

ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu SOBRE Si MONOCRISTALINO

L. F. O. Martins¹, L. Seligman², S.G. dos Santos³, P.C.T. D'Ajello¹, W.P. Loschi⁴, C.M. Hasenack^{1,3,*} e A. A. Pasa¹

¹Laboratório de Filmes Finos e Superfícies, FSC/UFSC, C. P. 476,

88040-900 Florianópolis, SC, Brasil.

²CPGEM/UFSC, SC, Brasil.

³LSI/PEE/EPUSP, São Paulo, SP.

⁴PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

Palavras-chave: eletrodeposição, filmes finos, silício.

RESUMO

A deposição eletroquímica de Cu sobre Si tipo-n foi investigada por voltametria cíclica. A aparência, morfologia e pureza dos filmes depositados foram caracterizados por SEM, AES e por RBS. Os resultados mostram a formação de depósitos metálicos sob regime catódico, e também sob regime anódico sempre que HF for adicionado à solução de sulfato de cobre. Os filmes de Cu preparados sob esta última condição exibem uma estrutura granular compacta e homogênea independente do potencial aplicado durante a deposição. Já os depósitos obtidos em regime catódico dependem do potencial e dos aditivos no eletrólito, para a concentração de ions de Cu utilizada.

ABSTRACT

The electrochemical deposition of Cu on n-Si was investigated by cyclic voltammetry. The appearance, morphology and purity were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Auger electron spectroscopy (AES) and Rutherford backscattering (RBS). The results show the formation of metallic deposits under cathodic regime, and also under anodic regime if HF was added to the copper-sulfate containing solution. The Cu films prepared under this latter condition exhibited a homogeneous and compact granular structure, not showing a potential dependence. But the morphology of the deposits obtained under the cathodic regime changes with the deposition potential and the electrolyte additives, for the Cu concentration used in this work.

1. INTRODUÇÃO

A deposição eletroquímica de metais sobre semicondutores é considerada uma área atrativa não só para pesquisas básicas, mas também para aplicações tecnológicas. Publicações recentes demonstram a preocupação com a eletrodeposição de filmes metálicos sobre Si ou GaAs^{1,2}.

Em contraste com outras técnicas, e apesar de ser conhecida há bastante tempo, a eletrodeposição não tem sido ainda suficientemente explorada com o objetivo de depositar filmes metálicos diretamente sobre semicondutores. Existem várias vantagens desta técnica para a deposição de filmes finos: a

baixa temperatura de processamento, a forte tendência de filmes eletrodepositados crescerem epitaxialmente, o fato de ser um processo relativamente simples e de baixo custo para implantação e manutenção.

A produção de filmes de Cu se justifica por ser este um material adequado a interconexões em circuitos integrados (baixa resistividade elétrica e alta resistência à eletromigração)³ e também por estar sendo utilizado como camada não magnética em multicamadas moduladas. Considerando essas aplicações, vários grupos de pesquisa estão investigando a deposição de filmes finos de Cu por deposição induzida por laser, PVD (deposição física por vapor) e CVD (deposição química por vapor)³. Neste trabalho foi investigada a eletrodeposição de filmes finos de cobre utilizando a técnica de deposição potencioestática.

2. ARRANJO EXPERIMENTAL

Os experimentos eletroquímicos foram realizados na ausência de luz, em uma célula convencional de três eletrodos. A cuba eletroquímica foi construída utilizando acrílico e polícloro de vinila (PVC), os quais são materiais resistentes à ação de HF. Uma folha de platina foi empregada como contra-eletródo e uma lâmina de aço como suporte para o eletródo de trabalho, no caso, Si. Foi utilizado um potencioestato PAR 362 para controlar o potencial relativo a um eletródo de referência de calomelano saturado (SCE). Voltamogramas cíclicos foram obtidos variando-se o potencial de +0,80V a -0,80V, com uma taxa de varredura de 20mV/s. A aquisição de dados foi realizada por um conversor AD/DA instalado em um microcomputador PC.

Lâminas de Si tipo-n (100) monocristalino com resistividade de 10 ohm.cm e medindo 11mm x 11mm foram utilizadas como substrato semicondutor. O processo de limpeza consistia em submergir o Si em uma solução aquosa contendo 10% de HF durante aproximadamente 15s, visando a remoção de uma possível camada superficial de óxido. O contato ôhmico na parte posterior do Si foi conseguido com uma liga eutética de Ga-Al, produzida à temperatura ambiente. As amostras eram então fixadas ao suporte de aço empregando uma cola condutora à base de prata, e o eletródo de trabalho eletricamente isolado da solução utilizando-se uma fita adesiva dupla-face. A área exposta ao eletrólito consistia

* in memoriam

em um círculo com diâmetro de 6mm. Antes do experimento ser iniciado, todo o eletrodo era novamente submetido ao processo de limpeza em solução diluída de HF, promovendo a decapagem do óxido que porventura havia se formado sobre a lâmina de Si.

Vários eletrólitos, a serem descritos abaixo, contendo cobre a uma concentração constante foram testados:

1. 13mM CuSO₄
2. 13mM CuSO₄ + 93mM HF
3. 13mM CuSO₄ + 93mM HF + 500mM H₃BO₃.

O valor do pH variou de 4,5 a 1,5 conforme a quantidade adicionada de HF. As soluções de deposição, bem como a solução utilizada no processo de limpeza das amostras, foram preparadas com água deionizada com resistividade de 18Mohm.cm e reagentes com grau analítico.

Para a obtenção dos espectros RBS, foram utilizadas partículas alfa ($\theta_i=0^\circ$ e $\theta_f=10^\circ$) com energia próxima à de ressonância por átomos de oxigênio, visando detectar a presença deste elemento no alvo.

3. RESULTADOS

3.1 VOLTAMETRIA

Voltamogramas cíclicos fornecem um grande número de informações sobre o sistema eletrodo/eletrólito, evidenciando o efeito de aditivos na solução. Também é obtida 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.

Um voltamograma cíclico típico para eletrodo de Si na solução padrão, isto é, contendo apenas 13mM CuSO₄, é apresentado na figura 1a. Pode-se observar um laço de nucleação e um pico catódico, devido à redução de íons Cu²⁺ do eletrólito na superfície do substrato. Não foi verificada a presença de corrente anódica durante toda a varredura de potencial e, portanto, não houve dissolução do filme de Cu depositado na parte catódica do voltamograma. Este fato foi consequência da formação de uma barreira Schottky entre o depósito metálico e o substrato de Si, cuja altura foi medida através de curvas CxV e IxV, resultando no valor 0,5eV. O valor máximo de corrente no pico catódico é proporcional à concentração de Cu²⁺ na solução, e é maior para valores crescentes de taxas de varredura, conforme o esperado para uma reação limitada por difusão⁴. O potencial relativo ao início da redução de Cu²⁺ sobre Si, cujo valor obtido é -0,31V para solução padrão, é mais negativo que o valor esperado de -0,10V para superfícies metálicas. Essa diferença pode ser explicada por um potencial adicional necessário ao processo de nucleação sobre substrato de Si e uma resistência ôhmica maior, inerente ao eletrodo semiconductor.

A adição de 93mM de HF à solução padrão resultou na diminuição do pH de 4,5 para 1,5. A presença do ácido no eletrólito alterou significativamente a forma do voltamo-

grama (figura 1b). O valor de pico da corrente catódica é menor que o da solução padrão, aproximadamente, por um fator três. A introdução de HF, como esperado, teve como consequência o aparecimento de uma corrente anódica bastante pronunciada, relacionada ao processo de corrosão de Si⁵. O seu valor é da ordem de 0,1 mA/cm², sendo detectado desde o início da varredura de potencial. Foi observado que, para uma concentração constante de Cu²⁺, o valor máximo da corrente catódica decresce com o aumento da concentração de ácido fluorídrico, até o valor utilizado para a obtenção do voltamograma da figura 1b. Por outro lado, o valor da corrente anódica é proporcional ao acréscimo de HF à solução. Mesmo ocorrendo um processo de corrosão, foi observada a formação concomitante de um filme de cobre para deposições realizadas neste regime de corrente, conforme será apresentado na seção seguinte.

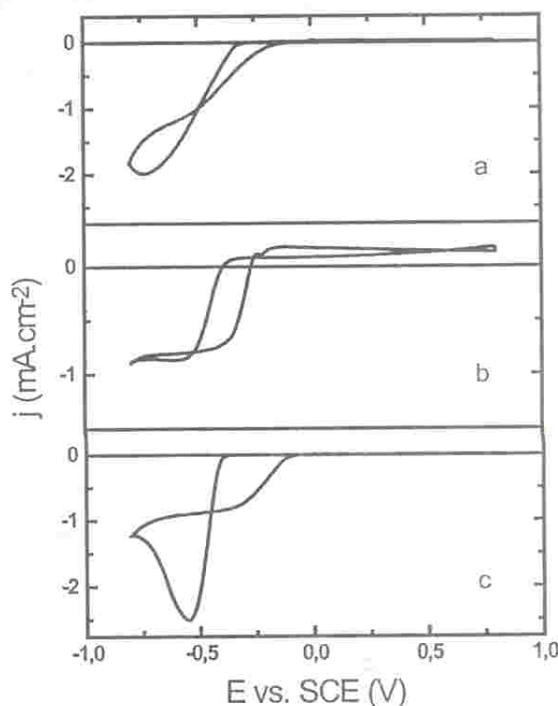


Figura 1 - Voltamogramas cíclicos obtidos em três diferentes soluções contendo CuSO₄ utilizando eletrodo de Si.

Um outro efeito significativo esteve presente quando foi adicionado H₃BO₃ à solução anterior, contendo CuSO₄ e HF. Como pode ser inferido da análise da figura 1c, a corrente anódica não foi mais detectada, e o laço de nucleação tornou-se mais pronunciado que o observado para a solução padrão. Este eletrólito apresentou melhor condutividade, o que pode ser concluído pela maior inclinação da curva j-V no começo do processo de redução de íons Cu²⁺. As soluções que contêm maior concentração de ácido fluorídrico (menor pH) são mais condutoras, estreitando assim o pico de redução.

3.2 DEPOSIÇÃO

Uma discussão sobre a morfologia dos filmes depositados pode ser feita baseada em micrografias SEM, para as diferentes soluções utilizadas. Espectros RBS e AES foram obtidos visando o estudo da estrutura dos depósitos e a detecção de contaminantes.

Os filmes de Cu produzidos com o emprego da solução padrão apresentaram uma morfologia não homogênea na superfície, com aspecto tridimensional dos grãos (figura 2). Foi observada uma dependência direta da densidade de número de grãos com o valor do potencial de deposição.

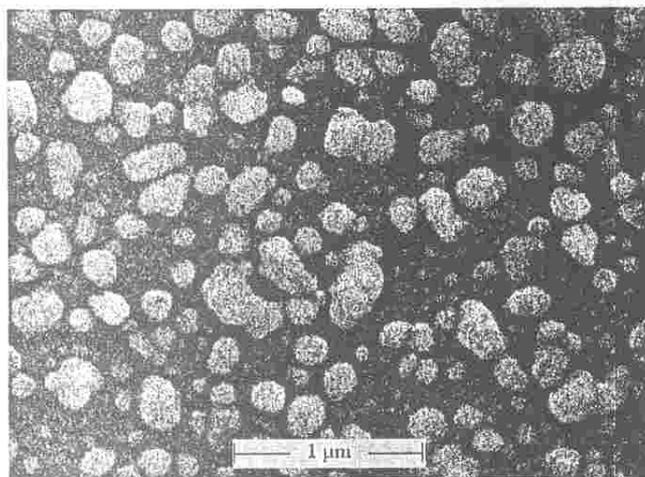


Figura 2 - Micrografia SEM obtida de um filme de cobre depositado em solução contendo 13mM CuSO_4 (-0,40V x 120s).

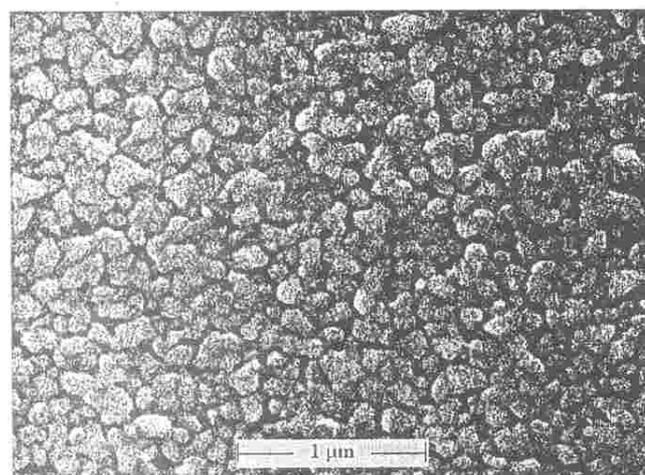


Figura 3 - Micrografia SEM obtida de um filme de cobre depositado em solução contendo 13mM CuSO_4 + 93 mM HF (-0,40V x 120s).

HF foi adicionado à solução padrão visando promover uma limpeza *in situ* da superfície de silício até o início da deposição (aplicação de potencial). Para valores pouco negativos de potencial, os filmes de cobre apresentaram-se mais ho-

mogêneos (figura 3), com grãos menores em relação aos obtidos com o emprego do eletrólito padrão. Contudo, com a utilização de valores mais negativos de potencial, os depósitos exibiram uma morfologia gradativamente menos homogênea, tendendo a um aspecto semelhante ao apresentado na figura 2.

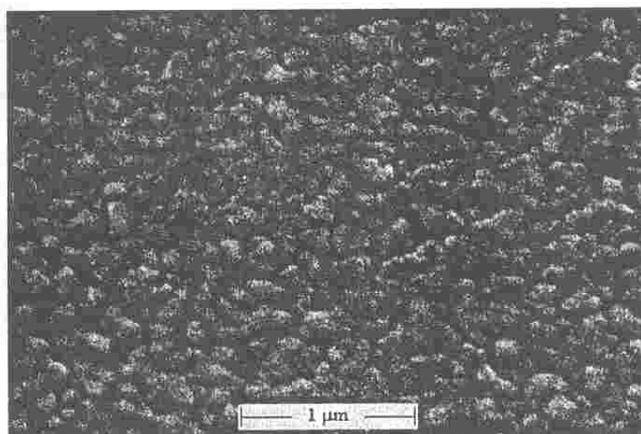


Figura 4 - Micrografia SEM obtida de um filme de cobre depositado em solução contendo 13mM CuSO_4 + 93mM HF (-0,28V x 300s).

Especificamente para a solução 2, a qual contém CuSO_4 e HF, também foi observada a formação de depósito de cobre para potenciais mais positivos que -0,30V, relativos à presença de corrente anódica. Como pode ser concluído da análise do voltamograma cíclico para esta solução (figura 1b), potenciais tão diferentes como -0,28V e +0,40V resultam no mesmo valor de corrente, o que sugeriria filmes com a mesma morfologia. Este fato foi realmente verificado: em ambos os casos observou-se um filme bastante homogêneo (figura 4).

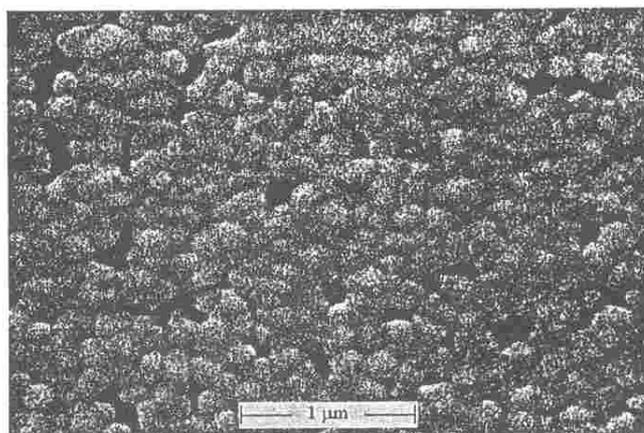


Figura 5 - Micrografia SEM obtida de um filme de cobre depositado em solução contendo 13mM CuSO_4 + 93mM HF + 0,5M H_3BO_3 (-0,40V x 300s).00

Conforme apresentado na seção anterior, a adição de 0,5M de H_3BO_3 à solução contendo 13mM de CuSO_4 e 93mM de

HF resultou em modificações significativas no voltamograma (figura 1c). Contudo, o filme depositado com o emprego desta solução (figura 5) exibiu uma morfologia bastante semelhante ao obtido sob regime de corrente anódica (figura 4). Entretanto, pode-se observar regiões onde não houve crescimento do depósito (regiões escuras). Também para este eletrólito, os filmes são gradativamente menos homogêneos com o aumento do potencial de deposição. Os depósitos obtidos com a utilização da solução 3 exibiram aspecto metálico, o qual foi preservado mesmo após uma prolongada exposição ao ar.

A figura 6 apresenta o espectro RBS obtido de uma amostra preparada sob regime catódico utilizando a solução 3 (curva b) superposto ao espectro de uma amostra depositada sob regime de corrente anódica (curva a). É evidente a presença de oxigênio na interface Cu/Si para o filme obtido anodicamente com a solução 2. Pode ser verificado pela análise dos espectros que a interface metal/semicondutor para o depósito obtido com o eletrólito contendo H_3BO_3 é mais abrupta. O filme produzido utilizando esta solução também apresentou densidade superior, conforme comparação entre as alturas do pico referente ao metal para cada espectro.

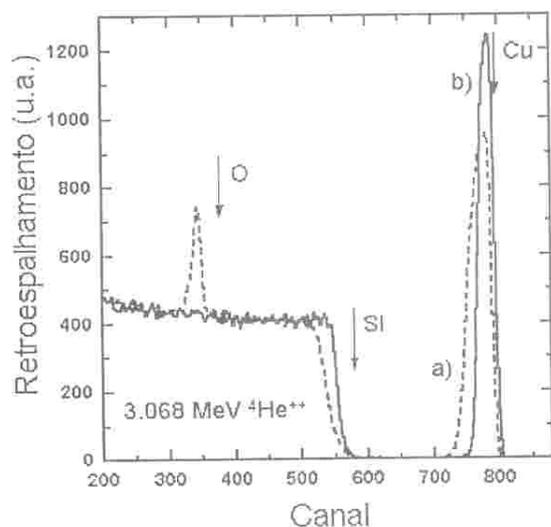


Figura 6 - Espectros RBS de amostras obtidas sob regime de corrente: a) anódico e b) catódico.

A fim de se identificar contaminantes no interior dos filmes, foram obtidos espectros AES de amostras preparadas sob diversas condições de deposição. Em nenhum dos casos foram encontrados sinais de impurezas nos depósitos no nível de detecção desta técnica. Apenas em amostras preparadas sob regime de corrente anódica foi detectada a presença de oxigênio. Pode ser concluído pela análise do espectro b) da figura 7 (obtido a partir da amostra cuja micrografia foi apresentada na figura 4) que a contaminação se encontra na interface Cu/Si, confirmando os resultados apresentados de medidas RBS.

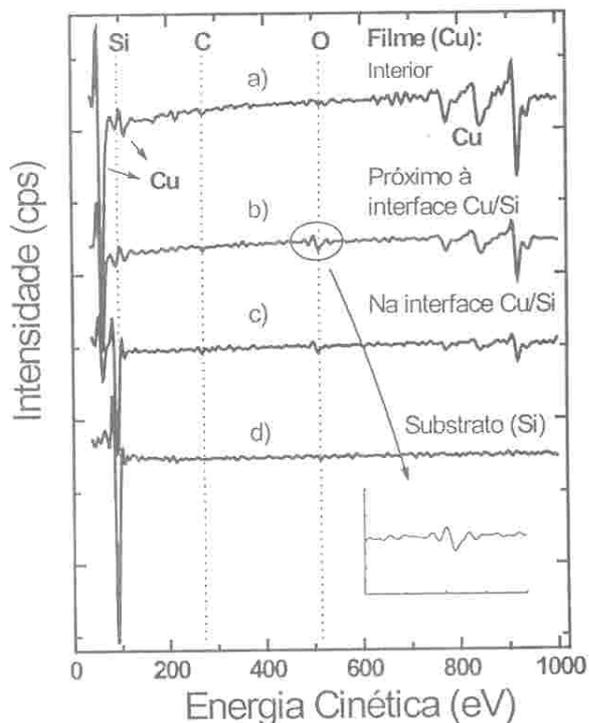


Figura 7 - Espectros AES de uma amostra obtida utilizando a solução 2 (-0,28V x 300s).

4. CONCLUSÃO

Soluções contendo 13mM de $CuSO_4$ foram utilizadas para a eletrodeposição de filmes finos de cobre sobre silício. A técnica de voltametria cíclica foi empregada a fim de se estudar o comportamento eletroquímico dos diversos eletrólitos. A partir de micrografias SEM, foi investigada a influência na morfologia dos depósitos causada pela variação do potencial de deposição, bem como pela adição de HF ou HF e H_3BO_3 ao eletrólito.

Os filmes preparados com a solução contendo apenas $CuSO_4$ apresentaram grãos com aspecto tridimensional e baixa homogeneidade. A adição de HF resultou em depósitos com morfologia homogênea para potenciais pouco negativos. Somente neste caso foi observada a deposição de cobre sob regime de corrente anódica, cujos filmes exibiram o mesmo aspecto, independentemente do potencial aplicado. Na presença de H_3BO_3 foram obtidos filmes mais homogêneos sob regime catódico. Porém, a uniformidade dos mesmos também diminuiu com a utilização de potenciais mais negativos.

Os espectros RBS e AES revelaram apenas a presença de oxigênio como contaminante na interface Cu/Si para amostras depositadas sob regime anódico. Os filmes produzidos neste regime apresentaram densidade inferior.

A partir destes resultados, a eletrodeposição de Cu demonstra ser bastante promissora na produção de filmes metálicos com alto grau de pureza diretamente sobre Si.

4. BIBLIOGRAFIA

- ¹ C. Wisniewski, I. Denicoló e I. A. Hümmelgen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3889 (1995).
- ² G. Scherb e D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 151 (1995).
- ³ J. Li, T. E. Seidel e J. W. Mayer, *MRS Bulletin*, **XIX (8)**, 15 (1994).
- ⁴ *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, John Wiley: New York (1986).
- ⁵ L. F. O. Martins, L. Seligman, S. G. Santos Filho, P. C. T. D'Ajello, C. M. Hasenack e A. A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L106-L108 (1997).