

INTERAÇÃO DA ATMOSFERA RESIDUAL EM FILMES DE ALUMÍNIO,
NÍQUEL E TITÂNIO RECÉM-EVAPORADOS

A.A.P. Pohl e A.J. Damião

Instituto de Estudos Avançados - CTA; Caixa Postal 6044
12.231 - São José dos Campos - SP

Um elipsômetro fotométrico automático, acoplado a uma câmara de evaporação à vácuo, foi utilizado no estudo da cinética de oxidação, à temperatura ambiente, de filmes de alumínio, níquel e titânio recém-evaporados. São apresentadas e discutidas: (i) as variações dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ como função da exposição dos filmes à atmosfera da câmara ($P = 1 \times 10^{-5}$ Torr); (ii) o crescimento de filmes de óxido de alumínio para diferentes condições do metal evaporado.

Filmes finos, oxidação, elipsometria.

1. INTRODUÇÃO

Foi estudada, por elipsometria fotométrica, a influência da atmosfera residual de uma câmara de evaporação à vácuo em filmes metálicos recém-depositados.

O arranjo experimental permite a determinação "in situ" das propriedades ópticas (índice de refração e coeficiente de extinção) de um filme metálico e o posterior acompanhamento das alterações devidas à atmosfera residual.

Foram evaporados filmes de alumínio, níquel e titânio e seus respectivos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ determinados.

A comparação com a teoria clássica de Drude-Tronstedt mostra um comportamento anômalo para Ψ , explicado por um processo de quimisorção/incorporação quando da formação do filme de óxido.

Em etapa posterior, calculou-se a razão de crescimento de um filme homogêneo de óxido em filmes de alumínio evaporado. O programa desenvolvido por McCrackin é utilizado no cálculo da espessura dessas camadas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Filmes de alumínio, níquel e titânio foram depositados por evaporação térmica em substratos de vidro à temperatura ambiente e pressão $< 10^{-5}$ Torr.

As lâminas de vidro foram submetidas a tratamento desengraxante (tricloro etileno, acetona e etanol) em ultra-som. Dentro da câmara de evaporação foram bombardeadas com íons de Argônio, por 15 minutos, a uma pressão de 50 mTorr.

O filamento e o material a ser depositado foram degasados durante 30 minutos, colocando-se um "shutter" em frente ao filamento.

Os filmes metálicos foram depositados sob diversas taxas de evaporação e possuíam espessura variando entre 800 e 2000 Å. Tal estimativa foi baseada no cálculo desenvolvido por Holland [1].

O elipsômetro utilizado é do tipo fotométrico automático, já descrito anteriormente [2]. O ângulo de incidência do feixe de luz (la ser HeNe, $\lambda = 6328$ Å) no substrato foi fixado em 70° .

A influência da birefringência óptica das janelas (vidro BK-7) da câmara nos parâmetros elipsométricos foi minimizada através do reczimento das mesmas por um período de três horas até uma temperatura de 250°C . O resfriamento deu-se em cinco horas, com queda gradual de temperatura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Trabalhos já publicados [3, 4, 5, 6] revelam que a alteração nas constantes ópticas de filmes evaporados é determinada pelas oxidações volumétrica e superficial não-controladas e pela adsorção de vapor d'água nas superfícies, durante e após o processo de deposição.

A teoria clássica de Drude-Tronstad [7] para o crescimento de um filme transparente ($K = 0$) em um substrato absorvente aponta variações lineares dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ em função da espessura d do filme:

$$\Delta - \Delta' = - Ad/\Psi$$

$$\text{para } d \ll \lambda$$

$$\Psi - \Psi' = Bd$$

Os parâmetros Ψ' e Δ' correspondem aos valores dos ângulos elipsométricos para o substrato absorvente ($K \neq 0$), antes do crescimen

to do filme. As constantes A e B são funções do ângulo de incidência, das constantes ópticas do filme e substrato e do comprimento de onda de luz utilizada. Nota-se, das equações acima, que Ψ deve aumentar enquanto Δ deve diminuir à medida que um filme cresce.

O crescimento de um filme transparente de óxido na superfície de um filme metálico evaporado segue as mesmas equações acima. As figuras I e II são o resultado típico de cerca de 150 deposições realizadas à temperatura ambiente e pressão de 10^{-5} Torr. Tais figuras mostram a variação dos ângulos elipsométricos em função da exposição da superfície metálica à atmosfera residual da câmara de deposição.

A figura I revela as variações de Ψ e Δ para filmes de alumínio de diversos graus de pureza, evaporados sob diferentes taxas de deposição. A figura II mostra esta variação para filmes metálicos de alumínio, níquel e titânio de baixo grau de pureza. Os valores iniciais Ψ' e Δ' do substrato metálico foram medidos imediatamente após o término de cada deposição. Em ambas as figuras observa-se, sob condições fixas de temperatura e pressão, a diferença na variação de Ψ e Δ para cada filme. Isto é explicado pelas diferentes propriedades dos filmes obtidos em cada evaporação. Tal diferença tem sua origem tanto no processo de limpeza do substrato como principalmente no grau de pureza do material usado e na taxa com que este é depositado.

Entretanto, a esperada subida em Ψ , prevista pela teoria Dru de-Tronstadt, não é observada. Resultados recentes [8, 9, 10], utilizando outras técnicas de análise de superfícies, têm mostrado que o comportamento anômalo de Ψ revela o estágio inicial de crescimento do filme de óxido, isto é, observa-se o processo de quimisorção/incorporação dos átomos e moléculas da atmosfera residual na superfície metálica. A oxidação propriamente dita, com a subida de Ψ , ocorre num estágio posterior, quando se tem uma camada uniforme de filme no substrato metálico.

Nossos resultados não detectaram a posterior subida em Ψ . Segundo Grimblot e Eldridge [6], a pressões maiores (10^{-5} - 10^{-3} Torr) o processo de oxidação, ocorrendo mais rapidamente, mascara o estágio inicial de incorporação.

- Estimativa da espessura dos filmes de óxido.

Uma estimativa da espessura dos filmes de óxido pode ser obtida considerando-se que uma camada fina e homogênea seja formada no substrato metálico. Utilizando-se o programa elaborado por F.L. McCrackin

[11] e os valores das constantes ópticas do substrato e do filme, calcula-se a espessura a partir dos ângulos elipsométricos medidos.

A figura III mostra a taxa de crescimento de filmes de óxido de alumínio (Al_2O_3), determinada a partir dos dados da figura I. Considera-se que o óxido seja transparente e tenha índice de refração $n_F = 1,635$ [12] para o comprimento de onda do HeNe, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$. A exatidão deste cálculo está limitada por diversos fatores. Entre eles, cita-se a não uniformidade da camada de óxido e sua não homogeneidade. A superfície ainda pode estar contaminada por vapor d'água e compostos de carbono oriundos da bomba difusora. A análise da superfície dos filmes por ESCA [13], revelou a presença de alumínio, óxido de alumínio e carbono. Contudo, os valores numéricos obtidos estão em concordância com a literatura [8, 12].

4. CONCLUSÃO

O acoplamento de um elipsômetro fotométrico a uma câmara de evaporação à vácuo permite o estudo das mudanças que ocorrem na superfície de um filme, em seu próprio local de deposição. As variações dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ revelam o crescimento de um filme de óxido, originado da interação da superfície do metal evaporado com a atmosfera residual da câmara.

Este estudo mostrou a importância da observação dos fenômenos que ocorrem com o filme ainda dentro da câmara. Assim, este trabalho mostra como propriedades ópticas com valores diferentes puderam ser obtidas de condições iniciais (pressão, temperatura, limpeza do substrato) aparentemente iguais. Tal fato confirma, portanto, a necessidade de utilização de materiais de alto grau de pureza e de altas taxas de deposição.

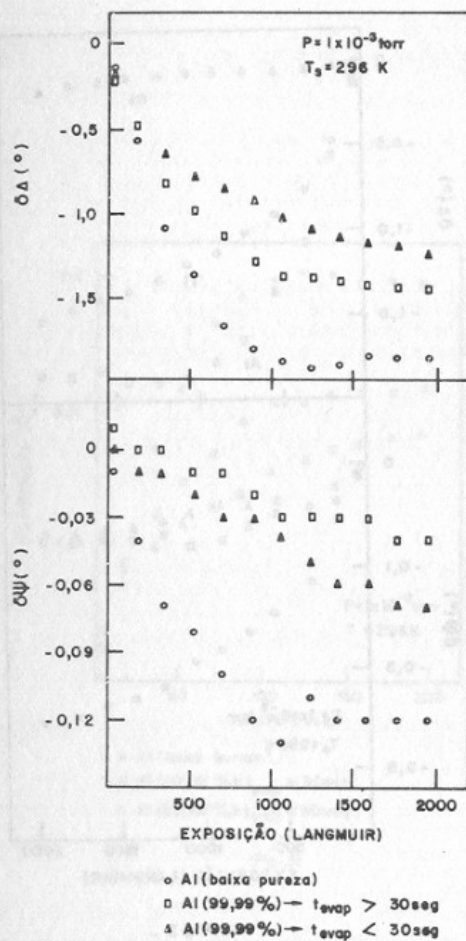
5. BIBLIOGRAFIA

- [1] L.Holland, "Vaccum Deposition of Thin Films" (Chapman and Hall Ltd, London, 1966).
- [2] A.J.Damião, Tese de Mestrado, 1982, UNICAMP (IFGW).
- [3] R.W.Fane and W.E.J.Neal, J. Opt. Soc. Am. 60 (1979) 790.
- [4] A.C.Nyce and L.P.Skolnic, J. Opt. Soc. Am. 65 (1975) 792.
- [5] J.H.Halford, F.K.Chin and J.E. Norman, J. Opt. Soc. Am. 63 (1973) 786.

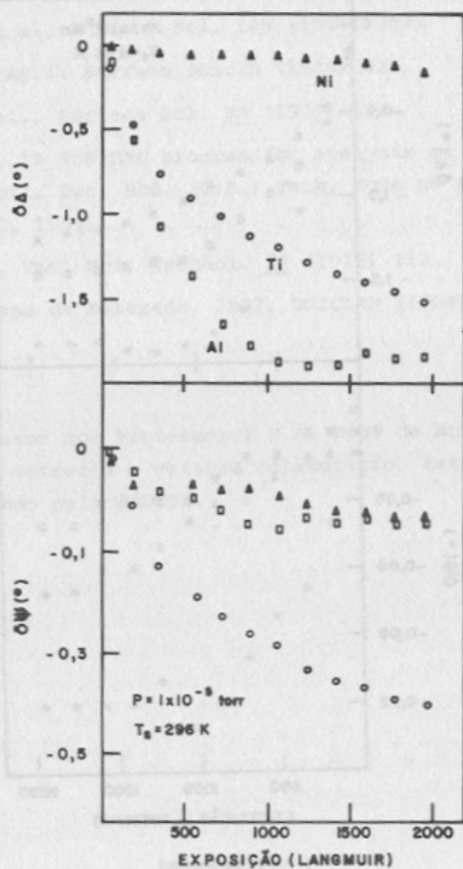
- [6] J.Grimblot and J.M.Eldridge, J. Electrochem Soc.: Solid State Sci. and Technol. 129 (1982) 2366.
- [7] A.Vasicek, "Optics of Thin Films" (North-Holland, Amsterdam, 1960).
- [8] B.E. Hayden et al, Surface Sci. 109 (1981) 207.
- [9] P.K. de Bokx, Appl. Surface Sci. 5 (1980) 321.
- [10] P.Hofmann et al., Surface Sci. 80 (1979) 344.
- [11] F.L.McCrackin, "A FORTRAN program for analysis of Ellipsometer Measurements", Natl. Bun. Std. (U.S.) Tech. Note nº 479 (U.S. GPO, Washington, DC, 1969).
- [12] T.H. Allen, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 112.
- [13] A.A.P.Pohl, Tese de Mestrado, 1987, UNICAMP (IFGW).

6. AGRADECIMENTOS

Somos gratos aos Professores M.A. Bica de Moraes, E. Farah e Sérgio Bilac pela estreita e valiosa colaboração. Este trabalho foi parcialmente financiado pela FAPESP.



- Fig. I -



- Fig II -

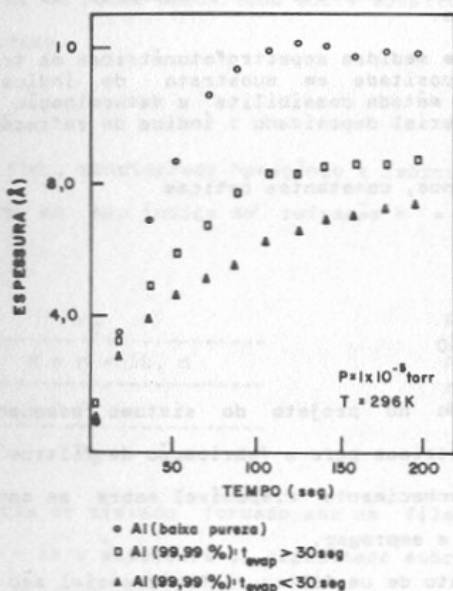


Fig. III