

APLICAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WDXRFS) PARA A DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE FILMES FINOS

Valdirene O. Scapin, Marcos A. Scapin, Vera L. R. Salvador, Nelson B. de Lima, Solange E. Mitani e Ricardo E. Samad

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Estabelecimento de um método para a determinação quantitativa da espessura de filmes finos de monocamada de níquel sobre substrato de vidro, utilizando-se a Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WD-XRFS) e o Método de Parâmetros Fundamentais. As vantagens de se utilizar esta técnica são; precisão, alta sensibilidade análise não destrutiva. Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X RIGAKU, modelo RIX 3000, 1996 do Laboratório de fluorescência de Raios X, Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP. Os filmes foram obtidos através do processo de deposição física a vapor (PVD) no laboratório de Filmes Finos, Centro de Laser e Aplicações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP. Foram analisadas amostras com espessuras entre 10 a 100 nm e os resultados foram satisfatórios quando comparados com a Técnica de Deposição Física de Vapor e valores teóricos, pelas expressões matemáticas para o cálculo das espessuras.

Key words: thin film, X ray, WDXRF, thicknesses

I INTRODUÇÃO

Os filmes finos são materiais depositados em uma ou mais camadas sobre outro material denominado substrato, com espessura da ordem de 10^4 nm.

Com o desenvolvimento tecnológico, os filmes finos estão sendo muito utilizados em novos materiais. O controle físico/químico desses filmes tais como; a estrutura física (espessura e rugosidade) e química (composição e estequiometria) são parâmetros de extrema relevância para o controle de suas propriedades.

Importantes metodologias estão sendo aplicadas às técnicas de raios X para a caracterização desses materiais.

Os filmes finos são normalmente utilizados na indústria eletrônica magnética e de alta tecnologia; como por exemplo, filmes finos usados para a passivação (camadas isolantes entre condutores), proteção contra oxidação, barreiras de difusão (aumentar a velocidade no processo de circuitos eletrônicos) e anti-refletores (diminuir a refletividade de uma interface).

O objetivo deste trabalho é estabelecer uma metodologia para determinar quantitativamente a espessura de filmes finos, de forma eficiente, rápida e custos relativamente baixos, com o propósito de atender as necessidades dos setores industriais.

Para alcançar esses objetivos, utilizou-se a Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), que apresenta algumas vantagens como; alta precisão, sensibilidade e exatidão quando comparados as outras técnicas, análises direta, ou

seja, não é necessário aplicar nenhum tipo de preparação de amostras e também a possibilidade de se determinar espessura e composição química na mesma amostragem.

Neste trabalho foram utilizadas amostras de monocamada de níquel, depositados sobre substrato de vidro, foram medidas as intensidades do substrato após a passagem pelo filme, (Método de Absorção), a essas intensidades aplicou-se cálculos matemáticos para a determinação das espessuras. Os resultados foram comparados com os obtidos pelo software que acompanha o espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo RIX 3000 (1996) da RIGAKU.

II CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

De acordo com a literatura, nos filmes de composição constante, a intensidade é proporcional a espessura. Considerando um filme de níquel sobre um substrato de silício, irradiado com um feixe de raios X monocromático, a espessura do filme pode ser determinada de duas maneiras:

- Medindo-se a intensidade da linha de emissão do filme ($Ni_{K\alpha}$).
- Medindo-se a atenuação da intensidade da linha do substrato ($Si_{K\alpha}$).

Para a determinação da espessura através da atenuação da linha do substrato, devemos considerar que; (a) a espessura do filme é uniforme e finita; (b) a espessura do substrato é infinita e ambos são elementos puros; (c) a

densidade do filme é constante e conhecida; (d) no processo de absorção o efeito fotoelétrico é o mais importante efeito e (e) a radiação fluorescente secundária do níquel sobre o silício é desprezível.

A Figura 1 representa esquematicamente o modelo das interações do feixe de raios X monocromático colimado, quando incide sobre um material. O feixe incidente primário [$I_0^*(\lambda)$] que passa através da amostra terá sua intensidade atenuada de acordo com a Eq. (1).

Figura 1 – Feixe primário incidente passando através do filme de níquel. Atenuação da linha fluorescente do substrato de vidro.

$$I_0(\lambda_i) = I_0^*(\lambda) \exp [-\mu_i(\lambda)\rho x \operatorname{cosec}\psi_1] \quad (1)$$

Onde;

$I_0^*(\lambda)$ =intensidade do feixe primário para o comprimento de onda λ_i ;

$I_0(\lambda)$ =intensidade que alcança o substrato após passar através do filme;

$\mu_i(\lambda)$ =coeficiente de absorção de massa do níquel para o comprimento de onda λ_i ;

ρ =densidade do filme;

ψ_1 =ângulo entre a radiação incidente e a superfície da amostra;

x =espessura do filme;

ψ_2 =ângulo entre a radiação emergente e a superfície da amostra;

λ_0 =comprimento de onda mínimo do espectro da radiação incidente; e

λ_{edge} =comprimento de onda da borda de absorção ("absortion edge").

A intensidade fluorescente gerada dentro do substrato será dada pela Eq.(2).

$$I_{Si} = K \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{edge}}} \frac{I_0(\lambda) \mu_{Si}(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1}{\mu_{Si}(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_{Si}(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2} \quad (2)$$

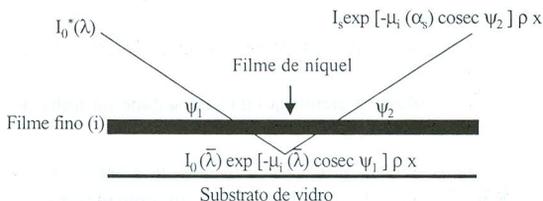
Onde;

I_{Si} =intensidade fluorescente do silício no substrato;

K =constante que leva em conta o arranjo geométrico da amostra, o detector e os parâmetros fundamentais do elemento substrato.

A constante K é determinada através da Eq.(3)

$$K = q \operatorname{cosec} \psi_1 \left[\frac{S_k - 1}{S_k} \right] W_k f_k \quad (3)$$



$$I_{Si} = K \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{edge}}} \frac{I_0(\lambda) \mu_{Si}(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1}{\mu_{Si}(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_{Si}(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2}$$

Onde;

q =fração da radiação que passa através do colimador em direção ao cristal analisador;

S_k =descontinuidade de absorção;

W_k =rendimento fluorescente; e

f_k =probabilidade da emissão da radiação fluorescente pelo estado excitado do nível de energia K.

O comprimento de onda efetivo (λ), é considerado como um comprimento de onda monocromático, que está entre o limite de comprimento mínimo e a absorção "edge" do analito. Levando em conta essa consideração, a Eq.(2) poderá ser escrita de acordo com a Eq.(4)

$$I_{Si} = K \frac{I_0(\bar{\lambda}) \mu_{Si}(\bar{\lambda}) \operatorname{cosec} \psi_1}{\mu_{Si}(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_{Si}(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2} (\lambda_{\text{edge}} - \lambda_0) \quad (4)$$

Onde;

$\mu_{Si}(\lambda)$ =coeficiente de absorção do silício para o comprimento de onda incidente;

$\mu_{Si}(\alpha)$ =coeficiente de absorção de massa do níquel para o seu comprimento de onda do $S_{K\alpha}$;

K =constante que leva em conta o arranjo geométrico da amostra, o detector e os parâmetros fundamentais do elemento substrato.

A intensidade I_S (linha de emissão $S_{i\alpha}$), será

$$I_S = K \frac{I_0(\bar{\lambda}) \mu_{Si}(\bar{\lambda}) \operatorname{cosec} \psi_1 \exp [-\mu_i(\lambda)\rho x \operatorname{cosec} \psi_1]}{\exp [-\mu_i(\alpha)\rho x \operatorname{cosec} \psi_2]} (\lambda_{\text{edge}} - \lambda_0) \quad (5)$$

medida após passar através do filme de níquel e será expressa pela Eq.(5)

$$I_S = K \frac{I_0(\bar{\lambda}) \mu_{Si}(\bar{\lambda}) \operatorname{cosec} \psi_1 \exp \{-[\mu_i(\lambda)\rho x \operatorname{cosec} \psi_1] + [\mu_i(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2] \rho x\}}{\mu_{Si}(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_{Si}(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2} (\lambda_{\text{edge}} - \lambda_0) \quad (7)$$

$$I_{Si} = I_S \exp [-\mu_i(\alpha_s) \operatorname{cosec} \psi_2] \rho x \quad (5)$$

Combinando-se as Eq.(1) e (5) teremos a Eq.(6)

Rearranjando a Eq.(6), teremos a Eq.(7)

A espessura do filme, será então determinada, pelo quociente da intensidade de si com o filme (I_{Si}) pela intensidade de Si sem o filme [$I_{Si \text{ subst.}}(\text{branco})$], de acordo com a Eq.(8)

Aplicando-se ln a Eq.(8) teremos a Eq.(9)

$$\frac{I_{Si}}{I_{\text{substrato}}} = \exp \{-[\mu_i(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_i(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2] \rho x\} \quad (8)$$

$$\ln I_{Si} = \ln I_{\text{Substrato}} - (\mu_i(\lambda) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_i(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2) \rho x \quad (9)$$

Através da Eq.(9), é possível construir experimentalmente uma curva de I_{Si} versus a espessura, os valores experimentais do coeficiente de absorção para o comprimento de onda efetivo $[\mu_i(\lambda)_{exp.}]$ são calculados através dos parâmetros de inclinação e intercepção da curva, aplicando-se o método de mínimos quadrados.

O coeficiente de absorção de massa do níquel para o comprimento de onda efetivo teórico $[\mu_i(\lambda)_{teór.}]$ é obtido através de cálculos matemáticos apresentados acima.

Para cada valor da espessura (x), está associado um valor teórico de intensidade fluorescente do substrato de silício excitado por um feixe monocromático (I_{Si}) e é calculado pela integral das intensidades de comprimento de onda primário, entre o limite de comprimento de onda mínimo (λ_o) e a absorção edge (λ_{edge}) do $Si_{K\alpha}$, somando-se as linhas características do tubo de raios X.

Os coeficientes de absorção de massa utilizados para os cálculos estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - Coeficiente de Absorção de Massa (cm^2g^{-1}) para Si e Ni com comprimento de onda de 0,31 à 12,40Å.

| λ (Å) | Absorção | |
|---------------|------------------|------------------|
| | ¹⁴ Si | ²⁸ Ni |
| 0.31 | 0.71 | 4.16 |
| 0.40 | 1.14 | 8.61 |
| 0.50 | 2.19 | 16.3 |
| 0.60 | 3.74 | 27.3 |
| 0.70 | 5.88 | 42.4 |
| 0.80 | 8.71 | 62.1 |
| 0.90 | 1.23 | 86.8 |
| 1.00 | 16.8 | 117 |
| 1.20 | 28.7 | 193 |
| 1.40 | 45.2 | 294 |
| 1.60 | 66.9 | 51.2 |
| 1.80 | 94.5 | 70.6 |
| 2.00 | 129 | 94.1 |
| 3.00 | 395 | 285 |
| 4.00 | 867 | 624 |
| 5.00 | 1596 | 1148 |
| 6.00 | 2627 | 1888 |
| 8.00 | 449 | 4141 |
| 10.00 | 837 | 7615 |
| 12.40 | 1525 | 8853 |

III. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras foram preparadas pelo processo de Deposição Física de Vapor (PVD).

Este processo basicamente utiliza uma fonte de aquecimento resistivo em alto vácuo, que permite a evaporação de materiais.

O níquel de alta pureza, foi colocado sobre um filamento de tungstênio, aquecido e evaporado. a pressão na

campânula foi mantida aproximadamente $2,3 \times 10^{-4}$ Torr. Os substratos foram mantidos a temperatura ambiente.

Para o controle da espessura dos filmes, foi utilizado um cristal oscilador, que possui uma frequência de vibração característica, essa frequência altera-se linearmente com a deposição do material sobre o substrato.

Foram preparadas quadruplicatas de amostra com espessuras de 9,8;19,9;49,2 e 100 nm.

IV. PARÂMETROS DE OPERAÇÃO INSTRUMENTAL

Na Tabela 2 estão apresentadas as condições de operação para a determinação das espessuras por espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF).

TABELA 2 - Condições de medidas empregadas para o espectrômetro RIX 3000.

V. RESULTADOS E CONCLUSÕES

| Tubo de raios X (ânodo RH), atmosfera: vácuo (2.9 Pa) | | | | | | | |
|---|---------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------|----------|----------------|
| Elemento (linha de Emissão) | Pico 2θ | BG ₁ | BG ₂ | Cristal Analisador | Colimidor | Detector | Potência kVxmA |
| Si-K _α | 109,055 | 107,269 | 110,006 | PET-001 | 160µm | FPC | 50x50 |
| Ni-K _α | 48,650 | 48,050 | 49,250 | LIF-200 | 480µm | SC | 50x50 |

A Figura 2 apresenta as curvas que relacionam as intensidades experimentais ($I_{Si exp.}$) e teóricas ($I_{Si teor.}$) em função da espessura (x), o coeficiente de absorção de massa experimental $\mu(\lambda)_{exp.}$ determinado nesta curva é de $44,76 cm^2g^{-1}$ que corresponde a um comprimento de onda efetivo de 0,715Å, o coeficiente de correlação da curva é 0,99995.

O coeficiente de absorção de massa teórico $\mu(\lambda)_{teór.}$ é $42,4 cm^2g^{-1}$, o qual corresponde a um comprimento de onda efetivo de 0,700Å. O coeficiente de correlação da curva é 0,99991.

Os resultados apresentam concordância e demonstram um grau de confiabilidade considerável em função da proximidade dos resultados obtidos.

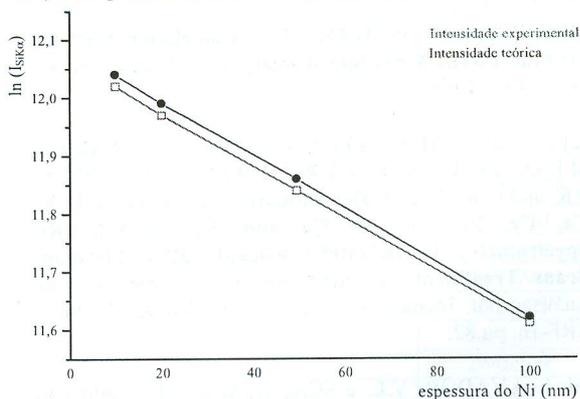


Figura 2 - Intensidade experimental versus espessura.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos por fluorescência de raios X, PVD e calculados teoricamente.

Os desvios referente aos valores teóricos apresentados na tabela 3 foram calculados a partir dos resultados teóricos e experimentais citados acima.

Podemos observar que os resultados apresentam concordância, isso demonstra a viabilidade de se aplicar a técnica de fluorescência de raios x para a determinação de espessuras.

TABELA 3 - Resultados das espessuras obtidos por fluorescência de raios X, Deposição Física de Vapor (PVD) e cálculos teóricos

| Amostra | FRX (nm) | PVD (nm) | Teórico (nm) |
|---------|----------|----------|--------------|
| 1 | 8.5±0.2 | 9.8 | 8.9±0.1 |
| 2 | 16.8±0.2 | 19.9 | 16.3±0.1 |
| 3 | 45.5±0.5 | 49.2 | 43±3 |
| 4 | 90.5±0.9 | 100 | 94±3 |

A eficiência da metodologia, pode ser verificada através dos erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, que são inferiores a 15%.

REFERÊNCIAS

- [1]. MÜLLER, R., **Determination of thin Film Thicknesses via Absorption**, Spectrochemical Analysis By X-Ray Fluorescence, vol. 1, p 155-158, New York, Plenum, 1972.
- [2]. TERTIAN, R. and CLAISSE, F., **Absorption Correction and Thin-Film Methods**, Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, vol. 1, p 278-303, London, Heyden, 1982.
- [3]. VÁZQUEZ, C., LEYT, D.V. and RIVEROS, J.A. **Absolute Method for Determination of Metallic Film Thickness by X-Ray Fluorescence**, X-Ray Spectrometry, vol. 17, 43-46, 1988.
- [4]. CRISS, J. W. and BIRKS, L.S., **Calculation Methods for Fluorescent X-ray Spectrometry**, Anal. Chem., vol. 40, 1080-1086, 1968.
- [5]. SCAPIN, M.A., SATO, I., Duarte, C.L., SAMPA, M.H.O, SALVADOR, V.L.R., BORRELY, S.I., RELA, P.R. and OIKAVA, H, **Determination of Na, Al, Si, P, K, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu and Na by WD-XRF Spectrometry in Industrial Effluents after Electron-Beam Treatment**, VI Seminário Latino-Americano de Análises por Técnicas de raios X, São Pedro, SP, 2000. XRF-16, pg.82.
- [6]. SALVADOR, V.L. e SCAPIN, W.Jr., **Determinação da Espessura de Filme Fino Metálico de Ni e Al por Espectrômetria de Fluorescência de raios X por**

Dispersão de comprimento de Onda, Anais XXXI, Congresso Brasília de Química, Recife/Pb,1991.

ABSTRACT

Establishment of a method for the quantitative determination of the thickness of a thin films nickel simple on glass substrate, using the Technique of Wavelength Dispersion X ray fluorescence Spectrometry (WD-XRFS) and the Method of Fundamental Parameters. The advantages of using this technique are: precision, high sensitivity, non destructive analysis. A RIGAKU X ray fluorescence spectrometry was used, model RIX 3000, 1996 of the X ray Fluorescence Laboratory, Chemistry and Environment Center of the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP. Films were obtained through the process of Physical Vapor Deposition (PVD) in the Thin films Laboratory, Laser and Applications Center of the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP. Samples were analyzed with thickness between 10 - 100 nm and the results were satisfactory when compared with the technique Physical Vapor Deposition and theoretical values by mathematical expression for the calculation of thicknesses.