

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
dos Materiais-PPGEM

***Tratamento químico e eletroquímico de superfícies de silício em
meios contendo fluoretos***

Carmem Rosane Isse Gomes

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
1996

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
dos Materiais-PPGEM

***Tratamento químico e eletroquímico de superfícies de silício em
meios contendo fluoretos***

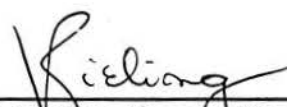
Carmem Rosane Isse Gomes

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
1996

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: 
Prof.^a. Dr.^a. Virginia Costa Kieling

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adão Mautone

Prof.^a. Dr.^a. Iduvirges Lourdes Müller

Prof. Dr. Francisco Nart

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

Dedico a minha família,
por todo amor e carinho
que sempre se fez presente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, sobre todas as coisas, pela força que nos transmite de algum lugar e que chega, muitas vezes, por meio de pessoas muito especiais. Por isto, agradeço:

À Prof^a. Dr^a. Virginia Costa Kieling pela orientação, discussões, carinho, amizade e dedicação durante a realização deste trabalho. Por todos os momentos que convivemos e pelo aprendizado, não só acadêmico, mas para a vida.

Ao PhD. Philippe Allongue pelas sugestões durante a execução da parte experimental, pelas consistentes explicações no esclarecimento de dúvidas e doação de algumas amostras de silício.

Ao Prof. Dr. Adão Mautone pelo incentivo e carinho.

Ao Prof. Dr. Carlos Sampaio, pela calorosa acolhida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) quando coordenador do curso.

À Dr^a. Elba Calesso Teixeira, que sempre incentivou ao ingresso no PPGEM e pelo aprendizado como bolsista de iniciação científica.

Aos professores do PPGEM, em especial à Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller, Prof. Dr. Francisco José Kiss, Prof. Dr. Luis Frederico Dick pelo incentivo, amizade e dedicação como professores.

Aos professores do DEMAT (Departamento de Materiais), em especial à Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira (LACOR), Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (LAPOL) e Prof. Dr. Carlos Bergmann (LACER) pelo apoio, respeito e amizade no convívio diário.

Ao Prof. Dr. Ivo Hümmelgen pelo envio de material sobre a deposição de cobalto sobre silício.

Aos funcionários da ICOTRON: Eng. Ivan Antonioli, Eng. Leonel Poltosi, Rosane Fialho e Lisete Scheider pelo auxílio na preparação de amostras, bem como ao carinho e atenção dispensados naqueles dias de convívio.

Aos funcionários da ALBARUS: Eng^a. Met. Rosa Bueno, Sr. Luiz Ribeiro, Paulo Renato da Silveira, Marines da Silva, Gerson Nunes e Vitor Bosquerolli pela ajuda no uso do rugosímetro, pelo carinho e atenção dispensados naqueles dias de convívio.

Aos funcionários da Fundação Zoobotânica: Hélio Schneider e Cleodir Mansan pelo uso do microscópio eletrônico de varredura, carinho e atenção dispensados.

Às funcionárias do LACOR (Laboratório de Corrosão e Proteção de Metais): Elis Regina Beltrame, que sempre esteve pronta a ajudar, Ivone Dadalt, que sempre colaborou com apoio técnico e humano e à Eng^a. Quím. Virginia Dihl, que ajudou a ter um bom ambiente de trabalho pela amizade, carinho e incentivo de todos os dias.

Ao Eng. Eletr. Martin Bischoff, que sempre presta serviços ao laboratório pela amizade.

Às amigas Quím. Nubia Martins de Oliveira, Quím. Patrícia Bodanese Prates e Quím. Susana Domenech pela amizade e convívio de todos os dias. Pelo afeto e consideração nos momentos alegres e nos “nem tanto”, porque souberam entender e apoiar em todas as horas.

Aos amigos e colegas do curso de mestrado: ao Eng. Quím. Enrique Garrido, “amiguinho” de todos os momentos e sua esposa, Lorena. Ao Eng. Met. José Segura, “inimiguinho” que ajudou muito com suas aulas e sua visão do mundo. Ao M.Sc. Henrique Vanzin, que colaborou em discussões técnicas e descontraídas. À Quím. Viviane Fermiano, que dá o prazer de sua companhia desde a graduação. À Quím. Maria Quitéria Rost, que dispensou muita atenção e carinho no relacionamento diário, ao Eng. Eletr. Ruvan de Almeida, que procurou ajudar com seus conhecimentos sobre o STM. A todas estas pessoas pelo apoio e companheirismo no trabalho e nas festas, com a certeza de que a cada dia nossa amizade se aprofunda na partilha do que somos.

Aos colegas do LACER, em especial ao M.Sc. Rogério Soares de Lima, que ajudou com empréstimo de livros com fundamentos sobre semicondutores pela amizade e carinho de todos os momentos.

Aos amigos do LAPEC, em especial à M.Sc. Gelsa Englert e M.Sc. Marcos Senna pela amizade sincera.

Aos amigos do LASID, em especial à Quím. Tânia Basegio, Eng. Mec. José Ribamar Cardoso, Quím. Sandra Collar, Quím. Josi Weber pela amizade.

Aos demais colegas da pós-graduação: Eng^a. Márcia Schultz, M.Sc. Miriam Copper, M.Sc. Denise Lenz, Quím. Nara Atz pela amizade.

Às secretárias do PPGEM: Beatriz e Sandra pela amizade.

Aos bolsistas de iniciação científica envolvidos neste trabalho: Alexsandro Gehrke, Marcelo Duque e André Freitas pela amizade e o “carinho” que tiveram com as amostras de silício.

Aos demais bolsistas do LACOR/LAPOL pela amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Não importa que algo de bom tenha acabado,
o que importa é que algo de bom tenha acontecido”.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	04
2.1 Interface semicondutor / eletrólito.....	04
2.2 Interface silício / eletrólito.....	09
2.3 Dissolução do silício.....	11
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Materiais.....	17
3.2 Técnicas e condições experimentais.....	18
4 RESULTADOS.....	24
4.1 Dissolução em circuito aberto.....	24
4.1.1 Influência da concentração de fluoretos e pH.....	24
4.1.2 Efeito do solvente.....	28
4.2 Dissolução por reações de deslocamento.....	29
4.2.1 Influência da concentração de fluoretos.....	30
4.2.2 Influência do pH da solução.....	30
4.2.3 Efeito do solvente.....	31
4.3 Dissolução Anódica.....	32
4.3.1 Influência da concentração de fluoretos e pH.....	32
4.3.2 Efeito do solvente.....	50
5.DISSCUSSÃO.....	54
5.1 Efeito da concentração de fluoretos.....	54
5.2 Influência do pH da solução.....	57
5.3 Efeito do solvente.....	59
6 CONCLUSÕES.....	62
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - (a) Diferença de potencial na interface eletrodo-eletrólito; (b) representação da interface por capacitor equivalente.....04
- Figura 2.2 - Representação esquemática da região de banda proibida ("gap") no interior do semiconductor. E_c é o nível de mais baixa energia da banda de condução; E_v é o nível de mais alta energia da banda de valência e E_g é a energia da banda proibida.....05
- Figura 2.3 - (a) Diagrama de energia para interface semiconductor intrínseco/eletrólito; (b) Queda de potencial através da interface semiconductor intrínseco/eletrólito e dobramento de bandas. E_f é a energia correspondente ao nível de Fermi; CEG, a zona de depleção; H, a camada de Helmholtz; D, a camada difusa; $E_{c,s}$ e $E_{v,s}$ assinalam as energias superficiais das extremidades da banda de condução e da banda de valência, respectivamente.....06
- Figura 2.4 - Situação de potencial de banda plana.....07
- Figura 2.5 - Dobramento de bandas para semicondutores tipo n- (a) e p- (b), com todas as variações no potencial ocorrendo na zona de depleção.....08
- Figura 2.6 - Dobramento de bandas em semicondutores tipo n- (a) e p- (b) polarizados na presença de pares redox na solução. (a') e (b') : curvas $i - V$ características para eletrodos n- e p-, respectivamente; j é a densidade de corrente e η corresponde ao sobrepotencial aplicado.....09
- Figura 2.7 - Mecanismos sugeridos para dissolução do silício através de processo químico (a) ou eletroquímico (b).....12
- Figura 2.8 - Curvas típicas densidade de corrente X potencial para amostras p-Si (a) e n-Si (b) em solução contendo fluoretos.....14

Figura 2.9 - Diferentes regiões de dissolução do silício como uma função da densidade de corrente e concentração de HF: (a) formação de poros; (b) transição; (c) eletropolimento.....	15
Figura 3.1 - Diagrama de blocos referente à medida de profundidade do ataque.....	19
Figura 3.2 - Representação da célula eletroquímica.....	20
Figura 3.3 - Representação esquemática do suporte para o corpo-de-prova.....	20
Figura 3.4 - Curva característica de p-Si (100) em solução de NH ₄ F 1M pH 4, sendo (a) (1° ponto): 100 mV _{ecs} mais positivo que o potencial de circuito aberto; (b) (2° ponto): 50 mV _{ecs} mais positivo que o potencial do pico anódico.....	21
Figura 4.1 - Variação da taxa de dissolução com o pH da solução para diferentes concentrações de fluoretos (amostra A).....	25
Figura 4.2 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH ₄ F 1M. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8; (d) pH 10 (amostra A). Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários.....	26
Figura 4.3 Aspecto da superfície obtida após imersão em NH ₄ F 10M. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8 (15 dias); (d) pH 10 (amostra A). Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários.....	27
Figura 4.4 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH ₄ F 1M / pH 4 (amostra B). Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários.....	28
Figura 4.5 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH ₄ F / CH ₃ OH (amostra A). Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários.....	29

Figura 4.6 - Depósito de cobre sobre silício para diferentes concentrações de fluoretos. (a) 80:1HF; (b) 40:1HF; (c) 10:1HF. Observação ao microscópio ótico....	30
Figura 4.7 - Depósito de cobre sobre silício em solução de CuSO_4 0,01M em H_2SO_4 0,5M com [10:1HF] e pH zero.....	31
Figura 4.8 - Depósito de cobre sobre silício em solução de CuSO_4 0,01M em H_2SO_4 0,5M com [10:1HF] e pH 8.....	31
Figura 4.9 - Superfície de silício após deposição química de cobre em solução aquosa.....	32
Figura 4.10 - Superfície de silício após deposição química de cobre em solução contendo metanol.....	32
Figura 4.11 - Curvas potencioestáticas anódicas em NH_4F 1M (amostra A). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6;(c) pH 8; (d) pH 10.....	33-34
Figura 4.12 - Curvas potencioestáticas anódicas em NH_4F 10M (amostra A). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6;(c) pH 8; (d) pH 10.....	35-37
Figura 4.13 - Curvas potencioestáticas anódicas em NH_4F 1M (amostra B). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6;(c) pH 8; (d) pH 10.....	38-40
Figura 4.14 - Curvas potencioestáticas anódicas em NH_4F 10M (amostra B). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6;(c) pH 8; (d) pH 10.....	41-42
Figura 4.15 - Variação de i máx. anódica com o pH da solução (amostra A).....	43
Figura 4.16 - Variação de i máx. anódica com o pH da solução (amostra B).....	44

Figura 4.17 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-144 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 35 minutos e 30 segundos.....	45
Figura 4.18 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 4 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-333 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 21 minutos e 20 segundos.....	46
Figura 4.19 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 6 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-363 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 21 minutos e 20 segundos.....	46
Figura 4.20 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 8 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-572 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 1 hora e 47 minutos.....	47
Figura 4.21 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 10 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-400 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 3 horas e 34 minutos.....	47
Figura 4.22 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra A / 2° ponto). Potencial aplicado $+1525 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 71 segundos. Figura 4.23 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra B / 2° ponto). Potencial aplicado $+2300 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 17 segundos.....	48
Figura 4.23 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra B / 2° ponto). Potencial aplicado $+2300 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 17 segundos.....	49
Figura 4.24 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 8 (amostra A / 2° ponto). Potencial aplicado $+1025 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 48 segundos.....	49
Figura 4.25 - Curva potencioestática anódica em NH_4F / CH_3OH (<1M / pH 6,5) (amostra A). Velocidade de varredura de 50 mV/s	51

Figura 4.26 - Curva potencioestática anódica em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (<1M / pH 6,5) (amostra B). Velocidade de varredura de 50 mV/s.....	51
Figura 4.27 - Aspecto da superfície obtida após imersão em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-313 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 17 horas e 42 minutos.....	52
Figura 4.28 - Aspecto da superfície obtida após imersão em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (amostra A / 2° ponto). Potencial aplicado $+1000 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 5 minutos e 20 segundos.....	53
Figura 5.1 - Estrutura da superfície após tratamento em meio contendo metanol....	60

RESUMO

A preparação de superfícies de silício na indústria microeletrônica é feita por processos que, geralmente, envolvem uma etapa por via úmida com soluções alcalinas ou contendo fluoretos. Tais sistemas produzem acabamentos diferenciados: a partir da dissolução em presença de bases fortes, ocorre a dissolução por meio de reações de natureza anisotrópica e com o uso de soluções contendo fluoretos, a maior aplicação tecnológica é devida ao ataque químico isotrópico.

O presente trabalho investigou o comportamento de superfícies de p-Si (100) em condições de circuito aberto e de polarização anódica em meios contendo fluoretos. Foram utilizadas soluções de NH_4F de diferentes concentrações, pH e tipo de solvente (água e metanol). A partir dos testes realizados avaliou-se a taxa de dissolução do silício e a morfologia resultante foi observada.

Os resultados obtidos mostram que a taxa de dissolução aumenta com a concentração de fluoretos na solução. Com relação ao pH, foi observado que o ataque em meios ácidos é mais intenso em profundidade, produzindo superfícies porosas para qualquer condição testada. O efeito do solvente foi mais pronunciado nos ensaios em que a amostra foi polarizada. Evidenciando-se, assim, a possibilidade de obtenção de diferentes acabamentos superficiais pelo controle das condições adequadas de composição do meio (concentração de fluoretos, pH e solvente).

ABSTRACT

The silicon surfaces preparation in microelectronic industry is carried out generally by processes involving one wet step with alkaline or fluoride solutions. Such systems cause different superficial structures: by dissolution in presence of strong alkalis involving reactions of anisotropic nature or by the use of fluoride solutions, whose the largest technological application is due to isotropic chemical etching.

The present work investigated the behavior of p-Si (100) under open circuit and anodic polarization conditions in solutions containing fluoride. NH_4F solutions with different concentrations, pH and solvent (water and methanol) were used. The silicon dissolution rate was evaluated based on the tests carried out and the surface morphology was observed.

The results obtained shown that the silicon dissolution rate increases with the fluoride concentration in the solution. Regarding to pH, we noted that the etching in acid solutions is deeper than in alkaline solutions, this kind of etching resulting in the formation of porous layers on the surface to any condition investigated. The solvent effect was observed when the samples were polarized. The results become evident, therefore, the possibility to obtain different superficial structures by the control of suitable conditions of solution composition (fluoride concentration, solution pH and solvent).

1 INTRODUÇÃO

O controle dos fenômenos envolvidos na preparação de superfícies semicondutoras tem gerado grande interesse pela possibilidade de aplicação na indústria micromecânica e microeletrônica. A microfabricação é uma importante técnica que permite a obtenção de sensores, estruturas e dispositivos para sistemas em escala micrométrica ou nanométrica. É resultado da combinação de técnicas litográficas com uma variedade de processos de ataque químico e de deposição de filmes finos [1].

O amplo uso do silício na progressiva miniaturização e integração de elementos construtivos de circuitos integrados, microssensores e elementos de comando tem conduzido a um estudo mais detalhado das técnicas que envolvem seu processamento. Além disto, a possibilidade de uso em microestruturação levou a uma análise criteriosa dos fenômenos superficiais envolvidos no processo de dissolução do silício em soluções alcalinas através de uma nova técnica de análise superficial, a microscopia de tunelamento (STM) [2].

Diversos sistemas são utilizados no processo de ataque durante a confecção de componentes a partir de uma superfície de silício monocristalino, atingindo diferentes graus de seletividade de ataque e podendo ser anisotrópicos ou isotrópicos. A composição química exata da solução empregada, o substrato e as condições detalhadas de ataque são fornecidos em tabelas para utilização prática [3].

Soluções aquosas alcalinas atacam anisotropicamente o semicondutor, isto é, a taxa de ataque é dependente da orientação, variando com as principais direções cristalográficas do cristal. Especial atenção tem sido dada a esta tecnologia de ataque por ser a única capaz de oferecer a possibilidade de obtenção de microestruturas tridimensionais [4-8]. Campos importantes de aplicação incluem a fabricação de sensores e componentes óticos em escala micrométrica [7-9]. Entre os exemplos mais conhecidos estão os sensores para pressão [7], aceleração [10] e fluxo [11] e os principais componentes de um cromatógrafo a gás [12]. Diversos modelos foram propostos para explicar o mecanismo de dissolução do silício em soluções alcalinas [13-14].

O ataque mais eficaz e versátil, no entanto, é feito pelo uso de soluções contendo fluoretos, cuja maior aplicação tecnológica é o chamado ataque químico isotrópico, sendo este tipo de sistema empregado principalmente para remoção de camadas superficiais danificadas e obtenção de superfícies planas e estruturadas [2]. Uma vantagem do uso destas soluções é que o tratamento eletroquímico anódico da superfície não conduz à formação de um filme passivo (como no caso de soluções alcalinas), possibilitando a obtenção de determinadas estruturas através do controle preciso de variáveis que atuam no processo.

O ácido fluorídrico, um dos poucos meios onde o dióxido de silício é prontamente dissolvido, tem sido muito usado para preparação de superfícies de silício. Este meio tem a propriedade de dissolver o óxido superficial, que se forma espontaneamente em meios naturais, preparando a superfície para tratamento posterior.

Durante imersão em HF concentrado a superfície de uma amostra de silício se torna hidrofóbica, pois os átomos mais externos ficam ligados a átomos de hidrogênio. No início dos anos 70, Beckman [15] usando espectroscopia do infravermelho e depois Burrows e Chabal [16] mostraram que a superfície do silício após contato com HF concentrado é, de fato, completamente saturada com uma monocamada de hidrogênio. Também análises por HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) [17] confirmaram que a superfície fica preferencialmente coberta por ligações Si-H sob condições usuais de imersão em HF.

A taxa de dissolução química do silício em meios contendo fluoretos é muito baixa em HF concentrado e tende a aumentar com o pH da solução. Isto sugere um mecanismo de dissolução catalisado pelos íons OH^- [18]. Contudo, detalhes sobre este processo de ataque ainda encontram-se em discussão [19].

De acordo com as condições utilizadas, a partir do emprego de sistemas contendo fluoretos, obtém-se acabamentos diferenciados que vão desde o eletropolimento [20] até a obtenção de camadas porosas (Porous Silicon Layers (PSL)) [21], cujo campo de aplicação vem aumentando rapidamente (fotoluminescência, material opto-eletrônico).

A proposta deste trabalho foi estudar o comportamento de superfícies de silício em soluções de NH_4F sob condições de circuito aberto e de polarização anódica. Para tanto foram utilizadas soluções de diferentes concentrações de fluoretos, pH e tipo de solvente (água e metanol). A taxa de dissolução do silício foi avaliada para as superfícies preparadas e a morfologia resultante foi observada. Além disto, foi investigado o fenômeno da dissolução do silício através de reações por deslocamento, envolvendo a deposição química de cobre sobre silício. Para este caso, foram estabelecidas as condições de concentração de fluoretos e pH da solução que favorecem o processo de deposição.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INTERFACE SEMICONDUTOR / ELETRÓLITO

Quando um metal é imerso em uma solução se estabelece uma diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito que modifica a energia livre das partículas carregadas nas duas fases. O sistema comporta-se como um capacitor de placas, com placas de diferente tipo de condutividade e com diferentes concentrações de transportadores móveis próximo delas [22]. Na figura 2.1 é mostrado um esquema ilustrativo para esta condição.

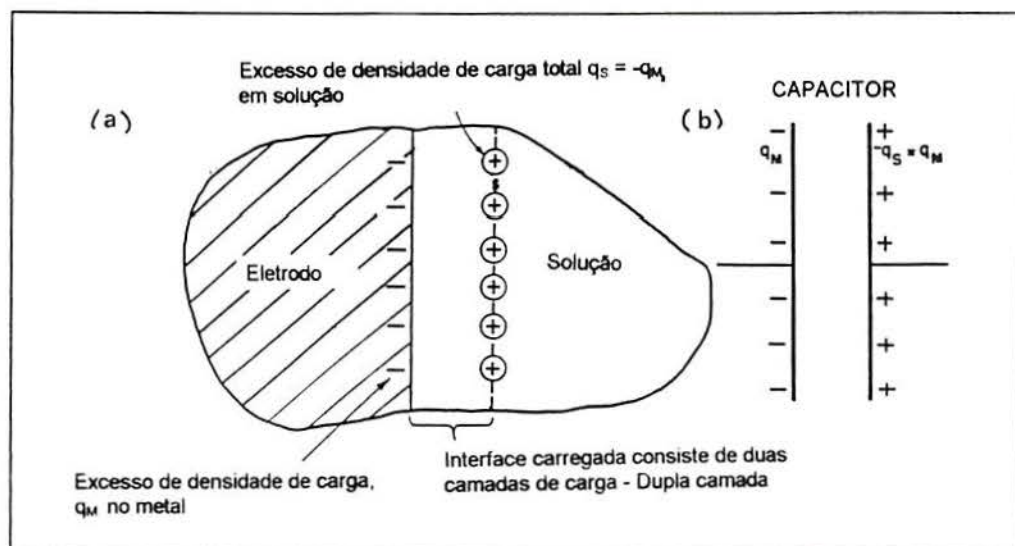


Figura 2.1 - (a) Diferença de potencial na interface eletrodo-eletrólito; (b) representação da interface por capacitor equivalente.

Inicialmente, para o estudo de metais, foram desenvolvidos modelos onde o excesso de carga sobre a superfície do eletrodo metálico era considerado como uma carga superficial separada da carga iônica contrária no eletrólito pela distância do campo de solvatação. Este é o conceito da dupla camada de Helmholtz, que é a região entre a superfície do eletrodo e o plano de aproximação mais próximo para os íons (da ordem de 3 Å). Entretanto, percebeu-se logo que em soluções diluídas a carga contrária no eletrólito pode estender-se ao lado de uma zona de depleção e

que, alguns íons, podem ficar mais próximos à superfície por quimisorção, perdendo parte do seu campo de solvatação neste processo. O resultado no primeiro caso gerou o modelo de Gouy-Chapman da dupla camada iônica difusa, no segundo caso o desenvolvimento do modelo de Stern para a influência da adsorção de um íon específico na estrutura da dupla camada [23]. A camada difusa é a porção do eletrólito onde a concentração dos íons desvia-se dos valores do interior da solução. Em soluções aquosas com concentrações típicas de eletrólito suporte de 0,1M ou mais, esta camada é extremamente fina (da ordem de 10 Å) e a queda de potencial através desta camada pode, geralmente, ser negligenciada se comparada com a camada interna de 3 Å [24].

As cargas elétricas na dupla camada não ficam, de fato, concentradas nos dois planos na interface mas têm uma parte mais ou menos difusa estendendo-se para o interior das fases. A profundidade desta parte difusa depende predominantemente da concentração de portadores de carga em cada fase. Em um metal, a concentração de elétrons móveis é tão alta que, praticamente, todas as cargas comportam-se como cargas superficiais.

No caso de semicondutores, considera-se que no interior do sólido um conjunto de níveis de energia é chamado de banda de energia. A denominação das bandas provém do tipo de cargas móveis que comportam: na banda de valência as cargas móveis são lacunas e na banda de condução, os elétrons são os portadores de carga. Ambas estão separadas por uma região destituída de níveis de energia, a qual denomina-se banda proibida (figura 2.2).

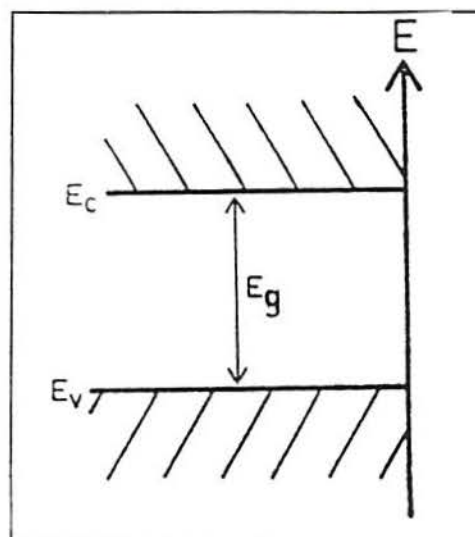


Figura 2.2 - Representação esquemática da região de banda proibida ("gap") no interior do semiconductor. E_c é o nível de mais baixa energia da banda de condução; E_v é o nível de mais alta energia da banda de valência e E_g é a energia da banda proibida.

Na maioria destes materiais, a concentração de portadores de carga (elétrons ou lacunas) é muito baixa se o semiconductor é intrínseco. Portanto, ao interagir com o eletrólito, uma parte difusa da dupla camada pode estender-se para o interior de um eletrodo semiconductor. Como pode ser visto na figura 2.3, no lado do eletrólito há uma camada difusa e a camada de Helmholtz. No interior do eletrodo, adjacente à superfície, há uma região denominada zona de depleção, na qual o potencial elétrico varia da superfície para o interior do sólido devido à reduzida quantidade de portadores de carga disponíveis na superfície.

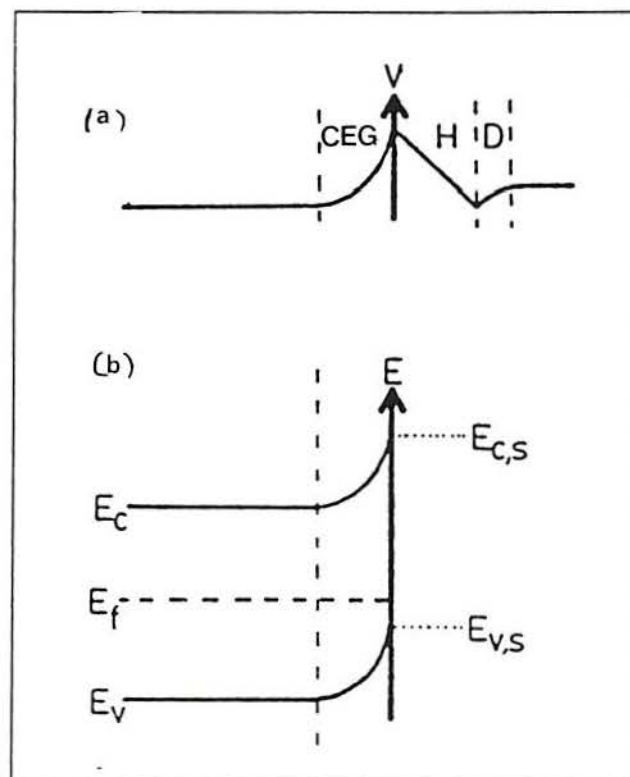


Figura 2.3 - (a) Diagrama de energia para interface semiconductor intrínseco/eletrólito; (b) Queda de potencial através da interface semiconductor intrínseco/eletrólito e dobramento de bandas. E_f é a energia correspondente ao nível de Fermi; CEG, a zona de depleção; H, a camada de Helmholtz; D, a camada

difusa; $E_{c,s}$ e $E_{v,s}$ assinalam as energias superficiais das extremidades da banda de condução e da banda de valência, respectivamente.

Uma mudança no potencial aplicado externamente resulta em uma mudança na queda de potencial ao longo de ambos os lados da interface, sendo que geralmente, em grande parte a mudança está restrita à zona de depleção no semiconductor. Para um dado sistema semiconductor e eletrólito, existe um único potencial para o qual a queda de potencial entre a superfície e o interior do sólido é zero (não há zona de depleção). Este potencial é chamado potencial de banda plana ("flatband potential" (V_{fb})), visto que não há dobramento de bandas. Este caso está mostrado na figura 2.4. Deste modo, a direção e a grandeza do dobramento da banda podem ser previstos conhecendo-se o potencial aplicado em relação ao potencial da banda plana.

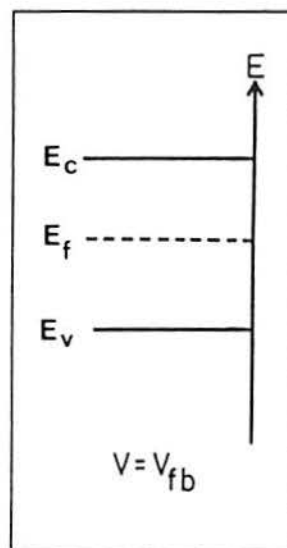


Figura 2.4 - Situação de potencial de banda plana.

O dobramento de bandas é controlado pelas mudanças de potencial ocorrendo na zona de depleção, que é alterada quando o eletrodo é polarizado. Na figura 2.5 é mostrado que, a fim de que haja fluxo de corrente, eletrodos tipo n- devem ser polarizados negativamente em relação ao V_{fb} e tipo p-, positivamente.

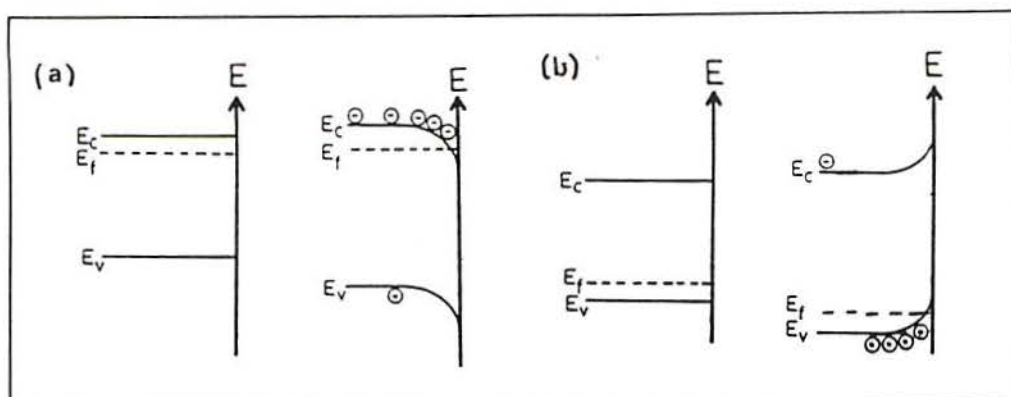


Figura 2.5 - Dobramento de bandas para semicondutores tipo n- (a) e p- (b), com todas as variações no potencial ocorrendo na zona de depleção.

Deste modo, há duas situações distintas a serem consideradas conforme polariza-se o material semiconductor tipo n- ou p- em presença de pares redox em solução. Estas condições estão mostradas na figura 2.6 associadas às curvas $i - V$ características para cada caso. A taxa de redução depende da sobreposição de níveis de energia vazios do par redox com níveis ocupados do eletrodo. A taxa de oxidação, por sua vez, está associada à sobreposição de níveis ocupados do par redox com níveis de energia vazios do eletrodo. Em 2.6a tem-se um semiconductor tipo n- polarizado positivamente em relação ao V_{fb} e, neste caso, a taxa de redução é controlada pela sobreposição entre a banda de condução e os níveis de energia das espécies oxidadas e pela concentração de elétrons na superfície. Qualitativamente, conforme o potencial move-se na direção mais positiva em relação ao V_{fb} , o dobramento de bandas aumenta e diminui a concentração superficial de elétrons. A corrente cai acentuadamente com o aumento do potencial como mostrado na curva $i - V$ (a') que corresponde a esta situação. Na figura 2.6b é apresentado o segundo caso, que envolve a captura de lacunas pelas espécies reduzidas presentes na solução a partir da sobreposição com a banda de valência do semiconductor. Ocorre a oxidação do semiconductor por lacunas, que é evidenciada por um aumento da densidade de corrente na curva $i - V$ (b').

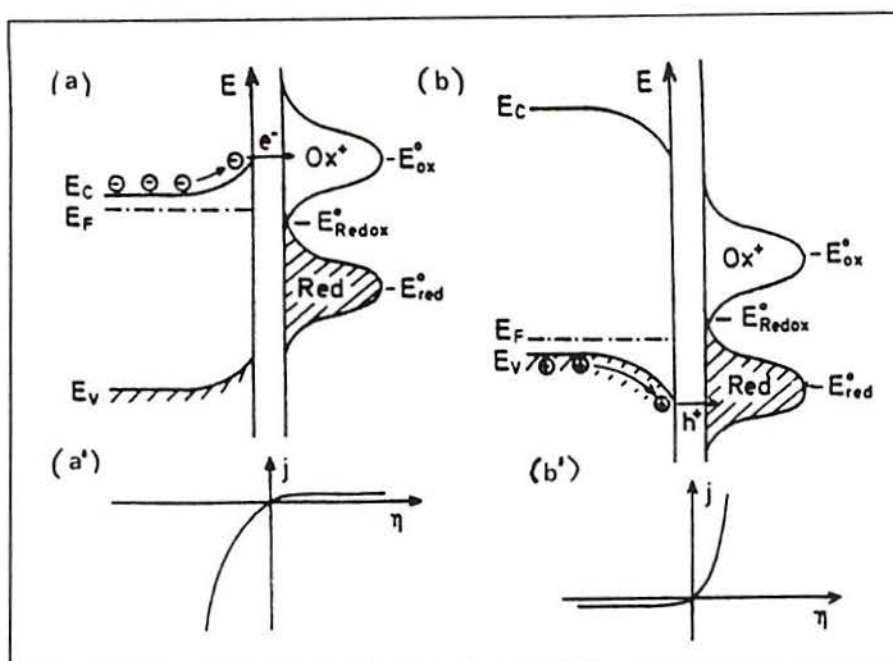


Figura 2.6 - Dobramento de bandas em semicondutores tipo n- (a) e p- (b) polarizados na presença de pares redox na solução. (a') e (b') : curvas $i - V$ características para eletrodos n- e p-, respectivamente; j é a densidade de corrente e η corresponde ao sobrepotencial aplicado.

2.2 INTERFACE SILÍCIO/ELETRÓLITO

No caso de semicondutores, a interface silício/solução aquosa é uma das junções semicondutor/eletrólito mais intensamente estudadas dado o grande interesse na tecnologia de preparação de superfícies de silício [24], pois a simples imersão do silício em tais meios pode levar à obtenção de superfícies atômica-mente lisas ou rugosas, como também a dissolução anódica do silício pode resultar em eletropolimento ou na formação de silício poroso. A eletroquímica do silício em eletrólitos aquosos é dificultada pelo caráter bloqueador do óxido de silício que se forma espontaneamente em meios naturais. Em meios sem fluoretos, superfícies anteriormente tratadas com HF dificilmente irão manter sua cobertura com hidrogênio por muito tempo e, tão logo ocorra oxidação, as características elétricas da interface serão profundamente afetadas [18].

Durante o processamento de lâminas de silício, a superfície sofre numerosos procedimentos de lavagem, sendo frequentemente exposta à água. Apesar disto, não há muitos dados de literatura disponíveis sobre a interação do silício com a fase líquida (soluções aquosas e não-aquosas). Um estudo sobre ataque cáustico em KOH [14], indicou que a água tem um importante papel na ruptura de ligações Si-Si durante a formação de silicatos.

Durante a lavagem com água, o fluoreto residual presente após imersão em HF é substituído pelo acabamento superficial com hidrogênio. O hidreto torna a superfície inerte [25] e é responsável pela natureza hidrofóbica da mesma após imersão em HF, enquanto que o hidróxido de silício torna a superfície hidrofílica após tratamentos oxidantes úmidos.

O silício é um material que se oxida facilmente. Felizmente, a tendência deste material para oxidar ou dissolver também pode ser tomada como uma vantagem na preparação de óxidos anódicos ou formação de camadas porosas [18]. Os processos de ataque via úmida (químicos ou eletroquímicos) podem realizar-se sem ou com aplicação de corrente externa. No caso de processos de ataque em circuito aberto, o semiconductor é simplesmente imerso em uma solução de ataque e, em alguns casos, iluminado com luz de comprimento de onda apropriado. Dependendo do mecanismo, três tipos de processos de ataque em circuito aberto podem ser distinguidos: químico, por deslocamento e processos de fotoataque, os dois primeiros ocorrendo no escuro e o terceiro sob iluminação [26].

No caso do mecanismo iniciado por ataque químico, o semiconductor é dissolvido via uma reação química entre uma espécie reativa em solução e átomos superficiais do sólido, no qual ligações entre átomos do sólido e entre átomos do reagente são rompidas e novas ligações são formadas.

Nos processos de deslocamento, um agente oxidante em solução injeta lacunas na banda de valência do semiconductor, as quais são então consumidas na reação de decomposição do semiconductor. Portanto, o mecanismo é eletroquímico e a oxidação anódica do semiconductor por lacunas é eletricamente compensada pela redução de um agente oxidante.

Quando ocorre fotoataque, as fotocorrentes são geradas sob irradiação de luz no semiconductor através do eletrólito e aumentam com o fluxo de lacunas chegando à superfície. Após a absorção da luz, são gerados pares elétron-lacuna, com os elétrons movendo-se para o interior do cristal e as lacunas em direção à superfície. Os elétrons da banda de condução poderão reduzir um agente oxidante dissolvido, enquanto que as lacunas oxidam o semiconductor.

As reações fundamentais de processos de ataque em semicondutores são de natureza eletroquímica. Elas envolvem, tipicamente, reações de oxidação-redução, seguida por dissolução dos produtos de oxidação, em geral por um complexante. No caso do silício e germânio o agente oxidante é geralmente HNO_3 e o complexante é HF [27].

2.3 DISSOLUÇÃO DO SILÍCIO

As técnicas utilizadas no processamento do silício envolvem o uso de soluções alcalinas ou meios contendo fluoretos. Em presença de bases fortes os processos principais que ocorrem para dissolução do silício são de natureza química, enquanto que sistemas ácidos de fluoretos apresentam uma contribuição predominante da reação eletroquímica ao processo de dissolução.

Na figura 2.7 é mostrado um esquema ilustrativo dos mecanismos sugeridos para a dissolução através do processo químico ou eletroquímico, considerando que a superfície esteja inicialmente terminada por hidrogênio. A hidrólise química da ligação Si-H a Si-OH (2.7a) ocorre em uma única etapa quando uma molécula de água aproxima-se da superfície. O ataque pela água ocorre, observando-se o efeito estérico para a reação e uma molécula de H_2 é liberada durante esta seqüência. O grupo OH causa uma polarização com densidade de carga positiva no silício ao qual está ligado (δ^- para Si-OH = 0,51 e δ^+ para Si-H = 0,02) [28]. Isto faz com que a ligação Si-Si adjacente seja facilmente rompida e novas ligações Si-OH formam-se pela aproximação de moléculas de água. A dissolução da camada mais externa ocorre com a liberação de um composto de silício (HSi(OH)_3) para a solução e a superfície hidrogenada é regenerada. A hidrólise eletroquímica (2.7b) é um

mecanismo de duas etapas, incluindo a dissociação da ligação Si-H seguida pelo ataque do fluoreto aos sítios Si*. Estes sítios correspondem a espécies superficiais carregadas que estão localizadas em um átomo de silício que perdeu seu H ligante. Um próton é liberado e dois elétrons são termicamente injetados na banda de condução. Os grupos intermediários Si-OH formados são precursores da dissolução e permitem a remoção do átomo de silício da superfície como $\text{HSi}(\text{OH})_2\text{F}$ após várias etapas puramente químicas. Estas etapas são mais rápidas que o processo de hidrólise, o qual deve ser a etapa determinante, de modo a explicar porque a superfície permanece terminada por hidrogênio.

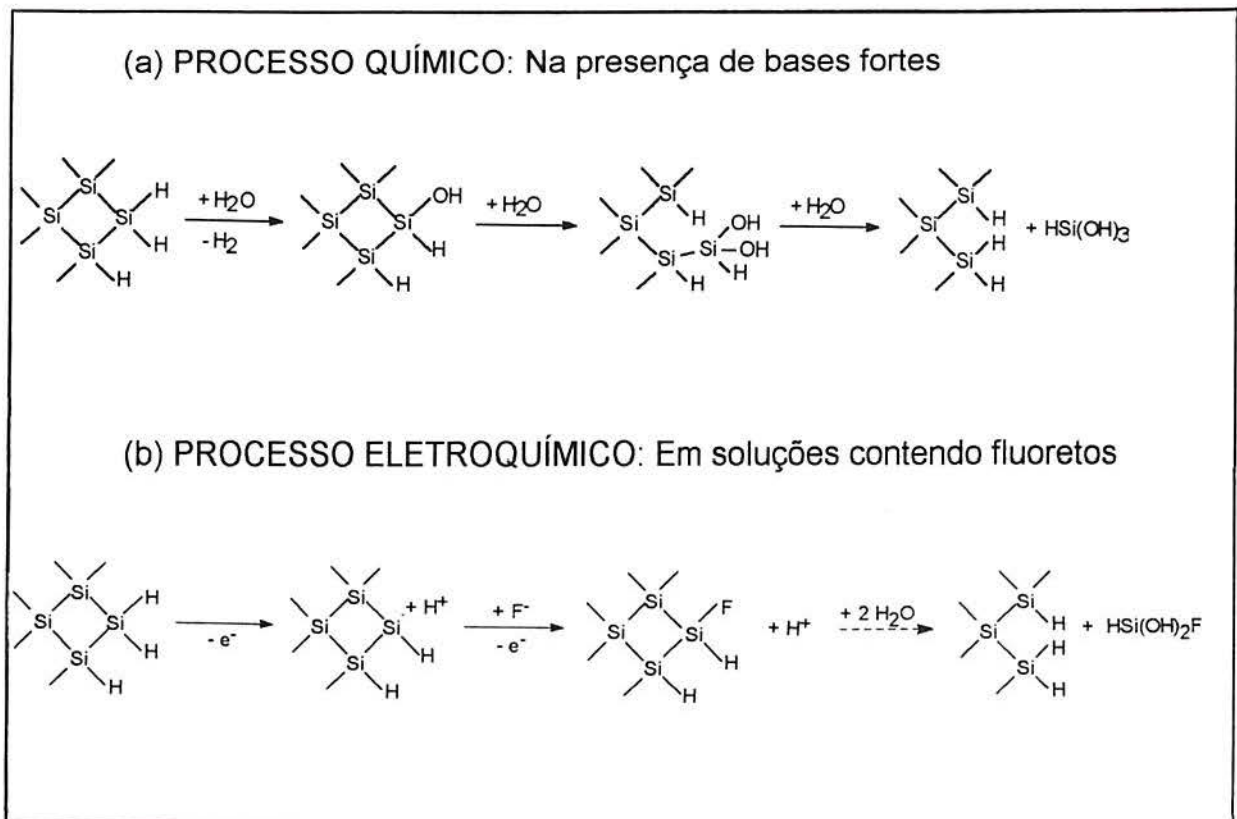


Figura 2.7 - Mecanismos sugeridos para dissolução do silício através de processo químico (a) ou eletroquímico (b).

Na realidade, os dois mecanismos devem atuar em proporções diferentes durante a dissolução do silício. A hidrólise química é mais fácil e rápida nos cantos por razões estéricas e também porque as ligações Si-H estão, praticamente, no plano superficial. Sob o ponto de vista da morfologia resultante, nas condições em que a componente química é predominante, são obtidos terraços atômica e planos e o ataque é dito anisotrópico [29]. Analogamente, superfícies irregulares são produzidas quando a componente eletroquímica é predominante.

Este papel importante, desempenhado pelos íons fluoreto e pH da solução, foi evidenciado em estudos por tratamento químico em soluções de fluoretos [30], que revelaram que a taxa de dissolução do silício aumenta de forma diretamente proporcional a estes dois parâmetros.

No caso da dissolução anódica, as curvas de polarização apresentam diferentes regiões conforme o processo se desenvolve. Para eletrodos p-Si, observa-se uma parte ascendente na curva à medida que o potencial é tornado mais positivo, que corresponde a região de formação de camadas porosas de silício. Após atingir um pico se observa uma leve queda na densidade de corrente, possivelmente devida à formação de óxido superficial. A seguir, a densidade de corrente aumenta, novamente, porque a oxidação do silício é acompanhada por dissolução química do óxido pelo fluoreto presente na solução, até ser atingido o pico de densidade de corrente máxima. Após o pico anódico, a superfície encontra-se recoberta por óxido, provavelmente, mais compacto e a quantidade de fluoreto disponível é insuficiente para dissolvê-lo. Esta camada de óxido superficial bloqueia a passagem de corrente em potenciais mais positivos e a densidade de corrente diminui. A curva de polarização para eletrodos n-Si, mostra a diferença acentuada em relação ao tipo p-, pois na parte anódica para o tipo n- a densidade de corrente é muito próxima de zero. Tal comportamento é explicado por não haver disponibilidade de lacunas na superfície que possam causar a oxidação do semiconductor. As cargas superficiais disponíveis são elétrons cuja concentração tende a diminuir conforme o potencial se torna mais positivo, ocorrendo uma conseqüente diminuição da densidade de corrente [31]. Na figura 2.8 são mostradas as curvas típicas de corrente x potencial ($i - V$) para eletrodos n-Si e p-Si sob polarização em eletrólitos contendo fluoretos.

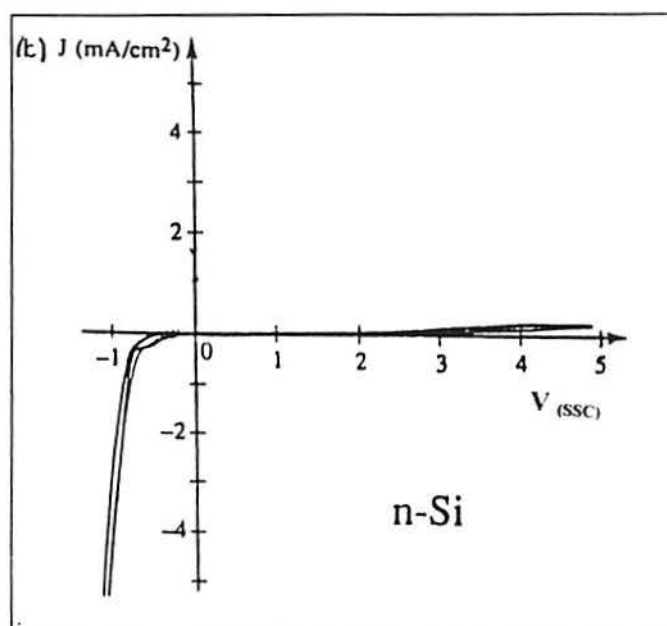
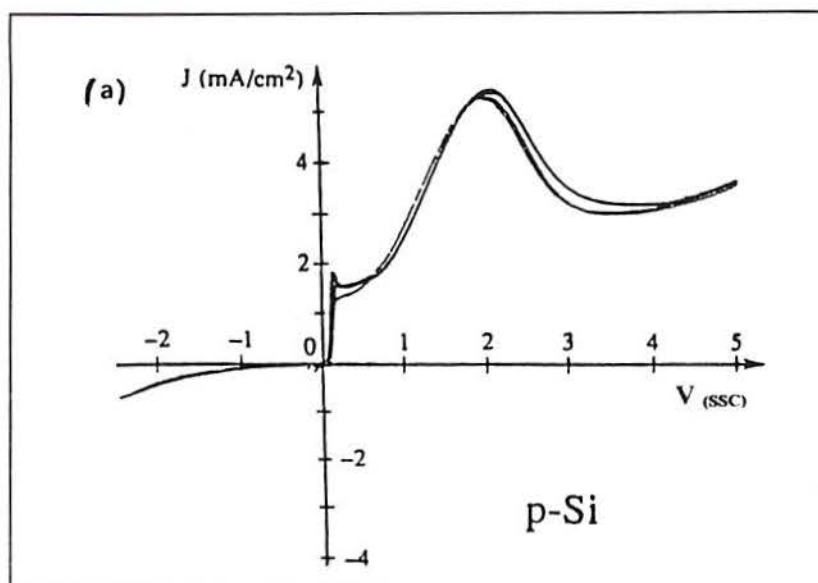


Figura 2.8 - Curvas típicas densidade de corrente X potencial para amostras p-Si (a) e n-Si (b) em solução contendo fluoretos.

Na dissolução anódica de silício tipo p- a grandeza dos picos de densidade de corrente observados varia com a concentração de fluoreto [32]. Portanto, aumentando-se a concentração do íon fluoreto irá aumentar a corrente. A partir de estudo desenvolvido por Gershinskii e Mironova [33] pode-se verificar a possibilidade de utilizar a concentração de HF como uma variável a fim de fixar a densidade de corrente e, portanto, a taxa de polimento do silício por dissolução visto que há regiões específicas de potenciais onde é observado o polimento do

silício para diferentes concentrações de fluoreto. O comportamento do silício tipo n- e p- com diferentes valores de resistência específica foi estudado por Smith e Collins [34] para um intervalo grande de concentração de HF. As características corrente-potencial registradas na interface Si/solução aquosa de HF foram examinadas como função da concentração de portadores de carga, tipo de condução do silício, intensidade de luz e concentração de HF. Na figura 2.9 são apresentadas as diferentes regiões de dissolução do silício como uma função da densidade de corrente e concentração de HF.

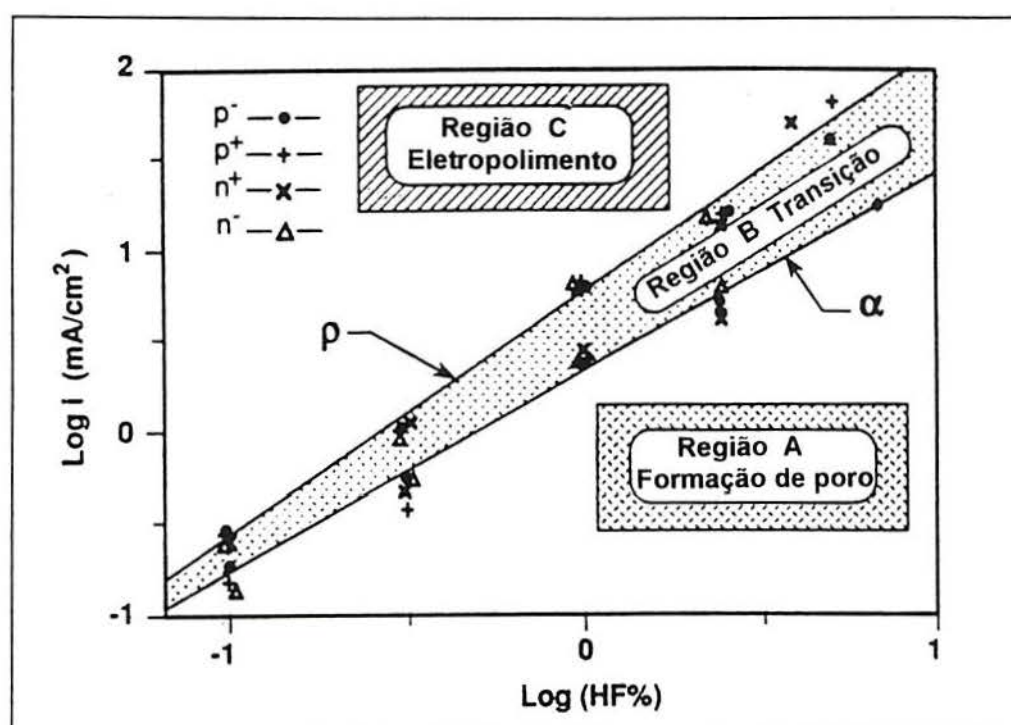


Figura 2.9 - Diferentes regiões de dissolução do silício como uma função da densidade de corrente e concentração de HF: (a) formação de poros; (b) transição; (c) eletropolimento.

Outro ponto de importância prática a ser considerado é a natureza do acabamento superficial obtido pela aplicação de determinado potencial anódico. Em potenciais menos positivos que o primeiro pico de corrente, de acordo com as condições aplicadas, uma superfície rugosa com pites pode ser obtida ou um depósito marrom pode formar-se sobre a superfície do eletrodo como relatado em estudos sobre a dissolução anódica do silício em soluções contendo fluoretos [35-39]. Em potenciais mais positivos que o primeiro pico de corrente uma superfície lisa eletropolida pode ser obtida.

Sabe-se que, em potenciais menos positivos que o primeiro pico anódico, a parte ascendente do voltamograma está associada à formação de silício poroso [20]. A obtenção deste tipo de acabamento tem gerado grande interesse do ponto de vista tecnológico dada sua aplicação em opto-eletrônica. Também o primeiro platô é conhecido como a região ótima para eletropolimento [35,40]. Parece que, neste caso, a natureza semicondutora do silício não é de relevância direta e que as interpretações deveriam ser feitas em termos de efeitos de passivação / dissolução como para eletrodos metálicos. Uma razão para isto é que há algum tipo de filme de óxido na interface para potenciais além do primeiro pico, o qual é lentamente removido por dissolução química no eletrólito de fluoreto. Acredita-se na existência de duas formas distintas de óxido: um frágil (talvez poroso ou hidratado) na região de potencial antes do primeiro pico, e um forte mais compacto após este potencial [18]. As correntes observadas estariam associadas com a velocidade de dissolução química destes óxidos pelo fluoreto.

Uma característica comum nos voltamogramas é o máximo de corrente que separa o platô de eletropolimento em duas regiões. Medidas por espectroscopia no infravermelho [18] têm confirmado a hipótese, baseada em medidas coulométricas e outras medidas de transiente [41], de que este comportamento é devido à presença dos dois tipos de óxidos: quando o potencial é aumentado acima da região de formação do silício poroso, primeiro o revestimento hidrogenado desaparece e é substituído por uma camada de óxido úmido ou hidróxido (principalmente grupos SiOH); então um verdadeiro óxido aparece (grupos SiOSi), mas este deve ocorrer apenas acima do máximo de corrente [18].

Com relação ao efeito do pH, observa-se que em meios ácidos de fluoretos o ataque é quase nulo. Isto se deve ao fato de a superfície apresentar, inicialmente, uma terminação por hidrogênio e como em pH baixo a concentração de íons H^+ é elevada não há possibilidade de ocorrer oxidação. Porém, à medida que o meio é tornado mais alcalino o processo de dissolução começa a ser catalisado pela presença de íons OH^- na solução e ocorre a oxidação. Neste caso, a componente química associada ao processo começa a competir com a reação eletroquímica para dissolução do silício. A dissolução química ocorre até mesmo sob polarização catódica, desde que haja espécies oxidantes em solução.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os corpos-de-prova, soluções e procedimentos experimentais apresentados neste capítulo foram empregados com o objetivo de investigar a influência da concentração de fluoretos, pH e solvente da solução eletrolítica na preparação de diferentes acabamentos em superfícies de silício.

Os ensaios realizados consistiram na manutenção de amostras de p-Si (100) nas soluções eletrolíticas em duas condições: em circuito aberto e polarizadas anodicamente, a fim de obter a taxa de dissolução do silício nestas duas condições e analisar a morfologia das superfícies assim preparadas. Paralelamente, também foi investigado o comportamento de uma amostra com menor resistividade (0,0015 Ω .cm).

Além disto, procedeu-se à deposição química de cobre sobre silício com a finalidade de estudar o fenômeno da dissolução do silício também através de reações de deslocamento.

3.1 MATERIAIS

As amostras foram obtidas a partir de lâminas monocristalinas de p-Si (100) com resistividade de 15-35 Ω .cm ($\sim 10^{15}$ átomos de Boro/cm³ (Wacker Chemitronic GmbH), denominadas amostras A) e 0,0015 Ω .cm ($\sim 10^{20}$ átomos de Boro/cm³ (Wacker Chemitronic GmbH), denominadas amostras B). As lâminas foram recebidas polidas e antes de cada ensaio as amostras foram desengraxadas em acetona e metanol, sucessivamente. Após o desengraxe foram lavadas com água destilada, secas e imersas em HF 50% durante 3 minutos para remoção do óxido nativo.

Todas soluções foram preparadas com reagentes de grau p.a. e para soluções aquosas utilizou-se água destilada.

A concentração das soluções aquosas de fluoretos foi de NH_4F 1M e 10M com valores de pH de 4, 6, 8 e 10. O pH destas soluções foi tornado alcalino com uso de NaOH em pastilhas e ácido com H_2SO_4 concentrado. A faixa de pH foi verificada com uso de fitas indicadoras de pH. A solução alcóolica foi saturada, devido à baixa solubilidade do sal em metanol e apresentou pH de 6,5 [42].

A solução para redução de cobre sobre silício consistia de uma mistura de (a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,01M em H_2SO_4 0,5M e (b) HF 50%. A partir desta mistura, foram variados a concentração de fluoreto na solução de deposição nas proporções volumétricas de [10:1HF] a [10:5HF] e o pH da solução, de zero (mistura inicial de [10:1HF]) a pH 8. A fim de testar o efeito do solvente, utilizou-se solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,01M em metanol na proporção de [10:1HF].

3.2 TÉCNICAS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

DISSOLUÇÃO EM CIRCUITO ABERTO

Para realização do ensaio em circuito aberto foi delimitada uma área exposta de aproximadamente $0,07 \text{ cm}^2$ através da aplicação de resina (photoresist) por técnica litográfica.

O ensaio consistiu na imersão de três destas amostras em 100 ml de cada uma das soluções citadas. O período de imersão foi de 24 dias em temperatura ambiente. Decorrido este tempo, as amostras foram retiradas das soluções e limpas. A remoção da resina foi feita por três lavagens sucessivas com acetona e uma com álcool, sendo cada uma realizada por 3 minutos em ultrassom. Após a última lavagem seguiu-se o contato com HF 50% para remoção do óxido superficial.

A taxa de dissolução foi obtida pela determinação da profundidade do ataque através do uso de perfilômetro (Perthen / Mahr - S5P). Foram feitas três medidas para cada amostra e realizado o tratamento estatístico dos dados. Na figura 3.1 é mostrado um esquema ilustrativo do procedimento para obtenção dos dados.

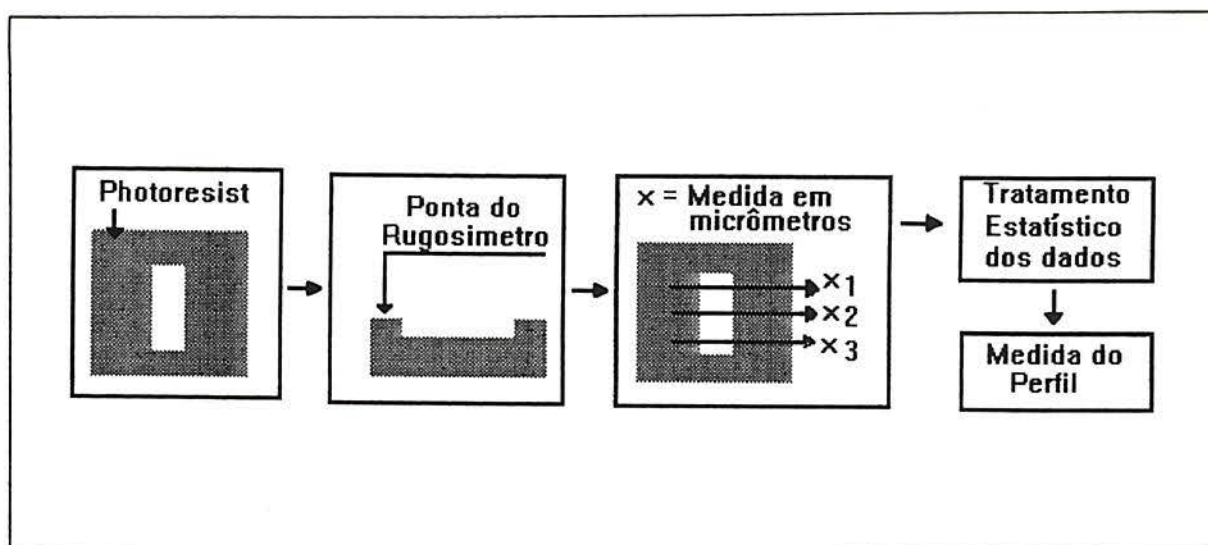


Figura 3.1 - Diagrama de blocos referente à medida de profundidade do ataque.

Para amostras testadas em solução NH_4F 10M pH 8, devido ao ataque muito intenso foi necessário reduzir o período de imersão para 15 dias atingindo-se, então, resultado satisfatório.

Concluída a medição, as amostras foram observadas ao microscópio ótico (Olympus / PMG3) e microscópio eletrônico de varredura (MEV - Jeol / JSM-5200).

DISSOLUÇÃO ANÓDICA

A fim de proceder-se ao tratamento eletroquímico, os corpos-de-prova eram adaptados a um suporte e apresentavam área exposta de $0,2 \text{ cm}^2$. Para fazer o contato ôhmico das amostras com a fonte de corrente foi aplicado amálgama (Ga-In) [43,44] por abrasão na parte de trás dos corpos-de-prova.

A célula eletroquímica consistia de um béquer plástico contendo 300ml de solução ao qual foi adaptada uma tampa de acrílico com orifícios para os eletrodos. O eletrodo de referência de calomelano saturado foi colocado em um compartimento de teflon contendo solução de KCl 1M e separado da solução de ensaio por uma camada de agar-agar. A representação da célula pode ser vista na figura 3.2 e na figura 3.3 é mostrada a geometria do suporte utilizado para o corpo-de-prova.

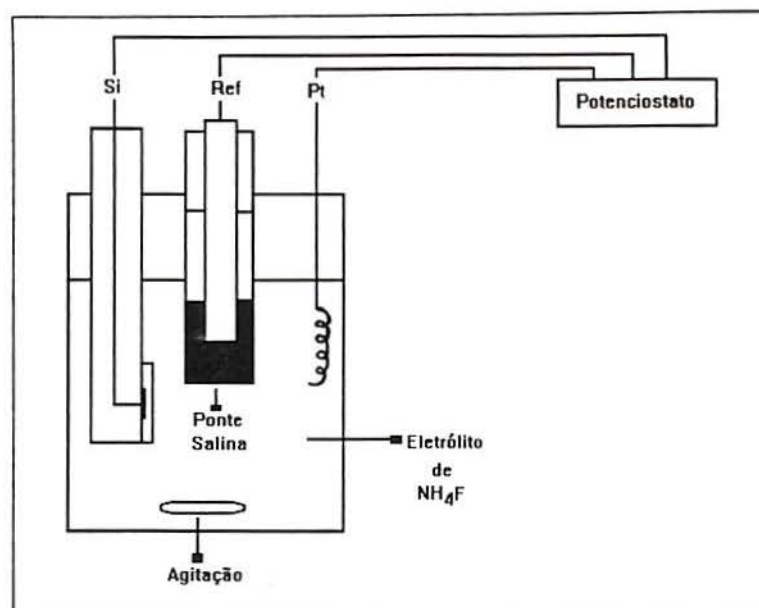


Figura 3.2 - Representação da célula eletroquímica.

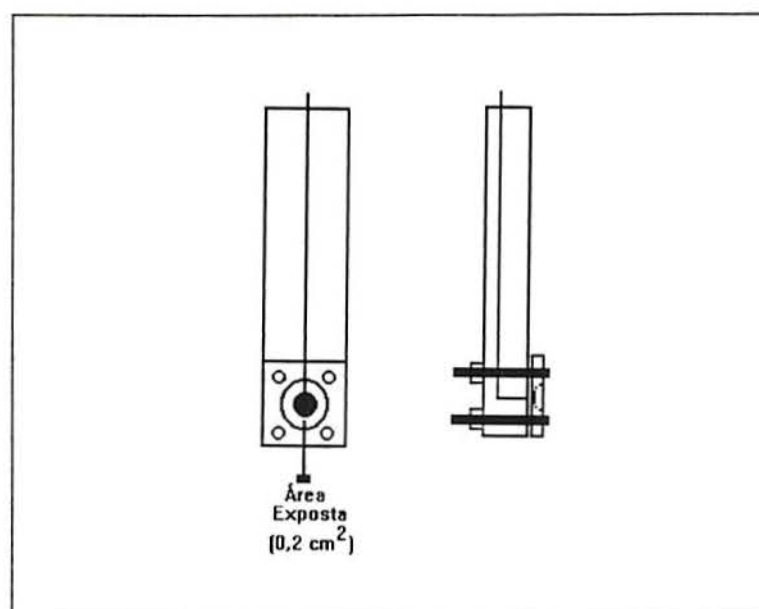


Figura 3.3 - Representação esquemática do suporte para o corpo-de-prova.

Para realização do teste com amostra polarizada utilizou-se potenciostato PAR 273-A e sistema de três eletrodos: referência de calomelano saturado, eletrodo de trabalho p-Si (100) e contra-eletrodo de platina. Inicialmente foi realizada voltametria, sendo a varredura de potencial feita a partir do potencial de circuito aberto, lido nos primeiros 2 minutos de imersão do corpo-de-prova na solução, até

3 V_{ecs} e a velocidade de varredura foi de 50 mV/s. O eletrólito foi mantido sob agitação com uso de agitador magnético à temperatura ambiente.

Com base nas curvas de polarização anódicas foram escolhidos dois pontos de potencial característico para manutenção das amostras para dissolução, sendo definidos como: (1° ponto): 100 mV_{ecs} mais positivo que o potencial de circuito aberto e (2° ponto): 50 mV_{ecs} mais positivo que o potencial do pico anódico. Na figura 3.2 é apresentada uma curva característica, mostrando as regiões representadas por estes dois pontos.

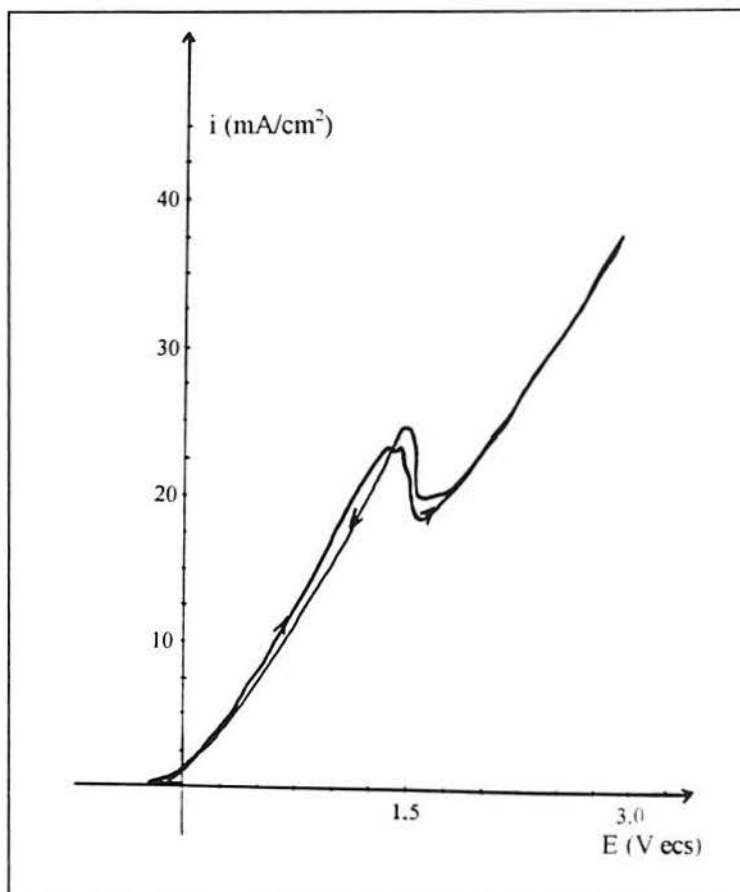


Figura 3.4 - Curva característica de p-Si (100) em solução de NH₄F 1M pH 4, sendo (a) (1° ponto): 100 mV_{ecs} mais positivo que o potencial de circuito aberto; (b) (2° ponto): 50 mV_{ecs} mais positivo que o potencial do pico anódico.

Uma vez determinados estes pontos, procedeu-se ao ensaio de manutenção aplicando-se os respectivos potenciais para cada uma das soluções investigadas. O tempo de manutenção do potencial aplicado foi calculado com base nas densidades de corrente correspondentes aos potenciais em questão nas curvas de polarização,

de modo que a quantidade de carga, em Coulombs, atravessando a superfície correspondesse a uma profundidade teórica de ataque equivalente a 1 μm .

O cálculo teórico para a profundidade de ataque foi feito a partir da lei de Faraday:

96500 C dissolvem 1 eq-g (para Si^{2+} com $z = 1$ equivale a 14,04g de Si) por segundo quando a densidade de corrente que atravessa a superfície é de $1\text{A}/\text{cm}^2$. Isto resulta em uma taxa de dissolução de $1,45 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$ ou $1,26 \text{ Kg}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$.

Considerando a densidade do silício:

$$d = 2,33 \text{ g}/\text{cm}^3$$

Obtém-se a relação:

$$1 \text{ mA}/\text{cm}^2 \Leftrightarrow 37,5 \text{ nm}/\text{min}$$

a partir da qual calcula-se o tempo necessário para manter o potencial no ponto.

A corrente foi registrada durante a preparação de duas amostras representativas para cada ponto de potencial, a fim de avaliar a reprodutibilidade do teste pela integração da área sob as curvas $i \times t$ obtidas.

Após este ensaio, as amostras foram imersas em HF 50% para remoção de óxido que possa ter sido formado e a profundidade real de ataque foi obtida através do uso de perfilômetro, seguida de observação ao microscópio ótico e MEV.

DEPOSIÇÃO DE COBRE

Para deposição química de cobre sobre silício, amostras com área de aproximadamente 1cm^2 foram desengraxadas com metanol, atacadas com HF 5% durante 5 minutos e colocadas em contato com uma gota da solução de deposição.

Encerrado o tempo de deposição de 10 minutos, as amostras foram lavadas imediatamente com água destilada e secas com nitrogênio. Posteriormente a observação das amostras foi feita com microscópio ótico.

4 RESULTADOS

A seguir são apresentados os dados obtidos após o tratamento químico e eletroquímico de amostras p-Si (100) com resistividades de 15-35 Ω .cm (amostras A) e 0,0015 Ω .cm (amostras B). Estes resultados são analisados para as duas condições (em circuito aberto e anódica) em relação à influência da concentração de fluoretos, pH e tipo de solvente (água e metanol) da solução eletrolítica.

Os dados relativos ao estudo da dissolução através de reações por deslocamento, para amostras A, são abordados em relação aos mesmos parâmetros.

4.1 DISSOLUÇÃO EM CIRCUITO ABERTO

4.1.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS E pH

Os dados obtidos para amostras A (15-35 Ω .cm) no ensaio de imersão apresentaram uma relação entre a taxa de dissolução do silício e a concentração de fluoretos presente na solução e os respectivos valores de pH. Foi observado que a taxa de dissolução aumenta com a concentração de fluoreto e à medida que o meio é tornado mais alcalino. As taxas de dissolução foram plotadas para todas as soluções como função do pH para as concentrações de NH_4F 1M e 10M (figura 4.1).

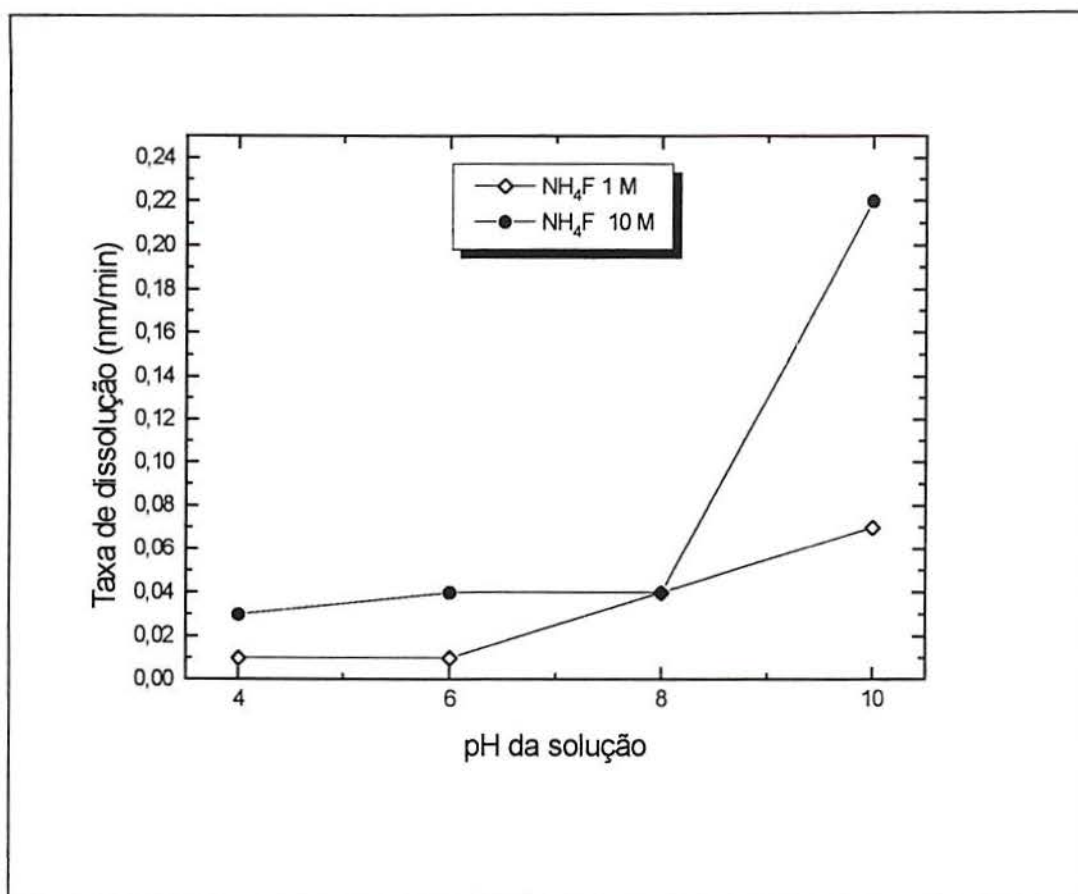


Figura 4.1 - Variação da taxa de dissolução com o pH da solução para diferentes concentrações de fluoretos (amostra A).

Os resultados evidenciam que, para uma dada concentração de fluoretos, um aumento do pH corresponde a um aumento na taxa de dissolução do silício e para um mesmo pH em solução de NH₄F 1M a taxa é menor que para NH₄F 10M.

Na figura 4.2 e 4.3 é mostrado o aspecto das superfícies obtidas para amostras A imersas em NH₄F 1M e 10M, respectivamente. Estas amostras correspondem aos pontos assinalados no gráfico anterior (figura 4.1). As medidas de profundidade de ataque e a observação ao microscópio revelaram tanto um aumento da taxa de dissolução como da rugosidade superficial com o aumento do pH da solução.

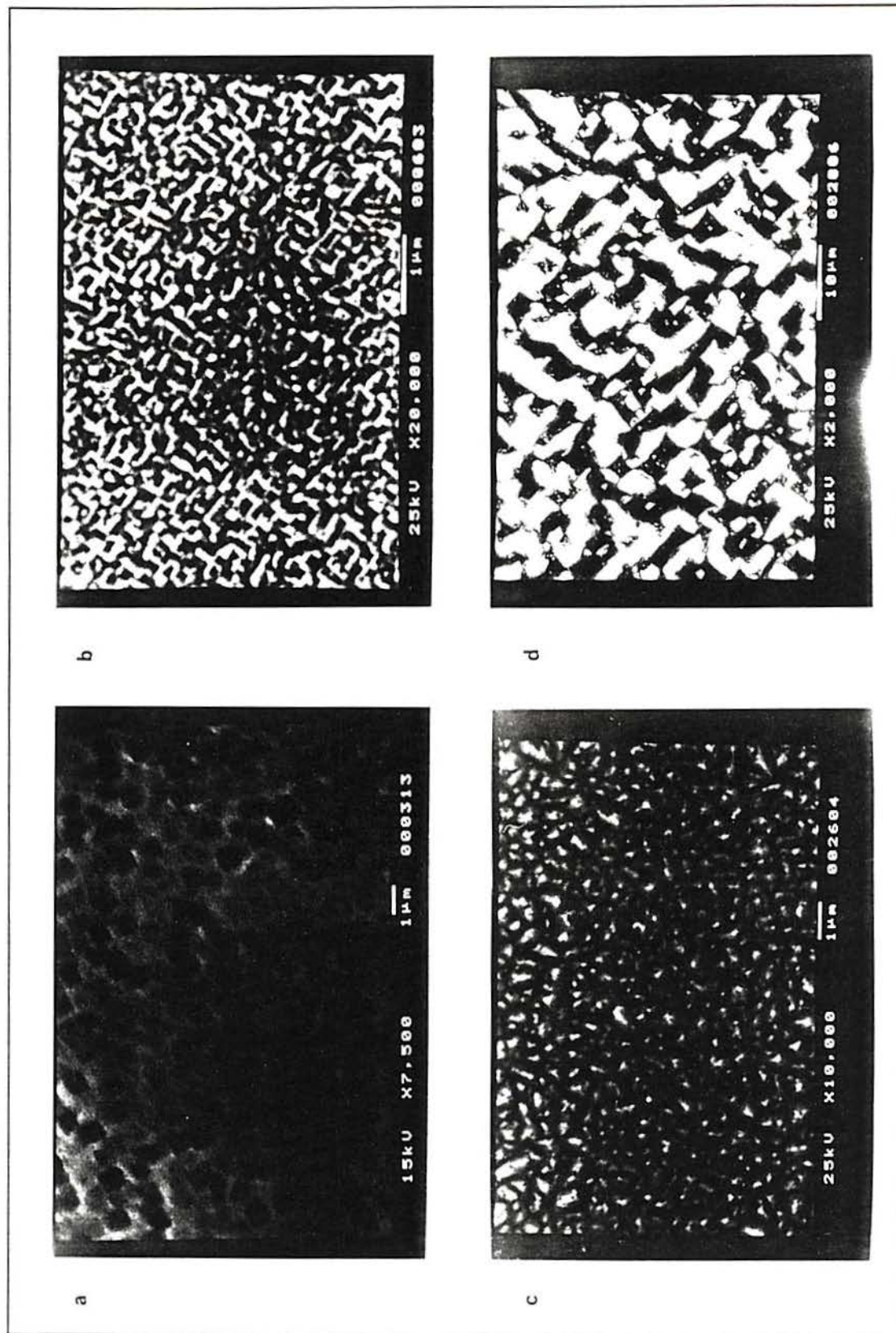


Figura 4.2 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8; (d) pH 10 (amostra A).

Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários.

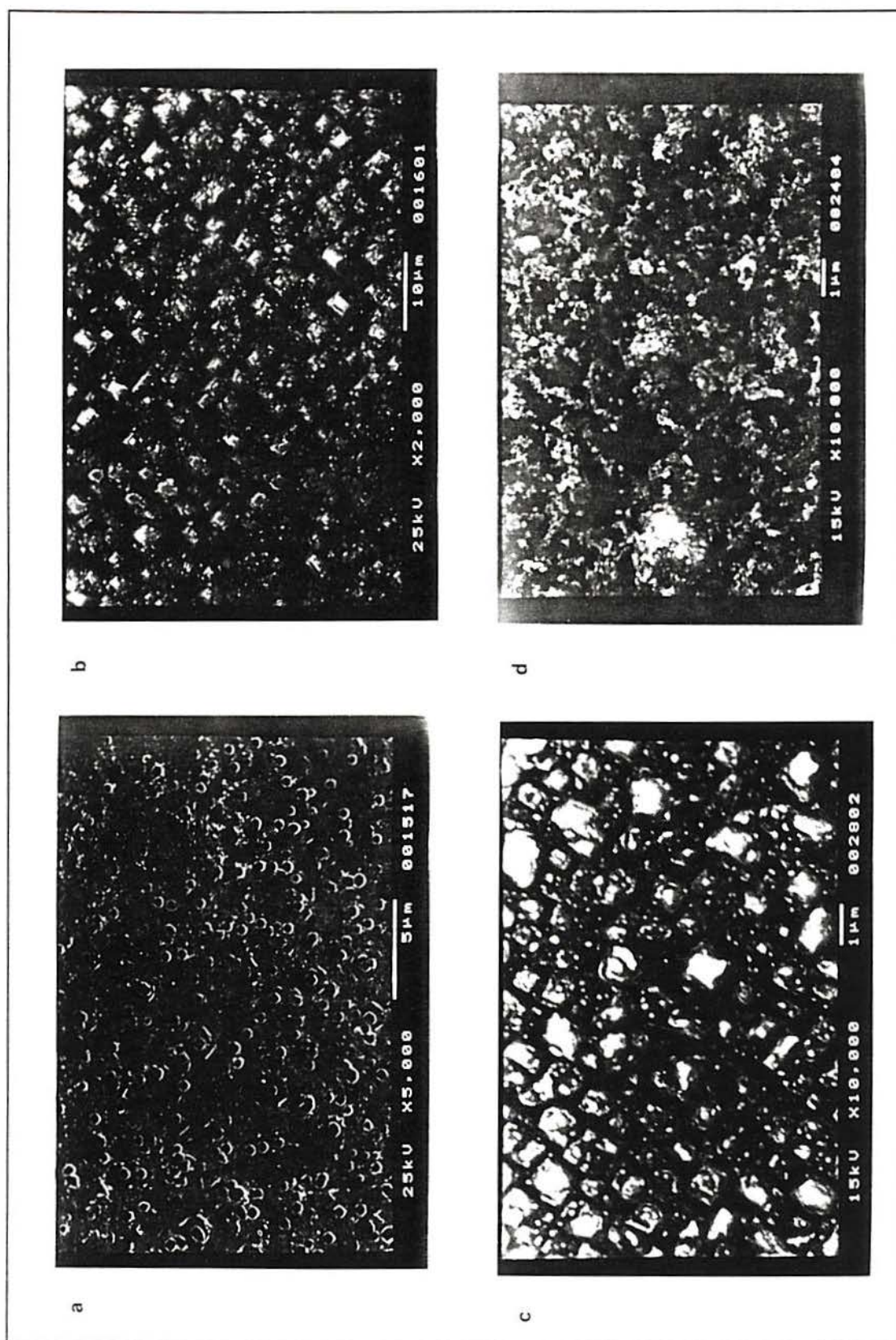


Figura 4.3 Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8 (15 dias); (d) pH 10 (amostra A). Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários

Para amostra B testada nas mesmas soluções observou-se taxa de dissolução mensurável apenas para condição de NH_4F 1M / pH 4, que foi igual a 0,01 nm/min. A superfície, após este teste, apresentou poros distribuídos por toda região atacada (figura 4.4).

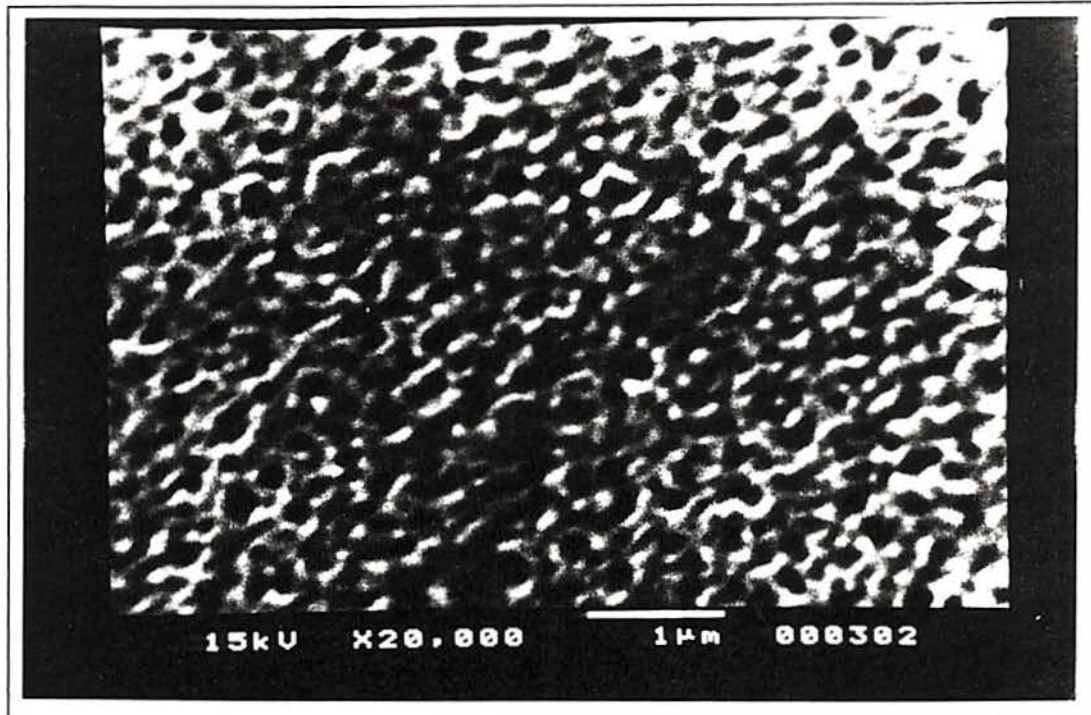


Figura 4.4 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra B). Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários.

4.1.2 EFEITO DO SOLVENTE

Em relação ao efeito do solvente sobre a taxa e a morfologia obtida em ensaio de imersão, constatou-se que para amostras A e B testadas em solução alcóolica (metanol) a taxa de dissolução não foi significativa, ficando abaixo do limite de detecção do perfilômetro. A superfície da amostra A preparada neste meio apresentou-se muito irregular, com duas regiões distintas: uma com manchas esbranquiçadas, na qual não ocorreu ataque e outra região adjacente em que o ataque ocorreu em pontos localizados da superfície (figura 4.5).

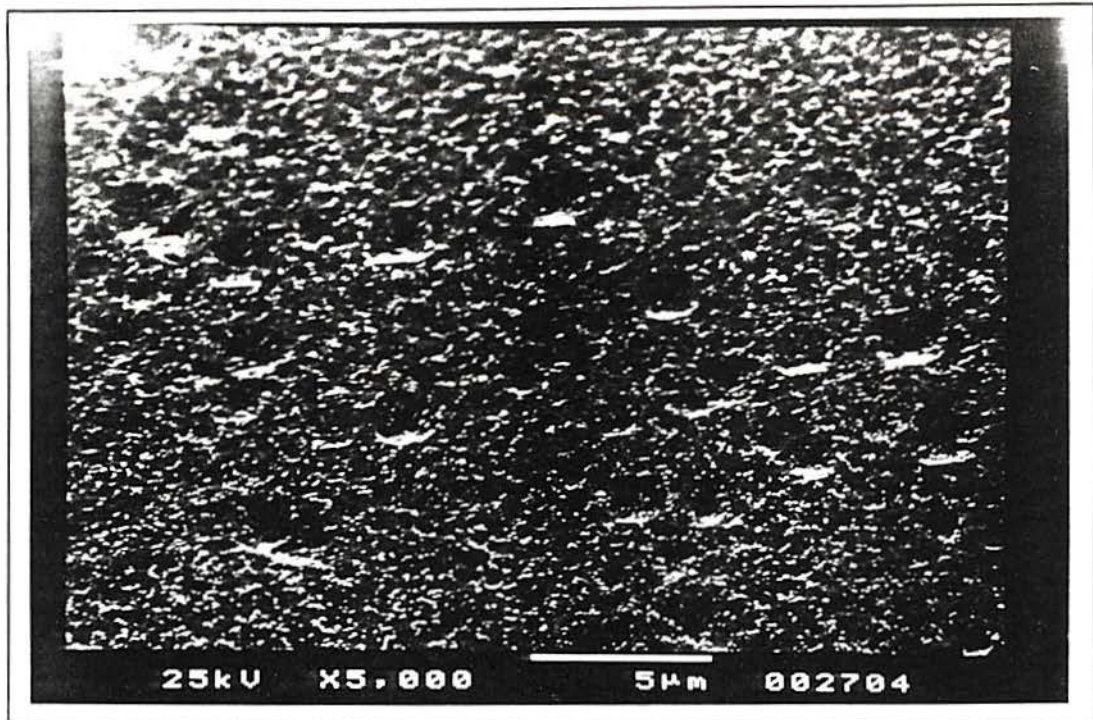
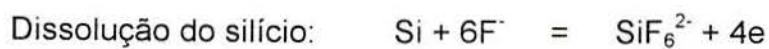


Figura 4.5 - Aspecto da superfície obtida após imersão em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (amostra A). Observação ao MEV com uso de detector de elétrons secundários.

4.2 DISSOLUÇÃO POR REAÇÕES DE DESLOCAMENTO

O processo de dissolução foi investigado pelo emprego de reações de deslocamento através da deposição química de cobre. As reações envolvidas, neste caso, são a dissolução do silício pelo fluoreto com liberação de elétrons a serem utilizados na conseqüente redução do cobre. Estas reações podem ser representadas pelas seguintes equações:



4.2.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS

Em relação à influência da concentração de fluoretos, observou-se que um aumento da mesma produz um aumento na deposição de cobre sobre a superfície do silício (figura 4.6). Pela observação ao microscópio óptico constatou-se que há um maior recobrimento da superfície de silício pelo depósito de cobre à medida que aumenta a concentração de fluoretos na solução de deposição.

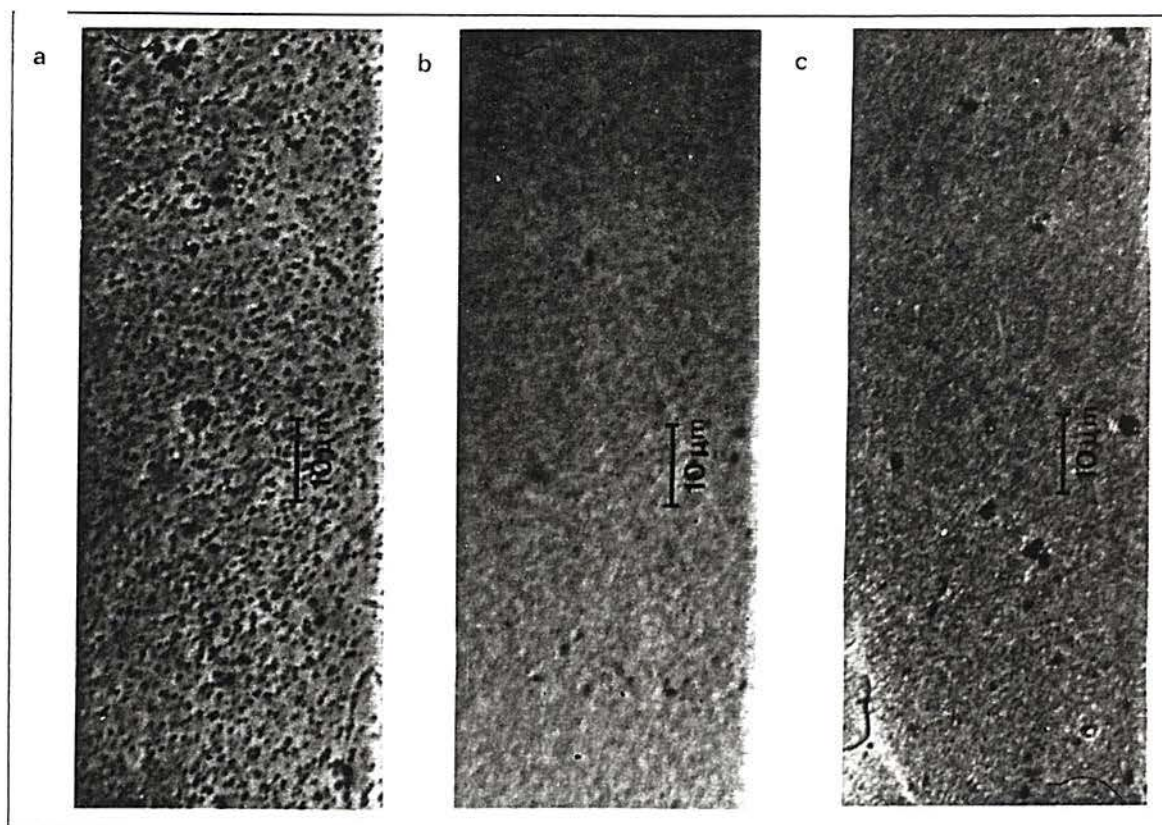


Figura 4.6 - Depósito de cobre sobre silício para diferentes concentrações de fluoretos. (a) 80:1HF; (b) 40:1HF; (c) 10:1HF. Observação ao microscópio óptico.

4.2.2 INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO

Verificou-se que um aumento no pH origina depósitos que, aparentemente, são filmes mais finos que aqueles obtidos em pH ácido. Através da observação

microscópica, é possível verificar que em pH ácido (figura 4.7) o depósito de cobre apresenta coloração intensa característica do metal e, quando o pH é tornado mais alcalino (figura 4.8), o filme depositado recobre levemente a superfície de silício.

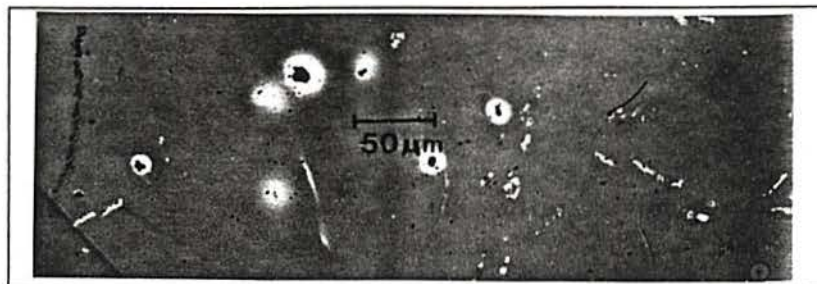


Figura 4.7 - Depósito de cobre sobre silício em solução de CuSO_4 0,01M em H_2SO_4 0,5M com [10:1HF] e pH zero.

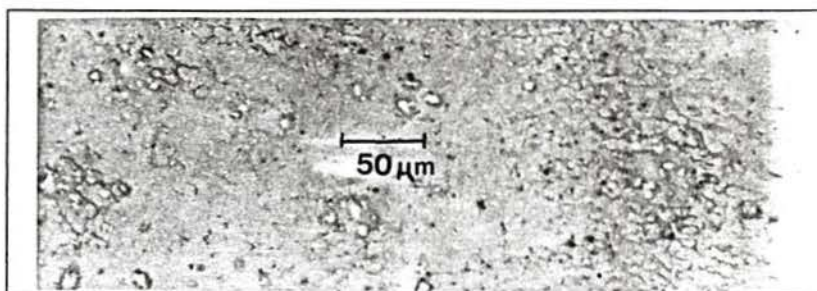


Figura 4.8 - Depósito de cobre sobre silício em solução de CuSO_4 0,01M em H_2SO_4 0,5M com [10:1HF] e pH 8.

4.2.3 EFEITO DO SOLVENTE

Ao proceder-se à deposição química de cobre, verificou-se que o processo de deposição também é afetado pela presença de metanol. Os depósitos obtidos em soluções aquosas apresentaram falhas de forma circular (figura 4.9), enquanto que em solução de metanol tal fenômeno não foi observado (figura 4.10). Isto indica que em soluções aquosas deveria haver bolhas de gás adsorvidas nas regiões das manchas circulares, devido à simultânea liberação de hidrogênio com a redução do íon metálico.

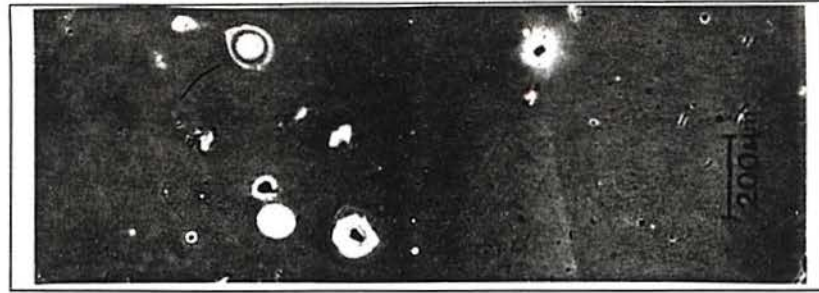


Figura 4.9 - Superfície de silício após deposição química de cobre em solução aquosa.

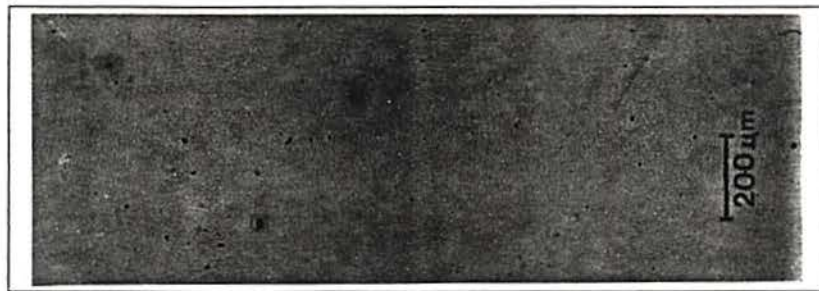


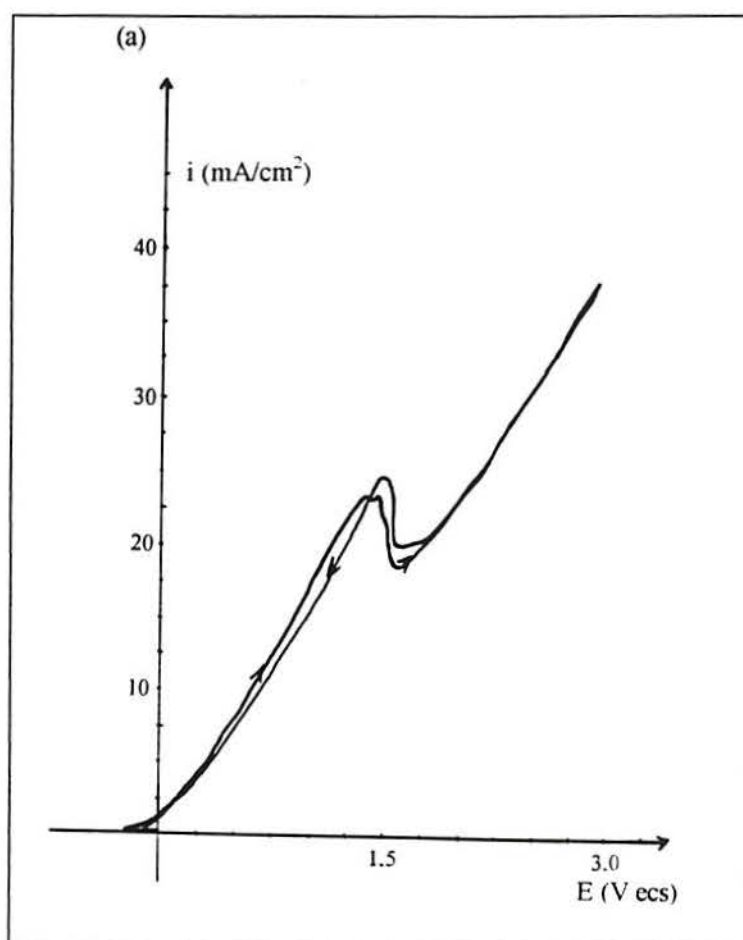
Figura 4.10 - Superfície de silício após deposição química de cobre em solução contendo metanol.

4.3 DISSOLUÇÃO ANÓDICA

4.3.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS E pH

Para caracterizar as diferentes regiões de potencial a fim de investigar o comportamento eletroquímico das superfícies de silício, foram traçadas curvas de polarização anódicas para todas as soluções eletrolíticas utilizadas. São mostradas nas figuras 4.11 a 4.14 as curvas obtidas nas soluções 1M e 10M para amostras A e B. Observa-se na figura 4.11 que para pH 4 que o traçado ida e volta na varredura de potencial coincide com densidade de corrente do pico anódico da ordem de aproximadamente 20 mA/cm^2 (em $+1475 \text{ mV}_{\text{ecs}}$). A partir do pH 6 observa-se uma histerese no traçado de retorno, que está provavelmente associada à presença de

óxido sobre a superfície. Esta histerese aumenta com o aumento do pH, o que indica uma maior dificuldade do óxido ser dissolvido quimicamente pelo fluoreto à medida que o meio é tornado mais alcalino. As densidades de corrente de pico registradas vão diminuindo com o aumento do pH, ficando em torno de 4 mA/cm^2 para pH 6 (em $+350 \text{ mV}_{\text{ecs}}$) e $2,25 \text{ mA/cm}^2$ para pH 8 (em $+245 \text{ mV}_{\text{ecs}}$). Em pH 10 há uma maior histerese na curva de polarização e aparecem dois picos anódicos que atingem densidade de corrente em torno de $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (o primeiro pico em $+350 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ e o segundo em $+1500 \text{ mV}_{\text{ecs}}$).



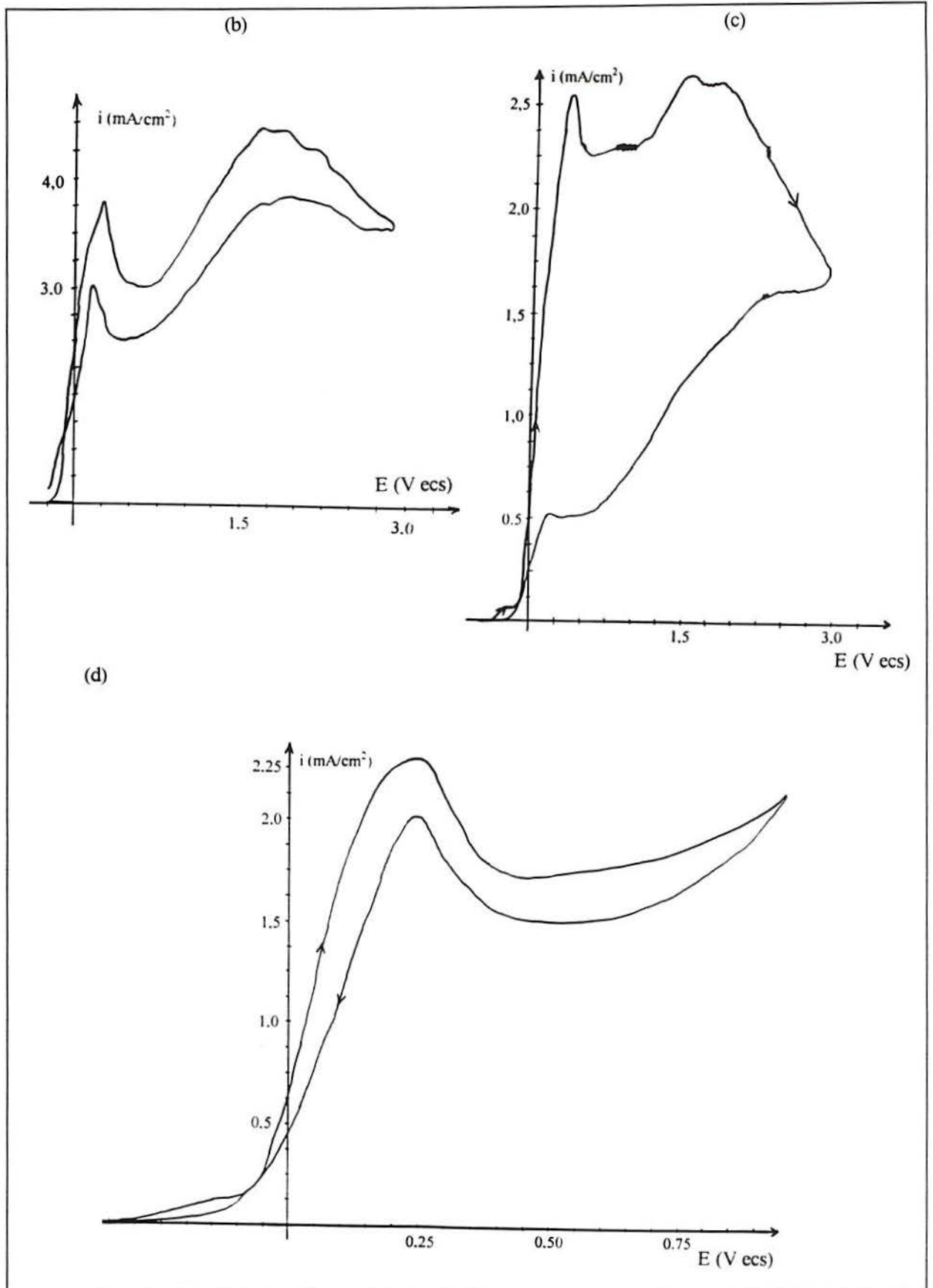
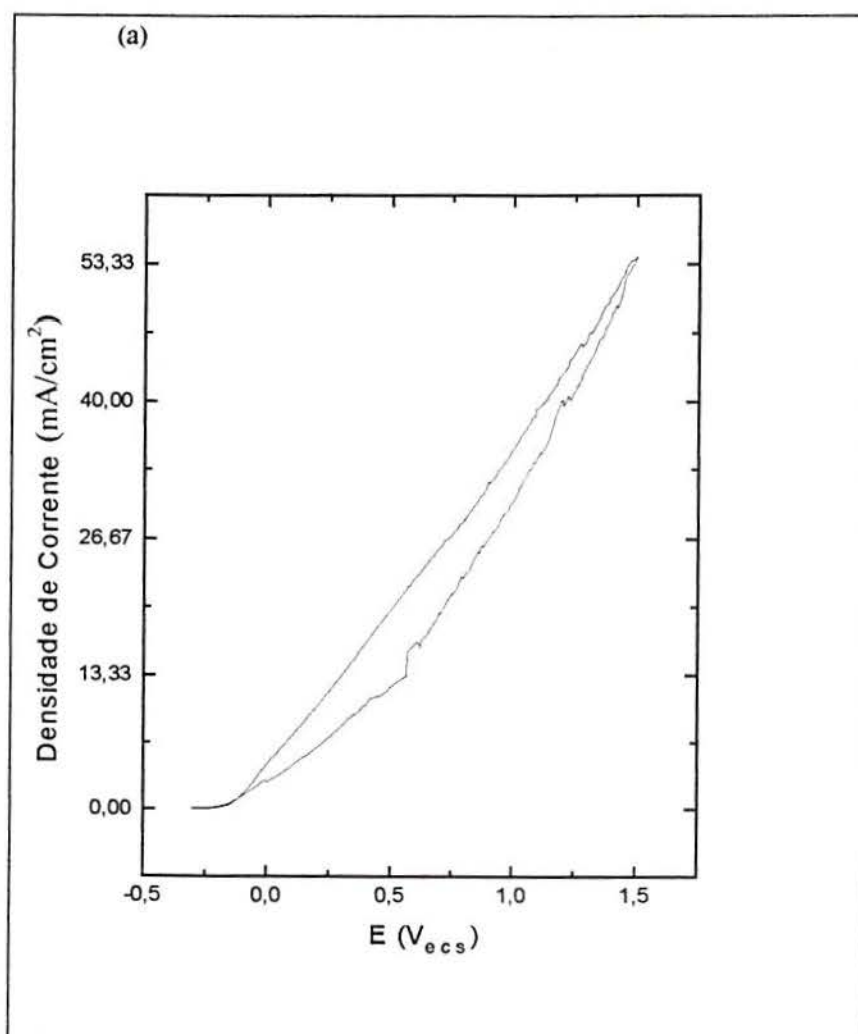
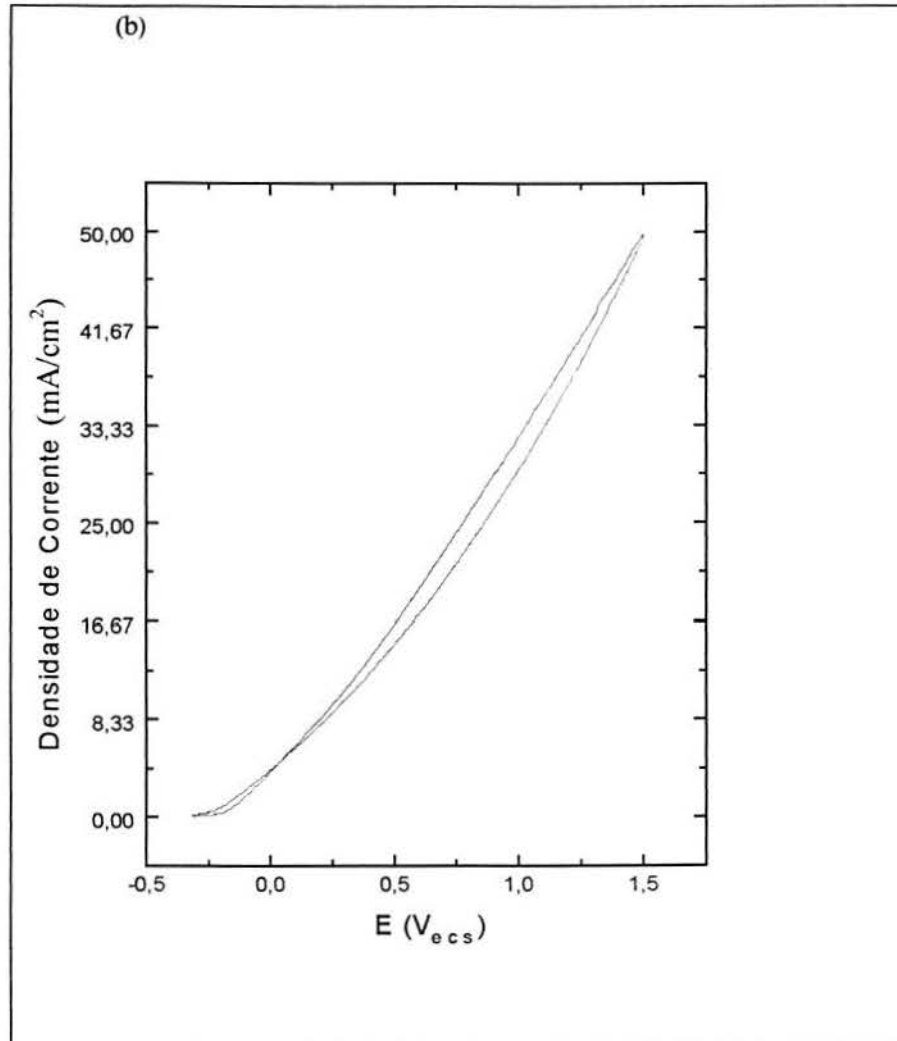


Figura 4.11 - Curvas potenciostáticas anódicas em NH_4F 1M (amostra A). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8; (d) pH 10.

Na figura 4.12 pode-se verificar o efeito causado pelo aumento na concentração de fluoretos, observando-se que para pH 4 e 6 as curvas de polarização assemelham-se quanto à forma e ausência de pico anódico no intervalo de potencial investigado. Para estas curvas as densidades de corrente atingem valores elevados de aproximadamente 50 mA/cm^2 para $1,5 \text{ V}_{\text{ecs}}$. Para pH 8 e 10 as densidades de corrente do pico anódico são da ordem de 30 mA/cm^2 (em $+975 \text{ mV}_{\text{ecs}}$) e 12 mA/cm^2 (em $+400 \text{ mV}_{\text{ecs}}$), respectivamente. Para pH 8 a forma da curva é semelhante àquela obtida para solução 1M. Para pH 10 ocorre mudança na forma da curva em relação à solução 1M, pois não há presença de dois picos anódicos e diminui a histerese.





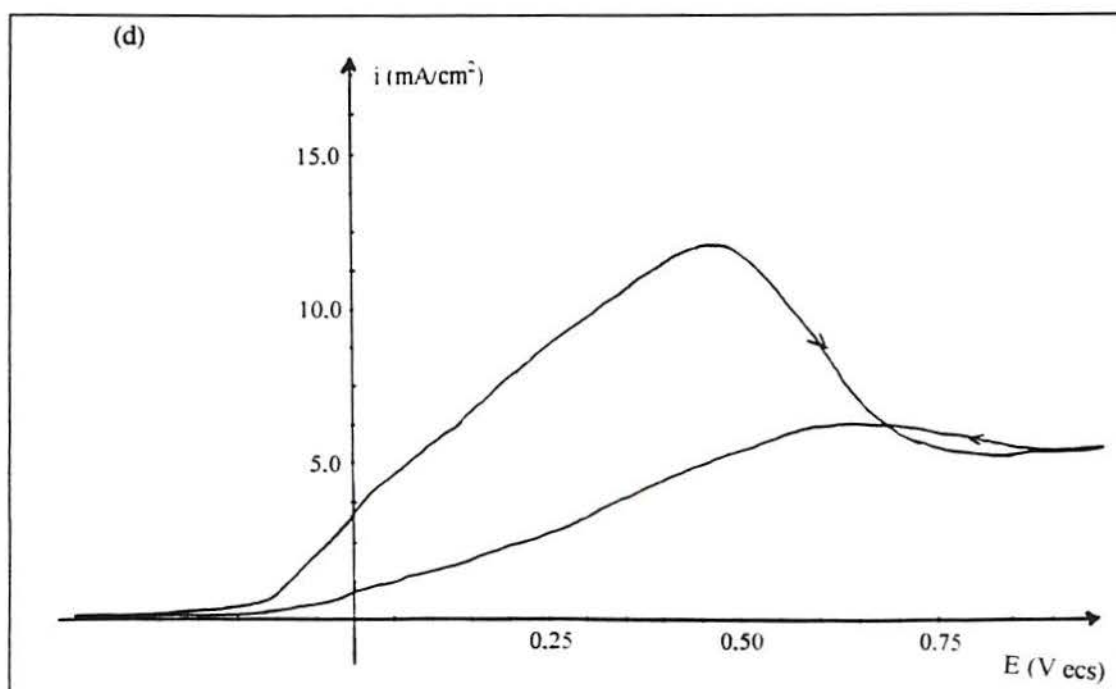
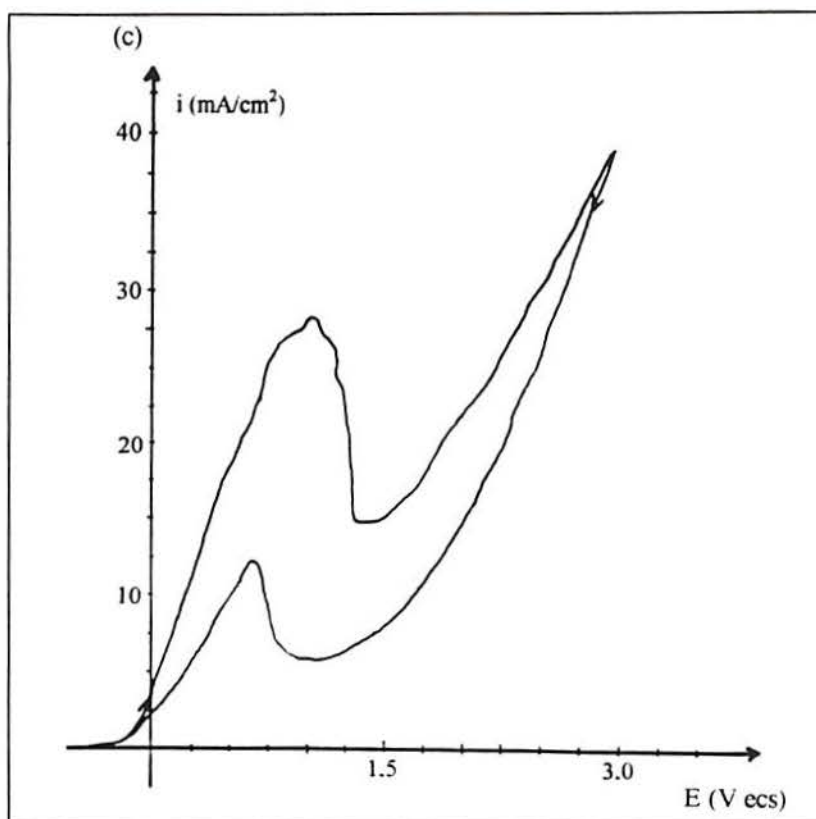
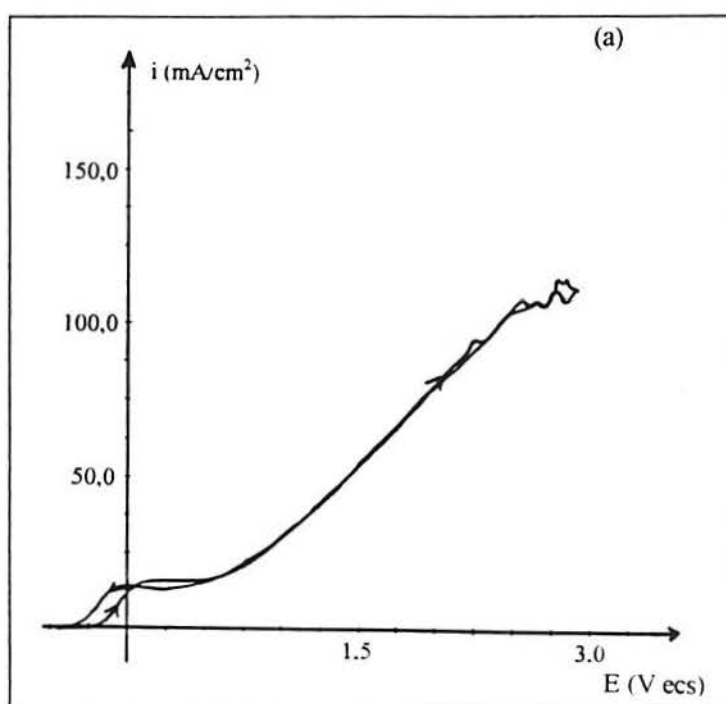
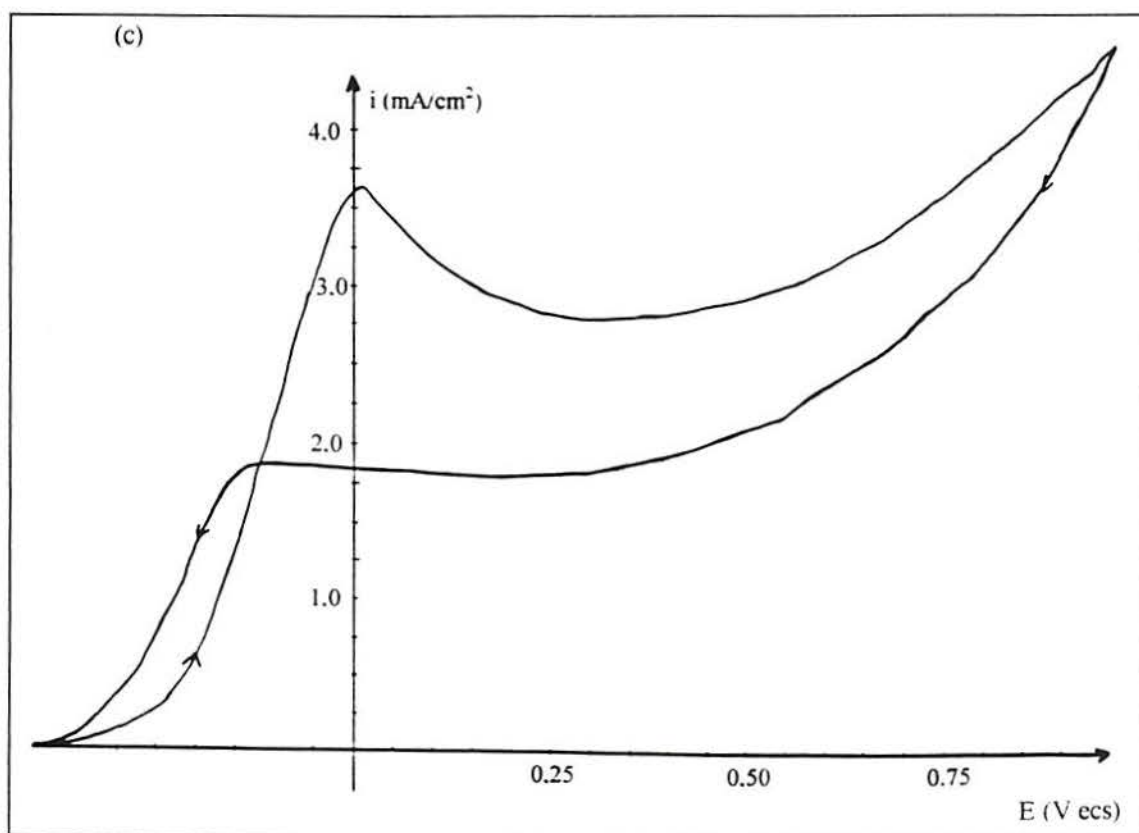
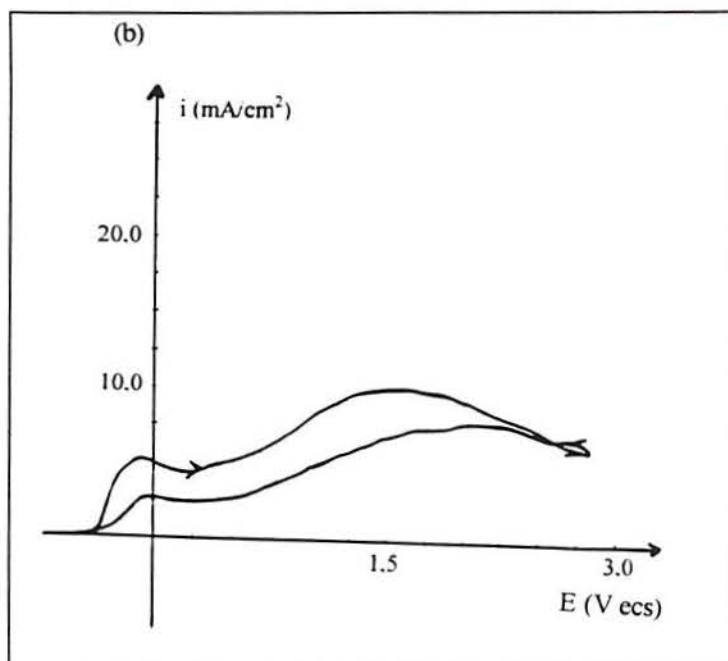


Figura 4.12 - Curvas potenciostáticas anódicas em NH_4F 10M (amostra A). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8; (d) pH 10.

Na figura 4.13 é mostrado o comportamento para amostras B em solução de NH_4F 1M. Pode-se observar em pH 4 que, assim como para amostras A, há

coincidência no traçado da curva obtida para ida e volta da varredura de potencial. A diferença, neste caso, é a densidade de corrente atingida para amostras B que é, aproximadamente, 100 mA/cm^2 (em $+2250 \text{ mV}_{\text{ecs}}$) para 3 V_{ecs} . Em pH 6 a densidade de corrente do pico anódico é notadamente inferior e próxima à 5 mA/cm^2 (em $0 \text{ mV}_{\text{ecs}}$). Em pH 8 a densidade de corrente do pico é de aproximadamente $3,5 \text{ mA/cm}^2$ (em $+20 \text{ mV}_{\text{ecs}}$). Em pH 10 há uma forte semelhança na forma da curva obtida, em relação àquela para amostras A, com grande histerese na curva e presença de dois picos anódicos. As densidades de corrente atingidas nestes picos é da ordem de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ (em $+25 \text{ mV}_{\text{ecs}}$).





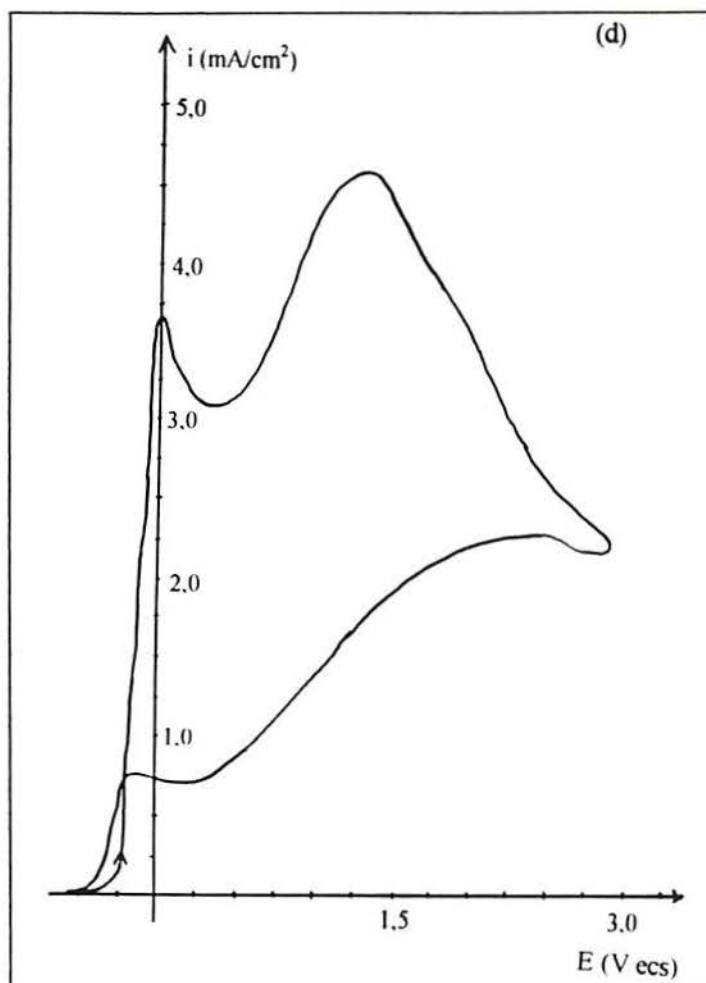
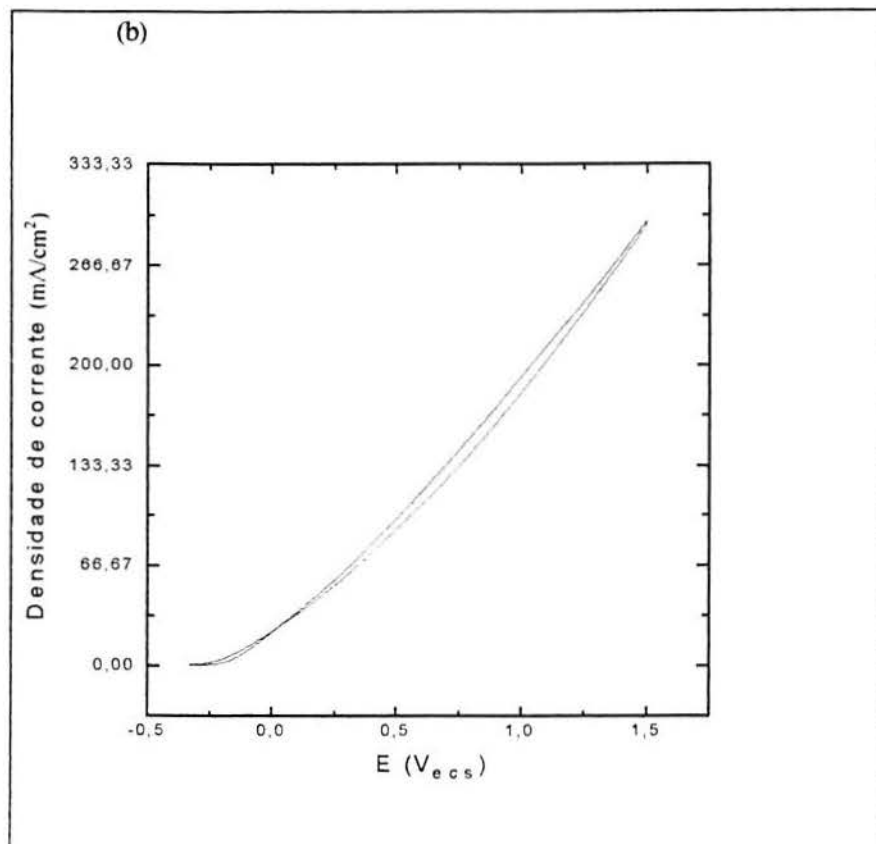
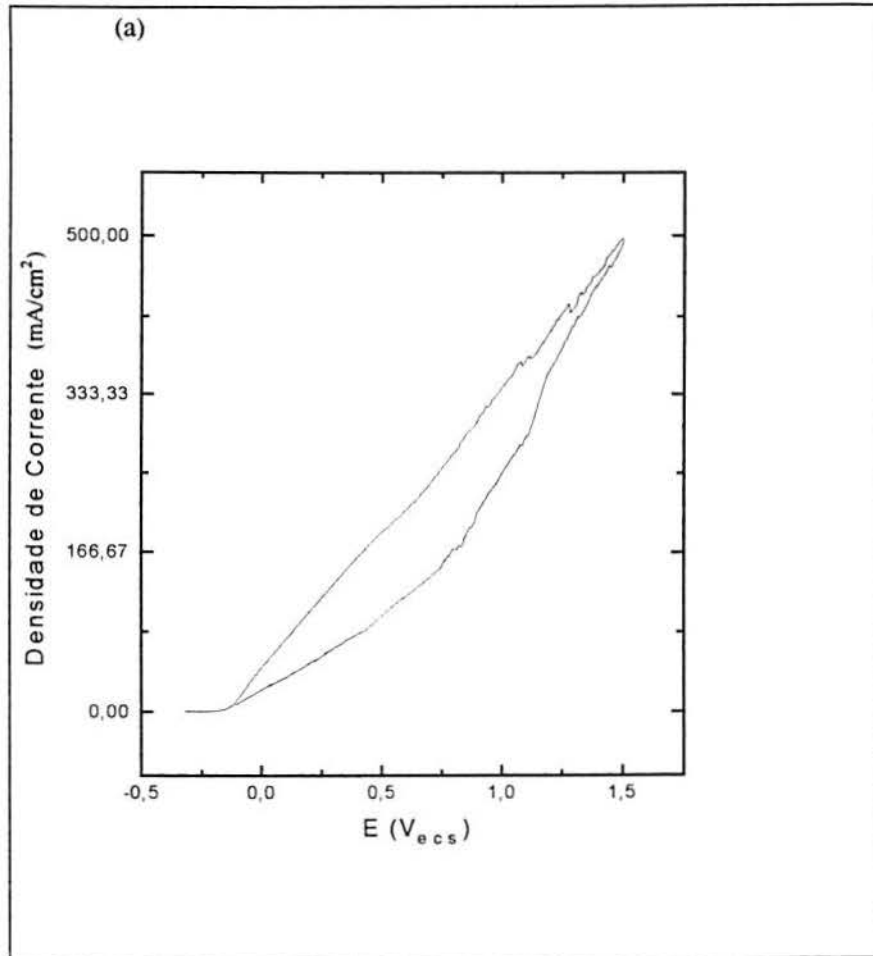


Figura 4.13 - Curvas potenciostáticas anódicas em NH_4F 1M (amostra B). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8; (d) pH 10.

Na figura 4.14 observa-se semelhança entre as curvas obtidas para amostras B em pH 4 e 6, no que diz respeito à forma da curva durante a varredura de potencial. Entretanto, as densidades de corrente obtidas para amostras B são bem maiores que para amostras A ficando em torno de 500 mA/cm^2 e 300 mA/cm^2 em pH 4 e 6 para $1,5 \text{ V}_{\text{ecs}}$, respectivamente. Em pH 8 o pico anódico aparece em torno de 100 mA/cm^2 (em $+475 \text{ mV}_{\text{ecs}}$) e em pH 10 em torno de 40 mA/cm^2 (em $+325 \text{ mV}_{\text{ecs}}$) apresentando histerese nas curvas, de forma semelhante ao que ocorre para as amostras A.



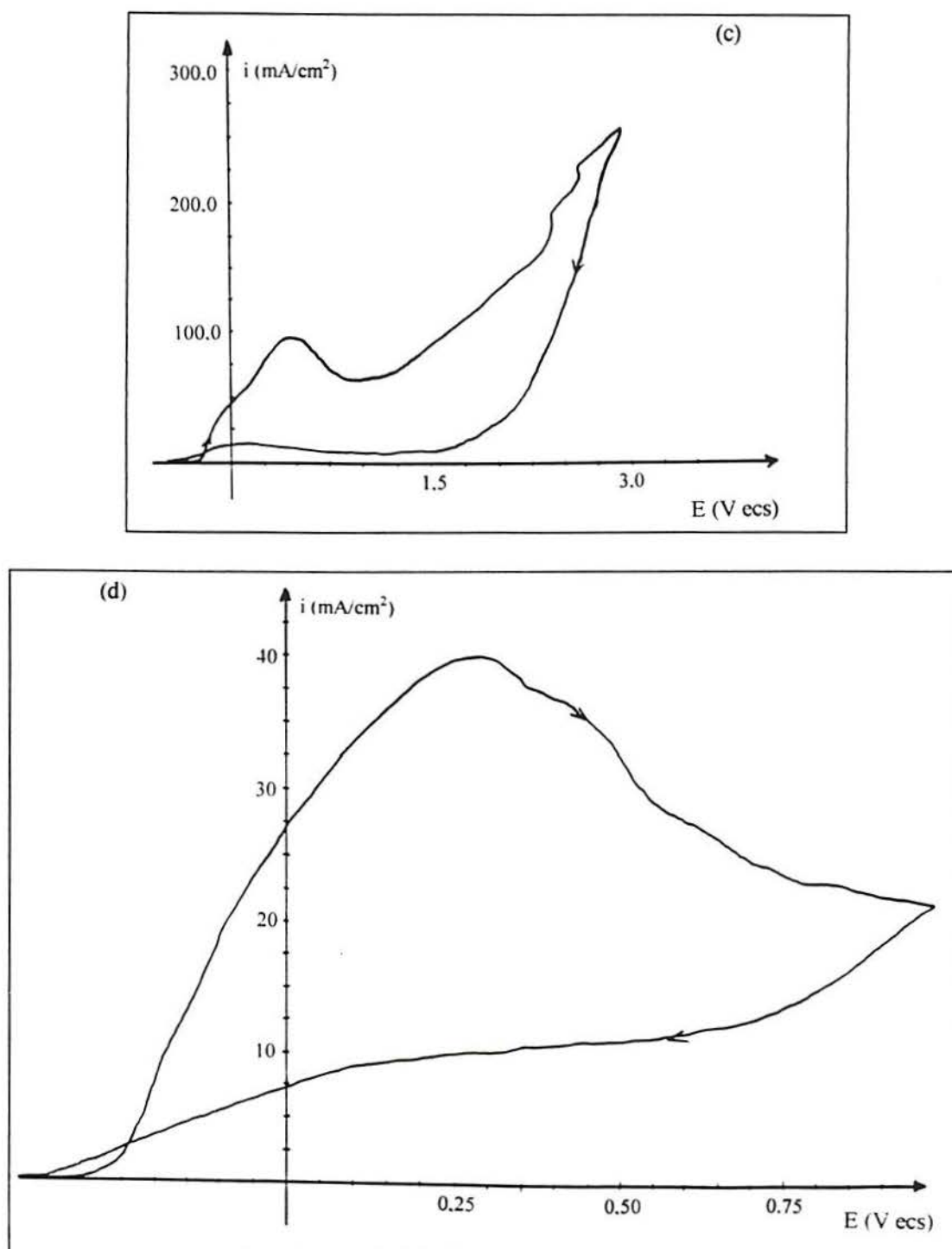


Figura 4.14 - Curvas potenciostáticas anódicas em NH_4F 10M (amostra B). Velocidade de varredura de 50 mV/s. (a) pH 4; (b) pH 6; (c) pH 8; (d) pH 10

As curvas apresentaram, como era de esperar, duas regiões características separadas por pico anódico. A região anterior ao pico apresenta uma densidade de corrente crescente, não envolvendo a formação de óxido sobre a superfície. A partir

do pico há uma queda da densidade de corrente, que indica a oxidação do silício a Si^{2+} ou Si^{4+} . Quando a concentração de fluoretos em solução é pequena para dissolver o óxido formado, a diminuição da densidade de corrente ocorre em potenciais levemente positivos. Com o aumento da concentração de fluoretos há um deslocamento do pico anódico para potenciais mais positivos, que foi observado para os dois tipos de amostras.

Na figura 4.15 é apresentada a variação de densidade de corrente anódica máxima em relação ao pH para NH_4F 1M e 10M para amostras A (15-35 $\Omega\cdot\text{cm}$). Pela comparação dos dois gráficos percebe-se que os valores máximos de densidade de corrente aumentam com o aumento da concentração de fluoretos e diminuem com o aumento do pH. Na figura 4.16 para amostras B (0,0015 $\Omega\cdot\text{cm}$) a diferença é que os valores de densidade de corrente são maiores do que para amostras A, resultado já esperado visto que amostra com menor resistividade é mais condutora eletronicamente.

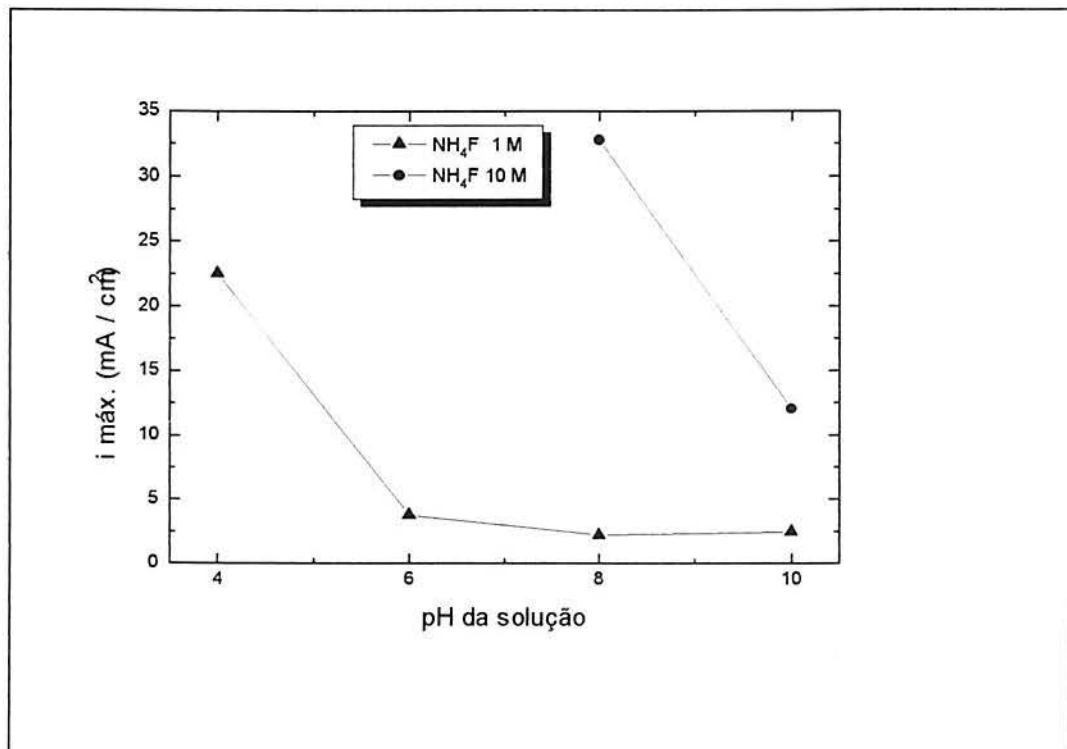


Figura 4.15 - Variação de $i_{\text{máx.}}$ anódica com o pH da solução (amostra A).

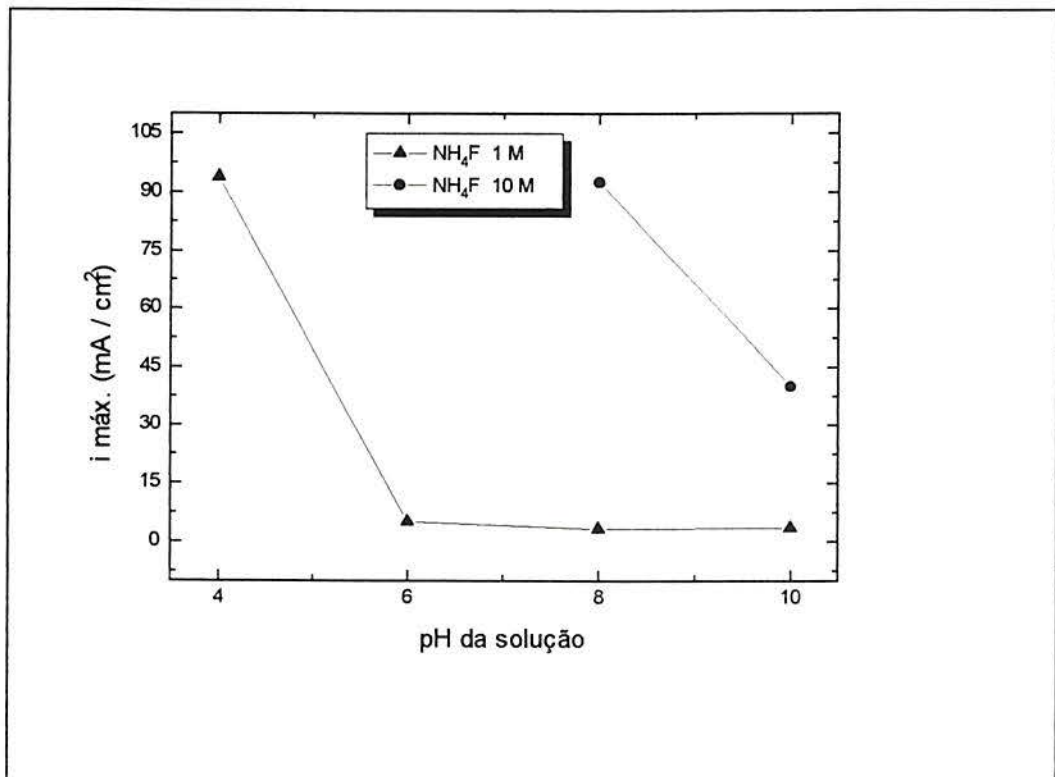


Figura 4.16 - Variação de $i_{\text{máx.}}$ anódica com o pH da solução (amostra B).

Como já havia sido definido anteriormente, para cada condição estudada foram determinados, a partir das curvas de polarização, dois pontos de potencial para manutenção das amostras. O 1º ponto corresponde ao potencial próximo e posterior ao potencial de circuito aberto e o 2º ponto próximo e posterior ao pico anódico ($i_{\text{máx.}}$).

Para região de potencial do 1º ponto das curvas de polarização potencioestáticas anódicas os dados obtidos mostram que em 1M / pH 4 a taxa obtida foi 8 nm/min e a observação da morfologia obtida não indica formação ou dissolução característica de óxido superficial (figura 4.17). Em 10M / pH 4, o aumento da concentração de fluoretos mostra que o ataque sobre a superfície não é uniforme (figura 4.18). A maior taxa de dissolução para amostra A, ocorreu para solução 10M / pH 6 (1091 nm/min). Através da morfologia superficial resultante observou-se ataque anisotrópico, que revela faces (111) (figura 4.19). Já em pH 8 e 10 não foi possível determinar a taxa de dissolução em 1M ou 10M. É mostrado o

aspecto irregular das superfícies preparadas em 10M / pH 8 e pH 10 nas figuras 4.20 e 4.21, respectivamente. Através da manutenção de potencial aplicado às amostras no referido ponto observou-se, pela determinação da taxa de dissolução, que há uma tendência ao ataque mais acentuado em soluções de fluoretos com pH em torno de 6. Isto pode ser devido a formação de uma considerável quantidade de óxido a ser prontamente dissolvida pelo fluoreto presente na solução. Em pH 4 a formação de óxido seria insignificante e em pH 8 e 10 muito acentuada de modo que, neste caso, a quantidade de fluoreto presente não é suficiente para promover a dissolução e a camada de óxido passiva a superfície. Para amostras B, mantidas em potencial na região do 1° ponto da curva de polarização, não houve taxa mensurável para nenhuma das soluções utilizadas.

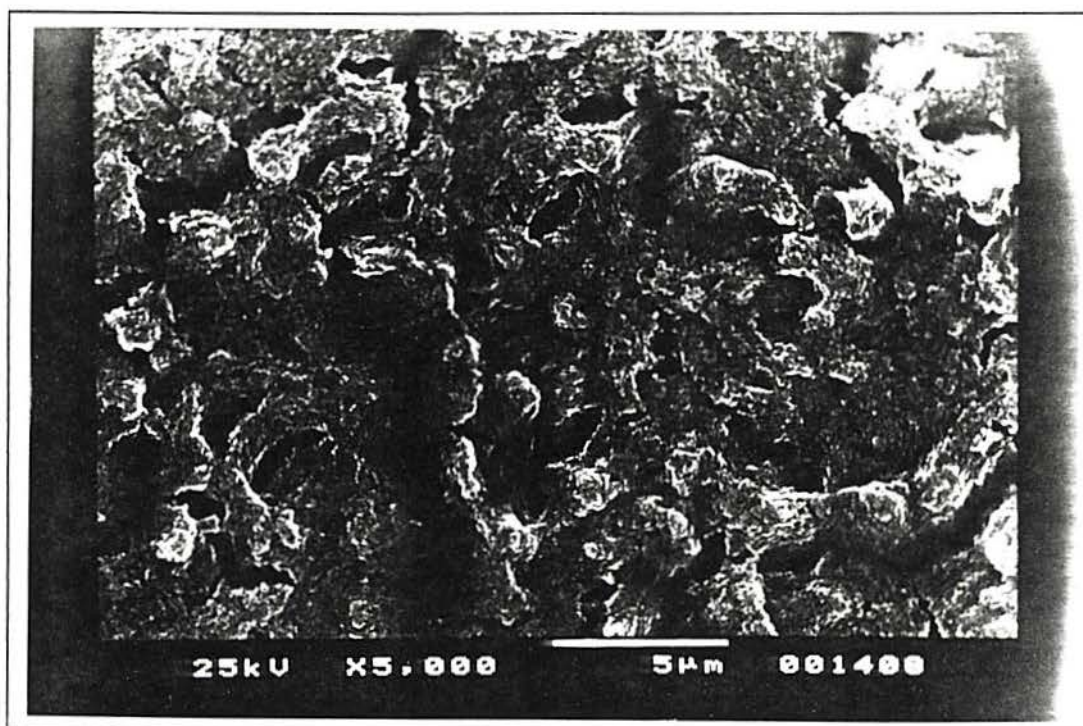


Figura 4.17 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-144 \text{ mV}_{\text{OCS}}$ por 35 minutos e 30 segundos.

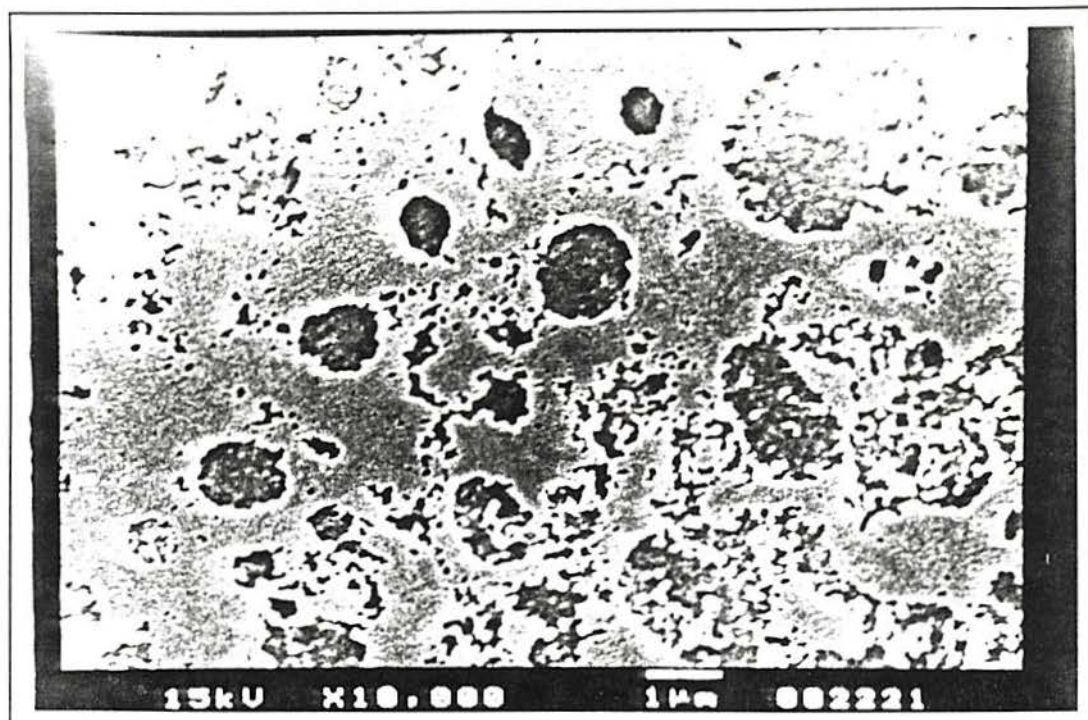


Figura 4.18 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 4 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-333 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 21 minutos e 20 segundos.

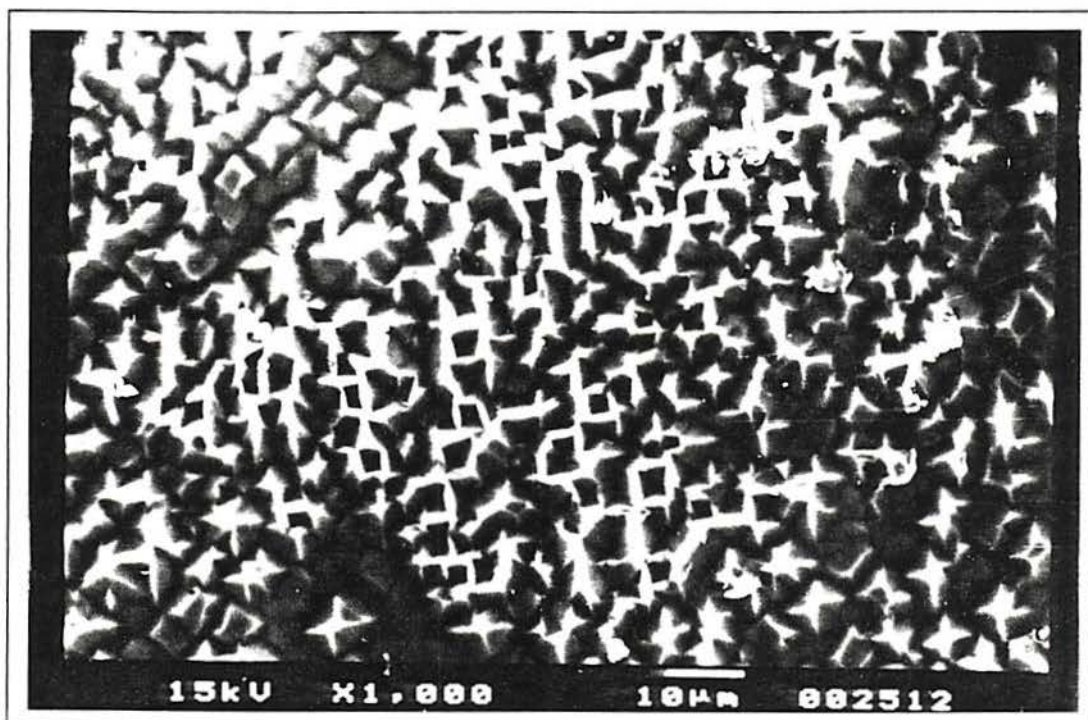


Figura 4.19 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 6 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-363 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 21 minutos e 20 segundos.

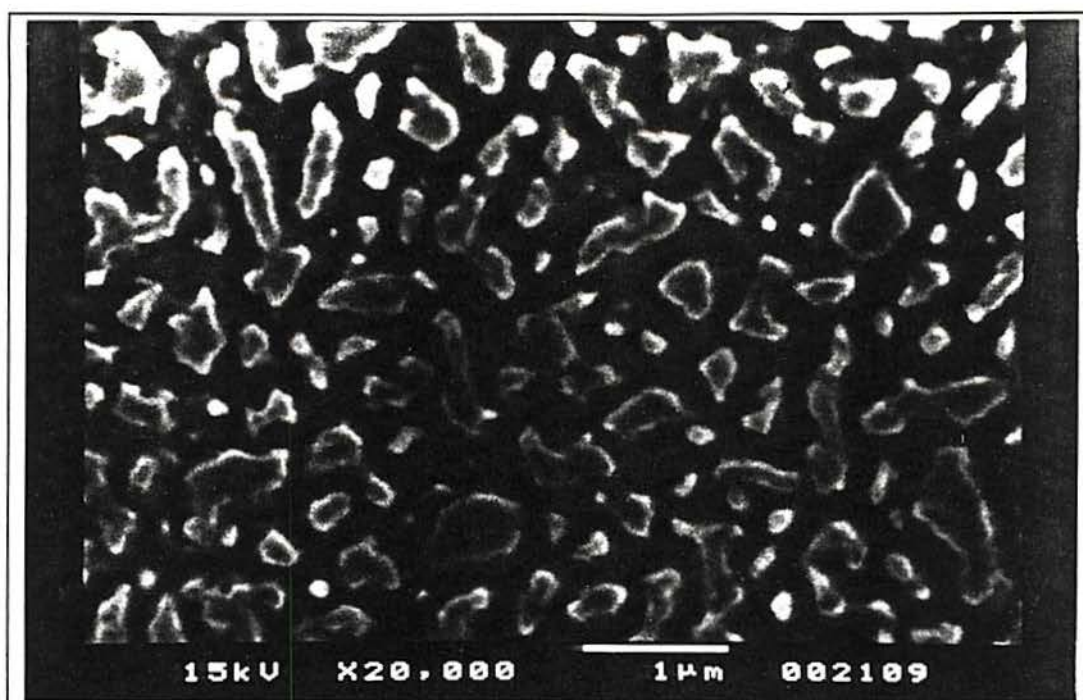


Figura 4.20 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 8 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-572 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 1 hora e 47 minutos.



Figura 4.21 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 10 (amostra A / 1° ponto). Potencial aplicado $-400 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 3 horas e 34 minutos.

No caso da manutenção em potencial mais positivo (2° ponto) observou-se para ambos os tipos A e B que as maiores taxas de dissolução ocorreram em NH_4F 1M / pH 4 (200 nm/min (A) e 1160 nm/min (B)) e NH_4F 10M / pH 8 (250 nm/min (A) e 1729 nm/min (B)). A superfície resultante após o teste no 2° ponto de manutenção de potencial anódico em solução NH_4F 1M / pH 4 apresentou aspecto irregular tanto para amostras A (figura 4.22) como para amostras B (figura 4.23). A morfologia obtida por imersão em NH_4F 10M / pH 8 (2° ponto) mostra que o ataque não é uniforme (figura 4.24).

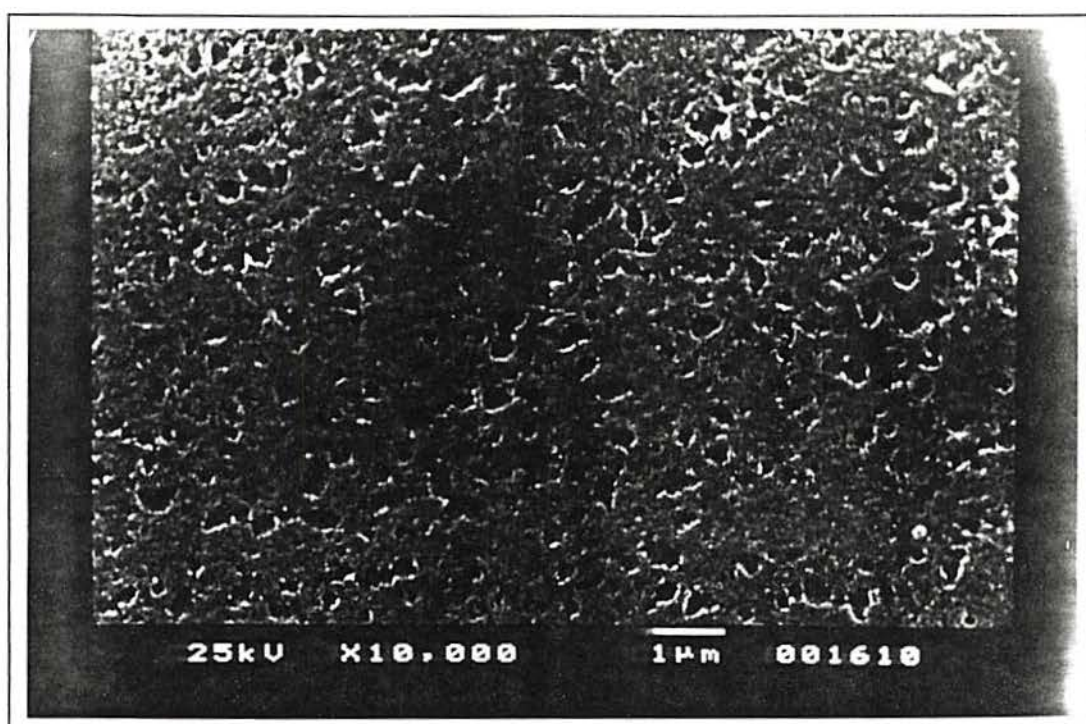


Figura 4.22 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra A / 2° ponto). Potencial aplicado $+1525 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 71 segundos.

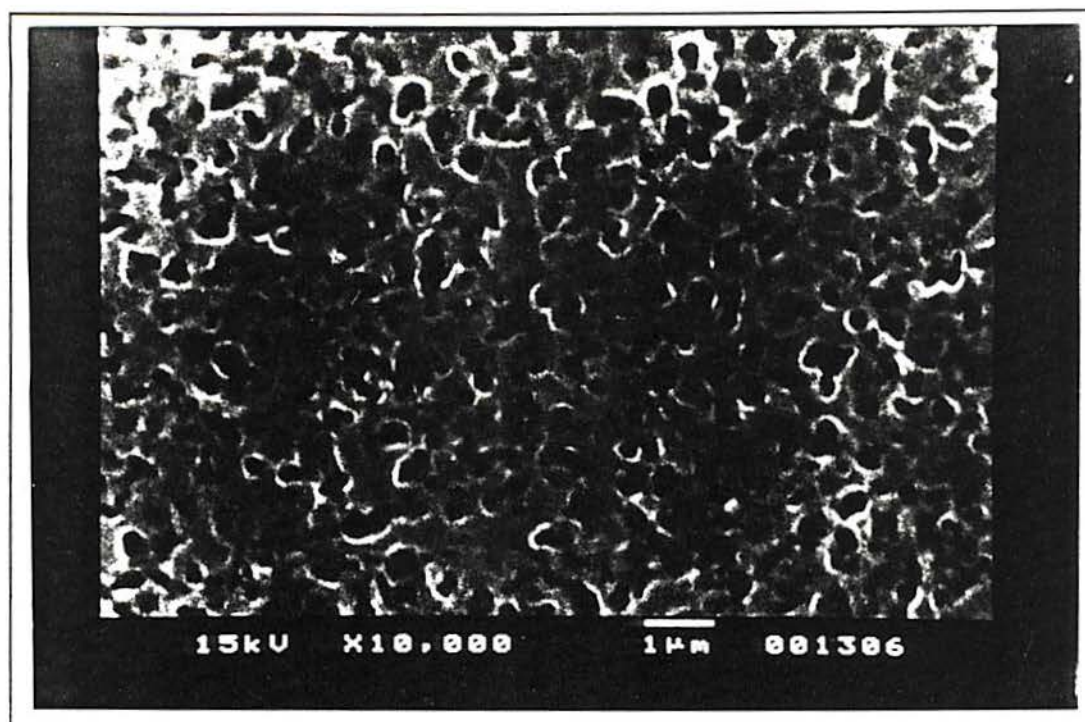


Figura 4.23 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 1M / pH 4 (amostra B / 2° ponto). Potencial aplicado $+2300 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 17 segundos.

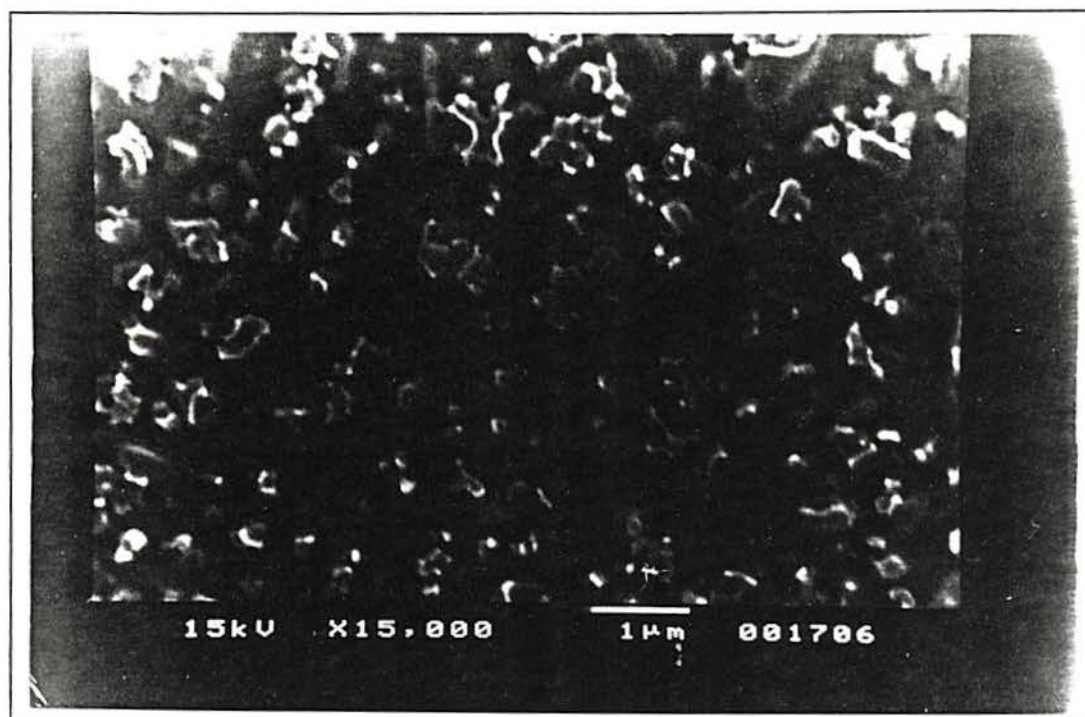


Figura 4.24 - Aspecto da superfície obtida após imersão em NH_4F 10M / pH 8 (amostra A / 2° ponto). Potencial aplicado $+1025 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 48 segundos.

Em resumo, para as amostras mantidas no 1º ponto só houve dissolução para o tipo A em pH ácido (4 e 6) em soluções de concentração 1M. Para solução mais concentrada (10M) foi observada dissolução para pH 6. Nas demais soluções aquosas a superfície apresentou leve contorno da região atacada, ficando a medida abaixo do limite de detecção do perfilômetro ($< 0,02 \mu\text{m}$). A superfície preparada em 1M / pH 10, não apresentou nem mesmo o contorno da área atacada. Para amostra B preparada no mesmo ponto observou-se apenas ataque superficial que produziu contorno muito fraco e a medida ficou abaixo do limite de detecção do aparelho.

Para o 2º ponto, correspondente a 50 mV mais positivo que o pico, observou-se taxas mais elevadas que variam conforme o pH da solução. Para amostra A, em solução 1M o ataque foi mais acentuado em pH ácido (pH 4). Em solução 10M, o único ataque que resultou em taxa de dissolução mensurável foi o que ocorreu em solução de pH 8. A morfologia resultante apresentou aspecto irregular, com ataque mais intenso em profundidade para pH 4 do que para pH 8.

Quanto à influência da resistividade, foram observadas para todos os casos menores taxas de dissolução para amostra B (de resistividade $0,0015 \Omega \cdot \text{cm}$).

4.3.2 EFEITO DO SOLVENTE

Na dissolução anódica em soluções aquosas de 1M / pH 6, as densidades de corrente atingidas, para amostras A e B, ficaram em torno de $4 \text{ mA} / \text{cm}^2$. As curvas de polarização obtidas em solução de metanol também foram muito semelhantes para as duas amostras testadas, sendo que a amostra de menor resistividade apresentou, novamente, maior densidade de corrente para o intervalo de potencial investigado. Observou-se que há influência sobre a densidade de corrente do pico anódico, pois apesar da menor concentração de fluoretos na solução alcóolica ($< 0,1\text{M}$), a densidade de corrente máxima obtida de $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (em $+950 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (A) e $+675 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (B)) é praticamente igual àquela para solução aquosa 1M. Nas figuras 4.25 e 4.26 são mostradas as curvas de polarização para as amostras A e B, respectivamente.

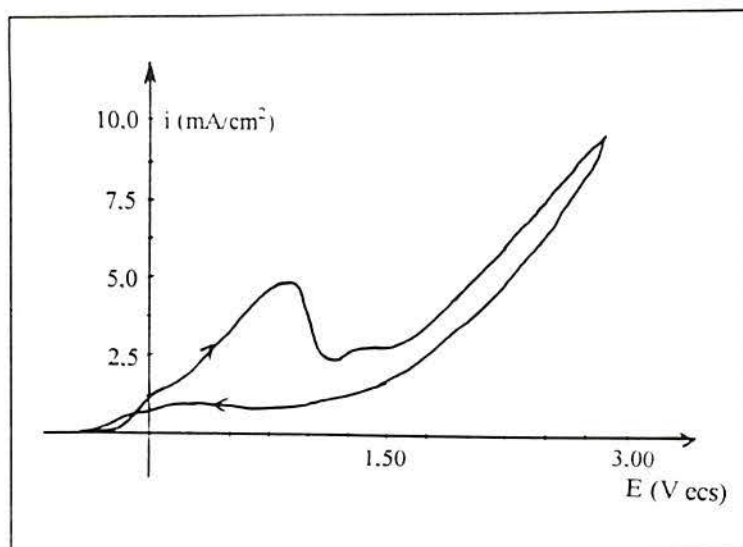


Figura 4.25 - Curva potenciostática anódica em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (<1M / pH 6,5) (amostra A). Velocidade de varredura de 50 mV/s.

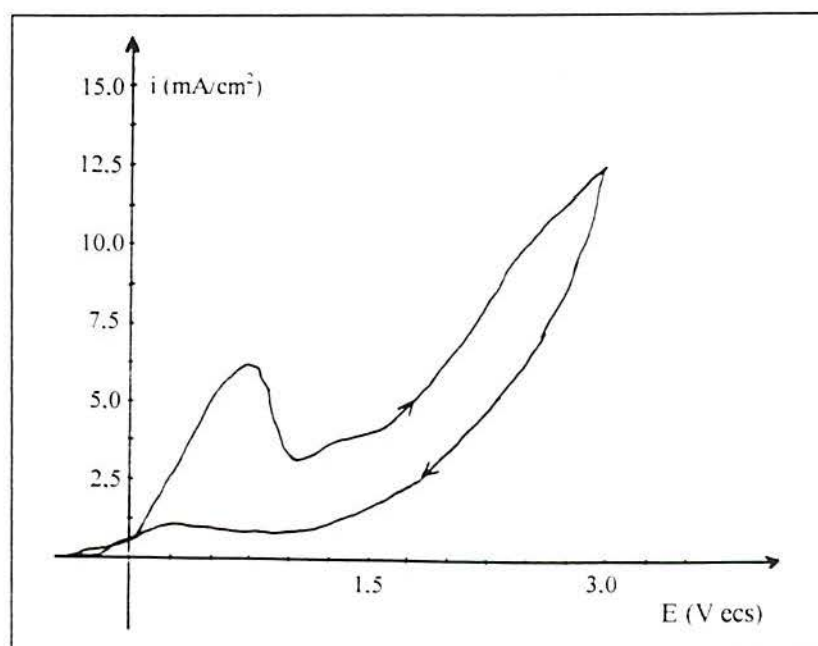


Figura 4.26 - Curva potenciostática anódica em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (<1M / pH 6,5) (amostra B). Velocidade de varredura de 50 mV/s.

Após o ensaio de manutenção, a taxa de dissolução em solução de metanol foi calculada. Para amostras A foi de 1 nm/min para o 1º ponto e de 37,5 nm/min para o 2º ponto das curvas de polarização. A superfície preparada no 1º ponto (figura 4.27) apresenta-se irregular com a presença de poros. A morfologia obtida,

quando o potencial é mantido no 2º ponto revela aspecto rugoso da superfície (figura 4.28).

Para amostras B não foi possível medir a taxa, devido ao fraco contorno da área atacada.

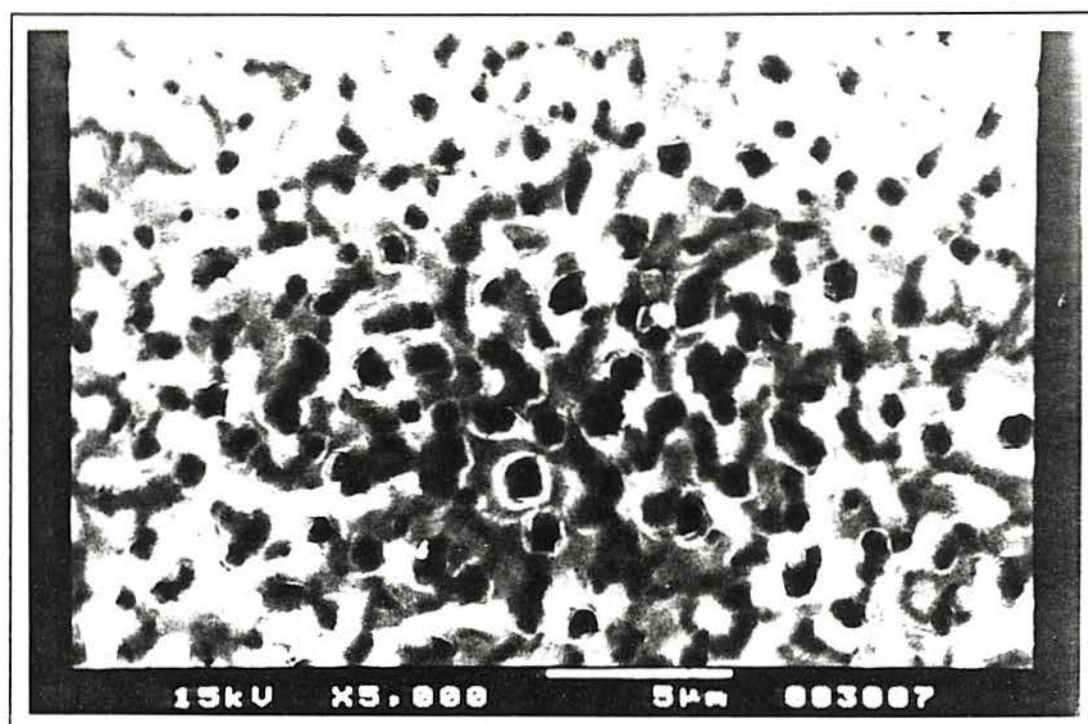


Figura 4.27 - Aspecto da superfície obtida após imersão em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (amostra A / 1º ponto). Potencial aplicado $-313 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 17 horas e 42 minutos.

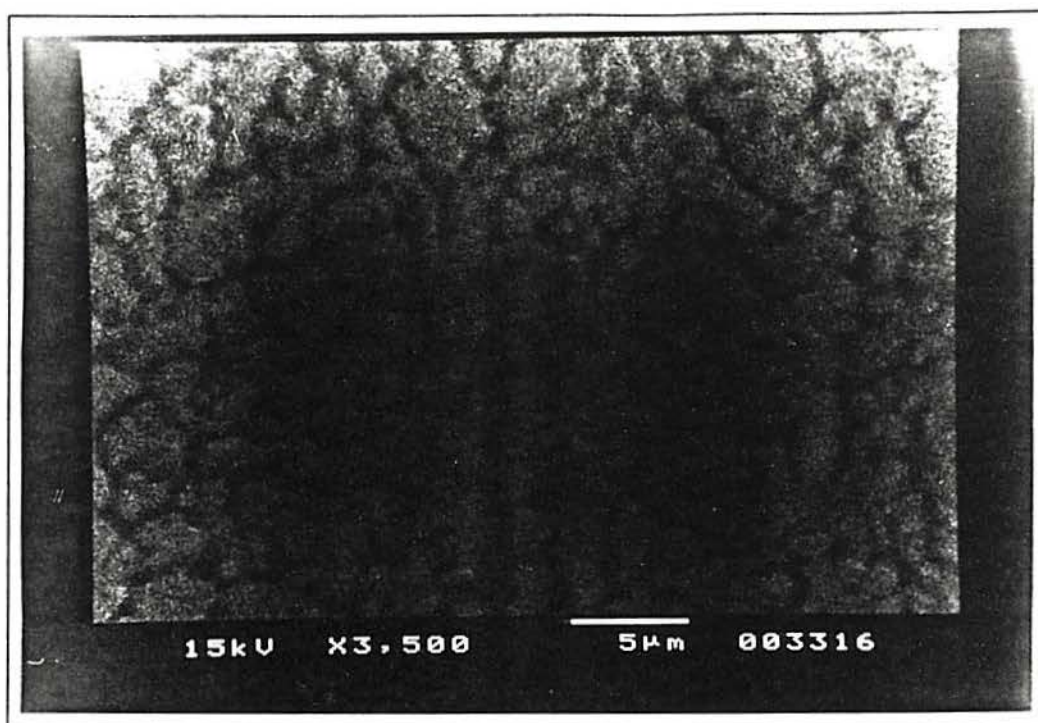


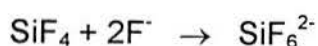
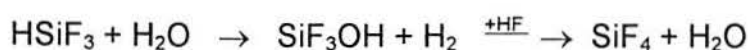
Figura 4.28 - Aspecto da superfície obtida após imersão em $\text{NH}_4\text{F} / \text{CH}_3\text{OH}$ (amostra A / 2º ponto). Potencial aplicado $+1000 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ por 5 minutos e 20 segundos.

5 DISCUSSÃO

A seguir são discutidos os resultados obtidos para o tratamento químico e eletroquímico de superfícies de silício em relação ao efeito da concentração de fluoretos, influência do pH e do tipo de solvente da solução eletrolítica sobre a taxa de dissolução.

5.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS

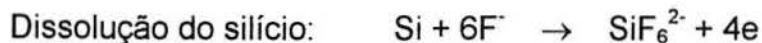
As taxas de dissolução determinadas para as amostras A em circuito aberto foram bastante baixas de um modo geral, atingindo um máximo de 7×10^{-2} nm/min em solução NH_4F 1M e 22×10^{-2} nm/min em solução mais concentrada (10M). Para a faixa de pH estudada observou-se que para pH 4, 6 e 10 a taxa de dissolução em NH_4F 10M é o triplo do valor encontrado para concentração 1M. Resultado semelhante é relatado em estudo sobre dissolução química do silício em presença de fluoretos [17], que mostra que a taxa de dissolução aumenta com a concentração de fluoretos. O efeito da concentração de fluoretos sobre a dissolução depende das condições oxidantes do meio e pH. Por isto, em meio ácido não oxidante como HF 50% o silício não é dissolvido. A superfície terminada por Si-H em contato com solução rica em íons H^+ é bastante estável, não sofrendo oxidação e a taxa de dissolução, dada pela propriedade do fluoreto de dissolver o óxido de silício formado, é praticamente nula. Em soluções com maior concentração de fluoreto a taxa é maior. Como os íons fluoretos presentes na solução são responsáveis pela dissolução dos produtos de oxidação formados sobre a superfície de silício, a presença destes em maior quantidade aceleraria a dissolução. A reação de dissolução do silício pelo fluoreto pode ser representada pela equação abaixo:



Para amostra de menor resistividade (amostra B), em circuito aberto, a única condição em que foi possível medir a taxa de dissolução foi em solução NH_4F 1M de pH 4. O ataque mais fraco para amostras de menor resistividade, se justifica pela passivação imediata da superfície por imersão nestes meios.

Em relação à morfologia resultante do ensaio em circuito aberto, observou-se que o aspecto da superfície preparada em meios ácidos de fluoreto apresenta poros. Tal comportamento justifica-se pela natureza essencialmente eletroquímica do processo de dissolução nestas soluções, cujo ataque não depende do fator estérico associado à chegada de moléculas de água na superfície e dissociação das mesmas, ocorrendo perpendicularmente ao plano superficial. À medida que o meio é tornado mais alcalino, as superfícies tornam-se cada vez menos atacadas em profundidade como consequência do predomínio do processo químico na dissolução do silício.

Ao proceder-se à dissolução do silício por reações de deslocamento através de imersão em solução contendo íons Cu^{2+} , também foi possível identificar a influência da concentração de fluoreto no processo de dissolução. Para soluções contendo o íon metálico na presença de maior concentração de HF, observou-se como resultado final uma maior deposição de cobre sobre a superfície. Para ocorrer a redução do íon metálico e a consequente deposição é necessário que elétrons provenientes do ataque do silício pelo HF estejam disponíveis para reação de deposição. As reações envolvidas no processo seriam as seguintes:



Deste modo, se o aumento da concentração de HF na solução causa um aumento na quantidade de cobre que deposita sobre a superfície do silício significa que ocorreu uma maior dissolução do material semiconductor e, por conseguinte, uma maior quantidade de elétrons foram liberados para serem utilizados na reação de redução do íon metálico. Este resultado comprova dados de literatura para deposição química de cobre sobre silício [45] e indica que é possível controlar a deposição tendo-se como única variável do processo a concentração de HF na solução de deposição.

Nos ensaios em que a amostra foi polarizada anodicamente em soluções de NH_4F observou-se para os dois tipos de amostras que houve um aumento na densidade de corrente atingida com a concentração crescente de fluoretos presente na solução. Aumentando-se a concentração de NH_4F de 1M para 10M as curvas de polarização potencioestáticas anódicas apresentam semelhança na forma, porém o pico anódico no caso das soluções mais concentradas deve atingir valores tão elevados que não aparece para a faixa de potencial aplicado. Nesta situação não chega a haver formação de qualquer tipo de óxido relativamente estável no intervalo de potencial investigado (até $3V_{\text{ecs}}$).

Em relação à morfologia, observou-se que o aspecto superficial resultante, para diferentes concentrações de fluoreto, depende da variação do pH da solução. Para solução 1M, quando o potencial é mantido na região do 1º ponto, observa-se que em pH 4 não há evidência da formação ou dissolução de algum tipo de óxido. Em 10M / pH 4 a observação das amostras preparadas mostra que o ataque sobre a superfície não é uniforme. Para amostras mantidas na região de potencial do 2º ponto, verificou-se que em pH 6 o ataque é anisotrópico, revelando faces (111).

Em resumo, há uma relação direta entre a concentração de fluoretos presente na solução e a taxa de dissolução do material. Este comportamento foi verificado para todos os ensaios realizados, ou seja, na dissolução em circuito aberto, polarizada anodicamente e por reações de deslocamento. Em circuito aberto, a dissolução em meios ácidos apresenta taxas muito baixas e de natureza predominantemente eletroquímica. Em soluções alcalinas de fluoreto a taxa aumenta possivelmente devido à contribuição de reações de natureza química associada ao processo de dissolução. No caso da manutenção em potencial anódico, o processo de dissolução é favorecido pois a etapa de oxidação é acelerada pela aplicação de potencial externo.

5.2 INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO

Os dados obtidos, para amostras A, no ensaio em circuito aberto indicam que o pH da solução tem influência sobre a morfologia superficial resultante. Foi observado que, ao tornar o meio mais alcalino, o ataque é menos intenso em profundidade. Foi verificado, também, um aumento na taxa de dissolução do silício para uma dada concentração de fluoretos à medida que o pH da solução aumenta, resultado este que está de acordo com dados de literatura [46].

Para soluções alcalinas, o processo de dissolução deve envolver fundamentalmente uma componente química, associada à presença de água no meio [14]. A dissolução do silício, neste caso, estaria sendo controlada por uma etapa química (figura 2.7a), possibilitando que o material seja dissolvido e liberado para a solução a partir do efeito causado pela presença dos íons fluoreto (F^-) e hidroxilas (OH^-) na solução. Em pH alcalino há uma tendência à hidrólise em certas regiões da superfície devido ao efeito estérico associado à aproximação das moléculas de água. A terminação Si-H não é tão estável, o que conduz à maior oxidação do silício e a taxa fica sendo controlada pela concentração de fluoretos responsável pela dissolução dos óxidos formados. Em pH ácido há poucos íons OH^- para oxidar o silício e o óxido formado é posteriormente dissolvido pelo fluoreto.

Esta transição do processo eletroquímico para químico com o aumento do pH da solução também é corroborada pela observação de depósitos de cobre sobre silício. Através da deposição de cobre foi possível constatar que, com a elevação do pH da solução, ocorre a deposição de filmes de cobre cada vez mais finos. Tal comportamento pode ser explicado considerando-se que a redução do íon metálico ocorre através de reações de deslocamento, sendo necessário o fornecimento de elétrons, provenientes da dissolução do silício pelo HF, para que ocorra a deposição. Este resultado foi atribuído ao favorecimento da contribuição eletroquímica ao processo de dissolução do silício se dar em meios ácidos, pois em meios básicos não foi observada a deposição de cobre.

Nos ensaios onde as amostras foram polarizadas a maior taxa de dissolução obtida, para amostras A, foi em solução de NH_4F 10M pH 6, sendo este valor de pH favorável à dissolução anódica tanto em solução aquosa como alcóolica.

Para região de potencial mais positivo (2º ponto das curvas de polarização) as condições que produziram as maiores taxas de dissolução do silício foram em 1M / pH 4 e 10M / pH 8, para as amostras A e B investigadas. Em 1M / pH 4 a taxa se justificaria pelo fato de que em meios ácidos de fluoretos há pouca formação de óxido, no entanto, a pouca quantidade de fluoreto presente na solução é suficiente para que o óxido formado seja dissolvido. Em 10M / pH 8, há uma componente química associada ao processo de dissolução que favorece a oxidação catalisada pelos íons OH^- presentes no meio. A maior concentração de fluoretos possibilita a maior taxa de dissolução destes óxidos.

A partir dos resultados obtidos no tratamento eletroquímico de p-Si (100), é possível concluir-se que aumentando-se o pH do meio é necessário que haja um correspondente aumento na concentração de fluoretos para que possa ocorrer a dissolução anódica do material. Caso contrário, não ocorrerá ataque anódico (como em soluções alcalinas sem fluoretos), porque a superfície se tornará passiva pela formação de camada de óxido de silício, que só pode ser dissolvido pelos íons fluoretos.

Quanto à influência da resistividade da amostra sobre a taxa de dissolução foi observado ataque mais fraco quando utilizou-se amostra de $0,0015 \Omega \cdot \text{cm}$. Este resultado está, provavelmente, associado ao fenômeno de "etch stop" mencionado na literatura [47] para amostras com concentração de dopantes superior a 10^{19} - 10^{20} átomos/ cm^3 . Neste caso, por simples imersão da amostra em determinados meios ocorreria a formação de uma camada pré-passiva pelo contato imediato com a solução. A seguir, a camada de óxido formado passiva a superfície resultando em taxa de dissolução praticamente nula.

5.3 EFEITO DO SOLVENTE

Basicamente as soluções utilizadas tecnologicamente para ataque do silício são aquosas. A água tende a adsorver-se preferencialmente na superfície do eletrodo e, quando uma lacuna atinge a superfície, a reação de oxidação inevitavelmente acontece e o óxido formado rapidamente passiva o eletrodo. Deste modo, muitas vezes até mesmo pequenos teores de água como alguns ppm, comprometem o funcionamento de um dispositivo pela possibilidade da oxidação anódica somar-se à oxidação química [18]. Um avanço tecnológico foi realizado em 1984 pelo grupo de Lewis, quando realizou-se um trabalho usando metanol como solvente a fim de aumentar o rendimento de uma célula solar usando ânodo de n-Si. Houve, neste caso, uma considerável melhora na estabilidade do dispositivo o que sugere a existência de um efeito específico da interface silício/metanol.

Em relação à influência do solvente na dissolução do silício, observou-se que em soluções não aquosas (metanol) a superfície foi atacada de forma heterogênea, apresentando duas regiões bem distintas: uma, com manchas esbranquiçadas, onde não se verificou ataque e outra, fora das manchas, onde ocorreram pontos de ataque localizado. Considerando-se que a presença de pequenos teores de água nestas soluções é inevitável, seria possível que o ataque nestes pontos se devesse à presença de moléculas de água contidas na solução de metanol. Ao contrário, a região manchada, onde não houve ataque, estaria associada à predominância do contato com moléculas de metanol que, segundo dados de literatura sobre a modificação da superfície por reagentes orgânicos [18], confere maior estabilidade em relação à oxidação. Através deste estudo é mostrado que uma superfície tratada em metanol apresentaria uma estrutura semelhante à figura abaixo:

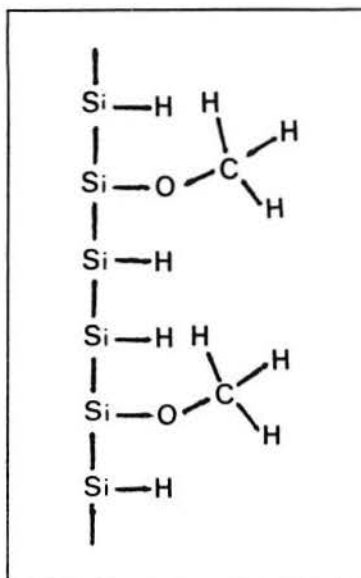


Figura 5.1 - Estrutura da superfície após tratamento em meio contendo metanol.

Nesta estrutura evidencia-se o impedimento estérico para acesso de íons e/ou moléculas e consequente ataque pelos íons fluoreto e água. Este impedimento seria, provavelmente, o responsável pela estabilidade conferida às superfícies tratadas em meios com metanol.

A investigação do processo de dissolução do silício por reações de deslocamento também revelou efeito diferenciado sobre a morfologia superficial quando utilizou-se solução de metanol. A deposição de cobre sobre silício, a partir de soluções aquosas, ocorreu acompanhada pela presença de manchas circulares na superfície (figura 4.9). Estas manchas podem ser explicadas pelo desprendimento de hidrogênio durante o processo de deposição. Com uso de metanol, as manchas não foram observadas e a redução do cobre sobre a superfície era diminuída (figura 4.10). Corrobora-se, assim também por reações de deslocamento, o importante papel desempenhado pela água no processo de dissolução do silício.

Quando o material é polarizado, observou-se que a taxa de dissolução no 1º ponto foi bastante baixa, ficando em torno de 1nm/min. No 2º ponto a taxa apresentou valor superior (37,5 nm/min) àquele encontrado para solução aquosa (25 nm/min), embora em água a concentração de fluoretos seja maior do que em metanol, 1M e < 0,1M, respectivamente. Em relação à morfologia resultante, para pH 6 e baixa concentração de fluoretos, só foi possível a observação para amostras

preparadas em metanol. Nestas soluções, verificou-se morfologia diferenciada conforme a região de potencial aplicado. A superfície preparada em potencial próximo ao potencial de circuito aberto (1º ponto) apresentou poros, semelhante ao que ocorre quando não é aplicado potencial externo. Na região do 2º ponto a superfície da amostra apresentou-se irregular.

6 CONCLUSÕES

O controle das condições adequadas de composição do meio (concentração de fluoretos, pH e solvente) e aplicação de potencial possibilita obtenção de superfícies de silício com diferentes acabamentos.

Em circuito aberto a taxa de dissolução do silício é dependente da concentração de fluoretos presentes na solução e do pH do meio. É possível aumentar a taxa de dissolução se a concentração de NH_4F for alterada de 1M para 10M ou se o pH do meio for variado de 4 para 10.

Quando o material é polarizado positivamente, o efeito do pH da solução deve ser considerado associado ao potencial aplicado, conforme a região na curva de polarização. A formação de camadas porosas se dá, preferencialmente, na região de potencial anterior ao pico anódico e em pH ácido. Para potenciais mais anódicos e pH alcalino, foram obtidas superfícies irregulares.

Em relação ao efeito do solvente, constatou-se que soluções à base de metanol levam a uma menor taxa de dissolução da amostra em circuito aberto. As taxas obtidas nestas soluções são maiores quando o processo é realizado através de polarização anódica.

As amostras B ($0,0015 \Omega \cdot \text{cm}$) apresentaram ataque superficial mais fraco que as amostras A ($15-35 \Omega \cdot \text{cm}$), provavelmente, porque para amostra de menor resistividade ocorra a formação de uma camada passiva sobre a superfície nos meios investigados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Deposição de filmes finos de metais sobre superfícies planas e porosas de silício.
- Quantificação dos metais depositados através da técnica de ICPEES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy).
- Preparação de substratos de silício nas condições investigadas para deposição de diamante em colaboração com o Instituto de Física (IF/UFRGS).
- Investigação do processo de dissolução em outros meios alcóolicos.
- Determinação do pH superficial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HESKETH, P. J., HARRISON, D. J., J. Electrochem. Soc., Winter, p.21-26, 1994.
- [2] KIELING V. C., ALLONGUE, P., GERISCHER, H. Aplicação do microscópio de varredura por tunelamento ao tratamento superficial do silício. In:VIII ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, São Paulo, SP, **Anais**, 1994.
- [3] KERN, W., DECKERT, C. A. in: Thin Film Processes, eds J. L. Vossen and W. Kern (Academic Press, New York), p. 401,1978.
- [4] BENECKE, W. et al in "Digest of Technical Papers Proc. of the Third International Conference on Solid-State Sensors and Actuators-Transducers", Philadelphia, PA, June 11-14, p. 105, 1985.
- [5] SEIDEL, H. et al, J. Electrochem. Soc., **137**, p. 3612, 1990.
- [6] GREENWOOD, J. C., J. Electrochem. Soc., **116**, p.1325, 1969.
- [7] BOGH, A., J. electrochem. Soc., **118**, p. 401, 1971.
- [8] REIMAN, A. et al, J. Electrochem. Soc., **126**, p. 1406, 1979.
- [9] SEIDEL, H., CSEPREGI, L. Abstract N 123, p. 194 The electrochemical extended Abstracts, Vol. 82-1, Montreal, Que., Canada, May 9-14, 1982.
- [10] PRICE, J. B. in: Semiconductor Silicon, 1973, eds. H. R. Huff and R. R. Burgess, (The electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, p. 339,1974.
- [11] PETERSEN, K. E. Proceedings IEEE, **70**, p. 420, 1982.
- [12] RALEY, N. F., SUGIYAMA, Y., VAN DUZER, T., J. Electrochem. Soc., **131**, p. 161, 1984.
- [13] ALLONGUE, P., KIELING, V., GERISCHER, H. Etching of silicon in NaOH solutions - Part I and II, J. Electrochem. Soc., **140**, p. 1009-1026, 1993.
- [14] PALIK, E. D., BERMUDEZ, V. M., GLEMBOCKI, O. J., J. Electrochem. Soc. **132**, p. 871, 1985.

- [15] BECKMANN, K. H. *Surface Sci.* **3**, p. 314, 1965.
- [16] BURROWS, V. A. et al , *Appl. Phys. Lett.* **53**, p.998, 1988.
- [17] GRÄF, D., GRUNDNER, M., SCHULZ, R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (3),May/Jun, p. 808-813, 1989.
- [18] CHAZALVIEL, J. N., *Electrochim. Acta* **37**, p. 365, 1992.
- [19] GERISCHER, H., ALLONGUE , P., KIELING, V. C. The mechanism of the anodic oxidation of silicon in acidic fluoride solutions revisited. *Ber Bunsen. Phys. Chem.* **97**,p. 753-757, 1993.
- [20] UHLIR, A. *Bell Syst. Techn. J.* **35**, p. 333, 1956.
- [21] SMITH, R. L., COLLINGS, S. D. *J. Appl. Phys.* **71**, R1, 1992.
- [22] BOCKIS, J. O., *Modern aspects of Electrochemistry*, eds. Amulya Reddy (Plenum Press, New York),vol. 2, 1954.
- [23] GERISCHER, H. *Electrochimica Acta*, Vol 35, N° 11/12, p 1677-1699, 1990.
- [24] LEWIS, N. S., BOCARSLY, A. B in: *Semiconductor Electrodes*, ed. FINKLEA, H. O (Elsevier, Amsterdam, p.2411, 1988.
- [25] GRUNDNER, M. et al *Solid State Technology* 69-75, Feb, 1991.
- [26] GOMES, W. P. and GOOSSENS, H. in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, eds. Heinz Gerischer and Charles Tobias (VCH, New York) vol. 3, 1994.
- [27] KERN, W. *RCA Review*, **39**, Jun, 1978.
- [28] KIELING, V. C. *Untersuchung zum Ätzen von Silizium in alkalischen und fluoridhaltigen Elektrolyten*, Berlin, 1993. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia).
- [29] ALLONGUE, P. A., *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5**, p. 291-299, 1994.
- [30] JAKOB, P. and CHABAL, Y. J. *J. Chem. Phys.*, 95-4, p. 2897, Aug., 1991.

- [31] OZANAM, F. J. and CHAZALVIEL, J. N., J. Electron Spec. **64/65**, 395, 1993.
- [32] CHAZALVIEL, J. N., ETMAN, M. and OZANAM, F. J. Electroanal. Chem., **301**, p.259, 1991.
- [33] GERSHINSKI, A. E., MIRONOVA, L. V. Translated from Elektrokimiya, Plenum Publishing Corporation, p. 1224-1230, 1990.
- [34] R. L. SMITH and S. D. COLLINS, J. Appl. Phys. **71**, R1, 1992.
- [35] TURNER, D. R. Journal of electrochemical Society **103**, p.402, 1958.
- [36] LANDOLT, D. Electrochim. Acta, **32** p.1, 1987.
- [37] BAKER, D., TILLMAN, J. R. Solid State Electron., **6**, p.589, 1963.
- [38] MEEK, R. I. J. Electrochem. Soc. **118**, p. 437, 1971.
- [39] GASPARD, F. et al, J. Electrochem. Soc., **136**, p.3043, 1989.
- [40] VENKATESWARA, A., OZANAM, F., CHAZALVIEL, J. N., J. Electrochem. Soc. **138**, p. 153, 1991.
- [41] VENKATESWARA, A., OZANAM, F., CHAZALVIEL, J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 54/55, p.1215, 1990.
- [42] HANCOCK, P. and HURST, R. C. S, in: Advances in Corrosion Science Science and Technology, eds. Mars. G. Fontana and Roger W. Staehle (Plenum Press, New York), p. 149-235, 1975.
- [43] HANSEN, M. in: Constitution of binary alloys, 2^a ed., (McGraw-Hill, New York), 1305 p., 1958.
- [44] STUMPER, J., GREEF, R., PETER, L. M., J. Electroanal. Chem., **310**, p. 445-452, 1991.
- [45] NAGAHARA, L. A. et al, J. Vac. Sci. Techn. A **11** (4), Jul/Aug, p.763-767,1993.
- [46] MEMMING, R., SCHWANDT, G. Surf. Sci., **4** p.109, 1966.

[47] PALIK, E. D. et al, J. Electrochem. Soc., **129-9**, p.2051, Sep., 1982.