

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FEEC – FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO  
DSIF – DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E  
FOTÔNICA.

## **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDOS ATRAVÉS DE RTP PARA APLICAÇÃO EM ISFETS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Autora: **Angélica Denardi de Barros**

Orientador: **Prof. Dr. José Alexandre Diniz**

Banca examinadora:

**Prof. Dr. José Alexandre Diniz**  
**Prof<sup>a</sup>. Dra. Kátia Franklin Albertin**  
**Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch**

**Campinas – Agosto de 2008**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B278c Barros, Angélica Denardi  
Caracterização de filmes finos de óxido de titânio  
obtidos através de RTP para aplicação em ISFETs /  
Angélica Denardi de Barros. --Campinas, SP: [s.n.],  
2008.

Orientador: José Alexandre Diniz.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação.

1. Oxido de titânio. 2. Filmes finos. 3. Sensores. I.  
Diniz, José Alexandre. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação. III. Título.

Titulo em Inglês: Characterization of thin titanium oxide films for ISFET  
application

Palavras-chave em Inglês: Titanium oxide, RTP, Thin film, Ph sensor, ISFET

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Katia Franklin Albertin, Peter Jürgen Tatsch

Data da defesa: 12/08/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

**Candidata:** Angélica Denardi de Barros

**Data da Defesa:** 12 de agosto de 2008

**Título da Tese:** "Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Titânio Obtidos Através de RTP para Aplicação em ISFETs"

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Presidente): *José Alexandre Diniz*

Dra. Katia Franklin Albertin: *Katia Franklin Albertin*

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch: *Peter Jürgen Tatsch*

*Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Vitória, que sempre estiveram prontos para me escutar, apoiar e aconselhar, e às minhas irmãs, Olívia, Maiara e Luana pelos momentos de diversão e longas conversas científicas!*

# Agradecimentos

---

- Agradeço a Deus, sem o qual nada é possível.
- Ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela orientação e pelo apoio na realização deste trabalho e pela amizade;
- Ao Prof. Dr. Marcelo Mulato, pela orientação na minha decisão pela carreira acadêmica e amizade;
- Aos técnicos Godoy e Regina, pelos momentos de dedicação exclusiva em laboratório e amizade fora dele;
- Aos meus amigos Marcos, Carla, Juliana, Leonardo, André, Thiago, Felipe, Leandro, Fábio, Francisco, Heraldo, Guilherme e Marcelo pela amizade, pelos momentos de descontração e pelas discussões científicas de grande valia durante todo o trabalho;
- Aos técnicos Celso e Antonio pela colaboração na deposição dos filmes;
- A todos os funcionários do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;
- A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica (DSIF/UNICAMP), Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP), Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP) e Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD) por possibilitar a realização deste trabalho;
- A CAPES, pelo apoio financeiro.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

- CAPES
- FEEC/DSIF/UNICAMP
- CCS/UNICAMP
- IFGW/UNICAMP

# Resumo

---

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização de filmes finos de óxido de titânio para aplicação em transistores de efeito de campo sensíveis a íons, do inglês *ion sensitive field effect transistors* (ISFETs). Para isso, filmes finos de titânio de diferentes espessuras foram depositados através de uma evaporadora por feixe de elétrons sobre substrato de silício. Posteriormente, estes filmes foram oxidados e recozidos utilizando diferentes temperaturas através de um forno de processamento térmico rápido, do inglês *rapid thermal process* (RTP). Os filmes de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) foram então caracterizados de forma estrutural através das técnicas Elipsometria, Espectroscopia Infravermelho, Espectroscopia RAMAN, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia de Retroespalhamento Ruthford. Dependendo da temperatura do patamar de tratamento térmico, foram obtidos filmes com diferentes concentrações de oxigênio, o que influenciou na espessura final, no índice de refração, na rugosidade da superfície e nos contornos de grão da superfície dos filmes. Através da caracterização estrutural foi possível verificar a formação de filmes de  $\text{TiO}_x$  compostos principalmente da estrutura cristalina rutilo do  $\text{TiO}_2$ , mas que também apresentaram a estrutura cristalina anatase, além da formação de uma fina camada de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  entre o substrato de silício e o filme de  $\text{TiO}_x$ . A caracterização elétrica realizada através da análise das curvas I-V e C-V, obtidas a partir de capacitores confeccionados através da deposição de eletrodos de alumínio ( $\text{Al/Si/TiO}_x/\text{Al}$ ), demonstraram a obtenção de dielétricos de boa qualidade com valores de constante dielétrica entre 12 e 33, densidade de carga na interface da ordem de  $10^{10}/\text{cm}^2$  e densidade de corrente de fuga entre 1 e  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ .

Transistores de efeito de campo foram confeccionados para a obtenção de curvas  $I_D \times V_{DS}$  e  $\log I_D \times \text{Tensão}$ . Foi encontrado valor de tensão de Early igual a -1629V, resistência de saída,  $R_{OUT}$ , igual a  $215\text{M}\Omega$  e *slope* de 100mV/dec para o dielétrico de  $\text{TiO}_x$  obtido com tratamento térmico em  $960^\circ\text{C}$ .

O filme de  $\text{TiO}_x$  tratado térmicamente em  $600^\circ\text{C}$  foi testado como sensor através de medidas C-V adaptadas e apresentou deslocamento da  $V_{FB}$  em função da variação do pH da solução testada, apresentando potencial como sensor de pH.

# Abstract

---

This work presents the characterization of thin titanium oxide films as potential dielectric to be applied in ion sensitive field effect transistors. The films were obtained through rapid thermal oxidation and annealing of titanium thin films of different thicknesses deposited by E-beam evaporation on silicon wafers. These films were analyzed by Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy. The final thicknesses of the thin films, roughness, surface grain counters, refractive indexes and oxygen concentration depend on the oxidation and annealing temperature. Structural characterization showed the presence of other oxides such  $Ti_2O_3$ , an interfacial  $SiO_2$  layer between the dielectric and the substrate and the anatase crystalline phase of  $TiO_2$  films besides the mainly found crystalline phase rutile.

Electrical characterizations were obtained through I-V and C-V curves of Al/Si/ $TiO_x$ /Al capacitors. These curves showed that the films had high dielectric constants between 12 and 33, interface charge density about  $10^{10}/cm^2$  and leakage current density about 1 and  $10^{-4}$  A/ $cm^2$ .

Field effect transistors were made in order to analyze  $I_D \times V_{DS}$  and  $\log I_D \times Bias$  curves. Early tension value of -1629V,  $R_{OUT}$  value of 215M $\Omega$  and *slope* of 100mV/dec were calculated for the  $TiO_x$  thin film thermally treated with 960°C.

The  $TiO_x$  thin film thermally treated with 600°C was successfully tested as pH sensor through adapted C-V measurements, which showed shifts in the  $V_{FB}$  according to the  $H^+$  concentration in tested solutions.

# Sumário

---

<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo	3
1.2 Motivação	3
1.3 Sensores na área médica	5
1.4 Sensores	6
1.5 ISFETs	8
1.6 Dióxido de titânio	10
1.7 Estado da arte para dielétricos de porta MOS	11
1.8 Métodos de Obtenção do $\text{TiO}_x$	12
1.9 Deposição de titânio através da evaporadora por feixe de elétrons (E-beam)	16
1.10 Processamento Térmico Rápido	17
<b>Capítulo 2 – Procedimento Experimental</b>	<b>19</b>
2.1 Obtenção dos capacitores MOS e dos filmes de $\text{TiO}_x$	21
2.2 Obtenção dos transistores metal-óxido-semicondutor de efeito de campo (MOSFETs) e dos transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs)	27
2.3 Descrição esquemática dos capacitores, MOSFETs e ISFETs e dos filmes de $\text{TiO}_x$	35
<b>Capítulo 3 – Resultados e Discussões</b>	<b>37</b>
3.1 Resultados de Elipsometria	39
3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	43

3.3 Espectroscopia Raman	46
3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)	49
3.5 Espectroscopia de Retro-espalhamento Rutherford	51
3.6 Caracterização Elétrica dos Capacitores MOS	53
3.7 Caracterização Elétrica dos MOSFETs	58
3.8 Caracterização dos filmes como sensores de pH	61
<b>Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas</b>	<b>65</b>
<b>Capítulo 5 – Referências Bibliográficas</b>	<b>71</b>
<b>Anexos</b>	<b>77</b>
<b>Anexo A – Dispositivo M.O.S (Metal-Óxido-Semicondutor)</b>	<b>79</b>
A.2 - Característica C-V	80
A.2.1- Cargas no óxido	88
A.2.1.1 - $Q_m$ – Cargas móveis	88
A.2.1.2 - $Q_{it}$ – Cargas capturadas na interface óxido/Si	89
A.2.1.3- $Q_f$ – Cargas fixas	90
A.2.1.4- $Q_{ot}$ – Cargas capturadas no óxido	91
A.3-Determinação da resistência série (RS)	91
A.4- Determinação da densidade de cargas efetivas na estrutura óxido/Si.	93
A.4.1- Procedimento – Determinação de $Q_o/q$	94
A.4.1.1- Método recursivo de obtenção de $Q_o/q$	94
<b>Anexo B – Elipsometria</b>	<b>99</b>

B.2 – Formulação Matemática	99
B.2.1 – Princípios Físicos	99
B.2.2- Teoria Macroscópica (Equações Gerais)	100
B.2.3 – Sistemas de Três Fases (Substrato Coberto Por Um Filme)	101
<b>Anexo C - Espectroscopia de Infravermelho (IR-FFT)</b>	<b>103</b>
C.1 - Explicação da Técnica	103
C.2 - Aplicação da Técnica em Filmes de Óxido de Titânio	105
<b>Anexo D - Espectroscopia Raman</b>	<b>107</b>
D.1 – Introdução à Técnica	107
D.2 – Explicação da Técnica	107
<b>Anexo E - Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy, AFM)</b>	<b>109</b>
E.1 – Explicação da Técnica	109
<b>Anexo F - Espectroscopia de Retroespalhamento (Rutherford Backscattering Spectrometry – RBS)</b>	<b>111</b>
F.1 – Explicação da Técnica	111
F.2 - O Espectro de RBS	112

# Lista de Ilustrações

---

Figura 1.1 – Representação esquemática de um ISFET.	4
Figura 1.2 - Representação esquemática de um MOSFET	8
Figura 1.3 - Representação esquemática da realização de medidas utilizando um ISFET.	9
Figura 2.1 – Etapas do processo de construção e caracterização dos capacitores MOS.	22
Figura 2.2 – Etapas I.A, I.B e I.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação iônica para ajuste de $V_T$ .	27
Figura 2.3 – Etapas II.A à II.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação de fonte e dreno.	29
Figura 2.4 – Etapas III.A à III.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Abertura de fonte, dreno e porta.	30
Figura 2.5 – Etapas IV.A à IV.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição do óxido de porta.	31
Figura 2.6 – Etapas V.A à V.G do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Definição dos contatos.	32
Figura 2.7 – Etapa VI.A do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição de alumínio nas costas da lâmina.	33
Figura 2.8 – Etapa VI.A do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Processo de isolamento de fonte e dreno.	34
Figura 3.1 - Espessura do óxido de titânio formado após RTO e RTA em função da temperatura para diferentes espessuras de Ti inicialmente depositadas.	41
Figura 3.2 – Índice de refração do óxido de titânio formado após RTO e RTA em função da temperatura para diferentes espessuras de Ti inicialmente depositadas.	42
Figura 3.3.A - Espectros de Infravermelho do filme Ti_5 oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.	44
Figura 3.3.B - Espectros de Infravermelho do filme Ti_10 oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.	44

Figura 3.3.C - Espectros de Infravermelho do filme Ti <sub>20</sub> oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C	<b>44</b>
Figura 3.4.A - Espectros Raman do filme Ti <sub>5</sub> , oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.	<b>48</b>
Figura 3.4.B - Espectros Raman do filme Ti <sub>10</sub> , oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.	<b>48</b>
Figura 3.4.C - Espectros Raman do filme Ti <sub>20</sub> , oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.	<b>48</b>
Figura 3.5.A - Imagem de AFM do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 300°C.	<b>49</b>
Figura 3.5.B - Imagem de AFM do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 600°C.	<b>49</b>
Figura 3.5.C - Imagem de AFM do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 960°C.	<b>49</b>
Figura 3.5.D - Imagem de AFM do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 1200°C.	<b>49</b>
Figura 3.6 - Gráfico do valor de RMS em função da temperatura de processamento do filme Ti <sub>10</sub> .	<b>50</b>
Figura 3.7 - Figuras 3.1 e 3.6 sobrepostas para amostras Ti <sub>10</sub> .	<b>50</b>
Figura 3.8.A - Imagem de RBS do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 300°C.	<b>51</b>
Figura 3.8.B - Imagem de RBS do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 600°C.	<b>51</b>
Figura 3.8.C - Imagem de RBS do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 960°C.	<b>52</b>
Figura 3.8.D - Imagem de RBS do filme Ti <sub>10</sub> oxidado e recozido a 1200°C.	<b>52</b>
Figura 3.9 – Curvas C-V das estruturas MOS tratadas termicamente a 600°C.	<b>55</b>
Figura 3.10 – Curvas J <sub>G</sub> -V das estruturas MOS tratadas termicamente a 600°C.	<b>55</b>
Figura 3.11 – Curvas C-V das estruturas MOS tratadas termicamente a 960°C.	<b>57</b>
Figura 3.12 – Curvas J <sub>G</sub> -V das estruturas MOS tratadas termicamente a 960°C.	<b>57</b>
Figura 3.13 – Curvas para os transistores das amostras Ti <sub>5_960_T</sub> , Ti <sub>20_960_T</sub> e Si <sub>960_T</sub> (amostra controle).	<b>60</b>
Figura 3.13.A - I <sub>DS</sub> x V <sub>DS</sub> / amostra Ti <sub>5_960_T</sub>	<b>60</b>

Figura 3.13.B - $I_{DS} \times V_{DS}$ / amostra Ti_20_960_T	<b>60</b>
Figura 3.13.C - $gm/I_{DS} \times V_{GS}$	<b>60</b>
Figura 3.13.D - $\log I_{DS} \times V_{GS}$	<b>60</b>
Figura 3.14 – Curvas C-V do filme Ti_10_600 para diferentes valores de pH.	<b>62</b>
Figura 3.15 – Arranjos com 78 ISFETs com $TiO_x$ como óxido de porta obtido.	<b>63</b>
Figura 3.16 – Detalhe dos contatos de fontes e drenos dos arranjos de ISFETs.	<b>63</b>
Figura 3.17- Curvas dos transistores ISFETs de tensão $V_{DS}$ entre dreno e fonte em função do tempo (intervalo de 200s) e em função do pH das soluções.	<b>64</b>
Figura A.1 - Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p.	<b>79</b>
Figura A.2 - Diagrama de bandas de energia de um capacitor M O S ideal, com substrato tipo-p [49].	<b>79</b>
Figura A.3 - Esboço de uma curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p.	<b>80</b>
Figura A.4.A - Esquematização da região de acumulação no capacitor.	<b>82</b>
Figura A.4.B - Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS, com o encurvamento nos níveis de energia $E_c$ , $E_v$ e $E_i$ .	<b>82</b>
Figura A.5.A - Esquematização da condição de banda plana no capacitor.	<b>83</b>
Figura A.5.B - Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS - não há encurvamento das bandas de energia.	<b>83</b>
Figura A.6.A - Esquematização da região de depleção no capacitor.	<b>84</b>
Figura A.6.B - Diagrama de bandas do silício, com o encurvamento dos níveis $E_c$ , $E_v$ e $E_i$ .	<b>84</b>
Figura A.7.A - Esquematização da região de inversão forte no capacitor.	<b>85</b>
Figura A.7.B - Diagrama de bandas de energia com os encurvamentos dos níveis de energia $E_c$ , $E_v$ e $E_i$ .	<b>85</b>
Figura A.8 - Cargas no Silício Termicamente Oxidado [50].	<b>88</b>
Figura A.9 - Efeito da resistência série ( $R_s$ ), onde C é a capacitância medida e CADJ	<b>92</b>

a capacitância ajustada [53].

Figura A.10.A - Modelo de medição paralelo em Gm-condutância medida, Cm-capacitância medida [53]. **92**

Figura A.10.B - Modelo incluindo Rs e (B) Gc-condutância corrigida e capacitância corrigida [53]. **92**

Figura A.11 - Deslocamento no eixo da tensão (de  $V_{FB}=0$  para  $V_{FB}=V_G$ ) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) [52]. **94**

Figura B.1 – Ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida na superfície do material. A onda será polarizada perpendicularmente ao plano [54]. **100**

Figura B.2 – Onda incidente linearmente polarizada e onda refletida elipticamente polarizada [54]. **100**

Figura B.3 – Substrato coberto por um filme [54]. **102**

# Lista de Tabelas

---

Tabela 1.1 - Indicadores químicos de saúde [1].	6
Tabela 1.2 - Transdutores utilizados em sensores químicos [1].	7
Tabela 2.1 – Parâmetros de deposição dos filmes de titânio através da evaporadora e-beam.	23
Tabela 2.2 – Nomenclatura adotada para as amostras com estruturas TiO <sub>x</sub> /Si e SiO <sub>2</sub> /Si.	24
Tabela 2.3 – Parâmetros de deposição dos filmes de alumínio através do sistema <i>sputtering</i> .	25
Tabela 2.4 – Processo de oxidação úmida.	28
Tabela 2.5 – Processo de recozimento.	29
Tabela 2.6 – Processo de deposição de nitreto por plasma ECR.	33
Tabela 2.7 – Processo de corrosão de nitreto por plasma RIE.	34
Tabela 2.8 – Nomenclatura dos filmes utilizada na caracterização física.	35
Tabela 2.9 – Nomenclatura dos dispositivos e suas respectivas amostras.	36
Tabela 3.1 – Espessura final dos filmes de TiO <sub>x</sub> após RTA e RTO.	40
Tabela 3.2 – Índice de refração dos filmes de TiO <sub>x</sub> após RTA e RTO.	42
Tabela 3.3 -Picos de absorvância de FTIR em (cm <sup>-1</sup> ).	45
Tabela 3.4 - Deslocamento Raman observado na literatura para cristais de TiO <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	47
Tabela 3.5 – Análise dos dados das imagens de AFM do filme Ti <sub>10</sub> .	50
Tabela 3.6 – Resultados da análise dos espectros RBS do filme Ti <sub>10</sub> e diferentes temperaturas de processamento térmico.	52
Tabela 3.7 – Dados das amostras Ti <sub>5_600_C</sub> .	54
Tabela 3.8 – Dados das amostras Ti <sub>10_600_C</sub> .	54

Tabela 3.9 – Dados das amostras Si_600_C.	<b>54</b>
Tabela 3.10 – Dados das amostras Ti_20_960_C.	<b>57</b>
Tabela 3.11 – Dados das amostras Si_960_C.	<b>57</b>

# Lista de Abreviaturas

---

MOS – Metal-Óxido-Semicondutor;

MOSFET – Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor);

ISFET – Ion Sensitive Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo Sensível à Íon);

RTP – Rapid Thermal Process (Processo Térmico Rápido);

RTA – Rapid Thermal Annealing (Recozimento Térmico Rápido);

RTO – Rapid Thermal Oxidation (Oxidação Térmica Rápida);

ECR – Electron Cyclotron Resonance (Ressonância Ciclotrônica do Elétron);

CVD – Chemical Vapor Deposition (Deposição Química em Fase Vapor);

PVD – Physical Vapor Deposition (Deposição Física em Fase Vapor);

ALD – Atomic Layer Deposition (Deposição atômica por camadas);

FTIR – Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção Infravermelha);

RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy (Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford);

AFM – Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica);

RIE – Reactive Ion Etching (Corrosão através de Íon Reativo);

# Símbolos

---

$V_{DS}$  – Tensão de dreno;

$I_G$  – Corrente de porta;

$I_D$  – Corrente de dreno;

$V_{GS}$  – Tensão de porta;

$g$  – Transcondutância;

$g_M$  – Transcondutância máxima;

$V_T$  – Tensão de limiar;

$J_G$  – Densidade de corrente de porta;

$\mu$  - Mobilidade;

$\mu_M$  – Mobilidade máxima no canal;

$\eta$  – Índice de refração;

$\lambda$  – Comprimento de onda;

$S$  – Inclinação da curva  $\log I_D \times V_{GS}$ ;

$\tau$  – Tempo ótimo de sinterização;

$L$  – Comprimento do canal;

$L_{eff}$  – Comprimento do canal efetivo;

$W$  – Largura do canal;

$Q_o/q$  – Densidade de carga efetiva no óxido;

$\epsilon_{ox}$  – Constante dielétrica ou permissividade elétrica do óxido;

$\epsilon_o$  - Permissividade elétrica do espaço livre;

$\epsilon_{si}$  - Permissividade elétrica no silício;

$R_S$  – Resistência série;

$V_{FB}$  – Tensão de banda plana;

$t_{ox}$  – Espessura medida por elipsometria;

$E_C$  – Energia do limite inferior da banda de condução;

$E_{FS}$  – Energia do nível de Fermi no semiconductor tipo-p;

$E_{FM}$  – Energia do nível de Fermi no metal;

$E_V$  - Energia do limite superior da banda de valência;

$E_i$  – Energia do nível de Fermi no semiconductor intrínseco;  
 $E_G = E_C - E_V$  – Magnitude da energia da banda proibida;  
 $E_{VAC}$  – Energia de referência no nível de vácuo;  
 $\phi_M$  – Função trabalho do metal;  
 $\phi_S$  – Função trabalho do semiconductor;  
 $\chi_S$  – Afinidade eletrônica do semiconductor;  
 $\chi_{OX}$  – Afinidade eletrônica do óxido;  
 $\Psi_S$  – Potencial de superfície do semiconductor;  
 $\Psi_f = (E_i - E_{FS})/q$  – Potencial de Fermi;  
 $W_d$  – Largura da região de depleção;  
 $C_{Max}$  – Capacitância máxima;  
 $C_{Min}$  – Capacitância mínima;  
 $C_{sd}$  – Capacitância da região de depleção;  
 $C_{ma}$  – Capacitância medida na região de acumulação;  
 $C_C$  – Capacitância corrigida;  
EOT – Espessura equivalente ao óxido de silício;  
 $C_{ox}$  – Capacitância no óxido;

# Apresentação

---

Esta dissertação foi dividida em quatro capítulos e seis anexos. Segue abaixo uma breve descrição de cada um deles.

- **Capítulo 1 - Introdução:** apresenta a motivação para o desenvolvimento deste projeto, os objetivos do trabalho, a escolha do dióxido de titânio como dielétrico e o estado da arte;

- **Capítulo 2 - Procedimento Experimental:** apresenta de forma detalhada as etapas de fabricação dos capacitores MOS, dos transistores nMOSFETs e dos ISFETs;

- **Capítulo 3 - Resultados e Discussões:** apresenta os resultados e discussões da caracterização estrutural do filme de elipsometria (espessura e índice de refração), espectroscopia de infravermelho (ligações químicas), espectroscopia Raman (ligações químicas), microscopia de força atômica (rugosidade de superfície) e espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford (composição química). Para caracterização elétrica dos dispositivos MOS apresenta os resultados das medidas capacitância-tensão (espessura, constante dielétrica e densidade de carga efetiva), corrente-tensão (corrente de fuga pelo dielétrico) e apresenta a caracterização elétrica dos transistores MOSFET tendo como dielétrico de porta os filmes de  $TiO_x$ .

- **Capítulo 4 - Conclusões e Perspectivas:** apresenta as conclusões dos resultados de caracterização dos filmes obtidos e perspectivas futuras;

- **Capítulo 5 - Referências bibliográficas.**

- **Anexos A, B, C, D, E e F:** tratam, respectivamente, dos seguintes temas: Capacitores MOS, Elipsometria, Espectroscopia de Emissão Infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Espectroscopia de Retro-espalhamento de Rutherford (RBS).

Capítulo 1

# Introdução

---

# Capítulo 1 – Introdução

---

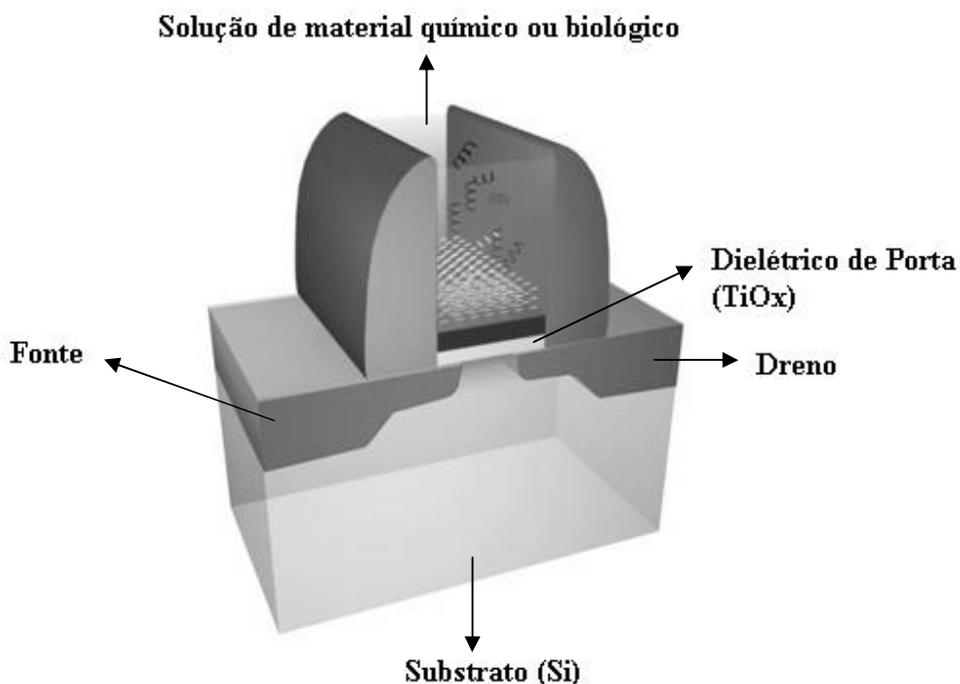
## 1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a obtenção e caracterização de filmes finos de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) para futura aplicação em sensores químicos, tais como o ISFET (Transistor de Efeito de Campo Sensível à Íons, do inglês *Ion Sensitive Field Effect Transistor*). Estes filmes de  $\text{TiO}_x$  são obtidos através da deposição por evaporação de titânio por feixe de elétrons sobre substrato de silício, seguida de oxidação e recozimento em forno térmico de processamento rápido (RTP). Estes filmes foram caracterizados estruturalmente através de elipsometria (espessura e índice de refração), espectroscopia de infravermelho (ligações químicas), espectroscopia Raman (ligações químicas), microscopia de força atômica (rugosidade de superfície) e espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (composição química). Para caracterização elétrica foram fabricados dispositivos MOS, tais como capacitores e transistores MOSFET (Transistor de Efeito de Campo com estrutura de porta Metal-Óxido-Semicondutor, do inglês *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*), tendo como dielétrico de porta os filmes de  $\text{TiO}_x$ . Dos capacitores foram obtidas as medidas capacitância-tensão (C-V), para a extração dos valores de espessura, constante dielétrica e densidade de carga efetiva e corrente-tensão (I-V), da qual foi obtida a corrente de fuga pelo dielétrico. Para verificar a viabilidade destes filmes como elemento-sensor químico foram fabricados ISFETs.

## 1.2 Motivação

A motivação para a obtenção dos filmes de  $\text{TiO}_x$  é a utilização dos mesmos como dielétricos de porta de transistores ISFET (Figura 1.1). A grande diferença entre um ISFET e um MOSFET convencional está contida na ausência do eletrodo sobre o óxido de porta do dispositivo, conforme mostra a Figura 1.1. No caso de um ISFET é a solução (de material químico ou biológico), que ao entrar em contato com o óxido de porta, funciona como o eletrodo, induzindo o canal no semicondutor e possibilitando a condução de corrente elétrica entre fonte e dreno. Por isso, a escolha do óxido de porta é de grande importância, uma vez que o mesmo deve apresentar estabilidade química ao entrar em contato com a solução que irá ser

medida. O parâmetro que é medido é o pH da solução, que tanto faz ser de material biológico ou químico. Por isso, o dielétrico de porta escolhido para a aplicação como sensor de pH deve realizar medidas em meios ácidos e básicos e, ser capaz de formar pontes de hidrogênio. Esta capacidade está associada aos átomos que possuem maior eletronegatividade como o flúor, oxigênio e o nitrogênio. A medida da variação do pH tem grande importância na área médica, uma vez que o pH do sangue e dos tecidos de um indivíduo saudável é normalmente mantido dentro de uma estreita faixa de valores (que varia em torno de 7,4) . Desta forma, pequenas variações destes valores levam ao diagnóstico de doenças [1].



**Figura 1.1 – Representação esquemática de um ISFET.**

Portanto, o óxido de titânio foi escolhido como óxido de porta por apresentar tal característica e por apresentar compatibilidade com substâncias biológicas. Estudos aplicando o óxido de titânio em recobrimento de próteses [2] e como matrizes para cultura de células [3,4] foram muito bem sucedidos, o que atribui ao óxido de titânio grande potencial para futuras aplicações como biosensor (quando a superfície do óxido deve ser modificada através da adsorção de um agente biológico responsável pela detecção de uma substância específica).

### 1.3 Sensores na área médica

Atualmente existe na área médica, o que inclui laboratórios clínicos e de pesquisa além da clínica médica, uma necessidade crescente do desenvolvimento de biosensores para a análise diagnóstica de modo rápido e confiável [5].

Estes biosensores possuem a característica de converter uma informação química em um sinal elétrico através de medidas de concentrações, de pressões parciais e de atividades de átomos, moléculas ou íons biologicamente relevantes. Neste contexto, o termo biosensor está associado ao fato de que as informações químicas que o sensor detecta é um sinal de um processo bioquímico. Deste modo, cada reação possui um processo químico peculiar e, portanto necessita do desenvolvimento de sensor dedicado.

Atualmente, têm sido desenvolvidos biosensores para a detecção de glicose, colesterol, lactato, uréia, creatinina, ácido úrico, hemoglobina, entre outros. Entretanto verifica-se que ainda existe uma grande necessidade de pesquisa e desenvolvimento tecnológico nesta área tanto em centros de pesquisa internacionais, quanto em centros de pesquisa nacionais. Em função disso, existe um crescente desenvolvimento da tecnologia internacional verificado através de publicações e de desenvolvimento de instrumentos portáteis para análises clínicas. Este crescimento foi impulsionado pelo avanço de técnicas em diversas áreas, entre elas: física, química, engenharia e biologia. Alguns fatores que impulsionaram o avanço dos sensores em biomedicina são [1]:

- O aumento do conhecimento de bases bioquímicas da biologia no que diz respeito à caracterização do normal e do patológico;
- Rápidos avanços na biotecnologia e na engenharia genética;
- A diminuição dos custos de dispositivos sofisticados devido à tecnologia dos microprocessadores;
- Redução na dimensão dos sensores devido ao advento à tecnologia de microfabricação do silício e de fibras ópticas;
- O avanço no desenvolvimento de sensores em todas as áreas;
- O avanço dos biomateriais;

- A pressão na redução de custos nos cuidados médicos através de tratamento eficiente e menor estadia em hospitais.

Assim sendo, todos estes avanços têm levado ao desenvolvimento de sensores que beneficiaram não só a área médica, mas também a indústria automotiva e aeroespacial, as áreas de processamento químico e bioquímico e de monitoramento ambiental [1].

## 1.4 Sensores

Os sensores podem ser separados de forma geral em duas categorias: sensores físicos e sensores químicos. Parâmetros físicos de importância em biomedicina incluem pressão, volume, fluxo, potencial elétrico e temperatura, dentro dos quais, pressão, temperatura e fluxo são os de maior relevância clínica. Sensores químicos envolvem geralmente a determinação da concentração de espécies químicas contidas em um volume de gás, líquido ou tecido. As espécies podem variar de tamanho, desde um íon H<sup>+</sup> até um patógeno vivo. Quando a espécie é complexa, uma interação com outro agente biológico é necessária para reconhecer a mesma e desta forma a dificuldade na confecção do sensor aumenta, como mostrado na Tabela 1.1. Desta forma, quando uma espécie complexa é utilizada pelo sensor na detecção de um agente biológico, o sensor é chamado biosensor.

**Tabela 3.1 - Indicadores químicos de saúde [1].**

Dimensão/Dificuldade	Espécie
Pequena/Simples	pH
↓	Eletrólitos (íons)
↓	Gases no sangue
↓	Drogas e neurotransmissores
↓	Hormônios
↓	Proteínas (anticorpos e enzimas)
↓	Vírus
↓	Bactérias
↓	Parasitas
Grande/Complexa	Tumores

A grande utilidade em monitorar uma grande variedade de compostos no corpo humano motivou grande esforço no desenvolvimento de biosensores. O primeiro passo consistiu na melhoria dos métodos atuais para a determinação da concentração de glicose para o tratamento de diabetes [6].

Atualmente, a pesquisa na área de sensores químicos vem propondo nos últimos anos uma série de alternativas para o desenvolvimento dos mesmos. Dentro da grande variedade de sensores químicos que vêm sendo estudados, muitos deles empregam diferentes tipos de transdutores em medidas de parâmetros biológicos *in vivo* e *in vitro*. Alguns destes parâmetros estão descritos na Tabela 1.2.

**Tabela 1.4 - Transdutores utilizados em sensores químicos [1].**

Transdutores	Modo de medida
Eletrodo íon-seletivo, eletrodo gás-seletivo, FET.	Potenciométrico – determinação de espécies concentradas na superfície.
Eletrodo de oxigênio, eletrodo eletroquímico.	Amperométrico – monitoração da concentração de espécies eletroquímicas ativas.
Eletrodos de baixa impedância pra monitorar condutância e impedância.	Monitoramento de alterações nas propriedades elétricas do bulk ou da superfície causadas por alteração nas concentrações moleculares.
Guias de ondas ópticas com detecção de absorção, fluorescência, fosforescência, quimioluminescência e SPR (surface plasmon resonance) .	Fotometria.
Termistor, RTD, calorímetros.	Monitoram a alteração de temperatura induzida por uma reação química.
Cristal piezoelétrico SAW com uma camada quimicamente seletiva.	Alterações na absorção do som induzida pela ligação da espécie ao dispositivo.

Dentro desta grande variedade de sensores, os transistores de efeito de campo (FETs) são o motivo de estudo desta tese. Desta forma, nos propusemos a estudar o transistor de efeito de campo sensível a íons (ISFET) fabricado [7] e patenteado por Bergveld (1978; US Patent, 1977). Em 1970, Piet Bergveld mostrou que FETs poderiam ser configurados como sensores, e até como biosensores, baseados no efeito de campo que espécies eletricamente carregadas podiam gerar na superfície da porta do transistor [7]. Este foi o primeiro sensor químico com pequenas dimensões e baseado em dispositivos semicondutores. Além da miniaturização, sensores baseados em semicondutores podem apresentar alta sensibilidade, baixo custo e potencial para multi-deteção, o que possibilita a construção de detectores com múltiplas funções [8].

Estes sensores de efeito de campo sensíveis a íons foram classificados posteriormente como sensores potenciométricos, uma vez que o potencial na superfície da porta do transistor sensível a íons é medido em relação a um eletrodo de referência convencional como Ag/AgCl.

## 1.5 ISFETs

O funcionamento do ISFET está baseado no transistor de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*). O FET é um transistor de três (porta, dreno e fonte) ou quatro (porta, dreno, fonte e corpo) terminais que realiza as funções (de chaveamento e de amplificação de sinais) do transistor bipolar de junção (TBJ ou em inglês, BJT, *junction bipolar transistor*), mas ao invés de ser um dispositivo controlado por corrente como é o TBJ, é um transistor controlado por tensão. Existem dois tipos de FETs: os transistores de efeito de campo de junção (JFET, *junction field effect transistor*) e os transistores de efeito de campo metal oxido semiconductor (MOSFET, *metal oxide semiconductor field effect transistor*). Este último nos interessa, pois a partir de sua estrutura e funcionamento é que foi desenvolvido o ISFET.

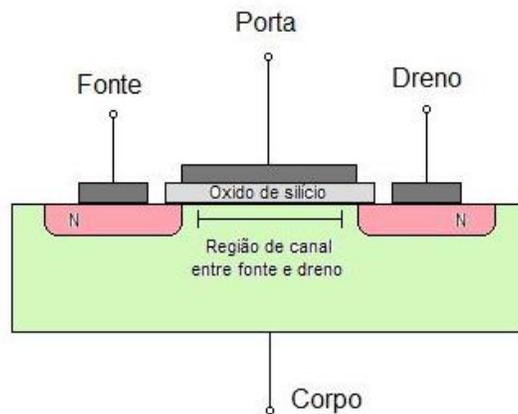


Figura 2.2 - Representação esquemática de um nMOSFET

O funcionamento do transistor MOSFET de canal n (Figura 1.2) pode ser descrito da seguinte forma: com os terminais do corpo (substrato tipo-p) e da fonte aterrados, aplica-se uma diferença de potencial entre a porta e a fonte (tensão  $V_{GS}$ ) positiva e suficiente para induzir na superfície do semiconductor (embaixo do óxido de porta) um canal n. Este canal n é denominado região de inversão de portadores, pois os portadores majoritários do substrato de Si – tipo p são

as lacunas, e o canal induzido e invertido de portadores entre fonte e dreno é formado por elétrons. Este canal n induzido pelo campo elétrico aplicado à porta do transistor (através da tensão  $V_{GS}$ ) liga os terminais de fonte e de dreno. A tensão  $V_{GS}$  que precisa ser aplicada para formar o canal é chamada de tensão de limiar de condução ( $V_T$ ). Quando se aplica uma diferença de potencial entre o dreno e a fonte com  $V_{GS}$  maior do que  $V_T$ , verifica-se a ocorrência de uma corrente ( $I_D$ ) no canal formada predominantemente por elétrons. Estes elétrons movem-se por deriva da fonte para o dreno, enquanto que a corrente ( $I_D$ ) é dirigida, por convenção, do dreno para a fonte. Esta corrente é determinada pela tensão aplicada no dreno ( $V_D$ ) e pela resistência do canal. A resistência do canal, por sua vez, depende: da concentração de impurezas no semicondutor, do comprimento do canal e da área efetiva da seção reta do canal (que pode ser controlada pelo tamanho das regiões de depleção das junções p-n formadas nas interfaces fonte/substrato e dreno/substrato, uma vez que nestas não existem elétrons de condução). Como a espessura da região de depleção depende da tensão reversa na junção, a corrente do dreno  $I_D$  varia com a tensão  $V_{GS}$  entre a porta e a fonte.

A diferença entre o ISFET e o MOSFET é que o eletrodo sobre o óxido de porta do MOSFET é substituído por uma membrana sensível aos íons, um eletrodo de referência e uma solução caracterizada por um pH (Figura 1.3). O ISFET como sensor de pH já tem sido construído com uma variedade de membranas, ou seja, diferentes óxidos de porta. A primeira a ser utilizada era composta por dióxido de silício, seguido mais tarde por  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  e  $Ta_2O_5$ . Estes materiais foram escolhidos por apresentar alta sensibilidade na detecção do pH, seletividade e estabilidade. Assim, também foi descrito anteriormente na literatura a aplicação do  $TiO_2$  na confecção de ISFETs por métodos, tais como *sputtering*, MOCVD e sol-gel [9-11].

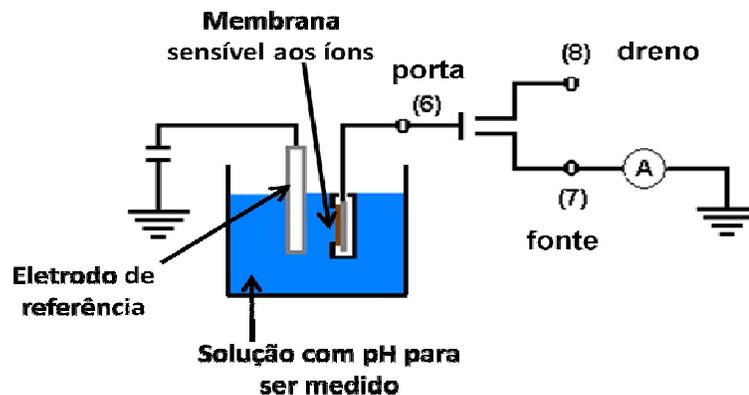


Figura 1.3 - Representação esquemática da realização de medidas utilizando um ISFET.

## 1.6 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem sendo utilizado em uma variedade de aplicações, tais como filtros ópticos de multicamadas, filmes anti-reflexo, camadas dielétricas e fotocatalisadores. Isto é devido às características como estabilidade química, alta permissividade, transmitância óptica e alta condutividade elétrica [9].

Algumas das aplicações do  $\text{TiO}_2$  como sensores residem em sensores de gás e de umidade. Os sensores de gás, tais como o oxigênio, são amplamente utilizados na monitoração e no controle de dispositivos na indústria metalúrgica, automotiva e no controle de ambiente e de processos biológicos [12-13]. Os sensores de umidade foram estudados com e sem a adição de elementos dopantes na composição do  $\text{TiO}_2$  e apresentaram resultados satisfatórios [14].

O  $\text{TiO}_2$  pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brucita. As duas primeiras, anatase e rutilo, apresentam estrutura cristalina tetraédrica enquanto a última, brucita, possui estrutura cristalina ortorrômbica. Todas elas podem ser obtidas em laboratório uma vez que estão intimamente relacionadas com a temperatura na qual o filme ou o pó de  $\text{TiO}_2$  são confeccionados. A forma anatase é geralmente obtida quando os filmes são formados a temperaturas abaixo de  $600^\circ\text{C}$ , enquanto que a fase rutilo ocorre acima de  $800^\circ\text{C}$ . De forma mais específica, a estrutura rutilo pode ser obtida do tratamento térmico das estruturas anatase e brucita. Na natureza a forma mais comumente encontrada é a rutilo [15-16]. Este material é um semicondutor e apresenta larguras de banda (que são a variação entre os valores de energias dos níveis mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência, em inglês, é denominado *band gap*) diferentes para cada fase. Geralmente, filmes finos com as estruturas anatase e rutilo possuem largura de banda em torno de 3,2 eV e 3,0 eV, respectivamente. Filmes finos amorfos possuem maior largura de banda de 3,5eV [17]. Salienta-se que estudos [9, 15-17] mostram que as propriedades físico-químicas do  $\text{TiO}_2$  são fortemente dependentes do método empregado na obtenção do óxido e das condições de seu processamento, que influenciam a estrutura cristalina, a área superficial, a porosidade, a largura de banda e a densidade de hidroxilas superficiais. A densidade de hidroxilas superficiais do filme fino é de grande importância para a aplicação do  $\text{TiO}_2$  como sensor de pH, pois este sensor deve realizar medidas em meios ácidos e básicos e, além disso, ser capaz de formar pontes de hidrogênio. Esta capacidade está associada aos átomos que possuem maior eletronegatividade como o flúor, oxigênio e o nitrogênio. Por isso, para a

confeção de sensores de pH, estes átomos são constantemente associados a outros elementos, tais como Al, Si e Ta, obtendo-se ISFETs com dielétricos de porta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , respectivamente[9]. Neste caso, por exemplo, se uma solução ácida, ou seja, uma solução contendo íons positivos recobrir a porta de um ISFET do tipo NMOS, os portadores de carga positiva (lacunas) no semicondutor sofrerão repulsão da região superficial da porta, deixando esta mais negativa. De forma adicional, o campo elétrico criado pela acumulação das cargas positivas na superfície do óxido atrai as cargas negativas (elétrons livres) das regiões de fonte e dreno para a região da porta do transistor, resultando na formação de um canal invertido que possibilitará a condução de corrente entre fonte e dreno.

### 1.7 Estado da arte para dielétrico de porta MOS.

Atualmente a indústria de semicondutores vem procurando óxidos alternativos ao óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) para a substituição do mesmo como dielétrico de porta em transistores de efeito de campo [18-20]. Isto é devido à necessidade constante do aumento do desempenho dos circuitos integrados, o que reflete diretamente na redução da constante de escala dos mesmos. Desta forma, a consequência direta da necessidade de circuitos com maior velocidade e capacidade de memória é a necessidade da obtenção de dispositivos cada vez menores. Entretanto, a redução na escala destes dispositivos implica na necessidade de obtenção de filmes de dióxido de silício cada vez mais finos, uma vez que para produzir a corrente de dreno para o funcionamento dos mesmos é necessário um alto valor de capacitância por unidade de área, e a capacitância é inversamente proporcional à espessura do dielétrico. O grande problema encontrado então, é que apesar de possuir alta resistividade ( $\sim 10^{15}$  ohms.cm), alto campo elétrico de ruptura ( $\sim 10^7$  V/cm), alto *band gap* (9 eV) e baixa densidade de defeitos na interface ( $\sim 10^{10}$  eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>), filmes ultrafinos de dióxido de silício passam a apresentar também alta corrente de fuga, quando a corrente de tunelamento passa a torna-se significativa [18-20]. Por este motivo, materiais alternativos, que possuem um valor de constante dielétrica maior do que o valor apresentado pelo óxido de silício de 3,9 [18-20], vem sendo pesquisados. Estes materiais, que possuem alto valor de constante dielétrica, visam permitir a utilização de uma camada mais espessa do que aquela que seria utilizada no caso do dióxido de silício, mas com a mesma capacitância do filme ultrafino do óxido de silício. Dentre os vários filmes estudados estão a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $k\sim 8$ ), a zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ,  $k\sim 25$ ), óxido de háfnio ( $\text{HfO}_2$ ,  $k\sim 25$ ) e o óxido de titânio

(TiO<sub>2</sub>,  $k \sim 80$ ) [20-21]. De uma forma geral, estes óxidos apresentam altos valores de corrente de fuga, alta densidade de estados na interface ( $10^{12} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), podem formar filmes policristalinos (cujos contornos de grão favorecem a passagem de corrente de fuga e dependendo de seu tamanho podem resultar em variações nos valores das constantes dielétricas ao longo do filme) e baixa estabilidade termodinâmica sobre o substrato de silício. Isto ocorre porque em altas temperaturas (maiores que 800°C), podem formar fases separadas de dióxido de silício, óxido metálico e até silicetos que podem causar defeitos na interface causando a degradação da mobilidade dos portadores no canal do transistor MOSFET. Desta forma, apesar de todos estes óxidos apresentarem alta constante dielétrica, todos apresentam alguma característica inferior quando comparada ao dióxido de silício. Dentre elas, aquela que normalmente é citada está ligada à quase sempre inevitável formação de uma camada de dióxido de silício entre o óxido estudado e a lâmina de silício. Esta camada contribui principalmente na diminuição não desejada da constante dielétrica dos filmes. Neste caso, o dióxido de titânio se sobressai dentre os demais porque mesmo que apresente uma redução na constante dielétrica em função da camada de dióxido de silício na interface, o valor resultante da mesma ainda será muito superior se comparado aos demais óxidos estudados e é compatível com as novas tecnologias que requerem dielétricos com valores de  $k$  superiores a 25. Em função disso, o dióxido de titânio tem sido muito estudado e vem sendo depositado sobre substrato de silício através de várias técnicas. Dentre as mais comumente encontradas estão a técnica sol-gel [21], deposição química na fase vapor (do inglês *chemical vapor deposition*, CVD) [23-24], deposição física na fase vapor (do inglês *physical vapor deposition*, PVD) [22], cuja técnica mais utilizada é a pulverização catódica (*sputtering*) [25] e a evaporação, e deposição de camadas atômicas (do inglês *atomic layer deposition*, ALD) [25].

## 1.8 Métodos de Obtenção do TiO<sub>x</sub>

Muitas técnicas vêm sendo utilizadas na obtenção de filmes de dióxido de titânio. Dentre elas, a técnica PVD, mais especificamente a técnica de *sputtering*, vem sendo muito utilizada. No processo de *sputtering*, um material é retirado de uma superfície, o alvo, normalmente metálico, pela colisão de partículas ionizadas com relativa alta energia (tipicamente maior que 10 eV). Estas partículas ionizadas são geradas através de um plasma de um gás nobre, normalmente o

argônio, que se colidem contra o alvo, transferindo energia. Alguns átomos deste alvo são removidos, tornando-se livres e depositando-se por todo interior da câmara, inclusive sobre a amostra em processamento. Kadoshima e colaboradores [22] trabalharam com a deposição de dióxido de titânio na fase cristalina rutilo por *sputtering* diretamente sobre substrato de silício. Foi obtida constante dielétrica igual a 75 quando o filme foi depositado em atmosfera inerte e posteriormente oxidado a 800°C. A oxidação favoreceu o crescimento de uma camada de aproximadamente 3nm de SiO<sub>2</sub> na interface entre o dióxido de titânio e o silício do substrato. O crescimento inevitável desta camada diminuiu a corrente de fuga em capacitores de Au/TiO<sub>2</sub>/Si, mas promoveu o aumento do EOT e conseqüente redução na constante dielétrica do filme.

O mesmo problema encontrou Campbell [23] que utilizou a técnica de CVD para depositar TiO<sub>2</sub>. O precursor utilizado foi o isopropóxido de titânio (TTIP) e nitrato de titânio. No processo CVD, a reação de espécies químicas em fase vapor forma um filme sólido a partir da reação de uma mistura de gases, que contêm os elementos que compõem o filme a ser depositado em um substrato. Esta reação, que é induzida pela temperatura e pode ser assistida por plasma ou por fótons, ocorre sobre o substrato aquecido. No processo CVD, utiliza-se composições de gases (mistura gasosa) com as fontes já apresentadas acima para a deposição de uma camada sólida de óxido de titânio sobre o substrato. Esta técnica apresenta algumas vantagens como [23]: temperaturas de deposição baixas (menores que 800°C); baixo tempo de processo (altas taxas de deposição, maiores que 10 nm/min); não há consumo do substrato; pode-se utilizar qualquer material como substrato. Na referência [23] os filmes foram depositados em 420°C e recozidos em 750°C em atmosfera de oxigênio, o que proporcionou a formação de uma camada interfacial de Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> de aproximadamente 3nm entre a lâmina de silício e o filme de TiO<sub>2</sub> de 19nm.

Além da formação de uma camada de SiO<sub>2</sub> indesejada entre o TiO<sub>2</sub> e o silício, outra desvantagem deste óxido de Ti é que o desalinhamento (*off-set*) entre os valores mínimos de energia das bandas de condução do TiO<sub>2</sub> e do Si apresenta uma variação menor que 1,0 eV. Para estruturas formadas por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Si ou por SiO<sub>2</sub> e Si, os desalinhamentos são da ordem de 3,0 eV. A utilização do TiO<sub>2</sub> como alternativa ao SiO<sub>2</sub> permite o uso de um filme fino mais espesso, o que previne o tunelamento direto, mas o problema relativo a uma alta corrente de fuga permanece uma vez que o *band-gap* é reduzido de aproximadamente 9eV (do SiO<sub>2</sub>), para 3eV (do TiO<sub>2</sub>). Desta forma, o uso de uma camada mais espessa previne a corrente de tunelamento,

mas pode-se obter alta corrente de fuga (maior que 1 mA) pelo dielétrico por causa da emissão termiônica, particularmente porque o desalinhamento das bandas apresenta uma variação menor que 1,0 eV. Isto foi percebido por Campbell [23], quando o mesmo realizou medidas da corrente de fuga em função da temperatura dos capacitores de Pt/TiO<sub>2</sub>/Si quando na região de acumulação, e, mostrou que o desalinhamento entre as bandas é de aproximadamente 1,0 eV, e que a corrente de fuga por emissão termoiônica é reduzida para tensões de até 1 V. Desta forma, se tensões de até 1 V na porta do transistor são utilizadas, pode-se utilizar filmes extremamente finos e ainda manter a corrente de fuga baixa (menor que 1 mA)[23].

Em seu artigo, Yang e colaboradores [24] discutem a influência do recozimento na constante dielétrica de filmes de dióxido de titânio. O recozimento das estruturas é sempre necessário para rearranjar a estrutura do filme. O recozimento elimina as vacâncias dos átomos de oxigênio e reorganiza a rede cristalina, o que geralmente estabiliza a constante dielétrica dos filmes estudados, já que reduziu estes defeitos. Também contribui para a diminuição da corrente de fuga. Entretanto promove a formação de uma camada de óxido de silício na interface do silício e do dióxido de titânio, a qual diminui a constante dielétrica. A espessura desta camada de SiO<sub>2</sub> aumenta com o tempo de recozimento e com a temperatura de recozimento. Além disso, a temperatura de recozimento pode alterar a morfologia do filme de amorfo para policristalino, o que promove o aumento da corrente de fuga através dos contornos dos grãos formados. Os filmes foram depositados por PECVD (CVD enriquecido por plasma) e recozidos entre 500°C e 700°C para a obtenção da estrutura cristalina anatase e 800°C para a obtenção da estrutura cristalina rutilo. Foi verificado que com a temperatura de recozimento de 600°C, obteve-se os melhores filmes de óxido de Ti, com os menores valores de corrente de fuga .

Duenas e colaboradores [25] estudaram a qualidade da interface entre o dióxido de titânio e o silício. O dielétricos de TiO<sub>2</sub> foram obtidos através de duas técnicas de deposição distintas. A primeira por *sputtering*, onde inicialmente uma camada superficial de 7nm de SiO<sub>2</sub> foi depositada sobre o Si por ECR antes da deposição de 77nm de TiO<sub>2</sub> por *sputtering*. Após a deposição dos filmes, os mesmos sofreram recozimento em temperaturas que variaram de 600 a 900°C em atmosfera de oxigênio, o que proporcionou o aumento de até 3nm da camada de previamente depositada SiO<sub>2</sub>. A segunda técnica estudada foi a deposição por camadas atômicas, neste caso 20 nm de dióxido de titânio foram depositados diretamente sobre o substrato de Si e, logo após a deposição foi feito um recozimento do filme em 750°C. A

deposição de camadas atômicas (ALD- *Atomic Layer Deposition*) é um processo proveniente do CVD. Diferentemente do CVD, nas câmaras de processo dos reatores ALD são injetados pulsos (intervalos entre 0,2 s e 0,5 s) alternados e separados de fluxos de pelo menos dois precursores, o que evita as reações na fase gasosa destes precursores, sendo a camada crescida somente pela reação na superfície do substrato. Em cada pulso, aplica-se uma dose excessiva do precursor para saturar totalmente todas as reações sobre a superfície do substrato. Com a saturação, as reações tornam-se auto-limitantes, o que permite o controle preciso da espessura do filme. Mas, para isto, a preparação da superfície do substrato é extremamente importante para se obter um crescimento por ciclo equilibrado e uniforme, desde o início do processo. As deposições são executadas para temperaturas do substrato entre 300°C e 400°C. Para a formação de TiO<sub>2</sub>, utiliza-se os precursores TiCl<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O. Em seguida foram obtidos capacitores através da deposição de eletrodos de alumínio sobre os filmes. As amostras obtidas pela técnica de *sputtering* apresentaram melhores resultados quando recozidos em 900°C e, com estrutura cristalina rutilo. Os resultados obtidos devem-se em parte à camada de SiO<sub>2</sub> previamente depositada sob o TiO<sub>2</sub> e pela presença da estrutura cristalina rutilo (obtida nesta temperatura de recozimento) em detrimento da estrutura cristalina anatase. As amostras obtidas por deposição ALD apresentaram resultados inferiores devido às contaminações do filme provenientes dos materiais precursores e ao fato de que os filmes não cristalizaram totalmente. Mesmo assim, estrutura cristalina encontrada foi a anatase. Segundo os autores, um dos problemas relatados quando se trabalha com dióxido de titânio é que o titânio apresenta diferentes estados de oxidação (Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>) e estes estados produzem um óxido reduzido, que contém muitos átomos de oxigênio que acabam funcionando como doadores de elétrons e proporcionam a formação de caminhos com alta corrente no filme. Além disso, Duenas relata que nesta técnica, átomos de Si do substrato migraram para o filme de TiO<sub>2</sub>.

De uma forma geral, as dificuldades encontradas pela maioria dos autores na obtenção de um filme de dióxido de titânio são a obtenção indesejada de óxidos com estruturas cristalinas, que apresentam alta corrente de fuga quando testados eletricamente, a formação de uma camada de óxido de silício na interface entre o dióxido de titânio e o substrato de silício durante os necessários recozimentos do filme fino e no baixo valor do desalinhamento entre as bandas, que favorece a condução de corrente através do filme por emissão termiônica. Além disso, a

contaminação do filme é característica de algumas técnicas, principalmente daquelas que apresentam precursores orgânicos, como os processos CVD e ALD.

Neste trabalho propomos uma técnica ainda não explorada para a obtenção de filmes finos de dióxido de titânio para aplicação como dielétrico de porta em sensores de efeito de campo. A técnica que utilizamos consiste na deposição de titânio através de uma evaporadora por feixe de elétrons sobre um substrato de silício. Posteriormente o filme fino de titânio foi oxidado e recozido através de um forno de processamento térmico rápido. Mais detalhes desta técnica serão explicados a seguir.

### **1.9 Deposição de titânio através da evaporadora por feixe de elétrons (e-beam)**

A deposição de titânio através da evaporadora por feixe de elétrons (e-beam) é considerada um processo físico de deposição na fase vapor [26]. Neste caso, átomos individuais do material que se deseja depositar são produzidos através do aquecimento da fonte metálica sólida com conseqüente evaporação deste material. No caso da evaporação por feixe de elétrons, um feixe de elétrons de alta energia é focalizado no material que deve ser aquecido através de campos magnéticos e os elétrons desacelerados no material geram calor, provocando assim a evaporação do sólido. Os átomos resultantes do processo de evaporação viajam através de uma câmara cuja pressão é muito reduzida, atingem um substrato e condensam na sua superfície formando um filme fino. Como vantagem sobre as demais técnicas, a evaporação por feixe de elétrons permite a deposição de um grande número de elementos, pois o feixe de elétrons possibilita o aquecimento dos materiais a temperaturas mais altas. Além disso, é considerada uma técnica mais limpa do que aquelas que necessitam aquecer um filamento, muitas vezes de tungstênio, para aquecer o material que irá compor o filme e como conseqüência acaba evaporando átomos do próprio filamento. Se os átomos do filamento são depositados, o filme é dito contaminado. Além disso, como apenas uma pequena parcela do material (também chamado de alvo) é aquecida para ser depositada, pois o feixe é localizado, não ocorre contaminação pelo material do suporte do alvo. Entretanto, a técnica de bombardeamento por feixe de elétrons apresenta a desvantagem de o elétron, uma vez desacelerado no material, poder emitir raios-x.

Como consequência, estes raios-x podem possibilitar o armadilhamento de cargas no dispositivo. Este problema pode ser resolvido através do recozimento dos filmes.

### **1.10 Processamento Térmico Rápido**

O Processamento Térmico Rápido, do inglês Rapid Thermal Process (RTP) consiste na realização de processos como a oxidação e o recozimento de um filme aquecido a altas temperaturas em um curtíssimo período de tempo [27]. Neste caso, as lâminas são colocadas dentro de uma câmara de processo, expostas a uma fonte radiante de energia (lâmpadas halógenas) e aquecidas a temperaturas de até 1200°C por intervalos de tempo entre 1 e 300 segundos. Este tipo de processamento tornou-se muito importante com o aumento da complexidade dos dispositivos e especialmente em função da redução das dimensões verticais das estruturas. Isto porque o uso do RTP, quando em atmosfera de oxigênio, permite a formação de uma camada de óxido fina se comparada a um forno convencional. A este processo de oxidação dá-se o nome de RTO, do inglês rapid thermal oxidation. No caso da formação do óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), é possível obter filmes com espessura entre 2 e 10nm, com características iguais ou melhores do que o óxido obtido em forno convencional, ou através de outras formas de deposição. Neste caso o SiO<sub>2</sub> pode ser crescido sobre o substrato de silício (Si) em ambiente de oxigênio (O<sub>2</sub>) em intervalos de tempo de até 300s com temperaturas entre 700 e 1100°C.

Em relação ao recozimento RTA, do inglês rapid thermal annealing, uma grande vantagem deste método em relação aos fornos convencionais é a ausência de contaminantes durante o processo. Geralmente, em um forno convencional as lâminas precisam ser mantidas em altas temperaturas por um grande período de tempo, o que favorece a contaminação das mesmas por difusão de contaminantes presentes nas resistências elétricas, no suporte das amostras e nas paredes do ambiente de processo.

Capítulo 2

# Procedimiento Experimental

---

# Capítulo 2 - Procedimento Experimental

---

Neste capítulo são descritos, de forma breve, os métodos e equipamentos utilizados nas etapas do processo de fabricação dos capacitores MOS, dos FETs e dos ISFETs. As condições de deposição e oxidação dos filmes dielétricos de porta das amostras estudadas são descritas e as amostras nomeadas. De forma mais detalhada, as etapas de fabricação dos capacitores MOS, dos FETs e dos ISFETs caracterizados serão apresentadas.

## 2.1 Obtenção dos capacitores MOSe dos filmes de $TiO_x$

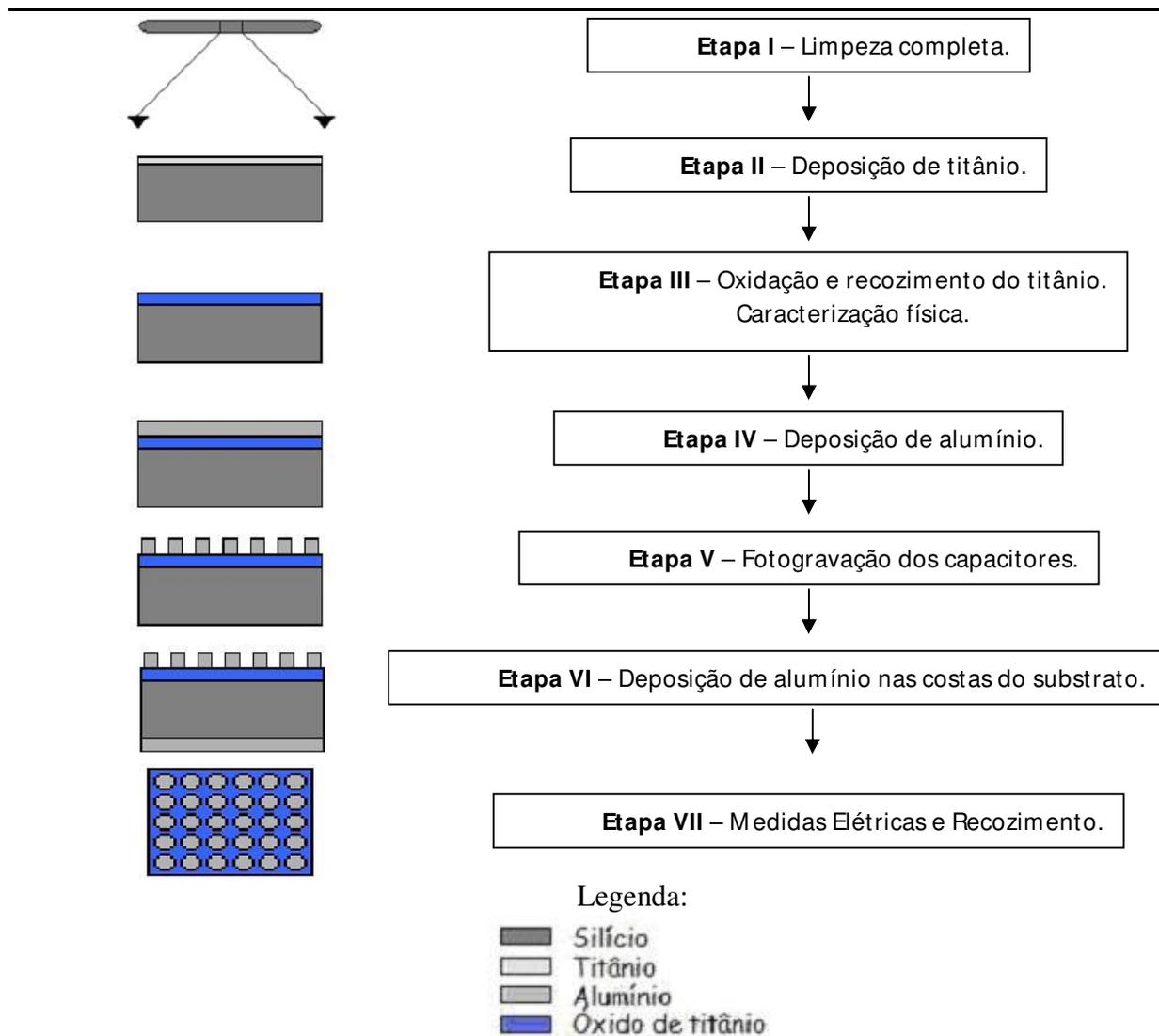
As etapas de obtenção dos capacitores MOS utilizados na caracterização elétrica dos dielétricos de porta (filmes finos de  $TiO_x$ ) e na caracterização estrutural dos dielétricos serão descritas em detalhes na Figura 2.1, que contém uma representação esquemática das etapas do processo.

As lâminas de Si utilizadas são do tipo p, com orientação cristalográfica  $\langle 100 \rangle$ . A primeira etapa do processo (Figura 2.1 Etapa I) consiste da limpeza dos substratos de Si, que é apresentada na seqüência a seguir [26]:

- 1)  $H_2SO_4/H_2O_2$  (4:1) em  $80^\circ C$  por 10 min (“solução piranha”): a lâmina é submersa na solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado e água oxigenada ( $H_2O_2$ ) na proporção de 4:1, respectivamente. Neste passo, as impurezas orgânicas presentes na superfície da lâmina são removidas;
- 2)  $HF/H_2O$  (1:10) em temperatura ambiente por 10 s: esta solução promove a retirada do óxido de silício ( $SiO_2$ ) nativo presente na superfície do silício;
- 3)  $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$  (1:1:5) em  $80^\circ C$  por 10 min: as lâminas são submersas numa solução de hidróxido de amônia concentrada ( $NH_4OH$ ),  $H_2O_2$  e água na proporção de 1:1:5, respectivamente, para a remoção de compostos orgânico e de alguns metais (Cu, Ag, Zn, Cd) que podem estar adsorvidos sobre a superfície do substrato;
- 4)  $HCl/H_2O_2/H_2O$  (1:1:5) em  $80^\circ C$  por 10 min: esta solução de ácido clorídrico (HCl),  $H_2O_2$  e água, nas proporção de 1:1:5 respectivamente, promove a retirada de qualquer

metal remanescente na lâmina e neutraliza possíveis cargas negativas ( $\text{OH}^-$ ) provenientes das etapas anteriores de limpeza.

A água utilizada é deionizada ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Entre cada etapa da limpeza a lâmina é submersa em água corrente por 3 minutos. Ao final, as lâminas são secas com um jato de nitrogênio ultra-puro (99,999%).



**Figura 2.1 – Etapas do processo de construção e caracterização dos capacitores MOS.**

A segunda etapa (Figura 2.1 Etapa II) consiste na deposição do filme fino de titânio (Ti) através da evaporadora por feixe de elétrons de ultra alto vácuo ( $\sim 10^{-9}$  mbarr). Antes da deposição, como uma forma de garantir a ausência de um filme nativo de  $\text{SiO}_2$  sobre o substrato

de Si, a lâmina foi submersa na solução de HF e água deionizada descrita no item 2 da limpeza completa. Imediatamente após esta etapa, as lâminas são inseridas na evaporadora. Foram depositadas e estudadas três diferentes espessuras (5, 10 e 20 nm) de filmes de Ti. Os parâmetros de deposição do filme fino de Ti estão descritos na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Parâmetros de deposição dos filmes de titânio através da evaporadora *e-beam*.**

<b>Espessura (nm)</b>	<b>Corrente do feixe (mA)</b>	<b>Taxa de deposição (Å/s)</b>	<b>Pressão de deposição (mbar)</b>
5	40	1,1	$5 \times 10^{-8}$
10	40	1,1	$5 \times 10^{-8}$
20	40	1,1	$5 \times 10^{-8}$

Após a deposição do Ti, os filmes foram submetidos à denominada limpeza orgânica [26] que visa remover os compostos orgânicos resultantes de etapas anteriores. A limpeza orgânica consiste em submergir a lâmina em acetona durante 10 minutos em temperatura de 80 °C, em seguida, submergir a lâmina durante mais 10 minutos em álcool isopropílico em temperatura de 80°C. Ao final as lâminas são secas com um jato de nitrogênio ultra-puro.

A terceira etapa (Figura 2.1 Etapa III) consistiu em submeter o filme fino ao forno de recozimento térmico rápido, onde são executados a oxidação térmica rápida (RTO, do inglês *rapid thermal oxidation*) e o recozimento térmico rápido (RTA, *rapid thermal annealing*). As amostras são colocadas dentro de uma câmara com fluxo controlado de gases (oxigênio e/ou nitrogênio) que possibilita através de fontes de energia radiante o aquecimento das mesmas a altas temperaturas (até 1200 °C) em um curtíssimo tempo. As amostras contendo os filmes finos de Ti são aquecidas até as temperaturas de 300, ou de 600, ou de 960°C, ou de 1200°C utilizando uma rampa de 50°C/s e permanecem nestas temperaturas (patamar de processo) por 40s durante o processo de RTO e 40s durante o processo de RTA. Junto das lâminas com o filme de Ti são colocadas lâminas controle de Si, previamente limpas através da limpeza completa. A nomenclatura para as amostras obtidas é mostrada na Tabela 2.2. Após esta etapa do processo, amostras de cada estrutura  $TiO_x/Si$  e  $SiO_2/Si$  são reservadas para a caracterização física dos mesmos. As demais amostras seguem através da quarta etapa.

**Tabela 2.2 – Nomenclatura adotada para as amostras com estruturas TiO<sub>x</sub>/Si e SiO<sub>2</sub>/Si.**

<b>Amostra</b>	<b>Dielétrico</b>
Ti_5_300 Ti_5_600 Ti_5_960 Ti_5_1200	<b>TiO<sub>x</sub></b> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido com patamares de processo em 300, ou em 600, ou em 960, ou em 1200°C dos filmes de Ti com 5nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
Ti_10_300 Ti_10_600 Ti_10_960 Ti_10_1200	<b>TiO<sub>x</sub></b> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico com patamares de processo em 300, ou em 600, ou em 960, ou em 1200°C dos filmes de Ti com 10nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
Ti_20_300 Ti_20_600 Ti_20_960 Ti_20_1200	<b>TiO<sub>x</sub></b> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido com patamares de processo em 300, ou em 600, ou em 960, ou em 1200°C dos filmes de Ti com 20nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
Si_300 Si_600 Si_960 Si_1200	<b>SiO<sub>2</sub></b> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido com patamares de processo em 300, ou em 600, ou em 960, ou em 1200°C das lâminas de silício controle.

A quarta etapa (Figura 2.1 Etapa IV) consiste na deposição de alumínio (Al) sobre a lâmina através de um sistema de pulverização catódica (*sputtering*). Neste sistema, um gás inerte (argônio) é injetado dentro de uma câmara com baixa pressão ( $\sim 10^{-2}$  mbarr). Uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos horizontais e paralelos a fim de criar um plasma de argônio. Este plasma contém átomos neutros e um número quase igual de íons positivos e elétrons formando um meio condutor. O eletrodo de cima, onde uma tensão negativa é aplicada, é o cátodo. Ele é constituído do material (Al) que será depositado e por isso é denominado alvo. O eletrodo de baixo é uma placa de metal aterrada, o anodo, por sobre a qual as amostras são fixadas. Assim, os íons positivos são acelerados em direção ao alvo e se chocam com o mesmo arrancando átomos de sua superfície. Estes átomos, quando atingem a superfície da amostra condensam, formando o filme de Al a ser depositado. Na Tabela 2.3 estão descritas as condições de deposição do Al sobre os filmes TiO<sub>x</sub> ou SiO<sub>2</sub> e sobre as costas dos substratos de Si (Figura 2.1 Etapa VI), para a obtenção dos eletrodos superior e inferior dos capacitores MOS, respectivamente.

**Tabela 2.3 – Parâmetros de deposição dos filmes de alumínio através do sistema *sputtering*.**

	<b>Pressão (mbar)</b>	<b>Tempo de pré- sputtering (min)</b>	<b>Presão de base (mbar)</b>	<b>Potência (watts)</b>	<b>Tempo de deposição (min)</b>	<b>Espessura estimada (nm)</b>
<b>Sobre a lâmina</b>	$1 \times 10^{-2}$	2	$4 \times 10^{-6}$	400	3	300
<b>Costas do substrato</b>	$1 \times 10^{-2}$	1	$5,6 \times 10^{-6}$	400	3	300

A quinta etapa (Figura 2.1 Etapa V) consiste na fotogração para a definição dos eletrodos superiores dos capacitores. A fotogração (litografia) é o processo de transferência de padrões de uma máscara para uma fina camada de um polímero fotosensível (fotoresiste ou resina fotosensível) que recobre a superfície onde serão gravados os padrões. O processo ocorre da seguinte forma: inicialmente o fotoresiste é depositado sobre a lâmina através de um *spinner* por centrifugação (com velocidade de rotação e tempo de deposição específicos para cada fotoresiste). Em seguida o fotoresiste passa por uma pré-cura (do inglês, pré-bake), que é um processo de densificação e aderência da resina ao substrato, com temperatura e tempo de pré-cura específicos para cada fotoresiste. A densificação e a aderência ocorrem através da evaporação do solvente, que é proveniente da solução da resina. Em seguida a lâmina é levada a uma fotoalinhadora, que permite alinhar os padrões da máscara e do substrato. As máscaras são ditas máscaras de campo claro, se os padrões gravados são o negativo dos padrões contidos na máscara, e máscara de campo escuro se os padrões gravados são exatamente os padrões contidos na máscara. No CCS é realizada a fotogração por contato, uma vez que alinhada a máscara é posta em contato com o substrato. Depois de alinhados, a máscara e o substrato são iluminados com uma lâmpada de luz ultravioleta (UV), que sensibiliza a fotorresina. Se a fotorresina é positiva, ela tornar-se solúvel em solventes (reveladores) específicos após ser sensibilizada pela luz UV. De forma contrária, se a fotorresina é negativa, a exposição à luz UV resulta em ligações cruzadas, que torna as áreas expostas insolúveis ao revelador. O próximo passo consiste em revelar o padrão removendo as regiões que não são fotosensibilizadas com um solvente específico. Após a exposição segue ainda mais um processo de cura (hard-bake), que promove a densificação do fotoresiste garantindo que ele não saia durante a etapa seguinte de corrosão do Al.

Para a fotogração dos eletrodos de alumínio com diâmetro de 100  $\mu\text{m}$  é utilizada a fotoresina 1350J depositada sobre a lâmina pelo spinner com velocidade de rotação igual a 7000 rpm por 40s. Para a pré-cura a lâmina é levada à estufa por 30 min a 90 °C. Depois de alinhadas máscara e substrato, a lâmina é exposta por 21s à lâmpada UV no modo CP. O revelador utilizado para revelar o padrão é o AZ300, onde a lâmina é submersa por 10s. A cura se dá em estufa à 118 °C por 10 min. Em seguida o alumínio é corroído em temperatura ambiente utilizando-se uma solução mista de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  concentrados na proporção de 95:5, respectivamente. As lâminas são imersas e deixadas na solução até que todo o alumínio seja removido. Todas as etapas de fotogração são conferidas com auxílio de um microscópio óptico.

Uma vez fotogravados os capacitores, a sexta etapa (Figura 2.1 Etapa VI) consiste na deposição de Al nas costas do mesmo através do método *sputtering* como anteriormente descrito na quarta etapa do processo.

Após esta etapa, os capacitores são caracterizados eletricamente, inicialmente sem recozimento, e posteriormente com recozimento total de 2, 5, 10, 15, 20 e 25 min em forno convencional com ambiente de gás verde (fluxo 1 l/min de gás hidrogênio 8% e gás nitrogênio 92%) em 430°C. Os recozimentos consistem da última etapa do processo.

## 2.2 Obtenção dos transistores metal-óxido-semicondutor de efeito de campo (MOSFETs) e dos transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs)

A fabricação dos MOSFETs utilizou as máscaras do “Chip didático – CCS”. O processo consiste basicamente em 4 níveis de fotogração.

A fabricação dos ISFETs foi realizada utilizando as máscaras desenvolvidas durante o mestrado do aluno Alexandre Kisner sob orientação do Prof. Dr. Lauro T. Kubota e sob co-orientação do Prof. Dr. José Alexandre Diniz. O processo consiste basicamente de 7 níveis de fotogração que foram reordenados de forma a adaptá-los à construção dos ISFETs contendo  $TiO_x$  na porta.

Os processos de confecção dos MOSFETs e ISFETs são descritos esquematicamente e estão apresentados nas Figuras 2.2 à 2.9.

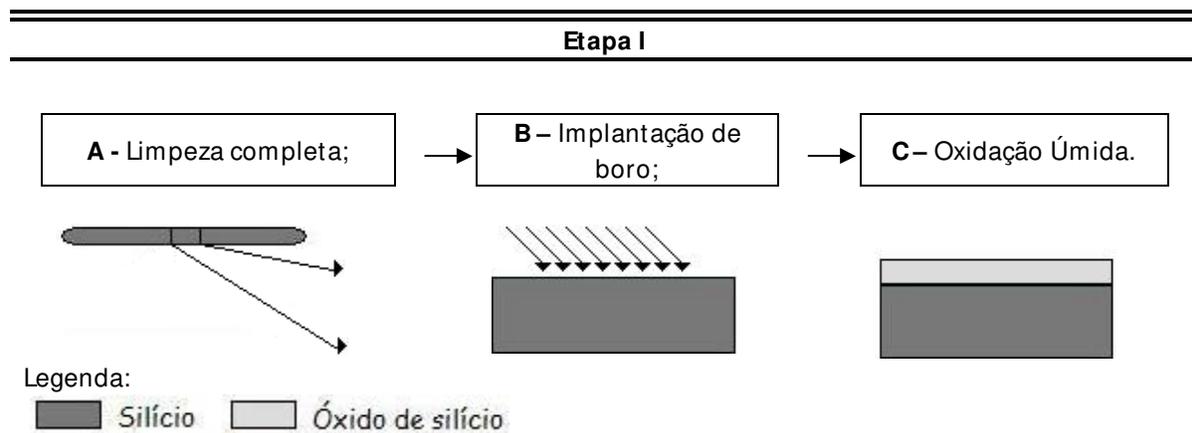


Figura 2.2 – Etapas I.A, I.B e I.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação iônica para ajuste de  $V_T$ .

A primeira etapa do processo descrita na Figura 2.2.A, 2.2.B e 2.2.C consiste na caracterização, limpeza das lâminas, implantação iônica para ajuste de  $V_T$  e na oxidação úmida para a formação do óxido de campo. São utilizadas lâminas de Si tipo p com orientação cristalográfica  $\langle 100 \rangle$ .

Primeiro, as lâminas são submetidas à limpeza completa (Figura 2.2.A), seguindo a receita apresentada na Etapa 1 do item 2.1. A segunda etapa é a implantação de  $^{11}B^+$  para o ajuste de  $V_T$  (Figura 2.2.B), tensão de limiar de condução entre fonte e dreno aplicada na porta do transistor MOS (Figura 1.2). Nos MOSFETs, seguindo o padrão do CCS (curso de fabricação

MOS) para dielétrico de porta de SiO<sub>2</sub> com espessura de 50 nm, o <sup>11</sup>B<sup>+</sup> é implantado com uma dose de 4x10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> e energia de 65 keV. Este ajuste tem como objetivo obter um V<sub>T</sub> de 0,8 V para uma concentração de dopantes na superfície do substrato de 5x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>. Mas, no caso deste trabalho, as espessuras dos dielétricos de porta são menores que o padrão de 50 nm. E como a espessura do dielétrico é diretamente proporcional à tensão V<sub>T</sub>, são esperados valores de V<sub>T</sub> menores que 0,8 V. Nos ISFETs, o ajuste de V<sub>T</sub> seguiu estas mesmas condições.

Após a implantação, as lâminas são novamente submetidas à limpeza completa antes do processo de oxidação térmica em um forno convencional (Figura 2.2.C). Este processo permite a formação do óxido de campo (SiO<sub>2</sub>), que posteriormente deverá isolar os dispositivos entre si. Por se tratar de um óxido espesso, o processo de oxidação utilizado é o de oxidação úmida (em ambiente de oxigênio com vapor d'água) cujas etapas estão descritas na Tabela 2.4.

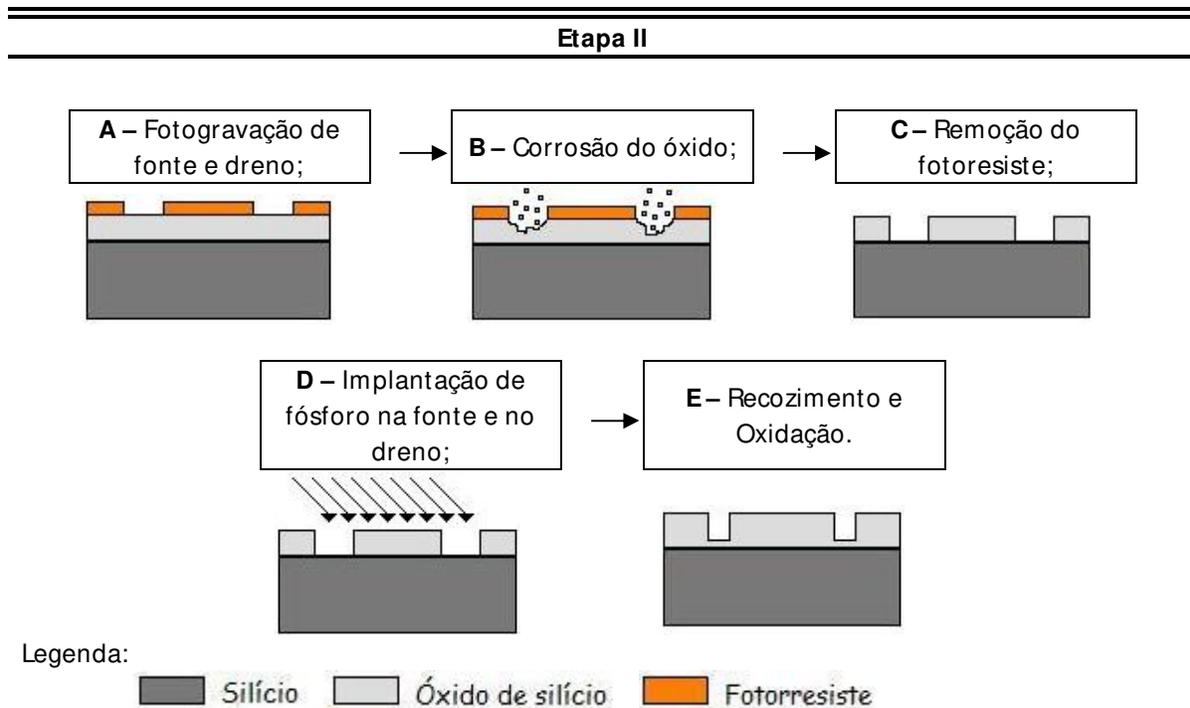
**Tabela 2.4 – Processo de oxidação úmida.**

Ambiente	Tempo (min)
N <sub>2</sub>	5
N <sub>2</sub>	30
O <sub>2</sub>	10
O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	180
N <sub>2</sub>	10
N <sub>2</sub>	5

Forno de oxidação, T = 1000 °C

A etapa seguinte (Figura 2.3) se inicia com a fotogração para a definição das regiões de dreno e de fonte (Figura 2.3.A). A máscara utilizada é a S/D. Mais uma vez o fotoresiste utilizado é o 1350J, cujo procedimento de aplicação sobre a lâmina, pré cura, revelação e cura já foram descritos anteriormente durante a descrição do processo de fabricação dos capacitores.

Uma vez transferido o padrão para o fotoresiste, o SiO<sub>2</sub> é corroído por aproximadamente 5 min, utilizando-se uma solução tampão constituída de HF e NH<sub>4</sub>F (Figura 2.3.B). Após esta corrosão, as lâminas são limpas com acetona e álcool isopropílico para a retirada do fotoresiste, e em seguida submetidas à limpeza orgânica (Figura 2.3.C), já descrita no item 2.1, para a remoção de resíduos de compostos orgânicos, tais como o próprio fotoresiste. Com isto, as regiões são abertas no SiO<sub>2</sub> para a implantação de fonte e dreno. Então, é implantado <sup>31</sup>P<sup>+</sup> com uma energia de 80keV e dose de 7 x 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> tanto para a fabricação do MOSFET, quanto para a do ISFET (Figura 2.3.D).



**Figura 2.3 – Etapas II.A à II.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Implantação de fonte e dreno.**

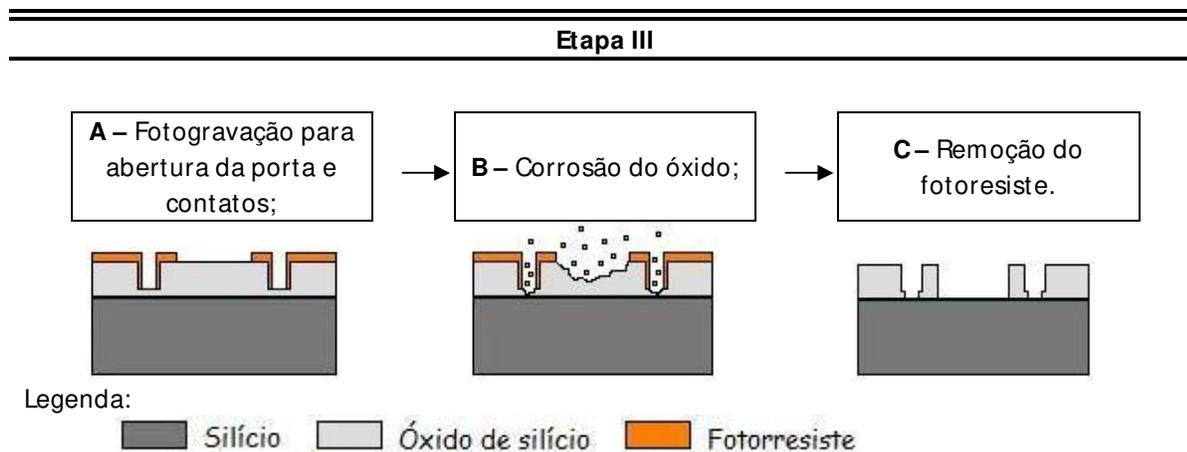
Terminada a implantação, as lâminas sofrem limpeza completa e são novamente recozidas e oxidadas (Figura 2.3.E) de acordo com a receita contida na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5 – Processo de recozimento.**

Ambiente	Tempo (min)
N <sub>2</sub>	5
N <sub>2</sub>	30
O <sub>2</sub>	10
O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	100
O <sub>2</sub>	10
N <sub>2</sub>	10
N <sub>2</sub>	5

Forno de oxidação, T = 1000 °C

Na terceira etapa (Figura 2.4) é utilizada a máscara G/C para a abertura das regiões de fonte, de dreno e de porta no SiO<sub>2</sub>, uma vez que se formou novamente uma camada de SiO<sub>2</sub> sobre as regiões implantadas de fonte e de dreno, após as etapas anteriores de recozimento e oxidação. Para isto, aplica-se mais uma vez o fotoresiste 1350J (Figura 2.4.A), o SiO<sub>2</sub> formado é corroído utilizando a solução tampão de HF e NH<sub>4</sub>F (Figura 2.4.B) e, por fim, a lâmina sofre limpeza orgânica (Figura 2.4.C).

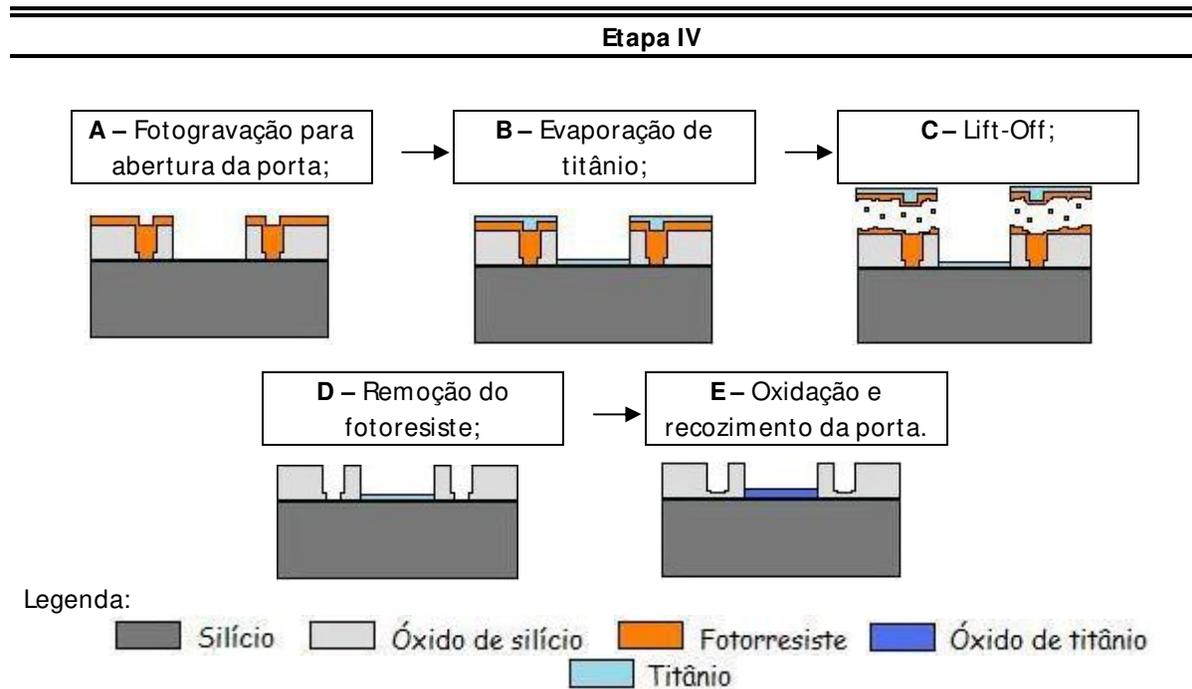


**Figura 2.4 – Etapas III.A à III.C do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Abertura de fonte, dreno e porta.**

Uma vez definida região da porta do transistor, a quarta etapa (Figura 2.5) refere-se à deposição e oxidação do dielétrico de porta. Uma das características do  $\text{TiO}_2$  remete a grande dificuldade de ser corroído. Desta forma, optou-se por depositar o Ti através do método litográfico denominado de *Lift-off*. Neste processo, executa-se primeiro a litografia, deixando a região onde se deseja formar a estrutura filme metálico/substrato aberta (sem fotoresiste). No caso deste trabalho, a região da porta deve ficar aberta. Depois deposita-se o filme metálico sobre toda a lâmina (sobre as áreas com e sem fotoresiste). Para finalizar o processo *lift-off* (Figura 2.5.C), a lâmina é imersa em acetona, que retira o fotoresiste sob o filme metálico, que por sua vez também é removido somente nas áreas que estavam cobertas com fotoresiste. Nas áreas sem fotoresiste, como no caso a região de porta, o filme metálico permanece sobre o substrato, formando a estrutura metal/substrato. Neste passo, é utilizado o fotoresiste 5214 e a máscara A/A. A fotoresina 5214 é depositada sobre a lâmina através do *spinner* com velocidade de rotação igual a 5000 rpm por 40s. Para a pré-cura, a lâmina permanece por 4 min a 90 °C em uma placa quente. Em seguida, a lâmina é exposta por 1s à lâmpada UV no modo CI (ajuste da fotoalinhadora). A cura se dá novamente na placa quente em 110 °C por 1 min e 45 s. Após isso a lâmina é mais uma alinhada com a máscara, e a mesma é exposta por 55 s no modo CI. A revelação é realizada com o AZ300 por 10 s.

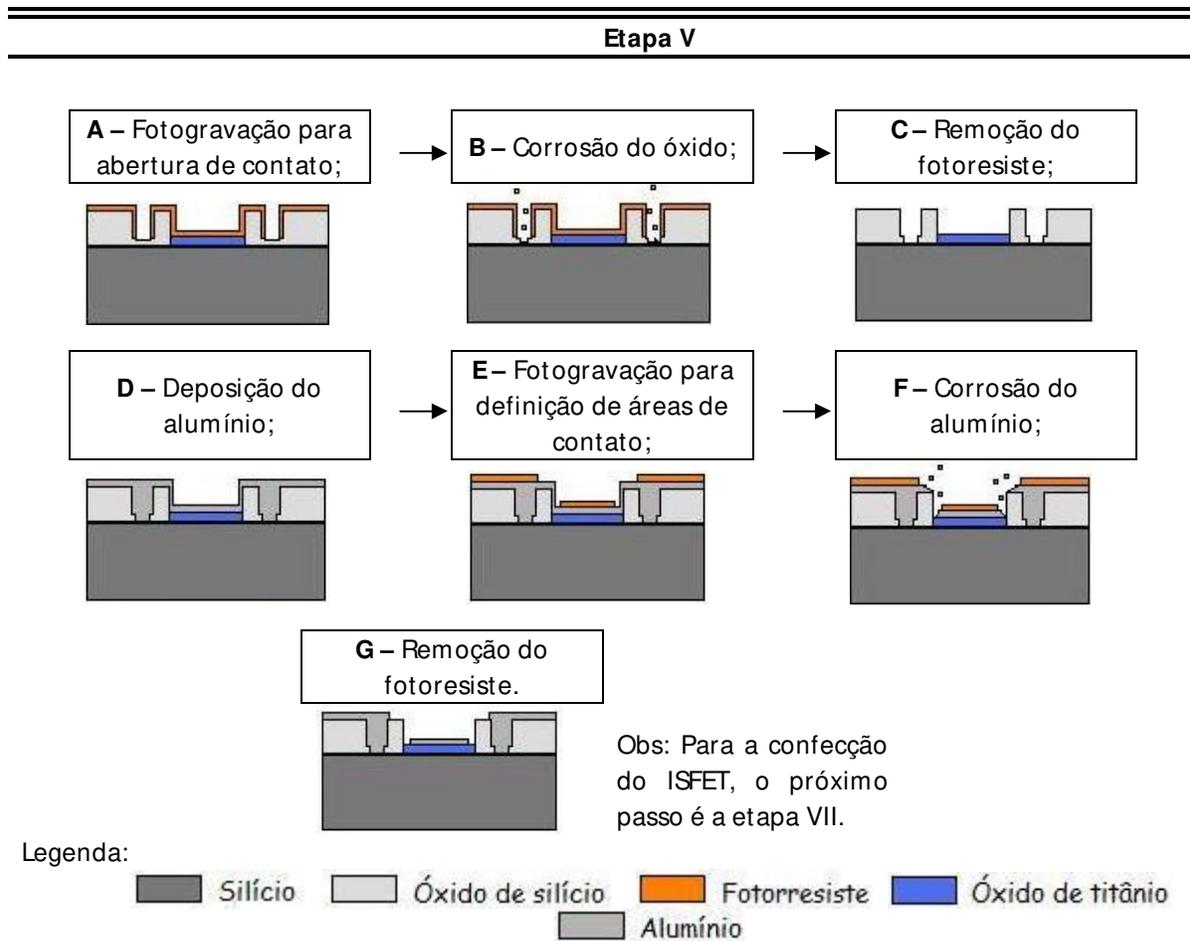
O próximo passo consiste em evaporar os filmes finos de 5, 10 e 20 nm de Ti através da evaporadora *e-beam* como já descrito anteriormente (Figura 2.5.B). Logo que retirados da evaporadora, as lâminas são imersas em acetona e permanecem nesta solução até que a fotoresina seja dissolvida por baixo do filme de Ti depositado (Figura 2.5.C). Desta forma, o Ti

permanece na lâmina apenas nos locais onde havia sido retirado o fotoresiste, ou seja, na porta. Após este processo as lâminas sofrem mais uma vez limpeza orgânica (Figura 2.5.D) antes de serem oxidadas e recozidas no forno RTP com uma rampa de 50 °C/s em temperatura de 960 °C (Figura 2.5.E).



**Figura 2.5 – Etapas IV.A à IV.E do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição do óxido de porta.**

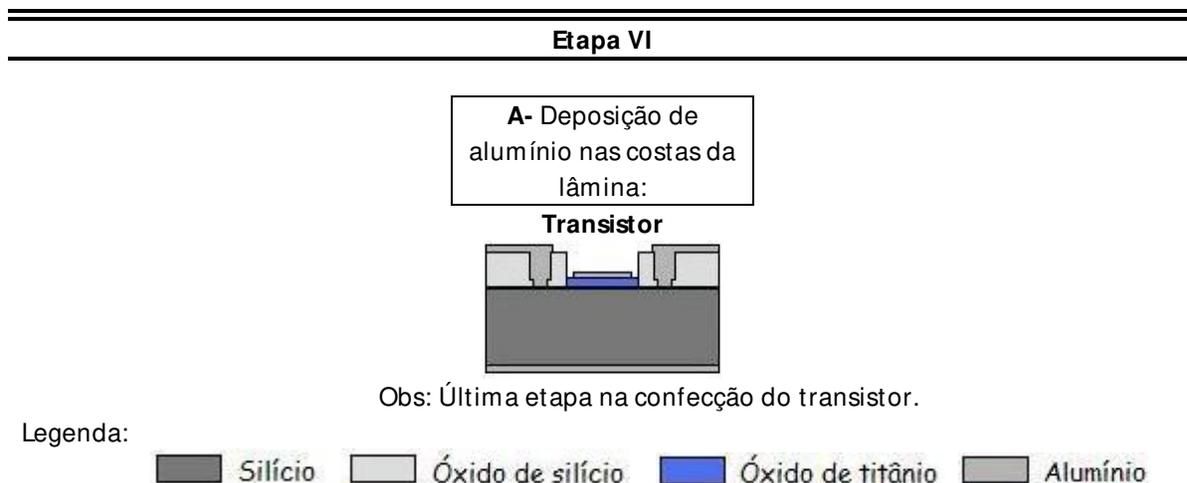
A quinta etapa (Figura 2.6) é a etapa de metalização e definição de contatos. Ela se inicia com uma fotogração para a abertura de contatos (Figura 2.6.A). Nesta etapa, é utilizado mais uma vez o fotoresiste 5214, depositado sobre a lâmina pelo spinner com velocidade de rotação igual a 4000 rpm por 40s. Antes de ser exposta a lâmina permanece por 4 min em 90 °C em um hot-plate como processo de pré-cura. A lâmina é exposta por 40s à lâmpada UV no modo CI. A revelação é realizada com o AZ300. Depois de conferida a revelação, a cura se dá em 110 °C por 10 min na placa quente. Assim, a lâmina está preparada para ser imersa na solução tampão de HF e NH<sub>4</sub>F por 1 min a fim de garantir que todo o SiO<sub>2</sub> da fonte e do dreno sejam removidos (Figura 2.6.B). Após a corrosão o fotoresiste é removido através da limpeza orgânica (Figura 2.6.C).



**Figura 2.6 – Etapas V.A à V.G do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Definição dos contatos.**

Em seguida, como mostram as Figuras 2.6.D, é realizada a metalização e o Al é depositado pelo sistema *sputtering*, assim como já descrito anteriormente, seguindo os mesmos parâmetros mencionados para a parte de cima da lâmina (já relatados durante a fabricação dos capacitores).

Para definir o padrão de contatos do transistor (Figura 2.6.E), é utilizada a fotoresina 1350J e a mesma receita descrita anteriormente para se obter os eletrodos de contato dos capacitores (Figuras 2.6.F e 2.6.G). A partir desta etapa, para finalizar o processo de construção do transistor, basta depositar Al nas costas do substrato, como mostra a Figura 2.7.A referente à sexta etapa.



**Figura 2.7 – Etapa VI.A do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Deposição de alumínio nas costas da lâmina.**

Entretanto, para a obtenção do ISFET é necessária a remoção do Al da porta antes da etapa de metalização das costas do substrato. Além disso, os contatos devem ser isolados para que ao expor a porta a uma solução, não haja contato da solução com os eletrodos de dreno e fonte. Desta forma, partimos para a sétima etapa que consiste na deposição do nitreto sobre toda a lâmina, a fim de promover a isolação dos eletrodos (Figura 2.8.A). O nitreto é depositado por plasma formado pela ressonância cíclotrônica do elétron, do inglês *Electron Cyclotron Resonance* (ECR). Os parâmetros do processo de deposição do nitreto estão descritos na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6 – Processo de deposição de nitreto por plasma ECR.**

Processo	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Fluxo de Gases (sccm)	Tempo de Processo (min)	Temperatura (°C)
Nitreto	4	750	200CH <sub>4</sub> /20Ar/5N <sub>2</sub>	23	20

São depositados 300nm de nitreto por sobre toda a lâmina. Para abrir as regiões de contato e porta, o nitreto é corroído pelo plasma RIE, do inglês *reactiv plasma etch*. Para isto, é depositado o fotoresiste 5214 de acordo com a receita descrita na quinta etapa (Figura 2.8.B). Os parâmetros de processo utilizados no RIE estão descritos na Tabela 2.8 (Figura 2.8.C).

Tabela 2.7 – Processo de corrosão de nitreto por plasma RIE.

Processo	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Fluxo de Gases (sccm)	Tempo de Processo (min)	Temperatura (°C)
Nitreto	30	150	5SF <sub>6</sub> /10Ar	23	20

Após a corrosão do nitreto, o alumínio mantido sobre a porta é corroído de acordo com os parâmetros já relatados na construção dos capacitores (Figura 2.8.E). As lâminas sofrem em seguida limpeza orgânica para a deposição do alumínio sobre as costas do substrato como já foi descrito anteriormente (Tabela 2.3) e como mostra a Figura 2.8.G.

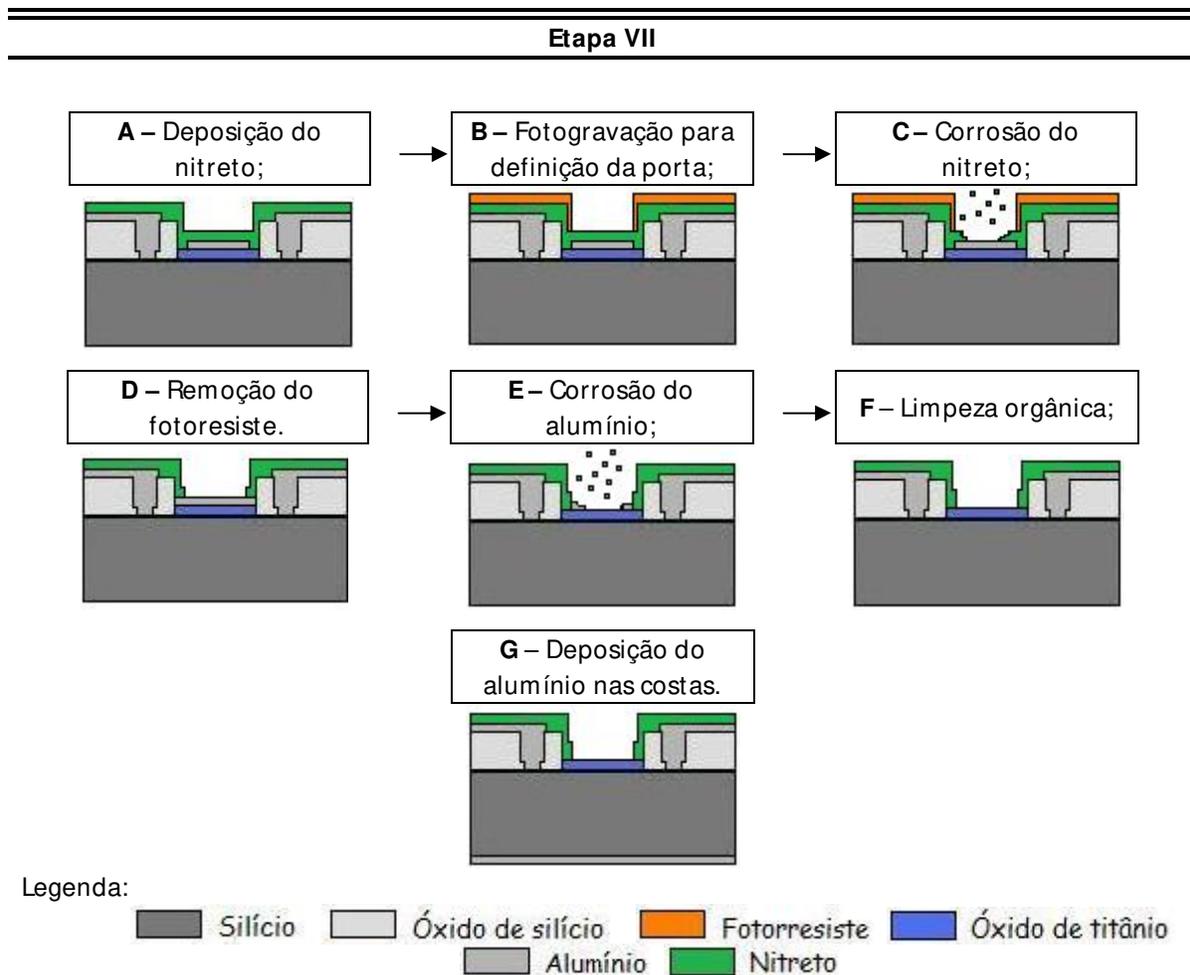


Figura 2.8 – Etapa VII.A do processo de construção do MOSFET e do ISFET: Processo de isolamento de fonte e dreno.

Uma vez prontos, os ISFETs e os MOSFETs são caracterizados eletricamente, inicialmente sem recozimento, e posteriormente com recozimento total de 2, 5, 10, 15, 20 e 25 min em forno convencional com ambiente de gás verde (fluxo 1 l/min de gás hidrogênio 8% e gás nitrogênio 92%) em 430°C. Os recozimentos consistem da última etapa do processo.

### 2.3 Descrição esquemática dos capacitores, MOSFETs e ISFETs e dos filmes de TiO<sub>x</sub>

Abaixo, nas Tabelas 2.8 e 2.9, estão descritos de forma esquemática e resumida os nomes das amostras dos filmes (Tabela 2.8), dos capacitores (Tabela 2.9), dos MOSFETs (Tabela 2.9) e dos ISFETs (Tabela 2.9) construídos.

Desta forma, a Tabela 2.8 apresenta a nomenclatura das amostras dos filmes obtidos e uma breve descrição do processo utilizado.

**Tabela 2.8 – Nomenclatura dos filmes utilizada na caracterização física.**

<b>Amostra</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Dielétrico</b>
<b>Filmes para caracterização física.</b>	Ti_5	Filmes de Ti com 5nm de espessura, depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	Ti_10	Filmes de Ti com 10nm de espessura, depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	Ti_20	Filmes de Ti com 20nm de espessura, depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .

A Tabela 2.9 apresenta os dispositivos obtidos, os nomes das amostras e relaciona uma breve descrição do dielétrico que compõe o dispositivo.

Tabela 2.9 – Nomenclatura dos dispositivos e suas respectivas amostras.

Dispositivo	Amostra	Dielétrico
Capacitores	Ti_5_300_C Ti_5_600_C Ti_5_960_C	TiO <sub>x</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 300, 600 e 960°C dos filmes de Ti com 5nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	Ti_10_300_C Ti_10_600_C Ti_10_960_C	TiO <sub>x</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 300, 600 e 960°C dos filmes de Ti com 10nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	Ti_20_300_C Ti_20_600_C Ti_20_960_C	TiO <sub>x</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 300, 600 e 960°C dos filmes de Ti com 20nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	Si_300_C Si_600_C Si_960_C	SiO <sub>2</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 300, 600 e 960°C das lâminas de silício controle.
Transistores de Efeito de Campo	Ti_5_960_T Ti_10_960_T Ti_20_960_T	TiO <sub>x</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 960°C dos filmes de Ti com 5, 10 e 20nm de espessura depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .
	Si_960_T	SiO <sub>2</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 960°C das lâminas de silício controle.
Transistores de Efeito de Campo Sensíveis a Íons	Ti_5_600_I Ti_10_600_I Ti_10_960_I Ti_20_960_I	TiO <sub>x</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 600°C C dos filmes de Ti com 5 e 10nm depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> . TiO <sub>x</sub> obtidos a partir da oxidação e recozimento térmico rápido a 960°C dos filmes de Ti com 10 e 20nm depositados através da Evaporadora <i>E-beam</i> .

Capítulo 3

# Resultados e Discussões

---

# Capítulo 3 – Resultados e Discussões

---

Neste capítulo são apresentadas as caracterizações físicas e elétricas dos filmes de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ). A caracterização física se deu através da elipsometria (espessura e índice de refração), espectroscopia de absorção do infravermelho (FTIR – ligações químicas), espectroscopia RAMAN (ligações químicas), espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford (RBS - composição química) e microscopia de força atômica (AFM – rugosidade da superfície do filme). Para a caracterização elétrica dos filmes, são processados dois tipos de dispositivos: capacitores MOS (com eletrodo superior circular com 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro), que são usados para a obtenção das curvas de capacitância por tensão (C-V) e corrente por tensão (I-V), e transistores nMOSFETs, que são usados para a obtenção das curvas de corrente de dreno por tensão no dreno ( $I_{\text{DS}} \times V_{\text{DS}}$ ) e do logaritmo da corrente no dreno por tensão na porta ( $\log I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}$ ) na região sub-limiar.

## 3.1 Resultados de Elipsometria

A partir do elipsômetro determinou-se a espessura dos filmes obtidos. Para isto, foi utilizado o equipamento Rudolph modelo Auto-EL NIR 2 [28], que possui uma fonte de laser de He-Ne de comprimento de onda  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  e ângulo de incidência igual a  $70^\circ$ . Através dos parâmetros  $\Psi$  e  $\Delta$  (Anexo B), fornecidos pelo equipamento, é possível determinar a espessura e o índice de refração ( $\eta$ ) do filme estudado.

O procedimento para utilização do elipsômetro segue os seguintes passos:

- Para verificar a calibração do equipamento, mede-se uma amostra padrão de óxido de silício, com espessura de 113 nm e com índice de refração  $\eta = 1,462$ . Para que o processo seja inicializado, é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador/analizador com a amostra e a introdução de parâmetros de entrada;

- Depois de verificado estes parâmetros, o equipamento pode ser utilizado para medidas.

Desta forma, a partir das medidas elipsométricas foram extraídos a espessura e o índice de refração dos filmes de  $\text{TiO}_x$  sobre substrato de Si. Neste caso, estes dados foram extraídos com o auxílio do software DAFBM que processa as informações sobre  $\Psi$  e  $\Delta$ , fornecidas pelo aparelho, de modo a convergir para valores exatos de espessura e índice de refração. Para estimar a espessura dos filmes de  $\text{SiO}_2$  obtidos como controles dos processos, o índice de refração foi fixado em 1,462. Os resultados obtidos para as espessuras dos filmes de  $\text{TiO}_x$ , que foram obtidos após a oxidação (RTO) e recozimento (RTA) nas temperaturas 300, 600, 960 e 1200°C dos filmes de Ti inicialmente com 5, 10 e 20nm de espessura, estão descritos na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 – Espessura final dos filmes de  $\text{TiO}_x$  após RTA e RTO.**

<b>Espe<span>ssura final de <math>\text{TiO}_x</math> (nm)</span></b>			
<b>Amostras</b>	<b>Ti_5</b>	<b>Ti_10</b>	<b>Ti_20</b>
<b>Temperatura (°C)</b>			
<b>300</b>	12 ± 3	20,3 ± 0,2	27,8 ± 0,4
<b>600</b>	15,2 ± 0,3	22,2 ± 0,2	46 ± 1
<b>960</b>	15,8 ± 0,4	26,8 ± 0,5	47,2 ± 0,5
<b>1200</b>	38 ± 1	45 ± 2	65 ± 3

A partir da Tabela 3.1 foi construído um gráfico da variação da espessura final dos filmes de  $\text{TiO}_x$  em função da temperatura, para cada espessura inicial de Ti depositada. A espessura dos filmes oxidados e recozidos em 300°C só puderam ser calculadas fixando o valor do índice de refração em 2,4, que é do  $\text{TiO}_2$  [29-31]. O resultado está contido na Figura 3.1.

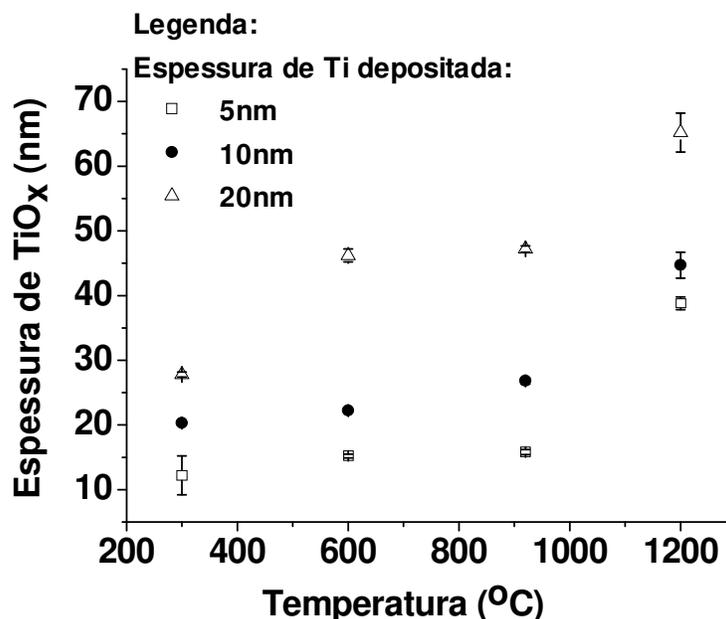


Figura 3.1 - Espessura do óxido de titânio formado após RTO e RTA em função da temperatura para diferentes espessuras de Ti inicialmente depositadas.

De acordo com a Figura 3.1, os valores das espessuras dos óxidos  $TiO_x$  aumentam com o aumento da temperatura do patamar de processos RTO e RTA. Entre 300 e 960°C, as espessuras das amostras Ti\_5, Ti\_10 e Ti\_20 apresentaram um aumento de espessura em torno de 2 à 3 vezes o valor inicial. A partir de 1200°C, o valor final da espessura foi igual a 6 vezes o valor inicial do filme Ti\_5, 4 vezes o valor inicial do filme Ti\_10 e 3 vezes o valor inicial do filme Ti\_20. Estes resultados indicam que os filmes que sofreram tratamento térmico em 1200°C apresentaram uma taxa de oxidação muito maior (que pode ser observada pela inclinação da curva apresentada na Figura 3.1 para esta temperatura) do que aquela observada para temperaturas menores. Neste caso, o fator limitante da oxidação foi a espessura inicial do filme de titânio, pois quanto mais espesso o filme, menor a relação entre a espessura final de  $TiO_x$  e a inicial do filme de titânio. As demais temperaturas de tratamento térmico apresentaram uma taxa de oxidação menor. Como o estresse térmico é inerente à técnica de tratamento térmico rápido, podemos afirmar que os filmes tratados a 1200°C sejam mais estressados, e não apresentem resultados satisfatórios como dielétricos de porta.

Os resultados obtidos para os índices de refração dos filmes de  $TiO_x$ , que foram obtidos após a oxidação (RTO) e recozimento (RTA) nas temperaturas 300, 600, 960 e 1200°C dos filmes de Ti inicialmente com 5, 10 e 20nm de espessura, estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Índice de refração dos filmes de TiO<sub>x</sub> após RTA e RTO.

Índice de Refração			
Amostras	Ti_5nm	Ti_10nm	Ti_20nm
Temperatura (°C)			
600	2,50 ± 0,02	1,98 ± 0,07	1,89 ± 0,07
960	2,25 ± 0,03	2,36 ± 0,01	2,35 ± 0,01
1200	1,80 ± 0,02	1,68 ± 0,03	2,03 ± 0,03

A partir dos dados da Tabela 3.2, foi obtido um gráfico do índice de refração em função da temperatura de RTO e RTA dos filmes de Ti (Figura 3.2).

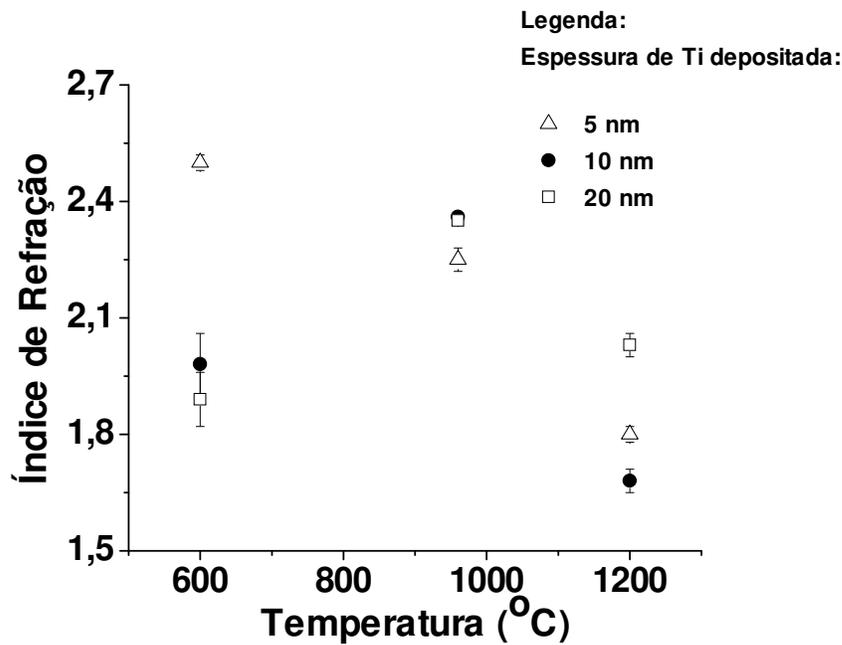


Figura 3.2 – Índice de refração do óxido de titânio formado após RTO e RTA em função da temperatura para diferentes espessuras de Ti inicialmente depositadas.

De acordo com a literatura [29-31] o índice de refração varia com a espessura do filme e com a temperatura de oxidação e de recozimento. Entretanto, todos atribuem o aumento do índice de refração à cristalinidade e ao aumento da densidade do filme. Quanto mais denso o filme, maior será o índice de refração. M. Jerman e colaboradores [31] reportaram para filmes de TiO<sub>2</sub>, depositados por evaporadora e-beam e tratados termicamente em forno convencional entre 240 e 850°C, índices de refração entre 2,3 e 2,5. A. Verma e colaboradores [30] apresentaram valores de índice de refração que variam de 1,9 a 2,5 para filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos pela técnica de sol-gel. Já M.M. Abdel-Aziz e colaboradores [29] complementam ainda que o índice de refração

varie com o comprimento de onda, desta forma, para  $\lambda = 632,8$  nm valores de  $\eta$  aproximadamente iguais a 2,3 são atribuídos ao  $Ti_2O_3$  e valores de  $\eta$  por volta de 2,2 são atribuídos ao  $TiO_2$ . Desta forma, considerando esta última referência, é provável que todos os filmes obtidos em  $960^\circ C$  e o filme de Ti de 5nm que sofreu tratamento térmico em  $600^\circ C$  sejam compostos de  $Ti_2O_3$  em sua maioria. De uma forma geral estes filmes podem ser considerados mais densos do que os demais e apresentam em sua estrutura cristalina um número maior de átomos de oxigênio do que os demais. Os demais filmes, ainda de acordo com a referência [29] podem ser compostos majoritariamente de  $TiO_2$ .

Os índices de refração dos filmes obtidos em  $300^\circ C$  não puderam ser calculados pelo DAFBM, uma vez que o programa não convergiu e por isso não foram utilizados nesta análise.

### 3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise FTIR foi realizada para determinar as ligações químicas dos filmes de  $TiO_x$ . As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem diferentes frequências de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [32,33, Anexo C].

As medidas foram realizadas com o auxílio do espectrômetro do tipo FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) modelo Digilab-BIO-RAD FTS-4000. Este equipamento permite que as medidas sejam feitas em um ambiente inerte (nitrogênio), minimizando a detecção de ligações das moléculas de  $H_2O$  e  $CO_2$ , presentes no meio ambiente (ar), que poderiam fornecer a falsa presença de hidrogênio e de carbono nos filmes, além de interferir na intensidade dos outros picos.

O procedimento para utilização do equipamento foi o seguinte:

- Executava-se a medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (resistividade, dopagem e orientação) à da lâmina utilizada para processar as amostras. Essa análise do corpo do substrato de silício é definida como medida de referência (*background*).
- Após este primeiro passo, eram feitas as medidas das lâminas contendo os filmes.

Os espectros obtidos e para os filmes Ti\_5 (Figuras 3.3.A), Ti\_10 (Figuras 3.3.B) e Ti\_20 (Figuras 3.3.C), após sofrer tratamento térmico a 300, 600, 960 e 1200°C, estão dispostos nas Figuras 3.3.

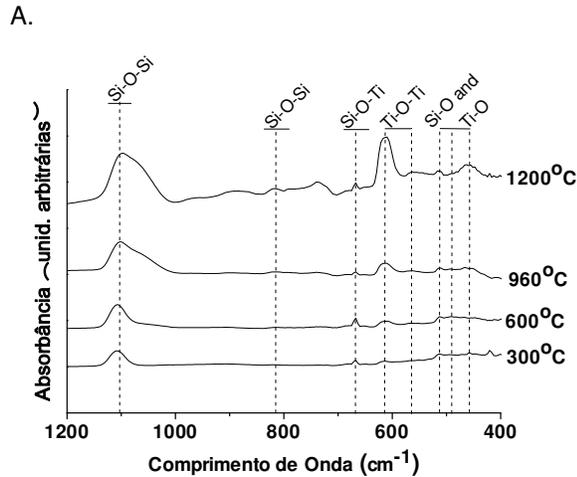


Figura 3.3.A - Espectros de Infravermelho do filme Ti\_5 oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.

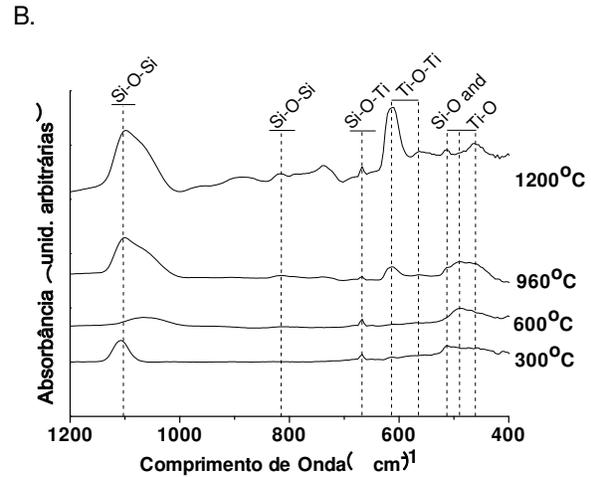


Figura 3.3.B - Espectros de Infravermelho do filme Ti\_10 oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.

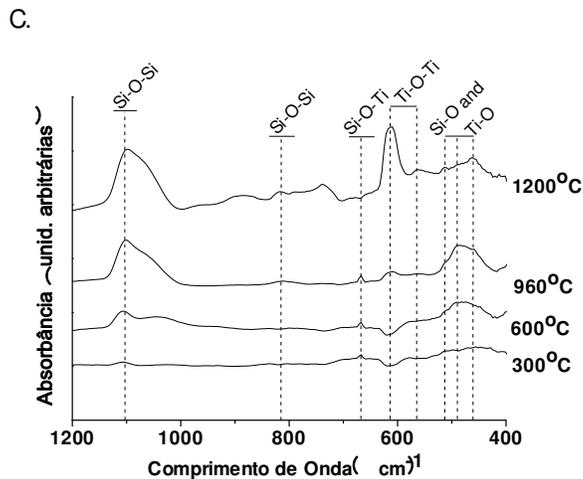


Figura 3.3.C - Espectros de Infravermelho do filme Ti\_20 oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.

De acordo com todos o gráficos, quando os filmes são tratados termicamente a 300°C, são encontrados, principalmente, picos em  $\sim 513\text{cm}^{-1}$ , referente ao modo vibracional stretching do Ti-O [20,30]. Este pico é referente à estrutura cristalina anatase. Com o aumento da temperatura do RTO e do RTA, este pico diminui consideravelmente, enquanto os picos em

$\sim 485\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 615\text{cm}^{-1}$  tornam-se mais pronunciados. Os picos em  $\sim 485\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 615\text{cm}^{-1}$  são geralmente atribuídos à estrutura cristalina rutilo e ao modo vibracional *stretching* [20,34]. Ainda em  $\sim 430\text{cm}^{-1}$  encontra-se o pico de Si-O no modo vibracional do tipo *rocking* [21]. Desta forma, como os picos entre 430 e  $513\text{cm}^{-1}$  são bastante alargados e apesar de importantes, estão todos em uma região muito pequena do espectro, não pode se dizer exatamente a partir deles, à que estrutura cristalina os filmes pertencem. Além disso, a literatura também descreve o pico do  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  como estando presente em  $\sim 480\text{cm}^{-1}$  [20]. Desta forma não é possível excluir a existência da estrutura cristalina *anatase* de nenhum dos filmes estudados, da mesma forma é possível que todos apresentem também o  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Entretanto, verifica-se que com o aumento da temperatura de RTO e RTA, a partir de  $600^\circ\text{C}$ , o pico em  $615\text{cm}^{-1}$  torna-se bastante pronunciado, garantindo a existência da estrutura cristalina na forma *rutilo*.

Além disso, os picos encontrados em  $\sim 810\text{cm}^{-1}$  e em  $\sim 1100\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de vibração *bending* e *stretching* do  $\text{SiO}_2$  [21]. Desta forma, todos os filmes apresentaram a formação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  entre o filme de  $\text{TiO}_x$  e o substrato.

Da mesma forma, o pico encontrado em  $\sim 664\text{cm}^{-1}$  é atribuído à presença de Ti-Si-O [21].

Um resumo dos picos encontrados neste trabalho e em outras referências está descrito na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 -Picos de absorvância de FTIR em ( $\text{cm}^{-1}$ ).

	A.Verma et al. [30]	Y. Djaoued et al. [34]	K.F.Albertin [20]	D.K. Sarkar et al. [21]	Este trabalho
<b>TiO<sub>2</sub>. Rutilo</b>		485 491	610		$\sim 485$ $\sim 615$
<b>TiO<sub>2</sub>. Anatase</b>	471 511 876	433 434	438		$\sim 450$ $\sim 513$
<b>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			480		
<b>SiO<sub>2</sub></b>				430 800 1050	$\sim 810$ $\sim 1100$
<b>Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub></b>				664 930	$\sim 664$

### 3.3 Espectroscopia Raman

Quando a radiação passa por um meio transparente, as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. O comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas diferem do feixe incidente, e os deslocamentos do comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. A teoria do espalhamento Raman mostra que o fenômeno resulta no mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas que estão presentes na absorção no infravermelho. Há, no entanto, diferenças suficientes nos tipos de grupos que são ativos no infravermelho e no Raman, tornando as técnicas complementares. Para a análise de espécies inorgânica, a técnica Raman é freqüentemente superior porque as energias vibracionais de ligações metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700 $\text{cm}^{-1}$ , uma região no infravermelho que é difícil de ser estudada experimentalmente. Para a realização das medidas foi utilizado o equipamento modelo NTEGRA Spectra, localizado no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), cujo comprimento de onda do laser é igual a 488nm. O procedimento para utilização do equipamento foi o seguinte:

- Executava-se a medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (resistividade, dopagem e orientação) à da lâmina utilizada para processar as amostras. Essa análise do corpo do substrato de silício é definida como medida de referência (*background*).
- Após este primeiro passo, eram feitas as medidas das lâminas contendo os filmes.

Os espectros obtidos e para os filmes Ti\_5 (Figuras 3.4.A), Ti\_10 (Figuras 3.4.B) e Ti\_20 (Figuras 3.4.C), após sofrer tratamento térmico a 300, 600, 960 e 1200°C, estão dispostos nas Figuras 3.4.

A análise Raman da Figura 3.4 indica que os filmes apresentam em sua composição deslocamentos Raman referentes ao  $\text{TiO}_2$ , mais especificamente relacionados com a estrutura cristalina rutilo. Em todos os espectros foram identificados a presença dos deslocamentos Raman em 430 $\text{cm}^{-1}$ , 612 $\text{cm}^{-1}$  e em 826 $\text{cm}^{-1}$ , que já foram relatados na literatura como relacionados à estrutura cristalina rutilo [36]. Entretanto, do mesmo modo, foi encontrado um pico de

deslocamento Raman em  $650\text{cm}^{-1}$  que está relacionado à estrutura cristalina anatase [35,37]. Um resumo dos picos obtidos neste trabalho, em comparação com os demais trabalhos apresentados na literatura pode ser visto na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4 - Deslocamento Raman observado na literatura para cristais de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ )**

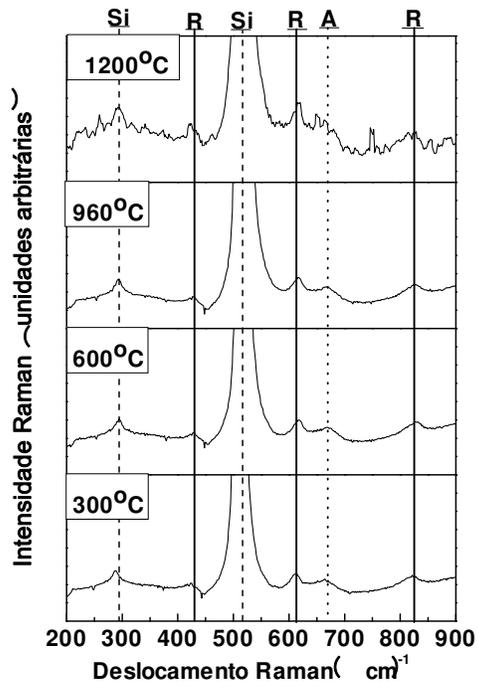
	Ma et al. [35]	Arsov et al. [35]	Mändl et al. [36]	Este trabalho	
<b>Rutilo</b>					
	140,2	143	143	-	B1g
	235,5	236	-	-	Multi-photon process
	445,8	447	447	430	Eg
	609,8	612	612	612	A1g
	825,5	826	826	826	B2g
<b>Anatase</b>					
v1	140,9	144	-		Eg
v 2	196,3	197	-		Eg
v 3	396	399	-		B1g
v 4	515,4	516	-		A1g
v 5	515,4	516	-		B1g
v 6	632,7	639	-	~650	Eg
<b>Silício</b>					
				294	
				520	

Desta forma, este resultado indica que mesmo variando a temperatura, não foi possível isolar apenas uma estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

Além disso, do ponto de vista da microeletrônica, não é interessante a obtenção de uma estrutura cristalina, uma vez que ocorre um aumento no valor da corrente de fuga dos dispositivos [38].

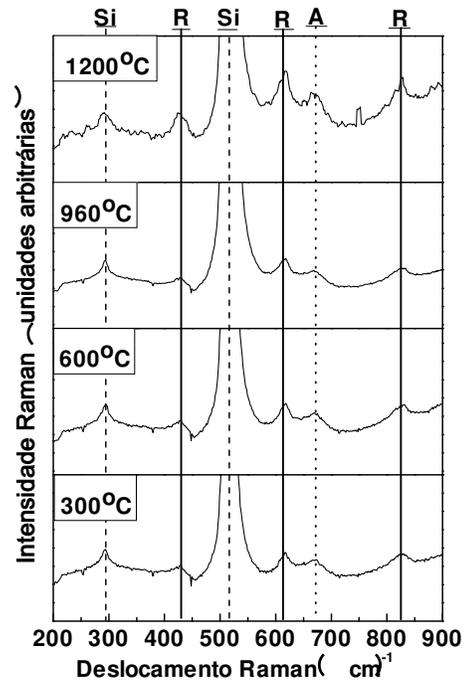
Finalmente, a análise de espectroscopia Raman corrobora os resultados obtidos na espectroscopia no Infravermelho uma vez que também reportou a existência das fases anatase e rutilo nos filmes obtidos, sendo que em ambas as técnicas a estrutura cristalina que predomina é a rutilo.

A.



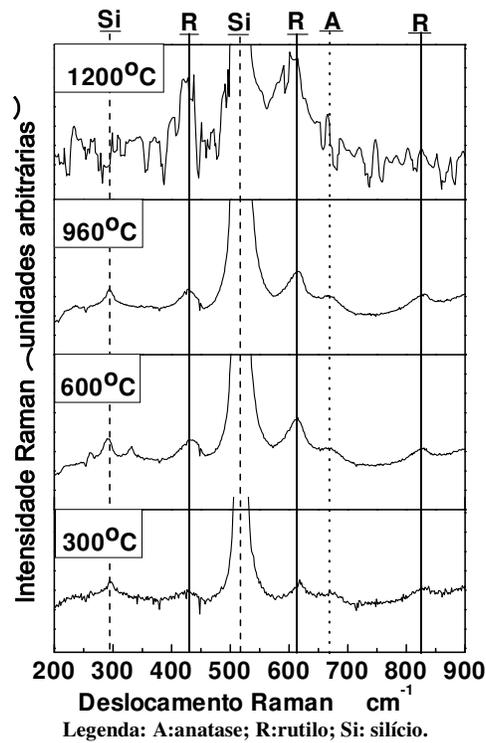
Legenda: A:anatase; R:rutilo; Si: silício.  
Figura 3.4.A - Espectros Raman do filme Ti<sub>5</sub>, oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.

B.



Legenda: A:anatase; R:rutilo; Si: silício.  
Figura 3.4.B - Espectros Raman do filme Ti<sub>10</sub>, oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.

C.

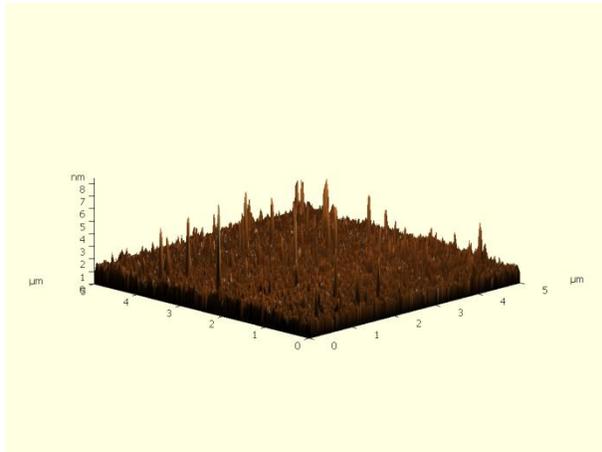


Legenda: A:anatase; R:rutilo; Si: silício.  
Figura 3.4.C - Espectros Raman do filme Ti<sub>20</sub>, oxidado e recozido a 300, 600, 960 e 1200°C.

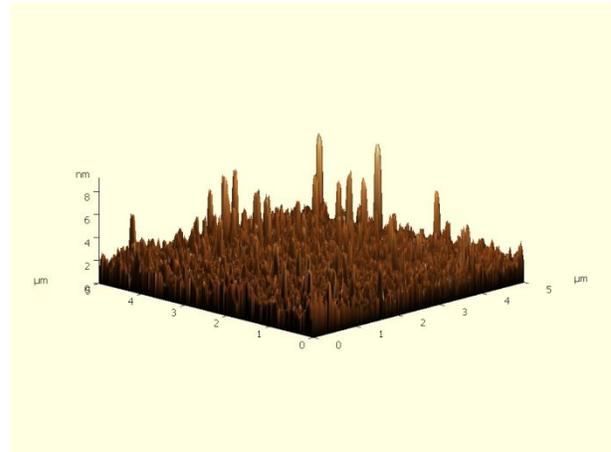
### 3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a aquisição das imagens AFM foi utilizado o equipamento modelo NTEGRA Spectra operando no modo não contato. Foram adquiridas imagens com área de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  de amostras de Ti<sub>10</sub> oxidadas e recozidas em forno RTP em temperaturas 300, 600, 960 e 1200°C (totalizando quatro imagens). Com o auxílio do *software* de manipulação e processamento de imagens *Image Analysis 2.2.0*, foi possível obter as imagens tridimensionais, os valores da rugosidade RMS (*Root Mean Square Roughness*) e do tamanho de grão de cada um dos filmes.

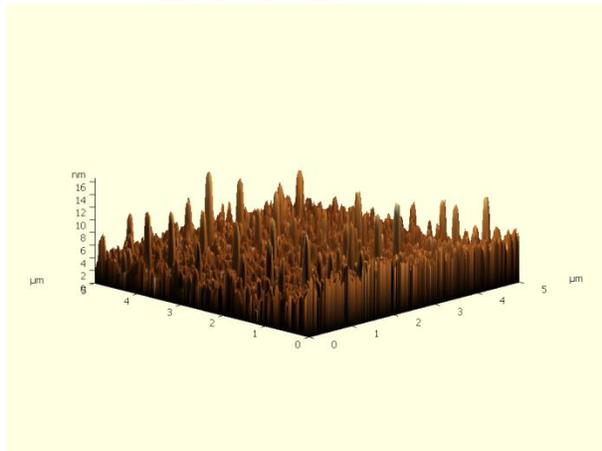
As imagens obtidas através do *software Image Analysis 2.2.0* são apresentadas na Figuras 3.5 e os dados extraídos destas imagens estão contidos na Tabela 3.5, excetos os cálculos de diâmetro de grão do filme Ti<sub>10</sub> cujo tratamento térmico foi feito em 1200°C.



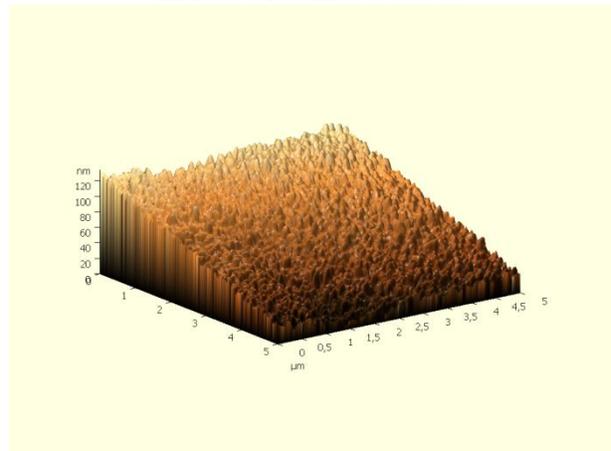
**Figura 3.5.A - Imagem de AFM do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 300°C.**



**Figura 3.5.B - Imagem de AFM do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 600°C.**



**Figura 3.5.C - Imagem de AFM do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 960°C.**



**Figura 3.5.D - Imagem de AFM do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 1200°C.**

Tabela 3.5 – Análise dos dados das imagens de AFM do filme Ti<sub>10</sub>.

Temperatura RTO e RTA (°C)	RMS (nm)	Diâmetro médio de grão (nm)
300	0,35	39
600	0,64	78
960	1,51	78
1200	30,5	-

De acordo com a literatura, o aumento da rugosidade está relacionado com o aumento da temperatura de processamento (RTO e RTA), assim como o aumento do diâmetro médio do grão [30]. Os dados de RMS obtidos neste trabalho para temperaturas de 300 a 960°C resultam da obtenção de um filme pouco rugoso, ou seja, filmes cuja rugosidade é menor do que 2 nm. Uma interface pouco rugosa é interessante na construção de dispositivos eletrônicos, já que os dielétricos de porta devem ter espessuras físicas menores que 100 nm. Quando o filme Ti<sub>10</sub> foi tratado termicamente em 1200°C, o aumento de RMS foi drástico. Através da Figura 3.6, pode-se perceber que o comportamento da variação de RMS é reflexo do processo de tratamento térmico e apresenta um comportamento muito semelhante ao mostrado na Figura 3.1 (referente à espessura final dos filmes de TiO<sub>x</sub> após RTO e RTA). Isto pode ser visto através da Figura 3.7.

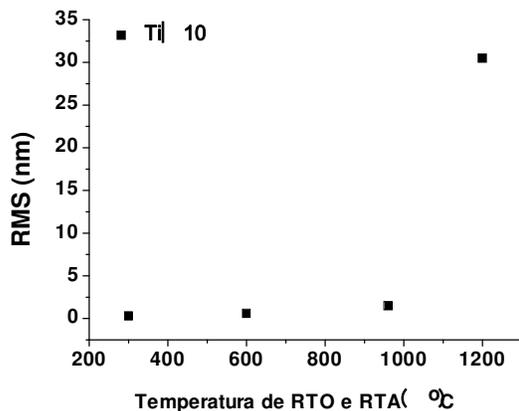


Figura 3.6 - Gráfico do valor de RMS em função da temperatura de processamento do filme Ti<sub>10</sub>.

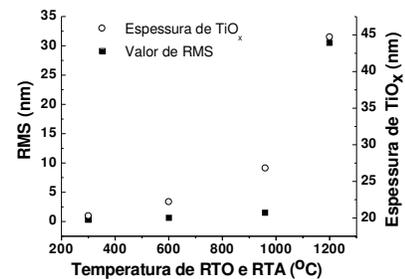


Figura 3.7 - Figuras 3.1 e 3.6 sobrepostas para amostras Ti<sub>10</sub>.

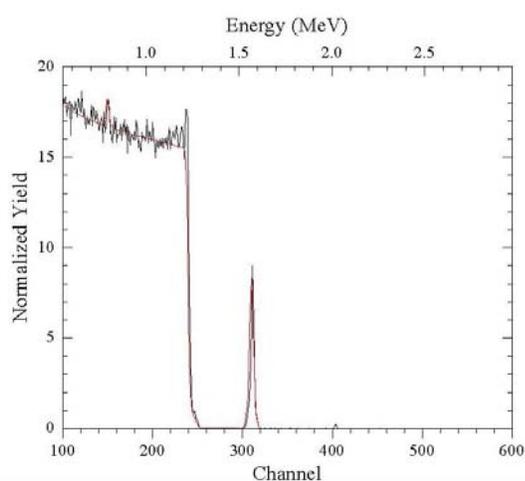
Outro dado importante extraído das imagens de AFM é o do diâmetro do grão formado em função da temperatura de RTO e RTA. Segundo a literatura o tamanho do grão pode ser associado à estrutura cristalina do filme [30]. Verifica-se que a partir do tratamento térmico a 600°C o tamanho do grão não se altera. De maneira correlata, os dados do FTIR e espectroscopia

Raman mostram que a partir de 600°C os filmes passaram a apresentar a estrutura cristalina rutilo. Portanto a alteração no tamanho do grão pode estar relacionada à mudança de fase do filme.

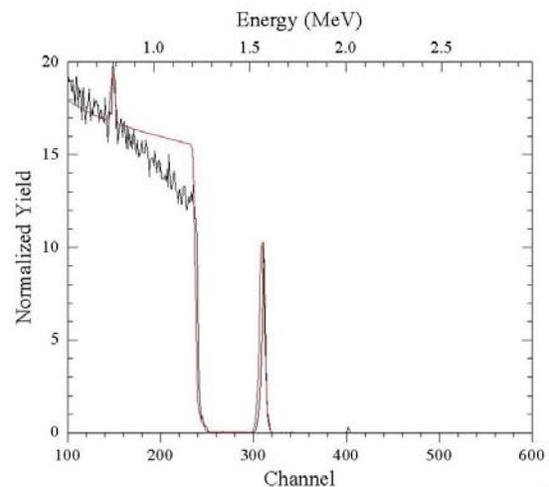
### 3.5 Espectroscopia de Retro-espalhamento Rutherford

Os espectros RBS foram obtidos no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Departamento de Física da Universidade de São Paulo em colaboração com o Professor Doutor Manfred Tabacnicks.

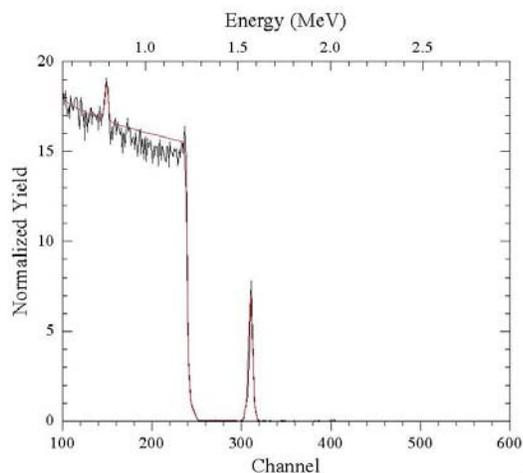
Os espectros obtidos foram analisados através de simulações realizadas pelo programa RUMP [39,40]. As Figuras 3.8.A à 3.8.D mostram os espectros obtidos e simulados.



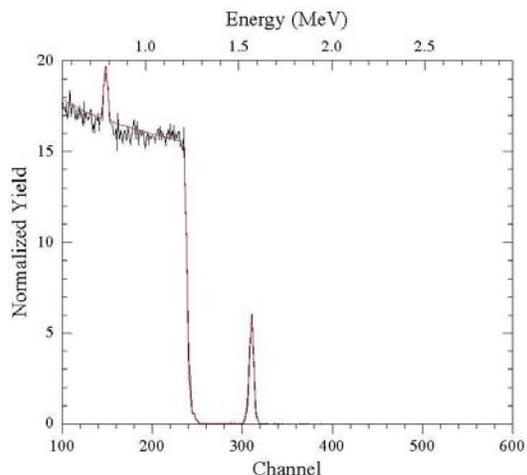
**Figura 3.8.A - Imagem de RBS do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 300°C.**



**Figura 3.8.B - Imagem de RBS do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 600°C.**



**Figura 3.8.C - Imagem de RBS do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 960°C.**



**Figura 3.8.D - Imagem de RBS do filme Ti<sub>10</sub> oxidado e recozido a 1200°C.**

O valor das concentrações de Ti ([Ti]) e O ([O]) foram extraídos dos gráficos acima através da integral sob as curvas referentes aos picos de O e de Ti (para a análise da concentração de oxigênio foi extraída a influencia do substrato de Si). Os resultados são mostrados na Tabela 3.6. Os valores de espessura mostrados e utilizados nos cálculos são aqueles obtidos através das análises de elipsometria dos filmes.

**Tabela 3.6 – Resultados da análise dos espectros RBS do filme Ti<sub>10</sub> e diferentes temperaturas de processamento térmico.**

Amostra	Espessura (nm)	Razão [O]/[Ti]	[O] (at./cm <sup>2</sup> )	[O] (at./cm <sup>3</sup> )	[Ti] (at./cm <sup>2</sup> )	[Ti] (at./cm <sup>3</sup> )
Ti <sub>10_300</sub>	20,3	1,11	6,15x10 <sup>16</sup>	3,03x10 <sup>14</sup>	5,56x10 <sup>16</sup>	2,74x10 <sup>14</sup>
Ti <sub>10_600</sub>	22,2	1,91	1,34x10 <sup>17</sup>	6,04x10 <sup>14</sup>	7,01x10 <sup>16</sup>	3,16x10 <sup>14</sup>
Ti <sub>10_960</sub>	26,8	2,90	1,61x10 <sup>17</sup>	5,99x10 <sup>14</sup>	5,53x10 <sup>16</sup>	2,06x10 <sup>14</sup>
Ti <sub>10_1200</sub>	44,7	3,69	1,95x10 <sup>17</sup>	4,35x10 <sup>14</sup>	5,27x10 <sup>16</sup>	1,18x10 <sup>14</sup>

O filme Ti<sub>10\_300</sub> (Figura 3.8.A), de acordo com a razão das concentrações de O e Ti, não foi completamente oxidado. De fato, quando simulado, o espectro apresentou uma camada de Ti entre o substrato de Si e o filme de TiO<sub>2</sub>.

Ainda de acordo com os dados da Tabela 3.6, o filme de 10nm de Ti oxidado em 600°C (Ti<sub>10\_600</sub>) foi aquele que apresentou uma melhor razão entre a concentração de oxigênio e a

concentração de titânio de modo que o filme formado apresenta a maioria de sua composição de titânio oxidada, formando  $\text{TiO}_2$ . Este dado foi confirmado através da simulação dos dados como apresentado na Figura 3.8.B. A simulação foi feita considerando as seguintes camadas  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Os dados obtidos estão de acordo com aqueles encontrados através da análise FTIR.

O resultado obtido para a amostra  $\text{Ti}_{10\_600}$  é o mais interessante por estar mais próximo do esperado, que seria uma razão de concentrações igual a 2. Os resultados encontrados para as amostras  $\text{Ti}_{10\_960}$  e  $\text{Ti}_{10\_1200}$  (Figuras 3.8.C e 3.8.D, respectivamente) apresentaram uma razão  $[\text{O}]/[\text{Ti}]$  muito acima de 2. Neste caso as simulações realizadas também consideraram as seguintes camadas  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , mas as razões encontradas sugerem a formação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  bastante espessa entre o dielétrico e o substrato. No caso da simulação da amostra  $\text{Ti}_{10\_1200}$ , esta camada ( $\text{SiO}_2$ ) apresentou praticamente a mesma espessura da camada de  $\text{TiO}_2$ . Estes dados confirmam os espectros FTIR obtidos para estes filmes.

### 3.6 Caracterização Elétrica dos Capacitores MOS

A caracterização elétrica dos capacitores e transistores foi feita através do analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS e um capacitômetro Keithley 590.

As curvas capacitância-voltagem (C-V) em alta frequência (1 MHz) foram obtidas dos capacitores MOS, medindo-se simultaneamente a capacitância e a condutância. Além disso, as alterações na capacitância máxima provenientes da resistência série ( $R_S$ ) do capacitor foram corrigidas pelo software dedicado. Com os dados da curva C-V medida (corrigida pelo valor de  $R_S$ ), obteve-se a curva C-V simulada em alta frequência e os valores de EOT (*Equivalent Oxide Thickness*),  $V_{\text{FB}}$  (tensão de banda plana) e  $Q/q$  (densidade de carga efetiva) com o auxílio do programa CVC, desenvolvido pelo Professor *John R. Hauser* da NCSU (*North Carolina State University*) [41-43]. Para que estas simulações sejam confiáveis, o erro entre os valores medidos e simulados devem ser menores que 10%.

As Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9 apresentam os valores do índice de refração ( $\eta$ ) e da espessura física ( $T_{\text{ox}}$ ), extraídos pelo elipsômetro, da constante dielétrica ( $k$ ), da espessura elétrica (EOT), da tensão de banda plana ( $V_{\text{FB}}$ ), da capacitância de banda plana ( $C_{\text{FB}}$ ) e a da densidade de carga

efetiva ( $Q_o/q$ ) obtidas através do processamento dos dados da medida C-V pelo programa CVC, em função do tempo de sinterização/recozimento para os capacitores obtidos utilizando os filmes tratados termicamente a 600°C. Além desses dados, as tabelas apresentam a corrente de fuga, extraída dos gráficos de densidade de corrente-tensão ( $J_G$ -V) em um  $V_G$  específico correspondente à região de acumulação.

Tabela 3.7 – Dados das amostras Ti\_5\_600\_C.

Tempo de recozimento (min)	$T_{ox}$ (nm)	$\eta$	EOT (nm)	$k$	$V_{FB}$ (V)	$C_{FB}$ (pF)	$V_T$ (V)	$J_G@V_G=-2V$ (A/cm <sup>2</sup> )	$Q_o/q$ (/cm <sup>2</sup> )
0			8,4	7	-4,91	-29,02	-3,86	$6,59 \times 10^{-03}$	$1,02 \times 10^{13}$
2			<b>5,8</b>	<b>12</b>	<b>-0,81</b>	<b>67,47</b>	<b>0,03</b>	<b><math>2,37 \times 10^{-02}</math></b>	<b><math>-4,03 \times 10^{11}</math></b>
5			4,6	14	-0,69	82,26	0,13	$4,03 \times 10^{-02}$	$-1,15 \times 10^{12}$
10	15,2	2,5	-	-	-	-	-	-	-
15			4,9	13	-0,63	67,94	0,16	$6,94 \times 10^{-03}$	$-1,35 \times 10^{12}$
20			7,2	9	-0,53	49,53	0,22	$2,28 \times 10^{-02}$	$-1,24 \times 10^{12}$
25			4,8	13	-0,62	66,75	0,14	2,02	$-1,17 \times 10^{12}$

Tabela 3.8 – Dados das amostras Ti\_10\_600\_C.

Tempo de recozimento (min)	$T_{ox}$ (nm)	$\eta$	EOT (nm)	$k$	$V_{FB}$ (V)	$C_{FB}$ (pF)	$V_T$ (V)	$J_G@V_G=-2V$ (A/cm <sup>2</sup> )	$Q_o/q$ (/cm <sup>2</sup> )
0			3,5	25	-0,86	85,2	0,01	$8,07 \times 10^{-02}$	$-4,58 \times 10^{11}$
2			<b>2,6</b>	<b>33</b>	<b>-0,79</b>	<b>72,96</b>	<b>-0,02</b>	<b>2,47</b>	<b><math>-9,72 \times 10^{11}</math></b>
5			7,4	12	-1,36	74,77	-0,35	$2,74 \times 10^{-02}$	$2,31 \times 10^{12}$
10	22,2	1,98	-	-	-	-	-	-	-
15			-	-	-	-	-	-	-
20			-	-	-	-	-	-	-
25			-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.9 – Dados das amostras Si\_600\_C.

Tempo de recozimento (min)	$T_{ox}$ (nm)	$\eta$	$k$	$V_{FB}$ (V)	$C_{FB}$ (pF)	$V_T$ (V)	$J_G@V_G=-2V$ (A/cm <sup>2</sup> )	$Q_o/q$ (/cm <sup>2</sup> )
0				-0,78	54,57	0,02	1,75	$-8,78 \times 10^{11}$
2				<b>-0,71</b>	<b>64,23</b>	<b>0,06</b>	<b><math>2,16 \times 10^1</math></b>	<b><math>-1,86 \times 10^{12}</math></b>
5				-0,93	82,66	0,11	$2,30 \times 10^{-1}$	$-2,28 \times 10^{11}$
10	2,3	1,462	3,9	-0,88	69,84	0,06	$3,80 \times 10^{-1}$	$-3,50 \times 10^{11}$
15				-0,90	109,15	0,02	$2,09 \times 10^{-1}$	$-6,48 \times 10^{11}$
20				-	-	-	-	-
25				-	-	-	-	-

Nas tabelas 3.7 à 3.9 foram selecionadas em negrito os melhores resultados (maior valor de  $k$ , valor de  $V_{FB}$  mais próximo do ideal de  $-0,9V$  para estrutura MOS formada com eletrodo de Al e substrato de Si tipo-p [44,45], mais baixa densidade de corrente de fuga  $J_G$  para tensão na porta  $V_G=-2V$ , com o capacitor na região de acumulação e mais baixa densidade de carga efetiva  $Q_o/q$ ) extraídos das curvas C-V e I-V, que são apresentadas nas Figuras 3.9 e 3.10. Todos os melhores resultados foram obtidos para tempo de sinterização de 2 minutos para as amostras com  $TiO_x$ .

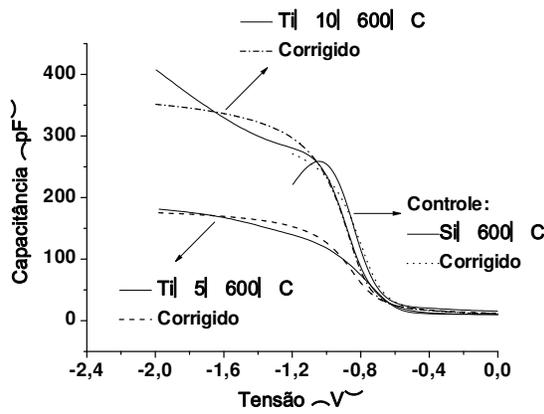


Figura 3.9 – Curvas C-V das estruturas MOS tratadas termicamente a  $600^{\circ}C$ .

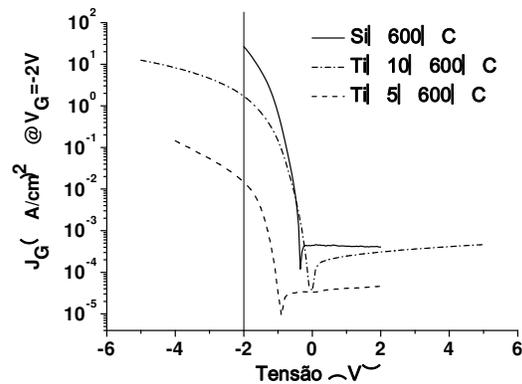


Figura 3.10 – Curvas  $J_G$ -V das estruturas MOS tratadas termicamente a  $600^{\circ}C$ .

De acordo com as Figuras 3.9 e 3.10 podemos tirar as seguintes conclusões:

- Os valores de EOT para as amostras  $Ti_{5\_600\_C}$  e  $Ti_{10\_600\_C}$  foram 58 e 26 nm, respectivamente. Conseqüentemente, estas amostras apresentaram valores de  $k$  igual a 12 para  $Ti_{5\_600\_C}$  e 33 para  $Ti_{10\_600\_C}$ . Isto ocorre porque apesar das amostras serem tratadas termicamente em mesma temperatura, a espessura inicial do filme de Ti irá influenciar no dielétrico resultante após o processo. O menor valor de  $k$  para a amostra  $Ti_{5\_600\_C}$  pode estar relacionado à formação de uma camada muito espessa de  $SiO_2$  entre o filme de  $TiO_x$  e o substrato de Si [22-25]. A camada de  $SiO_2$  foi identificada pelas análises FTIR (Figura 3.3.A). Isto ocorreu devido ao fato do filme ser muito fino. Como era mais espesso, o filme de  $Ti_{10\_600\_C}$ , ao ser oxidado e recozido pelo RTP teve a formação de um filme mais espesso de  $TiO_x$  e de uma camada interfacial de  $SiO_2$  muito mais

fina. Desta forma, apesar de apresentar uma espessura física igual 22,2nm, o EOT deste filme é quase igual ao valor da espessura física da amostra controle Si\_600\_C, como pode ser visto através da curva C-V das estruturas.

- O fato de ter uma camada de SiO<sub>2</sub> maior na interface entre o substrato e o dielétrico (TiO<sub>x</sub>), faz com que o dispositivo Ti\_5\_600\_C apresente uma densidade de corrente de fuga duas ordens de grandeza menor do que o dispositivo Ti\_10\_600\_C. Além disso os dispositivos tratados termicamente a 600°C apresentam a formação da estrutura cristalina rutilo, confirmados pelos dados do FTIR, Raman e AFM. Tal estrutura deve facilitar a passagem da corrente através dos contornos dos grãos e proporcionar ao dispositivo Ti\_10\_600\_C uma maior densidade de corrente de fuga. Mesmo assim, se comparada à densidade de corrente de fuga do controle Si\_600\_C, o dispositivo Ti\_10\_600\_C apresenta um valor 10 vezes menor.
- O dispositivo controle Si\_600\_C apresentou uma maior densidade de carga na interface do que os demais dispositivos analisados. Isto já era esperado uma vez que a temperatura aplicada no tratamento térmico das estruturas é menor do que aquela requerida na obtenção do óxido de silício de boa qualidade.
- Os capacitores MOS Ti\_20\_600\_C não apresentaram resultado porque não foi oxidado todo o Ti evaporado sobre o Si durante o processo de RTO e RTA.
- Futuramente as análises de HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e EDS (*Electron Dispersion Spectrum*) deverão ser efetuadas para maiores conclusões sobre os mecanismos de formação destas estruturas.

A seguir, as Tabelas 3.10 e 3.11 apresentam os dados dos dispositivos Ti\_20\_960\_C e de seu controle, Si\_960\_C. Neste caso os valores de densidade de corrente apresentados foram extraídos para a tensão V<sub>G</sub> igual a -1V.

A partir dos dados da Tabela 3.10 foi selecionado o melhor tempo de recozimento para os dispositivos Ti\_20\_960\_C. Os dados deste dispositivo foram comparados com o dispositivo controle para o mesmo tempo de recozimento. O mesmo critério escolhido acima para a escolha do melhor dispositivo tratado termicamente a 600°C foi mais uma vez utilizado. O resultado pode ser visto nas Figuras 3.11 e 3.12.

Tabela 3.10 – Dados das amostras Ti\_20\_960\_C.

Tempo de recozimento (min)	Tox (nm)	$\eta$	EOT (nm)	$k$	$V_{FB}$ (V)	$C_{FB}$ (pF)	$V_T$ (V)	$J_G@V_G=-1V$ (A/cm <sup>2</sup> )	Qo/q (/cm <sup>-2</sup> )
0			8,3	23	-1,39	75,07	-0,46	$7,21 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{12}$
2			8,1	23	-1,11	62,08	-0,18	$2,56 \times 10^{-3}$	$4,42 \times 10^{11}$
5			15,3	12	-1,39	43,46	-0,37	$1,45 \times 10^{-3}$	$2,51 \times 10^{12}$
10	47,2	2,35	11,0	19	-1,13	53,60	-0,19	$1,55 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{11}$
<b>15</b>			<b>8,2</b>	<b>22</b>	<b>-0,95</b>	<b>58,61</b>	<b>-0,22</b>	<b><math>6,69 \times 10^{-4}</math></b>	<b><math>4,34 \times 10^{10}</math></b>
20			8,3	22	-0,92	63,93	-0,01	$3,01 \times 10^{-3}$	$-2,57 \times 10^{10}$
25			-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.11 – Dados das amostras Si\_960\_C.

Tempo de recozimento (min)	Tox (nm)	$\eta$	$k$	$V_{FB}$ (V)	$C_{FB}$ (pF)	$V_T$ (V)	$J_G@V_G=-1V$ (A/cm <sup>2</sup> )	Qo/q (/cm <sup>-2</sup> )
0				-2,54	65,10	-1,46	$1,10 \times 10^{-1}$	$3,44 \times 10^{12}$
2				-	-	-	-	-
5				-1,15	58,49	-0,15	$1,20 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{11}$
10	6,7	1,462	3,9	-5,14	68,10	-3,47	$6,17 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{11}$
<b>15</b>				<b>-1,03</b>	<b>62,78</b>	<b>-0,02</b>	<b><math>6,10 \times 10^{-2}</math></b>	<b><math>1,20 \times 10^{10}</math></b>
20				-	-	-	-	-
25				-	-	-	-	-

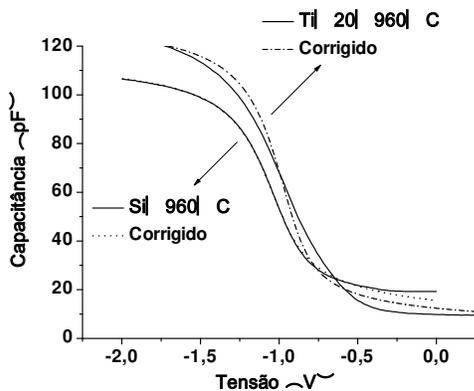


Figura 3.11 – Curvas C-V das estruturas MOS tratadas termicamente a 960°C.

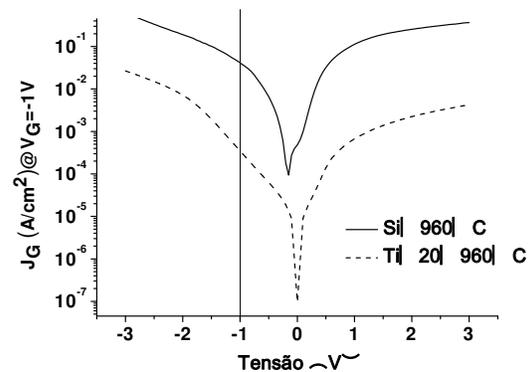


Figura 3.12 – Curvas J<sub>G</sub>-V das estruturas MOS tratadas termicamente a 960°C.

De acordo com as Figuras 3.11 e 3.12 podemos tirar as seguintes conclusões:

- O dielétrico obtido no dispositivo Ti\_20\_960\_C apresenta valor de EOT igual a 8,2nm, valor este que atribui o filme um k igual a 22. Apesar de apresentar um valor alto para a constante dielétrica as análises estruturais dos filmes apresentaram a formação de uma camada de SiO<sub>2</sub> na interface do dielétrico com o substrato, de forma que esta deve mais uma vez ter influenciado no valor final da constante dielétrica.
- O dispositivo Ti\_20\_960\_C apresenta densidade de corrente de fuga duas ordens de grandeza menor do que o controle para o mesmo tempo de recozimento.
- Ambos os dispositivos apresentam densidade de carga da ordem 10<sup>10</sup>cm<sup>-2</sup>, o que confere uma excelente interface entre o dielétrico e o substrato.
- Os demais filmes obtidos pelo tratamento térmico a esta mesma temperatura não apresentaram curvas C-V e J<sub>G</sub>-V, e por isso não foram apresentados nesta discussão.

Os dielétricos tratados termicamente em 300°C não tiveram o filme de Ti completamente oxidado de forma que os eletrodos sobre o filme fino de Ti e as sobre as costas do substrato entraram em curto durante as medidas.

De uma forma resumida, os filmes de TiO<sub>x</sub> obtidos são excelente alternativa para a substituição do SiO<sub>2</sub> na construção de ISFETs.

### 3.8 Caracterização Elétrica dos Transistores nMOSFETs

A caracterização elétrica dos transistores foi feita através do analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS. A Figura 3.13 apresenta os resultados obtidos das curvas de corrente x tensão (I<sub>D</sub>-V<sub>DS</sub>) de transistores nMOSFETs com dimensões de L = 200 μm e W = 200 μm e com dielétricos de porta de Ti\_5\_960\_T, Ti\_20\_960\_T e Si\_960\_T (amostra controle):

- i. Através das curvas de I<sub>DS</sub> x V<sub>DS</sub> (Figuras 3.13.A e 3.13.B), para valores de tensão de porta (V<sub>GS</sub>) variando entre 0 e 1 V, com passo de 0,1 V, foram extraídas (para a curva com V<sub>GS</sub> = 1,0 V) as tensões de *Early* (V<sub>A</sub>) com valores de -1,3k V e -1,6k V para as amostras Ti\_5\_960\_T e Ti\_20\_960\_T, respectivamente. Valores menores de V<sub>A</sub> indicam

que os transistores apresentam uma resistência de saída (que é fornecida por  $V_A/I_{DS}$ , com  $I_{DS}$  em torno de 8 mA) menor (em torno de centena de quilo ohms);

- ii. Através das curvas  $I_{DS} \times V_{GS}$  foram obtidas as curvas  $gm \times V_{GS}$ , onde  $gm$  é a transcondutância dada pela derivada da relação entre a corrente que passa pelo canal ( $I_{DS}$ ) e a tensão de porta ( $V_{GS}$ ), ou seja,  $gm = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}$ . Através destas curvas foi possível obter os valores de transcondutância máxima ( $gm_0$ ) dos transistores em questão. A transcondutância é diretamente proporcional a mobilidade de portadores no canal. Com uma tensão entre os terminais de dreno e fonte de  $V_{DS} = 0,1$  V (região triodo), foram determinados os valores da transcondutância máxima de  $40 \mu S$ ,  $9 \mu S$  e  $17 \mu S$  das amostras Ti\_5\_960\_T, Ti\_20\_960\_T e Si\_960\_T (amostra controle), respectivamente. Pode-se prever que as amostras Ti\_5\_960\_T com menor espessura de  $TiO_x$  na interface apresentam a maior mobilidade;
- iii. Pode-se normalizar os valores de  $gm$  dividindo-os por  $I_{DS}$ , obtendo a razão  $gm/I_{DS}$ . Para avaliar o desempenho dos transistores deve-se extrair a curva da razão  $gm/I_{DS} \times V_{GS}$ . Quanto maior esta razão, maior será o ganho de tensão do dispositivo em malha aberta [51]. As curvas da Figura 3.12.C mostram que os valores máximos das razões  $gm/I_{DS}$  são  $18,7 V^{-1}$ ,  $10,1 V^{-1}$  e  $8,5 V^{-1}$  para as amostras Ti\_5\_960\_T, Ti\_20\_960\_T e Si\_960\_T (amostra controle), respectivamente. Portanto, as amostras com dielétricos de  $TiO_x$  apresentaram melhor desempenho do que a amostra controle. Isto demonstra que os processos de RTO/RTA em  $960^\circ C$  formaram os filmes de  $TiO_x$  de alta qualidade. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos pelas medidas I-V e C-V de capacitores MOS das amostras Ti\_20\_960\_C e Si\_960\_C (amostra controle);
- iv. A razão  $gm/I_{DS}$  é inversamente proporcional à  $V_{GS} - V_t$ , onde  $V_t$  é a tensão de limiar de condução do transistor MOS. Assim, no valor máximo da razão  $gm/I_{DS}$  da curva  $gm/I_{DS} \times V_{GS}$ ,  $V_{GS}$  torna-se igual a  $V_t$ , como mostram as curvas da Figura 3.12.C. Os valores de  $V_t$  são de 0,42 V, 0,47 V e 0,96 V, respectivamente;
- v. A Figura 3.12.D apresenta a inclinação (*slope* (S)) da curva  $\log I_{DS} \times V_{GS}$  na região de sub-limiar (sub- $V_t$ ) dos transistores nMOSFETs. Para um dispositivo MOS ideal, o *slope*

é de 60 mV/dec, o que indica baixa corrente de fuga e baixa densidade de estados de interface que podem atuar no armadilhamento de cargas. Com uma tensão  $V_{DS} = 0,1$  V e pelo gradiente de  $\log I_{DS} \times V_{GS}$  foram determinados os valores de *slope* de 61 mV/dec, 100 mV/dec e 123 mV/dec para a amostra controle e o filme, respectivamente. Portanto, as amostras com dielétricos de  $TiO_x$  apresentaram melhor desempenho do que a amostra controle, pois apresentam os valores de *S* mais próximos do 60 mV/década. Isto demonstra novamente que os processos de RTO/RTA em 960°C formaram os filmes de  $TiO_x$  de alta qualidade.

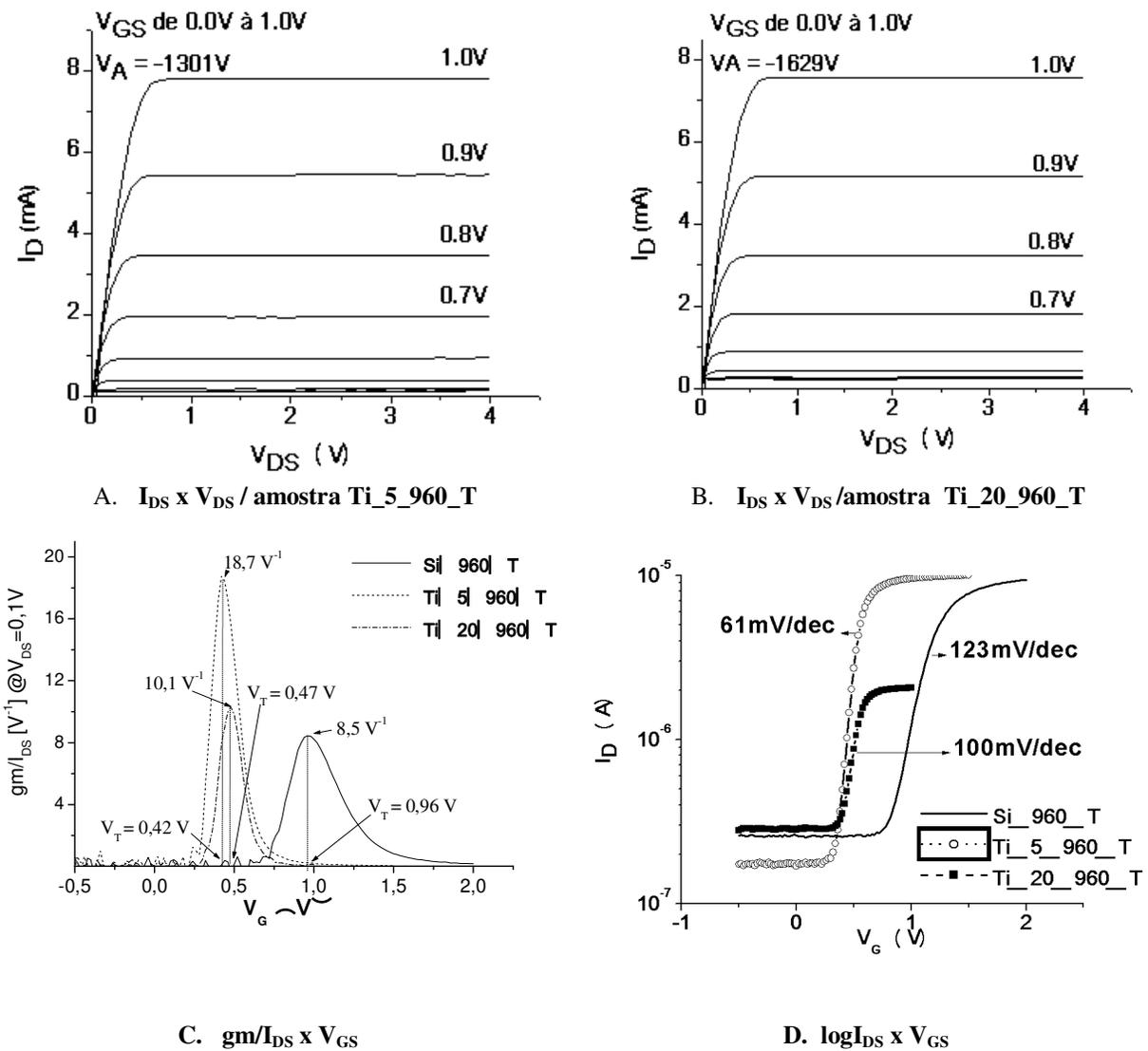


Figura 3.13 - Curvas para os transistores das amostras Ti\_5\_960\_T, Ti\_20\_960\_T e Si\_960\_T (amostra controle)

Portanto, estes filmes estão aptos para ser usados em transistores ISFET. Assim foram fabricados transistores ISFETs (arranjo de 78 transistores conforme mostra a Tabela 2.6 (capítulo 2)). Os resultados serão mostrados no próximo item.

### 3.8 Caracterização dos filmes como sensores de pH

Para testar a sensibilidade dos filmes à variação de pH (sem necessidade da fabricação de transistores ISFETs, somente tendo a estrutura dielétrico de Ti/substrato de Si) foi feito o seguinte experimento: Foram preparadas duas soluções, com valores de pH de 4 e 8. O filme testado foi o filme de 10nm de titânio tratado termicamente em 600°C sobre substrato de Si. Sobre a superfície do filme foi colocada uma gota de 0.5µL de cada solução. Assim, obtinha-se uma estrutura MOS do tipo gota da solução (eletrodo)/dielétrico de óxido de titânio/substrato de Si. Uma ponta de prova de tungstênio da estação de provas, com diâmetro de 40 µm, foi aproximada do filme até entrar em contato com a gota, que funciona como o eletrodo superior do capacitor MOS. O contato do corpo foi feito pelo substrato de Si pressionado sobre a base metálica da estação de provas. Foi então realizada uma medida C-V convencional. Se o dielétrico de óxido de titânio reage com a solução (gota), obtém-se a curva C-V, pois realmente formou uma estrutura MOS. Caso contrário, isto não ocorre. O resultado obtido está apresentado na Figura 3.14.

Como pode ser visto na Figura 3.14, as curvas C-V obtidas são dependentes da concentração dos íons H<sup>+</sup>, ou do pH da solução. Neste caso, as diferentes concentrações dos íons H<sup>+</sup> geram diferentes potenciais na interface solução-dielétrico, que por sua vez resultam num deslocamento da curva C-V. Desta forma, este deslocamento dependente do pH, pode ser atribuído às reações na interface solução/dielétrico e uma forma bastante interessante de descrever esta contribuição é através da tensão de banda plana (do inglês *flat-band voltage*, V<sub>FB</sub>), como mostra a equação (1):

$$V_{FB} = E_{Ref} - \varphi + \chi_{sol} - \frac{W_S}{q} - \frac{Q_i + Q_{ss}}{C_i} \quad (1)$$

Onde  $E_{Ref}$  é o potencial de referencia do eletrodo,  $\chi_{Sol}$  é o potencial de dipolo-superfície da solução,  $W_s$  é a função trabalho do silício,  $q$  é a carga elementar,  $Q_i$  e  $Q_{SS}$  são as cargas localizadas no óxido e na superfície e os estados de interface, respectivamente, e  $\phi$  é o potencial na interface solução-dielétrico que depende particularmente da atividade dos íons na solução. Na equação (1) tudo é constante, exceto  $\phi$ , que depende do pH [48].

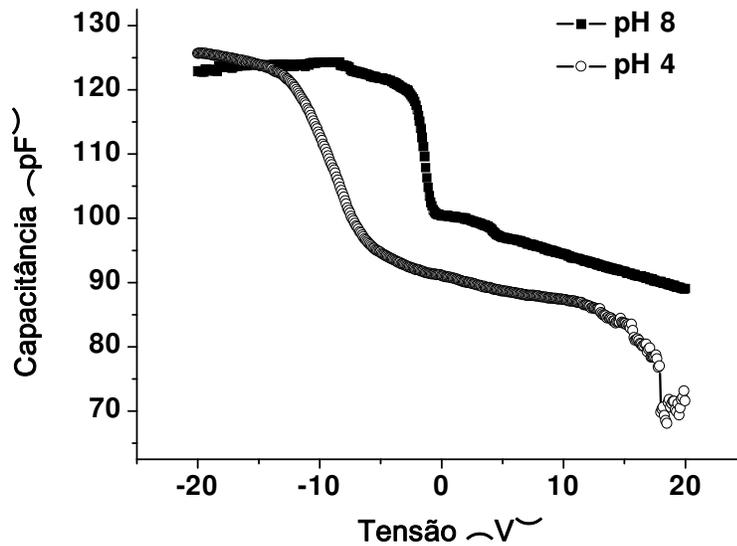


Figura 3.14 – Curvas C-V do filme Ti\_10\_600 para diferentes valores de pH.

Os filmes que apresentaram curvas C-V (Figura 3.14) foram das amostras Ti\_10\_600 e Ti\_20\_960. Assim, estes filmes foram escolhidos para a construção dos ISFETs. Os ISFETs obtidos são mostrados nas Figuras 3.15 e 3.16. Como pode ser visto na Figura 3.14 (curvas C-V), um deslocamento da tensão de banda – plana em torno de 7 V (para capacitância de banda plana em torno de 110 pF) ocorreu quando são comparadas as medidas C-V para os diferentes pH de 4 e de 8. Conclui-se que os filmes de  $TiO_x$  apresentam uma taxa em torno 1,75 V/pH e podem ser usados como elementos sensores de pH.

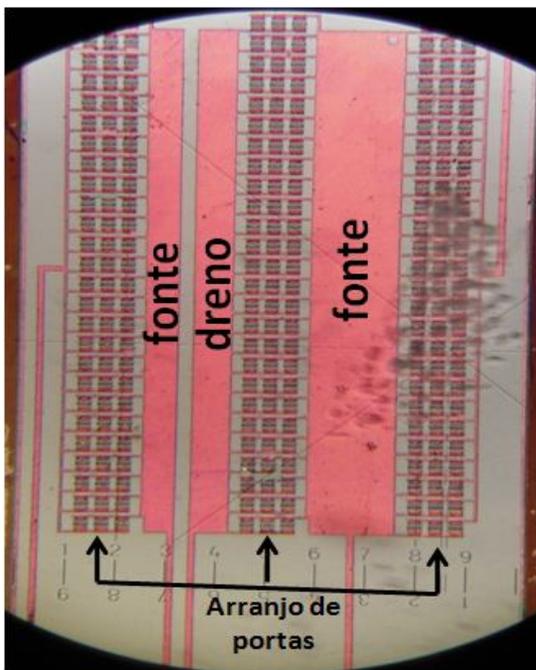


Figura 3.15 – Arranjos com 78 ISFETs com TiOx como óxido de porta obtido.

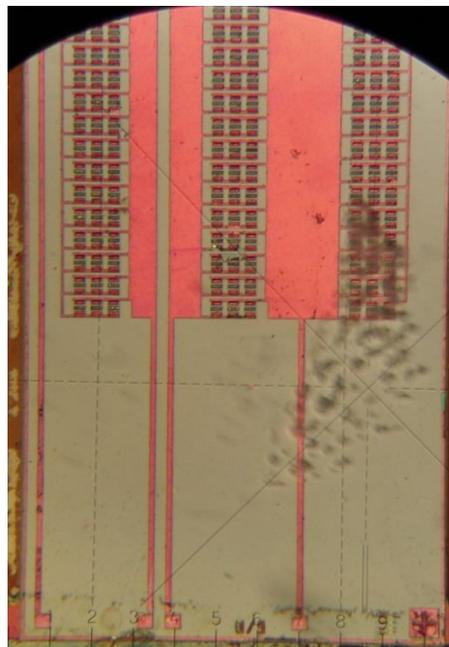


Figura 3.16 – Detalhe dos contatos de fontes e drenos dos arranjos de ISFETs.

Sobre os dielétricos de porta do arranjo com 78 transistores, conforme mostra as Figuras 3.15 e 3.16, foram gotejadas separadamente soluções com diferentes pH de 2 (solução ácida), de 5,5 (água deionizada com resistividade de 18 MΩ.cm) e de 10 (solução básica). Após a colocação de uma das soluções sobre os dielétricos das portas, os transistores eram polarizados da seguinte forma: terminais de corpo e fonte aterrados e pelos drenos era injetada uma corrente  $I_{DS}$  constante de 100  $\mu$ A. Com o auxílio do Keithley 4200SCS, foram medidas as tensões  $V_{DS}$  entre dreno e fonte em função do tempo (intervalo de 200s). Foram extraídas quatro curvas de  $V_{DS}$  em função do tempo, conforme mostra a Figura 3.17. A primeira curva foi extraída para os componentes sem solução nenhuma sobre as portas. A tensão  $V_{DS}$  obtida foi em torno 3,5V. Após, foi colocada água DI sobre as portas, extraíndo-se a curva para esta solução com pH de 5,5. Obteve-se uma tensão  $V_{DS}$  em torno 4,4V. Na seqüência, as portas dos transistores foram secas e imediatamente após foi colocada a solução com pH = 10. Executada a extração da curva  $V_{DS}$  x tempo, obteve-se uma redução da tensão  $V_{DS}$  de 4,4 V (da água DI) para 3,8V (solução com pH=10), com uma variação de 0,6 V para uma variação de pH de 4,5, o que corresponde a uma taxa de 0,13 V/pH. Não foi possível extrair a curva para a solução com pH=2, pois as portas dos transistores foram secas após a extração anterior com a solução de pH=10 e imediatamente após foi colocada a solução com pH = 2 sobre as portas dos transistores. O nitreto

de Si que passiva (protege) as outras regiões dos transistores, somente deixando exposta a região das portas, reagiu com esta última solução, danificando a amostra. Com isto para trabalhos futuros, propomos mudar esta camada passivadora por uma outra que não reaja com solução nenhuma.

De forma geral, o resultado da Figura 3.17 demonstra que os óxidos de Ti formados são de alta qualidade, podendo ser usados tanto em transistores MOSFETs, que exijam espessuras de dielétricos de porta em torno de 10 nm, quanto em ISFETs. Em trabalhos futuros mostraremos os resultados com os outros transistores ISFETs.

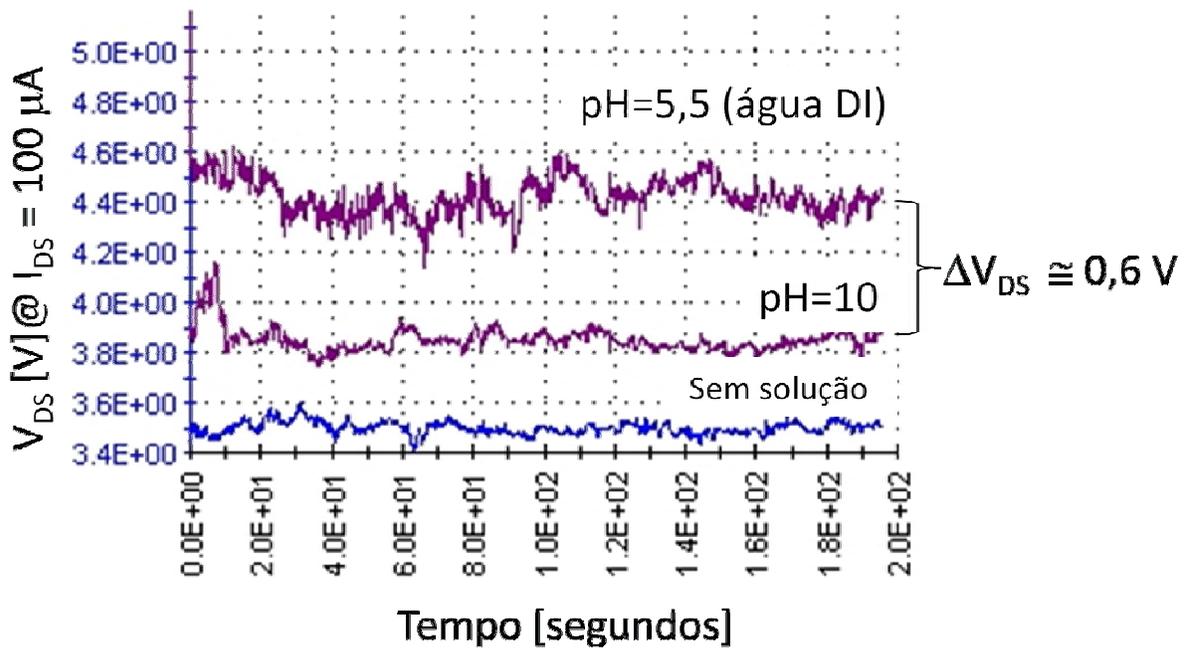


Figura 3.17- Curvas dos transistores ISFETs de tensão  $V_{DS}$  entre dreno e fonte em função do tempo (intervalo de 200s) e em função do pH das soluções.

Capítulo 4

# Conclusões e Perspectivas

---

## Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas

---

O objetivo deste trabalho consistiu na obtenção e na caracterização de filmes finos de óxido de titânio para futura aplicação em sensores químicos (ISFETs). Estes filmes de  $\text{TiO}_x$  foram obtidos através da deposição por evaporação de titânio por feixe de elétrons sobre substrato de silício, seguida de oxidação e recozimento em forno térmico de processamento rápido. Vale salientar que este método de obtenção não foi encontrado na literatura.

Quando caracterizados estruturalmente através de elipsometria verificou-se que os filmes obtidos em mais alta temperatura (maior que  $960^\circ\text{C}$ ) são mais ricos em oxigênio. Além disso, filmes com índice de refração próximos de 2, como o Ti\_10\_600, apresentaram ser compostos majoritariamente de  $\text{TiO}_2$ , o que foi confirmado pelo espectro de RBS.

Através da espectroscopia de infravermelho verificou-se que os filmes apresentam mais do que uma estrutura cristalina. Ou seja, não é possível excluir a existência da estrutura cristalina *anatase* de nenhum dos filmes estudados, da mesma forma é possível que todos apresentem também o  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Entretanto, verifica-se que com o aumento da temperatura de RTO e RTA, a partir de  $600^\circ\text{C}$ , o pico em  $615\text{ cm}^{-1}$  torna-se bastante pronunciado garantindo a existência da estrutura cristalina na forma *rutilo*. Além disso, os picos encontrados em  $\sim 810\text{cm}^{-1}$  e em  $\sim 1100\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de vibração bending e stretching do  $\text{SiO}_2$ . Desta forma, todos os filmes apresentaram a formação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  entre o filme de  $\text{TiO}_x$  e o substrato.

A espectroscopia Raman confirmou os dados da análise FTIR, pois em todos os espectros foram identificados a presença dos deslocamentos Raman em  $430\text{cm}^{-1}$ ,  $612\text{cm}^{-1}$  e em  $826\text{cm}^{-1}$ , que já foram relatados na literatura como relacionados à estrutura cristalina rutilo. Entretanto, assim como na análise FTIR, foi encontrado um pico de deslocamento Raman em  $650\text{cm}^{-1}$  que está relacionado à estrutura cristalina anatase.

Desta forma, estas duas técnicas de análise se complementaram e completaram confirmando a existência de mais do que uma estrutura cristalina do  $\text{TiO}_x$ .

Das imagens obtidas através da microscopia de força atômica foram calculados os valores de RMS para os filmes Ti\_10 tratados termicamente nas temperaturas já relatadas. Os filmes que

apresentaram menor rugosidade, em torno de 2 nm, foram os obtidos em temperaturas de 300 a 960°C. Também foi possível verificar através da análise de tamanho de grão que a partir do tratamento térmico a 600°C o tamanho do grão não se altera. De maneira correlata, os dados do FTIR e espectroscopia Raman mostram que a partir de 600°C os filmes passaram a apresentar a estrutura cristalina rutilo. Portanto a alteração no tamanho do grão pode estar relacionada à mudança de fase do filme.

Através da espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford foi possível verificar que os filmes apresentam a seguinte formação em camadas:  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . De acordo com os dados obtidos o filme de 10nm de Ti oxidado em 600°C (Ti\_10\_600) foi aquele que apresentou uma melhor razão entre a concentração de oxigênio e a concentração de titânio de modo que o filme formado apresenta a maioria de sua composição de titânio oxidada, formando  $\text{TiO}_2$ . Os demais filmes, ou não oxidaram, ou apresentaram excesso de oxigênio, resultando no aumento da camada de  $\text{SiO}_2$  na interface entre o  $\text{TiO}_x$  e o Si.

Para caracterização elétrica (medidas capacitância-tensão (C-V) (espessura, constante dielétrica e densidade de carga efetiva) e corrente-tensão (I-V) (corrente de fuga pelo dielétrico)) foram fabricados dispositivos MOS, tais como capacitores e transistores MOSFET tendo como dielétrico de porta os filmes de  $\text{TiO}_x$ .

De uma forma geral, todos os filmes obtidos apresentaram valor de  $V_{\text{FB}}$  próximo do ideal de -0,9V, baixa densidade de corrente de fuga  $J_G$  (para tensão na porta referente ao capacitor na região de acumulação) e baixa densidade de carga efetiva  $Q_o/q$  extraídos das curvas C-V e I-V,

Os filmes Ti\_20\_960 foram ainda utilizados na construção de MOSFETs. Através das curvas de  $I_{\text{DS}} \times V_{\text{DS}}$ , foi extraída (para a curva com  $V_{\text{GS}} = 1 \text{ V}$ ) a tensão de *Early* ( $V_A$ ) e a resistência de saída ( $R_{\text{OUT}}$ ) durante a análise destes transistores. Foi encontrado para  $V_A$  o valor igual a -1629V e para  $R_{\text{OUT}}$  valor igual a 215M $\Omega$ . Estes valores são coerentes com a dimensão do transistor com  $L = W = 200 \mu\text{m}$ . A análise da inclinação (*slope* (S)) da curva  $\log I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}$  na região de sub-limiar (sub- $V_t$ ) dos transistores nMOSFETs apresentou os valores de *slope* de 123 mV/dec, 100mV/dec e 61 mV/dec para as amostras controle (Si\_960\_T), Ti\_20\_960\_T e Ti\_5\_960\_T, respectivamente. Os valores obtidos para amostras baseadas em  $\text{TiO}_x$  também são considerados muito próximos do ideal.

Quando testados como sensores de pH, verificou-se que houve um deslocamento das tensões de banda-plana de 7 V nas curvas C-V para diferentes valores de pH de 4 e de 8, obtendo

uma taxa de 1,75V/pH. O arranjo com 78 ISFETs foi testado também com diferentes valores de pH de 5,5 e de 10, obtendo-se uma taxa de 0,13V/pH.

De forma geral, os resultados apresentados demonstram que os óxidos de titânio formados são de alta qualidade, podendo ser usados tanto em transistores MOSFETs, que exijam espessuras de dielétricos de porta em torno de 10 nm, quanto em ISFETs.

Desta forma, este estudo abriu uma série de perspectivas na aplicação do óxido obtido como dielétrico de porta de ISFETs. Algumas delas são:

- Finalização da caracterização elétrica dos ISFETs construídos;
- Medidas HRTEM das estruturas MOS formadas a fim de analisar de forma mais apropriada a formação do SiO<sub>2</sub> na interface Si/TiO<sub>x</sub>;
- Possível aplicação do óxido obtido em estruturas com espessuras menores do que 2nm;
- Análise de biocompatibilidade do filme através de cultura de células.

Os resultados obtidos para capacitores e transistores com tratamento térmico em 960°C foram submetidos e aceitos para a conferência SBMicro 2008 com o título: “*Characteristics of titanium oxide gate NMOSFET formed by e-beam evaporation with additional rapid thermal oxidation and annealing*”. Os autores deste trabalho são: A.D. de Barros, J. Miyoshi, R. Wada, F.A. Cavarsan, I. Doi e J.A. Diniz.

Capítulo 5

# Referências Bibliográficas

---

# Capítulo 5 - Referências Bibliográficas

---

- [1] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. *“Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine”*, Academic Press, 1996.
- [2] Chin-Min Lin, Shioh-Kang Yen. *“Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO<sub>2</sub> coatings in simulated body fluid”*, Materials Science and Engineering, C 26 (2006) 54-64.
- [3] Ensanya Ali Abou Neel, Toshihide Mizoguchi, Michio Ito, Malak Bitar, Vehid Salih and Jonathan Campbell Knowles. *“In vitro bioactivity an gene expression by cells cultured on titanium dioxide doped phosphate based glasses”*, Biomaterials 28 (2007) 2967-2977.
- [4] R. Carbone, I. Marangi, A. Zanardi, L. Giorgetti, E. Chierici, G. Berlanda, A. Podesta, F. Fiorentini, G. Bongiorno, P. Piseri, P.G. Pelicci and P.Milani *“Biocompatibility of cluster-assembled nanostructured TiO<sub>2</sub> with primary and cancer cells”*, Biomaterials 27 (2006) 3221-3229.
- [5] Bansi D. Malhotra, Asha Chaubey, *“Biosensors for clinical diagnostics industry”*, Sensors and Actuators B 6931, 2003, pp. 1-1.
- [6] S. Poyard, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, *“Optimization of an inorganic/bio-organic matrix for the development of new glucose biosensor membranes”*, Analytica Chimica Acta 364 (1998) 165-172.
- [7] P. Bergveld, *“Developmente of an ion-sensitive solid state device for neurophysiological measurements”*. IEEE Transactions on Bio-medical Engineering 17 (1970) 70.
- [8] M.J. Schöning, A. Poghosian, *“Recent advances in biologically sensitive fiel-effect transistors”*, Analyst 127, (2002), 1137-1151.
- [9] Jung Chuan Chou, Lan Pin Liao, *“Study of TiO<sub>2</sub> Thin Films for Ion Sensitive Field Effevt Transistor Application with RF Sputtering Deposition”*, Japanese Journal of Applied Physics, 43, (2004), 61-65.
- [10] Jung Chuan Chou, Lan Pin Liao, *“Study on pH at the point of zero charge of TiO<sub>2</sub> pH ion-sensitive field effect transistor made by sputtering method”*, Thin Solid Films 476, (2005), 157-161.
- [11] M. Viticoli, A. Curulli, A. Cusma, S. Kaciulis, S. Nunziante, L. Pandolfi, F. Valentini and G. Padeletti. *“Third-generation biosensors based on TiO<sub>2</sub> nanoestructurd films”*, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 947-951.
- [12] Rajnish K. Sharma, Mukesh C. Bhatnagar, G.L. Sharma, *“Effect of Nb ion in TiO<sub>2</sub> oxygen gas sensor”*, Applied Surface Science 92, (1996), 647-650.

- [13] Yongxiang Li, Wojtek Wlodarski, Kosmas Galatsis, Sayed Hassib Moslih, Jared Cole, Salvy Russo, Natasha Rockelmann, **“Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO<sub>2</sub> thin films”**, Sensors and Actuators B 83, (2002), 160-163.
- [14] Gampiero Montesperelli, Antonio Pumo, Enrico Traversa, Gualtiero Gusmano, Andrea Bearzotti, Angelo Montenero, Guglielmina Gnappi, **“Sol-gel processed TiO<sub>2</sub>-based thin films as innovative humidity sensors”**, Sensors and Actuators B 24-25, (1995), 705-709.
- [15] F. A. Cotton, G. Wilkinson, **“Advanced Inorganic Chemistry”**, 5<sup>a</sup> edição, Wiley & Sons, 1989.
- [16] J.C. Bailar Jr., H.J. Eleméns, Sir R. Nyholm, **“Comprehensive Inorganic Chemistry”**, 3<sup>a</sup> edição, Pergamon Press, 1973.
- [17] Stephen A. Campbell, David C. Gilmer, Xiao-chuan Wang, Ming-ta Hsieh, Hyeon-Seag Kim, Wayne L. Gladfelter, Jinhua Yan, **“MOSFET Transistors Fabricated with High Permittivity TiO<sub>2</sub> Dielectrics”**, IEEE transactions on electron devices, 44, 1, (1997).
- [18] Manera, G. A., Dissertação de mestrado, orientador: José A. Diniz, Faculdade de Eng. Elétrica e de Computação (FEEC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – título: **“Filmes Isolantes de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Obtidos por Plasmas ECR”**, Maio de 2004.
- [19] S. Thompson, P. Packan and M. Bohr, **“MOS Scaling: Transistor Challenges for the 21st Century”**, Intel Tech. Journal Q3'98.
- [20] K.F. Albertin. Tese de doutorado, orientadora Inés Pereyra, Escola Politécnica (POLI) da Universidade de São Paulo (USP), **“Estudo de camadas dielétricas para aplicação em capacitores MOS”**, Fevereiro de 2007.
- [21] D.K. Sakar, D. Brassard, M.A. El Khakani, L. Ouellet. **“Dielectric properties of sol-gel derived high-k titanium silicate thin films”**, Thin Solid Films 515 (2007) 4788-4793.
- [22] M. Kadoshima, M. Hiratani, Y. Shimamoto, K.Torii, H. Miki, S. Kimura, T. Nabatame. **“Rutile-type TiO<sub>2</sub> thin film for high-k gate insulator”**, Thin Solid Films 424 (2003) 224-228.
- [23] S.A.Campbell, H.S. Kim, D.C. Gilmer, B. He, T. Ma, W.L. Gladfelter. **“Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based gate insulators”**, IBM J. Res.Develop. 43, 3 (1999).
- [24] W. Yang, J. Marino, A. Monson and C.O. Wolden. **“An investigation of annealing on the dielectric performance of TiO<sub>2</sub> thin films”**, Semicond. Sci. Technol. 21 (2006) 1573 – 1579.
- [25] S. Duenas, H. Castán, H. García, E. San Andrés, M. Toledano-Luque, I. Mártil, G. González-Díaz, K. Kukli, T. Uustare and J. Aarik. **“A vomparative study of the electrical properties of TiO<sub>2</sub> films grown by high pressure reactive sputtering and atomic layer deposition”**, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) 1044-1051.

- [26] J.D. Plummer, M.D. Deal and P.B. Griffin *“Silicon VLSI Technology Fundamental Practice And Modeling”* Prentice Hall (2000).
- [27] F.A. Cavarsan. Dissertação de mestrado, orientador: José A. Diniz, Faculdade de Eng. Elétrica e de Computação (FEEC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – título: *“Processos térmicos rápidos RTO/RTA para fabricação de dispositivos MOS”*, Junho de 2005.
- [28] Manual do Elipsômetro, Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), UNICAMP.
- [29] M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A.Wahab, M. Fadel and M.A Afifi. **“Determination and analysis of dispersive optical constant of  $TiO_2$  and  $Ti_2O_3$  thin films”**, Applied Surface Science 252 (2006) 8163-8170.
- [30] A. Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry. *“Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived  $TiO_2$  films: Annealing effects”*, Solid State Ionics 176 (2005) 2285-2295.
- [31] M. Jerman, D. Mergel. *“Structural investigation of thin  $TiO_2$  films prepared by evaporation and post-heating”*, Thin Solid Films 515 (2007) 6904-6908.
- [32] G. Socrates, *“Infrared Characteristics Group Frequencies Tables and Charts”*, 2<sup>a</sup> edition, John Wiley & Sons, 1997.
- [33] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. *“Princípios de Análise Instrumental”*, 5a Edição, Editora Bookman, 2002.
- [34] Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, P.P. Lottici and J.Robichaud. *“Study of Anatase and Rutile Phase Transition in Nanocrystalline Titania Films”*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 24 (2002) 255-264.
- [35] H.L Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma. *“Raman study of phase transformation of  $TiO_2$  rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser”*, Applied Surface Science 253 (2007) 7497-7500.
- [36] S. Mändl, G. Thorwarth, M. Schreck, B. Stritzker, B. Rauschenbach. *“Raman study of titanium dioxide layers produced with plasma immersion ion implantation”*, Surface and Coatings Technology 125 (2000) 84-88.
- [37] R. Karunagaran, R.T. Rajendra Kumar, V. Senthil Kumar, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, G. Mohan Rao. *“Structural characterizathion of DC magnetron-sputtered  $TiO_2$  thin films using XRD and Raman scattering studies”*, Materials Science in Semiconductor Processing, 6 (2003) 547-550.
- [38] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony. *“High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations”*, Journal of Applied physics, 89, 10, 5242 (2001).

- [39] L.R. Doolittle. “*Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra*”, Nucl Instrum Methods B 1985;9:344.
- [40] M.H. Tabacniks. “*Análise de espectro RBS com programa de computador RUMP ’um breviário*”, Versão 2/2000, Instituto de Física – USP.
- [41] W. K. Henson, K.Z. Ahmed, E.M. Vogel, J.R. Hauser, J.J. Wortman, R.D. Venables, M. Xu, Venables, IEEE Electron Devices Letters, 20 (1999).
- [42] C. A. Ritcher, A.R. Hefner, E.M. Vogel, “*A Comparison Of Quantum-Mechanical-Voltage Simulations*” IEEE Electron Devices Letters, (2001).
- [43] Indrek Jõgi, Kaupo Kukli, Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskelä, Journal Of Applied Physics 102, 114114 (2007).
- [44] Szu – Wei Huang, Jenn – Gwo Hwu, IEEE Transactions on Electron Devices, vol 53, 7, (2006).
- [45] Jen – Chou Tseng, Jenn – Gwo Hwu, IEEE Transactions on Electron Devices, vol 55, 6, (2008).
- [46] A.D. Sedra, K.C. Smith. “*Microeletrônica*”, Pearson Education do Brasil, (2002) 346-347.
- [47] J.A. Martino, M.A. Pavanello, P.B. Verdonck. “*Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS*”, Pioneira Thomson Learning, 2003.
- [48] Master of Science Thesis by Maryam Hadji Abouzar, “*label-free detection of charged macromolecules using a field-effect-base biosensor*”, Aachen University of Applied Sciences, Department of Applied Sciences and Technology, November 2005.
- [49] J.A. Diniz, Tese de Mestrado, FEEC/UNICAMP (1992).
- [50] F. Damiani, N. Marrangello, “*Implantação de íons*”, Processos de Microeletrônica, Editado por V. Baranauskas/UNICAMP (1990).
- [51] D.F. Takeuti, Dissertação de Mestrado – FEEC/UNICAMP (1992).
- [52] J.A. Diniz, Tese de Doutorado, FEEC/UNICAMP (1992).
- [53] A.G. Felício, Dissertação de Mestrado – FEEC/UNICAMP (2003).
- [54] W.C. Mariano. “*Elipsometria*”, Relatório da disciplina: Medidas de Caracterização para Microeletronica, FEEC/UNICAMP, (1994).
- [55] A.C.I. Calero. Dissertação de Mestrado: “*Estudo de filmes finos de  $TiO_x$  crescidos por sputtering para aplicações fotoeletroquímicas*”, IFGW/UNICAMP, Maio 2004.

# Anexos

---

# Anexo A - Dispositivos M.O.S. (Metal-Óxido-Semicondutor) [27]

A estrutura de um capacitor MOS é formada por um material condutor, em contato com um material isolante e este por sua vez em contato com um material semicondutor, como mostra a Figura A.1. Esta estrutura é muito utilizada por sua simplicidade de fabricação e análise. Para descrevê-la utiliza-se a estrutura de bandas de energia do capacitor MOS. A Figura A.2 apresenta o diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal em equilíbrio termodinâmico (não há presença de cargas no óxido ou na interface Si/óxido, as funções trabalho do semicondutor e do metal são idênticas, e a distribuição de dopantes no semicondutor é uniforme).

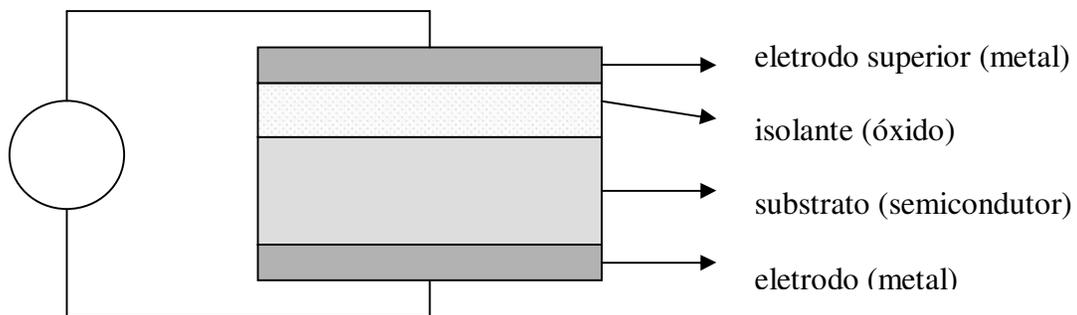


Figura A.1 - Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p.

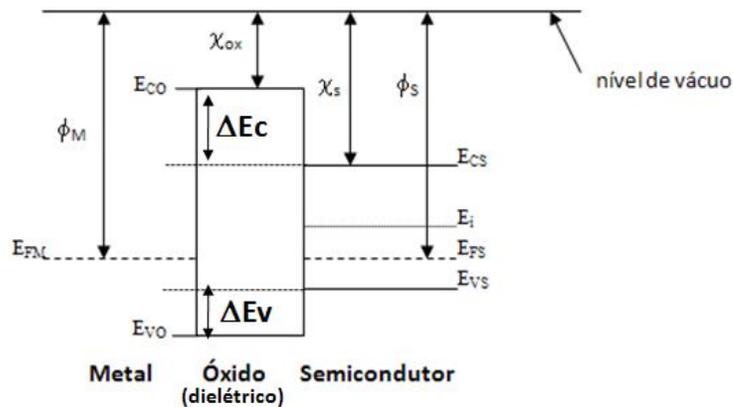


Figura A.2 - Diagrama de bandas de energia de um capacitor M O S ideal, com substrato tipo-p [49].

Onde:

$E_{CS}$  – Energia do limite inferior da banda de condução do semicondutor;

$E_{CO}$  – Energia do limite inferior da banda de condução do óxido (dielétrico);

$\Delta E_C = E_{CO} - E_{CS}$  – Variação entre os limites inferiores das bandas de condução;

$E_{FS}$  – Energia do nível de Fermi no semicondutor tipo – p;

$E_{FM}$  – Energia do nível de Fermi do metal;

$E_{VS}$  – Energia do limite superior da banda de valência do semicondutor;

$E_{VO}$  – Energia do limite superior da banda de valência do óxido (dielétrico);

$\Delta E_V = E_{VS} - E_{VO}$  – Variação entre os limites superiores das bandas de valência;

$E_i$  – Energia do nível de Fermi do semicondutor intrínseco;

$E_G = E_C - E_V$  – Magnitude da energia da banda proibida;

$E_{VAC}$  – Energia de referência no nível de vácuo;

$\phi_M$  – Função trabalho do metal;

$\phi_S$  – Função trabalho do semicondutor;

$\chi_S$  – Afinidade eletrônica do semicondutor;

$\chi_{OX}$  – Afinidade eletrônica do óxido (dielétrico).

## A.2 - Característica C-V

Na Figura A.3 apresenta-se um esboço da curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p, obtida pela aplicação de uma tensão positiva e negativa entre os eletrodos [50].

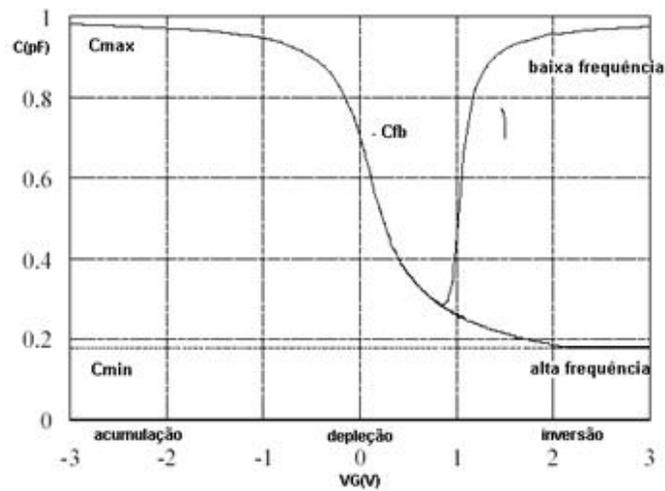


Figura A.3 - Esboço de uma curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p.

Para uma análise qualitativa das características C-V de um capacitor MOS ideal é necessário definir seis diferentes situações de polarização em função de  $\psi_f$  e  $\psi_s$ , sendo  $V_G$  a tensão no eletrodo superior em relação ao eletrodo do substrato (aterrado). O potencial de superfície do semiconductor  $\psi_s$  é função de  $V_G$  e está relacionado com o encurvamento das bandas de energia.

Considera-se nesta descrição que o substrato é do tipo-p (para o substrato do tipo-n a descrição é semelhante), desta forma, na superfície do semiconductor podem ocorrer seis situações:

- 1)  $V_G \ll 0 - \underline{\psi_s \ll 0}$  - acumulação de portadores majoritários (lacunas);
- 2)  $V_G = 0 - \underline{\psi_s = 0}$  - condição de banda plana (não há encurvamento das bandas de energia);
- 3)  $V_G > 0 - \underline{\psi_f > \psi_s > 0}$  - formação da camada de depleção de lacunas (portadores majoritários);
- 4)  $V_G \gg 0 - \underline{\psi_s = \psi_f}$  - condição de superfície intrínseca, ou seja, superfície do semiconductor com concentração de portadores majoritários (lacunas) igual a de minoritários (elétrons);
- 5)  $V_G \gg \gg 0 - \underline{2\psi_f > \psi_s > \psi_f}$  - condição de inversão fraca - concentração de portadores minoritários (elétrons) maior que a de majoritários (lacunas);
- 6)  $V_G \gg \gg \gg 0 - \underline{\psi_s > 2\psi_f}$  - condição de inversão forte - concentração de elétrons muito maior que a de lacunas;

As características C-V (Figura A.3) podem ser divididas em três regiões:

(i) Região de acumulação: aplicando-se uma tensão negativa no eletrodo superior ( $V_G \ll 0$ ), as lacunas, que são os portadores majoritários (substrato tipo-p), são atraídas à superfície do substrato (interface óxido/semiconductor). A concentração de lacunas aumenta na superfície do silício, formando-se uma região de acumulação de portadores majoritários.

O nível de energia de Fermi ( $E_{FS}$ ) aproxima-se da banda de valência. Como este nível mantém-se constante em equilíbrio térmico, há um encurvamento das bandas de energia de valência ( $E_v$ ) e condução ( $E_c$ ) (Figura A.4.B). A camada de acumulação, para uma concentração alta de portadores majoritários, pode ser considerada como o segundo eletrodo de um capacitor

de placas paralelas, pois o primeiro é o eletrodo superior, resultando em um campo elétrico  $E_p = -V_G/t_{ox}$  no óxido, como ilustra a Figura A.4.A. Em condição de acumulação forte, desde que ocorra um contato ôhmico direto entre o substrato tipo-p e a região de acumulação das lacunas, a capacitância da estrutura MOS é máxima e aproximadamente igual à capacitância no óxido, que é:

$$C_{max} = C_{ox} = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ox} \cdot A)/t_o \quad (A.1)$$

Onde:

- $C_{ox}$  – Capacitância no óxido;
- $\epsilon_0$  – Permissividade elétrica no espaço livre;
- $\epsilon_{ox}$  – Permissividade elétrica do óxido;
- $t_{ox}$  – Espessura equivalente ao óxido;
- A - Área do eletrodo superior.

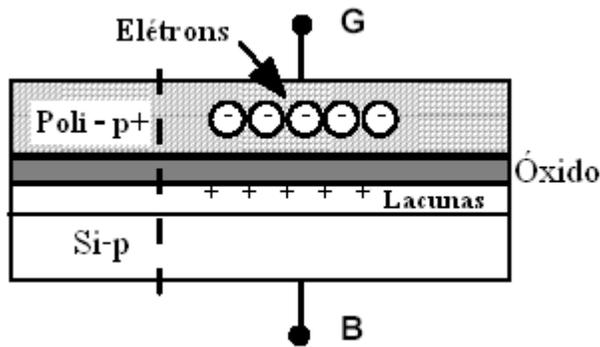


Figura A.4.A - Esquematização da região de acumulação no capacitor.

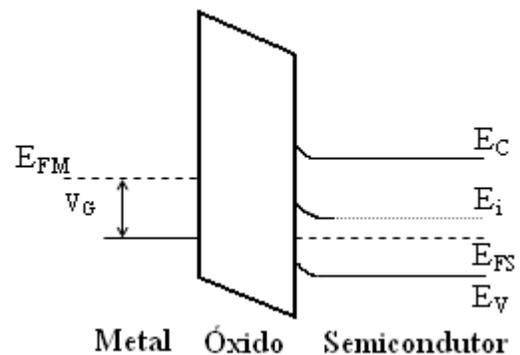


Figura A.4.B - Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS, com o encurvamento nos níveis de energia  $E_c$ ,  $E_v$  e  $E_i$ .

Diminuindo-se a tensão negativa no eletrodo superior ( $V_G < 0$ ), a camada de acumulação de portadores majoritários é reduzida, pois o campo elétrico no óxido fica menos intenso. Diminuindo-se ainda mais a tensão no eletrodo superior para  $V_G = 0$ , a camada de acumulação é extinta, tornando as concentrações de portadores na superfície semelhante as do corpo do substrato. Nesta condição não há encurvamento das bandas de energia (condição de banda plana – “flat band”- Figuras A.5.A e A.5.B) e a tensão aplicada no eletrodo superior é denominada

tensão de banda plana ( $V_{FB}$ ), sendo  $C_{FB}$  a capacitância de banda plana correspondente. Para o capacitor MOS ideal, a tensão  $V_{FB}$  é nula.

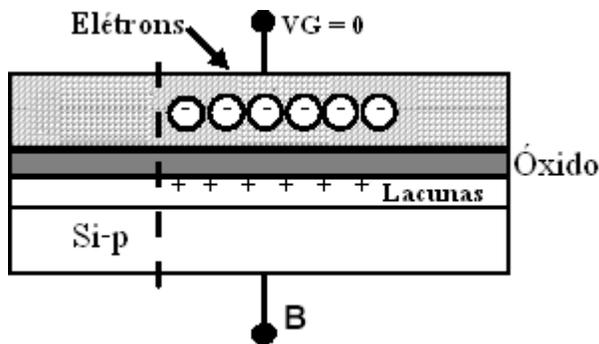


Figura A.5.A - Esquemática da condição de banda plana no capacitor.

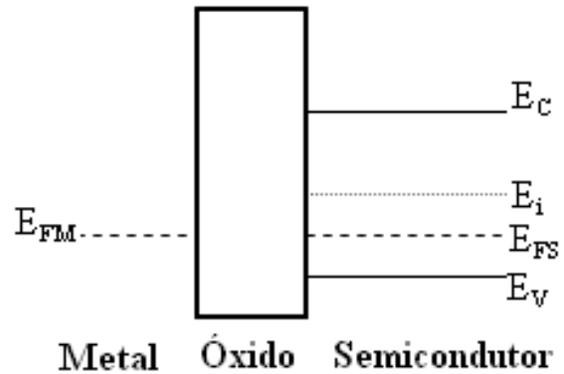


Figura A.5.B - Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS - não há encurvamento das bandas de energia.

(ii) Região de depleção: para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de banda plana ( $V_G > V_{FB}$ ), ocorre um deslocamento dos portadores majoritários (lacunas) da superfície do substrato, expondo os íons das impurezas aceitadoras (cargas negativas). Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície, com largura  $W_d$ , constituída pelos íons aceitadores, que compensa o campo elétrico aplicado (Figura A.6.A). Na condição de depleção, ocorre a aproximação do nível de Fermi em direção ao meio da banda proibida do semicondutor e o encurvamento de bandas, como é esquematizado na Figura A.6.B. Ressalta-se que a largura  $W_d$  é proporcional ao potencial de superfície  $\psi_s$  ( $V_G$ ), que está relacionado com o encurvamento das bandas, ou seja, é função da tensão  $V_G$  aplicada na eletrodo superior.  $W_d$  é dado por [46]:

$$W_d = [(2 \cdot \epsilon_{si} \cdot \psi_s) / (q \cdot N_{A,D})]^{1/2} \quad (A.2)$$

Onde:

$\epsilon_{si}$  – Coeficiente de permissividade elétrica do silício;

$q$  – Carga do elétron;

$N_{A,D}$  – Concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício.

A esquematização da região de depleção e o respectivo diagrama de bandas de energia da estrutura MOS estão nas Figuras A.6.A e A.6.B.

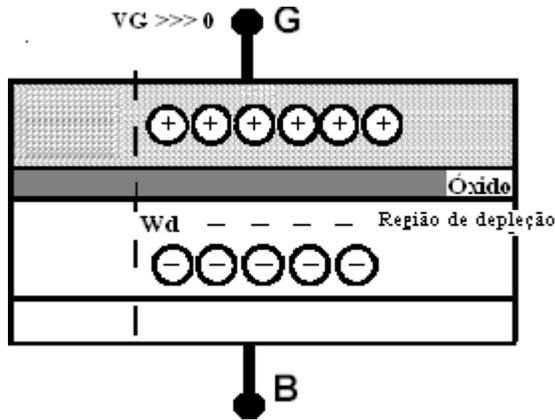


Figura A.6.A - Esquematização da região de depleção no capacitor.

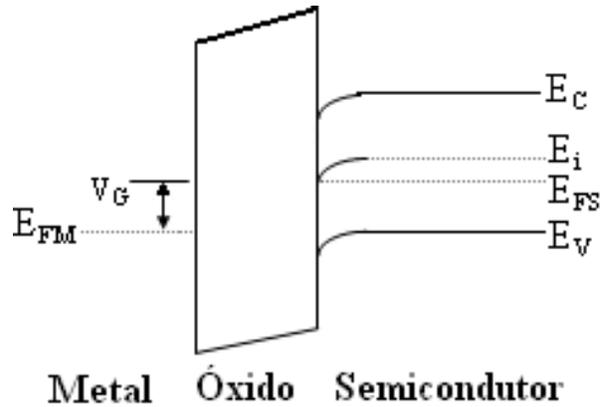


Figura A.6.B - Diagrama de bandas do silício, com o encurvamento dos níveis  $E_c$ ,  $E_v$  e  $E_i$ .

A capacitância relacionada à região de depleção ( $C_{sd}$ ) é associada em série com a capacitância do óxido do eletrodo superior, resultando em uma capacitância total da estrutura do capacitor MOS:

$$C_t(V_G) = [(1/C_{ox}) + (1/C_{sd}(V_G))]^{1/2} \quad (A.3)$$

Onde:

$C_t(V_G)$  – Capacitância total da estrutura MOS;

$C_{ox}$  – Capacitância do óxido (Equação A.1);

$C_{sd}(V_G)$  – Capacitância da região de depleção, que é dada por:

$$C_{sd}(V_G) = \epsilon_{si}/W_d(V_G) \quad (A.4),$$

Onde:

$\epsilon_{si}$  – Constante dielétrica do silício.

(iii) Região de inversão: aumentando-se ainda mais a tensão  $V_G$  aplicada no eletrodo superior da estrutura MOS ( $V_G \gg V_{fb}$ ), consegue-se igualar as concentrações de portadores (minoritários e majoritários) com a concentração do nível intrínseco do semiconductor ( $n=p=n_i$ ). Neste caso, os níveis intrínsecos e o de Fermi no diagrama de bandas assumem valores iguais. Ocorre a atração de portadores minoritários (elétrons) em direção a superfície do substrato. Forma-se uma camada de inversão do tipo-n na interface Si/óxido. Com um valor maior de  $V_G$  (mantendo-se as condições de equilíbrio), há um aumento na concentração de elétrons na superfície do substrato,  $\psi_s(V_G)$  torna-se saturado e  $W_d$  torna-se constante, alcançando um valor máximo. Esta é a condição de inversão forte ( $V_G > 2V_{fb} \Rightarrow \psi_s > 2\psi_f$ ), com  $W_d = W_{max}$  (região de depleção com largura máxima). O nível de Fermi aproxima-se da banda de condução próxima da superfície, como mostra as Figuras A.7.A e A.7.B.

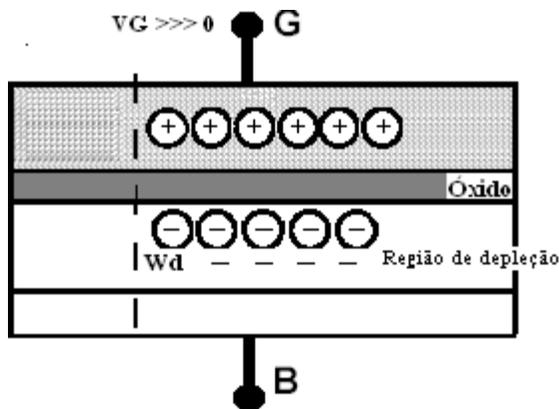


Figura A.7.A - Esquematização da região de inversão forte no capacitor.

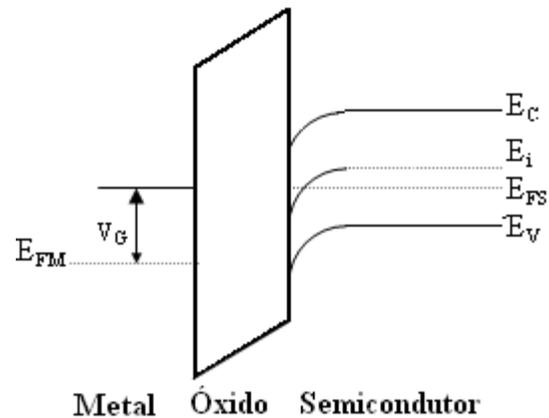


Figura A.7.B - Diagrama de bandas de energia com os encurvamentos dos níveis de energia  $E_c$ ,  $E_v$  e  $E_i$ .

O valor da capacitância da estrutura MOS, em condição de inversão, é função da frequência do sinal ac de polarização aplicado no eletrodo superior [49]. Para as medidas C-V em baixa frequência, tipicamente entre 5 a 100 Hz, o período de um sinal ac é muito maior que o tempo de resposta dos portadores minoritários. Então, quando formada a camada de inversão, ocorre a geração de par elétron-lacuna suficiente para compensar o sinal aplicado, ou seja, os elétrons (portadores minoritários) em alta concentração acompanham o sinal ac de baixa frequência, mantendo-se um estado de equilíbrio. Assim, a capacitância total para a condição de inversão torna-se igual a  $C_{ox}$  (Equação A.1).

Para medidas C-V em alta frequência (> 1 kHz), em condições de acumulação e depleção, há portadores majoritários em concentração suficiente para responder a um sinal ac deste tipo. Mas, na inversão, a capacitância é determinada pelo tempo de resposta dos portadores minoritários. Para um sinal de polarização em alta frequência, há um atraso dos portadores minoritários em relação a este sinal ac, ou seja, estes portadores não são gerados em taxa alta suficiente para compensar o sinal aplicado no eletrodo superior. Ocorre a modulação da camada de depleção de largura máxima e constante. Na condição de inversão forte, portanto, a capacitância total da estrutura MOS torna-se mínima:

$$C_{\min} = [(1/C_{\text{ox}}) + (W_{\text{dmax}}/\epsilon_{\text{si}})]^{1/2} \quad (\text{A.5})$$

Onde:

$C_{\min}$  – Capacitância total mínima para condição de inversão; utilizando-se sinal de polarização de alta frequência;

$W_{\text{dmax}}$  – Largura máxima da camada de depleção;

$C_{\text{ox}}$  – Capacitância no óxido;

$\epsilon_{\text{si}}$  – Constante dielétrica do silício.

Numa estrutura MOS não ideal, há a presença de cargas no óxido e na interface Si/óxido, e as funções trabalho do metal e do semiconductor são diferentes. Isto provoca um deslocamento da curva C-V da estrutura MOS real em relação à ideal [51], pois a diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor MOS ( $V_G$ ) depende diretamente da diferença das funções trabalho ( $\Psi_{\text{MS}}$ ), da tensão no óxido ( $V_{\text{ox}}$ ), que é relacionada com as cargas efetivas no óxido  $Q_o$ , e do potencial de superfície  $\psi_s$ .

Desta maneira, verifica-se um deslocamento no eixo da tensão (de  $V_{\text{FB}}=0$  para  $V_{\text{FB}}=V_G$ ) da curva C-V experimental (real) em relação à teórica (ideal) (Figura A.11). A técnica C-V permite determinar importantes propriedades elétricas das estruturas MOS, através de comparação das curvas experimentais e teóricas. Diferentes procedimentos de medidas e métodos (recursivo, gráficos e de deslocamentos de curvas C-V) são utilizados para determinar estas propriedades, como: capacitância de banda plana ( $C_{\text{fb}}$ ), tensão de banda-plana ( $V_{\text{FB}}$ ), largura da camada de depleção ( $W_d$ ), espessura do óxido ( $t_{\text{ox}}$ ), concentração efetiva de dopantes

eletricamente ativos ( $N_{A,D}$ , A - para dopantes aceitadores de elétrons e D - para dopantes doadores de elétrons), densidade de carga efetiva no óxido ( $Q_o$ ), densidade de cargas capturadas na interface ( $Q_{it}$ ), densidade de cargas móveis ( $Q_m$ ), densidade de cargas fixas ( $Q_f$ ) e densidade de cargas capturadas ( $Q_{ot}$ ) no óxido [51].

(a) Para um capacitor MOS ideal, a Equação A.6 torna-se:

$$V_G = \psi_s, \text{ pois } V_{ox} = 0 \text{ e } \phi_{MS} = 0.$$

Para  $V_G = V_{FB}$  (condição de banda plana);  $\psi_s = 0$ , portanto,  $V_{FB} = 0$

(b) Para um capacitor MOS real:

$$V_{ox} = Q_o \cdot A / C_{ox},$$

Onde:

$C_{ox}$  é dado pela Equação A.1;

A - área do dispositivo;

$Q_o$ - carga efetiva no óxido.

Para condição de banda plana:

$$\psi_s = 0; \quad V_G = V_{fb} = \phi_{MS} + Q_o \cdot A / C_{ox} \quad (A.7).$$

Da expressão A.7, tem-se que:

$$Q_o = [ \phi_{MS} - V_{fb} ] \cdot C_{ox} / A \quad (A.8)$$

### A.2.1- Cargas no óxido

Há quatro tipos de cargas que normalmente são observadas na estrutura dos óxidos, como o  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ , e na interface óxido/Si como mostrado na Figura A.8 [51]: cargas móveis, cargas capturadas no óxido, cargas fixas e cargas capturadas na interface. A carga efetiva  $Q_0$  no óxido compreende estes quatro tipos de cargas. A presença delas no óxido ou na interface óxido/semicondutor ajuda a diminuir a integridade do filme isolante e aumenta a instabilidade do comportamento dos dispositivos MOS, gera ruídos, aumenta as correntes de fuga das junções e da superfície, diminui a tensão de ruptura dielétrica, altera o potencial de superfície  $\psi_s$ , afeta a tensão de limiar  $V_t$ . Níveis aceitáveis de densidade de carga efetiva no óxido em circuitos ULSI são da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

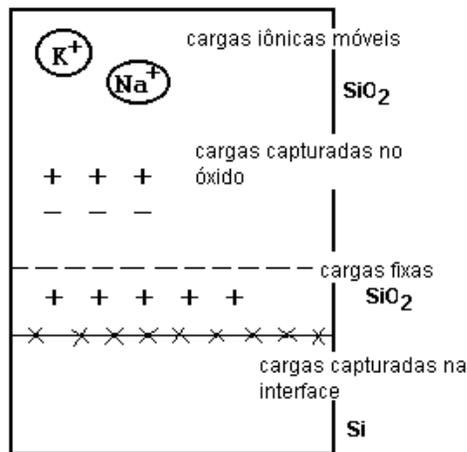


Figura A.8 - Cargas no Silício Termicamente Oxidado [50].

#### A.2.1.1 - $Q_m$ – Cargas móveis

As cargas móveis  $Q_m$  são associadas a contaminação do óxido de silício por íons dos metais alcalinos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Li}^+$  e íons  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Estes íons são móveis no óxido sob efeito de campo elétrico a temperaturas  $T \geq$  temperatura ambiente. Alteram o potencial de superfície  $\psi_s$  e provocam instabilidade das características elétricas dos dispositivos MOS.

As cargas móveis  $Q_m$ , principalmente os íons de sódio  $\text{Na}^+$ , podem incorporar-se ao óxido de silício nos processos de evaporação, oxidação térmica, recozimento térmico, aplicação

de fotorresiste e em qualquer etapa da fabricação, em que se utiliza o manuseio das lâminas. A contaminação do óxido por cargas móveis pode ser reduzida para níveis aceitáveis da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , através da utilização de:

- tubos e borbulhadores de quartzo com alta pureza;
- oxidação seca ou em ambiente clorado, com recozimento pós-oxidação para obtenção de óxido de eletrodo superior;
- oxidação pirogênica ao invés da úmida (em ambiente com  $\text{H}_2\text{O}$ ) para obtenção de óxido de campo;
- limpeza do tubo de quartzo do forno de processamento térmico em ambiente clorado em altas temperaturas, antes da oxidação;
- óxido de silício dopado com fósforo (passivação com fósforosilicato);
- reagentes, nas etapas químicas, com baixos níveis de  $\text{Na}^+$ ;
- água D.I. 18 M $\Omega$  para último banho de cada etapa química;
- evaporação com alumínio de alta pureza;
- filamentos para evaporação livres de  $\text{Na}^+$ ;
- evaporação por canhão de elétrons ou por “sputtering” ao invés de evaporação térmica;
- luvas, máscaras e roupas adequadas para manuseio geral das lâminas;
- processo automático de transporte das lâminas.

#### **A.2.1.2 - $Q_{it}$ – Cargas capturadas na interface óxido/Si**

Por localizar-se na interface entre o óxido e o Si, as cargas capturadas na interface  $Q_{it}$  ocorrem devido aos defeitos de posicionamento atômico de uma estrutura metal-oxigênio (exemplo: Ti parcialmente oxidado) e a presença de impurezas metálicas. Estados quânticos de energia são introduzidos na banda proibida do silício por estas cargas  $Q_{it}$ , permitindo uma maior facilidade de comunicação elétrica entre as bandas de valência e condução do silício. Conforme o potencial de superfície, esta facilidade de comunicação elétrica permite variar o estado da

carga  $Q_{it}$  capturando (carregando) ou emitindo (descarregando) portadores [52]. Portanto, estas cargas são positivas ou negativas.

A presença de  $Q_{it}$  na interface óxido/Si depende de vários parâmetros das etapas de fabricação dos dispositivos MOS [27], tais como: (orientação cristalográfica dos substratos de silício), que determina a densidade relativa de ligações na interface, sendo  $Q_{it}(111) > Q_{it}(110) > Q_{it}(100)$ ; temperatura de oxidação; ambiente de oxidação ( $Q_{it}$  de ambiente de  $H_2O > Q_{it}$  de ambiente de  $O_2$ ); recozimento pós-oxidação em  $N_2$  em alta temperatura por tempo prolongado; contaminação por impurezas interfaciais (em ambientes de difusão, oxidação e implantação); recozimento a baixa temperatura em ambientes sem a presença de hidrogênio; e processos radioativos (litografia por feixe de elétrons, raio-X e UV, evaporação por feixe de elétrons, implantação iônica, plasma e “*sputtering*”) que quebram ligações atômicas.

A neutralização efetiva das cargas  $Q_{it}$  é executada por processos de recozimento pós-metalização (sinterização) em baixa temperatura (aproximadamente  $450^{\circ}C$ ) em ambientes com a presença de hidrogênio [52]. O hidrogênio reduz a presença de  $Q_{it}$  pois satura as ligações dos átomos de oxigênio e de silício e remove os defeitos estruturais na interface óxido/Si. A unidade de densidade de cargas capturadas na interface  $D_{it}$  é normalmente representada por número de cargas/cm<sup>2</sup>-eV e valores da ordem de  $10^{10}/cm^2$ -eV são aceitáveis para tecnologia ULSI.

### A.2.1.3- $Q_f$ – Cargas fixas

As cargas fixas  $Q_f$  localizam-se na camada do óxido a menos de 2,5 nm da interface óxido/Si, que é a região de óxido tensionado (óxido não-estequiométrico, com composição do tipo  $TiO_x$ ). As cargas fixas  $Q_f$  não se comunicam eletricamente entre as bandas de valência e condução do silício (não há troca de portadores com o semiconductor) e mantêm seu estado de carga (são cargas positivas).

A presença de  $Q_f$  no óxido depende de vários parâmetros, que são: a orientação cristalina dos substratos de silício ( $Q_f(111) > Q_f(110) > Q_f(100)$ ), o ambiente de oxidação (seco ou úmido), a temperatura de oxidação, as condições de resfriamento dos substratos de silício após a oxidação e a pressão de  $O_2$  no ambiente de oxidação [52].

#### **A.2.1.4- $Q_{ot}$ – Cargas capturadas no óxido**

As cargas capturadas no óxido  $Q_{ot}$  localizam-se por todo o volume do filme de  $SiO_2$  e são lacunas ou elétrons em armadilhas (“traps”) no corpo do óxido. Estas armadilhas são impurezas e ligações atômicas quebradas (provocadas por tensões e defeitos no óxido). Normalmente são neutras, mas tornam-se carregadas quando elétrons ou lacunas são introduzidos no óxido por: tunelamento de portadores do substrato de silício ou do eletrodo superior (pode ocorrer para dispositivos MOS com óxidos de eletrodo superior ultra-finos); injeção de portadores por avalanche (pode ocorrer quando há grande diferença de potencial entre as várias regiões de um dispositivo em operação, provocando a aceleração de portadores por avalanche para dentro do óxido); e exposição a radiação ionizante (com energia  $> 8.8$  eV(energia da banda proibida (“gap”) do  $SiO_2$  )) [52]. Além disso, as cargas capturadas no óxido  $Q_{ot}$  não variam com a polarização de eletrodo superior, como ocorre com as cargas capturadas na interface.

Recozimentos em ambiente com hidrogênio em aproximadamente  $450^{\circ}C$  são eficazes na minimização das cargas  $Q_{ot}$ .

#### **A.3-Determinação da resistência série (RS)**

No modelo paralelo de medição, onde a capacitância e a condutância são medidas simultaneamente, é possível haver distorções no valor real de capacitância máxima, extraída da curva C-V, que pode dar uma informação errada da espessura do isolante, como mostra a Figura A.9. Este efeito é causado devido ao elevado valor da resistência série [52].

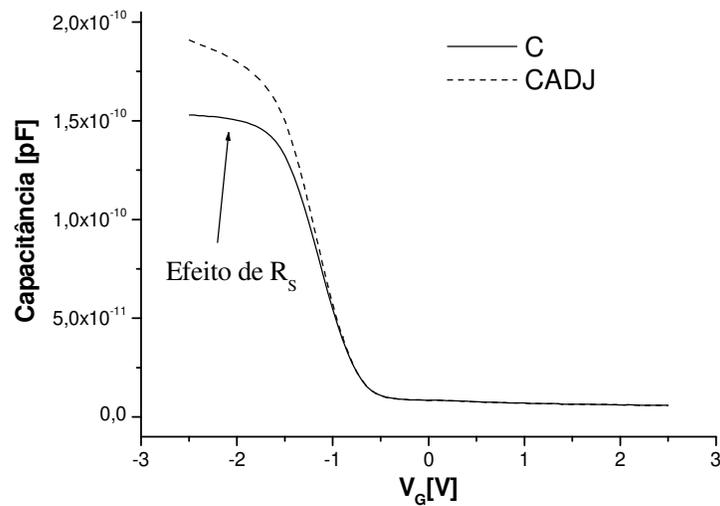


Figura A.9 - Efeito da resistência série ( $R_s$ ), onde  $C$  é a capacitância medida e  $CADJ$  a capacitância ajustada [53].

As possíveis fontes de resistência série num capacitor MOS são:

- o contato entre a ponta de prova e o eletrodo de porta;
- o contato das costas da lâmina com o pedestal de apoio;
- um filme contaminante entre as costas da lâmina e o pedestal;
- a desuniformidade da dopagem no substrato de silício.

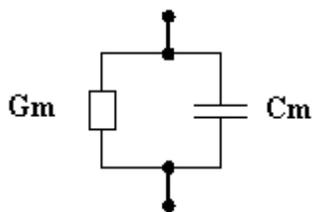


Figura A.10.A - Modelo de medição paralelo em  $G_m$ -condutância medida,  $C_m$ -capacitância medida [53].

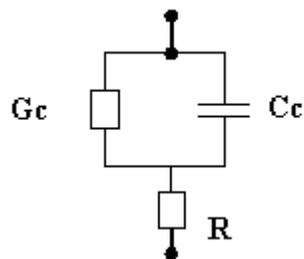


Figura A.10.B - Modelo incluindo  $R_s$  e (B)  $G_c$ -condutância corrigida e capacitância corrigida [53].

A partir da relação entre os modelos A.10.A e A.10. B mostrados na Figura A.10, obtém-se as seguintes expressões:

$$R_s = G_m a / ( G_m a^2 + \omega^2 \cdot C_m a ) \quad (A.9)$$

$$C_c = C_m / [(1 - G_m \cdot R_s)^2 + \omega^2 C_m^2 \cdot R_s^2] \quad (\text{A.10})$$

Onde:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$$

f = Frequência utilizada na medida C-V

C<sub>m</sub> = Capacitância medida na região de acumulação

G<sub>m</sub> = Condutância medida na região de acumulação

C<sub>c</sub> = Capacitância corrigida

Com as medidas de capacitância (C<sub>m</sub>) e condutância (G<sub>m</sub>) na região de acumulação, pode-se calcular a resistência série (R<sub>s</sub>) em A.9. A partir da resistência série, é possível corrigir a curva C-V experimental, utilizando a fórmula de correção para os pontos de capacitância em função da tensão na porta (V<sub>G</sub>), da equação A.10.

#### **A.4- Determinação da densidade de cargas efetivas na estrutura óxido/Si.**

Na estrutura MOS real ocorre a presença de cargas no óxido e na interface óxido/Si, o que causa um deslocamento no eixo da tensão (de V<sub>FB</sub>=0 para V<sub>FB</sub>=V<sub>G</sub>) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) (Figura A.11). A neutralidade global de cargas na estrutura MOS é alcançada pela presença de uma carga imagem no semicondutor ou no metal correspondente às cargas no óxido e na interface óxido/Si. Define-se como densidade de cargas efetivas no óxido Q<sub>o</sub>/q, a densidade da carga imagem induzida no semicondutor [52,53]. Portanto, pode-se assumir que a carga efetiva Q<sub>o</sub> no óxido compreende os quatro tipos de cargas apresentados.

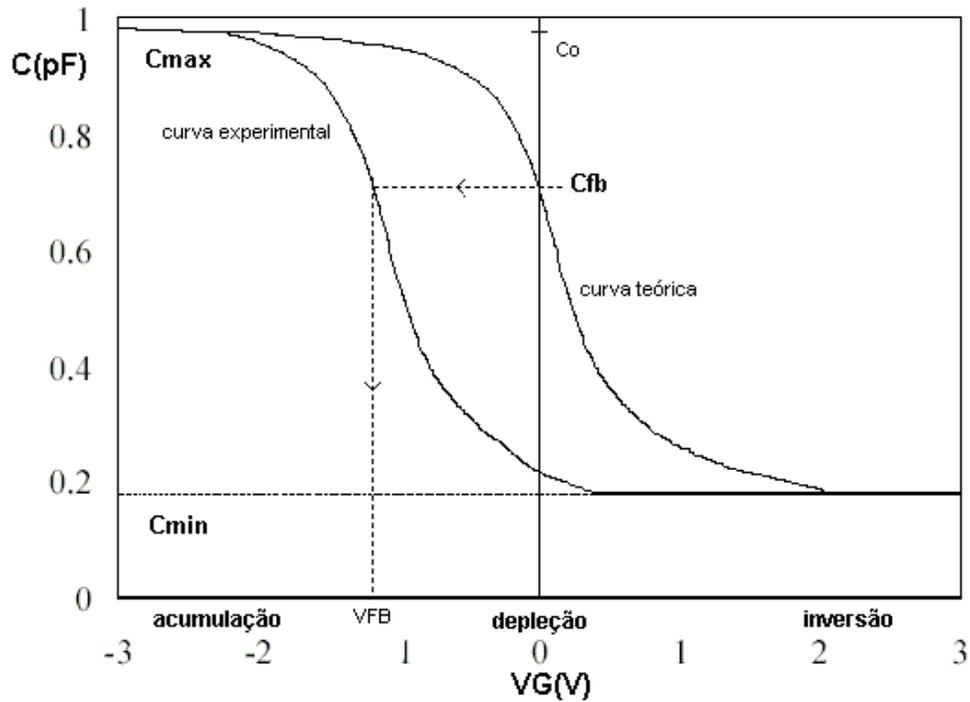


Figura A.11 - Deslocamento no eixo da tensão (de  $V_{FB}=0$  para  $V_{FB}=V_G$ ) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) [52].

#### A.4.1- Procedimento – Determinação de $Q_0/q$ .

Na medida C-V de alta frequência (1 MHz), obtém-se a capacitância diferencial em função da polarização no capacitor MOS. Neste tipo de medida, aplica-se uma tensão em rampa com velocidade baixa entre os eletrodos do capacitor e determina-se  $Q_0/q$  através da comparação entre as curvas C-V experimental e teórica na condição de banda-plana (potencial de superfície nulo). Utilizando-se o valor de  $C_{FB}$  ideal obtém-se na curva C-V experimental o valor de  $V_{FB}$  (Figura A.11). Com o valor de  $V_{FB}$ , tem-se pela expressão (A.8) o valor de  $Q_0$ . O método mais usado para determinar  $C_{FB}$  e conseqüentemente  $V_{fb}$  e  $Q_0$  emprega o cálculo recursivo da concentração de dopantes  $N_{A,D}$ .

##### A.4.1.1- Método recursivo de obtenção de $Q_0/q$ [27].

Considerando-se a curva C-V experimental da Figura A.10, determina-se  $Q_0/q$  pelo método recursivo utilizando-se a seguinte seqüência de expressões:

1 ) Da expressão A.1, obtém-se o valor da espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) ou  $t_{ox}$  :

$$t_{ox} = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / C_{ox} \quad (A.11)$$

Onde:

$C_{ox}$  - Capacitância no óxido =  $C_{max}$ -capacitância máxima na condição de acumulação ou  $C_c$ =capacitância máxima corrigida pelo efeito de resistência série (A.10);

$\epsilon_0$  - Permissividade no vácuo -  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  F/cm;

$\epsilon_{ox}$  - Permissividade elétrica do óxido;

$t_{ox}$  - Espessura do óxido;

A - Área do eletrodo superior do capacitor MOS.

2 ) Da expressão A.5, obtém-se a largura da camada de depleção  $W_d$ :

$$W_d = [(C_{max}/C_{min}) - 1] \cdot (\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 \cdot A) / C_{ox} \quad (A.12)$$

Onde:

$C_{min}$ - Capacitância total mínima para condição de inversão; utilizando-se sinal de polarização de alta frequência;

$\epsilon_{Si}$ - Constante dielétrica do silício -  $\epsilon_{Si} = 11,9$ .

3 ) Da equação A.2 obtém-se a concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício  $N_{A,D}$ :

$$N_{A,D} = (4 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \phi_F) / q \cdot W_d^2 \quad (A.13)$$

Onde:

$\epsilon_{si}$  – constante dielétrica do silício;  
 $q$  - carga do elétron -  $q = 1.602 \times 10^{-19}$  C;  
 $W_d$  - largura da camada de depleção;  
 $\phi_F$  - potencial de Fermi, dado por [27]:

$$\phi_F = (kT/q) \cdot \ln[N_{A,D}/n_i] \quad (\text{A.14})$$

Onde:

$(kT/q)$  - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;  
 $N_{A,D}$  - concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício;  
 $n_i$  - concentração de portadores intrínseco no silício -  $n_i = 1.45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ .  
 e  $\phi_F > 0$ , para substrato tipo-p;  
 $\phi_F < 0$ , para substrato tipo-n.

4 ) Substituindo-se a expressão A.12 em A.11, tem-se a expressão para determinação de  $N_{A,D}^*$  recursivamente:

$$N_{A,D} = \{[(4 \cdot \epsilon_{si} \cdot \epsilon_0 \cdot kT)/q] \cdot \ln[N_{A,D}^*/n_i]\}/q \cdot W_d^2 \quad (\text{A.15})$$

Onde:

$\epsilon_{si}$  - coeficiente de permissividade elétrica do silício;  
 $q$  - carga do elétron -  $q = 1.602 \times 10^{-19}$  C;  
 $W_d$  - largura da camada de depleção;  
 $(kT/q)$  - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;  
 $N_{A,D}^*$  - concentração de dopantes obtida recursivamente;  
 $n_i$  - concentração de portadores intrínseco no silício -  $n_i = 1.45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ .

5 ) O valor de  $N_{A,D}^*$  é substituído na expressão da capacitância de banda-plana  $C_{FB}$ , dada por [27]:

$$C_{FB} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / \left\{ t_{ox} + (\epsilon_{ox}/\epsilon_{si}) \cdot [(kT/q) \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_{si} / (q \cdot N_{A,D})]^{1/2} \right\} \quad (A.16)$$

Onde:

$t_{ox}$  - espessura do óxido;  $\epsilon_{ox}$  - permissividade do óxido;

A - área do eletrodo superior do capacitor MOS

q - carga do elétron -  $q = 1.602 \times 10^{-19}$  C;

(kT/q) - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;

$N_{A,D}^*$  - concentração de dopantes obtida recursivamente;

$n_i$  - concentração de portadores intrínseco no silício -  $n_i = 1.45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ .

6 ) Substituindo-se este valor de  $C_{fb}$  na curva C-V (Figura A.9), obtém-se o valor correspondente da tensão de banda-plana  $V_{fb}$ , que substituído na expressão:

$$Q_o/q = [ \phi_{MS} - V_{FB} ] \cdot C_{ox}/q \cdot A \quad (A.17)$$

que é similar a expressão A.8,

Onde:

$C_{ox}$  - capacitância no óxido =  $C_{max}$  - capacitância máxima para condição de acumulação;

q - carga do elétron -  $q = 1.602 \times 10^{-19}$  C;

A - área do eletrodo superior do capacitor MOS;

e  $\phi_{MS} = \phi_M - \phi_S$  - diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor;

com  $\phi_S = -\phi_F$  e para diferentes eletrodos de porta : Al  $\Rightarrow \phi_M = -0.6$  V

Si-poli  $N^+ \Rightarrow \phi_M = -0.55$  V

Si-poli  $P^+ \Rightarrow \phi_M = 0.55$  V

# Anexo B - Elipsometria

---

A elipsometria é uma técnica utilizada para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de um filme transparente de uma ou mais camadas e de um ou mais materiais sobre um substrato a partir da mudança das características de polarização da luz refletida por sua superfície [54].

A mudança de estado da polarização da luz depois da reflexão pode ser expressa em função da razão  $\rho$  entre os coeficientes de reflexão  $R^p$  e  $R^s$  para a luz paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente. A expressão complexa:

$$\rho = R^p/R^s = \text{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{B.1})$$

define os dois ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$ , que são denominados ângulo azimutal e de diferença de fase, respectivamente. Estes dois ângulos determinam completamente as duas constantes ópticas  $\eta$  (índice de reflexão) e  $k$  (coeficiente de absorção) num meio refletor.

## B.2 – Formulação Matemática

### B.2.1 – Princípios Físicos

A onda eletromagnética ao incidir em um meio permite que os elétrons pertencentes aos átomos do meio oscilem na frequência da onda. Isto retarda a onda de tal forma que sua velocidade  $u$  no meio seja diferente à velocidade  $c$  no vácuo. O índice de refração do meio é uma medida desta mudança de velocidade ( $n = c/u$ ). Além disso, quando as ondas são de alta frequência, os elétrons podem ser excitados a estados superiores de energia, absorvendo, portanto a radiação. Assim, também se pode medir a absorção característica do meio. Define-se o índice complexo como  $N = \eta + jk$ , onde  $k$  é a constante de absorção de meio.

## B.2.2- Teoria Macroscópica (Equações Gerais)

Quando uma onda eletromagnética é refletida pela superfície de um material, a amplitude da onda refletida depende das propriedades do material, do ângulo de incidência, e da polarização da onda. Uma onda p tem seu vetor de campo elétrico  $E_{ip}$  paralelo ao plano de incidência, enquanto as ondas s têm seu vetor campo elétrico  $E_{is}$  perpendicular ao plano de incidência. Para uma superfície refletora, as componentes da onda incidente,  $E_{is}$  e  $E_{ip}$ , e refletida,  $E_{rs}$  e  $E_{rp}$  relacionam-se de acordo com:

$$E_{rp} = r_p E_{ip} \quad (B.2)$$

$$E_{rs} = r_s E_{is} \quad (B.3)$$

onde  $r_p$  e  $r_s$  são os coeficientes de Fresnel (números complexos) de reflexão entre os meios envolvidos.

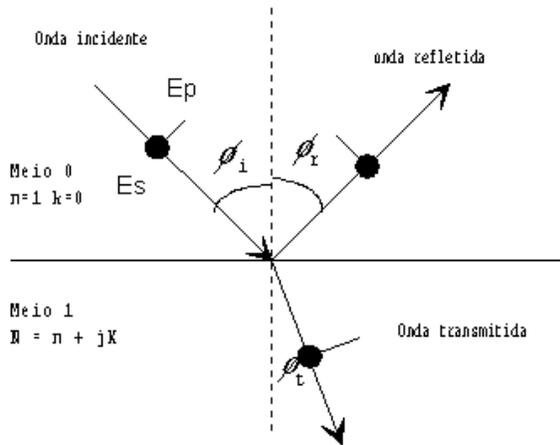


Figura B.1 – Ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida na superfície do material. A onda será polarizada perpendicularmente ao plano [54].

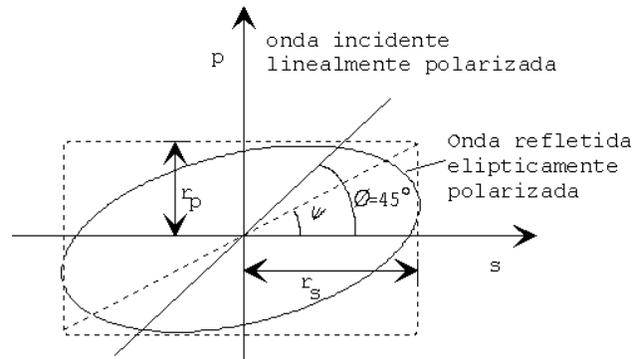


Figura B.2 – Onda incidente linearmente polarizada e onda refletida elípticamente polarizada [54].

A elipsometria é a espectrometria de polarização, pois mede a mudança na polarização da luz refletida de uma superfície. Geralmente, define-se o ângulo  $\theta_i = 45^\circ$  entre s e p para a luz incidente linearmente polarizada, assim as amplitudes de s e p do campo incidente são iguais e estão em fase.

O vetor campo elétrico da luz refletida em geral traça uma elipse (Figura B.2), onde a orientação e as dimensões do eixo maior e menor dependem da razão  $\rho$  entre os valores de  $r_p$  e  $r_s$ , e da diferença de fase relativa  $\Delta$  entre as duas ondas. Assim  $\rho$ , é dado por:

$$\rho = r_p / r_s = [E_{rp}/E_{ip}]/[E_{rs}/E_{is}] = \text{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{B.4})$$

Esta expressão (B.4) é a mesma que a (B.1), sendo que utiliza-se os símbolos  $R^p$  e  $R^s$  para a reflexão do sistema geral constituído de multicamadas e  $r_p$  e  $r_s$  para a reflexão do sistema com apenas uma interface (Figura B.1). As expressões (B.1) e (B.4) definem os dois ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$ . Estes dois ângulos determinam completamente as duas constantes ópticas  $\eta$  (índice de refração) e  $k$  (coeficiente de absorção) em um meio isotrópico refletor.

Será estudada a medida elipsométrica de um sistema de três fases, constituído de um substrato coberto por um filme.

### B.2.3 – Sistemas de Três Fases (Substrato Coberto Por Um Filme)

Para o caso de uma amostra com uma estrutura ar (meio 0)/filme (meio1)/substrato (meio 2), os coeficientes complexos de Fresnel são definidos considerando-se a contribuição das reflexões da camada inferior (substrato) e a mudança de fase múltipla que ocorre (Figura B.3), assim [52]:

$$R^p = [r_{01}^p + r_{12}^p \exp(-j2\beta)]/[1 + r_{01}^p r_{12}^p \exp(-j2\beta)] \quad (\text{B.5})$$

$$R^s = [r_{01}^s + r_{12}^s \exp(-j2\beta)]/[1 + r_{01}^s r_{12}^s \exp(-j2\beta)] \quad (\text{B.6})$$

onde  $r_{01}^p$ ,  $r_{01}^s$ ,  $r_{12}^p$  e  $r_{12}^s$ , correspondem aos coeficientes de amplitude para as interfaces ar/filme(01) e filme/substrato (12). Com:

$$\beta = 2\pi(d/\lambda)\{N_{12} - N_0 \sin^2(\phi_1)\} \quad (\text{B.7})$$

sendo  $N_0$ ,  $N_1$ , e  $N_2$  os índices de refração complexos do meio, do filme e do substrato respectivamente.  $\phi_0$  é o ângulo de incidência na superfície e  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são os ângulos de refração do meio 0 para o meio 1 e do meio 1 para o meio 2, respectivamente  $\beta$  representa a diferença de fase gerada pelas diversas reflexões nas interfaces do filme, sendo função do ângulo de incidência  $\phi_0$ , da espessura  $d$  do filme, do índice de refração  $N_1$  do filme e do comprimento de onda no vácuo da luz incidente  $\lambda$ . Para o caso do sistema ar-filme (não absorvente) considera-se o coeficiente de extinção do ar e do filme igual a zero. Isto facilita o tratamento das equações acima, o que permite obter uma solução analítica das equações elipsométricas com as constantes ópticas em função de  $r$ .

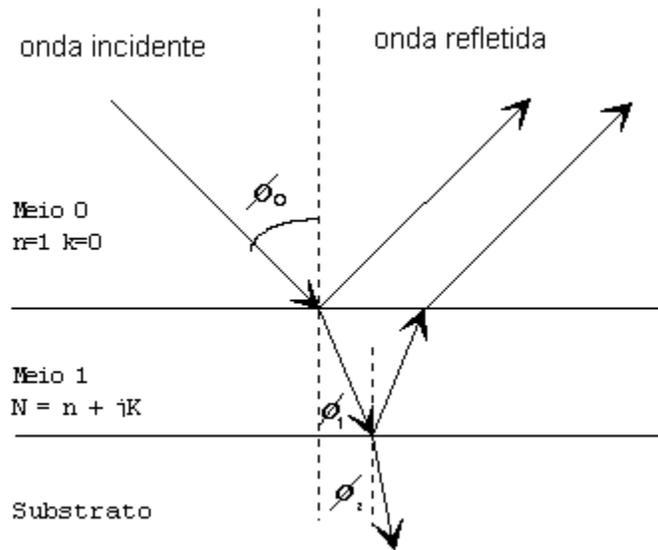


Figura B.3 – Substrato coberto por um filme [54].

Para calcular a espessura do filme, conhecendo-se seu índice de refração, utiliza-se a equação:

$$\rho = R_p / R_s \tag{B.8}$$

cujas incógnitas são a variável  $d$  contida em  $\beta$ . Explicitando-se a espessura  $d$ , tem-se:

$$d = (\lambda\beta/2\pi) \{N_1^2 - N_0^2 \sin^2(\phi_0)\} \tag{B.9}$$

# Anexo C - Espectroscopia de Infravermelho (IR-FFT)

---

## C.1 - Explicação da Técnica [33]

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente  $12.800$  a  $10\text{cm}^{-1}$ . Esta região do espectro referente ao infravermelho é convenientemente dividida em 3 devido ao fato das técnicas e aplicações de métodos baseados nessas três regiões espectrais diferirem consideravelmente. São elas: infravermelho próximo (variando de  $12.800$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ ), médio (de  $4.000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) e distante ( $200$  a  $10\text{cm}^{-1}$ ).

O espectro infravermelho de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares pode ser resumido se considerarmos que todos eles se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro.

A radiação infravermelha não é energética suficiente para causar as transições eletrônicas como aquelas causadas pela radiação ultravioleta, visível e raios-X. Assim, a absorção de radiação infravermelha está muito restrita a espécies moleculares que têm diferenças pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais.

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é definido pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga. Quando uma molécula polar vibra, ocorre uma variação regular do momento dipolar e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência de radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular; a absorção de

radiação é a consequência. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

Nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homonuclear, como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc; conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver no infravermelho. Com a exceção dos poucos compostos desse tipo, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação infravermelha.

A energia necessária para causar uma mudança de nível rotacional corresponde à radiação de 100cm<sup>-1</sup> ou menos. Em líquidos ou sólidos, os níveis rotacionais são quantizados assim como nos gases, entretanto, as colisões intermoleculares e interações causam o alargamento das linhas discretas e bem definidas encontradas quando a absorção por gases no infravermelho distante é analisada.

Os níveis de energia vibracionais também são quantizados e, para a maioria das moléculas, a diferença de energia entre estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio. O espectro infravermelho de um gás consiste normalmente de uma série de linhas proximamente espaçadas, porque há vários estados rotacionais de energia para cada estado vibracional. Por outro lado, a rotação está rigorosamente restrita em líquidos e sólidos; em tais amostras, as linhas discretas vibracionais/rotacionais desaparecem, deixando apenas picos vibracionais alargados.

As posições relativas dos átomos em uma molécula não estão fixadas exatamente; variam continuamente como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. Para uma molécula diatômica ou triatômica simples, é fácil definir o número e a natureza de tais vibrações e relacioná-las a energias de absorção, mas uma análise desse tipo fica difícil para uma molécula de muitos átomos. Além disso, as moléculas grandes não têm apenas um grande número de centros de vibração, como também podem apresentar interações entre vários centros que precisam ser levadas em conta.

As vibrações caem nas categorias de estiramento e deformações angulares. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos: tesoura (designada pelo termo em inglês *scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*).

## C.2 - Aplicação da Técnica em Filmes de Óxido de Titânio

As medidas deste trabalho foram realizadas utilizando um espectrômetro automático modelo BIO-RAD FTS-40, com fonte de He-Ne. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera inerte, nitrogênio, para minimizar a detecção da água e do dióxido de carbono do ambiente. Como background foi utilizada uma lamina de silício com as mesmas características de orientação, de resistividade e de dopagem dos substratos onde foram depositados os filmes de óxido de titânio. Em seguida, foram realizadas as medidas dos filmes de óxido de titânio obtidos neste trabalho.

De acordo com a literatura [32,33], as vibrações do modo stretching  $\nu(\text{Ti-O-Ti})$  do dióxido de titânio na fase cristalina anatase são encontradas por volta de  $435\text{cm}^{-1}$ , enquanto que o mesmo modo vibracional na estrutura cristalina rutilo é encontrada por volta de  $490\text{cm}^{-1}$ . O modo vibracional stretching  $\nu(\text{Ti-O})$  na estrutura anatase pode ser encontrado em  $511\text{cm}^{-1}$  e em  $610\text{cm}^{-1}$  na fase rutilo. O modo óptico longitudinal do dióxido de titânio também já foi descrito em  $835\text{cm}^{-1}$  na fase anatase. A formação de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  pode ser identificada pelo infravermelho por volta de  $480\text{cm}^{-1}$ . A formação de silicatos de titânio ( $\text{TiSiO}$ ) já foi reportada por volta de  $930\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, o óxido de silício apresenta três picos principais de absorção por volta de  $1075\text{cm}^{-1}$ ,  $810\text{cm}^{-1}$  e  $450\text{cm}^{-1}$ , que correspondem aos modos de vibração stretching, bending e rocking.

# Anexo D - Espectroscopia Raman

---

## D.1 – Introdução à Técnica [33]

Quando a radiação passa por um meio transparente, as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. O comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas diferem do feixe incidente, e os deslocamentos do comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. A teoria do espalhamento Raman mostra que o fenômeno resulta no mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas que estão presentes na absorção no infravermelho. Há, no entanto, diferenças suficientes nos tipos de grupos que são ativos no infravermelho e no Raman, tornando as técnicas complementares. Para a análise de espécies inorgânica, a técnica Raman é freqüentemente superior porque as energias vibracionais de ligações metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700 $\text{cm}^{-1}$ , uma região no infravermelho que é difícil de ser estudada experimentalmente. Para a realização das medidas foi utilizado o equipamento modelo NTEGRA Spectra, localizado no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), cujo comprimento de onda do laser é igual a 488nm.

## D.2 – Explicação da Técnica

O efeito Raman ocorre quando um feixe intenso de radiação monocromática atravessa uma amostra que contém moléculas que sofrem uma variação na polarizabilidade enquanto elas vibram. Para que um modo vibracional torne-se ativo na região do infravermelho, a vibração deve causar um momento de dipolo permanente na molécula. O momento de dipolo é o produto da carga do dipolo e da distância de separação das cargas. Para uma vibração ser ativa no efeito Raman, a polarizabilidade da molécula deve mudar durante a vibração. Polarizabilidade é o valor do momento de dipolo induzido dividido pela força do campo magnético que induz o momento de dipolo. Em outras palavras, a nuvem de elétrons da molécula deve estar mais deformada em

um extremo da vibração do que no outro. O que é um efeito quântico. Desta forma o espalhamento do laser envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação na molécula, seguido da reemissão da radiação enquanto a ligação retorna ao seu estado normal.

# Anexo E - Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy, AFM)

---

## E.1 – Explicação da Técnica [33]

O microscópio de força atômica (AFM), que foi inventado em 1986, permite resolução de átomos individuais tanto em superfícies condutoras quanto isolantes. Nesse método uma alavanca flexível e sensível à força é deslocada com um padrão de rastreamento sobre a superfície da amostra. A força que age entre a alavanca e a superfície da amostra causa flexões diminutas da alavanca, que são detectadas por meios ópticos. Durante uma varredura, a força na ponta é mantida constante pela movimentação para cima e para baixo da ponta, o que fornece a informação topográfica. A vantagem do AFM é que ele é aplicável a amostras não condutoras.

O método mais comum de se detectar a flexão da alavanca que segura a ponta, é quando um feixe de laser é refletido de um ponto da alavanca para um fotodiodo segmentado que detecta o movimento da sonda. A saída do fotodiodo então controla a força aplicada à sonda, de modo que ela fica constante.

No modo de operação batida, ou não contato, é o método que melhor preserva o filme analisado. Isso porque quando a ponta está em contato constante com a superfície da amostra, a força para baixo na ponta pode não ser suficiente para evitar danos na superfície da amostra. Deste modo, este problema pode ser evitado por um processo no qual a ponta entra em contato com a superfície apenas por um curto período de tempo, periodicamente e então é removida da superfície (modo operação batida). Neste modo a alavanca oscila em uma frequência de algumas centenas de quilohertz. A oscilação é obtida por uma força constante e a amplitude é monitorada continuamente. A alavanca é posicionada de modo que a ponta toque a superfície apenas na parte inferior de cada ciclo de operação.

Para a aquisição da imagens AFM foi utilizado o equipamento modelo NTEGRA Spectra operando no modo não contato. Com o auxílio do *software* de manipulação e processamento de imagens *Image Analysis 2.2.0*, foi possível obter as imagens tridimensionais, os valores da rugosidade RMS (*Root Mean Square Roughness*) e do tamanho de grão de cada um dos filmes.

As imagens obtidas através do software *Image Analysis 2.2.0* são apresentadas na Figuras 3.5 e os dados extraídos destas imagens estão contidos na Tabela 3.5, excetos os cálculos de diâmetro de grão do filme Ti<sub>10</sub> cujo tratamento térmico foi feito em 1200°C.

# Anexo F - Espectroscopia de Retroespalhamento (Rutherford Backscattering Spectrometry – RBS)

---

## F.1 – Explicação da Técnica [55]

Para a obtenção de um espectro de RBS uma fonte de íons de He é acoplada a um acelerador de forma a gerar um feixe colimado e monoenergético ( $E_0$ ). Este feixe é direcionado para a amostra a ser analisada, de forma que ao incidir na mesma, uma fração destes íons será absorvida e outra pequena fração será retroespalhada. Uma pequena parte desta fração que foi retroespalhada chegará a um detector com diversos valores de energia  $E$ . Desta forma, a técnica RBS se resume na medida da energia de partículas de um feixe monoenergético (partículas  $\alpha$ , ou seja, íons de  $\text{He}^+$ ) que sofreram colisões com os átomos do alvo que desejamos analisar (filme fino) e que foram retroespalhadas. Esta técnica apresenta como vantagem a possibilidade de resolver os espectros obtidos através de um modelo que usa mecânica clássica, pois assume que as colisões entre as partículas são elásticas. Desta forma, para modelar o problema a partir da mecânica clássica consideramos que um íon de He (partícula de massa  $M_1$ , ou seja, o projétil) colide elasticamente com o átomo do alvo que está parado (partícula com massa  $M_2$ ). Para que esta aproximação seja válida, consideramos que a energia  $E_0$  dos íons de He seja muito maior do que a energia de ligação dos átomos do material que será analisado. Assim, aplicando as equações de energia e momento e resolvendo o sistema de equações, obtemos uma relação entre a energia do íon espalhado após a colisão, a massa do átomo do alvo e o ângulo de espalhamento  $\theta$ . Como o RBS é uma técnica que analisa partículas que foram retroespalhadas, desejamos que a energia final dos íons de He seja o mais próximo de zero, o que implica dizer que houve uma colisão frontal onde a partícula incidente foi espalhada com um ângulo  $\theta$  muito próximo de  $180^\circ$ . Para detectar a energia do feixe retroespalhado de íons de He detectores são colocados próximos ao ângulo de incidência do feixe ( $180^\circ$ ), ou seja, por volta de  $170^\circ$ .

Para determinar o número de partículas que são espalhadas nesta direção específica de  $170^\circ$  (onde o detector é posicionado) é utilizado o conceito de “seção eficaz diferencial de espalhamento”, que identifica a probabilidade de um espalhamento resultar em um sinal no

detector. No RBS, a seção eficaz diferencial de espalhamento é normalmente dada pela fórmula de Rutherford, que é obtida a partir do cálculo da seção eficaz para uma colisão elástica e leva em conta apenas a repulsão Coulombiana entre os núcleos. Considerando que  $M_1 \ll M_2$ , a fórmula de Rutherford é escrita da seguinte forma:

$$\sigma \propto \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \quad (\text{F.1})$$

Onde  $Z_1$  é o número atômico do projétil,  $Z_2$  é o número atômico do alvo e  $E$  é a energia do projétil antes da colisão. A seção eficaz ( $\sigma$ ) tem dimensão de área e é proporcional à probabilidade do espalhamento produzir um sinal no detector. Entretanto, quando a energia do íon incidente for muito alta, ou o  $Z_2$  for muito baixo, existe a probabilidade do íon atravessar a barreira Coulombiana e se aproximar do núcleo do átomo do alvo, experimentando em parte da sua trajetória forças nucleares. Para corrigir os desvios que esta interação pode somar à seção eficaz de retroespalhamento de Rutherford. Quando são pequenos, estes desvios costumam ser corrigidos através de programas de computador. Estes programas adicionam à fórmula um valor multiplicativo para a correção  $\gamma \approx 1$ . Desta forma, a fórmula fica:

$$\sigma \propto \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \cdot \gamma \quad (\text{F.2})$$

## F.2 - O Espectro de RBS [55]

A espectroscopia de RBS é mais sensível a átomos de maior massa. Isso pode ser visto através da fórmula da seção de choque eficaz obtida. Observamos que a seção de choque eficaz é proporcional a  $Z_2$ , portanto, para um dado projétil, átomos mais pesado tem seções eficazes maiores do que átomos mais leves.

Desta forma, quando o filme analisado é composto de apenas um tipo de átomo espalhador, o espectro RBS apresenta um único degrau. Este degrau corresponde ao valor máximo de energia das partículas alfa espalhadas na superfície dos filmes.

Se o material é formado por mais de um átomo, o espectro RBS apresentará vários componentes. Como a energia das partículas alfa depende da massa do elemento espalhador, o degrau que possui maior energia é aquele correspondente à energia dos íons de He espelhados pelo átomo mais pesado, seguido pelo degrau formado pelo elemento menos pesado e assim por diante até o elemento mais leve.

Quando o filme é espesso o suficiente para que a maior parte da energia dos átomos de He seja absorvida ou espalhada, o sinal representado no gráfico irá até zero no número de canal. Neste caso, ocorre que o sinal de um elemento mais leve pode sobrepor o sinal de um filme espesso. Isto é muito comum em microeletrônica quando são utilizados substratos espessos de silício e foi observado nos espectros por nós obtidos onde o espectro referente ao átomo de oxigênio é sobreposto pelo sinal gerado pelo substrato de silício.

Ainda interpretando o gráfico do espectro RBS, o número de contas de um degrau está relacionado com o número de átomos por unidade de área que geraram este sinal. Para um filme fino que contenha os elementos Ti e O, a razão das concentrações desses elementos pode ser aproximada pela concentração das áreas A dos picos no espectro RBS normalizadas pela seção eficaz  $\sigma$ , ou seja:

$$\frac{[O]}{[Ti]} = (A_O/A_{Ti}) \cdot (\sigma_{Ti}/\sigma_O) \quad (F.3)$$

A partir do gráfico também é possível obter a espessura d do filme fino analisado, desde que d varie pouco de tal forma que o poder de freamento  $\varepsilon$  permaneça aproximadamente constante. A função representada por  $\varepsilon$  descreve a quantidade de energia cinética  $\Delta E$  perdida pelo íon, devido principalmente a colisões com elétrons, ao longo da trajetória dada por  $\Delta x$ , e é dada por:

$$\varepsilon = - \left( \frac{1}{N} \right) \frac{dE}{dx} \quad (F.4)$$

Onde N é a densidade atômica média do material. Esta equação relaciona a diferença em energia das partículas retroespalhadas por átomos na superfície e na interface entre o filme e o substrato com a espessura d do filme do seguinte modo:

$$\Delta E = \epsilon N d \quad (F.5)$$

Desta forma, é possível obter a partir do espectro RBS parâmetros de interesse, como os elementos que compõem o filme fino, suas concentrações e a espessura do filme. Todos estes dados foram determinados simulando os espectros obtidos através do programa RUMP.

Os espectros RBS foram obtidos no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Departamento de Física da Universidade de São Paulo em colaboração com o Professor Doutor Manfredo Tabacnicks.