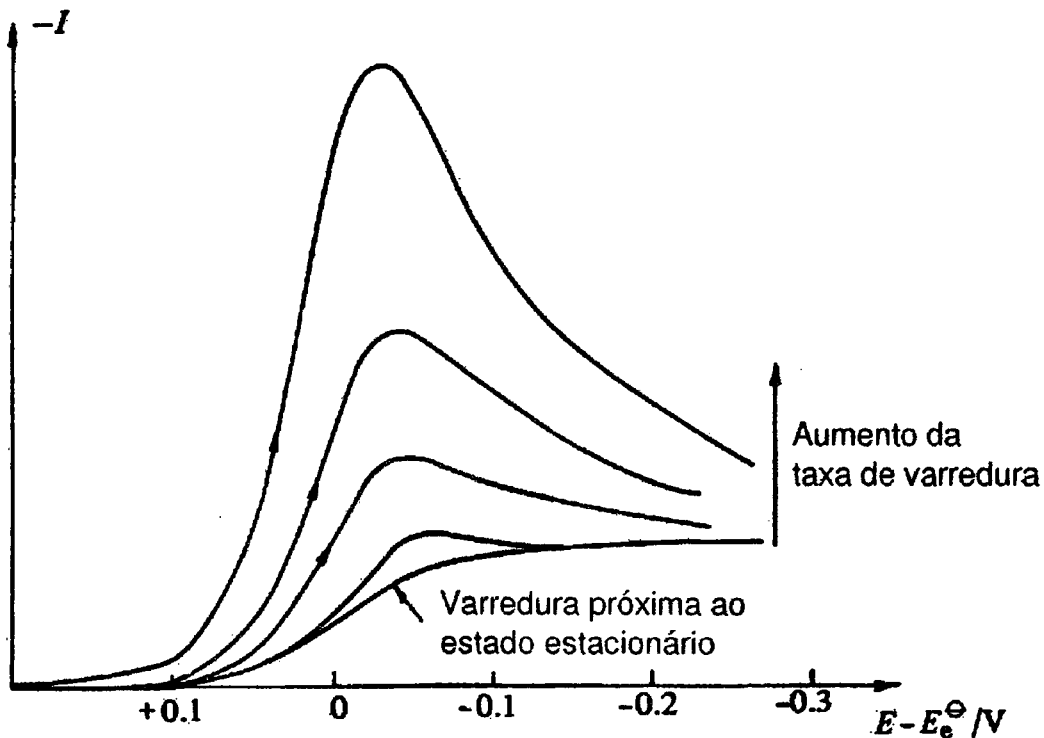


Figura I.9 - Uma série de voltamogramas obtidos a diferentes taxas de variação de potencial (v) para uma reação de redução (Retirado de IME, 1986).

Este pico também está relacionado com a evolução temporal do perfil de concentração da espécie O durante a varredura de potencial. Como o potencial aumenta mais rapidamente para valores maiores de v , não há tempo suficiente para o sistema relaxar atingindo o estado estacionário, sendo alcançados perfis de concentração com gradientes maiores do que o do estado estacionário, como é mostrado na figura I.10.

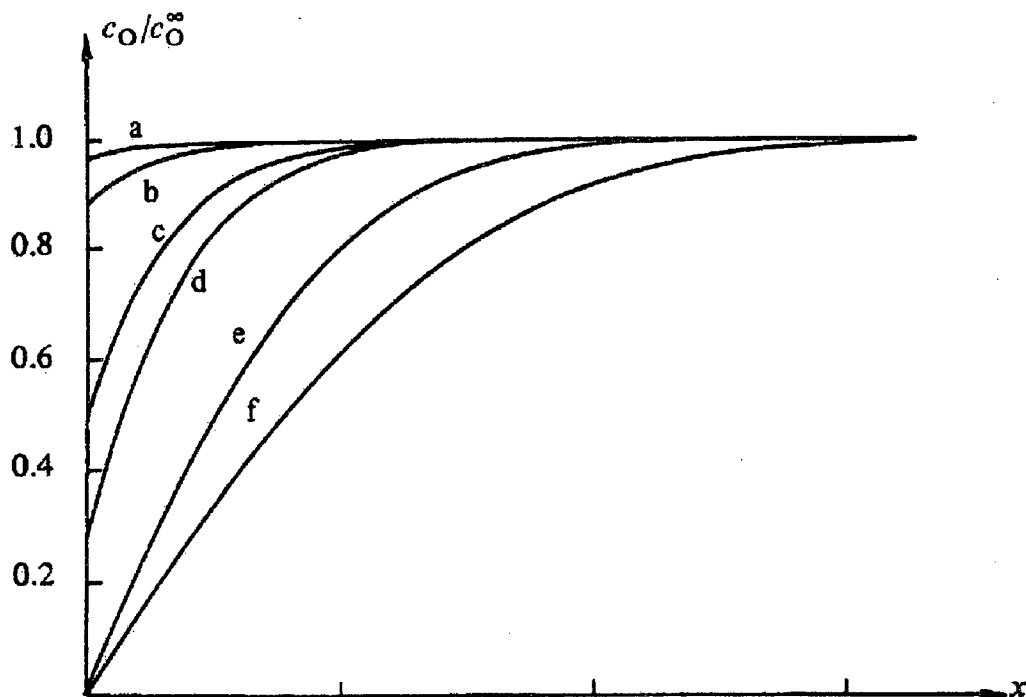


Figura I.10 - Diagrama esquemático de perfis de concentração da espécie O durante obtenção de um polarograma. As curvas correspondem a diferentes potenciais: (a) E + 90mV, (b) E + 50mV, (c) E, (d) E - 28mV, (e) E - 128mV e (f) E - 280mV, onde E corresponde ao início da reação de redução ($I < 0$) (Retirado de IME, 1986).

O mesmo efeito é observado não apenas em polarogramas, mas também em voltamogramas cíclicos (CV). Na figura I.11 são apresentados vários CV's com diferentes taxas de varreduras, correspondentes a um processo eletroquímico reversível.

Outro fato importante a ser notado em um CV é o fato do pico de redução, presente na parte superior da curva correspondente à corrente catódica, ser maior que o de oxidação (ver figura I.11). A explicação é bastante simples, pois uma vez que não existe a espécie R no início da reação, esta difundirá para longe do eletrodo de trabalho, onde sua concentração é menor, impedindo sua oxidação na escala de tempo do experimento. Claro que este comportamento não é observado numa reação onde existe a formação de um depósito da espécie R sobre o eletrodo, quando a substância adere ao substrato. Neste caso, a intergração no tempo da corrente anódica será igual ao valor da integração da corrente catódica, significando que todo o material depositado foi removido durante o voltamograma.

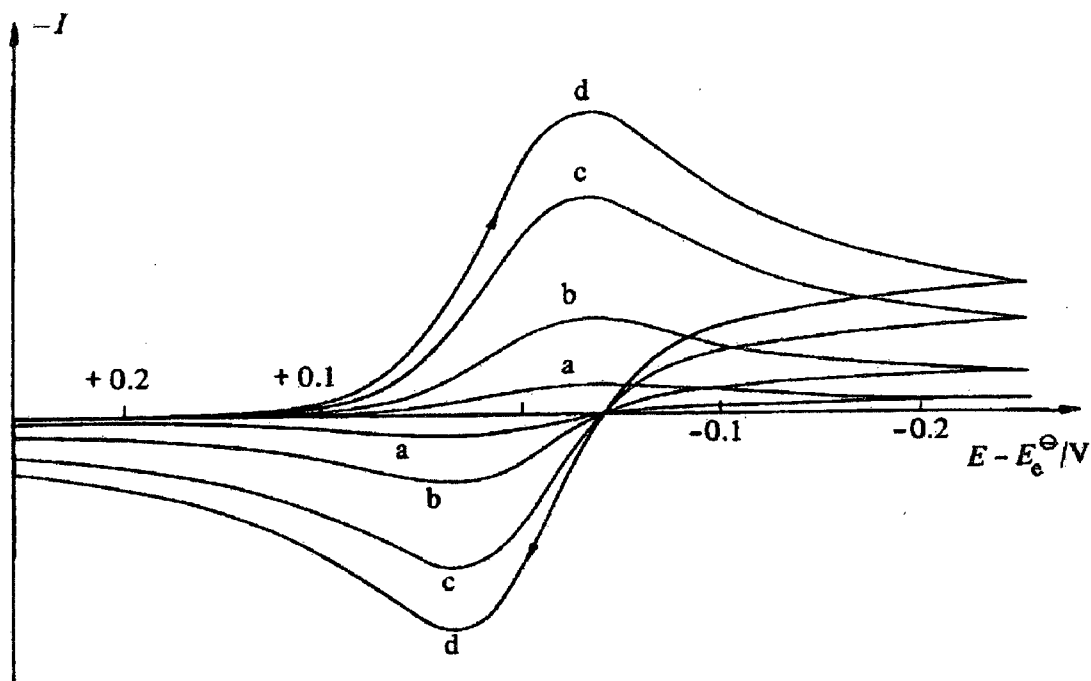


Figura I.11 - Representações de voltamogramas cíclicos obtidos para um processo eletroquímico reversível a partir somente da espécie O presente inicialmente na solução. A taxa de variação de potencial são: (a) 1 v, (b) 10 v, (c) 50 v e (d) 100 v (Retirado de IME, 1986).

Eletr deposição

O termo eletr deposição corresponde ao processo de deposição eletrolítica, tradicionalmente ligado ao crescimento de filmes metálicos. Necessita de uma fonte de eletricidade externa a fim de se controlar o poder oxidante ou redutor do substrato em relação aos íons presentes no eletrólito, e está associada ao fluxo de corrente elétrica por uma solução onde ocorre um dos tipos de reação abaixo:

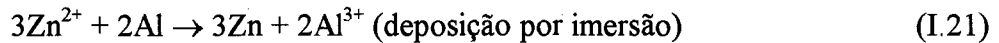
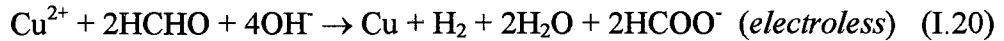


Existem outros processos eletroquímicos a partir dos quais é possível a deposição de materiais, de forma geral, a síntese eletroquímica segue pelo menos um dos diferentes

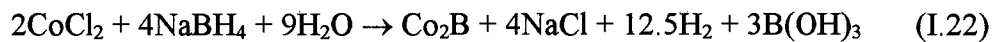
esquemas de reação abaixo, além da deposição eletrolítica, podendo ser de origem puramente química ou envolver uma fonte externa de energia, como uma fonte de luz:

- Métodos de redução química:

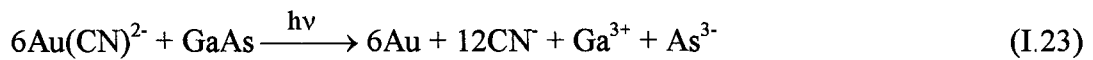
Redução química heterogênea



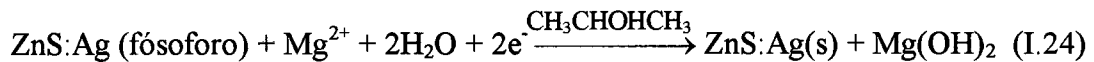
Redução química homogênea



- Deposição Fotoeletroquímica:



- Deposição por eletroforese:



Na deposição eletrolítica, que neste trabalho será chamada apenas de eletrodeposição, podemos variar a forma com a qual é controlada a corrente elétrica aplicada ao sistema de deposição. As mais comuns são a deposição potencioestática e a deposição galvanostática.

Na deposição potencioestática, o potencial elétrico aplicado à célula eletroquímica é mantido fixo, e a corrente é determinada pela dinâmica da reação na superfície do eletrodo de trabalho, sendo essencialmente o mesmo que a técnica de crono-amperometria. A espessura do filme é puramente determinada pelo tempo de deposição, ou seja, o intervalo de tempo no qual o sobrepotencial é aplicado. O controle sobre as propriedades morfológicas do filme, como tamanho de grão e porosidade, é obtido com a alteração do valor do sobrepotencial ao qual o eletrodo está sujeito. Na figura I.12 é ilustrada a influência do valor do sobrepotencial, com as diferentes morfologias de depósitos obtidos.

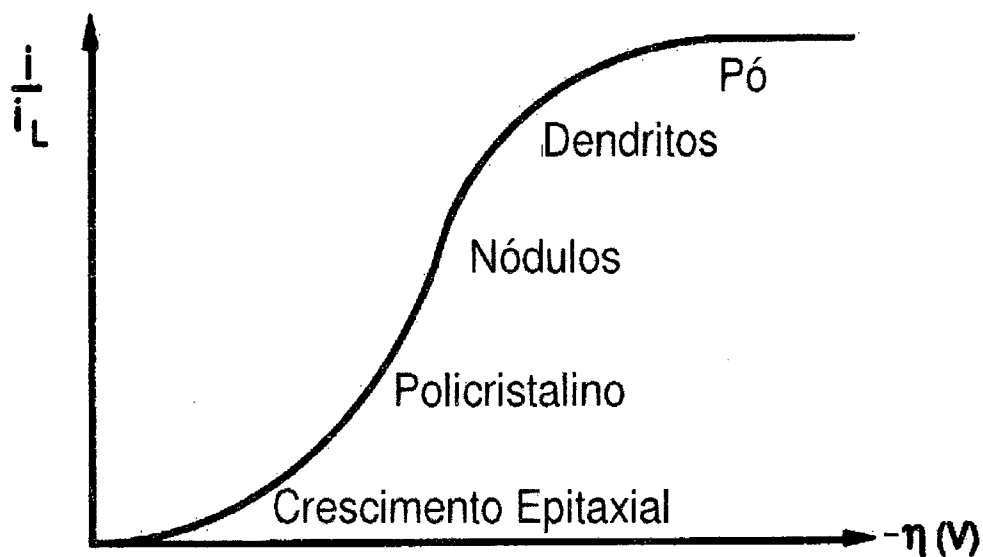


Figura I.12 - Influência da corrente de deposição na morfologia do depósito formado (Retirado de CRSC, 1944 - página 176).

Já na deposição galvanostática, o que é mantido fixo é a corrente que flui pela célula. A espessura do filme também é dada pelo tempo de deposição. Sua vantagem é uma tendência à uniformidade do depósito, uma vez que a taxa de deposição é constante, pois esta é diretamente proporcional à corrente que flui pela célula.

Existem ainda os métodos pulsados, onde uma corrente ou potencial em forma de onda é aplicado. Outros tipos de controle das qualidades do depósito são as alterações químicas no eletrólito, como variação na concentração do íon do material a ser depositado, o valor do pH do eletrólitos e aditivos à solução. O que determina o método empregado é basicamente a formato geométrico do eletrodo e as características desejadas no depósito. Métodos pulsados são a única forma de se obter camadas com diferentes composições utilizando-se uma mesma solução, com formas de onda variadas para cada aplicação. Por exemplo, a partir de um eletrólito contendo íons Cu^{2+} e Ni^{2+} é possível formar uma camada

com maior concentração de cobre sobre uma outra camada que contenha maior concentração de níquel.

Na formação do depósito, estão presentes duas etapas distintas: nucleação e crescimento. No início, a deposição ocorrerá na superfície do eletrodo de um material diferente (neste trabalho, cobre sobre silício), portanto há a necessidade da formação de núcleos da nova fase metálica e seu crescimento com as características cristalográficas do metal depositado. A partir de então, quando o eletrodo está totalmente coberto por algumas poucas camadas atômicas deste metal, o que existe é apenas um eletrodo do tipo M/M^{n+} , onde o íon M^{n+} é reduzido pelos elétrons fornecidos pela fonte externa de potencial, ocorrendo o aumento da camada até a formação de um depósito macroscópico. Em termos de tempo e carga elétrica, o processo de eletrodeposição consiste quase inteiramente da última fase, mas os estágios iniciais são também importantes, uma vez que a estrutura das primeiras camadas influenciam a estrutura do depósito final e suas propriedades.

De um modo geral, a nucleação de um novo material sobre a superfície do eletrodo é sempre um evento pouco provável, conseguida apenas com um elevado sobrepotencial (são excluídos aqui outros fenômenos, com a deposição espontânea, ou *electroless*, e as chamadas deposições em sub-potencial, ou *underpotencial deposition* - UPD). A taxa de nucleação depende dos constituintes do eletrólito, e é extremamente sensível ao potencial aplicado. Os núcleos, uma vez formados, crescem rapidamente a comparáveis baixos valores de sobrepotencial, e em deposições galvanostáticas o potencial diminui substancialmente após sua formação, assim como diminui a corrente em deposições potencioestáticas.

O crescimento dos cristais ocorre pela incorporação de átomos individuais do metal à rede cristalina. Os últimos átomos metálicos agregados ao cristal somente são estáveis quando entram em um sítio no qual interagem com vários outros já presentes na rede. Átomos no estado neutro sobre a superfície do eletrodo mas que ainda não fazem parte de um núcleo em crescimento (*cluster*), são chamados adátomos, e difundem livremente sobre a superfície. As posições mais favoráveis para sua fixação ao cristal são quinas, apesar de

alguns poderem se ligar nas bordas de degraus. Se não conseguem se fixar, podem voltar à solução na forma de íon ou formar um novo núcleo. O crescimento de uma nova fase é então uma sequência de pelo menos três passos:

1. Transporte de massa na solução dos íons metálicos para a superfície do eletrodo;
2. Transferência de elétrons do eletrodo para o íon, formando um adátomo.
3. Difusão do adátomo na superfície até sua incorporação a um núcleo ou formação de um novo núcleo em um sítio favorável.

Sob baixos valores de densidade de corrente, a transferência de elétrons é lenta em relação à difusão dos adátomos, facilitando a fixação dos mesmos em uma posição favorável. Já em condições de densidade de corrente elevadas ocorre o contrário, e as camadas depositadas tendem a ser menos ordenadas. Contudo, aditivos à solução de deposição podem modificar radicalmente o processo de crescimento, como grandes moléculas orgânicas, que adsorvem na superfície do substrato limitando a difusão dos adátomos e o número de núcleos formados.

Uma preocupação sempre presente na eletrodeposição de qualquer metal é a formação de gás H_2 , uma vez que as soluções mais utilizadas têm caráter ácido, e portanto, possuem alta concentração de íons H^+ favorecendo a evolução do gás. Na figura I.13 estão apresentadas as correntes correspondentes ao processo de redução correspondente a cada uma das reações. De acordo com a aplicação, a formação de gás hidrogênio é geralmente prejudicial mesmo em pequena quantidade, pois resultará no surgimento de bolhas que prejudicarão o crescimento do filme na região do substrato coberto pelas mesmas, e parte da corrente elétrica medida na célula será referente à redução de íons H^+ , diminuindo a eficiência do processo de crescimento do depósito.

Para realizar a eletrodeposição, o equipamento necessário além dos eletrodos, da cuba e do eletrólito contendo os materiais a serem depositados em forma de solução, é apenas uma fonte de corrente ou de tensão, acoplada a um gerador de ondas no caso de

deposições com potencial ou corrente variável. Equipamentos de medida de corrente e/ou tensão podem ser empregados para se acompanhar o processo de eletrodeposição.

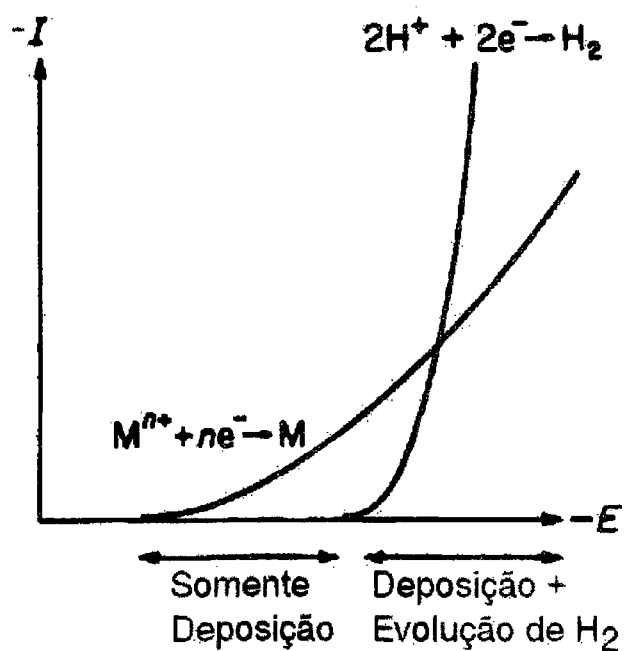


Figura I.13 - Curvas I vs t para a redução do metal M e do próton em solução para eletrodeposição
(Retirado de Industrial Electrochemistry - Derek Pletcher e Frank C. Walsh, 2ª Edição, Chapman and Hall, 1990).

Capítulo II - Técnicas Experimentais

No presente capítulo, será explicado todo o processo de preparação de amostras para análise, das soluções para limpeza química das mesmas e dos eletrólitos, bem como os métodos de análise experimental, com ênfase nos processos eletroquímicos utilizados durante o trabalho.

Preparação dos Substratos

Neste trabalho, foi utilizado basicamente um tipo de substrato para a obtenção de filmes e análises voltamétricas: silício tipo-n (100) polido em uma das faces e dopado com boro ($\rho=10 \Omega \cdot \text{cm}$). Para efeitos de comparação, platina policristalina (99 at.%) foi utilizada como eletrodo de trabalho para análises de voltametria, por ter seu comportamento bastante estudado em eletroquímica, servindo como padrão de referência para os resultados obtidos utilizando o silício.

Lâminas de platina também foram utilizadas como contra-eletrodo devido ao fato de ser um metal inerte na faixa de potenciais elétricos aplicados à célula durante os experimentos.

Uma vez que existem vários aspectos referentes à qualidade da superfície que uma pastilha de silício deve cumprir para que possa ser utilizada na fabricação de dispositivos eletrônicos, atenção especial foi dada à preparação destas amostras, tanto para a deposição propriamente dita como para as análises eletroquímicas (voltametria). Como todo material que é utilizado como substrato para deposição de filmes, não importando a técnica empregada, existem condições que devem ser obedecidas para que o depósito tenha boas características. Entre elas estão a limpeza química da superfície do substrato (ausência de substâncias contaminantes) e o polimento da mesma. Sendo o silício um semiconductor, podemos somar a estas preocupações a necessidade de um contato ôhmico para as ligações elétricas na célula eletroquímica.

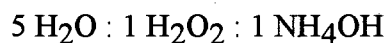
Limpeza dos Substratos

Os processos de limpeza do silício são um dos assuntos mais importantes na área da microeletrônica. Várias etapas são normalmente necessárias para que a lâmina de silício possa ser utilizada na fabricação de dispositivos. Isto se deve principalmente ao fato de que qualquer elemento contaminante tem grande influência nas características elétricas do dispositivo, alterando as propriedades dos contatos e junções construídas. No processo de fabricação de dispositivos são empregadas substâncias químicas que também contaminam o substrato [Kern, 1990], por intermédio de impurezas contidas na solução ou por resíduos da própria substância ativa na limpeza, e portanto devem ser eliminadas posteriormente.

Além dos contaminantes advindos de soluções utilizadas no processo de fabricação, é um fato bastante conhecido que quando o silício é exposto à atmosfera, uma camada de óxido de silício é formada sobre o mesmo, que apesar de delgada (da ordem de 50 angstroms) é bastante inerte. Esta camada funciona como um isolante elétrico, sendo então necessária sua remoção.

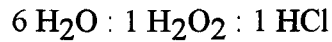
O processo de limpeza mais conhecido até hoje é o chamado RCA [Kern, 1970; Kern 1990], que foi primeiramente utilizado pela indústria de componentes eletrônicos de mesmo nome a partir de 1965. Este processo se compõe de duas etapas de imersão da lâmina de silício em soluções aquosas com temperatura entre 75°C e 80°C durante aproximadamente 10 minutos.

A primeira etapa é uma mistura alcalina com alto pH, também conhecida como *RCA standard clean 1* ou SC-1:



onde as proporções estão expressas em volume. Seu objetivo é remover filmes superficiais orgânicos por oxidação e dissolução com o intuito de expor a superfície de silício, puro ou oxidado, para as reações subseqüentes de limpeza. Vários metais, entre eles cobre, níquel, ouro, prata, zinco e cromo, são também dissolvidos e removidos pelo poder de complexação do hidróxido de amônia.

Já a etapa seguinte, *RCA standard clean 2* ou SC-2, é de baixo pH e composta de:



a qual é empregada na remoção de íons alcalinos e cátions como Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} que formam hidróxidos insolúveis em soluções de NH_4OH . Este processo também elimina contaminantes que não foram inteiramente removidos na etapa anterior, como o ouro.

Uma etapa intermediária e outra final com água deionizada ultrafiltrada também podem ser utilizadas para a retirada de resíduos das soluções de limpeza.

Outra etapa adicional amplamente utilizada, mas muito discutida, é empregada para a remoção de óxido formado sobre o silício a partir de uma solução diluída de ácido fluorídrico, a qual realiza uma decapagem química em sua superfície, removendo a camada oxidada. Uma imersão de apenas 15 segundos em HF 1% é capaz de retirar este filme, o que é evidenciado por uma superfície hidrofóbica após o banho. Esta etapa possui outro benefício: a superfície do substrato se torna passivada, uma vez que os átomos de silício da superfície do substrato têm suas ligações livres satisfeitas principalmente por átomos de hidrogênio [Higashi, 1990; Morita, 1995], como mostra o esquema da figura II.1 para o caso de uma superfície 100. As ligações Si-H são bastante estáveis e por isso evitam que contaminantes e o oxigênio do ar novamente contaminem o substrato se ligando aos átomos de silício da superfície da lâmina após a limpeza:

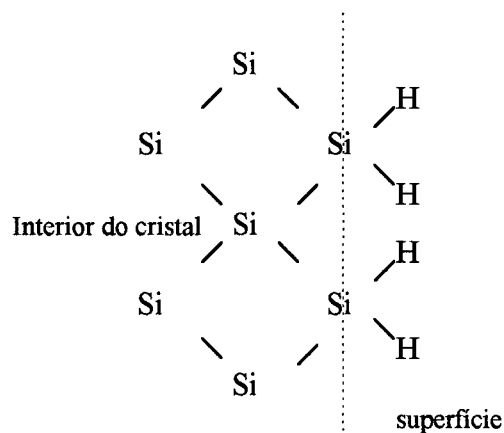


Figura II.1 - Representação da superfície de silício (100) passivada por átomos de hidrogênio.

Existe ainda uma etapa para limpeza 'pesada', normalmente utilizada na indústria com o objetivo de retirar películas, como as camadas de filmes *fotorealist*, que consiste em uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2:1 em volume [Kern, 1990]. Porém, a utilização de ácido sulfúrico apresenta o problema de contaminação do silício com sulfato, a qual implica em uma lavagem prolongada em água deionizada durante um período médio de 15 minutos.

Recentemente, foi constatado que para lâminas de silício em boas condições, isto é, que não apresentam contaminação grosseira como filmes de materiais orgânicos e particulado de grandes dimensões ($\sim 0,5\mu\text{m}$), apenas a etapa de HF é suficiente para a limpeza das lâminas quando não se pretende produzir micro-dispositivos sobre as mesmas [Heyns, 1990]. As concentrações de carbono e oxigênio encontradas após somente esta etapa estão abaixo do limite de detecção da técnica AES - *Auger Electron Spectroscopy*.

Foram então adotados dois processos de limpeza, até mesmo para verificação dos efeitos de cada uma sobre a qualidade do substrato para a deposição dos filmes:

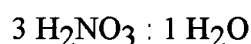
1) uma limpeza de quatro etapas:

- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 1:4 durante 10 minutos;
- Solução de HF 5% durante 15 segundos;
- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4(\text{OH})_3$ 5:1:1 durante 10 minutos;
- Novamente solução de HF 5% por 15 segundos.

2) somente solução de HF 5% por 15 segundos.

Os reagentes utilizados são todos procedentes da firma Merck, com exceção do peróxido de hidrogênio cujo fabricante é a empresa Grupo Química, e o grau de pureza de todos é Pro Analysis (P.A.). O ácido fluorídrico empregado na preparação das soluções tem concentração em volume de 40%.

Já o processo de limpeza das lâminas de platina consiste de uma única etapa em solução ácida:



que foi escolhida por atacar filmes de cobre. Para evitar contaminação da solução utilizada para deposição, um banho inicial e outro posterior com água deionizada também foram empregados. O mesmo processo foi utilizado para limpeza do contra-eletrodo de platina, quando necessário.

Formação de Contatos Ôhmicos

O contato elétrico do silício com o restante da célula eletroquímica não pode ser conseguido diretamente, uma vez que somente por contato mecânico ocorre a formação de barreira Schottky entre metais e o semicondutor, inibindo o fluxo de elétrons do semicondutor para o metal, quando utilizado silício tipo-n.

Para contornar este problema, uma camada de metal ou liga metálica deve ser depositada sobre o silício. O processo adotado foi a composição de uma liga eutética de gálio e alumínio (GaAl) que se forma a temperatura ambiente, como pode ser observado a partir do diagrama de fase presente na figura II.2.

A constituição da liga pode ser facilmente obtida através do atrito de um bastão ou fio de alumínio em uma amostra de gálio, retirando o bastão com o gálio fundido para ser novamente colocado em atrito com o silício. Após sua solidificação na superfície da pastilha de silício, será formado o contato ôhmico com o mesmo, no qual pode ser realizada a conexão elétrica necessária.

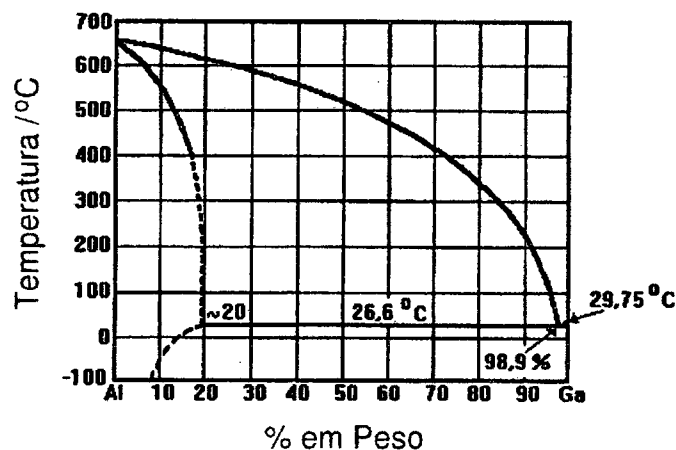


Figura II.2 - Diagrama de fase da liga Ga-Al.

Este procedimento foi utilizado e analisado por Wisniewski et al. [Wisniewski, 1995 (2)] em um trabalho no qual a liga foi aplicada sobre amostras de silício tipo-p monocristalino. Neste trabalho estão presentes também medidas de condutividade e resistência de contato da liga formada sobre o semicondutor.

Várias amostras foram preparadas a fim de se garantir a reprodutibilidade dos resultados sob as mesmas condições experimentais. Os desvios observados no potencial de deposição foram menores que 10% (Hasenack, 1996). A partir dos mesmos experimentos, pode ser calculado o valor da resistência total do eletrodo, o qual fora preparado utilizando o contato ôhmico acima descrito, que é de cerca de 10Ω para o tipo de silício utilizado.

Eletrólitos

As soluções para análise eletroquímica e deposição foram obtidas a partir da adição de sulfato de cobre (CuSO_4 anidro, grau P.A. fabricado pela firma Merck) num volume de 250ml de água destilada e deionizada (resistividade acima de $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). A concentração utilizada de cobre é de 13mM. Porém foram empregadas também outras concentrações do sal metálico durante as análises voltamétricas, como será apresentado na seção de resultados, sendo especificada a concentração quando outro valor for utilizado. Entretanto, as deposições foram realizadas em eletrólitos contendo esta concentração de cobre (13mM), variando-se o potencial aplicado e adicionando-se ácidos a soluções contendo esta mesma concentração do sal metálico. Os aditivos utilizados são os seguintes:

- Ácido Fluorídrico (Merck, grau P.A. com concentração mínima de 40% em massa);
- Ácido Sulfúrico (Merck, grau P.A.).

que podem estar presentes isoladamente ou combinados com Ácido Bórico (Merck, grau P.A.).

A adição de ácido sulfúrico tem como objetivo variar o pH da solução a fim de estudar seus efeitos, o que também pode ser obtido com a adição de ácido fluorídrico,

porém ainda com a vantagem de se promover uma limpeza *in situ* da amostra de silício imediatamente antes da deposição [Efimov, 1963]. Entretanto, como será demonstrado durante o decorrer deste trabalho, a presença de HF apresenta a propriedade adicional de promover uma deposição espontânea (*electroless*) de cobre ao mesmo tempo que promove a corrosão do substrato. Tal assunto será discutido em detalhes no Capítulo III.

Os eletrólitos foram preparadas no dia de cada experimento, não se empregando soluções já utilizadas anteriormente nos resultados aqui apresentados. A ordem da preparação foi a seguinte:

1. pesagem do sulfato de cobre;
2. pesagem do ácido bórico, quando utilizado;
3. adição de água até o volume de 250ml;
4. adição dos ácidos.

Eletroquímica

Tendo sido preparados os substratos e os eletrólitos, pode-se montar a célula experimental onde serão realizadas as deposições e os estudos voltamétricos. Estes últimos serão utilizados com o intuito de determinar as condições ideais para a deposição dos filmes, bem como um estudo qualitativo dos efeitos de variáveis experimentais (aditivos, pH, etc.) no sistema eletroquímico.

Arranjo Experimental

A célula eletroquímica convencional com três eletrodos foi utilizada tanto para as análises voltamétricas quanto para as deposições. O arranjo experimental convencional sofreu poucas modificações, basicamente com o objetivo de adaptá-lo às condições de corrosão das soluções ácidas, em especial às que continham ácido fluorídrico.

Equipamentos

A cuba foi construída a partir de um tubo de PVC, material escolhido por ser resistente ao HF e opaco, a fim de se restringir a incidência de luz sobre o eletrodo de trabalho. Nos extremos deste tubo, foram torneadas roscas de modo a fechá-lo com tampões convencionais, também de PVC. Foram também produzidas duas fendas para a inserção dos eletrodos planares e um furo para a colocação do eletrodo de referência. Com isso foi obtido um arranjo simples, barato e facilmente reproduzível. A figura II.3 apresenta o diagrama esquematizado da célula com os eletrodos.

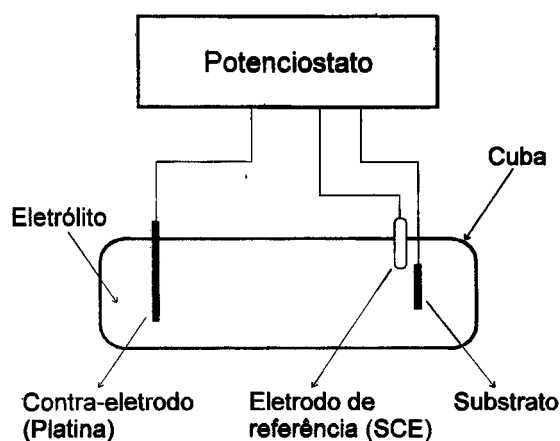


Figura II.3 - Diagrama do arranjo experimental utilizado para os ensaios eletroquímicos.

Como pode ser concluído pela análise da figura II.3, para se completar a montagem experimental, faltam apenas as conexões com o potenciostato. As curvas voltamétricas (I vs. V) e de deposição (I vs. t) foram obtidas com o auxílio de um potenciostato PAR 273A, cujo fabricante é a firma EG&G.

Eletrodos

Todos os potenciais apresentados durante a dissertação foram medidos em relação ao eletrodo saturado de calomelano (SCE).

O silício sempre foi utilizado como eletrodo de trabalho. De acordo com o processo de limpeza empregado, sua preparação para os experimentos foi executada de duas formas diferentes:

a) Quando a limpeza consistia apenas da etapa com HF, a preparação do eletrodo era constituída da seguinte sequência:

1. formação do contato ôhmico para garantir o contato elétrico;
2. fixação sobre uma chapa de aço inox com cola-prata a fim de garantir um contato elétrico uniforme;
3. todo o conjunto era então protegido com fita adesiva dupla-face fabricada pela firma 3M, deixando exposta apenas a região de deposição, um círculo de 0,6cm de diâmetro (área = $0,28\text{cm}^2$), produzido com o auxílio de um vazador comum sobre a fita;
4. imersão do eletrodo na solução de limpeza contendo HF;
5. inserção na célula eletroquímica.

b) Quando a limpeza de quatro etapas era utilizada, esta era realizada antes da formação do contato ôhmico com a liga GaAl e a fixação com cola prata. Com o substrato limpo, eram executados todos os passos da sequência anterior.

A platina foi utilizada como eletrodo de trabalho somente para a obtenção de curvas voltamétricas, e consistia em uma lâmina quadrada de 1,1cm de lado, preparada de forma semelhante ao silício, com exceção do não emprego da liga GaAl. Sua limpeza era executada após a preparação, quando todo o eletrodo era colocado no becker contendo uma das soluções previamente apresentadas na seção de limpeza de substratos.

Como contra-eletrodo, em todos os experimentos foi empregada também a platina, na forma de uma chapa de 1,5cm de largura por 3,0cm de comprimento. A mesma solução de limpeza citada no parágrafo anterior também foi utilizada para retirada dos contaminantes.

Depois da preparação e limpeza, os eletrodos eram imersos na solução contida na cuba eletroquímica e então conectados ao potenciostato.

Método de Deposição

Foi escolhido o método potencioestático, explicado na seção Eletrodeposição, para obtenção do depósitos. A escolha deste método foi baseada principalmente no fato do que é empregado na construção de multicamadas, maior interesse da obtenção de filmes finos sobre semicondutores, e por ser um método que fornece dados sobre o processo de deposição. A análise das curvas de corrente versus tempo obtidas durante a formação do filme também fornecem dados importantes sobre o processo de crescimento do filme, como foi discutido na seção Aspectos Teóricos.

Durante as deposições, uma vez que a cuba utilizada para a montagem da célula eletroquímica era fechada e constituída de material opaco, a superfície do silício praticamente não recebia iluminação.

A execução dos experimentos sempre seguiu os seguintes passos, nesta ordem:

1. preparação do eletrólito;
2. preparação dos eletrodos;
3. montagem da célula eletroquímica;
4. aplicação do potencial e obtenção da curva I versus t.
5. remoção da amostra da solução e secagem com jato de gás nitrogênio.

Voltametria

A técnica de voltametria cíclica foi empregada no estudo da deposição de cobre sobre silício. Os voltamogramas obtidos fornecem características das reações de oxidação e redução dos íons metálicos no processo de deposição, indicando alterações na composição do eletrólito utilizado e diferenças no substrato.

Da mesma forma que as deposições, os eletrodos e a solução eram mantidos no escuro durante os experimentos.

Foram obtidos vários voltamogramas cíclicos (CV's), com taxas de varredura de potencial nos valores 5mV/s, 10mV/s, 20mV/s e 50mV/s, sob as mesmas demais condições experimentais. O potencial aplicado tinha valores de máximo em +0,80V vs. SCE e -0,80V vs. SCE, ou seja, a varredura era iniciada em +0,80V vs. SCE evoluía até -0,80V vs. SCE e então retornava ao valor inicial.

Seu emprego demonstrou ser de fundamental importância no estudo do processo de eletrodeposição, principalmente quando se tem poucos dados sobre o comportamento do substrato empregado nas deposições e da solução utilizada na obtenção dos depósitos.

Capítulo III - Apresentação e Discussão dos Resultados

Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo do processo de eletrodeposição de filmes finos de cobre sobre silício tipo-n monocristalino, de orientação (100).

Para a realização das deposições foram utilizadas soluções contendo sulfato de cobre anidro (CuSO_4) a uma concentração de 13mM, à qual também foram adicionados ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico, separadamente ou em combinação com 0,5M de ácido bórico. Estes valores de concentração de cobre e H_3BO_3 foram escolhidos por serem próximos aos empregados em trabalhos de eletrodeposição de multicamadas [Celis, 1995; Lenczowski, 1995]. A utilização de HF em soluções para eletrodeposição de metais sobre silício já havia sido citada anteriormente [Efimov, 1963], devido à sua atuação na remoção da camada de óxido que se forma sobre o substrato, fator de grande importância na qualidade dos depósitos. Já o ácido sulfúrico é utilizado em várias soluções comerciais para deposição de filmes metálicos, como na fabricação de placas de circuito impresso, principalmente quando estão presentes sais de sulfato, como forma de se regular o pH do eletrólito e diminuir sua resistividade.

Foram obtidos voltamogramas cíclicos (CV's) a fim de se investigar os possíveis potenciais de deposição para cada combinação de reagentes nas soluções utilizadas, bem como para uma análise do comportamento do sistema Si/eletrólito em cada condição experimental. Nestas experiências, foram utilizadas diferentes concentrações de CuSO_4 , entre 13mM e 130mM.

A morfologia dos depósitos, sua estrutura e a interface do filme com o substrato, foram analisadas a partir de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM), obtidas no microscópio X100 da firma Philips do Departamento de Engenharia Mecânica da

UFSC, e da obtenção de espectros de retroespalhamento Rutherford (RBS) realizados no acelerador de partículas do Instituto de Física da USP.

O presença de impurezas na camada de cobre e suas interfaces foi verificada com o auxílio de espectros de elétrons Auger (AES) obtidos no equipamento PHI SAM 590A da COPPE/UFRJ, fabricado pela firma Perkin Elmer, e também por medidas RBS.

Apresentação dos Resultados

Voltamogramas

Como já foi citado no Capítulo II, voltamogramas cíclicos fornecem um grande número de informações sobre o sistema eletrodo/eletrólito, e a partir dos mesmos também é obtido diretamente a dependência da corrente elétrica que flui na célula eletroquímica em função do potencial aplicado. O estudo do comportamento da corrente de deposição é de fundamental importância, uma vez que de seu valor dependem características morfológicas do filme, como pode ser inferido da figura I.12, apresentada anteriormente.

Devido à existência de poucos dados pesquisados sobre a eletrodeposição de cobre sobre silício, sendo que os trabalhos realizados estavam dirigidos a aspectos tecnológicos apenas, como a formação de contatos ôhmicos, o primeiro estágio adotado para a obtenção dos filmes foi o estudo de voltamogramas cíclicos. Diferentes soluções foram utilizadas a fim de se verificar para quais condições o crescimento do filme metálico é mais favorável, e seus efeitos nas características morfológicas e na presença de contaminantes nos depósitos.

O estudo foi iniciado com a obtenção de CV's utilizando platina como substrato. Seu emprego inicial como eletrodo de trabalho é explicado por ser um material já muito utilizado e analisado em sistemas eletroquímicos. Sua preparação é também mais simples que a do silício, podendo ser reutilizado logo após um experimento para testes em outros eletrólitos, necessitando apenas de uma nova imersão na solução de limpeza.

Na figura III.1 são apresentados voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de sulfato de cobre 13mM e 130mM sem nenhum aditivo, representados respectivamente pelas

curvas sólida e tracejada. A varredura de potencial foi iniciada em +0,80V, seguindo até o valor -0,80V e então retornando ao valor inicial, com taxa da variação (v) constante com valor de 20mV/s. Para as curvas CV's apresentadas neste trabalho, os valores de potencial elétrico serão sempre expressos em relação ao eletrodo saturado de calomelano (SCE), e a densidade de corrente se refere à área do eletrodo de trabalho exposta com valor de $0,28\text{cm}^2$.

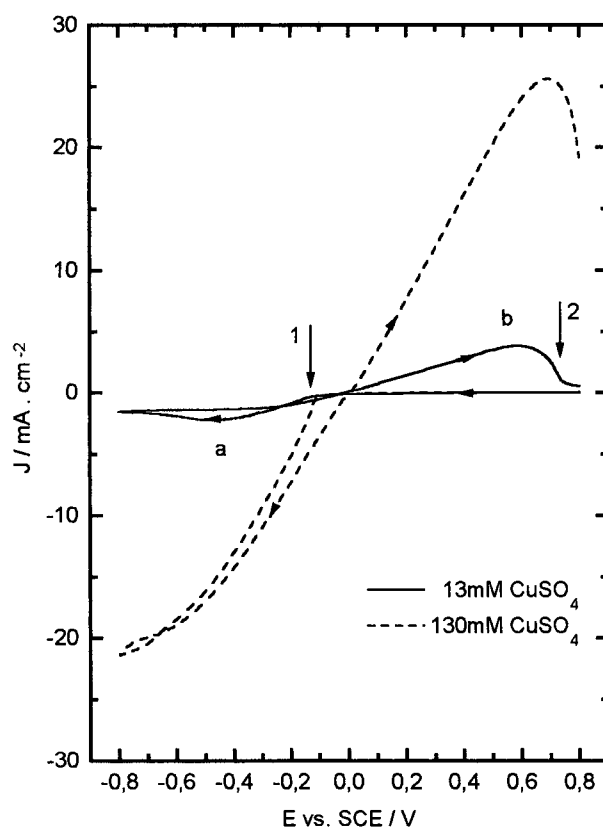
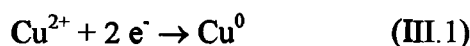


Figura III.1 - Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando substrato de platina em duas soluções sem aditivos contendo diferentes concentrações de sulfato de cobre, $v = 20\text{mV/s}$. A seta (1) indica o início da nucleação de cobre sobre o substrato. A seta (2) indica o final do processo de remoção do depósito formado durante a presença de corrente catódica para a curva sólida.

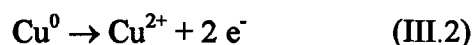
As curvas da figura III.1 apresentam o comportamento típico de um sistema eletroquímico constituído de um eletrodo metálico como substrato, em solução contendo apenas sulfato de cobre e água. Para o intervalo de potenciais entre +0,80V e aproximadamente -0,10V, a corrente elétrica na célula é praticamente nula, pois no início da

curva CV o eletrodo consiste apenas de platina, a qual é inerte nesta faixa de potencial (não sofre oxidação). Para valores menores que -0,10V, é observada uma corrente catódica, resultante do processo de redução de cobre, segundo a reação:



O valor máximo desta corrente corresponde ao pico (a), cuja origem foi explicada anteriormente, na seção Aspectos Teóricos do Capítulo I, conforme comentários sobre a figura I.9. A região de corrente negativa (catódica) corresponde então à formação do depósito de cobre.

Por outro lado, correntes positivas indicam uma reação de oxidação, neste caso a reação inversa à de deposição:



Este processo, correspondente à remoção do depósito de cobre, pode ser observado pela presença de corrente positiva (anódica), a qual apresenta um máximo indicado na figura III.1 pelo pico (b). No final da dissolução do filme, o valor da corrente volta a diminuir, aproximando-se de zero à medida que todo o cobre metálico (Cu^0) é consumido, o que é assinalado na curva pela seta (2).

Outro comportamento usual observado na figura III.1 é a dependência da corrente em função da concentração do íon a ser reduzido. A curva tracejada foi obtida a partir do eletrólito contendo 10 vezes mais íons Cu^{2+} que a solução empregada na obtenção da curva sólida, e apresenta valores de corrente, em média, 6 vezes superior para potenciais contidos no intervalo entre +0,5V e -0,5V. O valor máximo da corrente de redução medido é também dez vezes maior, aproximadamente. Somente o pico de remoção do filme pode ser observado para a faixa de valores de potencial empregada na obtenção do CV quando a solução mais concentrada é utilizada. Devido às novas características de difusão do eletrólito, o valor máximo de corrente catódica só é alcançado para um potencial mais negativo. Consequentemente, não é observada a corrente de saturação durante a varredura de potencial para a curva tracejada.

Por fim, outra característica conhecida presente nos voltamogramas obtidos utilizando a platina como eletrodo de trabalho é a existência do laço correspondente à nucleação, indicado pela seta (1) na figura III.1, que também pode ser observado na curva tracejada. Este comportamento é muito mais evidenciado na utilização de substratos de silício, e sua origem será comentada mais adiante nesta seção.

Na figura III.2 estão presentes voltamogramas obtidos utilizando-se eletrodos de trabalho de silício em eletrólitos contendo três diferentes concentrações de sulfato de cobre: 13mM, 26mM e 130mM, representados pelas curvas (a), (b) e (c), respectivamente. As condições de varredura de potencial são as mesmas empregadas na obtenção dos CV's anteriores sobre platina. Para todas as curvas, a preparação do eletrodo de trabalho empregou a limpeza com apenas a etapa de HF.

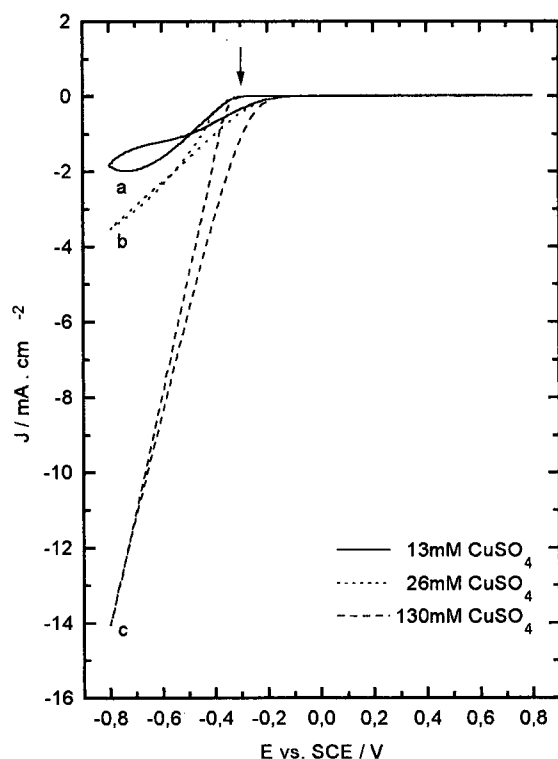


Figura III.2 - Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando substrato de silício em três soluções com diferentes concentrações de sulfato de cobre sem aditivos, $v = 20\text{mV/s}$. A seta indica o início do processo de nucleação do filme.

As características observadas nos CV's obtidos empregando-se o eletrodo de platina também estão presentes nas curvas apresentadas na figura III.2, com exceção da ausência da corrente anódica. Sua existência refletiria na oxidação do substrato semiconductor, evidenciando um processo de corrosão da lâmina de silício, ou implicaria na remoção do filme de cobre formado na região catódica. Ambos não ocorrem, pois o silício é inerte no intervalo de varredura de potencial utilizado para esta solução, não sofrendo oxidação, e a remoção do depósito de cobre é impedida pela formação de uma barreira Schottky [Apêndice B] entre o depósito de cobre e o substrato.

A presença desta barreira impossibilita a passagem da corrente anódica que resultaria no processo de dissolução do filme, sendo um resultado esperado, pois sabe-se da literatura que o contato Cu/Si-n possui uma barreira de potencial elétrico cuja altura tem o valor de 0,69eV [Rhoderick, 1980]. Para se comprovar a existência de barreira Schottky entre o depósito de cobre formado e o silício, foi realizado um experimento simples (não mostrado no presente trabalho), no qual um filme depositado sob um potencial referente à corrente catódica foi conectado eletricamente, por intermédio de um filete de cola prata, diretamente ao contato elétrico do potenciostato. Após a secagem da cola, o eletrodo foi novamente coberto com fita dupla-face, de modo a expor somente uma região do filme anteriormente depositado. O eletrodo foi então recolocado na solução, e para este caso, no qual a corrente não flui pela interface Cu/Si, a corrente anódica referente à remoção da camada de cobre, acompanhada do respectivo pico, pode ser observada, confirmando a existência de uma barreira Schottky nesta interface.

Na figura III.3 estão superpostos CV's obtidos com ambos os substratos: a curva (a) utilizando platina em solução 13mM de sulfato de cobre e as curvas (b) e (c) empregando o eletrodo de silício em solução 13mM de sulfato de cobre, 93mM de HF e 0,5M de H₃BO₃. A curva (b) corresponde à primeira varredura de potencial, realizada logo após a imersão do eletrodo de trabalho contendo uma lâmina virgem de silício na solução, e a curva (c) representa a segunda varredura sobre o mesmo eletrodo, sem que este tenha

sido retirado da cuba eletrolítica, conforme ilustrado ao lado da figura acima referida. As demais condições são as mesmas utilizadas nos voltamogramas anteriores.

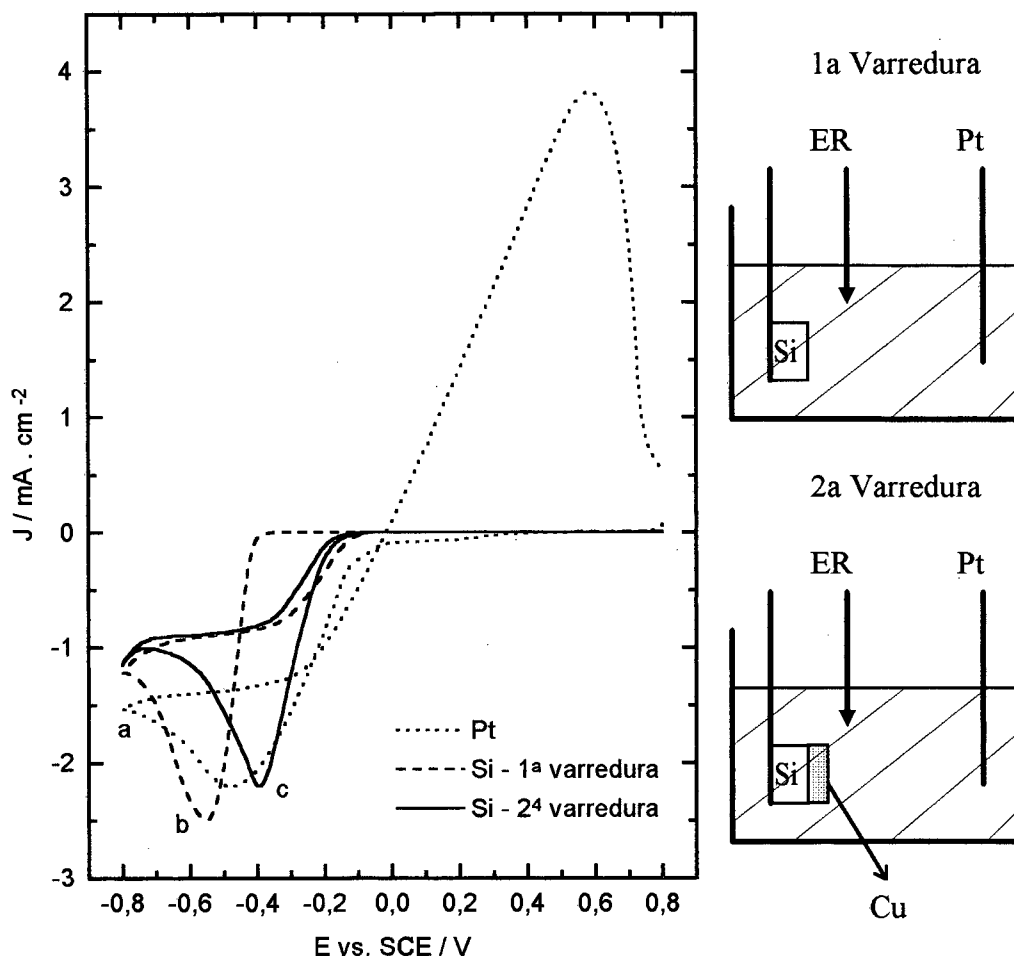


Figura III.3 - Comparação de CV's obtidos com substrato contendo platina e silício, conforme condições citadas no texto: a) eletrodo de platina em solução 13mM CuSO_4 , b) eletrodo de silício em solução 13mM CuSO_4 , 93mM HF e 0,5M H_3BO_3 - 1^a varredura e c) eletrodo de silício na mesma solução anterior - 2^a varredura. Nas ilustrações ao lado estão representadas as condições da célula para a obtenção das curvas (b) e (c) (ER = eletrodo de referência).

A partir da análise da figura III.3, pode ser observada uma diferença entre as curvas obtidas utilizando-se o substrato metálico ou o semiconductor. Existe um deslocamento em potencial de cerca de 500mV do início da reação de redução de cobre, e conseqüente formação do filme, para potenciais mais negativos quando o silício é empregado. É notado

também um laço de nucleação com maior largura do que o observado para o eletrodo de platina, conforme pode ser concluído da comparação entre as curvas (a) e (b). Porém, na obtenção da segunda varredura sobre o eletrodo de silício, representada pela curva (c), o referido laço desaparece, uma vez que o processo de nucleação será sobre o cobre já depositado durante o primeiro CV, e o potencial elétrico necessário para o início do processo de redução dos íons Cu^{2+} presentes na solução terá então um valor menos negativo, bastante próximo ao observado para o substrato de platina. Na figura III.3 também fica claro a não remoção do depósito de cobre para substratos de Si, evidenciada pela ausência do pico de corrente anódica.

A figura III.4 apresenta voltamogramas obtidos utilizando-se silício como eletrodo de trabalho em soluções contendo: apenas 13mM de sulfato de cobre (curva (a)), 13mM de CuSO_4 e 60mM de ácido sulfúrico (curva (b)) e 13mM de CuSO_4 e 93mM de ácido fluorídrico (curva (c)). As demais condições são as mesmas utilizadas na obtenção dos CV's anteriormente.

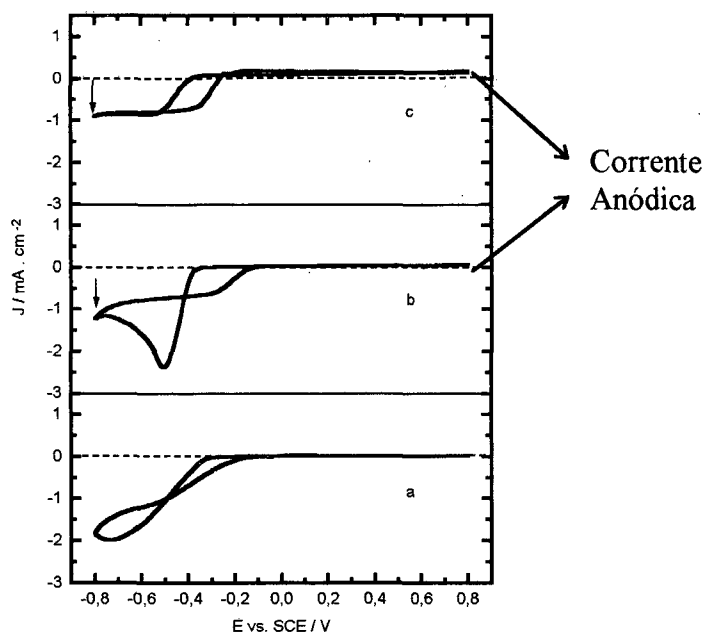


Figura III.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos com substrato de silício utilizando os seguintes eletrólitos: a) somente CuSO_4 13mM, b) adição de H_2SO_4 (60mM), c) adição de HF (93mM). A seta indica o início do aumento da corrente devido ao processo de evolução de gás hidrogênio.

Nos voltamogramas (b) e (c) mostrados na figura III.4, a evolução de gás hidrogênio é favorecida pela adição de ácidos ao eletrólito, diminuindo seu pH de cerca de 4,5 quando somente o sal está presente, para valores próximos de 1,5. As setas indicam o limiar de tensão necessário ao surgimento de corrente catódica referente à redução do próton (H^+), somando-se ao valor da corrente de saturação imposto pelo transporte de massa no processo de redução do cobre. Neste regime é observada a formação de bolhas sobre o eletrodo, confirmando a formação de gás. Para o intervalo de potenciais aplicados, variando entre +0,80V e -0,80V, não foi observada a formação de gás hidrogênio em soluções sem aditivos, tanto para eletrodos de silício – curva (a) – como para os de platina.

Outro efeito, também encontrado em sistemas utilizando somente eletrodos metálicos, é o estreitamento do pico de redução com a adição de ácidos, como pode ser observado no CV obtido com solução contendo ácido sulfúrico representado pela curva (b) da figura III.4. A maior concentração de íons H^+ permite um crescimento mais rápido do valor da corrente elétrica. Em consequência, a corrente atinge um maior valor máximo, e o regime limitado pelo transporte de massa é alcançado mais rapidamente, estreitando o pico. Este efeito, porém, não ocorre em presença de HF. O aumento na taxa de crescimento da corrente estaria relacionado a uma maior taxa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo devido à maior concentração de H^+ , a uma maior mobilidade dos íons na solução em consequência do menor pH, ou mesmo à adsorção de prótons, a qual favoreceria a fixação de adátomos (átomos no estado neutro mas que ainda não se ligaram a nenhum núcleo do material), formando novos núcleos de crescimento do filme e resultando no aumento da área eletroativa.

Um fato importante a ser ressaltado é o aparecimento de uma corrente anódica com a adição de ácidos, observada nas curvas (b) e (c) da figura III.4. Esta corrente é mais pronunciada em presença de ácido fluorídrico, representada pela curva (c), evidenciando a presença de um processo de oxidação. A corrente anódica está presente nas curvas (b) e (c) mesmo antes de atingir os potenciais referentes à redução de cobre e consequente formação

do depósito. Portanto, sua presença não corresponde à remoção do filme depositado na região catódica, e sim a outro processo.

Investigando o comportamento da corrente anódica em eletrólitos contendo ácido fluorídrico a fim de se elucidar sua origem, foram realizadas experiências a partir de soluções contendo concentrações de HF variando entre 0 e 163mM para uma concentração fixa de CuSO_4 em 13mM. Os voltamogramas apresentados na figura III.5 são análogos à curva (c) da figura III.4, mantendo as demais condições experimentais utilizadas anteriormente.

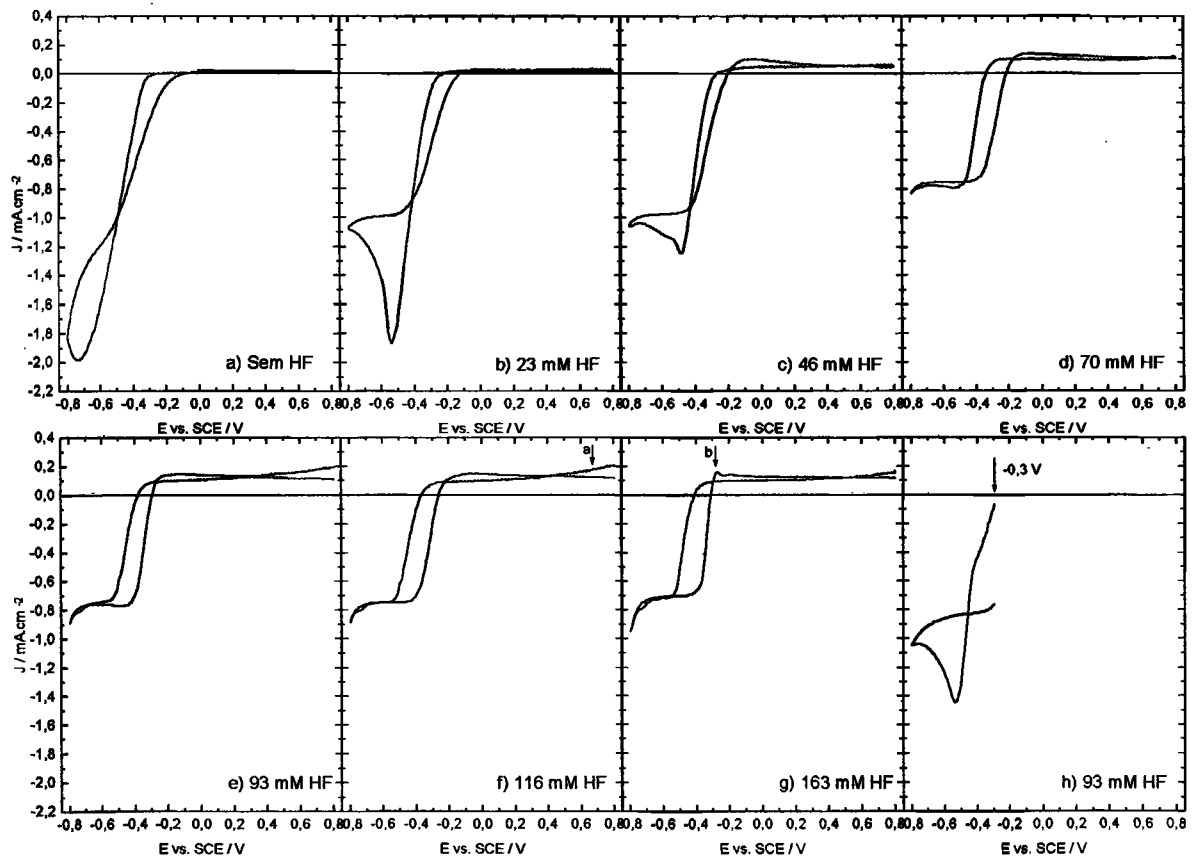
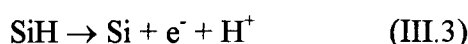


Figura III.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos com substrato de silício com a adição de HF ao eletrólito de 13mM de CuSO_4 , conforme a concentração indicada em cada gráfico. A curva (h) teve sua varredura iniciada em -0,30V, para uma solução 93mM de HF.

Na série de voltamogramas apresentada na figura III.5, o fato importante a ser notado, objetivo principal do experimento, é o aumento evidente no valor da corrente

anódica proporcional à maior concentração de ácido fluorídrico na solução, também observada em soluções contendo ácido sulfúrico (figura III.4), porém bem menos significativa. A partir da concentração de 70mM de HF seu valor se estabiliza em aproximadamente 0,10mA/cm². Em alguns casos, a corrente anódica ultrapassa esta marca: no início da varredura – seta (a), curva (f) – e durante um pequeno pico correspondente a um potencial em torno de -0,25V no retorno da varredura – seta (b), curva (g).

O maior valor da corrente no início do CV, indicado pela seta (a), possivelmente equivale à reação de oxidação inversa à aquela proposta para o processo de adsorção de hidrogênio sobre o semiconductor [Efimov, 1963], a saber:



onde átomos de hidrogênio ligados quimicamente aos átomos de silício da superfície da lâmina após a limpeza com HF são deadsorvidos. Este processo tem estreita relação com a qualidade do substrato antes da imersão em ácido fluorídrico, sendo que quanto menos contaminantes existirem na superfície, melhor será o resultado da passivação do silício (mais ligações Si-H). A remoção da camada de hidrogênio que protege a lâmina de silício também permite a formação de óxido sobre a mesma, outro processo que pode ser relacionado com o surgimento da corrente anódica.

Para concentrações iguais ou superiores a 163mM de HF é constatada a presença de um pico na corrente anódica, indicado pela seta (b). Este pico pode ser explicado também pelo processo de deadsorção dos átomos de hidrogênio, produzidos concomitantemente à evolução de gás H₂ na região de corrente catódica, ou pela reação de oxidação inversa à formação da molécula, produzindo íons H⁺.

Também fica claro a partir da análise da figura III.5 que o aumento da concentração de HF resulta em uma diminuição da corrente de pico catódica, proporcional à adição do ácido. Para concentrações de HF superiores à 70mM, ocorre o desaparecimento deste pico e o aumento da corrente relativa à evolução de gás hidrogênio provocado pela maior

quantidade de íons H^+ no eletrólito, também diretamente proporcional à quantidade de ácido.

A fim de se investigar mais a fundo a diminuição do pico de corrente catódica correspondente à redução de íons de cobre com o aumento da concentração de HF, a curva (h) representa uma experiência específica para a análise deste efeito. Em eletrólitos com concentrações de HF para as quais o referido pico já não é mais observado, o início da varredura de potencial em valores referentes à presença de corrente catódica (mais negativos que $-0,25V$) resulta no reaparecimento do mesmo, o qual diminui proporcionalmente ao aumento do valor de potencial utilizado para o início do CV.

A partir de valores de corrente anódica obtidos dos voltamogramas da figura III.5 e de outra série de voltamogramas realizados de forma análoga a partir da mesma variação na concentração de HF para uma concentração fixa de $CuSO_4$, desta vez em $26mM$, pode ser determinada sua relação com a concentração do ácido. Os resultados são mostrados na figura III.6, onde cada ponto representa uma média dos valores medidos no intervalo $[0,05V, -0,05V]$ em cada voltamograma cíclico para uma determinada condição experimental. O valor da corrente anódica cresce rapidamente com o aumento na concentração do ácido para as soluções empregadas, tornando-se praticamente constante a partir da concentração de $81mM$ de HF em aproximadamente $0,10mA/cm^2$ quando a quantidade de sulfato de cobre estava fixa em $13mM$, e em cerca de $0,16mA/cm^2$ para uma quantidade de $26mM$ do sal metálico presente no eletrólito. Portanto, podem ser constatado dois regimes: um dependente da concentração de ácido fluorídrico e outro dependente da concentração de sulfato de cobre.

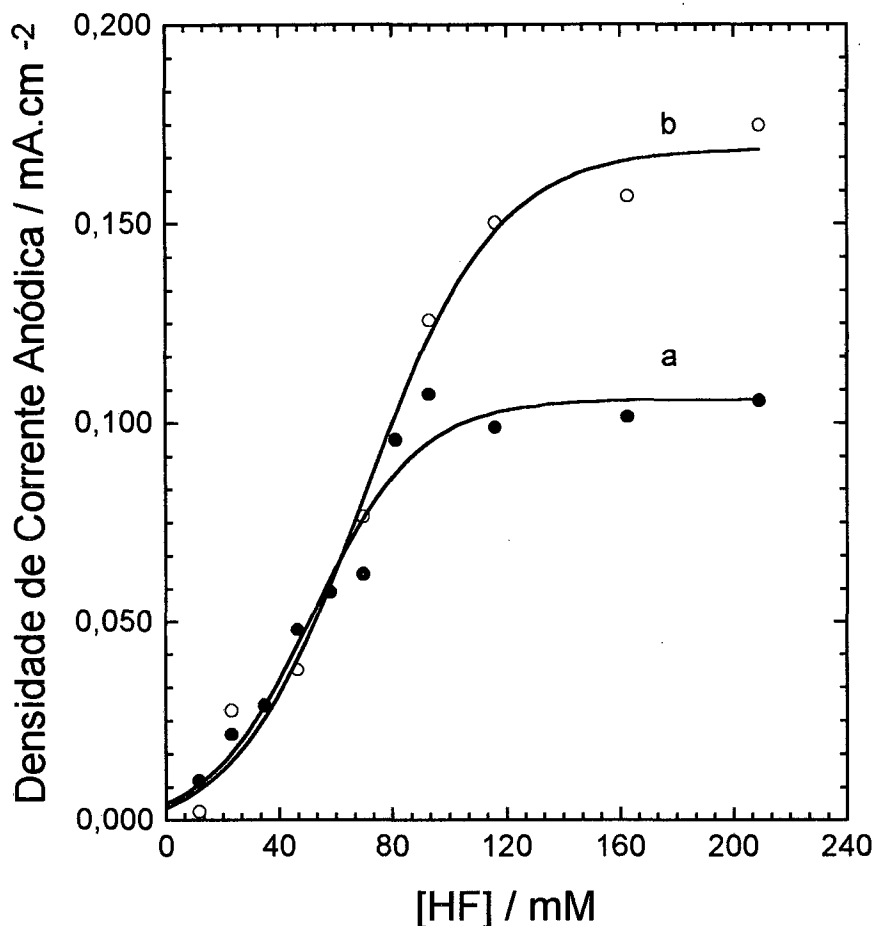


Figura III.6 - Dependência da corrente anódica com a concentração de HF para uma concentração fixa de CuSO₄ em: a) 13mM (●) e b) 26 mM (○). A curva sólida serve apenas para guiar os olhos.

O último aditivo à solução de deposição estudado foi o ácido bórico. A figura III.7 apresenta voltamogramas utilizando silício como eletrodo de trabalho em solução contendo apenas sulfato de cobre 13mM e HF 93mM, representado pela curva (a), a mesma solução com a adição de H₃BO₃ em concentração final de 0,5M, representado pela curva (b), e solução contendo CuSO₄ 13mM e 0,5M de H₃BO₃, representado pela curva (c). A varredura da curva (b) se estendeu até -1,0V a fim de poder observar em maior extensão o pico de redução de cobre. As demais condições são as mesmas utilizadas na obtenção dos voltamogramas anteriores.

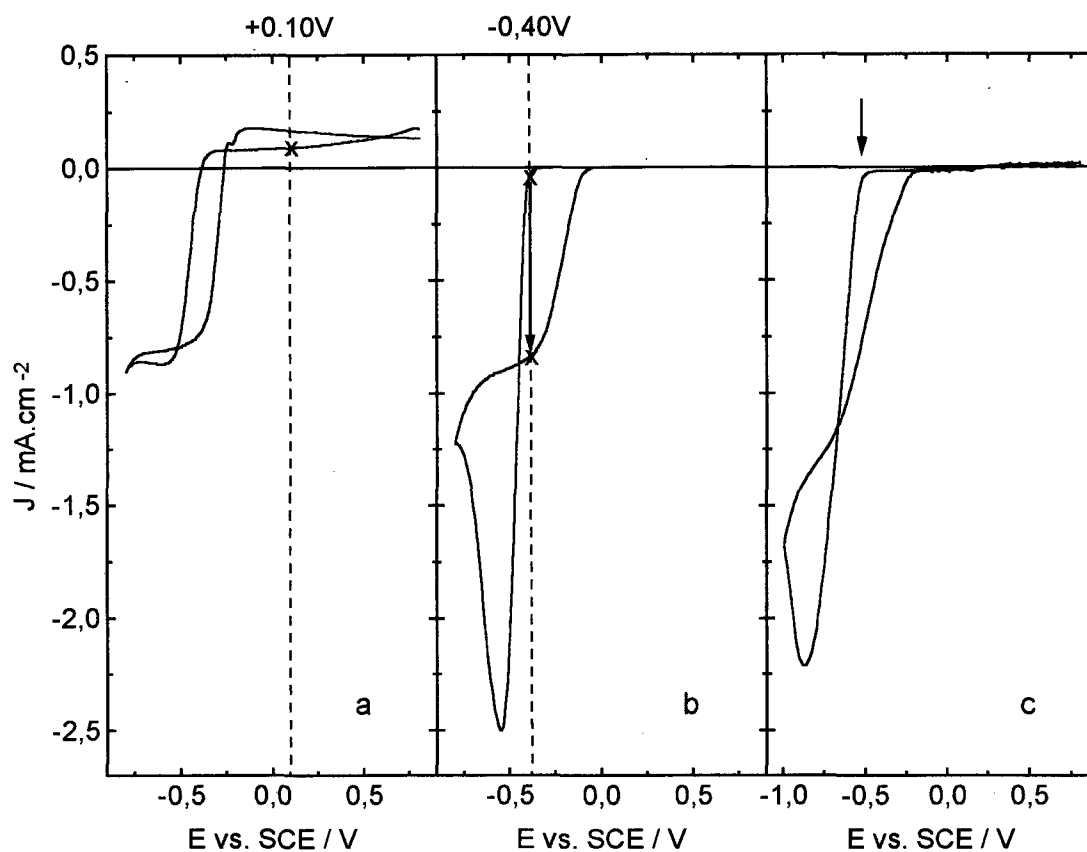


Figura III.7 - Comparação de CV's obtidos com substrato de silício: a) CuSO_4 13mM e HF 93mM, b) adição de H_3BO_3 até uma concentração de 0,5M à solução anterior e c) CuSO_4 13mM e H_3BO_3 0,5M. As setas indicam a nucleação do filme de cobre para a curva (c) e a alteração no valor da corrente para um mesmo potencial após a nucleação na curva (b).

A presença de ácido bórico forneceu um resultado interessante, uma vez que inibiu significativamente a corrente anódica. Este resultado foi observado em eletrólitos contendo ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico para as concentrações utilizadas neste trabalho. Sua adição à solução contendo HF também provoca o reaparecimento do pico de redução, fato claramente evidenciado na curva (b) da figura III.7. Porém, na ausência da HF, a energia necessária à nucleação do filme de cobre é maior em presença de H_3BO_3 , como pode ser inferido a partir do menor valor de potencial para o qual é iniciado o processo de formação de núcleos de cobre na curva (c), indicado pela seta na referida figura. Seu efeito vai além do observado nos voltamogramas, influenciando também a morfologia dos filmes obtidos, como será visto na seção a seguir.

Deposições

Uma vez estudado o comportamento da corrente elétrica que flui pela célula eletroquímica em função do potencial aplicado para as soluções apresentadas na seção anterior e para o eletrodo de trabalho de silício, foram determinadas *a priori* seis diferentes condições para eletrodeposição potencioestática de filmes de cobre a partir de sulfato de cobre, relacionadas abaixo na tabela III.

TABELA III - Condições utilizadas para eletrodeposição de cobre sobre silício.

	Regime de Corrente	Aditivos na Solução
1)	Catódico	Nenhum
2)	Catódico	H ₂ SO ₄
3)	Catódico	HF
4)	Anódico	HF
5)	Catódico	HF + H ₃ BO ₃
6)	Catódico	H ₂ SO ₄ + H ₃ BO ₃

O item 4 da Tabela III foi incluído uma vez que para potenciais referentes à presença de corrente anódica em soluções contendo HF também foi observado a formação de um depósito de cobre, análogo ao obtidos sob regime catódico. Eletrólitos contendo ácido sulfúrico também poderiam ser utilizados na obtenção de amostras em regime anódico. Entretanto, apesar da presença de corrente anódica para potenciais positivos, como foi visto na curva (b) da figura III.4, a formação de filme sobre o substrato em regime anódico não foi investigada neste trabalho.

Para todas as condições apresentadas na tabela III é observado o aparecimento de um depósito de cobre sobre a lâmina de silício. As amostras foram então preparadas e caracterizadas a partir das técnicas citadas na introdução do corrente capítulo. As diferenças

morfológicas existente entre amostras e a presença ou não de contaminantes nos filmes e em suas interfaces com o substrato serão apresentadas a seguir.

Os potenciais para eletrodeposição foram escolhidos a partir dos CV's obtidos anteriormente, como os apresentados na figura III.7. Para as deposições catódicas, eram evitados potenciais iguais ou menos negativos aos referentes aos picos de corrente, a fim de se diminuir a incorporação de contaminantes devido à alta taxa de deposição (substâncias/ions presentes na solução seriam depositados concomitantemente ao crescimento do filme) e evitar a formação de nódulos e dendritos no depósito, conforme é indicado na figura I.12 na seção Eletrodeposição de Metais do Capítulo I. Porém, o valor do potencial aplicado deveria ser maior que o mínimo necessário à nucleação do cobre sobre o silício, o qual varia conforme a solução empregada. Para o regime anódico, todavia, não é observada uma variação muito grande da corrente para potenciais no regime mencionado durante os CV's obtidos, fato que foi confirmado pela semelhança entre depósitos obtidos a potenciais tão diferentes como $-0,28\text{V}$ e $+0,10\text{V}$, conforme será mostrado abaixo.

Na figura III.8 estão presentes duas curvas típicas de deposição, uma em regime catódico (a) e outra em regime anódico (b), representando a evolução temporal da corrente elétrica na célula eletroquímica durante o processo de crescimento do filme. A curva (a) foi obtida a partir de solução contendo sulfato de cobre 13mM , ácido fluorídrico 93mM e ácido bórico $0,5\text{M}$ para um potencial de deposição igual à $-0,40\text{V}$, e a curva (b) em solução com a mesma concentração do sal e HF, porém sem a adição de ácido bórico, com potencial aplicado durante o crescimento do filme no valor de $-0,10\text{V}$, sendo que os potenciais escolhidos para as respectivas condições experimentais estão indicados na figura III.7. Logo após a imersão do eletrodo de trabalho no eletrólito, era iniciada a aplicação do potencial elétrico determinado para a deposição. Após um intervalo de 300s (duração do processo de deposição), a amostra era então removida, lavada em água deionizada corrente, seca com jato de gás nitrogênio puro e guardada em atmosfera ambiente para análises posteriores.

É observado na figura III.8 inicialmente uma variação no valor da corrente, que aumenta (em módulo) para a curva (a) e diminui para a curva (b). Após este período inicial, a corrente tende a se tornar constante, não apresentando alterações bruscas até o final da deposição. Fica evidenciado pelos valores de densidade de corrente da curva (b) que o processo de deposição do filme se deu inteiramente sob regime de corrente anódica.

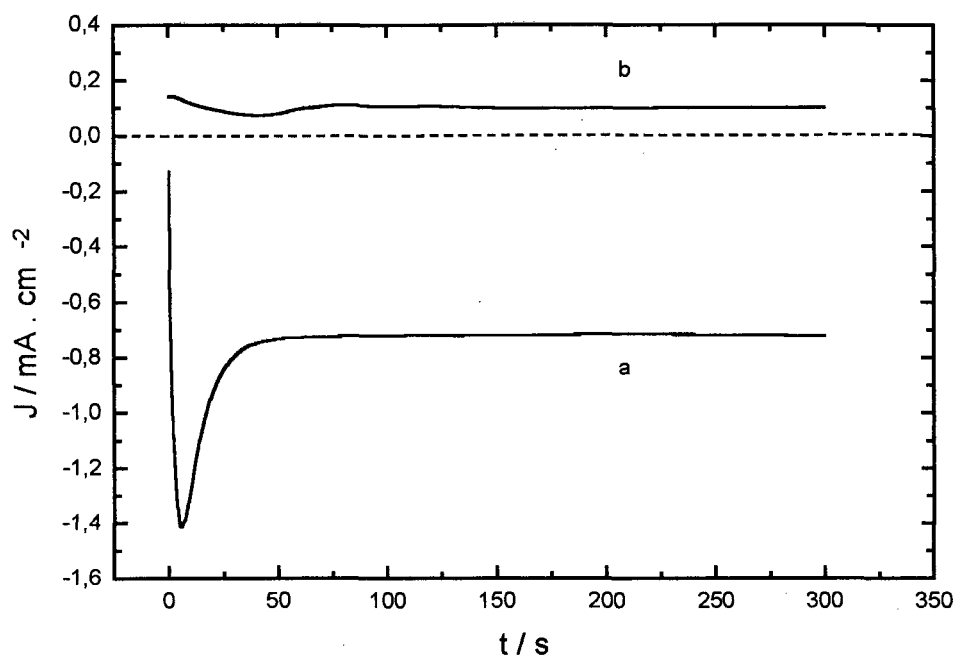


Figura III.8 - Curvas J vs. t obtidas durante deposição potencioestática em substrato de silício: a) regime catódico, eletrólito contendo sulfato de cobre 13mM, HF 93mM e H_3BO_3 0,5M, potencial de deposição -0,40V, b) regime anódico, eletrólito contendo sulfato de cobre 13mM e HF 93mM, potencial de deposição +0,10V.

O intervalo de tempo correspondente à nucleação é facilmente identificado pela região do pico na curva (a) da figura III.8, após a qual a corrente estabiliza, indicando uma taxa de deposição constante. O crescimento da corrente elétrica no início da deposição é devido a um aumento da área eletroativa na superfície do eletrodo de trabalho, fato relacionado ao aparecimento de núcleos da espécie depositada e/ou seu crescimento. Quando toda a superfície do substrato é coberta pelo depósito, a corrente começa a diminuir, até atingir um valor estável determinado pelo potencial aplicado e características difusivas da solução em questão. Para o caso referente à curva (a), o valor da densidade de

corrente de saturação é próximo à $-0,8\text{mA}/\text{cm}^2$, conforme também foi indicado na figura III.7-b. Um comportamento semelhante é observado na curva (b) da figura III.8, sob condição de regime anódico. Entretanto, como citado anteriormente, o valor estável de corrente alcançado durante a deposição é independente do potencial elétrico aplicado, estando relacionado basicamente com os componentes do eletrólito utilizado.

Serão apresentados a seguir os resultados obtidos com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), perfilometria, retroespalhamento Rutherford (RBS) e espectroscopia de elétrons Auger (AES) empregadas na análise das amostras de filme de cobre eletrodepositadas sobre silício.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias apresentadas nesta seção indicam características morfológicas bastante definidas para os depósitos obtidos, o que permite enumerar três condições bem determinadas nas quais os itens da Tabela III podem ser incluídos.

Na figura III.9 está presente a micrografia de um filme obtido sob regime catódico em eletrólito contendo apenas sulfato de cobre 13mM para um potencial de deposição igual à $-0,40\text{V}$, o qual foi aplicado durante 300s.

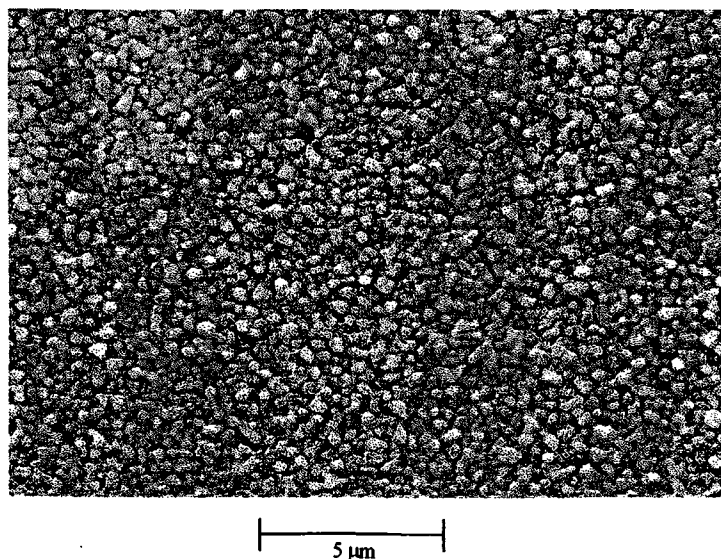


Figura III.9 - Micrografia SEM do filme de cobre formado sobre silício, utilizando solução de sulfato de cobre 13mM. Potencial de deposição: $-0,40\text{V}$ (300s).

Nesta micrografia pode ser constatada a formação de grãos de cobre com tamanho médio de ~500nm. Seu aspecto tridimensional induz à hipótese de crescimento isolado de cada núcleo formado durante o início do processo de deposição. As mesmas características estão presentes em amostras obtidas sob regime catódico em presença de ácido sulfúrico.

Já a figura III.10 apresenta as características dos filmes depositados em regime anódico, utilizando soluções contendo CuSO_4 13mM e HF 93mM. A amostra cuja micrografia está presente na referida figura foi obtida com um potencial elétrico aplicado durante o crescimento do depósito de -0,28V, o qual também teve a duração de 300s. Sob estas condições de deposição pode-se observar a formação de um filme de cobre homogêneo, com tamanho de grãos de cerca de 100nm.

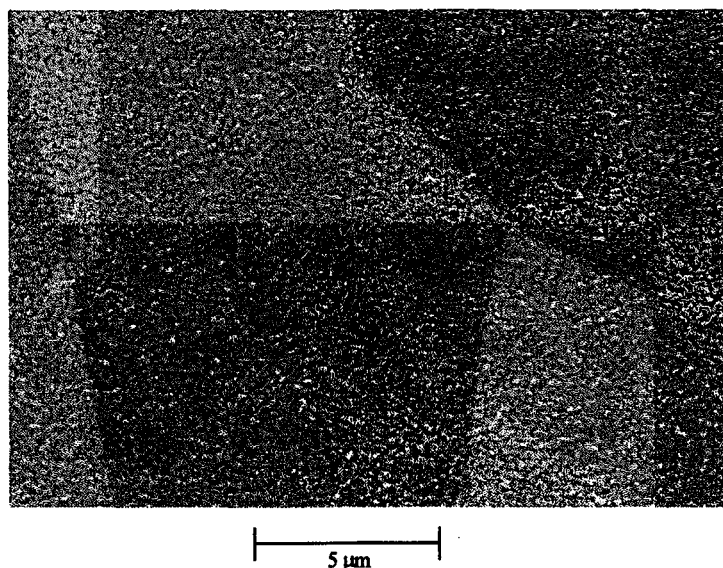


Figura III.10 - Micrografia SEM do filme de cobre formado sobre silício, utilizando solução de sulfato de cobre 13mM e HF 93mM. Potencial de deposição: -0,28V (300s).

A figura III.11-a, por sua vez, mostra a micrografia de um filme obtido sob regime catódico em eletrólito contendo sulfato de cobre 13mM, HF 93mM e H_3BO_3 0,5M, com potencial de deposição igual à -0,40V durante 300s, ou seja, as mesmas condições da amostra cuja micrografia é apresentada na figura III.9, com a exceção da presença de ácido bórico. A evolução temporal do valor da corrente durante o crescimento do depósito é indicada na curva (a) da figura III.8. Observa-se a formação regular de grãos de tamanho reduzido (~100nm), semelhantes aos presentes na figura III.9, indicando uma alta densidade

de núcleos. Neste caso, constata-se também a presença de regiões onde não ocorreu a formação da camada de cobre. A técnica de microscopia de força atômica (AFM - *atomic force microscopy*) permite uma melhor determinação da rugosidade superficial dos filmes. Para a amostra cuja micrografia foi apresentada na figura III.11-a, foi investigada a estrutura da superfície do depósito ao longo de uma linha reta, indicada na imagem AFM presente na figura III.11-b, obtida em um aparelho Topometrix do Laboratório H. H. Wills da Universidade de Bristol. Observa-se uma rugosidade média de cerca de 50nm, alcançando valores próximos da espessura do filme (~120nm) nas regiões onde não houve a formação do mesmo.

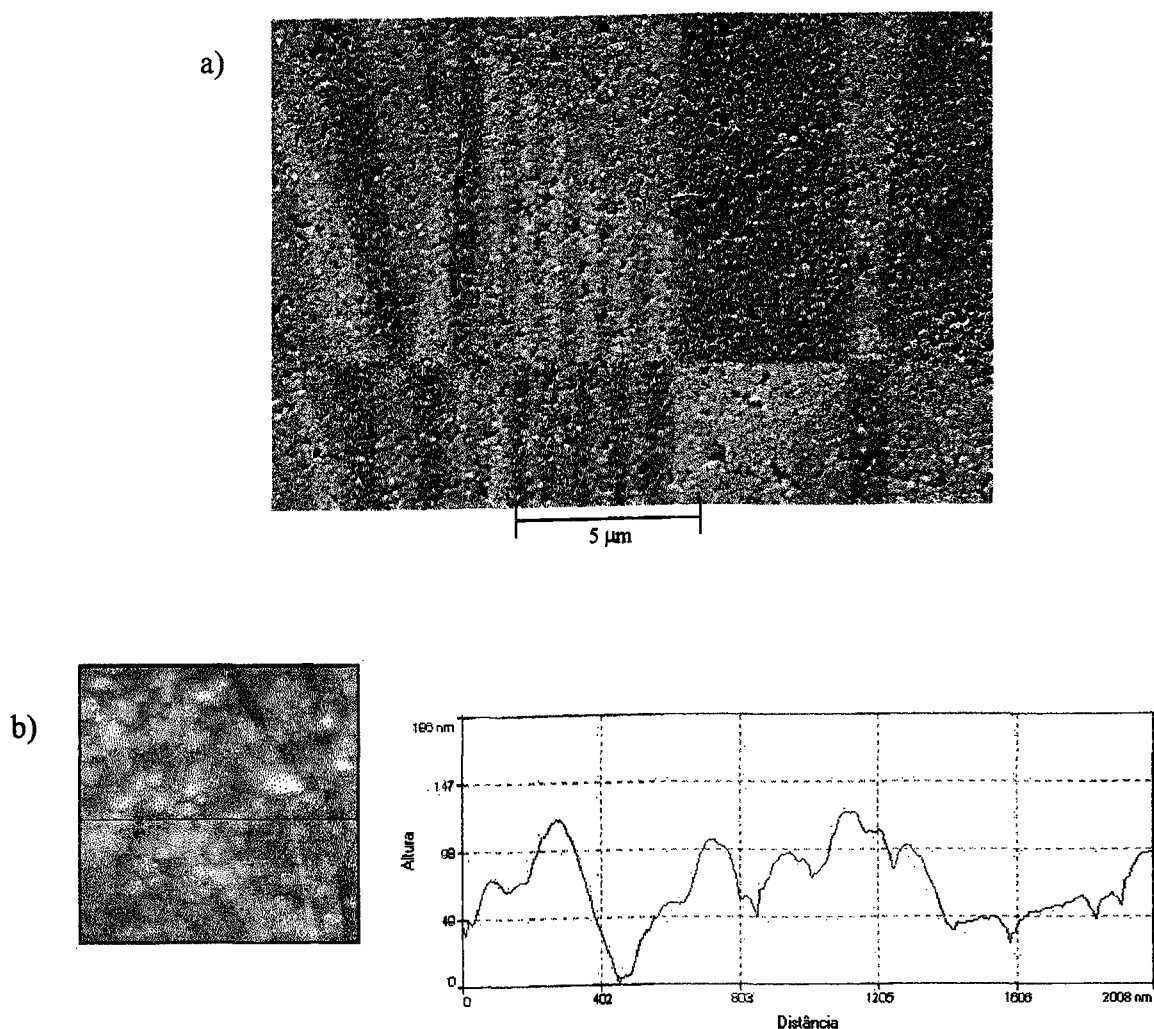


Figura III.11 - a)Micrografia SEM do filme de cobre formado sobre silício, utilizando solução de sulfato de cobre 13mM e HF 93mM e H_3BO_3 0,5M. Potencial de deposição: -0,40V (300s) **b)** imagem AFM e perfil de rugosidade da mesma amostra da figura a).

As micrografias SEM apresentadas permitem a classificação das amostras obtidas segundo características morfológicas bem determinadas, as quais podem ser agrupadas da seguinte forma:

1. Regime catódico, sem a adição de ácido bórico e HF: formação de grãos tridimensionais com tamanho médio de 500nm (figura III.9). O aspecto visual dos filmes é uniforme, opaco e sem indícios de oxidação. Sua adesão ao substrato não é boa, podendo descascar quando a amostra é riscada. Aqui se encaixam as condições de deposição 1) e 2) da tabela III.
2. Regime anódico: somente investigado em solução contendo apenas sulfato de cobre e ácido fluorídrico. O depósito formado tem boa aderência, uniformidade, tamanho de grão da ordem de 100nm e aspecto metálico (figura III.10). Estas características foram constatadas independentemente do potencial de deposição para a condição 4) da tabela III.
3. Regime catódico, com adição de ácido bórico: os filmes depositados nesta condição também possuem aspecto metálico, com tamanho de grão de aproximadamente 100nm, com pequenas regiões onde o depósito não foi formado (figura III.11). Somente são uniformes macroscopicamente quando HF está presente na solução. A adesão é muito boa, produzindo-se riscos no filme sem que o mesmo descasque. Condições 5) e 6) da tabela III.

A estes três grupos, soma-se ainda o dos depósitos obtidos sob regime catódico em eletrólitos contendo apenas CuSO_4 e HF, representados pela condição 3) da tabela III. Estes apresentam aspecto metálico, contudo não são uniformes a olho nu, oxidando após a retirada da solução de deposição, e sua adesão é melhor que a das amostras do item 2) acima. Entretanto, maiores investigações não foram efetuadas até o término deste trabalho, uma vez que os filmes obtidos nestas condições apresentam características inferiores em relação aos pertencentes aos itens 2) e 3) acima.

Perfilometria

Através de medidas de perfilometria utilizando um aparelho DEKTAK 2020 realizados no LSI/USP, foi constatado que o filme de cobre formado possui uma espessura variando de 100nm a 300nm, conforme o potencial de deposição e constituintes do eletrólito utilizados, para um período de deposição de 300s, sendo que os mais delgados pertencem ao item 4) da Tabela III.

Para se verificar a possibilidade de que estivesse ocorrendo corrosão do silício durante as deposições em regime anódico, questão que será levantada na seção de discussão dos resultados, também foram realizadas medidas de perfilometria em amostras obtidas nesta condição após a retirada do filme de cobre. O processo adotado para a remoção do depósito foi a imersão em solução diluída de ácido clorídrico, em concentração baixa o suficiente para atacar apenas o metal. Um degrau na superfície de silício, com valor médio de 160nm, foi observado, indicando a retirada de átomos do semiconductor durante o processo de deposição.

Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)

A presença de impurezas nos depósitos foi investigada inicialmente a partir da obtenção de espectros Auger de diferentes amostras. Estes espectros foram adquiridos para uma energia do feixe de elétrons de 3keV e do feixe de íons de argônio para desbaste iônico de 2keV. Esta técnica não foi discutida no Capítulo II, mas pode ser encontrada facilmente na literatura [Feldman, 1986], bem como as demais técnicas de análise utilizadas.

Na figura III.12 são apresentados espectros AES na forma diferencial, para a mesma amostra cuja micrografia foi mostrada na figura III.10, preparada sob regime anódico em solução contendo CuSO_4 13mM e HF 93mM. Nos espectros estão indicadas as energias tabeladas referentes aos picos dos elementos silício, carbono e oxigênio, correspondendo ao elemento cobre os picos não indexados pelas linhas tracejadas. Na preparação do eletrodo de trabalho, o processo de limpeza empregado foi aquele que utiliza apenas a etapa de imersão em HF, conforme seção Limpeza dos Substratos do Capítulo II.

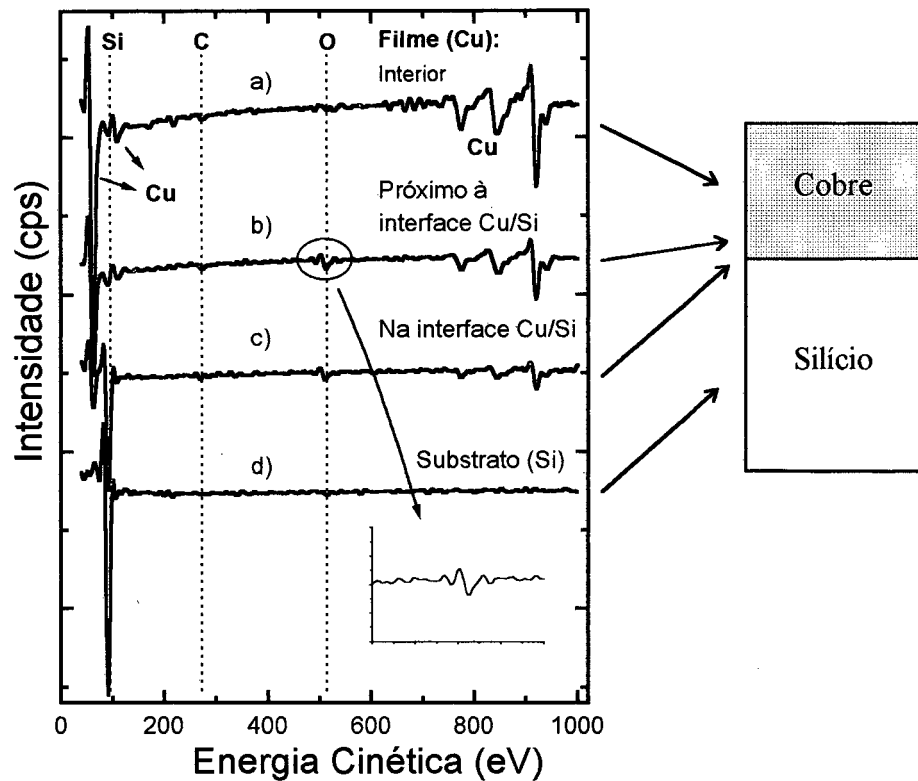


Figura III.12 - Espectros AES obtido de um filme de cobre sobre substrato silício depositado em regime anódico em eletrólito contendo CuSO_4 13mM e HF 93mM, potencial de deposição -0,28V (300s).

Nesta figura são apresentados espectros obtidos em função da profundidade na amostra. Após a remoção por desbaste iônico da camada superficial de carbono, habitualmente presente em amostras expostas à atmosfera ambiente, nenhum contaminante foi detectado no interior do depósito, como pode ser inferido do espectro a). Próximo à interface, espectros b) e c), é constatada a presença de oxigênio. A detecção deste elemento na interface entre o filme e o substrato, corrobora a hipótese a ser discutida de corrosão de silício durante as deposições sob regime de corrente anódica. Os espectros em questão realmente se referem à interface, pois nestes se encontram simultaneamente os picos referentes aos elementos cobre e silício. Por fim, no espectro d) é detectado apenas o semiconductor, indicando uma análise no interior do substrato.

De um modo geral, os resultados AES mostrados na figura III.12 podem ser generalizados para as demais condições de deposição, apesar das amostras apresentarem microestruturas diferentes entre si. Entretanto, nos depósitos de cobre obtidos sob regime de corrente catódica, não foi detectado oxigênio na interface metal/silício, resultado que foi confirmado por medidas RBS, a serem discutidas a seguir. Em alguns casos, pequenas quantidades de carbono também foram encontradas, variando sensivelmente sua quantidade em função da limpeza do substrato empregada na preparação do eletrodo. Como pode ser inferido dos espectros da figura III.12, o processo que utiliza apenas a etapa de HF corresponde à menor presença de carbono, a níveis próximos ao limite de detecção da técnica utilizada.

Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica RBS foi utilizada para a obtenção de informações complementares sobre as camadas depositadas, basicamente sobre a qualidade das interfaces, presença de contaminantes e comparação da densidade do depósito de cobre com o valor padrão do metal cristalino. Esta técnica também não foi discutida no Capítulo II, sendo uma boa referência sobre o assunto o livro *Backscattering Spectrometry* [Chu, 1978]. Foram analisadas as amostras obtidas sob regime anódico e aquelas nas quais o filme foi depositado em regime catódico utilizando soluções contendo HF e ácido bórico, por serem os depósitos com aspecto metálico, uniformidade superficial, baixa susceptibilidade à oxidação e e boa adesão ao substrato

Os espectros apresentados nas figuras a seguir foram obtidos com a energia do feixe incidente de partículas alfa próxima à energia de ressonância de 3,05MeV referente ao espalhamento por átomos de oxigênio. Esta estratégia foi utilizada para aumentar o sinal referente à presença do elemento oxigênio. Os ângulos utilizados foram 10° para o detector e 0° para a incidência do feixe, em relação à normal à superfície da amostra. A calibração do aparelho corresponde a uma energia de 3.07keV por canal. As setas indicam o canal referente à presença do material caso este se encontrasse na superfície do alvo.

A figura III.13 corresponde a uma amostra onde o filme foi depositado no regime anódico, representada pela curva sólida (a), em condições similares ao mostrado na figura III.10. Nesta figura também está presente um espectro simulado, representado pela curva tracejada (b), obtido a partir de dados fornecidos ao programa Rump*. Os dados fornecidos foram: filme de cobre com espessura de 135nm sobre silício, uma camada de 10nm de oxigênio na superfície e uma outra camada de 20nm de espessura composta de 10% de oxigênio e 90% do metal, na interface Cu/Si. Para a simulação não foi considerado o espalhamento ressonante entre as partículas alfa e o oxigênio.

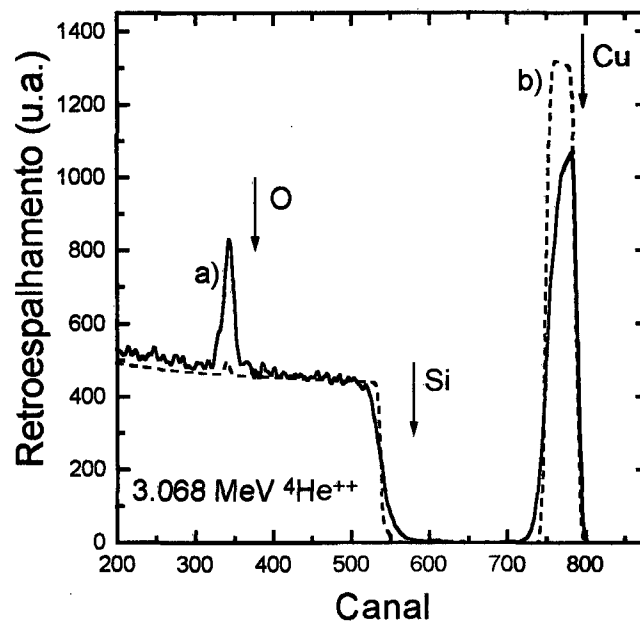


Figura III. 13- Espectros RBS obtido de um filme de cobre sobre silício: a) depositado em regime anódico em eletrólito contendo CuSO_4 13mM e HF 93mM, o potencial de deposição é -0,20V (300s), b) espectro simulado (vide texto).

Comparando-se as duas curvas presentes na figura III.13, é constatado que a interface Cu/Si do filme depositado não é abrupta, indicando a ocorrência de uma reação entre as duas fases neste local. Para a posição correspondente ao canal 340, observa-se um

* RUMP/GENPLOT - Computer Graphics Service, Lansing - NY (1989).

pico intenso na curva a) correspondente à presença de oxigênio na interface entre o metal e o semiconductor. Apesar do pico ser bastante evidente devido ao espalhamento ressonante, a concentração deste elemento na interface foi estimada como sendo da ordem de 1%. Pela comparação entre as intensidades retroespalhadas na região do filme de cobre (entre o canal 720 e 800, aproximadamente) do espectro medido e do simulado, pode ser constatado que o depósito apresenta uma densidade inferior à densidade padrão da substância (utilizada na simulação do espectro).

A figura III.14 apresenta o espectro obtido de uma amostra preparada sob regime catódico, em solução contendo sulfato de cobre 13mM, HF 93mM e H₃BO₃ 0,5M depositada durante 300s com um potencial aplicado de -0,50V, superposto ao espectro da amostra preparada sob regime anódico apresentado na figura anterior. As mesmas condições experimentais foram utilizadas para a obtenção de ambos os espectros.

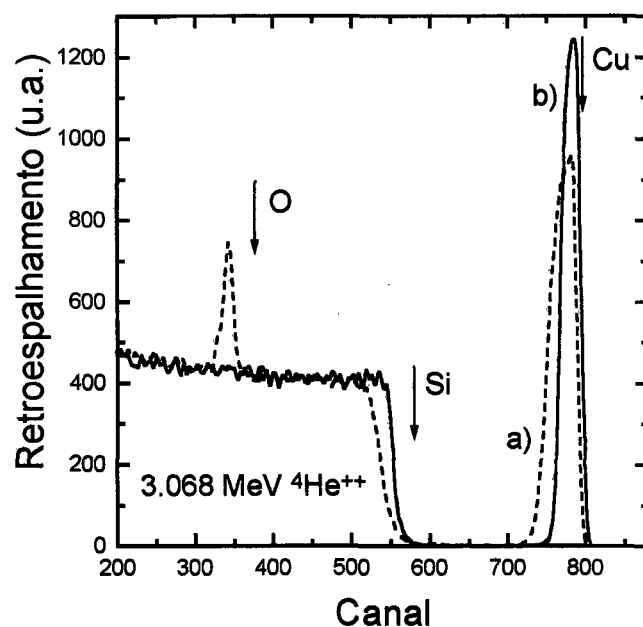


Figura III.14 - Espectros RBS obtido de um filme de cobre sobre Si: a) depositado em regime anódico em eletrólito contendo CuSO₄ e HF, potencial de deposição -0,20V (300s), b) regime catódico, eletrólito contendo CuSO₄, HF e H₃BO₃, potencial de deposição -0,50V (300s).

A partir da comparação entre os dois espectros, constata-se que a interface do filme depositado sob regime catódico é abrupta, e que a densidade deste é superior à do depósito

obtido em regime de corrente anódica, possuindo valor próximo à densidade padrão do cobre. Também para o filme depositado com corrente catódica, não foi detectado oxigênio na interface metal/silício, o que é deduzido da intensidade do sinal do espectro referente a esta amostra, cujo valor para o elemento se situa a nível de ruído, mesmo para a energia ressonante do feixe de partículas alfa.

Foram comprovadas as estimativas de espessura dos filmes obtidas por medidas de perfilometria, a partir de cálculos realizados com largura do pico referente ao depósito de cobre e as seções de choque tabeladas para o metal.

Discussão dos Resultados

Os resultados apresentados na seção anterior serão discutidos segundo os seguintes tópicos: voltamogramas, deposições e corrente anódica. A análise dos dados obtidos visa esclarecer as diferenças entre os aspectos observados, bem como a construção de um modelo fenomenológico para a eletrodeposição de cobre sobre silício em soluções contendo sulfato de cobre e a adição de ácido fluorídrico e/ou ácido bórico.

Voltamogramas

A análise dos voltamogramas obtidos demonstra a necessidade do conhecimento do potencial de deposição a ser utilizado, uma vez que para determinados valores do mesmo não há energia potencial suficiente para provocar a reação de redução e iniciar as etapas de nucleação e crescimento, não sendo portanto medida qualquer corrente elétrica. Em contrapartida, para potenciais que resultem em elevadas taxas de deposição (valores elevados de corrente catódica), a qualidade do filme ficará comprometida. Por exemplo, para deposições na região de potenciais na qual ocorre a formação de gás H_2 , o depósito apresentará um aspecto escuro e a incorporação de impurezas, principalmente de hidróxidos devido ao aumento de pH causado pela evolução de gás hidrogênio (consumo de íons H^+). A partir da análise das curvas CV para uma determinada solução, como as apresentados na seção Voltamogramas do presente capítulo, é possível a escolha do potencial de deposição mais adequado a cada situação, evitando os efeitos prejudiciais de valores extremos e

favorecendo a obtenção de um depósito de boa qualidade, conforme o citado na seção Eletrodeposição do Capítulo I. Além disso, a realização de voltamogramas cíclicos permite detectar as influências de aditivos ao eletrólito, como a presença de corrente anódica observada em soluções contendo HF, bem como as diferenças entre os substratos utilizados.

O laço de nucleação é sempre observado nos voltamogramas cíclicos para os quais foram utilizados eletrodos de trabalho de platina ou de silício (figuras III.3 e III.4). Este laço é devido ao fato de que, no início da varredura de potencial para a obtenção da curva CV, a reação de redução e o processo de nucleação do filme de cobre ocorrem na superfície de um material diferente do que está sendo reduzido, exigindo um maior consumo de energia (maior potencial elétrico, em módulo) para que aconteçam, conforme explicado na seção Eletrodeposição do Capítulo I. Por isso, a corrente elétrica medida na célula eletroquímica no início da reação de redução é menor do que a observada para o mesmo potencial quando já existe um depósito formado.

O valor mínimo de corrente catódica medido para eletrodos de trabalho de platina corresponde a um potencial aplicado da ordem de 0V vs SCE, o qual somado ao valor do potencial padrão do eletrodo saturado de calomelano, corresponde a 0,244V vs. NHE, próximo do valor 0,34V vs. NHE tabelado (vide Apêndice A) para a reação de redução de cobre. Este valor padrão para a redução de Cu^{2+} foi obtido sob condições standardizadas de temperatura, pressão, concentração do íon metálico e pH, além de cuidados especiais para garantir uma medida precisa, como eletrodo rotativo, que diminui os efeitos de difusão na corrente elétrica, e um capilar de Lugging, que aproxima o eletrodo de referência à superfície do substrato, resultando em um menor erro no potencial medido. As discrepâncias observadas entre os potenciais referentes à redução dos íons de cobre determinados neste trabalho e o valor padrão poderiam ser então explicadas pelas diferenças nas condições experimentais empregadas na determinação dos mesmos.

Na obtenção de voltamogramas cíclicos para eletrodos de silício, uma vez que o depósito metálico não é dissolvido durante a varredura de potencial, fato concluído da ausência do pico na corrente anódica nas respectivas curvas, a camada de cobre formada

permanece sobre o semicondutor após o término do CV. Ao ser realizada outra varredura utilizando a mesma amostra, é notada a redução, e em alguns casos até mesmo a ausência, do laço de potencial (veja figura III.3) referente à nucleação. Uma vez que a reação de redução irá ocorrer na superfície do filme de cobre pré-existente, não existirá a etapa de nucleação. O valor do potencial então necessário para o início da reação de redução de cobre se aproxima bastante do valor observado para o substrato de platina, se situando dentro dos 10% estimados a partir de considerações sobre o contato elétrico sobre silício, conforme comentado na seção Formação de Contatos Ôhmicos presente no Capítulo II.

A necessidade de potenciais mais negativos para que a reação de redução do cobre inicie sobre substratos de silício em relação aos observados para substratos de platina, leva à formação de laços de nucleação bastante largos para o caso do semicondutor. Uma explicação fenomenológica para este fato está baseada nas diferenças entre as interfaces Pt/eletrólito e Si/eletrólito. Estas desigualdades, como por exemplo diferentes taxas de transferência de elétrons do substrato para os íons de cobre presentes no eletrólito, diferenças no processo de nucleação (quantidade de sítios favoráveis e/ou crescimento diferenciado), etc., resultariam em uma maior energia de ativação para o processo de deposição sobre substratos de silício.

Deposições

Filmes de cobre foram depositados tanto sob regime de corrente catódica quanto anódica. Depósitos metálicos produzidos no regime catódico (soluções contendo HF e H_3BO_3 como aditivos) e no regime anódico (soluções contendo HF como aditivo) apresentaram uniformidade superficial, aspecto metálico e boa aderência ao substrato de silício.

O processo de deposição na presença de corrente anódica foi investigado, principalmente pelo fato de ainda não ter sido explorado na literatura, e ocorrer para potenciais referentes à corrosão de cobre.

Para todas as soluções investigadas, as camadas de cobre não apresentaram qualquer contaminação dentro do limite das técnicas utilizadas. Próximo à interface do filme com o substrato, foi detectado oxigênio como contaminante em amostras preparadas sob regime de corrente anódica (figura III.12), e uma pequena quantidade de carbono na superfície do semiconductor foi observada, principalmente quando o método de limpeza adotado para o silício foi o de quatro etapas (vide seção Limpeza dos Substratos, Capítulo II). A presença de carbono está vinculada basicamente à contaminação prévia da superfície do substrato pelo processo de limpeza empregado.

O crescimento tridimensional ou não dos grãos sob regime catódico (ver figura III.9) está diretamente relacionado ao potencial aplicado durante a deposição do filme. Para potenciais próximos à saturação, os quais levariam à formação de nódulos, dendritos ou pó, deve-se observar uma dependência da corrente em função do tempo, semelhante à apresentada na figura III.8-a. O rápido aumento inicial da corrente, corresponderia ao crescimento tridimensional do filme, o qual possui maior área eletroativa, e estaria de acordo com a teoria de nucleação e crescimento proposta por Scharifker et al. [Scharifker, 1983].

É importante ressaltar a influência do laço de nucleação largo, observado em voltamogramas cíclicos, na eletrodeposição em silício. Como o potencial necessário à formação dos núcleos sobre a superfície do semiconductor é significativamente mais negativo do que o referente à redução de íons de cobre com o filme já depositado, uma diferença de cerca de 0,2V em relação à platina, a corrente elétrica correspondente ao mesmo potencial após a formação do depósito será várias vezes maior. Como consequência, tal fato resulta em valores de corrente próximos aos de saturação durante as deposições potencioestáticas, independente da escolha de um potencial pertencente à faixa que se refere ao regime cinético (fora da saturação), favorecendo o crescimento de grãos tridimensionais conforme o mecanismo discutido no parágrafo anterior. Este efeito está ilustrado na figura III.7 pela seta na curva (b).

Para as deposições sob regime de corrente anódica, a corrente elétrica que flui pela célula eletroquímica praticamente não varia em função do tempo (figura III.8-b). Apesar da corrente corresponder a um processo de oxidação e não à redução de íons de cobre, se observa uma regularidade na morfologia superficial em amostras produzidas em regime anódico, conforme foi evidenciado pelas micrografias SEM (figura III.10). Estas características praticamente não dependem do potencial de deposição utilizado.

A adição de ácido fluorídrico melhorou a aderência dos filmes ao substrato, fato que pode ser relacionado com sua capacidade de remover o óxido superficial que normalmente é formado sobre lâminas de silício e pelo ataque químico que provoca na superfície do substrato, resultando na remoção dos átomos oxidados, como será visto na próxima seção, aumentando a rugosidade do mesmo.

A utilização de ácido bórico como aditivo nas soluções de deposição contendo ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico teve como consequência a produção de filmes com alta densidade de núcleos (tamanho de grão reduzido), principalmente em combinação com HF. Este ácido é normalmente empregado em eletrólitos para deposição de níquel, atuando com tampão [Deligianni, 1993], resultando em uma menor incorporação de impurezas devido ao aumento do pH durante a deposição, ou regulando o tamanho de grão pela sua adsorção à superfície do substrato [Horkans, 1979]. Estes comportamentos atribuídos ao ácido bórico ainda não estão totalmente esclarecidos. No entanto, a adsorção deste na superfície do silício explicaria a densidade de núcleos observada e, possivelmente, o desaparecimento da corrente anódica (figura III.7), o qual será discutido abaixo.

Corrente Anódica

A presença de corrente anódica foi observada em voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de sulfato de cobre somente quando ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico eram adicionados ao eletrólito (figura III.4), sendo que o seu valor é muito mais significativo quando HF era empregado. Este fato foi explorado extensivamente (figuras III.5 e III.6) a fim de determinar os fatores que influenciam em seu comportamento e, a partir disto, sua

origem. Como citado na seção Apresentação dos Resultados, esta corrente não pode ser relacionada com a corrosão do filme de cobre, uma vez que não apresenta um pico em todo o intervalo de potencial para o qual foi observada em eletrólitos com baixa concentração de ácido fluorídrico (curvas (b) a (f) na figura III.5). Outra evidência é sua verificação mesmo antes de se atingir potenciais correspondentes ao surgimento da corrente catódica referente à reação de redução de íons Cu^{2+} . A ocorrência de um processo de dissolução do filme metálico para substrato de silício também já havia sido descartada uma vez que, na ausência de ácidos na solução, a inexistência de corrente anódica foi atribuída à formação de uma barreira Schottky, conforme discutido na apresentação dos resultados, seção Voltamogramas. Apesar de correntes com valor positivo não estarem vinculadas a processos de redução, mas sim a reações de oxidação, a formação de um depósito de cobre foi verificada quando potenciais referentes à observação de corrente anódica foram utilizados (curva (b) na figura III.8).

Considerando soluções contendo HF e eletrodo de trabalho de silício, dois fenômenos são conhecidos: i) corrosão do silício [Memming, 1966; Eddowes, 1990] e ii) deposição espontânea de cobre (*electroless*) [Kern, 1991; Chen, 1996; Santos, 1996 (1)]. O processo de corrosão do silício é verificado tanto em circuito aberto como na presença de potencial elétrico aplicado ao sistema, levando à observação de uma corrente anódica. O valor da corrente pode ser dependente da quantidade de iluminação fornecida ao substrato durante o experimento quando são utilizadas amostras tipo-n [Memming, 1966]. Já o processo de deposição espontânea de cobre ocorre mesmo para pequenas quantidades de metal na solução, da ordem de partes por milhão (ppm), e como o próprio nome indica, sem a necessidade de aplicação de potencial à célula eletroquímica.

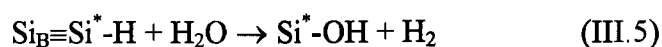
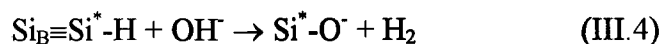
Sobre a corrosão de silício em soluções que contém HF, existem vários trabalhos na literatura onde é proposto um mecanismo de dissolução espontânea (circuito aberto), isto é, sem a necessidade de se aplicar um potencial ao eletrodo. Como já foi discutido na seção Limpeza dos Substrato do Capítulo II, após a etapa final de preparação do substrato para sua utilização, a qual consiste na imersão da lâmina em solução de HF, a superfície da

mesma torna-se passivada por átomos de hidrogênio, sendo bastante estável. Partindo desta situação, o processo de dissolução de silício só seria possível após a remoção dos grupos Si-H presentes em sua superfície. A partir de então, poderiam ser formadas ligações Si-F que, apesar de serem mais fortes do que as ligações Si-H [Walsh, 1981], como era esperado, resultam em uma desestabilização das ligações Si-Si do átomo de silício com seus primeiros vizinhos no cristal. Esta desestabilização é causada pela elevada eletronegatividade do flúor, a qual permite a quebra das ligações entre os átomos do semiconductor pela ação de moléculas de ácido fluorídrico presentes na solução [Ubara, 1984; Trucks, 1990]. Portanto, após a retirada do hidrogênio, os átomos da superfície do semiconductor que estivessem ligados ao flúor seriam então atacados por outros íons F^- ou pela própria molécula de HF, resultando no rompimento das ligações Si-Si dos mesmos e em sua remoção.

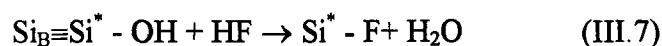
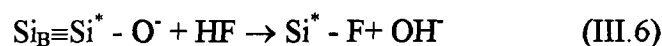
Atualmente, existem fortes evidências de que a água está intimamente ligada ao processo de oxidação e corrosão de silício [Watanabe, 1991; Bitzer, 1993], participando no rompimento das ligações Si-H em sua superfície. Tal fato seria explicado pela sua dissociação em H e OH, que então adsorvem sobre o substrato, verificada experimentalmente [Chabal, 1984]. Mesmo na dissolução de óxido formado sobre amostras de silício com a aplicação de potencial [Bitzer, 1993], a superfície do semiconductor é caracterizada também pela presença de espécies OH até que o processo termine. No processo de corrosão, a ação de HF sobre as ligações Si-Si do átomos de silício que estivessem ligados a OH seria facilitada através da polarização apresentada pelas ligações Si-O [Ubara, 1984]. Outro fator que corrobora para a participação da água ao invés da atuação de íons F^- no processo de corrosão, é a baixa concentração desta espécie prevista para valores de pH menores que 2 em soluções relativamente diluídas de HF [Searson, 1995]. A concentração de equilíbrio de moléculas do ácido é pelo menos 20 (vinte) vezes maior que a concentração de F^- para baixo pH.

Um modelo para os processos químicos presentes durante a corrosão de silício que está de acordo com os dados acima apresentados foi proposto por Jakob et al. [Jakob,

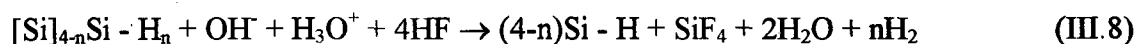
1991]. Numa primeira etapa, são quebradas as ligações de passivação Si-H e oxigênio é introduzido na superfície do substrato, por intermédio de uma das seguintes reações:



onde Si^* denota um átomo da superfície triplamente coordenado ao interior do cristal (Si_B), comumente relacionado a superfícies (111). A reação (III.4) prevê a participação de radicais OH^- , ao contrário da reação (III.5), na qual é a molécula de água que permite a remoção de hidrogênio. Esta última é a mais provável, segundo os resultados experimentais observados nas referências citadas, e também para soluções de baixo pH. Ao final de cada reação, os grupos superficiais formados podem ser então atacados por HF:



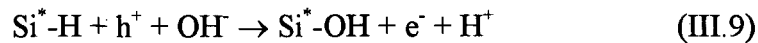
As reações (III.4) e (III.5) removem a estabilidade permitida pelas ligações Si-H aos átomos da superfície do cristal permitindo o ataque das moléculas de HF, e supõe-se que sejam relativamente lentas. Já as reações (III.6) e (III.7) devem ser rápidas, de tal forma que a superfície continue terminada por hidrogênio durante o processo de corrosão [Jakob, 1992]. As ligações Si-Si dos átomos de silício ligados ao fluor são então atacadas pela inserção de HF, sendo sugerido por Jakob et al. como reação total [Jakob, 1992]:



onde [Si] representa átomos de silício que se tornam terminados por hidrogênio após a remoção dos grupos Si-H da superfície. Em ambas as reações onde o oxigênio é introduzido, é prevista a formação de gás hidrogênio, também relatada em diversos trabalhos experimentais na literatura pela observação de bolhas de H_2 sobre a amostra [Turner, 1958, Jakob, 1991; Santos, 1996 (2)].

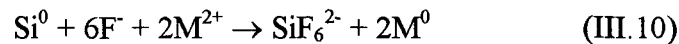
Na presença de corrente elétrica (dissolução não-espontânea), a corrosão de silício em soluções contendo HF é um assunto também bastante estudado. Um dos mecanismos

propostos [Gerischer, 1987, 1988 e 1993; Searson, 1995] implica a injeção de um portador de carga positiva. O acúmulo de buracos na superfície do semiconductor facilita a quebra de ligações Si-H, permitindo sua oxidação e a formação de uma ligação com radicais OH⁻ para o processo de corrosão com a conseqüente liberação de um elétron:



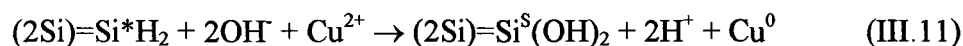
Após esta primeira etapa, a remoção do átomo de silício seria iniciada com a reação (III.7).

A deposição espontânea de cobre sobre silício em soluções de HF diluído é outro processo já conhecido na literatura. A reação química mais aceita até o momento para a explicação do fenômeno foi proposta por Kern et al. [Kern, 1991], e tem a forma:



onde M representa um metal divalente, como o cobre, por exemplo. O balanço estequiométrico da reação prevê a deposição de dois átomos de cobre para cada átomo de silício removido, porém com a atuação de íons F⁻ e não de HF. Tal fato não é esperado quando são utilizadas soluções com baixo pH, as quais apresentam alta concentração de moléculas de HF e não de F⁻, conforme discutido na corrosão de silício.

O modelo proposto por S. G. dos Santos et al. [Santos, 1996 (1)] também explica o mecanismo de deposição espontânea. A corrosão do silício se dá através de um processo de oxidação, seguido por um processo de remoção dos átomos do semiconductor devido à presença de HF na solução. Resulta finalmente em SiF₄ volátil ou SiF₆²⁻ solúvel e na liberação de elétrons para a redução de cobre. A reação para a oxidação de silício e concomitante deposição do metal é mostrada a seguir:

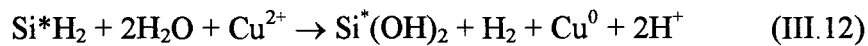


onde os átomos da superfície do substrato estão denotados por Si* para distinguí-los dos presentes no interior do cristal, e estão ligados a dois átomos de hidrogênio, fato comum em superfícies (100). Esta equação ilustra a reação de hidroxilas com átomos de silício da superfície pela quebra das ligações Si-H da estrutura di-hidreto. A substituição de H por OH libera dois elétrons, os quais podem ser utilizados para a alteração do estado de oxidação

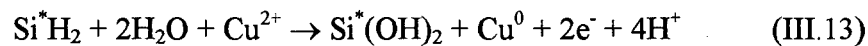
do cobre de +2 para 0, necessária para a formação do depósito. A reação introduz também a presença de oxigênio na superfície do substrato. Na equação (III.11), porém, não foi levado em consideração o balanço de cargas.

No atual trabalho, foi observada uma corrente elétrica positiva, em experimentos realizados no escuro, praticamente independente do potencial aplicado ao eletrodo. O fato mais importante é que para este regime de corrente anódica também ocorre a deposição de cobre. Em outras palavras, a formação do filme metálico estaria ocorrendo simultaneamente com a corrosão do substrato. Tanto a deposição quanto a corrosão do silício foram comprovadas através de medidas RBS, perfilometria e micrografias SEM.

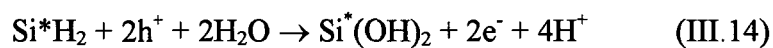
O modelo proposto a seguir permite explicar os resultados obtidos com a deposição de cobre em presença de corrente anódica. A deposição de cobre se processaria pela reação química obtida a partir da modificação da reação (III.11), resolvendo o problema do balanço de cargas:



Nesta equação foi considerado apenas o átomo de silício da superfície, e prevê a participação de H_2O . A molécula de H_2 é formada durante a dissociação da água, e os íons H^+ na quebra das ligações Si-H. Com a aplicação de potencial positivo, o elétron utilizado na formação de gás hidrogênio poderia ser capturado pelo eletrodo, segundo a reação abaixo:



contribuindo para a corrente de corrosão. Tal fato está em concordância com a aplicação de potenciais positivos, para os quais ocorre a reação de oxidação de gás hidrogênio, liberando íons H^+ . Ao mesmo tempo, aconteceria um processo análogo ao proposto na reação (III.9), porém com a participação de moléculas de água:



Neste caso, o elétron liberado por esta reação poderia ser também utilizado para a deposição de cobre, reduzindo os íons Cu^{2+} presentes no eletrólito e aumentando a taxa crescimento do filme.

As reações acima propostas estão em ótima concordância com os resultados observados. Além da corrente anódica observada nos CV's obtidos em soluções contendo HF, a presença de oxigênio na interface metal/silício foi detectada por espectroscopia Auger (figura III.12) em amostras depositadas sob regime anódico. No espectro RBS apresentado na figura III.13, também fica evidente a presença de oxigênio, assim como a corrosão de silício indicada pela interface pouco abrupta. Nestas deposições, não foi observada a formação de gás hidrogênio, mais um fator que está de acordo com o sugerido.

A corrente anódica observada depende das quantidades de CuSO_4 e de HF no eletrólito, resultado evidenciado pelas curvas presentes na figura III.6. Para altas concentrações de ácido fluorídrico em relação à de sulfato de cobre, o que determina o valor da corrente de saturação é a quantidade do sal na solução. O aumento no valor da referida corrente seria provocado por uma maior taxa de oxidação do silício, determinada pelo aumento na concentração de cobre assumindo a reação (III.13). Outra contribuição seria um efeito catalisador do metal depositado na formação das ligações Si-O, favorecendo o processo previsto na equação (III.14), a qual cresceria com aumento na taxa de deposição de cobre provocada pela maior quantidade do mesmo na solução. Tal fato está de acordo com o trabalho de Gräf et al. [Gräf, 1991], onde amostras cobertas com menos de uma monocamada do metal apresentaram a formação de SiO_x e Si-OH após a lavagem das mesmas em água deionizada. Em contrapartida, para baixas concentrações de HF, o fator que determina o valor da corrente é a quantidade do ácido na solução, como pode ser concluído do início das curvas (a) e (b) da referida figura. Isto confirma a necessidade da reação (III.7), a qual não produz corrente, mas ocorre rapidamente, permitindo que o processo não cesse pela falta de ligações Si-H imposta pela aumento no número de ligações Si-OH prevista nas reações (III.13) e (III.14), conforme sugere a dependência linear observada com a concentração de HF.

A reação (III.12) se refere a um processo espontâneo e, como tal, não depende do potencial aplicado. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o crescimento do filme metálico estaria ocorrendo mesmo para potenciais relacionados à oxidação do cobre (maiores que o referente à sua redução). Suas características morfológicas são bastante semelhantes, independentemente do potencial aplicado nestas condições, resultado que foi observado na seção Deposições do presente capítulo. Conseqüentemente, após a imersão da lâmina de silício na solução, ocorre a criação de núcleos de cobre, mesmo sob regime de corrente anódica, a qual também assinala um excesso de cargas positivas na superfície do eletrodo de trabalho. A formação e crescimento destes núcleos consome os cátions Cu^{2+} localizados na camada de Helmholtz, já depletada como resultado da polarização do substrato de forma a repelir íons positivos. Isto diminui a concentração destes íons e o valor máximo que é alcançado pela corrente catódica durante a obtenção do CV (curvas (a) a (g) na figura III.5). Tal fato seria evidenciado pelo reaparecimento do pico na corrente catódica para concentrações de HF superiores à 70mM se o potencial a partir do qual é iniciada a varredura corresponde ao regime catódico (figura III.5-h), evitando assim a presença de corrente anódica. A diminuição do referido pico com o aumento da concentração de HF indica que o consumo de íons de cobre, durante o regime anódico, seria proporcional à concentração do ácido e, conseqüentemente, ao valor da corrente.

Como resultado do modelo proposto, existe a necessidade de fluxo de substâncias necessárias à reação de oxidação de silício e à deposição de cobre durante a evolução do processo. Os reagentes, como HF e íons de cobre, precisam difundir até a superfície do silício, assim como os produtos devem migrar para o interior da solução. Este mecanismo está ilustrado na figura III.15. A difusão das espécies químicas seria permitida pela porosidade do filme, característica que fora observada em figuras de micrografia SEM de amostras obtidas sob regime de corrente anódica (figura III.10), e pode ser inferida da sua menor densidade, conforme foi concluído da análise dos espectros RBS obtidos (figuras III.13 e III.14).

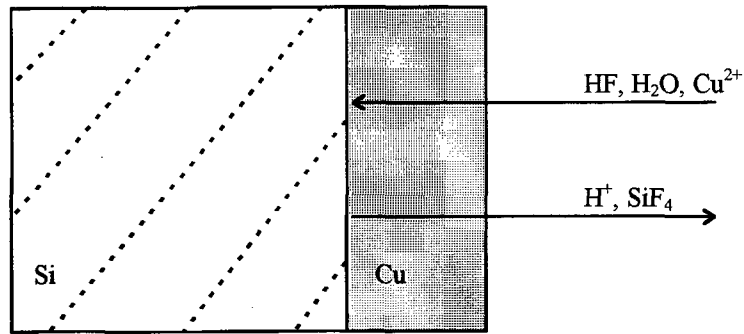


Figura III.15 - Esquema indicando a difusão de substâncias através do filme durante a deposição de cobre sob regime de corrente anódica.

Finalmente, a utilização de ácido bórico como aditivo em eletrólitos contendo ácido fluorídrico é outro fator que provoca o reaparecimento do pico de corrente catódica (figura III.7). Sua presença também elimina a corrente anódica existente nos voltamogramas obtidos em soluções contendo os demais ácidos, não sendo observado o crescimento de filmes para potenciais relacionados a processos de oxidação do cobre. Seu exato papel ainda não foi determinado, porém indícios de uma possível adsorção na superfície do substrato, conforme citado na seção anterior para explicar sua influência na densidade de núcleos dos filmes eletrodepositados, estaria de acordo com os resultados observados. Este mecanismo impediria o consumo de cátions Cu^{2+} antes da varredura atingir potenciais referentes à redução dos mesmos, permitindo assim o reaparecimento do referido pico. Também impediria a ação do HF na oxidação do silício, o que resultaria na ausência de corrente anódica (figuras III.3 e III.7). O fato de cobrir a superfície do eletrodo também seria explicado pelo potencial mais negativo necessário à nucleação do depósito de cobre, conforme é inferido da figura III.7. Outra possível explicação para seu papel seria o da participação em uma reação química com o HF, de forma a consumir o ácido e impedir a atuação deste no processo de corrosão do silício, provocando a diminuição da corrente anódica nestas condições, porém esta hipótese não está de acordo com resultados obtidos durante o trabalho, como a observação de regiões onde não houve a formação de filme em deposições realizadas com soluções que continham ácido bórico.

Capítulo IV - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Posteriores

A eletrodeposição de filmes metálicos, como o cobre, é totalmente viável como uma técnica alternativa de baixo custo e fácil manipulação. Filmes eletrodepositados de cobre sobre silício, utilizando soluções de CuSO_4 , não apresentaram contaminantes no interior da camada metálica. Somente oxigênio e carbono foram detectados na interface metal/Si. O carbono é suposto estar relacionado com o processo de limpeza da lâmina de silício, e o oxigênio, observado em amostras obtidas sob regime de corrente anódica, é devido ao processo de deposição, conforme modelo proposto, não sendo detectado para amostras catódicas. A utilização de HF e H_3BO_3 como aditivos ao eletrólito provaram ser de extrema importância, permitindo um aspecto metálico, boa adesão ao substrato, baixa susceptibilidade à oxidação e uniformidade superficial aos depósitos.

A realização de estudos voltamétricos mostrou-se fundamental na investigação das soluções empregadas para eletrodeposição e do comportamento do substrato, fornecendo informações importantes sobre o sistema eletrólito/eletrodo.

A deposição de cobre na presença de corrente anódica é um fator que não pode ser deixado de lado na eletrodeposição deste metal sobre silício quando eletrólitos contendo HF forem utilizados. Este processo está presente em um largo intervalo de potencial, mesmo para valores referentes a reações de oxidação do próprio metal. Um modelo para explicar os resultados obtidos nestas condições foi proposto.

Como sugestão para trabalhos futuros, é sugerido a deposição de outros metais sobre o semicondutor, assim como a utilização de outras orientações do cristal de silício além da (100), a fim de se estudar seus efeitos no crescimento de filmes. Novas condições para a eletrodeposição de cobre também poderiam ser testadas, como novos aditivos à solução. Finalmente, um estudo da estrutura cristalina dos depósitos, feitas por raios-X e outras técnicas, é de fundamental importância.

Apêndice A - Alguns Potenciais Padrão de Eletrodo

POTENCIAIS PADRÃO DE ELETRODO			
potencial de oxidação em volts		REDUTORES	potencial de redução (E^0) em volts
+3,04	$e^- + Li^+$	$\rightleftharpoons Li$	-3,04
+2,92	$e^- + K^+$	$\rightleftharpoons K$	-2,92
+2,90	$2e^- + Be^{2+}$	$\rightleftharpoons Be$	-2,90
+2,87	$2e^- + Ca^{2+}$	$\rightleftharpoons Ca$	-2,87
+2,71	$e^- + Na^+$	$\rightleftharpoons Na$	-2,71
+2,36	$2e^- + Mg^{2+}$	$\rightleftharpoons Mg$	-2,36
+1,66	$3e^- + Al^{3+}$	$\rightleftharpoons Al$	-1,66
+1,18	$2e^- + Mn^{2+}$	$\rightleftharpoons Mn$	-1,18
+0,76	$2e^- + Zn^{2+}$	$\rightleftharpoons Zn$	-0,76
+0,74	$3e^- + Cr^{3+}$	$\rightleftharpoons Cr$	-0,74
+0,48	$2e^- + Sn^{2+}$	$\rightleftharpoons Sn$	-0,48
+0,44	$2e^- + Fe^{2+}$	$\rightleftharpoons Fe$	-0,44
+0,41	$e^- + Cr^{3+}$	$\rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
+0,28	$2e^- + Co^{2+}$	$\rightleftharpoons Co$	-0,28
+0,25	$2e^- + Ni^{2+}$	$\rightleftharpoons Ni$	-0,25
+0,14	$2e^- + Sn^{2+}$	$\rightleftharpoons Sn$	-0,14
+0,13	$2e^- + Pb^{2+}$	$\rightleftharpoons Pb$	-0,13
0,00	$2e^- + 2H^+$	$\rightleftharpoons H_2$	0,00
-0,14	$2e^- + 2H^+ + S$	$\rightleftharpoons H_2S$	+0,14
-0,15	$2e^- + Sn^{4+}$	$\rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
-0,34	$2e^- + Cu^{2+}$	$\rightleftharpoons Cu$	+0,34
-0,52	$e^- + Cu^+$	$\rightleftharpoons Cu$	+0,52
-0,54	$2e^- + I_2$	$\rightleftharpoons 2I^-$	+0,54
-0,68	$2e^- + 2H^+ + O_2$	$\rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
-0,77	$2e^- + 2H^+ + O_2$	$\rightleftharpoons H_2O$	+0,77
-0,80	$2e^- + Ag^+$	$\rightleftharpoons Ag$	+0,80
-0,80	$2e^- + 4H^+ + 2NO_3^-$	$\rightleftharpoons 2H_2O + 2NO$	+0,80
-0,85	$2e^- + Hg^{2+}$	$\rightleftharpoons Hg$	+0,85
-0,96	$3e^- + 4H^+ + NO_3^-$	$\rightleftharpoons 2H_2O + NO$	+0,96
-1,07	$2e^- + Br_2$	$\rightleftharpoons 2Br^-$	+1,07
-1,33	$6e^- + 14H^+ + CrO_7^{2-}$	$\rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
-1,36	$2e^- + Cl_2$	$\rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
-1,50	$3e^- + Au^{3+}$	$\rightleftharpoons Au$	+1,50
-1,51	$5e^- + 8H^+ + MnO_4^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
-1,78	$2e^- + 2H^+ + H_2O_2$	$\rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78
-2,87	$2e^- + F_2$	$\rightleftharpoons 2F^-$	+2,87
		OXIDANTES	

Retirado do livro Química - Ricardo Feltre, Vol. 2, 2ª Edição, Editora Moderna: São Paulo,

1982.

Apêndice B - Barreira Schottky

Quando dois metais diferentes são colocados em contato, seus níveis de Fermi devem ser coincidentes após o equilíbrio termodinâmico. Esta condição é alcançada pela transferência de elétrons entre ambos os materiais, de tal forma que seus níveis se igualem. O fluxo de elétrons será do metal com menor função trabalho, a qual é a energia necessária para se remover um elétron que ocupa o nível de Fermi de um determinado material para o vácuo (elétron livre), para o de maior função trabalho, transferindo elétrons de um estado de energia potencial maior para o estado de menor energia potencial. A diferença entre as funções trabalho de cada metal corresponde então a uma diferença de potencial, chamada de potencial de contato.

Da mesma forma, o contato entre um metal e um semicondutor resultará no alinhamento do nível de Fermi do metal e do semicondutor. Serão analisados dois casos extremos: o contato com um semicondutor sem estados de superfície e o contato com um semicondutor com grande quantidade de estados de superfície.

O primeiro caso é exemplificado na figura B.1, onde à esquerda estão representados ambos os materiais afastados, com seus níveis relativos ao vácuo (E_0), e o semicondutor é tipo-n. A função trabalho do metal é denotada por $q\phi_m$. Para o semicondutor, estão representadas a banda de condução (E_c), a de valência (E_v), o nível de Fermi (E_f), a eletroafinidade do semicondutor ($q\chi$), a qual é a diferença entre o fundo da banda de condução e o nível de vácuo, e a quantidade qV_n , correspondente ao valor $E_c - E_f$. Num primeiro instante, e suposto apenas uma conexão por um fio condutor entre os dois materiais, ainda a uma distância δ um do outro. A partir dos valores anteriores, pode-se definir a função trabalho do semicondutor como $q\chi + qV$, sendo que o nível de Fermi do semicondutor é abaixado pela diferença entre a função trabalho do metal e do semicondutor, devido ao fluxo de elétrons deste último para o metal provocada pelo potencial de contato.

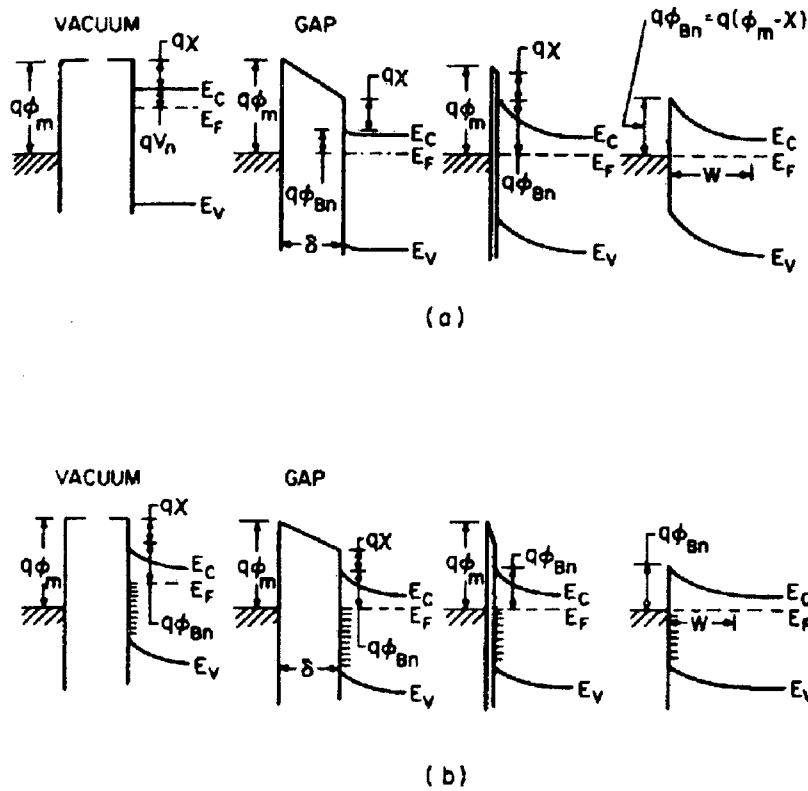


Figura B.1 - Diagramas representado os níveis de energia para um contato entre um metal e um semiconductor: a) sem estados de superfícies e b) com muitos estados de superfície. A letra q denota a carga de um elétron, W a largura da camada de depleção e os demais símbolos são apresentados no texto. Retirado do livro Physics of Semiconductor Devices - S. M. Sze, 2nd Edition, Wiley: New York(1981).

Ao se aproximarem, existirá um aumento do número de cargas negativas no metal, compensada por um aumento de cargas positivas no semiconductor. Como este último possui relativamente uma baixa concentração de portadores, este excesso de carga positiva se distribuirá sobre uma pequena região próxima à sua superfície, a região da barreira. Quando a distância δ é da ordem das distâncias interatômicas, a separação entre os materiais se torna transparente aos elétrons, é obtido o caso limite, onde o valor da altura da barreira de potencial formada será:

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi$$

Para o mesmo caso em um semiconductor tipo-p, seu valor será:

$$\phi_{Bn} = E_g/q - (\phi_m - \chi)$$

onde E_g é a energia de gap do semiconductor.

No outro caso extremo, onde existe uma grande quantidade de estados de superfície no semiconductor, o esquema mais a esquerda denota o equilíbrio entre estes estados e o interior do material, mas não entre o semiconductor e o metal. Neste caso, os estados de superfície estão ocupados até o nível de Fermi. Quando a conexão elétrica entre ambos os materiais é realizada, novamente o nível de Fermi é abaixado, em relação ao do metal, em um valor igual ao do potencial de contato, produzindo um campo elétrico na região de separação. Porém, se a quantidade de níveis de superfície é suficientemente grande para acomodar o excesso de carga recebido, a densidade de cargas na superfície do semiconductor não será alterada. Como resultado, a altura da barreira de potencial será uma função somente das propriedades do semiconductor, independente da função trabalho do metal.

Na prática, o valor da barreira varia pouco com o metal empregado na junção, como mostra a tabela IV para silício tipo-n (ϕ_{Bn}) e tipo-p (ϕ_{Bp}). É importante notar que a soma entre as alturas de barreira para um mesmo material corresponde, dentro do erro experimental das medidas, ao valor do gap do semiconductor (1,10eV).

Tabela IV - Valores da barreira Schottky para contato de diversos metais com silício.

Metal	Ag	Al	Au	Cu	Ni	Pb
ϕ_{Bn} (eV)	0,56	0,50	0,81	0,69	0,67	0,41
ϕ_{Bp} (eV)	0,54	0,58	0,34	0,46	0,51	0,55

Retirado do livro Metal-semiconductor Contacts - E. H. Rhoderick, Clarendon Press: Oxford(1980).

Apêndice C - Relação de Trabalhos Publicados Relacionados à Dissertação

1. L. F. O. Martins, A. A. Pasa, C. M. Hasenack, S. G. dos Santos Filho, P. C. T. D'Ajello, W. P. Losch, M. A. Fiori e E. M. Boldo, Deposição Eletrolítica e Química de Cu sobre Si, XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, 1996.
2. P. C. T. D'Ajello, L. F. O. Martins, A. A. Pasa, J. C. de Lima, C. M. Hasenack, Deposição Eletrolítica de Cu sobre n-Si no Regime Anódico - Aspectos Teórico, XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, 1996.
3. L. F. O. Martins, C. M. Hasenack, P. C. T. D'Ajello, W. H. P. Losch and A. A. Pasa, *Electrochemical Deposition of Cu on n-Si*, 189th Meeting of The Electrochemical Society, May 5-10, Los Angeles/USA, Meeting abstracts, Vol. 96-1, pg. 1371, 1996.
4. Sebastião G. dos Santos Filho, Luiz F. O. Martins, Paulo C. T. D'Ajello, A. A. Pasa and Claus M. Hasenack, *Electroless- and Electro-Plating of Cu on Si*, E-MRS Spring Meeting, June 4-7, Strasbourg/France, Book of abstracts, pg. J-3, 1996.
5. Sebastião G. dos Santos Filho, Luiz F. O. Martins, Paulo C. T. D'Ajello, A. A. Pasa and Claus M. Hasenack, *Electroless- and Electro-Plating of Cu on Si*, Microelectronic Engineering (no prelo).
6. L. F. O. Martins, S. G. dos Santos Filho, P. C. T. D'Ajello, C. M. Hasenack and A. A. Pasa, *Electrochemical Evidence of a Copper-induced Etching of n-type Si in Dilute Hydrofluoric Acid Solutions*, submitted to J. Electrochem. Soc. (1996).
7. L. F. O. Martins, L. Seligman, P. C. T. D'Ajello, A. A. Pasa and C. M. Hasenack: *Effect of HF and H₃BO₃ on the Electrochemical Deposition of Cu on n-Si*, Fall Meeting of the Materials Research Society, aceito para apresentação oral (1996).

Referências

- Alper, M.; Attenborough, K.; Hart, R.; Lane, S. J.; Lashmore, D. S. e Younes, C.; Appl. Phys. Lett., outubro (1993).
- Arnoldussen, T. C. e Rossi, E. M.; Annu. Rev. Mater. Sci. - Materials for Magnetic Recording, **15**, 379 (1985).
- Baizer, M. M.; Lund, H. (editores); Organic Electrochemistry, An Introduction and a Guide; Marcel Dekker: New York (1983).
- Beadle; Electrochem. Metall., **1**, 163 (1901).
- Bennet, C. W.; Trans. Am. Electrochem. Soc., **23**, 233 (1913).
- Bindra, P.; Gerischer, H. e Kolb, D. M.; J. Electrochem. Soc., **124** (7), 1012 (1977).
- Brenner, A. e Riddell, Grace, E. J.; J. Proc. Am. Electroplaters' Soc., **33**, 16 (1946).
- Brenner, A. e Riddell, Grace, E. J.; J. Proc. Am. Electroplaters' Soc., **34**, 156 (1947).
- Celis, J.-P.; Van Acker, K.; Callewaert, K. e Van Houtte, P.; J. Electrochem. Soc., **142** (1), 70 (1995).
- Chabal, Y. J. e Christman, S. B.; Phys. Rev. B, **29** (12), 6974 (1984).
- Chen, J. J.; Chien, H. Y., Sees, J. e Hall, L.; J. Electrochem. Soc., **143** (92), (1996).
- Chu, W. K.; Mayer, J. W. e Nicolet, M. A.; Backscattering Spectrometry, Academic Press: London (1978).
- CRSC - Searson, P. C. e Moffat, T. P.; Critical Reviews in Surface Chemistry, **3**, 172 (1994).
- De la Rue, W.; London and Edinburgh Phil. Mag., **9**, 484 (1836).
- Deligianni, H. e Romankiw, L. T.; IBM J. Res. Develop., **37** (2), 85 (1993).
- Dörbeck, F. H.; Solid-State Electronics, **9**, 1135 (1966).

- Eddowes, M. J.; *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 287 (1990).
- Efimov, E. A. e Erusalimchik, I. G.; *Electrochemistry of Germanium and Silicon*,
Medical & Technical Sumaries, Inc.: Washington, D. C. (1963).
- Ellingham, H. J. T.; *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, **10**, 109 (1935).
- Elwell, D.; *J. Cryst. Growth*, **52**, 741 (1981).
- Feldman, L. C. e Mayer, J. W.; *Fudamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-
Holland (1986).
- Gargner, J. W. e Bartlett, P. N.; *Nanotechnology*, **1**, 19 (1991).
- Gerischer, H. e Lubke, M.; *Ber. Bunsenges. Chem.*, **91**, 394 (1987).
- Gerischer, H. e Lubke, M.; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2782 (1988).
- Gerischer, H.; Allongue, P. e Kieling, V. C.; M.; *Ber. Bunsenges. Chem.*, **97**, 753
(1993).
- Gräff, D.; Grundner, M.; Mühlhoff, L. e Dellith, M.; *J. Appl. Phys.*, **69** (11), 7620
(1991).
- Hasenack, Claus Martin; *Relatório Interno N°2 - Grupo de Física do Estado Sólido -
Laboratório de Filmes Finos -CFM/UFSC* (1996).
- Heyns, M.; Hasenack, C.; de Keersmaecker, R. e Falster, R.; *Summer Course on
Manufacturing Science*, Imec v.z.w.: Leuven - Bélgica (1990).
- Higashi, G. S.; Chabal, Y. J.; Trucks, G. W. e Raghavachari, K.; *Appl. Phys. Lett.*, **56**
(7), 656 (1990).
- Horkans, J.; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1861 (1979).
- IME - *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group,
John Wiley: New York (1986).
- Jacobi; *British Patent 8610* (1840).

- Jakob, P. e Chabal, Y. J.; *J. Chem. Phys.*, **95**, 2897, (1991).
- Jakob, P.; Chabal, Y. J.; Raghavachari, K, Becker, R. S. e Becker, A. J.; *Surf. Sci*, **275**, 407, (1992).
- Jubber, M.; Wilson, J. I. B.; Davidson, J. L.; Fernie, P. A. e John, P.; *J. Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1477 (1989).
- Kern Jr., F. W.; Mitsushi, M.; Kawanabe, I.; Miyashita, M.; Rosenberg, R. W. e Ohmi, T.; *Proceeding of the 37th Ann. Tech. Mtg Proceedings, San Diego - CA* (1991).
- Kern, E. F.; *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **15**, 441 (1909).
- Kern, E. F.; U.S. Patent 946.903 (1910).
- Kern, W. e Puotinen, D.; *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
- Kern, W., *J. Electrochem. Soc.*; **137** (6), 1887 (1990).
- Langbein; *Electrochem. Metall.*, **3**, 310 (1903).
- Lashmore, D. S.; Oberle, R.; Dariel, M. P.; Bennet, L. H. e Swartzendruber, L.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **132**, 219 (1989).
- Lenczowski, S. K. J.; Schönenberger, C.; Gijs, M. A. M. e de Jonge, W. J. M.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **148**, 455 (1995).
- Liao, S. H. e Anderson, S. E.; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 208 (1993).
- Memming, R. e Schwandt, G.; *Surf. Sci.*, **4**, 109 (1966).
- Morita, Y. e Tokumoto, H.; *Appl. Phys. Lett.*, **67** (18), 2654 (1995)
- Norton, M. L. e Tang, H. Y.; *Chem. Mater.*, **3**, 431 (1991).
- Ozin, G. A.; *Adv. Mater*, **4**, 612 (1992).
- Rao, G. M.; Elwell, D. e Figelson, R. S.; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1940 (1980).
- Reineke, R. e Memming, R.; *Surface Science*, **192**, 66 (1987).
- Rhoderick, E. H.; *Metal-semiconductor Contacts*, Clarendon Press: Oxford (1980).

- Santos (1), S. G. F.; Pasa, A. A. e Hasenack, C. M.; *Microeletronic Engineering - a ser publicado* (1996).
- Santos (2), S. G. F.; *Oxidação Térmica Rápida do Silício: Influência dos Procedimentos de Limpeza e dos Perfis Temporais de Temperatura na Qualidade dos Óxidos de Porta - Tese apresentada à Escola Politécnica da USP* (1996).
- Searson, P. C.; *Advances in Electrochemical Science and Engineering* (Editores: H. Gerischer e C. W. Tobias), Vol. 4, VCH: Weinheim (Germany) (1995).
- Slezak, P. e Wieckowski, A.; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1038 (1991).
- Smee, A.; *Elements of Electrometallurgy*, 2ª Edição, Longmans, Green: London (1843).
- Stein, A.; Keller, S. W. e Mallouk, T. E.; *Science*, **259**, 1558 (1993).
- Stremsdoerfer, G.; Calais, C.; Martin, J. R.; Clechet, P. e Nguyen, D.; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 835 (1990).
- Stremsdoerfer, G.; Wang, Y.; Clechet, P. e Martin, J. R.; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3317 (1990).
- Struyk, C. e Carlson, A. E.; *Mon. Rev. Am. Electroplat. Soc.*, **33**, 923 (1946).
- Sullivan, M. V. e Eigler, J. H.; *J. Electrochem. Soc.*, **104** (4), 226 (1957).
- Switzer, J. A.; Hung, C.-J.; Breyfogle, B. E.; Shumsky, M. G.; Van Leeuwen, R. e Golden, T. D.; *Science*, **264**, 1573 (1994).
- Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; Higashi, G. S. e Chabal, Y. J.; *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 504 (1990).
- Turner, D. R.; *J. Electrochem. Soc.*, **103** (402), (1958).
- Ubara, H.; Imura, T. e Hiraki, A.; *Solid State Commun.*, **50**, 673 (1984).
- Walsh, R.; *Acc. Chem. Res.*, **14**, 246 (1981).
- Watanabe, S.; Nakayama, Y. J. e Ito, T.; *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1458 (1991).

Willson, K. S.; Du Rose, A. H. e Ellis, D. G.; *Plating*, **35** (252), 304 (1948).

Wisniewski, C.- Caracterização de Filmes de Cobalto Eletrodepositado sobre Silício tipo-p , Dissertação apresentada na UFPr - Departamento de Física (1995) (2).

Wisniewski, C.; Denicoló, I. e Hümmelgen, I. A.; *J. Electrochem. Soc.*, **142** (11), 3889 (1995) (1).