

Tese de Doutorado

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – FEEC
Departamento de Eletrônica e Microeletrônica – DEMIC
Laboratório de Plasma

Contribuição ao estudo das propriedades dielétricas e mecânicas dos filmes finos de a -C:H, obtidos por PECVD

Aluna Olga Viatcheslavovna Balachova
Orientador Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga (Presidente da Comissão Examinadora)– UNICAMP/FEEC/DEMIC

Profa. Dra. Maria Nídia Ramos Daoud Yacoub - UNISAL

Prof. Dr. Wilmar Bueno de Moraes – UNICAMP/FEEC/DEMIC

Prof. Dr. Alberto Martins Jorge – UNICAMP/FEEC/DEMIC

Prof. Dr. José Antônio Siqueira Dias – UNICAMP/FEEC/DEMIC

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

B183c

Balachova, Olga Viatcheslavovna
Contribuição ao estudo das propriedades dielétricas e mecânicas dos filmes
finos de *a*-C:H, obtidos por PECVD / Olga Viatcheslavovna Balachova. --
Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Edmundo da Silva Braga.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Semicondutores amorfos. 2. Filmes finos de diamantes – Propriedades
elétricas. 3. Membranas (Tecnologia). 4. Medidas elétricas. I. Braga
Edmundo da Silva. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Membros da Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga (UNICAMP/FEEC/DEMIC)_____

Profa. Dra. Maria Nídia Ramos Daoud Yacoub (UNISAL)_____

Prof. Dr. Wilmar Bueno de Moraes (UNICAMP/FEEC/DEMIC)_____

Prof. Dr. Alberto Martins Jorge (UNICAMP/FEEC/DEMIC)_____

Prof. Dr. José Antônio Siqueira Dias (UNICAMP/FEEC/DEMIC)_____

Agradecimentos

Ao professor Dr. Edmundo da Silva Braga pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, paciência, e apoio durante as atividades profissionais.

Ao Dr. Marco Antônio Roberto Alves do Laboratório de Plasma pela valiosíssima cooperação prestada na realização da parte experimental do trabalho.

A Mara, Godoy, e Alexandre Diniz do CCS pela ajuda prestada no decorrer do trabalho.

Ao Roosevelt Droppa Junior (Yuri), meu amigo, pelas frutíferas sugestões na correção ortográfica e gramatical da tese.

A todos do DEMIC, do CCS, e do Laboratório de Óptica pela cooperação e ótimo ambiente do trabalho.

A todos aqueles que participaram indiretamente desse trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

Ao CNPq, FAPESP, CAPES pela bolsa de estudo e financiamento do projeto.

À minha família

Sergey

Elena

Tatiana

Resumo

Na presente dissertação foi realizado um estudo experimental das propriedades dielétricas e mecânicas dos filmes de *a*-C:H. Os filmes foram preparados através da técnica de RF PECVD em CH₄. Foi proposto um novo método de cálculo da permissividade relativa dos filmes de *a*-C:H ($\epsilon_{a-C:H}$), baseado nas medidas C-V de alta frequência das estruturas MOS convencionais e estruturas MCOS (metal-carbono(*a*-C:H)-óxido-silício), onde os filmes de *a*-C:H são eletricamente isolados da superfície de Si através da camada de SiO₂. O método permite fazer uma estimativa dos defeitos polarizados na interface *a*-C:H/Si. Foi estudado o comportamento de $\epsilon_{a-C:H}$ em função da temperatura do recozimento dos dispositivos MCOS, o efeito do filme de *a*-C:H sobre a concentração de cargas na camada de SiO₂, e o efeito da temperatura sobre as propriedades mecânicas dos filmes. Resultados numéricos são apresentados e discutidos. Os filmes de *a*-C:H também foram usados na fabricação de membranas sobre substratos de Si. Foi desenvolvida a tecnologia de fabricação dessas membranas, cujas características se mostraram estáveis. O recozimento dos filmes de *a*-C:H a temperaturas não muito altas pode fazer destes um material mais atraente para aplicações na área de micro-óptica e micromecânica.

Abstract

Dielectric and mechanical properties of *a*-C:H films were experimentally studied in the present dissertation. The films were prepared by RF PECVD method using methane. A new method of estimation of relative permittivity of *a*-C:H films ($\epsilon_{a-C:H}$) was proposed. This method is based on high-frequency C-V measurements of conventional MOS structures and MCOS ((metal-carbon(*a*-C:H)-oxide-silicon) structures, where *a*-C:H films are insulated from the Si surface with the help of the SiO₂ layer. The method allows to evaluate the polarized defects at the *a*-C:H/Si interface. The $\epsilon_{a-C:H}$ behavior as a function of annealing temperature of the MCOS structures, the effect of *a*-C:H film on the concentration of the oxide charge, and temperature effect on the mechanical properties of the films were studied. Numerical results are presented and discussed. The *a*-C:H films were also used in the production of carbon membranes on Si substrates. The technology of production of such stable membranes was developed. It was concluded that low temperature annealing can make *a*-C:H films more attractive for various applications in microoptics and micromechanics.

Conteúdo

Introdução.....	1
Objetivos do trabalho	4

Capítulo 1. Resumo literário

Parte I. Filmes de carbono amorfo hidrogenado (*a*-C:H)

1.1. Considerações gerais sobre o plasma	6
1.2. Síntese dos filmes de <i>a</i> -C:H	9
1.3. Propriedades dos filmes de <i>a</i> -C:H.....	11
1.3.1. Composição e estrutura.....	11
1.3.2. Propriedades mecânicas	12
1.3.3. Propriedades elétricas	13
1.3.4. Propriedades ópticas.....	14
1.3.5. Efeitos do recozimento térmico sobre a estrutura dos filmes de <i>a</i> -C:H.....	15
1.3.6. Resistência química.....	15

Parte II. Os dispositivos MOS, MCOS, e MCS

1.4. Bandas de energia da estrutura MOS	17
1.5. A capacitância de uma estrutura MOS	19
1.5.1. Acumulação	19
1.5.2. Depleção	20
1.5.3. Inversão	23
1.6. Cargas no sistema MOS.....	25
1.6.1. Cargas fixas no óxido	26
1.6.2. Cargas móveis no óxido.....	28
1.6.3. Cargas capturadas no óxido.....	29
1.6.4. Cargas capturadas na interface Si/SiO ₂	30

1.7.	A estrutura MCS.....	31
1.8.	A estrutura MCOS.....	33

Capítulo 2. Estudo dos dispositivos: técnicas experimentais

2.1.	Processos de fabricação dos dispositivos.....	35
2.2.	Caracterização das lâminas.....	35
2.3.	Limpeza das amostras.....	37
2.4.	Oxidação.....	37
2.5.	Deposição dos filmes.....	38
2.6.	Deposição de alumínio.....	40
2.7.	Fotogravação.....	42
2.8.	Deposição de Au.....	42
2.9.	Recozimento térmico.....	44
2.10.	Medidas C-V.....	45
2.11.	Medidas I-V.....	46
2.12.	Elaboração de dados.....	46
2.12.1.	Capacitor MOS.....	47
2.12.2	Capacitor MCOS.....	48
2.12.3.	Capacitor MCS.....	50

Capítulo 3. Estudo dos dispositivos: resultados

3.1.	Capacitor MOS.....	51
3.2.	Capacitor MCOS.....	55
3.3.	Capacitor MCS.....	63

Capítulo 4. Estudo dos dispositivos: análise dos resultados e conclusões

4.1.	Estruturas MOS.....	67
4.2.	Estruturas MCOS.....	70
4.2.1.	Propriedades dielétricas dos filmes de <i>a</i> -C:H.....	70
4.2.2.	Cargas no sistema.....	73

4.3. Estruturas MCS	75
---------------------------	----

Capítulo 5. Fabricação de membranas de α -C:H

5.1. Introdução	77
-----------------------	----

5.2. Processo de fabricação de membranas de α -C:H.....	78
--	----

5.3. Discussão	79
----------------------	----

Conclusões	85
------------------	----

Trabalhos publicados.....	87
---------------------------	----

Referências bibliográficas	88
----------------------------------	----

Introdução

Desde os trabalhos pioneiros de Aisenberg e Chabit [1], em que foram produzidos filmes duros de carbono extraindo-se íons de um arco de carbono em atmosfera de argônio, e, mais tarde, de Holland e Ojha [2,3], que utilizaram plasma de um hidrocarboneto, os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (*a*-C:H) têm despertado crescente interesse tanto na área da ciência quanto na área da tecnologia em virtude de uma combinação singular de propriedades tecnologicamente interessantes. O interesse científico tem sido despertado pela estrutura incomum desses filmes e pelas propriedades extraordinárias que podem ser amplamente variadas em função das condições de deposição. Os métodos de deposição e as propriedades dos filmes de *a*-C:H já foram cuidadosamente examinadas em vários trabalhos [4-9]. O interesse tecnológico vem da combinação das propriedades físico-químicas desse material, intermediário entre diamante, grafite e polímeros de hidrocarbono, que o torna muito atraente em diversas aplicações; da sua facilidade de obtenção e de seu baixo custo de produção. Aplicando-se as condições apropriadas durante a deposição, é possível obter filmes de *a*-C:H muito duros, quimicamente inertes, eletricamente isolantes, e transparentes na faixa do infravermelho e do espectro visível. Tais filmes possuem um baixo coeficiente de atrito, são capazes de reduzir a permeação de diferentes gases, e são biologicamente compatíveis. Além disso, como esse material contém somente átomos de hidrogênio e de carbono, ele é considerado ecologicamente seguro.

Quanto à terminologia, vários nomes têm sido criados para descrever o material desses filmes, sendo que os mais usados são: “filmes de carbono tipo diamante” (*diamond-like carbon films* ou *DLC films*) e “filmes de carbono amorfo hidrogenado” (*a*-C:H) (*amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films*).

Como a qualidade e as características de muitos produtos fabricados industrialmente são essencialmente determinadas pelas características de suas superfícies, revestimentos de $a\text{-C:H}$ poderiam melhorar significativamente o desempenho de produtos já existentes ou estimular o desenvolvimento de novos produtos. As aplicações comerciais de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado foram investigadas por Tsai e Bogy [5], Woolam *et al.* [10], Enke [11] e, mais recentemente, por Lettington [12], Kimock e Knapp [13]. Surgiram ou têm sido sugeridas as seguintes aplicações: janelas de ZnS e ZnSe para óptica no infravermelho têm sido recobertas por filmes de $a\text{-C:H}$ com o objetivo de aumentar as suas transmitâncias (camada anti-refletora) e proteger o material da umidade e de danos mecânicos [12-15].

Graças ao seu baixo coeficiente de atrito, sua dureza, e sua durabilidade, esses filmes têm sido utilizados como camada anti-abrasiva em cabeças de videocassetes [16,17], em discos rígidos [5,18,19], em *sliders* e cabeças de leitura de discos rígidos [20,21] assim como em janelas de leitores de códigos de barras [13].

A combinação de dureza, alta resistividade elétrica e condutividade térmica relativamente alta permite a aplicação dos filmes de $a\text{-C:H}$ em dispositivos de controle de temperatura (*thermal management devices*) em multichips [13].

A resistência aos agentes corrosivos e o fato de serem biocompatíveis oferecem oportunidades promissoras para aplicações desses filmes na medicina, especialmente em cirurgias de implante [12, 22-24].

Devido à maior velocidade de propagação do som entre todos os materiais conhecidos (~ 11 km/s) [25], os filmes de $a\text{-C:H}$ são muito atraentes para aplicações em dispositivos cujo funcionamento baseia-se na utilização de ondas acústicas superficiais (*surface acoustic waves – SAW*) [26,27].

Podemos mencionar também os sucessos obtidos no uso dos filmes de a -C:H como máscaras em processos fotolitográficos na fabricação de dispositivos para microeletrônica [28-30]. Nesse caso, a sua aplicação é baseada na sua estabilidade térmica, na boa seletividade no plasma em relação ao material do substrato (corrosão seca), e na boa resistência ao ataque químico (corrosão úmida).

Além disso, os filmes hidrogenados têm desempenhado um papel importante em trabalhos experimentais recentes, relacionados à fusão termonuclear: eles têm sido usados como camadas protetoras nas paredes de reatores de fusão [31-35].

Os filmes de a -C:H podem ser fabricados através de diversas técnicas, como por exemplo, por evaporação em vácuo e deposição química em plasma de microondas. Um dos métodos mais usados é a técnica de deposição química em plasma de rádio frequência utilizando um hidrocarboneto (metano, etano, butano, propano, etileno, etc.) como fonte gasosa. Os filmes de a -C:H podem ser depositados sobre vários tipos de substratos como metais, cerâmica e semicondutores.

Objetivos do trabalho

O aumento significativo da complexidade dos dispositivos eletrônicos modernos exige aplicação de novos materiais na produção de seus componentes. O interesse crescente nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (*a*-C:H) por parte da indústria microeletrônica estimula as pesquisas nesta área. Em nosso laboratório, foram executados vários trabalhos [30,36-42] dedicados à deposição e ao estudo das propriedades dos filmes de *a*-C:H. A realização destas pesquisas tornou-se possível graças a uma longa etapa de desenvolvimento e modernização do equipamento experimental.

O presente trabalho é mais uma contribuição ao estudo de filmes finos de carbono amorfo (*a*-C:H). O trabalho é dividido em duas partes:

I. Na primeira parte (capítulos 2 - 4) são estudados dois tipos de capacitores MIS (metal-isolante-semicondutor): MCOS (metal(Al)-carbono(*a*-C:H)-óxido(SiO_2)-semicondutor(Si)) e MCS (metal(Al)-carbono(*a*-C:H)-semicondutor(Si)). O estudo foi realizado através do método de medidas C-V de alta frequência com subsequente análise comparativa das características obtidas com aquelas do capacitor MOS (metal(Al)- SiO_2 -Si) convencional, em função da temperatura de tratamento térmico posterior dos substratos.

Nesta etapa é examinado o efeito do filme de *a*-C:H sobre a concentração das cargas no óxido, são discutidos os processos ocorridos na interface *a*-C:H / Si, é obtido o valor da permissividade relativa do *a*-C:H e é estudado o seu comportamento em função da temperatura em que é feito o tratamento térmico desses filmes.

A característica de I-V da junção MCS também é analisada, e são avaliadas a resistividade dos filmes *a*-C:H e a tensão de início da condução dessa junção.

II. A segunda parte do trabalho, apresentada no capítulo 5, é dedicada à obtenção de membranas finas (com espessura menor que $1\ \mu\text{m}$) de filmes de $a\text{-C:H}$ através de um novo método.

Enquanto na obtenção de membranas por métodos tradicionais a corrosão do substrato é feita depois da síntese dos filmes de $a\text{-C:H}$ sobre a sua superfície, nós estudamos a possibilidade de obtenção de membranas depositando o filme sobre a superfície do substrato já pré-corroído.

Esta parte do trabalho é apresentada no capítulo 5.

Para obtenção dos filmes finos de carbono ($a\text{-C:H}$) sobre óxido de silício, foi utilizado o método de deposição química por plasma de rádio frequência (*Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – RF PECVD*), tendo como fonte gasosa o metano (CH_4).

Capítulo 1.

Parte I. Filmes de carbono amorfo hidrogenado (*a*-C:H)

Nesta parte, será discutida a síntese dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (*a*-C:H) no plasma de metano, assim como as propriedades de tais filmes.

1.1. Considerações gerais sobre o plasma

O plasma é um gás parcialmente ionizado composto de elétrons, íons e espécies neutras (átomos, radicais livres e moléculas). De um modo geral, o plasma é formado através da aplicação de um campo elétrico intenso como, por exemplo, um campo elétrico de rádio-frequência (RF) ou de microondas, ao volume gasoso.

O plasma usado em microeletrônica para deposição/corrosão de materiais se apresenta como uma descarga luminosa em um gás sob uma pressão entre 0,1 mTorr e 10 Torr (de $1,33 \times 10^{-4}$ mbar a $1,33 \times 10^1$ mbar), caracterizado por uma concentração de elétrons de 10^8 a 10^{13} cm⁻³, cuja energia cinética média está entre 1 e 10 eV. Como a temperatura dos elétrons no plasma é maior que a temperatura dos íons (temperatura do gás), há aí um desequilíbrio termodinâmico entre os elétrons e os íons. Em média, as densidades de elétrons e de íons são quase iguais e, na maioria dos plasmas, são muito menores que as densidades de espécies neutras: normalmente, há uma só partícula carregada para cada $10^4 - 10^6$ partículas neutras. A densidade de elétrons (ou íons) é chamada de densidade (ou ionização) do plasma.

Os elétrons são responsáveis pela ionização e dissociação dos gases utilizados. Eles são acelerados pelo campo elétrico gerado e produzem, através das colisões com as moléculas do gás quimicamente inerte, átomos e fragmentos moleculares altamente reativos. Como a mobilidade dos elétrons é muito maior que a dos íons, os primeiros se deslocam em direção às paredes do

reator e aos eletrodos em maior número, esvaziando desta maneira, as regiões próximas às superfícies e acumulando uma carga negativa nos eletrodos e nas superfícies que estejam em contato com o plasma. Com isso, surge um campo elétrico negativo que repele os elétrons próximos às paredes, fazendo com que o fluxo destes diminua até se igualar ao fluxo de íons positivos, os quais se deslocam na direção oposta, e conseqüentemente com que o plasma atinja uma condição de equilíbrio termodinâmico estável. Os íons positivos, que atingem a borda do volume principal do plasma, são acelerados nesta região em direção aos eletrodos, bombardeando suas superfícies. A região de depleção que separa o volume principal do plasma das superfícies do reator é conhecida como região de sombra ou bainha (*ion sheath*) [34] (fig. 1.1).

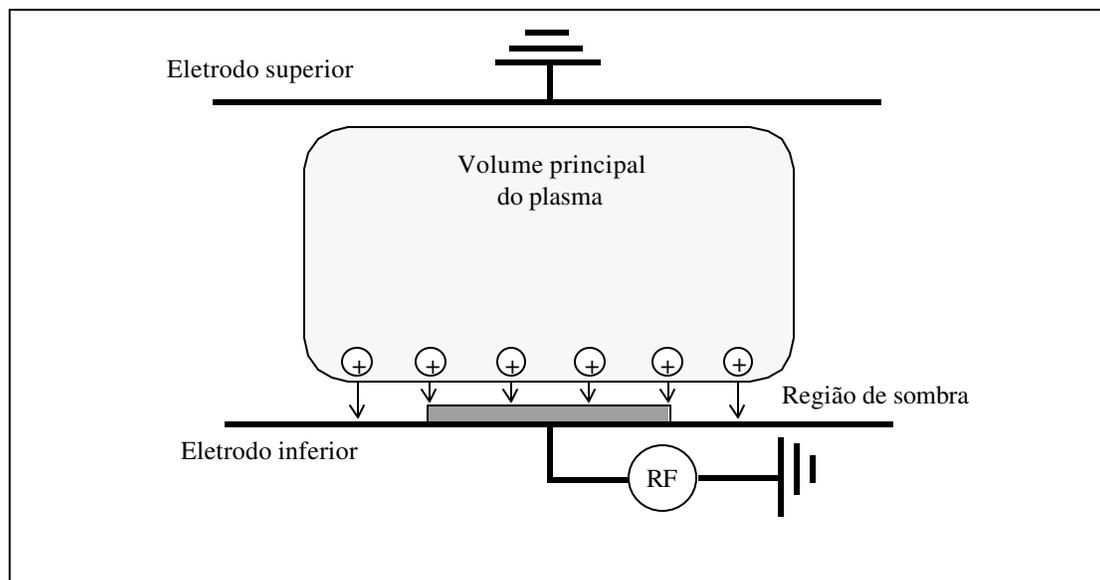


Figura 1.1. Plasma de RF num reator de placas paralelas.

Esta região parece ser relativamente mais escura devido à falta de excitação eletrônica por colisões. A largura do *ion sheath* é uma função da tensão, pressão, composição do gás e até do tempo, e seu valor normalmente vai de 0,01 a 1 cm.

Tomando em consideração as mobilidades dos íons e dos elétrons, há uma distribuição dos potenciais estabelecidos dentro da câmara de reações (fig. 1.2). O volume principal do plasma está sob um potencial V_p mais alto ("mais positivo") do que os eletrodos. Há uma grande queda do potencial $|-V_{dc}|$ na região de sombra em direção ao eletrodo que está sob tensão (catodo), enquanto a queda do potencial em direção ao eletrodo aterrado é menor. Isso significa que a energia dos íons que bombardeiam o catodo (ou substratos colocados em cima dele) é maior que a energia dos íons que bombardeiam o eletrodo aterrado e as paredes da câmara. Essa distribuição dos potenciais é válida somente para os campos elétricos de altas frequências (de 400 kHz a 40 MHz).

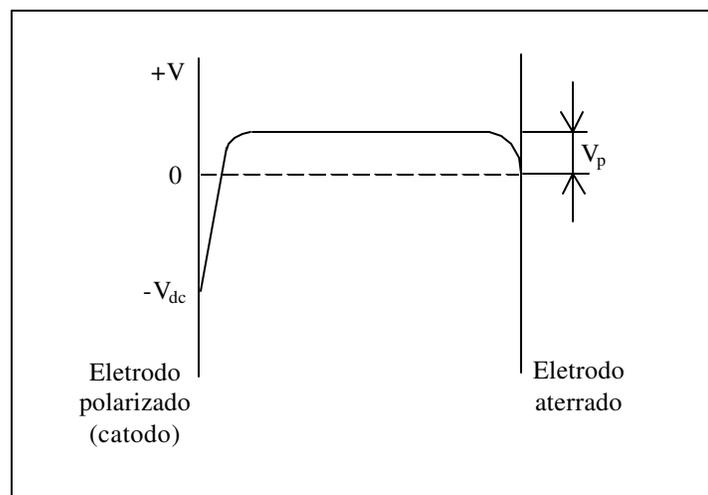


Figura 1.2. Distribuição do potencial médio no tempo em função da posição em um plasma de RF (altas frequências) num reator de placas paralelas [35].

Como já foi mencionado, os íons positivos que atingem as bordas da região luminosa são acelerados no *ion sheath*. Na região de altas frequências (acima da chamada frequência superior de transição dos íons (FSTI)), eles não conseguem seguir as variações da tensão do campo que

muda sua direção muitas vezes antes de um íon atravessar a região de sombra. Nesse caso, eles são acelerados pelo potencial médio em função do tempo, cujo valor é igual a V_{dc}/π [43,44]. Na região de baixas frequências (abaixo da chamada frequência inferior de transição dos íons (FITI)), os íons já respondem diretamente ao campo oscilante, e a energia máxima deles é igual ao valor do potencial máximo da região de sombra, V_{dc} . Para o campo elétrico de frequência maior que FITI e menor que FSTI, a energia máxima de bombardeamento dos íons diminui no intervalo de V_{dc} a V_{dc}/π .

1.2. Síntese dos filmes de *a*-C:H

Na fig. 1.3 é mostrado esquematicamente o mecanismo de deposição dos filmes de *a*-C:H em plasma de metano, proposto por Mutsukura *et al.* [45].

Na primeira etapa do processo de deposição dos filmes de *a*-C:H, as moléculas de CH₄ sofrem colisões inelásticas com os elétrons do plasma e decompõem-se em átomos de H e radicais neutros CH, CH₂, e CH₃ [46-52].

O tempo de vida dos radicais CH e CH₂ é muito curto, eles recombinaem com átomos de H e moléculas de CH₄ antes de chegar à superfície do substrato. Os radicais CH₃ e C₂H₅, ao contrário, têm um longo tempo de vida.

No plasma de metano, as principais espécies iônicas são: CH₃⁺, CH₄⁺, CH₅⁺ e C₂H₅⁺ [46-52]. A concentração dos íons no plasma depende muito da pressão do gás [48,52]. No plasma de metano excitado a uma frequência de 13,56 MHz e a uma pressão de aproximadamente $1,3 \times 10^{-1}$ mbar, prevalecem os íons CH₅⁺ e C₂H₅⁺ [45]. Quando estes íons atingem a borda do volume principal do plasma, eles se aceleram na região escura em direção ao catodo, bombardeiam a superfície do substrato e, desta maneira, geram as ligações pendentes C- através de reações de

eliminação de hidrogênio da camada superior do filme depositado [45,53]. Os radicais CH_3 são adsorvidos simultaneamente pelas ligações pendentes, formando o filme de $\alpha\text{-C:H}$.

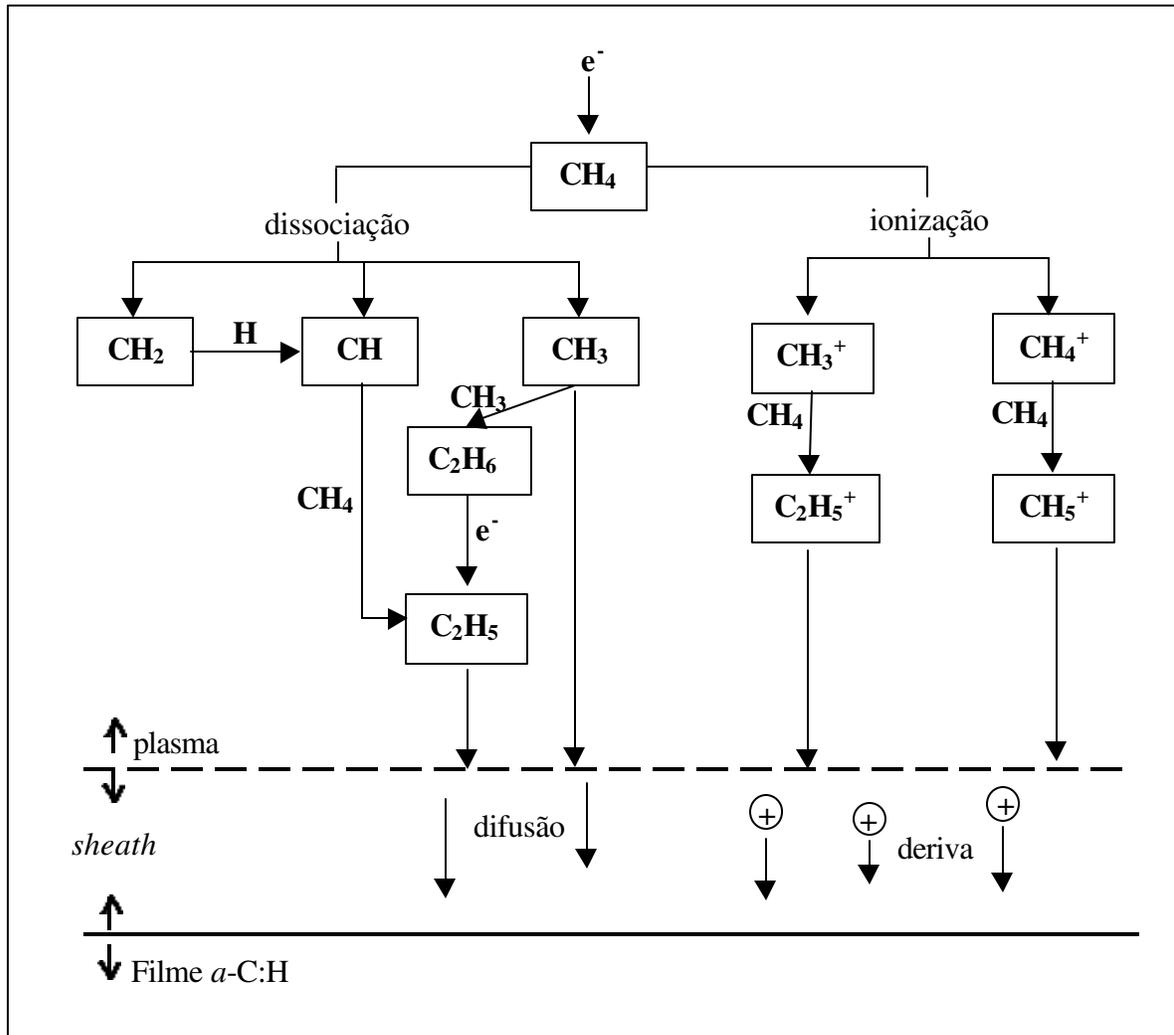


Figura 1.3. Mecanismo da deposição dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$ [45].

Em [41] foi observado que a taxa de deposição do filme de $\alpha\text{-C:H}$ depende da espessura do substrato: no plasma de alta frequência ela é maior para os substratos mais finos.

1.3. Propriedades dos filmes de *a*-C:H

1.3.1. Composição e estrutura

Os filmes de *a*-C:H, como o próprio nome diz, são constituídos por átomos de carbono irregularmente ligados (amorfo) que contêm uma quantidade substancial de átomos de hidrogênio.

Durante a deposição dos filmes de *a*-C:H, a energia dos íons que bombardeiam a superfície do substrato desempenha um papel importante na determinação da estrutura e das propriedades desses filmes [54]. Por sua vez, a energia dos íons depende fortemente da tensão V_{dc} . Foi mostrado [55,56] que no plasma de RF no intervalo $0 \text{ V} < |-V_{dc}| < 100 \text{ V}$ os filmes de *a*-C:H são moles e semelhantes aos polímeros; no intervalo $100 \text{ V} < |-V_{dc}| < 600 \text{ V}$, eles são duros e semelhantes ao diamante; e para $|-V_{dc}| > 600 \text{ V}$, eles são moles e possuem alta concentração de ligações grafíticas.

A estrutura dos filmes de *a*-C:H é complexa e ainda não está completamente entendida. Esta complexidade existe devido à grande variedade de ligações dos átomos de carbono no filme. Os átomos de C formam ligações "carbono - carbono" e "carbono - hidrogênio" nos grupos CH, CH₂, e CH₃ na forma sp^1 , sp^2 , e sp^3 . Fink *et al.* [57] e Dischler *et al.* [58], por exemplo, determinaram que os filmes duros de *a*-C:H contêm cerca de 2/3 de átomos de carbono hibridizados na forma sp^3 (coordenação tetraédrica), 1/3 de átomos de C hibridizados na forma sp^2 (coordenação trigonal), e cerca de 2% de átomos de C hibridizados na forma sp^1 (coordenação linear).

O conteúdo de hidrogênio incorporado nos filmes de *a*-C:H também é uma característica importante, uma vez que tem uma relação direta com as constantes óticas, gap óptico, densidade, relação sp^3/sp^2 e resistividade elétrica [55,58,59]. Atualmente, é possível preparar tais filmes com

quase qualquer concentração de hidrogênio e de ligações sp^3 e sp^2 variando as condições de deposição. A quantidade de hidrogênio incorporado nos filmes pode variar de pequenas porcentagens atômicas a ~50% at. Um filme de a -C:H típico contém 30 - 40% at. de H. Alguns autores [60-63] consideravam que as propriedades desses filmes não dependiam muito da escolha do gás, mas trabalhos recentes [64-66] provaram que o conteúdo de hidrogênio nos filmes e as suas propriedades são fortemente influenciados pela fonte gasosa no processo de deposição.

A densidade dos filmes de a -C:H encontra-se no intervalo de 1,35 g/cm³ a 2,4 g/cm³ [56,58,59,67,68]. Em outros estudos [62,63,69] foram observados valores de densidade dos filmes de a -C:H no intervalo de 1,2 g/cm³ a 2,0 g/cm³. Valores mais baixos de densidade (0,9 g/cm³ [4]) foram obtidos para filmes semelhantes a polímeros. A densidade varia com a temperatura do recozimento posterior do filme. Depois de se recozer a uma temperatura de 450° C, por exemplo, foi observado [59] um aumento de densidade do filme de 5% em relação à densidade inicial, enquanto que ao fazê-lo a uma temperatura de 750° C, o filme apresentou um aumento de densidade de 21%. Provavelmente, como sugere Smith [59], a baixa densidade dos filmes recém-depositados esteja relacionada à presença de hidrogênio ligado a carbono na forma de um componente polimérico. Durante o tratamento térmico, o hidrogênio é removido da estrutura do filme, o que resulta em um material mais denso.

1.3.2. Propriedades mecânicas

Uma das propriedades mais importantes dos filmes de a -C:H é a dureza. Os filmes produzidos através da técnica de PECVD geralmente possuem uma dureza entre 10 e 50 GPa. Entretanto, um dos principais problemas que limita a aplicação dos filmes de a -C:H de alta dureza, é o fato de tais filmes possuírem valores elevados de stress compressivo. Esse stress dificulta a adesão ao substrato e limita as espessuras dos filmes depositados (normalmente, a

delaminação do filme começa a um valor de stress > 2 GPa). O stress dos filmes de *a*-C:H pode ser observado após a sua deposição. Geralmente, quando o filme é preparado a uma temperatura próxima à ambiente, esse stress (chamado intrínseco) aparece durante o seu crescimento através de rearranjos atômicos no filme ocorridos devido ao vínculo deste com o substrato. Os maiores valores de stress foram observados nos filmes de *a*-C:H tipo diamante. Nos filmes poliméricos e grafíticos, foi observada uma redução do stress. Recentemente, foram publicados alguns trabalhos [66,70,71] sobre obtenção de filmes de *a*-C:H de alta dureza (14 - 18 GPa) [70,71] e baixo nível do stress (de 0,22 a 0,70 GPa).

1.3.3. Propriedades elétricas

Como já foi dito na seção anterior, as propriedades dos filmes de *a*-C:H em geral, e a resistividade elétrica, ρ , em particular, dependem muito do conteúdo de hidrogênio incorporado ao filme. Como o conteúdo de hidrogênio varia com as condições de deposição e com o tratamento térmico, o mesmo acontece com o valor de ρ . Os filmes de *a*-C:H de alta resistividade podem ser obtidos, geralmente, através dos métodos de bombardeamento de partículas de alta energia (até 100 eV): deposição por feixe de íons, PECVD, e *sputtering*. Os filmes preparados através de evaporação térmica, ao contrário, possuem uma alta condutividade.

Por exemplo, um filme típico de *a*-C:H preparado através do método de deposição química por plasma a uma temperatura de 250° C e utilizando acetileno (C_2H_2) como fonte gasosa, possui uma resistividade elétrica em torno de 10^{10} Ohm·cm [59]. Já Dischler *et al.* [58] citam um valor de $\rho > 10^{12}$ Ohm·cm (plasma de benzeno (C_6H_6), $P = 36$ mbar, 50° C). Chan *et al.* [72] obtiveram, através do método PECVD em plasma de 6% CH_4 + 94% Ar ($P = 0,4$ mbar) à temperatura ambiente, filmes de *a*-C:H com uma resistividade de 10^6 - 10^8 Ohm·cm.

O tratamento térmico dos filmes de a -C:H a temperaturas relativamente baixas (100-350° C), após a deposição, induz a uma perda de hidrogênio da rede amorfa, e, conseqüentemente, provoca um aumento da resistividade em algumas ordens de grandeza (até 10^{13} Ohm·cm [73]). É interessante que a re-hibridização dos filmes de carbono no plasma de H_2 , a uma temperatura de 400° C, induz à recuperação de hidrogênio e, novamente, à redução de resistividade [73].

A permissividade relativa, $\epsilon_{a-C:H}$, dos filmes de carbono amorfo hidrogenado foi estimada em 2,2 através de medidas C-V das estruturas MCS por Chan *et al.* [72]. Por sua vez, Koeppe *et al.* [74] obtiveram um valor de $\epsilon_{a-C:H}$ igual a 3,0 também medindo as características C-V das estruturas MCS. Nosso trabalho mostrou alguns novos e interessantes resultados que serão discutidos mais detalhadamente nos capítulos 3 e 4.

1.3.4. Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes de a -C:H, tanto quanto as mecânicas e as elétricas, dependem das condições de sua preparação e do tratamento pós-preparatório.

Bubbenzer *et al.* [67], por exemplo, encontram o gap óptico, $E_{opt.}$, desses filmes no intervalo entre 0,8 e 1,8 eV e o índice de refração n entre 1,85 e 2,20 no infravermelho. Estes filmes foram obtidos pelo método de RF PECVD a uma frequência de 2,3 MHz em plasma de benzeno à temperatura ambiente.

Por outro lado, o filme de a -C:H típico, preparado através da técnica de DC PECVD em plasma de acetileno à temperatura de deposição de 250° C, tem o seu gap óptico no intervalo de 2,1 - 2,2 eV e o índice de refração de 1,74 a 1,77 [59]. Foi observado no mesmo trabalho, que enquanto o gap óptico diminui lentamente de 2,2 para 2,0 eV a temperaturas de recozimento até 400° C, e depois, rapidamente até atingir 0 à temperatura de 650° C, a absorção do filme

rapidamente aumenta nessa mesma faixa de temperaturas. O índice de refração também mostra variações conforme a temperatura usada no tratamento térmico pós-preparatório, sendo essas variações mais rápidas no intervalo entre 450° C e 750° C.

1.3.5. Efeitos do recozimento sobre a estrutura dos filmes de *a*-C:H

O modelo para os efeitos do recozimento nos filmes de *a*-C:H foi proposto em [58] (fig. 1.4). Tais filmes foram obtidos via RF PECVD em plasma de benzeno a uma pressão de 36 mbar e à temperatura de deposição de 50° C.

Como foi observado por Dischler *et al.* [58], as alterações das características dos filmes ocorrem em dois regimes: de 150° C a 300° C e de 300° C a 600° C. Eles sugeriram que, até a temperatura de 300° C, o hidrogênio com ligações fracas é convertido termicamente ao hidrogênio com ligações normais. A proporção sp^3/sp^2 cresce indicando a remoção de ligações insaturadas (sp^2) através da captura de H e da formação de ligações cruzadas.

Entre 300° C e 600° C, 75% do hidrogênio volatiliza-se. À temperatura de 600° C, todos os átomos de carbono têm ligações hibridizadas na forma sp^2 , e a rede do filme sofre uma aromatização completa.

1.3.6. Resistência química

Pelos dados da literatura [4], os filmes de *a*-C:H são inertes a solventes orgânicos e ácidos inorgânicos, incluindo HF. Eles são sujeitos à corrosão no plasma de O₂ e CF₄. Esses filmes mostraram melhor resistência ao ataque por plasma de CF₄ do que alguns outros materiais (Si, SiO₂, fotorresiste orgânico AZ 5214) usados em microeletrônica [42]. Eles também são mais resistentes do que o fotorresiste no plasma de O₂ [40].

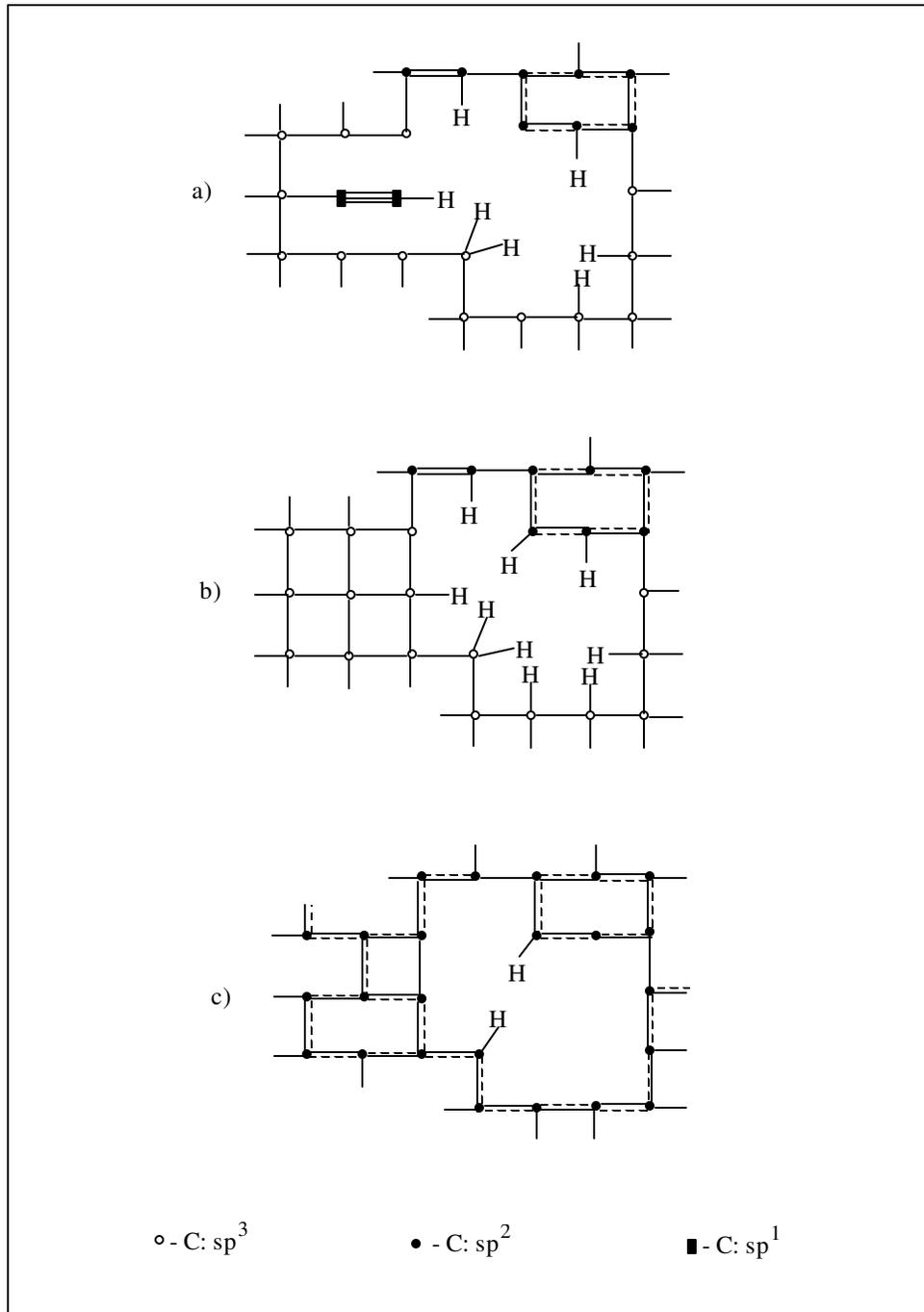


Figura 1.4. Modelo proposto para as transformações estruturais, provocadas pelo tratamento térmico do filme de α -C:H: a) filme não recozido, b) filme recozido à temperatura de 300°C durante 4 horas, c) filme recozido à temperatura de 600°C durante 4 horas [58].

Os filmes de a -C:H são inertes à base KOH: eles foram testados em uma solução quente de KOH durante 5 horas e não foram registradas alterações.

Parte II. Os dispositivos MOS, MCOS, e MCS

Como no presente trabalho foram usadas estruturas MOS, MCOS, e MCS para o estudo dos filmes de a -C:H, com o objetivo de introduzir uma série de parâmetros, diretamente relacionados com os fenômenos aí ocorridos, estas serão discutidas mais detalhadamente.

1.4. Bandas de energia da estrutura MOS

No caso geral, a estrutura (ou diodo) MIS é constituída por uma camada metálica (denominada porta ou eletrodo de porta) sobre um isolante que a separa de um substrato semiconductor. Se o isolante é representado pelo óxido de silício, nós definimos a estrutura como MOS. Na fig. 1.5 é apresentado seu diagrama de bandas de energia em estado de equilíbrio para uma tensão V_g nula aplicada entre o metal e o semiconductor, quando as armadilhas no óxido acumulam carga positiva.

Aqui E_0 é o nível de vácuo;

$E_{F(M)}$, o nível de Fermi do metal¹;

ϕ_M , a função trabalho² do alumínio, que é da ordem de 4,1 V [75];

$E_{g(\acute{o}x.)}$, a banda proibida do óxido de silício, da ordem de 9 eV [75];

$E_{V(\acute{o}x.)}$, o máximo da banda de valência do óxido;

$E_{C(\acute{o}x.)}$, o mínimo da banda de condução do óxido;

$\chi_{\acute{o}x.}$, a afinidade eletrônica do óxido, da ordem de 0,9 V [75];

¹ Daqui em diante trata-se de alumínio.

² À 300 K para todas as constantes eletrônicas do sistema MOS.

ϕ_B , a barreira potencial entre o metal e o óxido, da ordem de 3,2 V [75];

E_g , a banda proibida do silício³, da ordem de 1,12 eV [75];

E_V , o máximo da banda de valência do Si;

E_C , o mínimo da banda de condução do Si;

E_i , o nível de Fermi intrínseco do silício, correspondente ao centro da banda proibida;

$E_{F(Si)}$, o nível de Fermi do silício;

ϕ_{Si} , a função trabalho do silício, determinada pela dopagem do silício [75];

χ_{Si} , a afinidade eletrônica do silício, da ordem de 4,05 V [75];

ψ_B , a diferença de potencial entre o nível de Fermi do silício, $E_{F(Si)}$, e o nível de Fermi intrínseco, E_i , determinada pela dopagem do Si [75].

Em uma estrutura MOS ideal, ϕ_M é igual a ϕ_{Si} por definição, ou seja, a diferença entre as funções trabalho do metal e do semicondutor, $\phi_{MS} = \phi_M - \phi_{Si}$, é igual a zero. Mas na realidade, a função trabalho do semicondutor, seja ele do tipo p ou do tipo n, é um pouco maior que a do alumínio, e o fundo da banda de condução do óxido, $E_{C(\acute{o}x.)}$, assim como o nível do vácuo, se elevam em direção ao semicondutor, como mostra a fig. 1.5.

A barreira de potencial entre o metal e o silício, formada por elétrons no Al e buracos no Si, é determinada pela diferença entre o fundo da banda de condução, E_C , e o nível de Fermi do semicondutor, $E_{F(Si)}$. A sua largura é igual à espessura do óxido, $d_{\acute{o}x.}$, cujo valor é grande o bastante para impedir qualquer transporte de portadores de carga através deste último.

Na estrutura MOS ideal, as bandas de energia do semicondutor são planas. Mas na realidade, a presença de cargas capturadas na interface Si/SiO₂ e no óxido produz um pequeno

³ Daqui em diante é analisado o silício do tipo p.

encurvamento das bandas de energia na região próxima à superfície do silício, dando origem, desta maneira, ao equivalente potencial de superfície, ψ_S (fig. 1.5). Ele é definido como zero no interior do semiconductor (chamada condição de banda plana) e é medido em relação ao nível intrínseco de Fermi E_i . O valor e o sinal de ψ_S variam de acordo com V_g .

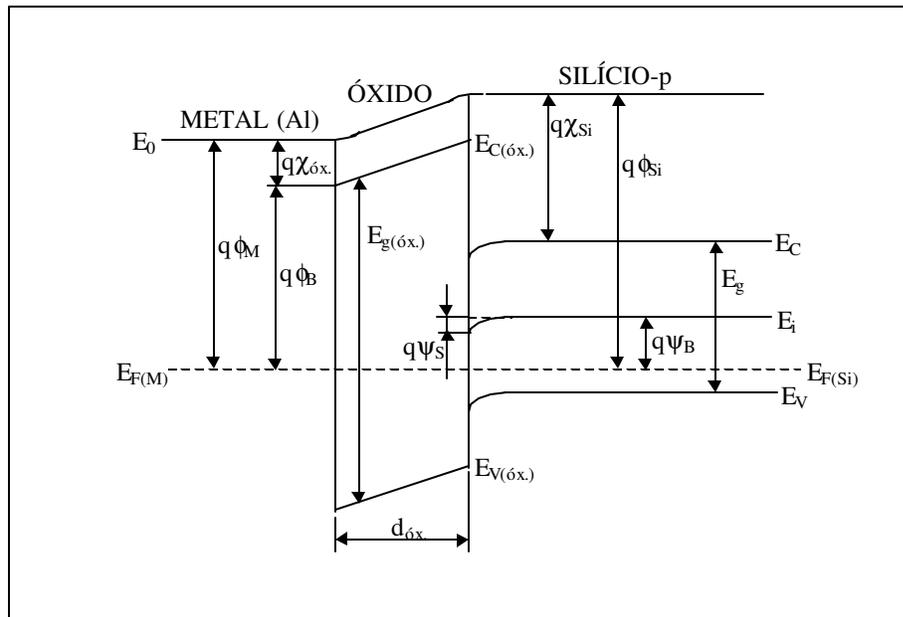


Figura 1.5. Diagrama de bandas de energia para uma estrutura MOS em estado de equilíbrio. As armadilhas no óxido acumulam uma carga positiva. $V_g=0$. O silício é do tipo p.

1.5. A capacitância de uma estrutura MOS

1.5.1. Acumulação

Quando uma tensão negativa é aplicada ao eletrodo de porta, as lacunas do silício são atraídas para a interface Si/SiO₂ (fig. 1.6 (a)). No caso do silício do tipo p, onde as lacunas são portadores majoritários, sua concentração junto à interface, p, é maior do que sua concentração

longe dela, p_0 . Este fenômeno denomina-se acumulação de cargas majoritárias na superfície. A largura da região de acumulação, W_a , normalmente é de algumas centenas de Angströms.

A alta concentração de cargas acumuladas na superfície do Si faz o papel de um segundo eletrodo do capacitor de placas paralelas, cuja camada dielétrica é formada pelo óxido e a capacitância é expressa por

$$C_{\acute{o}x.} = \frac{\epsilon_{\acute{o}x.} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d_{\acute{o}x.}}, \quad (1.1)$$

onde $\epsilon_{\acute{o}x.}$ é a permissividade relativa do óxido (3,9) [75];

ϵ_0 , a permissividade do vácuo ($8,85418 \times 10^{-14}$ F/cm) [75] e

S, a área do eletrodo.

O diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS em acumulação é dado na fig. 1.6 (b). A distribuição de cargas é dada na fig. 1.6 (c).

Como o sistema é eletricamente neutro, a carga no metal, Q_M , deve ser igual à carga acumulada na superfície do semicondutor, Q_{Si} :

$$Q_M = Q_{Si}. \quad (1.2)$$

1.5.2. Depleção

Caso a tensão no metal seja positiva, o eletrodo de porta começa a empurrar as lacunas da interface Si/SiO₂ para o interior do substrato (fig. 1.7 (a)). A concentração de portadores nessa região começa a diminuir e a interface fica sem lacunas (depleção). Próximo à interface elas são ainda portadores majoritários, mas a sua concentração já está reduzida em comparação com a concentração p_0 no interior do silício, longe da superfície, onde à temperatura ambiente, p_0 é praticamente igual à concentração de impurezas, N_A . Ao mesmo tempo, os elétrons livres são

atraídos pelo potencial positivo da porta e, próximo à interface, seu número aumenta, mas a sua densidade é ainda muito baixa em relação à densidade de lacunas. É válida ainda a equação de neutralidade (eq. 1.2) do sistema. As bandas de energia e a distribuição de carga, correspondentes à depleção, estão apresentadas na fig. 1.7 (b, c).

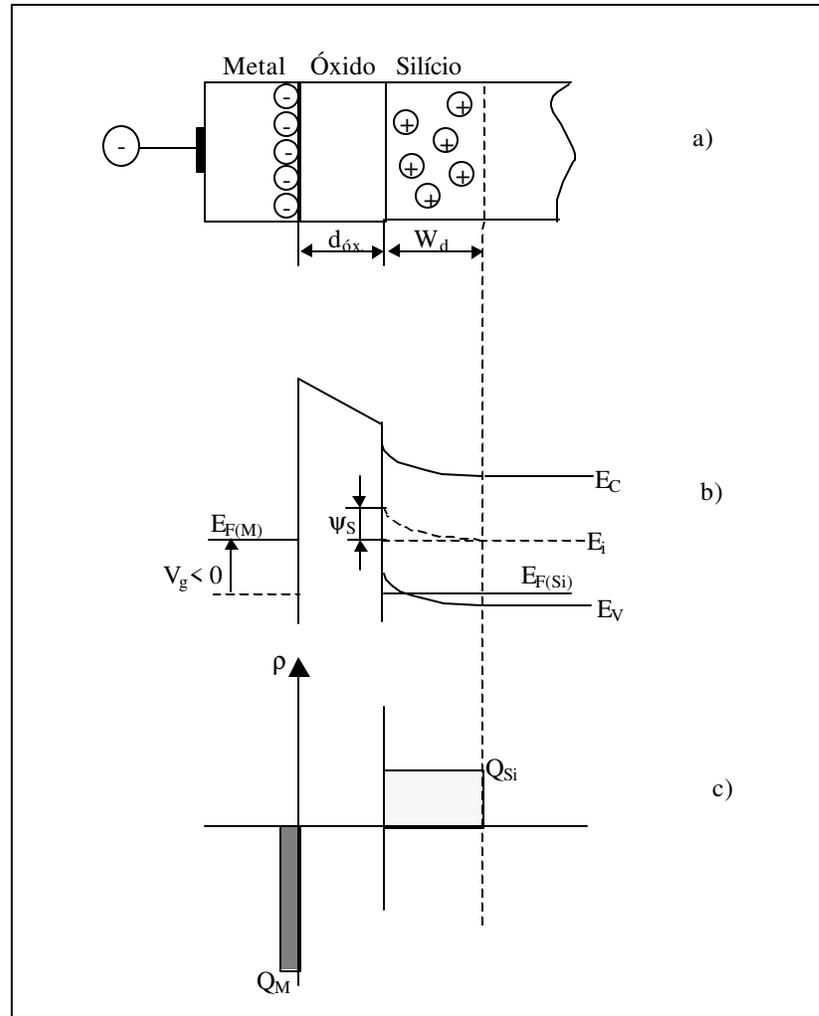


Figura 1.6. Capacitor MOS ideal em acumulação: a) portadores de carga no sistema, b) bandas de energia, c) distribuição de carga.

A largura da região de depleção, W_d , é uma função da tensão aplicada e da distribuição desta tensão entre o óxido e o semiconductor. Para um capacitor MOS ideal, a tensão aplicada V_g aparece parcialmente no óxido e parcialmente no silício:

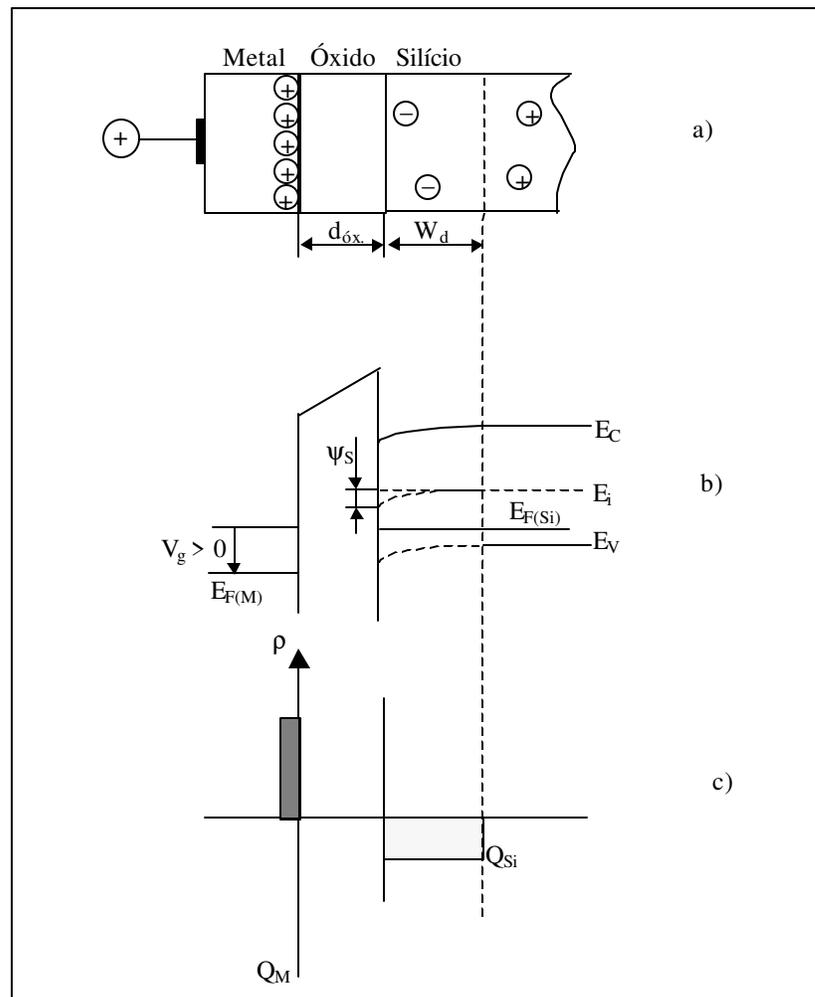


Figura 1.7. Capacitor MOS ideal em depleção: a) portadores de carga no sistema, b) bandas de energia, c) distribuição de carga.

$$V = V_{\text{óx}} + \Psi_s, \quad (1.3)$$

onde $V_{\text{óx}}$, o potencial no óxido, é dado por

$$V_{\text{óx.}} = \frac{|Q_{\text{Si}}|}{C_{\text{óx.}}} \quad (1.4)$$

A capacitância total no sistema (C_{MOS}) é uma combinação das capacitâncias do óxido e da região de depleção do semiconductor (C_{D}):

$$C_{\text{MOS}} = \frac{C_{\text{óx.}} \cdot C_{\text{D}}}{C_{\text{óx.}} + C_{\text{D}}}, \quad (1.5)$$

onde $C_{\text{óx.}}$ é uma constante dada pela eq. 1.1 e C_{D} depende da tensão aplicada.

1.5.3. Inversão

Com o aumento da tensão positiva aplicada ao metal, ocorre o alargamento da região de depleção até um valor máximo ($W_{\text{max.}}$), quando então os portadores minoritários (elétrons livres) começam a migrar para a superfície do Si em grandes quantidades, acumulando-se aí e formando uma camada de inversão tipo n (fig. 1.8 (a)).

Quando o potencial de superfície ψ_{S} for igual a $2\psi_{\text{B}}$, tem-se satisfeita a condição de inversão forte em que o nível de Fermi $E_{\text{F(Si)}}$ está bem próximo do mínimo da banda de condução, na região da superfície (fig. 1.8. (b)). A fig. 1.8 (c) mostra a distribuição de carga correspondente a essa situação.

Uma vez formada a camada de inversão, quando em regime de equilíbrio, a largura da região de depleção permanece praticamente constante, mesmo que se aumente a tensão aplicada à porta.

A capacitância do sistema (C_{MOS}) em estado de inversão é uma função da frequência do sinal aplicado entre o metal e o substrato: em frequências altas é válida a eq. 1.5, onde C_{MOS} corresponde à capacitância mínima no sistema e C_{D} é a capacitância da camada de depleção em

sua largura máxima, $W_{\text{máx.}(MOS)}$; e em frequências baixas C_{MOS} corresponde à capacitância do óxido, $C_{\text{óx.}}$. O valor de $W_{\text{máx.}(MOS)}$ pode ser facilmente calculado pela equação

$$W_{\text{máx.}(MOS)} = \frac{\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{C_{\text{óx.}}} \cdot \left(\frac{C_{\text{óx.}}}{C_{\text{mín.}}} - 1 \right) \quad (1.6),$$

onde ϵ_{Si} é a constante dielétrica do silício (11,9) [75].

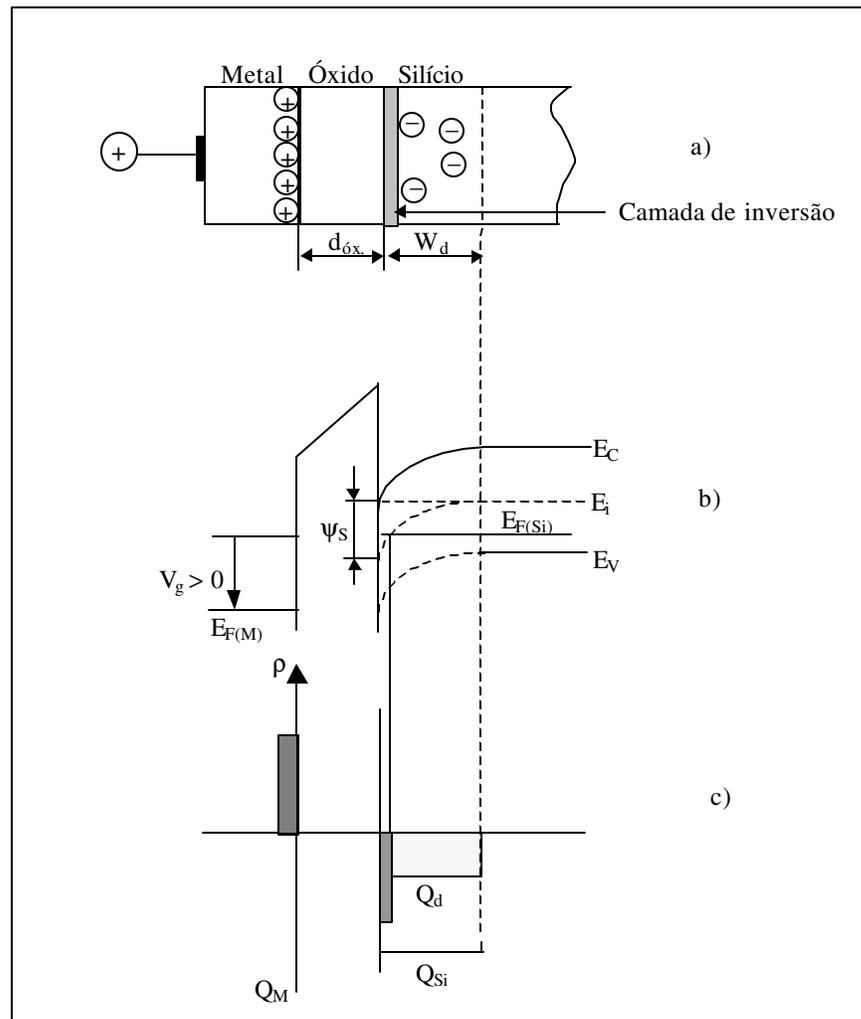


Figura 1.8. Capacitor MOS ideal em inversão: a) portadores de carga no sistema, b) bandas de energia, c) distribuição de carga.

A fig. 1.9 mostra o comportamento da capacitância da estrutura MOS em função da tensão aplicada com sinais de baixa e alta frequências superpostos a V_g .

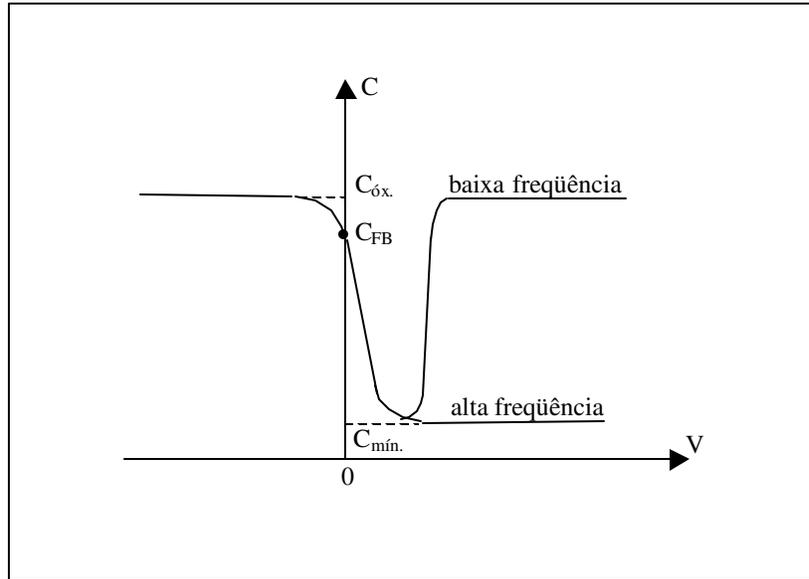


Figura 1.9. Comportamento da capacitância em função da tensão de uma estrutura MOS sobre substrato p (conforme [76]).

A capacitância de banda plana ($C_{FB(MOS)}$) corresponde à situação em que $\psi_S = 0$. A tensão que se deve aplicar ao eletrodo de porta para trazer o semicondutor a essa situação denomina-se tensão de banda plana ($V_{FB(MOS)}$). Para um capacitor MOS ideal $V_{FB(MOS)}$ é igual a 0.

1.6. Cargas no sistema MOS

A fig. 1.10 mostra esquematicamente a distribuição de cargas no sistema MOS real.

Aqui Q_M é a carga no metal; Q_{Si} , a carga no semicondutor, determinada pela tensão V_g ; Q_f , a carga fixa no óxido; Q_m , a carga móvel no óxido, Q_{ot} , a carga capturada no óxido e Q_{it} , a

carga capturada na interface. A soma de cargas no óxido é chamada de carga total no óxido (Q_o) ou carga efetiva.

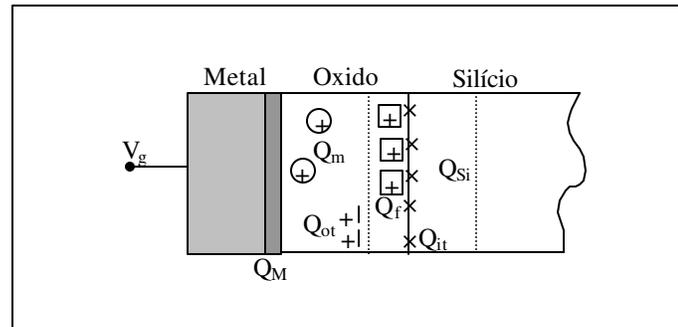


Figura 1.10. Cargas no sistema MOS (conforme [77,78]).

1.6.1. Cargas fixas no óxido

A carga fixa no óxido (Q_f) é formada por cargas geralmente positivas (mas também podem ser negativas), distribuídas ou na interface Si/SiO₂ ou muito próximo dela, normalmente dentro de uma faixa de 30 Å, conforme Nicollian e Brews [79]. Ela não se altera com variações no potencial de superfície [75] e não se modifica nem com uma polarização do sistema, nem com uma mudança de temperatura. A sua densidade não é muito afetada pela espessura do óxido ou pelo tipo de concentração de impurezas no silício [75], mas depende não só da orientação do substrato ($Q_f(100) < Q_f(110) < Q_f(111)$) [78,80], como também das condições de oxidação (oxidação úmida ou seca, temperatura) e de recozimento dos dispositivos (ambiente, temperatura) [78].

A origem de cargas fixas no óxido é atribuída à oxidação incompleta do silício [81] ou ainda à presença de impurezas metálicas e não metálicas incorporadas involuntariamente durante o processo de oxidação [82].

A presença de Q_f (positivo ou negativo) causa o deslocamento da curva C-V de alta frequência em relação ao eixo da abscissa (V) (fig. 1.11).

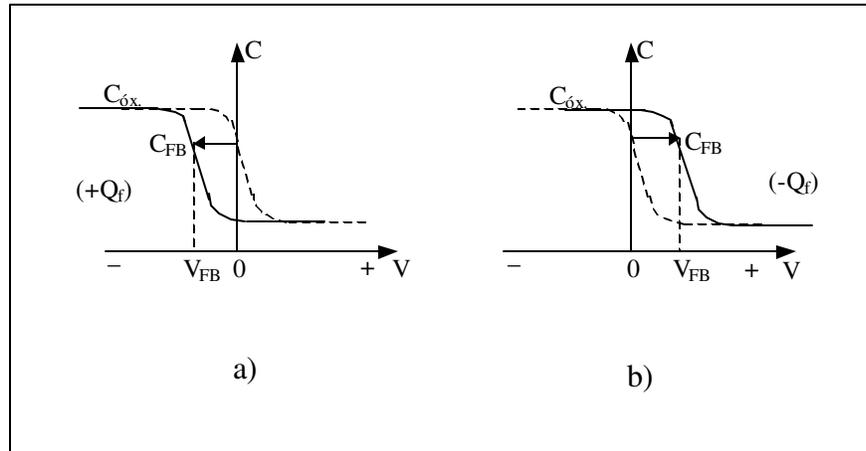


Figura 1.11. Deslocamento da curva C-V do capacitor MOS (—) na presença de Q_f (a) positivo, b) negativo) em relação à curva C-V ideal (---) (conforme [79]). O silício é do tipo p.

Este deslocamento é medido no ponto de banda plana em relação à curva C-V do capacitor MOS ideal. Como mostra a fig. 1.11, as cargas Q_f positivas provocam o deslocamento da curva C-V para "esquerda" (tensões negativas) em relação à curva ideal, enquanto as cargas Q_f negativas deslocam-na para direita (tensões positivas). O deslocamento da tensão de banda plana para um capacitor MOS na presença somente de cargas fixas no óxido é dado por [75,76]

$$V_{FB(MOS)} = \phi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{\acute{o}x}}. \quad (1.7)$$

Transformando a eq. 1.7 em

$$\frac{Q_f}{q} = (\phi_{MS} - V_{FB(MOS)}) \cdot \frac{C_{\acute{o}x}}{q \cdot S}, \quad (1.8)$$

onde q é a carga do elétron, podemos determinar o número de cargas fixas Q_f/q por unidade de área.

A densidade de cargas fixas pode ser reduzida pelo tratamento térmico do substrato no intervalo de temperaturas entre 600 e 1000° C em atmosfera de oxigênio, nitrogênio e hélio [81].

1.6.2. Cargas móveis no óxido

As cargas móveis no óxido (Q_m) são constituídas principalmente por íons positivos de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Li^+) [83]. Os íons alcalinos podem estar presentes nas lâminas antes do processamento ou podem ser facilmente incorporados no óxido em qualquer das etapas de fabricação dos dispositivos: oxidação, principalmente via úmida, metalização, fotogração, e tratamento térmico.

As cargas Q_m , sob a ação de campos elétricos a temperaturas acima de 300 K, movem-se dentro do óxido em direção à interface SiO_2 /metal ou SiO_2 /Si, alterando o potencial da superfície, e provocam, deste modo, o deslocamento ΔV_m da curva C-V no ponto de banda plana em relação ao eixo V. Neste efeito é baseado o método de determinação da densidade de cargas móveis, Q_m . Como ΔV_m pode ser expresso por

$$\Delta V_m = \frac{Q_m}{C_{\acute{o}x.}}, \quad (1.9)$$

o número de cargas móveis no óxido Q_m/q por unidade de área é calculado por

$$\frac{Q_m}{q} = \frac{\Delta V_m \cdot C_{\acute{o}x.}}{q \cdot S}. \quad (1.10)$$

Para reduzir a densidade de cargas Q_m no óxido, atualmente é adotado o seguinte procedimento:

- 1) oxidação seca em vez de oxidação úmida na obtenção de camadas finas de óxido;

- 2) limpeza do forno de oxidação com HCl (oxidação úmida), pois a ação do íon Cl^- neutraliza a carga Q_m ;
- 3) limpeza do forno de oxidação com N_2 (oxidação seca);
- 4) limpeza rigorosa dos substratos antes do processamento;
- 5) metalização em alto vácuo ($< 10^{-7}$ Torr) e evaporação de Al por feixe de elétrons.

1.6.3. Cargas capturadas no óxido

As cargas Q_{ot} , capturadas pelas armadilhas no óxido, também podem provocar o deslocamento da curva C-V do capacitor MOS em relação ao eixo C. Estas armadilhas são atribuídas aos defeitos do SiO_2 , às ligações incompletas da rede, geradas durante a oxidação ou a metalização do substrato, ou às impurezas incorporadas no óxido durante o processo de crescimento. As armadilhas são, em geral, eletricamente neutras, mas podem ser ativadas por elétrons e buracos, introduzidos no óxido devido a influências externas, como uma radiação ionizante, por exemplo.

Quando uma radiação ionizante (raios X, nêutrons, ou elétrons durante o processo de metalização dos dispositivos) atravessa o óxido de silício de uma estrutura MOS, pares de elétrons e buracos são gerados. Como a mobilidade dos buracos no óxido é muito menor que a dos elétrons, eles, ao se dirigirem para o eletrodo negativo (Si), tendem a ser capturados por armadilhas no óxido, ou se recombinam com os elétrons antes de estes últimos deixarem o isolante [84,85]. Os elétrons, por sua vez, se dirigem para o eletrodo positivo (metal) e são levados para fora do óxido. O silício não pode compensar esta perda devido à presença da barreira de potencial na interface Si/ SiO_2 . Nessas condições, há uma acumulação de carga positiva próximo à interface, que é extremamente dependente da tensão aplicada na porta durante

a ação da radiação. Caso a porta seja polarizada negativamente, o mesmo fenômeno é observado, só que os buracos serão capturados próximo à interface Al/SiO₂ e a carga Q_{ot} será pequena.

A carga capturada no óxido não é necessariamente positiva, ela também pode ser negativa.

As cargas Q_{ot}, geradas por influências externas, podem ser neutralizadas por tratamento térmico dos dispositivos a temperaturas inferiores a 500° C.

Caso existam todos os tipos de cargas no óxido (Q₀ = Q_f + Q_m + Q_{ot}) e se o valor φ_{MS} não for igual a zero, o deslocamento da curva C-V em relação à curva do capacitor MOS ideal é dada por [75]

$$V_{FB(MOS)} = \phi_{MS} - \frac{Q_0}{C_{\acute{o}x.}} = \phi_{MS} - \frac{Q_f + Q_m + Q_{ot}}{C_{\acute{o}x.}}. \quad (1.11)$$

Então, no sistema MOS, a densidade de cargas no óxido, Q₀/q, por unidade de área pode ser calculada através da equação seguinte:

$$\frac{Q_0}{q} = \frac{Q_f + Q_m + Q_{ot}}{q} = (\phi_{MS} - V_{FB(MOS)}) \cdot \frac{C_{\acute{o}x.}}{q \cdot S}. \quad (1.12)$$

1.6.4. Cargas capturadas na interface Si/SiO₂

A rede cristalina do silício sofre uma interrupção de periodicidade na interface Si/SiO₂ e, como consequência, o potencial periódico sofre uma descontinuidade abrupta neste ponto. Esta descontinuidade é responsável pelo aparecimento de estados eletrônicos localizados dentro da banda proibida do silício, conhecidos também como estados da interface ou estados rápidos [79,86]. Eles estão divididos em estados doadores (quando são neutros e se carregam positivamente ao doarem um elétron) e aceitadores (quando são neutros e se carregam

negativamente ao receberem um elétron), ou seja, as cargas capturadas na interface Si/SiO₂, Q_{it}, podem ser tanto positivas quanto negativas.

Os mesmos fatores que influenciam a densidade de cargas fixas afetam a densidade de estados na interface: a orientação do substrato de silício, as condições de oxidação e as condições de recozimento. Também a radiação ionizante pode ser apontada como responsável pelo aparecimento dos estados rápidos [85].

A densidade de carga capturada na interface (Q_{it}/q) pode chegar a um valor alto (10¹⁵cm⁻²) [87], o que é muito indesejável num dispositivo MOS. Para diminuí-la, é usado o recozimento dos dispositivos a uma temperatura de 450° C. Esse procedimento ajuda reduzir Q_{it}/q até 10¹⁰ cm⁻².

A densidade de carga capturada na interface pode ser avaliada a partir das medidas de capacitância em função da tensão do sinal de baixa frequência aplicado à porta. Em frequências altas, os estados na interface não conseguem seguir as variações do sinal e as cargas Q_{it} não afetam o comportamento elétrico do capacitor MOS.

1.7. A estrutura MCS

No caso de uma estrutura MCS, a camada que separa o substrato de silício do metal, é formada por um filme de *a*-C:H. Embora a resistividade dos filmes seja de 10⁶-10⁸ Ohm.cm, isso não é suficiente para esses filmes serem considerados isolantes [88], cuja resistividade é maior que 10¹⁰ Ohm.cm. Vários autores concordam [72,89,90] que seria mais correto tratar esses filmes como semicondutores de banda proibida larga. Em [72,91] foram analisadas as características I-V das estruturas MCS e foi experimentalmente mostrado que essas estruturas se comportam como os diodos convencionais, apresentando características retificadoras. Esse comportamento é atribuído à presença da junção "*a*-C:H/Si".

O diagrama de bandas do filme de $a\text{-C:H}$ é mostrada na fig. 1.12. Aqui o valor 2,9 eV da banda proibida do filme foi proposto em [89], baseando-se numa análise das características I-V das junções.

O estudo das junções $a\text{-C:H/Si}$ também mostrou [72,89] que, quando estas são polarizadas diretamente (o filme de $a\text{-C:H}$ está sob um potencial negativo em relação a um substrato do tipo p, ou positivo em relação a um substrato do tipo n), os portadores majoritários (lacunas, para um substrato do tipo p, ou elétrons, para um substrato do tipo n) são injetados no filme de $a\text{-C:H}$ não dopado. Esses portadores permanecem na interface $a\text{-C:H/Si}$, havendo aí um acúmulo de carga que altera a capacitância total do sistema (efeito de polarização interfacial).

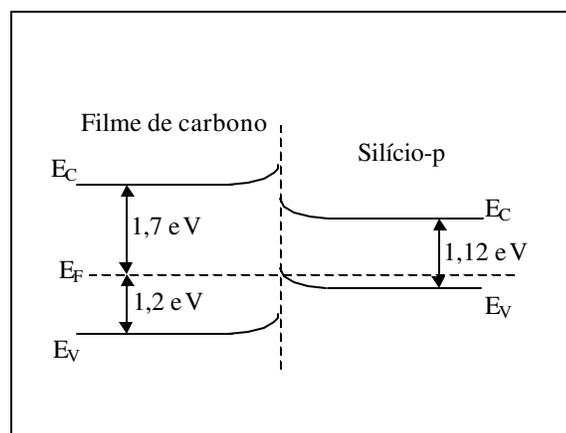


Figura 1.12. Diagrama de bandas para a junção "a-C:H/Silício-p" (conforme [89]).

Além disso, como mostraram as curvas C-V, em certas condições, essas junções apresentam o comportamento típico do capacitor MIS [72,74,88]. Quando um potencial negativo é aplicado à porta da estrutura MCS, a superfície de silício do tipo p apresenta um acúmulo de portadores majoritários (lacunas), transformando-se num eletrodo positivo. Nesse intervalo de tensões, a capacitância do sistema tem valor constante. Com o aumento da tensão, forma-se uma

região de depleção no silício com a sua própria capacitância, sendo que a capacitância total do sistema deve ser definida pelas duas capacitâncias conectadas em série: a do filme de $a\text{-C:H}$ e a da região de depleção. Aumentando ainda mais a tensão, nós aumentamos também a camada de depleção até que esta atinja um valor máximo (região de inversão), e a capacitância total do sistema MCS atinja um valor mínimo.

Conforme já foi dito, não podemos tratar o sistema MCS como um sistema MIS simples porque devemos considerar também o efeito de injeção dos portadores de Si no filme e o efeito de polarização interfacial com sua própria capacitância de polarização C_p . Tudo isso complica o cálculo da capacitância do filme de $a\text{-C:H}$ a partir da capacitância total do sistema MCS.

Para extrair o valor da capacitância do filme, o correto seria eliminar os efeitos na interface $a\text{-C:H/Si}$, isolando eletricamente a camada de $a\text{-C:H}$ e a superfície do silício. Com esse objetivo foi proposta a estrutura MCOS.

1.8. A estrutura MCOS

No caso de uma estrutura MCOS, a camada que separa o substrato de silício do metal é composta de dois materiais: óxido de silício e filme de $a\text{-C:H}$ depositado por cima do primeiro. Agora o óxido forma a interface Si/SiO_2 com a superfície do silício e a interface “filme de carbono/ SiO_2 ” com a superfície do filme.

Como o óxido é um ótimo isolante, com uma resistividade da ordem de $10^{11}\text{-}10^{16}$ Ohm.cm, e a resistividade do filme de $a\text{-C:H}$, como já foi mencionado, está em torno de $10^6\text{-}10^8$ Ohm.cm, não é esperado o surgimento de uma capacitância adicional na interface $a\text{-C:H/SiO}_2$. Portanto, podemos tratar a camada $a\text{-C:H/SiO}_2$ do sistema MCOS como um dielétrico não homogêneo e constituído por dois dielétricos homogêneos, conectados em série. Sob esse ponto de vista, o sistema MCOS pode ser apresentado, em geral, como um sistema MIS.

Por outro lado, a estrutura MCOS pode ser apresentada como uma combinação do sistema MOS convencional e da capacitância da camada de α -C:H. Portanto, os parâmetros da camada do óxido de uma espessura fixa no sistema MCOS podem ser determinados através das medidas de uma estrutura MOS com a mesma espessura de SiO_2 .

Quanto às cargas $(Q_0)'$ ¹ no dielétrico do sistema MCOS, elas continuam como cargas no óxido

$$(Q_0)' = (Q_f)' + (Q_{ot})' + (Q_m)', \quad (1.13)$$

onde os valores $(Q_f)'$, $(Q_{ot})'$, e $(Q_m)'$ correspondem às concentrações de cargas fixas, capturadas e móveis, respectivamente, no óxido.

¹ O símbolo ' é introduzido para sublinhar que se trata de cargas na estrutura MCOS.

Capítulo 2.

Estudo dos dispositivos: técnicas experimentais

2.1. Processos de fabricação dos dispositivos

Para estudar as propriedades elétricas dos filmes de a -C:H e os processos físicos ocorridos na camada isolante e na interface a -C:H/Si-p, foram construídos capacitores com diferentes camadas dielétricas: convencional, de SiO_2 ; simples, de a -C:H; e composto, de a -C:H + SiO_2 . A fig. 2.1 mostra a seqüência das etapas de fabricação e de medidas dos capacitores. Descreveremos essas etapas detalhadamente nos próximos parágrafos. Serão discutidos também os cálculos necessários para a análise das estruturas.

2.2. Caracterização das lâminas

Para a fabricação de capacitores MOS (Al- SiO_2 -Si), MCS (Al-(a -C:H)-Si), e MCOS (Al-(a -C:H)- SiO_2 -Si) foram selecionadas lâminas de silício com orientação cristalina (100), tipo p, dopado com boro, resistividade da ordem de 5 Ohm·cm à temperatura ambiente (N_A correspondente é igual a $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [75]), diâmetro de aproximadamente 2 polegadas, e espessura de 0,40 - 0,42 mm. A resistividade foi medida pelo método de quatro pontas.

Nós usamos três séries de lâminas identificadas numericamente (1-5) ou com as notações (1A-6A, 1C) para diferentes estruturas e espessuras de óxido.

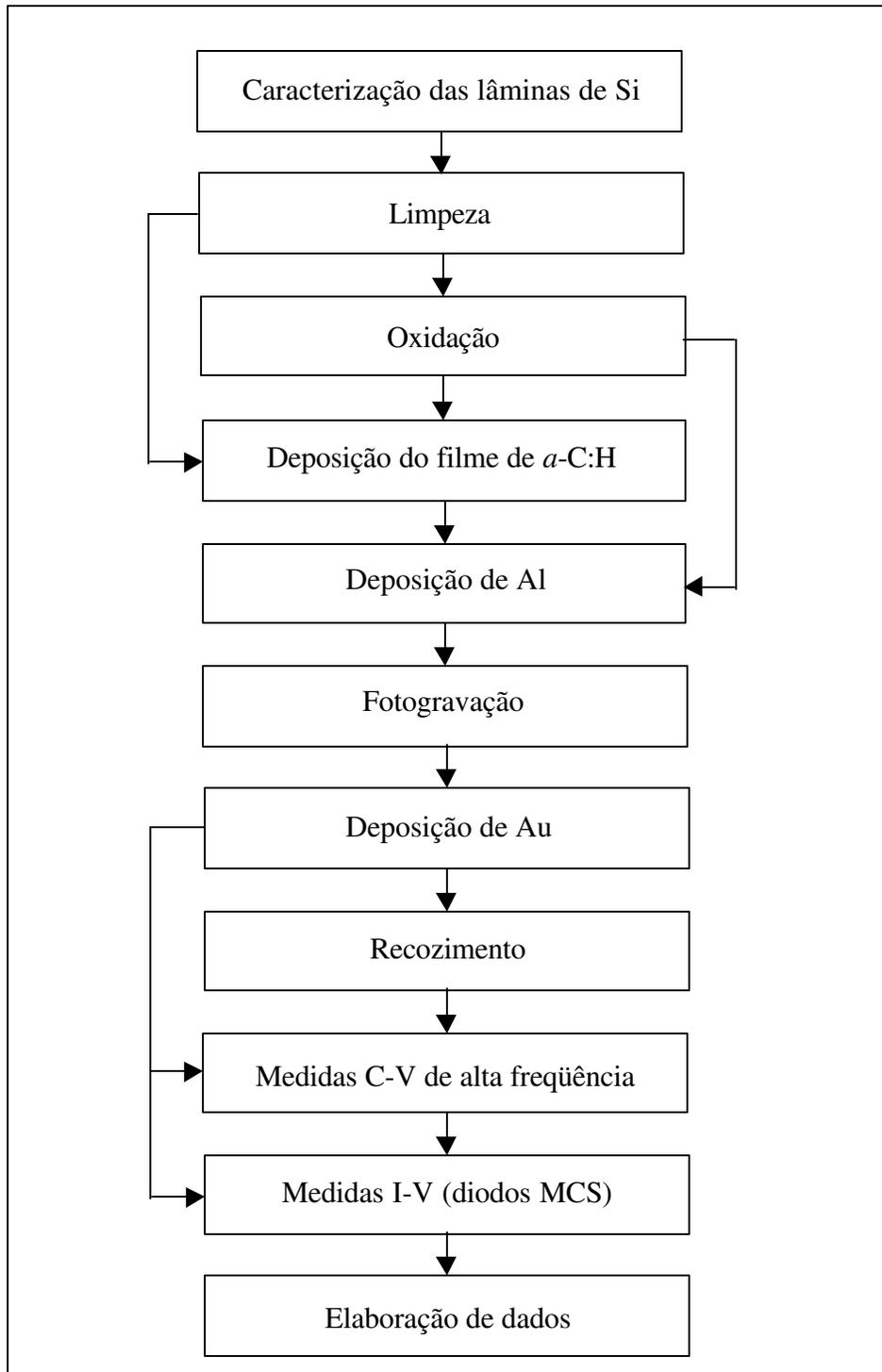


Figura 2.1. Seqüência das etapas de fabricação e caracterização dos capacitores.

2.3. Limpeza das amostras

Os trabalhos relacionados à limpeza dos substratos foram realizados no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), FEEC, Unicamp. As amostras foram submetidas às seguintes etapas de limpeza:

- a) imersão em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) à temperatura de 80°C durante 10 min. (remoção dos resíduos orgânicos e a gordura da superfície do Si);
- b) imersão em solução de $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ (1:10) durante 2-3 min. (remoção do óxido proveniente da superfície do Si);
- c) imersão em solução de $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}^1$ (1:1:5) à temperatura de 80°C durante 10 min. (remoção da gordura e dos metais dos grupos IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd));
- d) imersão em solução de $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) à temperatura de 80°C durante 10 min. (dissolução dos íons alcalinos (Na^+) e dos hidróxidos de metais (Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+3})).

Entre uma solução e outra, as lâminas foram enxaguadas em água DI corrente durante 3 min. e lavadas em um béquer com água DI durante 3 min. A secagem foi feita com um jato de nitrogênio seco.

2.4. Oxidação

A oxidação das lâminas foi realizada no CCS, FEEC, Unicamp.

Como trabalhamos com óxidos finos, para obtenção de SiO_2 foi usado o método de oxidação seca. Esse método também tem uma vantagem importante: o nível de contaminação do óxido pelos íons de sódio durante a oxidação seca é menor do que na oxidação úmida.

¹ Água deionizada (água DI) para todas as soluções.

Além disso, assim que as lâminas foram colocadas no forno, antes de se iniciar o processo de oxidação, foi introduzido um fluxo de N_2 (1 l/min.) durante 5 min. para limpar a atmosfera no interior do mesmo. As lâminas foram oxidadas à pressão de 1 atm e à temperatura de $1100^\circ C$. Para evitar aquecimentos e resfriamentos rápidos, que podem causar defeitos na estrutura do silício, as lâminas foram introduzidas e retiradas do forno lentamente, tendo-se levado 10 min. para aquecê-las e 15 min. para esfriá-las.

Foi formado SiO_2 nos substratos das séries 1-5 e 1A-6A. Para se obter óxidos de espessuras diferentes, as amostras foram deixadas no forno por períodos diferentes. O tempo de oxidação foi de 15 a 120 min. para as diferentes séries. A tab. 2.1 mostra as espessuras das camadas de SiO_2 obtidas. Os valores das espessuras foram determinados usando a eq. 2.2 (item 2.12.1) e os de $C_{\acute{o}x.}$, a partir das curvas C-V dos capacitores MOS em acumulação (item 3.1).

Tabela 2.1.

Número da série	1, 1A	2, 2A	3, 3A	4, 4A	5, 5A	6A
Tempo de oxidação (min)	15	30	45	60	90	120
Espessura do óxido (Å)	640-670	930-950	1140-1160	1310-1300	1620-1630	1890-1900

2.5. Deposição dos filmes

A deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) foi realizada no Laboratório de Plasma, DEMIC, FEEC, Unicamp.

Na deposição dos filmes finos de $a-C:H$ no processo de fabricação de capacitores MCS e MCOS, foi utilizado um reator de placas paralelas, onde foi gerada uma descarga luminescente

em metano aplicando-se um campo elétrico de RF. O sistema experimental é apresentado na fig. 2.2.

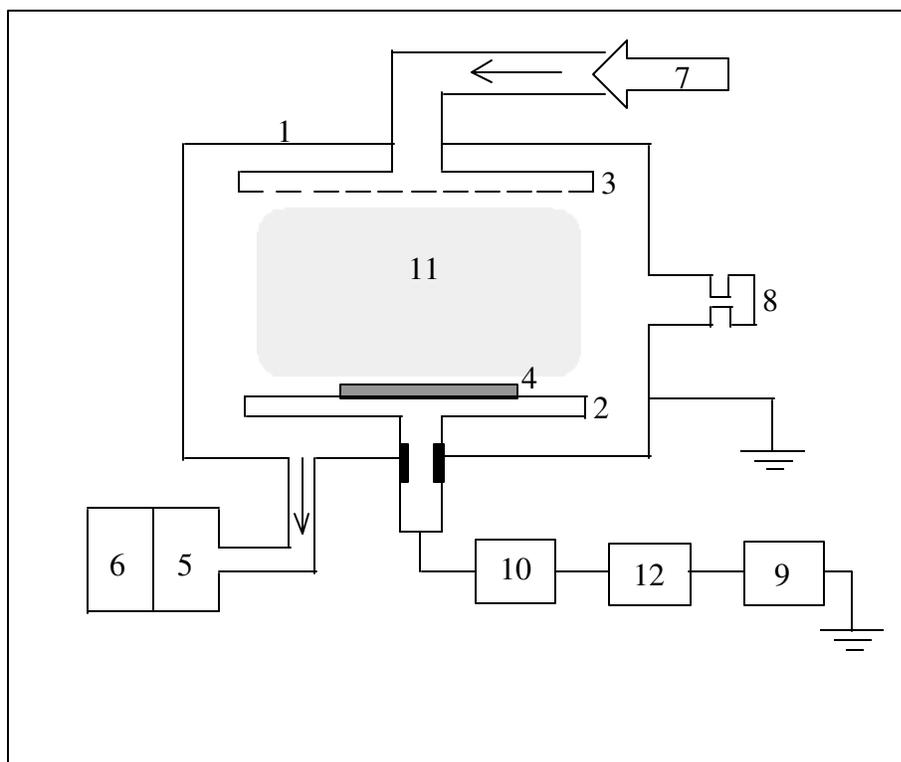


Figura 2.2. Esquema do sistema de deposição dos filmes de a-C:H.

A câmara de reações (1) é um cilindro de aço inoxidável com diâmetro interno de 30 cm e comprimento de 14 cm. Nas paredes da câmara se situam eletrodos (2 e 3) horizontais paralelos de 9 cm de diâmetro. A lâmina de Si (4) é colocada sobre o eletrodo inferior (2). O corpo da câmara e o eletrodo superior (3) são aterrados. O gás (metano) é introduzido na câmara pelos orifícios da superfície do eletrodo superior. O sistema de vácuo é composto de duas bombas: uma mecânica (Trivac D16 BCS – Leybold) (5) e uma turbomolecular (Turbovac 151C – Leybold) (6). A pressão no interior da câmara é controlada por uma válvula agulha (7) e medida por um sensor de vácuo (CM 10 – Leybold) (8). O campo elétrico gerado entre os eletrodos é criado pelo

gerador de rádio frequência fixa (ENI OEM-1250/ 13,56 MHz) (9). Este gerador está acoplado ao eletrodo inferior através de um casador de impedâncias (ENI MW-25D-04/ 13,56 MHz) (10). Este campo ioniza o gás (11) criando as condições para crescimento dos filmes na superfície da lâmina (4). A potência no plasma é medida pelo wattímetro (12) do gerador de RF.

Os filmes de carbono foram depositados sobre o lado polido dos substratos oxidados 1-5 e não oxidado 1C, enquanto os substratos oxidados 1A-6A não foram processados (fig. 2.3).

Os filmes de α -C:H foram obtidos em plasma de metano a uma potência de 180 W, polarização dc de 155 – 158 V, e pressão de 1×10^{-1} mbar (a pressão de gases residuais antes de iniciar o processo de deposição era $< 1 \times 10^{-3}$ mbar). A espessura dos filmes depositados ficou entre 810 Å e 1090 Å com precisão de medida ± 100 Å (tab. 2.2). As medidas foram feitas usando o perfilômetro DEKTAK 3, no Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp.

Tabela 2.2.

Número da série	1 - 5	1C
Espessura* do filme (Å)	1090	810

* ± 100 Å

Esse reator foi usado também para a corrosão de filmes de α -C:H (plasma de O_2 em vez de CH_4) no processo de fabricação dos capacitores MCS e MCOS.

2.6. Deposição de alumínio

A deposição de Al foi realizada no CCS, FEEC, Unicamp.

Para formar o eletrodo de porta dos dispositivos, uma camada de alumínio de espessura de aproximadamente 5000 Å foi depositada por evaporação sobre todas as lâminas (séries 1-5, 1A-6A, 1C) (fig. 2.3) em um sistema de alto vácuo dotado de um canhão de elétrons Edwards E-19E com tensão de aceleração de 10 kV e corrente de feixe de 0,3 mA.

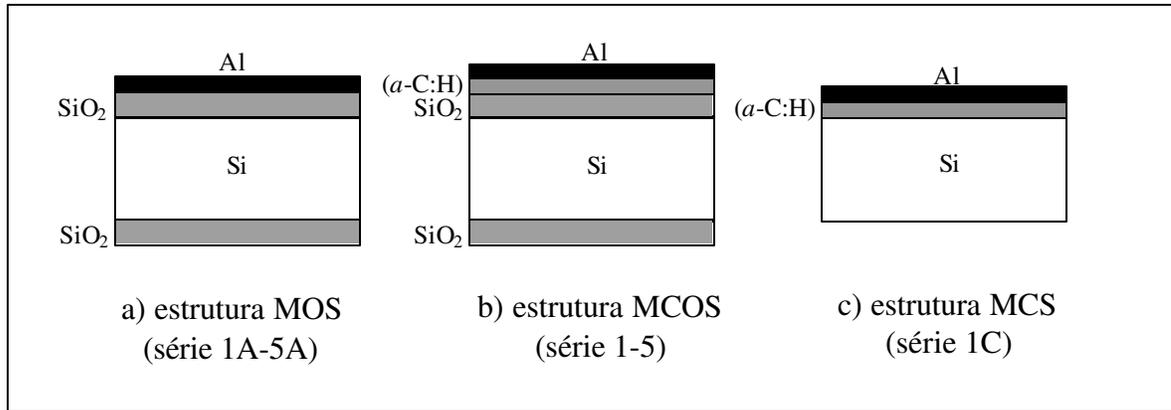


Figura 2.3. Estruturas dos dispositivos.

Os filmes de *a*-C:H são higroscópicos, por isso eles não podem ser expostos ao ambiente durante muito tempo, pois, caso contrário, absorvem água. A umidade elevada dos filmes induz à má adesão do alumínio na metalização e, portanto, ao mau contato ôhmico. Para evitar esse problema, no processo de fabricação das estruturas MCOS e MCS, a evaporação do Al foi feita logo após a deposição do filme.

Quanto ao óxido de silício, ele não apresenta características higroscópicas, por isso, na fabricação das estruturas MOS, a evaporação do Al pode ser feita a qualquer momento depois da oxidação do silício sem prejudicar a sua adesão, desde que a superfície sobre a qual será depositado o metal seja bem conservada, isto é, limpa.

2.7. Fotogravação

Os trabalhos fotolitográficos foram realizados no CCS, FEEC, Unicamp.

A gravação dos dispositivos foi feita usando as técnicas de fotolitografia convencional, corrosão úmida de Al, e corrosão seca do filme de *a*-C:H. Para construção dos dispositivos foi escolhida uma máscara com um conjunto de capacitores com eletrodos de 500 $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ (46 por uma máscara). Esta máscara foi gravada por cima do Al (fig. 2.4 (a,b,c)).

O processo fotolitográfico foi composto das seguintes etapas:

- a) aplicação do fotorresiste Az 1350 sobre a lâmina (spinner 7000 rpm durante 40 s);
- b) pré-cozimento na estufa à temperatura de 90-95° C durante 30 min.;
- c) exposição à radiação ultravioleta a uma energia de 10 mW/cm² durante 24 s;
- d) revelação com revelador MIF 312+H₂O (1:1) durante 90 s;
- e) pós-cozimento na estufa à temperatura de 90-95° C durante 30 min.

Depois do pós-cozimento, a espessura do resiste ficou entre 1,1-1,2 μm .

Nas etapas seguintes de fabricação dos dispositivos, o Al foi removido das áreas “abertas” em uma solução de H₃PO₄+HNO₃ (9,5:0,5), o filme de *a*-C:H foi corroído em plasma de O₂ [42] e o resiste foi removido com acetona (fig. 2.4 (a,b,c)).

2.8. Deposição de Au

A deposição de Au foi realizada no Laboratório de Óptica do Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp.

Para garantir um bom contato ôhmico na superfície não polida das lâminas, depositou-se aí uma camada de ouro de espessura de aproximadamente 5000 Å (fig. 2.4 (a,b,c)). Antes da deposição, o óxido dos substratos 1-5 e 1A-6A foi removido com uma solução de HF+H₂O (1:10).

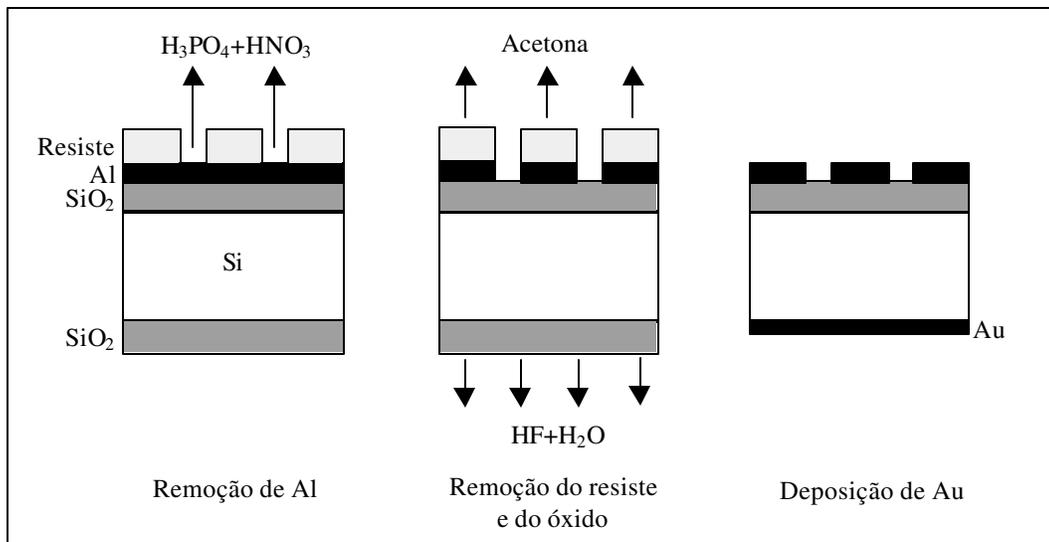


Figura 2.4 (a). Fabricação de um capacitor MOS (série 1A-5A).

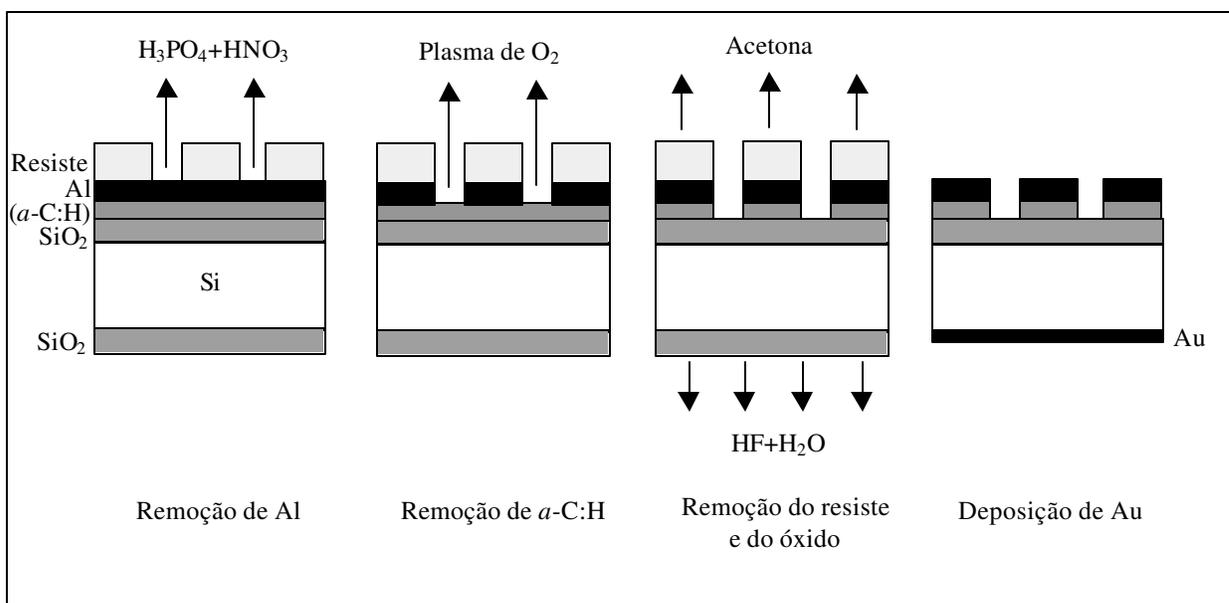


Figura 2.4 (b). Fabricação de um capacitor MCOS (série 1-5).

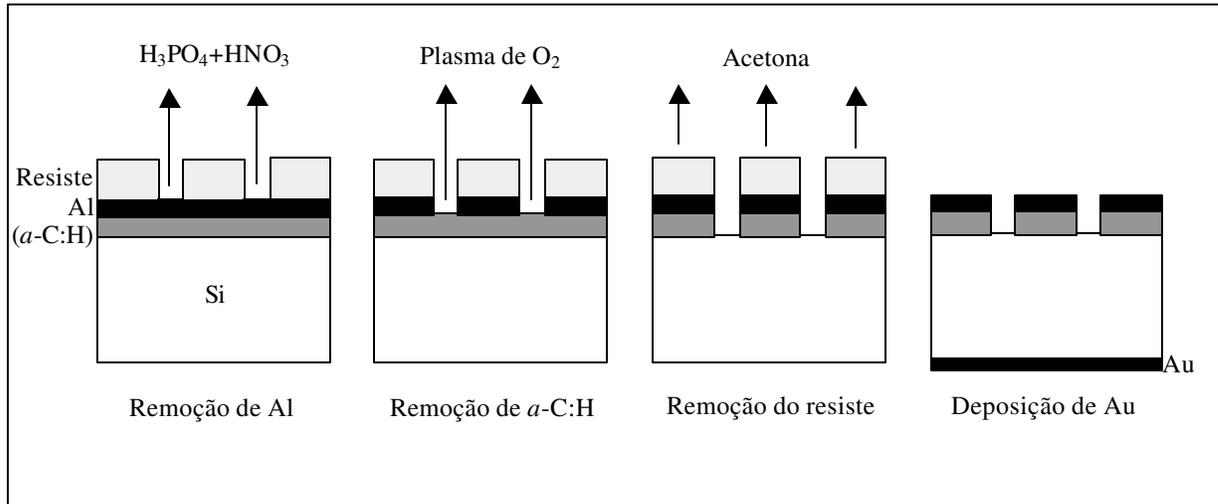


Figura 2.4 (c). Fabricação de um capacitor MCS (série 1C).

Depois dessa etapa, foram obtidos três conjuntos de capacitores prontos para medidas: MOS, cuja camada dielétrica é formada pelo óxido de silício; MCOS, cuja camada dielétrica é composta de óxido de silício e o filme de *a-C:H*; e MCS, cuja camada dielétrica é formada por um filme de *a-C:H*.

A qualidade dos capacitores obtidos foi avaliada visualmente no microscópio óptico no CCS, FEEC, Unicamp.

2.9. Recozimento

Primeiramente, as medidas C-V (item 2.10) foram feitas para os substratos não recozidos. Depois, com o objetivo de obter as características dos filmes *a-C:H* recozidos, os capacitores MOS e MCOS foram submetidos ao recozimento a diferentes temperaturas. O tempo desse

processo foi de 45 min. A tab. 2.3 mostra a relação entre os dispositivos recozidos e as condições do processo de recozimento.

Tabela 2.3.

Número da série	1A	2	5A	5	1A, 3A, 4A	1, 3, 4	1
Estrutura	MOS	MCOS	MOS	MCOS	MOS	MCOS	MCOS
Temperatura de recozimento	250° C	250° C	275° C	275° C	300° C	300° C	350° C

2.10. Medidas C-V

As medidas da capacitância diferencial dos capacitores MCOS, MCS, e MOS em função da tensão aplicada (medidas C-V) foram realizadas no CCS, FEEC, Unicamp.

Na fig. 2.4 é mostrada a montagem utilizada nessas medidas.

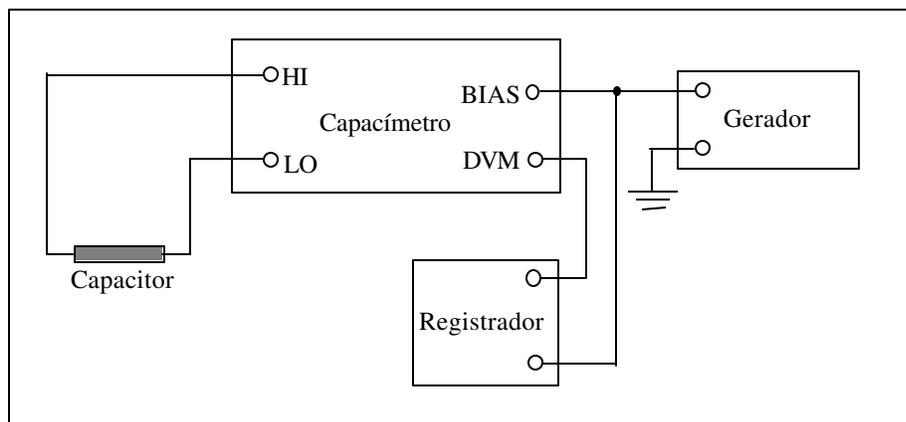


Figura 2.4. Montagem utilizada para medidas C-V de alta freqüência.

Aqui, o gerador de funções (4145B-Hewlett Packard) aplica uma tensão de rampa linear de velocidade controlada à porta do capacitor. A tensão de rampa aplicada é suficientemente lenta e sobreposto a ela é aplicado um pequeno sinal alternado de frequência elevada (1 MHz) produzido no medidor de capacitância (Boonton 72B). A velocidade suficientemente lenta da rampa garante que o semiconductor permaneça em equilíbrio com este sinal, ou seja, que os estados de superfície acompanhem o sinal de rampa. As características C-V são mostradas na tela de um registrador gráfico (4145B-Hewlett Packard).

As medidas de capacitância foram feitas à temperatura ambiente. Durante essas medidas, as amostras foram mantidas em ambiente escuro, uma vez que, sob ação da luz, em um semiconductor são gerados pares "elétron - lacuna", levando a um aumento da concentração de portadores de carga no material e, deste modo, ao aumento da capacitância do sistema .

As medidas de C-V de alta frequência foram feitas primeiramente nos dispositivos MCS, MOS, e MCOS não recozidos, tendo sido repetidas nos dispositivos MOS e MCOS após ter sido feito o tratamento térmico dos mesmos.

2.11. Medidas I-V

As medidas de corrente da junção " α -C:H/Si" em função da tensão foram realizadas no CCS, FEEC, Unicamp. Curvas I-V foram medidas à temperatura ambiente através da aplicação de tensão à porta de Al do diodo com o contato de silício aterrado.

As medidas I-V foram feitas para os dispositivos MCS (série 1C) não recozidos.

2.12. Elaboração de dados

Os cálculos dos parâmetros físico-elétricos das estruturas MCS e MCOS são baseados na análise de suas curvas C-V de alta frequência, obtidas antes e depois do tratamento térmico dos

dispositivos a diferentes temperaturas. Os dados têm sido comparados com as características obtidas para os capacitores MOS.

2.12.1. Capacitor MOS

A curva típica da capacitância em função da tensão de alta frequência do capacitor MOS, com as cargas fixas positivas no óxido, é mostrada na fig. 1.11 (a). Sabendo-se o valor de $C_{\acute{o}x.}$, que é igual à capacitância máxima no sistema, e o valor $C_{\min.}$, a partir da curva, podemos calcular a largura máxima da região de depleção, $W_{\acute{m}ax.(MOS)}$, pela eq. 1.6.

A concentração efetiva N_A^* de portadores no substrato, por unidade de volume, é expressa por

$$N_A^* = \frac{4 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{q \cdot (W_{\acute{m}ax.(MOS)})^2} \cdot \left(\frac{k \cdot T}{q} \right) \cdot \ln \frac{N_A^*}{n_i}, \quad (2.1)$$

onde n_i é a concentração intrínseca de portadores no silício ($1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) [75].

A espessura do óxido pode ser obtida a partir da capacitância do óxido pela fórmula

$$d_{\acute{o}x.} = \frac{\epsilon_{\acute{o}x.} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{C_{\acute{o}x.}}. \quad (2.2)$$

A capacitância de banda plana pode ser obtida da expressão [75]

$$C_{FB(MOS)} = \frac{\epsilon_{\acute{o}x.} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d_{\acute{o}x.} + \frac{\epsilon_{\acute{o}x.}}{\epsilon_{Si}} \cdot \left[\frac{\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{q \cdot N_A^*} \cdot \left(\frac{kT}{q} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.3)$$

Sabendo o valor de $C_{FB(MOS)}$, podemos determinar $V_{FB(MOS)}$ a partir do gráfico C-V.

O valor de ϕ_{MS} é obtido da expressão [75]

$$\phi_{MS} = \phi_M - \phi_{Si} = \phi_M - \left(\chi_{Si} + \frac{E_g}{2q} + \psi_B \right), \quad (2.4)$$

cujos parâmetros estão representados na fig. 1.5, e onde ψ_B é dado por

$$\psi_B = \frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{N_A^*}{n_i}. \quad (2.5)$$

As expressões acima fornecem todos os parâmetros necessários para a determinação da densidade de carga efetiva no óxido, Q_0/q , por unidade de área (eq. 1.12).

2.12.2. Capacitor MCOS

A curva típica C-V de alta frequência do capacitor MCOS é parecida com a curva C-V do capacitor MOS (fig. 1.11 (a)), só que, neste caso, a capacitância do sistema é sempre menor devido à presença da camada isolante adicional do filme de *a*-C:H.

A capacitância total do sistema MCOS, como também do sistema MOS, é uma combinação em série de duas capacitâncias: a do dielétrico e a da região de depleção. Só que, neste caso, temos o material dielétrico composto de óxido de silício, de espessura $d_{\text{óx.}}$, com permissividade relativa $\epsilon_{\text{óx.}}$, e do filme de *a*-C:H, de espessura $d_{a\text{-C:H}}$, com permissividade relativa $\epsilon_{a\text{-C:H}}$, cujo valor consideramos desconhecido. Estes componentes também estão conectados em série e a capacitância "efetiva" do capacitor com a camada dielétrica composta, C_{ef} , é igual a

$$C_{\text{ef}} = \frac{C_{\text{óx.}} \cdot C_{a\text{-C:H}}}{C_{\text{óx.}} + C_{a\text{-C:H}}}, \quad (2.6)$$

onde $C_{a\text{-C:H}}$, a capacitância do filme de *a*-C:H é dada por

$$C_{a\text{-C:H}} = \frac{\epsilon_{a\text{-C:H}} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d_{a\text{-C:H}}}, \quad (2.7)$$

e $C_{\text{óx.}}$ é o valor conhecido, obtido a partir da curva C-V do capacitor MOS.

O valor C_{ef} é constante, corresponde à capacitância máxima no sistema MCOS na região de acumulação e pode ser obtido a partir do gráfico C-V.

Conhecendo $C_{\acute{o}x.}$, C_{ef} , S , e $d_{\acute{o}x.}$, e transformando as eqs. 2.6 e 2.7, podemos calcular os valores $C_{a-C:H}$ e $\epsilon_{a-C:H}$ como

$$C_{a-C:H} = \frac{C_{\acute{o}x.} \cdot C_{ef}}{C_{\acute{o}x.} - C_{ef}} \quad (2.8)$$

$$e \quad \epsilon_{a-C:H} = \frac{C_{a-C:H} \cdot d_{a-C:H}}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (2.9).$$

A capacitância C_{ef} também pode ser expressa por

$$C_{ef} = \frac{\epsilon_{ef} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d_{\acute{o}x.} + d_{a-C:H}} \quad (2.10)$$

conforme [92], onde ϵ_{ef} , dada por

$$\epsilon_{ef} = \frac{\epsilon_{\acute{o}x.} \cdot \epsilon_{a-C:H} \cdot (d_{\acute{o}x.} + d_{a-C:H})}{\epsilon_{\acute{o}x.} \cdot d_{a-C:H} + \epsilon_{a-C:H} \cdot d_{\acute{o}x.}}, \quad (2.11)$$

é a permissividade relativa "efetiva" do dielétrico, composto de SiO_2 e do filme de $a-C:H$.

Para o cálculo da largura máxima da região de depleção e da concentração efetiva de portadores no silício, transformamos as eqs. 1.6 e 2.1 em

$$W_{\text{máx.}(MCOS)} = \frac{\epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{C_{ef}} \cdot \left(\frac{C_{ef}}{C_{\text{mín.}}} - 1 \right). \quad (2.12)$$

$$N_A^* = \frac{4 \cdot \epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0}{q \cdot (W_{\text{máx.}(MCOS)})^2} \cdot \left(\frac{kT}{q} \right) \cdot \ln \frac{N_A^*}{n_i}. \quad (2.13)$$

A expressão 2.3 se transforma em

$$C_{\text{FB}(MCOS)} = \frac{\epsilon_{ef} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{(d_{\acute{o}x.} + d_{a-C:H}) + \frac{\epsilon_{ef}}{\epsilon_{\text{Si}}} \cdot \left[\frac{\epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0}{q \cdot N_A^*} \cdot \left(\frac{kT}{q} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.14)$$

Obtendo o valor $V_{FB(MCOS)}$ a partir da curva C-V e conhecendo ϕ_{MS} (eqs. 2.4 e 2.5), podemos determinar $(Q_0)'/q$ no óxido pela seguinte equação:

$$\frac{(Q_0)'}{q} = (\phi_{MS} - V_{FB(MCOS)}) \cdot \frac{C_{ef}}{q \cdot S}, \quad (2.15)$$

onde $(Q_0)'$, a concentração de cargas no óxido, é dada pela eq. 1.13.

2.12.3. Capacitor MCS

Sabe-se [72,74,88] que as curvas C-V de alta frequência, obtidas para os capacitores MCS e MIS, em muitos casos têm um comportamento semelhante: nelas são definidas as regiões de acumulação, depleção, e inversão. Supondo que o modelo do capacitor MIS seja válido para o sistema MCS, podemos avaliar a permissividade relativa do filme de $a-C:H$, $\epsilon_{a-C:H}^*$ ¹, através da fórmula

$$\epsilon_{a-C:H}^* = \frac{C_{a-C:H}^* \cdot d_{a-C:H}}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (2.16)$$

considerando a capacitância do filme de carbono, $C_{a-C:H}^*$, igual à capacitância máxima do sistema MCS.

A comparação posterior das permissividades relativas $\epsilon_{a-C:H}$ e $\epsilon_{a-C:H}^*$, obtidas a partir de estruturas diferentes pode dar uma informação importante sobre a contribuição do efeito de polarização interfacial para a capacitância do sistema MCS (item 1.7).

Analisando a característica I-V do diodo MCS, é possível estimar a resistividade dos filmes de $a-C:H$ a partir da região linear dessa curva. A tensão de início da condução dos filmes de $a-C:H$, V também pode ser obtida a partir do gráfico I-V.

¹ O símbolo * é introduzido para sublinhar que se trata dos parâmetros do filme de $a-C:H$ obtidos a partir da estrutura MCS.

Capítulo 3.

Estudo dos dispositivos: resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos na caracterização dos dispositivos MCOS e MCS. As características dos dispositivos MOS também são apresentadas como referência.

Os capacitores foram construídos conforme as etapas de processamento descritas no fluxograma (item 2.1). De acordo com este fluxograma, as medidas de C-V em alta frequência para todos os capacitores foram efetuadas a) após a metalização, fotogração com Al e deposição de Au sobre o lado não polido dos substratos e b) após o tratamento térmico das lâminas.

3.1. Capacitor MOS

A análise visual, feita no microscópio óptico, de todos os capacitores MOS obtidos, confirmou a boa qualidade da superfície dos eletrodos e a boa definição das bordas. Assinalamos que, para os mesmos tipos de capacitores, as medidas de capacitância mostraram ótima reprodutibilidade dos resultados ($\Delta C = \pm 0,5$ pF), indicando um bom contato ôhmico dos dispositivos e uma boa uniformidade das camadas de SiO₂.

Na fig. 3.1 mostramos curvas C-V típicas, obtidas à temperatura ambiente na frequência de 1 MHz pelo método descrito no capítulo 2, para os capacitores MOS com diferentes espessuras da camada de óxido, e para os quais o tratamento térmico não foi feito. A partir destas curvas foram determinadas as capacitâncias dos óxidos e as capacitâncias mínimas nos sistemas.

Figura 3.1. Curvas C-V (estrutura MOS) em função da espessura da camada de óxido do dispositivo não recozido. A numeração 1A - 6A corresponde à numeração das lâminas na tab. 2.1.

De posse desses valores, utilizando-se as eqs. 1.6, 2.1 - 2.3, foram calculadas as larguras máximas da camada de depleção, as concentrações efetivas¹ de portadores no silício, as espessuras dos óxidos e as capacitâncias de banda plana com os correspondentes deslocamentos de $V_{FB(MOS)}$. As densidades de carga no óxido foram determinadas a partir desses deslocamentos, usando a eq. 1.12. Os resultados das medidas acima relativos às estruturas MOS não recozidas são mostradas na tab. 3.1.

Tabela 3.1.

Número da série*	$C_{óx.}$, pF	$C_{mín. (MOS)}$, pF	$d_{óx.}$, Å	$W_{máx. (MOS)}$, Å	N_A^* , cm^{-3}	$C_{FB(MOS)}$, pF	$V_{FB(MOS)}$, V	Q_0/q , cm^{-2}
1A	135,0	33,5	640	5910	$2,3 \times 10^{15}$	93,6	-5,7	$1,6 \times 10^{12}$
2A	92,5	32,5	930	5270	$3,0 \times 10^{15}$	71,2	-6,6	$1,3 \times 10^{12}$
3A	75,6	31,6	1140	4850	$3,6 \times 10^{15}$	60,7	-7,7	$1,3 \times 10^{12}$
4A	66,1	27,2	1310	5700	$2,5 \times 10^{15}$	54,2	-7,5	$1,1 \times 10^{12}$
5A	53,0	24,7	1630	5700	$2,5 \times 10^{15}$	45,1	-8,6	$1,0 \times 10^{12}$
6A	45,7	22,5	1890	5950	$2,3 \times 10^{15}$	39,7	-9,7	$1,0 \times 10^{12}$

* sem recozimento

A fig. 3.2 mostra uma curva típica C-V obtida pelo mesmo método para o capacitor MOS recozido a 300° C durante 45 min (dispositivo 3A). Nessa figura vemos também a curva C-V do mesmo dispositivo antes do tratamento térmico. Como podemos ver, $C_{óx.}$ não muda depois da

¹ O resultado obtido para a concentração efetiva N_A^* foi aceito como o melhor valor para a concentração de portadores na lâmina.

ação da temperatura, já a tensão de banda plana se desloca à direita em relação ao eixo da abscissa. Os resultados dos cálculos, feitos conforme discutido no item 2.11.1, estão apresentados na tab. 3.2.

Figura 3.2. Curvas C-V para uma estrutura MOS antes e depois do recozimento do dispositivo

(300°C × 45 min.). $d_{ox} = 1160 \text{ \AA}$

Tabela 3.2.

Número da série*	T do recozimento, °C	C _{óx.} , pF	C _{mín.} (MOS), pF	d _{óx.} , Å	W _{máx.} (MOS), Å	N _A [*] , cm ⁻³	C _{FB(MOS)} , pF	V _{FB(MOS)} , V	Q ₀ /q, cm ⁻²
1A	300	129,8	34,8	670	5540	2,7×10 ¹⁵	93,3	-1,0	2,9×10 ¹⁰
2A	250	90,8	34,4	950	4760	3,7×10 ¹⁵	73,7	-1,8	2,0×10 ¹¹
3A	300	74,7	32,2	1160	4650	3,9×10 ¹⁵	63,0	-1,8	1,6×10 ¹⁰
4A	300	66,5	29,9	1300	4840	3,6×10 ¹⁵	56,7	-1,2	4,7×10 ¹⁰
5A	275	53,2	26,6	1620	4940	3,5×10 ¹⁵	46,6	-1,8	1,2×10 ¹¹
6A	250	45,5	23,8	1900	5270	3,0×10 ¹⁵	40,2	-2,0	1,9×10 ¹¹

* após recozimento

3.2. Capacitor MCOS

Durante a análise visual dos capacitores MCOS foram observadas boa definição das bordas dos eletrodos, boa qualidade das superfícies dos eletrodos e boa adesão do filme de *a*-C:H ao alumínio e ao óxido (delaminação não foi registrada durante 1,5 anos depois dos dispositivos terem sido feitos).

As medidas C-V mostraram uma boa reprodutibilidade dos resultados com discrepância $\Delta C = \pm 0,5$ pF, confirmando a uniformidade das camadas dielétricas para cada espessura da camada de SiO₂ assim como um bom contato ôhmico dos dispositivos.

Na fig. 3.3 são mostradas as curvas da capacitância em função da tensão da porta, obtidas segundo método descrito no capítulo 2, para os capacitores MCOS não recozidos. Na fig. 3.4 são comparados os comportamentos elétricos dos dispositivos MCOS (série 1) e MOS (série 1A).

Figura 3.3. Curvas C-V (estrutura MCOS) em função da espessura da camada de óxido do dispositivo não recozido. A numeração 1 - 5 corresponde à numeração das lâminas na tab. 2.1.

A partir dessas curvas foram determinadas as capacitâncias da camada dielétrica $a\text{-C:H} + \text{SiO}_2$ (C_{ef}) e as capacitâncias mínimas ($C_{\text{mín.}}$) nos sistemas. Conhecendo-se os valores de C_{ef} , $C_{\text{óx.}}$,

$d_{\text{óx}}$, e $d_{a\text{-C:H}}$ ($1090 \pm 100 \text{ \AA}$) e usando as eqs. 2.8, 2.9 e 2.11, foram calculadas a capacitância $C_{a\text{-C:H}}$ e a permissividade realtiva $\epsilon_{a\text{-C:H}}$ dos filmes de $a\text{-C:H}$, e a permissividade relativa "efetiva" ϵ_{ef} da camada de $a\text{-C:H} + \text{SiO}_2$.

Figura 3.4. Curvas típicas C-V para as estruturas MOS e MCOS dos dispositivos não recozidos. $d_{\text{óx}} =$

670 \AA , $d_{a\text{-C:H}} = 1090 \text{ \AA}$

Em seguida, através das eqs. 2.12 - 2.14, foram calculadas as larguras máximas da camada de depleção no silício, as concentrações efetivas¹ de portadores no silício e as capacitâncias de banda plana, $C_{FB(MCOS)}$, com os correspondentes deslocamentos de $V_{FB(MCOS)}$. As densidades de carga no dielétrico foram determinadas a partir destes deslocamentos usando a eq. 2.15. Os resultados para as estruturas MCOS não recozidas são mostrados na tab. 3.3.

Tabela 3.3.

Número da série*	C_{ef} , pF	$C_{mín. (MCOS)}$, pF	$C_{a-C:H}$, pF	$\epsilon_{a-C:H}$	ϵ_{ef}	$W_{máx. (MCOS)}$, Å	N_A^* , cm^{-3}	$C_{FB(MCOS)}$, pF	$V_{FB(MCOS)}$, V	$(Q_0)/q$, cm^{-2}
1	60,2	25,5	112,3	5,5	4,7	5980	$2,3 \times 10^{15}$	50,0	-6,1	$7,8 \times 10^{11}$
2	50,8	21,1	112,9	5,6	4,5	7290	$1,5 \times 10^{15}$	40,8	-6,0	$6,5 \times 10^{11}$
3	43,9	20,9	104,9	5,2	4,5	6590	$1,8 \times 10^{15}$	37,8	-8,1	$7,9 \times 10^{11}$
5	36,1	18,2	112,7	5,6	4,3	7160	$1,5 \times 10^{15}$	31,0	-8,0	$6,4 \times 10^{11}$

* sem recozimento

Conforme os cálculos, para os dispositivos não recozidos o valor médio de $C_{a-C:H}$ é igual a 109,8 pF \pm 3,9 pF e o valor médio de $\epsilon_{a-C:H}$ é igual a 5,5 \pm 0,4.

Na etapa seguinte do trabalho, os dispositivos foram sujeitos a tratamentos térmicos às temperaturas de 250°, 275°, 300°, 350° e 400° C. As figs. 3.5, 3.6 e 3.7 mostram, para efeito de comparação, as curvas C-V típicas dos capacitores MCOS antes e depois do recozimento. Os

¹ O resultado obtido para a concentração efetiva N_A^* foi aceito como o melhor valor para a concentração de portadores na lâmina.

parâmetros dos dispositivos foram calculados conforme discutido no item 2.11.2 e estão apresentados nas tabs. 3.4 - 3.6.

Figura 3.5. Curvas C-V para uma estrutura MCOS antes e depois do recozimento do dispositivo

(250° C x 45 min.). $d_{\text{óx.}} = 950 \text{ \AA}$, $d_{\text{a-C:H}} = 1090 \text{ \AA}$

À temperatura de recozimento de 250° C não foram observadas (fig. 3.5) alterações da capacitância C_{ef} no sistema MCOS e, portanto, dos valores $C_{a-C:H}$ e $\epsilon_{a-C:H}$ (tabs. 3.3 e 3.4).

Tabela 3.4.

Número da série*	C_{ef} , pF	$C_{min.}$ (MCOS), pF	$C_{a-C:H}$, pF	$\epsilon_{a-C:H}$	ϵ_{ef}	$W_{max.}$ (MCOS), Å	N_A^* , cm^{-3}	$C_{FB(MCOS)}$, pF	$V_{FB(MCOS)}$, V	$(Q_0)/q$, cm^{-2}
2	50,3	25,9	112,8	5,6	4,5	4950	$3,5 \times 10^{15}$	43,3	-1,3	$4,8 \times 10^{10}$

*recozimento: 250° C \times 45 min.

Com o aumento da temperatura (275° C) de recozimento do dispositivo, foi observada (fig. 3.6) uma pequena queda da capacitância C_{ef} do capacitor MCOS, indicando uma redução de $C_{a-C:H}$ e de $\epsilon_{a-C:H}$ (tab. 3.5) em comparação com os mesmos valores, obtidos para as estruturas não recozidas (tab. 3.3).

Tabela 3.5.

Número da série*	C_{ef} , pF	$C_{min.}$ (MCOS), pF	$C_{a-C:H}$, pF	$\epsilon_{a-C:H}$	ϵ_{ef}	$W_{max.}$ (MCOS), Å	N_A^* , cm^{-3}	$C_{FB(MCOS)}$, pF	$V_{FB(MCOS)}$, V	$(Q_0)/q$, cm^{-2}
5	34,2	20,0	53,2	4,7	4,2	5500	$2,7 \times 10^{15}$	31,1	-1,6	$5,9 \times 10^{10}$

* recozimento: 275° C \times 45 min.

Depois do recozimento à temperatura de 300° C o valor C_{ef} caiu significativamente (fig. 3.7), indicando uma grande queda da capacitância do filme de $a-C:H$. O valor médio de $C_{a-C:H}$

ficou igual a $56,9 \pm 2,8$ pF (tab. 3.6). O valor médio da permissividade $\epsilon_{a-C:H}$ do filme recozido, ficou em $2,8 \pm 0,4$, o que é quase duas vezes menor que o valor de $\epsilon_{a-C:H}$ para os filmes não recozidos.

Figura 3.6. Curvas C-V para uma estrutura MCOS antes e depois do recozimento do dispositivo

(275° C x 45 min.). $d_{\text{óx}} = 1620 \text{ \AA}$, $d_{a-C:H} = 1090 \text{ \AA}$

Figura 3.7. Curvas C-V para uma estrutura MCOS antes e depois do recozimento do dispositivo

(300° C x 45 min.). $d_{\text{óx.}} = 1160 \text{ \AA}$, $d_{\text{a-C:H}} = 1090 \text{ \AA}$

Filmes recozidos a temperaturas até 300° C não apresentaram alterações visíveis na cor e na adesão ao substrato. Além disso, conforme as medidas no perfilômetro, não foi registrada

diminuição da espessura do filme de *a*-C:H durante o recozimento no intervalo de temperaturas entre 250° e 300° C.

Tabela 3.6.

Número da série*	C _{ef} , pF	C _{min.} (MCOS), pF	C _{a-C:H} , pF	ε _{a-C:H}	ε _d	W _{máx.} (MCOS), Å	N _A [*] , cm ⁻³	C _{FB(MCOS)} , pF	V _{FB(MCOS)} , V	(Q ₀)/q, cm ⁻²
1	40,7	25,0	59,2	2,9	3,1	4070	5,3×10 ¹⁵	36,5	-1,3	3,8×10 ¹⁰
3	32,6	20,0	57,7	2,8	3,3	5080	3,3×10 ¹⁵	29,7	-1,9	8,1×10 ¹⁰
4	29,8	19,6	54,0	2,7	3,3	4630	4,0×10 ¹⁵	28,5	-2,2	6,8×10 ¹⁰

*recozimento: 300° C × 45 min.

Por outro lado, após o tratamento térmico a uma temperatura de 350° C durante 45 min, o filme de *a*-C:H sofreu alterações notáveis: ficou mole, opaco, perdeu a adesão ao substrato e perdeu aproximadamente 50% de espessura. Não foi possível medir as características elétricas desse filme de *a*-C:H devido à destruição dos capacitores.

À temperatura de 400° C o filme de *a*-C:H degrada depois de 10 min.

A fig. 3.8 mostra a permissividade relativa dos filmes de *a*-C:H em função da temperatura de recozimento.

3.3. Capacitor MCS

Os capacitores MCS fabricados conforme descrito no capítulo 2 demonstraram boas características: boa definição das bordas dos eletrodos, boa qualidade das superfícies dos eletrodos e boa adesão do filme de *a*-C:H ao Al e ao Si.

Figura 3.8. Permissividade relativa dos filmes de a-C:H em função da temperatura de recozimento.

Na fig. 3.9 é mostrada a curva C-V do capacitor MCS, cujo tratamento térmico não foi feito. Nela, o deslocamento da curva, típico para as estruturas MOS e MCOS não recozidas, não é observado.

O valor $C^*_{a-C:H} = 123,0$ pF foi obtido a partir da fig. 3.9 e a permissividade relativa, calculada pela eq. 2.16, é igual a $4,5 \pm 0,5$.

Figura 3.9. Curva C-V de uma estrutura MCS sem o recozimento do dispositivo. $T_{(a-C:H)} = 1090$ Å

Na figura 3.10 é mostrada uma curva I-V típica da estrutura MCS não recozida. O valor da resistividade, estimado a partir da região linear desta curva, é de 10^6 a 10^8 Ohm·cm. A tensão de início de condução é de aproximadamente 10 V (valores positivas) e a condução do diodo para valores negativos ocorre a uma tensão de -0,8 V.

Figura 3.10. Curva I-V característica do capacitor MCS.

Capítulo 4.

Estudo dos dispositivos: análise dos resultados e conclusões

4.1. Estruturas MOS

Para o estudo das propriedades dielétricas e mecânicas dos filmes de a -C:H foram propostas e fabricadas novas estruturas MCOS, onde o filme de a -C:H é eletricamente isolado da superfície de Si através de uma camada de SiO_2 . Assim, conforme discutido nos itens 1.7 e 1.8, a estrutura MCOS obtida pode ser apresentada como uma combinação do sistema MOS convencional e do filme de a -C:H, cujas características podem ser estimadas em separado. Discutiremos agora detalhadamente os parâmetros da estrutura MOS.

Os capacitores MOS construídos sobre substratos de silício do tipo p conforme o método descrito no capítulo 2, e caracterizados pelo método de medidas C-V de alta frequência antes e depois do recozimento, apresentaram (figs. 3.1 e 3.2) o comportamento típico de uma estrutura MIS convencional descrita no item 1.5. Nas curvas estão claramente definidas as regiões de acumulação, depleção, e inversão. Quando o substrato é do tipo p e a tensão aplicada à porta é negativa, as lacunas são atraídas para a superfície do silício, onde acumulam-se, fazendo com que essa superfície atue como um condutor. Dessa forma, tem-se aí um capacitor de placas paralelas onde o óxido de silício atua como dielétrico, o alumínio faz o papel do eletrodo negativo e o silício, o do eletrodo positivo, e cuja capacitância é expressa pela eq. 1.1. Quando a tensão da porta aumenta e torna-se alta o suficiente para formar uma região de depleção no silício, a capacitância total do sistema, formada pelas capacitâncias do óxido, $C_{\text{óx}}$, e da região de depleção no silício, C_D , conectadas em série, diminui. Com o aumento da tensão aplicada à porta, a região

de depleção se alarga até atingir um valor máximo $W_{\text{máx.}(MOS)}$. Simultaneamente, a capacitância da região de depleção diminui, resultando no decréscimo da capacitância total do sistema até esta atingir o seu valor mínimo.

Os valores da capacitância dos óxidos $C_{\text{óx.}}$, obtidos a partir das curvas C-V para as estruturas MOS (figs. 3.1 e 3.2) e apresentados nas tabs. 3.1 e 3.2, permitem determinar pela equação 2.2 as espessuras dos óxidos, $d_{\text{óx.}}$. Foi observada (tabs. 3.1 e 3.2) uma pequena diferença (4% para o óxido mais fino e 0% para o óxido mais espesso) entre os valores $C_{\text{óx.}}$, obtidos para as mesmas estruturas antes e depois do recozimento. Considerando que o erro de medida ΔC para os dispositivos da mesma série foi igual a $\pm 0,5$ pF (item 3.1), correspondendo a no máximo 1% do valor da capacitância do óxido mais espesso, podemos avaliar o valor do erro no cálculo da espessura dos óxidos em 4%. As espessuras de SiO_2 , determinadas a partir dos cálculos, têm uma ótima concordância com os dados da tabela de cores de SiO_2 [93].

Assim como para as estruturas MIS convencionais, as maiores variações de capacitância $C_{\text{máx.}(MOS)}/C_{\text{mín.}(MOS)}$ foram obtidas para as estruturas com os óxidos mais finos. Sabendo que a capacitância máxima no sistema é um valor constante e corresponde à capacitância do óxido (eq. 1.1) e que a capacitância mínima é expressa por [75]

$$C_{\text{mín.}(MOS)} \cong \frac{\epsilon_{\text{óx.}} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d_{\text{óx.}} + \left(\frac{\epsilon_{\text{óx.}}}{\epsilon_{\text{Si}}} \right) \cdot W_{\text{máx.}(MOS)}, \quad (4.1)$$

podemos transformar a relação $C_{\text{máx.}(MOS)}/C_{\text{mín.}(MOS)}$ em

$$\frac{C_{\text{máx.}(MOS)}}{C_{\text{mín.}(MOS)}} \cong 1 + \left(\frac{\epsilon_{\text{óx.}}}{\epsilon_{\text{Si}}} \right) \cdot \frac{W_{\text{máx.}(MOS)}}{d_{\text{óx.}}}. \quad (4.2)$$

As permissividades relativas $\epsilon_{\text{óx.}}$ e ϵ_{Si} são constantes, o valor médio $W_{\text{máx.}(MOS)}$, determinado a partir das medidas experimentais (tabs. 3.1 e 3.2) com um desvio de 10 % e igual a

$(5280 \pm 530) \text{ \AA}$, também é constante. Portanto as variações de capacitância são inversamente proporcionais a $d_{\text{óx}}$:

$$\frac{C_{\text{máx. (MOS)}}}{C_{\text{mín. (MOS)}}} \sim \frac{1}{d_{\text{óx}}} \quad (4.3)$$

e devem ser maiores para os óxidos mais finos e menores para os óxidos mais espessos.

As curvas C-V obtidas para os dispositivos não recozidos, como mostra a fig. 3.1, estão muito deslocadas à esquerda relativamente ao eixo da abscissa, V, e seus valores $V_{\text{FB(MOS)}}$ se encontram no intervalo de $-5,7 \text{ V}$ a $-9,7 \text{ V}$ (tab. 3.1), aumentando com a espessura do óxido. Essa tendência está em concordância com a expressão geral de $V_{\text{FB(MOS)}}$ (eq. 1.11). Transformando a eq. 1.11 em

$$V_{\text{FB(MOS)}} = \phi_{\text{MS}} - \frac{Q_0}{C_{\text{óx}}} = \phi_{\text{MS}} - d_{\text{óx}} \cdot \frac{Q_0}{\epsilon_{\text{óx}} \cdot \epsilon_0 \cdot S} \quad (4.4)$$

e assumindo que os valores ϕ_{MS} , Q_0 , $\epsilon_{\text{óx}}$, ϵ_0 , e S são constantes, podemos ver que os deslocamentos $V_{\text{FB(MOS)}}$ são determinados pela espessura do óxido do capacitor e variam conforme a mesma: $|V_{\text{FB(MOS)}}|$ para os óxidos mais espessos são maiores que $|V_{\text{FB(MOS)}}|$ para os óxidos mais finos.

O valor do deslocamento de $V_{\text{FB(MOS)}}$ à esquerda indica, conforme a eq. 1.12, uma densidade elevada de carga efetiva positiva no óxido, Q_0/q . Os resultados experimentais e os cálculos mostraram (tab. 3.1) que a densidade de Q_0 não depende da espessura do óxido para todas as estruturas MOS não recozidas: o valor médio de Q_0/q é igual a $(1,2 \pm 0,3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Após o recozimento dos dispositivos, os valores $C_{\text{óx}}$ e $C_{\text{mín. (MOS)}}$ praticamente não sofrem alterações (fig. 3.2, tabs. 3.1 e 3.2), mas a densidade de carga total no óxido sofre uma queda de $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ para $2,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (MOS recozido a 250° C), para $1,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (MOS recozido a 275° C) e, finalmente, para $3,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (MOS recozido a 300° C). Os cálculos mostraram que a

densidade de carga no óxido depois do recozimento dos dispositivos não depende da espessura do SiO_2 , mas depende da temperatura em que foi feito o recozimento. A redução de densidade de carga induz ao deslocamento da banda plana dos capacitores para a região de tensões próximas a ϕ_{MS} : de $-1,0$ a $-2,0$ V (fig. 3.2).

A tendência das curvas (fig. 3.1) apresentar, após a inversão forte, valores mais altos que $C_{\text{mín.}(MOS)}$ indica que 1) existe uma facilidade de geração/recombinação de portadores minoritários e 2) a frequência do sinal alternado aplicado à porta não é suficientemente alta (isto é, a geração/recombinação de portadores minoritários está parcialmente conseguindo acompanhar a variação do sinal, havendo então a tendência de obtenção da curva C-V de baixa frequência).

4.2. Estruturas MCOS

4.2.1. Propriedades dielétricas dos filmes de *a*-C:H

Os capacitores MCOS, construídos sobre substratos de silício do tipo p conforme o método descrito no capítulo 2 e caracterizados pelo método de medidas C-V de alta frequência antes e depois do recozimento, apresentaram (figs. 3.3-3.7) o comportamento típico de uma estrutura MIS. Nas curvas estão claramente definidas as regiões de acumulação, depleção, e inversão. A capacitância do sistema diminui, indo do seu valor máximo, $C_{\text{ef.}}$, nas condições de acumulação, passando pela depleção, até o seu valor mínimo, $C_{\text{mín.}(MCOS)}$, nas condições de inversão, conforme os processos ocorridos em um semiconductor submetido a uma tensão (item 4.1).

Como podemos observar (figs. 3.1, 3.3, 3.4), as capacitâncias das estruturas MCOS não recozidas possuem valores menores em comparação com as capacitâncias das estruturas MOS também não recozidas. Essa diferença é atribuída ao aparecimento da capacitância adicional,

$C_{a-C:H}$, devido à presença do filme de $a-C:H$ depositado sobre o óxido, e está em concordância com a eq. 2.6.

Como esperado, as maiores variações de capacitância $C_{\text{máx.}(MCOS)}/C_{\text{mín.}(MCOS)}$ foram obtidas para as estruturas com as camadas de óxido mais finas. Fazendo o mesmo raciocínio do parágrafo anterior, podemos chegar à conclusão de que essa relação é inversamente proporcional a $(d_{\text{óx.}}+d_{a-C:H})$:

$$\frac{C_{\text{máx.}(MCOS)}}{C_{\text{mín.}(MCOS)}} \cong \frac{1}{d_{\text{óx.}} + d_{a-C:H}} \quad (4.5)$$

ou, em outras palavras, as variações da capacitância são determinadas pela espessura do dielétrico composto.

Para determinar os valores $C_{a-C:H}$ através da eq. 2.8 conforme discutido no item 2.12.2, precisamos conhecer os valores das capacitâncias C_{ef} e $C_{\text{óx.}}$. C_{ef} é a capacitância máxima dos capacitores MCOS e foi obtida a partir das curvas C-V correspondentes. $C_{\text{óx.}}$ foi obtido a partir das curvas C-V para as estruturas MOS com uma precisão de 4%.

Conhecendo-se os valores $C_{a-C:H}$, os valores das permissividades relativas dos filmes de $a-C:H$ foram calculados através da eq. 2.9. Dos valores encontrados, foi obtido um valor médio de $\epsilon_{a-C:H}$ para os filmes não recozidos igual a $5,5 \pm 0,3$ (tab. 3.3). Conforme discutido nos itens 1.7 e 1.8, consideramos correto o método de cálculo de $\epsilon_{a-C:H}$ usando as medidas C-V das estruturas MCOS e MOS, e o valor $\epsilon_{a-C:H}$, obtido através desse método, verdadeiro. Foi observado (fig. 3.5) que, depois do recozimento dos dispositivos MCOS à temperatura de 250°C , o valor da capacitância máxima, C_{ef} , não mudou. Sabendo que $C_{\text{óx.}}$ também não muda com o recozimento, podemos concluir que o valor de $\epsilon_{a-C:H}$ dos filmes recozidos a 250°C é o mesmo dos filmes não recozidos e é igual a $5,5 \pm 0,3$ (tab. 3.4). Com o aumento da temperatura de recozimento dos capacitores MCOS até 275°C , foi registrada (fig. 3.6) uma pequena queda da

capacitância C_{ef} . Conhecendo-se os valores C_{ef} e $C_{óx}$ e usando a eq. 2.9, determinamos a permissividade dos filmes de a -C:H recozidos a 275° C: $\epsilon_{a-C:H} = 4,7 \pm 0,3$ (tab. 3.5). Feito o recozimento dos dispositivos MCOS à temperatura de 300° C, foi observada (fig. 3.7) uma queda de C_{ef} de 50,6 pF para 34,2 pF. O valor obtido de $\epsilon_{a-C:H}$ dos filmes recozidos a essa temperatura (eq. 2.9) é igual a $2,8 \pm 0,1$. Os dispositivos MCOS também foram submetidos ao recozimento a 350° C. Não foi possível caracterizá-los eletricamente depois deste recozimento devido à destruição dos capacitores. O comportamento da permissividade do filme de a -C:H em função da temperatura de recozimento é mostrado na fig. 3.8 [94].

A análise visual dos filmes de a -C:H mostrou que depois do recozimento no intervalo de temperaturas de 200 a 300° C eles não apresentam alterações na cor e na adesão ao substrato. Também, nesse intervalo, como mostraram os resultados de medidas no perfilômetro, não foram registradas alterações na espessura dos filmes. Por outro lado, depois do tratamento térmico dos substratos à temperatura de 350° C, os filmes sofreram alterações notáveis: eles ficaram moles, opacos, perderam a adesão ao substrato, e perderam aproximadamente 50% da espessura, conforme as medidas realizadas no DEKTAK3.

As alterações das propriedades mecânicas podem ser explicadas da seguinte maneira. Como foi discutido em [58], o efeito do recozimento sobre a estrutura dos filmes de a -C:H pode ser dividido em duas etapas (item 1.3.5): primeira, em que o hidrogênio com ligações fracas é convertido termicamente ao hidrogênio com ligações normais, e segunda, que corresponde à região das temperaturas mais elevadas, quando o hidrogênio volatiliza-se e a rede de carbono sofre uma aromatização completa. Conforme os resultados obtidos, podemos supor que, para os nossos filmes, a primeira etapa – transformação de ligações de hidrogênio – ocorre no intervalo de temperaturas de 200 a 300° C, e a segunda – aromatização de rede – acima de 300° C. A diminuição significativa da espessura dos filmes de a -C:H depois do recozimento a 350° C é

atribuída à perda de massa dos filmes e indica que, provavelmente, não só o hidrogênio está sendo eliminado da rede, mas também o carbono.

O decréscimo de $\epsilon_{a-C:H}$ também pode ser explicado do ponto de vista das modificações estruturais nos filmes de $a-C:H$ recozidos. Conforme Dischler *et al.* [58], durante o recozimento do filme a temperaturas não muito altas, pode-se observar a formação de ligações cruzadas (*cross-linking*) e saturação das ligações dos átomos de C devido à captura dos átomos de H. A formação de ligações cruzadas induz à redução do número de átomos de carbono hibridizados na forma de sp^1 e sp^2 e ao aumento do número dos átomos de carbono hibridizados na forma sp^3 na rede. A relação $sp^3:sp^2:sp^1$ muda de 68%:30%:2% para os filmes não recozidos para 75%:25%:0% para os filmes recozidos a temperaturas moderadas. Isso significa que, em geral, o grau de polarização do filme diminui, resultando no decréscimo da sua constante dielétrica. Mas, como podemos ver, a contribuição de *cross-linking* à redução de $\epsilon_{a-C:H}$ não deve ser superior a 15%, enquanto a diferença entre $\epsilon_{a-C:H}$ para os filmes recozidos e não recozidos é de aproximadamente 50%. Essa diferença só pode ser explicada se admitirmos que a saturação das ligações dos átomos de carbono e, portanto, a eliminação dos defeitos locais na rede do filme tem uma contribuição prevalecte à redução do grau da polarização do filme e, portanto, à redução da sua constante dielétrica.

4.2.2. Cargas no sistema MCOS

Os resultados experimentais e os cálculos mostraram que, para as estruturas MCOS não recozidas, a densidade de carga total no dielétrico, $(Q_0)/q$, é um valor constante, independente da espessura do dielétrico (ou óxido, pois a espessura do filme de $a-C:H$ é igual para todos os dispositivos). O valor médio de $(Q_0)/q$, a partir da tabela 3.3, é igual a $(7,2\pm 0,6)\times 10^{11}$ cm^{-2} . O deslocamento da tensão de banda plana à esquerda em relação ao eixo V indica que o sinal da

carga total no dielétrico é positivo. Como podemos ver, $(Q_0)/q$ para as estruturas MCOS não recozidas é menor que Q_0/q para as estruturas MOS não recozidas $((1,2 \pm 0,3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2})$.

Vejam os detalhes mais detalhadamente o que pode provocar essa diferença.

A carga total no óxido Q_0 é representada pela soma das cargas fixa, Q_f , móvel, Q_m , e capturada no óxido, Q_{ot} (item 1.6). Sabemos que a carga fixa no óxido, Q_f , é gerada durante a oxidação dos substratos [81,82]. Como os substratos tinham as mesmas características e foram oxidados sob as mesmas condições, variando só o tempo do processo, todos eles, independentemente da espessura do óxido [75], devem ter inicialmente as concentrações de Q_f iguais. Acreditamos também que a deposição do filme de $a\text{-C:H}$ não deve interferir na carga Q_f pois 1) a deposição é feita a uma temperatura baixa (até 80° C) (item 2.5) e 2) os íons positivos, que bombardeiam o óxido, alteram a estrutura do material através da geração de ligações pendentes somente na interface Si/SiO_2 , enquanto que a carga fixa é localizada dentro de uma camada superficial de 20 \AA a 100 \AA [79,95,96] de espessura, e não afetam o volume do óxido. Q_f também não se associa com a radiação ionizante na deposição de Al. Portanto, podemos concluir que as concentrações de carga fixa no óxido para as estruturas MOS e MCOS não recozidas são iguais. Nos processos modernos de fabricação de dispositivos, a concentração de carga fixa no óxido é considerada insignificante.

As concentrações de cargas móveis nos sistemas MCOS e MOS também devem ser as mesmas e o seu valor não deve ser muito alto devido às condições de fabricação dos dispositivos: oxidação seca e metalização em alto vácuo.

Por outro lado, a radiação ionizante gerada na metalização por feixe de elétrons, danifica a estrutura do óxido, quebrando as ligações Si-O, gerando dessa maneira armadilhas na camada de SiO_2 . Essas armadilhas são ativadas durante as medidas C-V, sob a ação de uma tensão aplicada, acumulando cargas positivas Q_{ot} . Podemos supor que, para uma estrutura MCOS, o filme de

a-C:H atua como uma camada protetora contra a radiação ionizante durante a deposição de Al, resultando na redução da concentração de armadilhas no óxido, e, portanto, na redução de carga capturada por essas armadilhas em relação à carga capturada no sistema MOS. As ligações pendentes, presentes no filme de carbono, não atuam como armadilhas [88] e, portanto não contribuem para a carga efetiva no dielétrico do capacitor MCOS.

Conforme o nosso raciocínio, tanto a carga total no óxido do capacitor MOS não recozido, quanto a carga efetiva no dielétrico do capacitor MCOS não recozido, deve ser formada, em geral, pela carga capturada no óxido.

Feito o recozimento dos capacitores MCOS, a densidade de carga no óxido por unidade de área (Q_0/q)' mudou de $(7,2\pm 0,6)\times 10^{11}$ cm⁻² para $(5,9\pm 1,8)\times 10^{10}$ cm⁻² quase independentemente da temperatura de recozimento no intervalo de 250° C a 300° C (tabs. 3.4-3.6). Essa redução de densidade de carga, em geral, pode ser atribuída à redução do número de armadilhas no óxido devido ao recozimento dos capacitores a temperaturas baixas (item 1.6.3). Ao mesmo tempo, como era esperado, a densidade de carga no óxido dos capacitores MOS apresentou uma dependência mais acentuada com a temperatura de recozimento dos substratos: o valor de (Q_0/q) mudou de $(1,2\pm 0,3)\times 10^{12}$ cm⁻² (filmes não recozidos) para $(2,0\pm 0,4)\times 10^{11}$ cm⁻² (filmes recozidos a 250° C) e para $(3,1\pm 1,3)\times 10^{10}$ cm⁻² (filmes recozidos a 300° C) (item 4.1).

4.3. Estruturas MCS

Os capacitores MCS, construídos sobre substratos de silício do tipo p conforme o método descrito no capítulo 2, não submetidos a recozimento, e caracterizados pelo método de medidas C-V de alta frequência apresentaram (fig. 3.9) um comportamento parecido com o aquele de uma estrutura MIS convencional descrito no item 1.5. Nas curvas estão definidas as regiões de acumulação, depleção, e inversão. A curva C-V mostra uma região de capacitância constante,

correspondente à condição de acumulação, passando por uma região de depleção, até atingir o valor mínimo da capacitância, $C_{\text{mín.}(MCS)}$, na região de inversão, conforme os processos ocorridos em um semicondutor quando este é submetido a uma tensão (item 4.1).

Vamos primeiro supor que o modelo do capacitor MIS é válido para a avaliação das características dielétricas do filme de $a\text{-C:H}$ usado como dielétrico no sistema MCS. Então, a capacitância máxima do sistema MCS deve corresponder à capacitância do filme, $C_{a\text{-C:H}}$, e a constante dielétrica $\epsilon_{a\text{-C:H}}$ pode ser determinada através da eq. 2.16: $\epsilon_{a\text{-C:H}} = 4,5 \pm 0,5$. Como podemos ver, esse valor é um pouco inferior ao valor obtido através de medidas das estruturas MCOS e que consideramos verdadeiro. Portanto, o método direto de avaliação da constante dielétrica da capacitância da estrutura MCS na região de acumulação não é preciso, devendo os outros efeitos como, por exemplo, o de polarização na interface $a\text{-C:H/Si}$, ser considerados no cálculo.

Introduzindo agora nos cálculos a capacitância adicional (capacitância de polarização) C_p , como capacitância conectada em série com a capacitância do filme de $a\text{-C:H}$, e considerando que 1) a capacitância do sistema MCS na região de acumulação corresponde às duas capacitâncias em série $C_{a\text{-C:H}}$ e C_p , e 2) $\epsilon_{a\text{-C:H}} = 5,5$, podemos estimar o efeito de polarização na interface $a\text{-C:H/Si}$. O valor assim obtido é igual a $2,3 \times 10^5$ pF/cm².

Capítulo 5.

Fabricação de membranas de a -C:H

5.1. Introdução

Recentemente, tem sido observado um interesse crescente na aplicação de novos materiais na área de microeletromecânica (MEM). Essa tecnologia, que é relativamente nova, envolve a miniaturização de dispositivos eletromecânicos e a sua integração com outros dispositivos semicondutores através de processos de fabricação de circuitos integrados. Dispositivos MEM podem ter aplicações na área de comunicações, em biomedicina, na indústria aeroespacial, etc.

São conhecidos poucos trabalhos [97-100] voltados à investigação da tecnologia de obtenção de microestruturas do tipo diamante, como membranas, por exemplo. Essa tecnologia envolve dois processos principais: 1) síntese de filmes sobre substratos de Si e 2) corrosão do substrato para a formação de estrutura. Esses trabalhos descrevem a fabricação de membranas de diamante espessas (13-20 μm) por meio de deposição química por plasma de microondas [99], a pressões de 60-90 mbar e temperaturas de 920-950° C durante 15-20 min., e corrosão do substrato de silício em plasma [98] ou em solução de KOH [97,99] depois do crescimento do filme de diamante.

Desenvolvemos aqui um processo de fabricação de membranas finas (0,25 e 0,52 μm) de a -C:H produzidas através da técnica de PECVD a temperatura ambiente e baixa pressão (1×10^{-1} mbar). Esse processo inclui oxidação térmica do silício, processo fotolitográfico padronizado, corrosão úmida do Si e SiO₂ e deposição de um filme de a -C:H sobre os substratos. A novidade desse método é que os filmes de carbono amorfo hidrogenado são depositados depois da pré-formação da estrutura no substrato via corrosão úmida do Si na solução de KOH.

5.2. Processo de fabricação de membranas de *a*-C:H

Todas as lâminas de Si foram inicialmente submetidas a limpeza (item 2.3).

O processo de fabricação de membranas de carbono amorfo hidrogenado (*a*-C:H) é mostrado esquematicamente na fig. 5.1.

Como substrato, foram usadas lâminas de silício tipo p, com orientação cristalina (100) e espessura de 0,40 - 0,42 mm. As amostras foram oxidadas¹ à temperatura de 1200° C (oxidação úmida), obtendo-se assim uma camada de SiO₂ de aproximadamente 1,5 µm de espessura nos dois lados dos substratos. Em seguida o fotoresiste² foi aplicado por cima do lado não polido do substrato e nele foi gravada a imagem de uma máscara através de fotolitografia convencional (item 2.7). Foi usada uma máscara simples de quadradinhos de diferentes tamanhos: de 600 µm × 600 µm a 1000 µm × 1000 µm.

Depois do lado polido dos substratos de Si ter sido protegido com cera, as amostras foram mergulhadas em uma solução de HF+H₂O. As áreas abertas do óxido foram corroídas, de modo que a imagem da máscara foi transferida para o óxido no lado não polido do substrato. A cera e o resiste foram removidos com tricloroetileno quente e acetona quente e as lâminas foram enxaguadas em água DI corrente.

Na etapa seguinte, os substratos foram submetidos à corrosão úmida³ em uma solução de KOH (15%) à temperatura de 80° C. Nessa etapa, a camada de SiO₂ do lado não polido dos substratos foi usada como uma máscara e a camada de óxido do lado polido, que ficou intacta, serviu como uma camada protetora contra o ataque da base. O KOH corroeu o silício das áreas abertas da superfície inferior à protegida superfície superior, deixando uma fina camada (30 –

¹ A oxidação das amostras foi executada no CCS, FEEC, Unicamp

² Os trabalhos de fotolitografia foram executados no CCS, FEEC, Unicamp

³ A corrosão dos substratos foi realizada no Laboratório de Plasma, FEEC, Unicamp

50 μm) de Si sob o SiO_2 . Sabendo-se que as taxas de corrosão do SiO_2 e do Si (100) [101] na solução de KOH valem respectivamente 193 nm/h e 86 $\mu\text{m}/\text{h}$, o tempo de corrosão escolhido foi de aproximadamente 4 horas. Depois da corrosão do substrato na solução de KOH, a camada de óxido do lado polido da lâmina foi completamente removida em uma solução de $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ (1:10).

Em seguida, os filmes de *a*-C:H foram depositados (item 2.5) sobre o lado polido do substrato. Os tempos de deposição foram de 15 e 30 min. para substratos diferentes, resultando na obtenção de filmes de *a*-C:H de duas espessuras diferentes: $\sim 0,25 \mu\text{m}$ e $\sim 0,52 \mu\text{m}$, respectivamente.

Na etapa final, o resíduo de Si sobre o qual o filme de *a*-C:H foi depositado, é removido em uma solução morna ($\sim 35^\circ \text{C}$) de KOH (15%) durante aproximadamente 20 min., deixando a membrana de *a*-C:H suspensa no lado polido do substrato.

5.3. Discussão

A fig. 5.2 mostra fotografias de membranas obtidas no microscópio óptico. As membranas têm uma forma retangular com bordas bem definidas. As membranas de 0,25 μm de espessura têm uma cor marrom clara e são quase completamente transparentes, enquanto as de 0,52 μm de espessura têm uma cor marrom escura e são muito menos transparentes. Tanto as membranas quanto os filmes de *a*-C:H depositados estão sujeitos a um stress compressivo, mesmo assim os filmes possuem uma ótima aderência aos substratos: 18 meses depois de haverem sido depositados não foram observados rompimentos em nenhuma das membranas.

Como foi observado em [101], quando a solução de KOH de baixa concentração ($< 30\%$) é usada no processo de corrosão, há uma tendência de se formarem pirâmides na superfície corroída do silício no sentido vertical. O mesmo fenômeno foi observado em nosso trabalho (fig. 5.3), o que complicou a etapa final da fabricação de membranas. Provavelmente, para a remoção

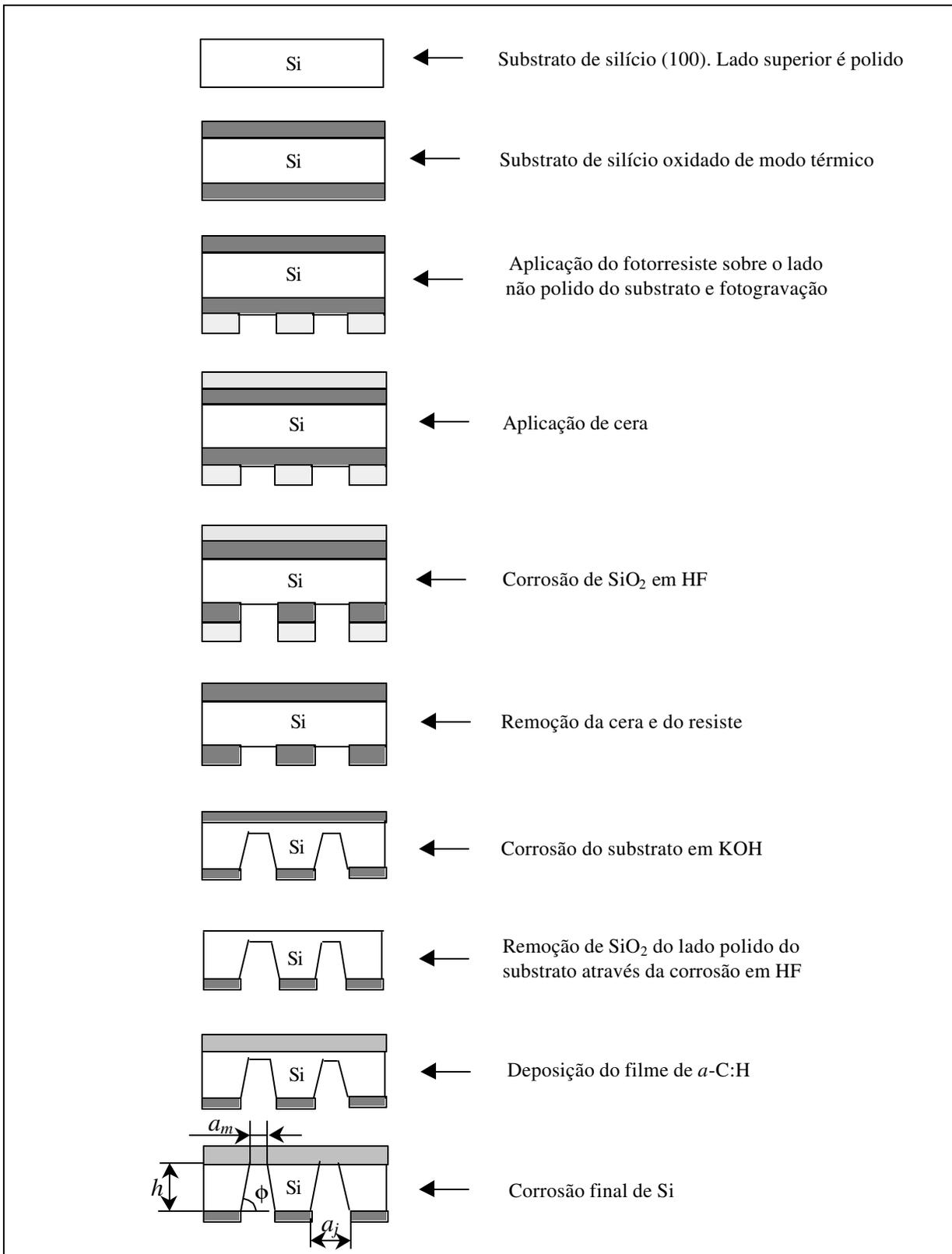
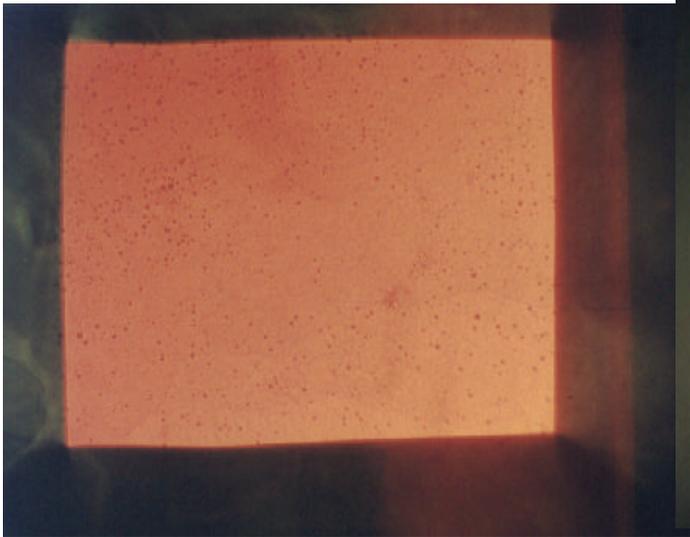


Figura 5.1. Processo de fabricação de membranas de a-C:H.

do Si residual, seria mais apropriado o uso de uma solução de KOH de concentrações mais altas.

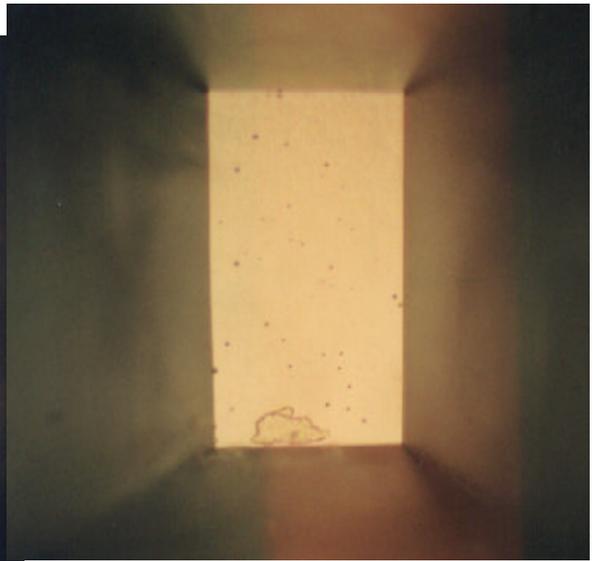
Também no processo de corrosão do substrato em KOH, foi observado *underetching*, com as paredes laterais apresentando uma superfície lisa (fig. 5.4).

As dimensões, a_m , das membranas podem ser facilmente calculadas sabendo-se a espessura h do substrato, o ângulo ϕ , formado entre uma parede e o plano horizontal (para um substrato de Si com orientação cristalina (100) este valor é igual a $54,7^\circ$) e os parâmetros a_j da "janela" aberta na superfície a ser corroída (fig. 5.1). Por exemplo, para se obter uma membrana de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ sobre um substrato de Si (100) de 0,4 mm de espessura, os parâmetros iniciais da "janela" no lado não polido da lâmina não podem ser menores que $580\ \mu\text{m} \times 580\ \mu\text{m}$.



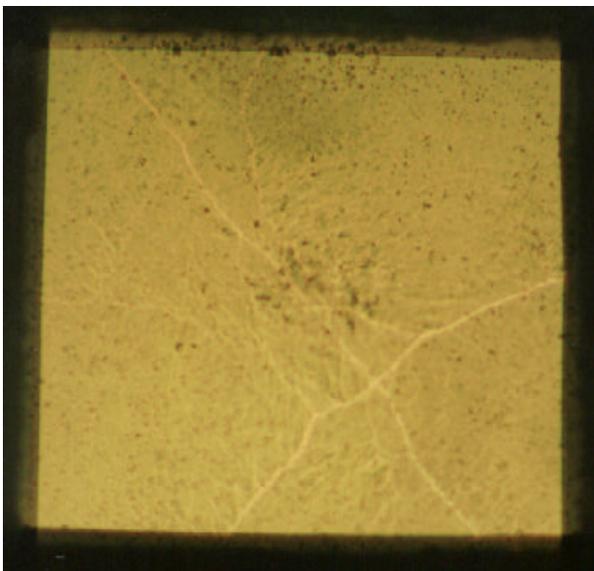
a)

0,52 μm de espessura: 231 μm \times 268 μm



b)

0,52 μm de espessura: 45 μm \times 79 μm



c)

0,25 μm de espessura: 250 μm \times 260 μm

Fig. 5.2. Membranas no microscópio óptico

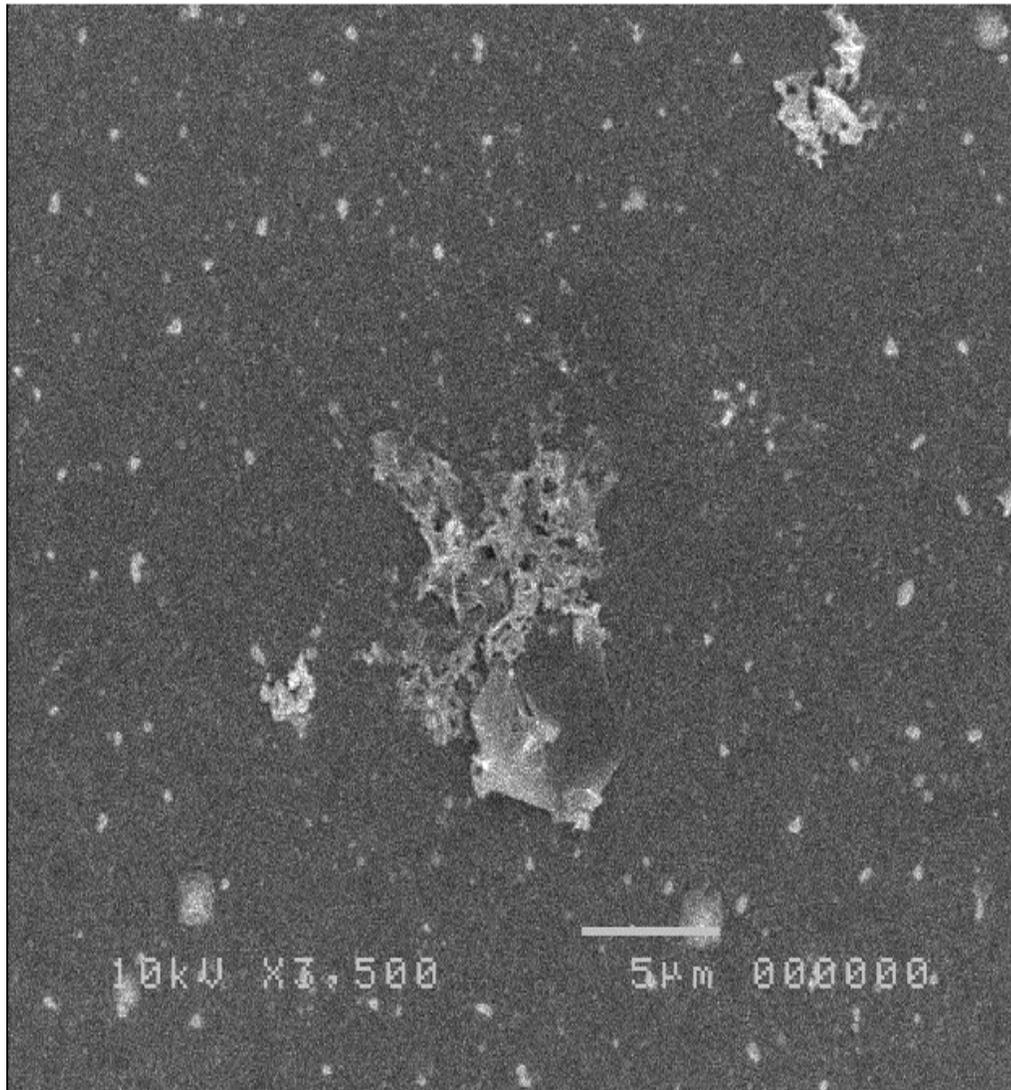


Figura 5.3. Superfície da membrana de α -C:H de 0,52 μm de espessura com o resíduo de Si (microscópio eletrônico).

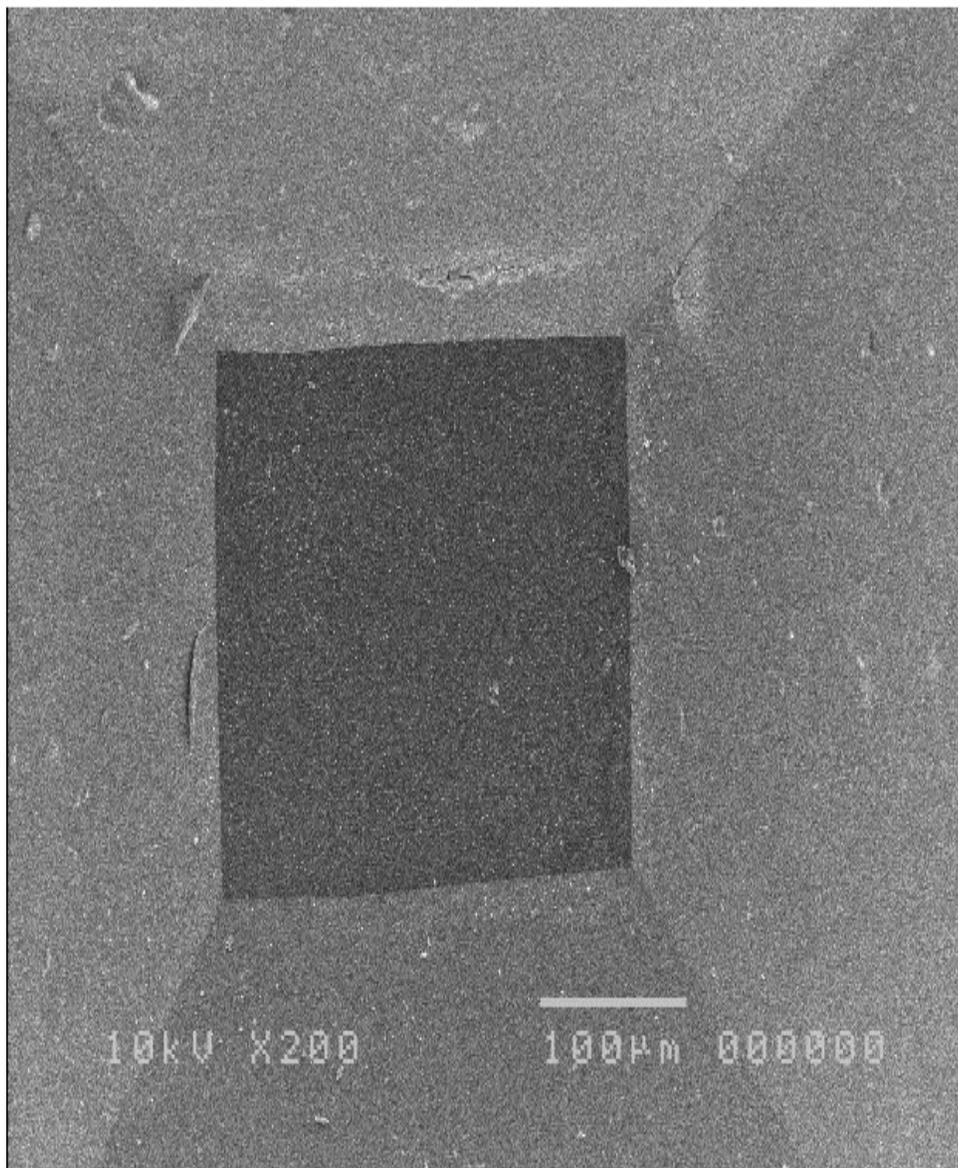


Figura 5.4. Membrana de $a\text{-C:H}$ e as paredes laterais do substrato de Si depois da corrosão na solução de KOH (microscópio eletrônico).

Conclusões

Na primeira parte do presente trabalho foi feito o estudo das estruturas MCOS (Al-(*a*-C:H)-SiO₂-Si) e MCS (Al-(*a*-C:H)-Si) através do método de medida da capacitância diferencial em função de uma tensão de alta frequência aplicada (medidas C-V), com subsequente análise comparativa das características obtidas para essas estruturas e aquelas de um capacitor MOS convencional. As medidas C-V foram feitas à temperatura ambiente antes e depois do tratamento térmico dos dispositivos num intervalo de temperaturas de 250 a 350° C.

Esse estudo mostrou que:

1) os capacitores MCOS (recozidos e não recozidos) se comportam como os capacitores MIS típicos;

2) os capacitores MCS são estruturas mais complexas do que as estruturas MIS devido às propriedades semicondutoras do filme de *a*-C:H;

3) o efeito de polarização na interface "*a*-C:H/Si" foi estimado em $2,3 \times 10^5$ pF/cm²;

4) o valor da permissividade relativa dos filmes de *a*-C:H depende da temperatura em que foi feito o tratamento térmico do dispositivo e diminui com o aumento da temperatura: o valor de $\epsilon_{a-C:H}$ obtido para os filmes não recozidos foi de 5,5, permanecendo constante após recozimento à temperatura de 250° C. No entanto, quando recozidos a 275° C e a 300° C, o valor de $\epsilon_{a-C:H}$ desses mesmos filmes caiu para 4,7 e 2,8 respectivamente;

5) o efeito do tratamento térmico sobre os filmes de *a*-C:H ocorre em dois regimes: 250 – 300° C (conversão do hidrogênio com ligações fracas ao hidrogênio com ligações normais) e 350 – 400° C (perda de adesão ao substrato, perda de massa, aromatização da rede);

6) os filmes de $a\text{-C:H}$ apresentaram características protetoras durante a metalização dos dispositivos: a densidade de carga capturada no óxido nos capacitores MCOS é menor que a densidade de carga capturada no óxido nos capacitores MOS;

7) a tensão de início de condução para as junções " $a\text{-C:H/Si}$ " é de aproximadamente 10 V (valores positivas) e de $-0,8$ V (valores negativas).

Na segunda parte do trabalho foi desenvolvido um novo método de fabricação de membranas à base de filmes finos de $a\text{-C:H}$. Esse método demonstra a possibilidade de se produzir tais membranas através de 1) pré-formação de estruturas em substrato de Si por meio da técnica de corrosão úmida (solução de 15% de KOH), tendo SiO_2 como máscara de um lado e como camada protetora do outro lado do substrato, 2) deposição do filme de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) sobre a superfície polida do substrato através da técnica de PECVD, e 3) remoção de Si residual na solução de KOH. Foram obtidas membranas relativamente transparentes de 0,25 e 0,52 μm de espessura de várias dimensões de área que apresentam boa qualidade e estabilidade.

Tais membranas podem encontrar aplicações na área de microóptica e micromecânica.

Referências bibliográficas

1. S. Aisenberg, R. Chabot, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
2. L. Holland, S. M. Ojha, Thin Solid Films 38 (1976) L17.
3. L. Holland, S. M. Ojha, Thin Solid Films 58 (1979) 107.
4. J. C. Angus, P. Koidl, S Donitz, em: J. Mort, F. Jansen (Eds.), *Plasma Deposited Thin Films*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986, chapter 4.
5. H. Tsai, D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 3287.
6. C. Wild, P. Koidl, J. Wagner, em: P. Koidl, P. Olhafen (Eds.), *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, Proceedings of the European Materials Research Society, Les Editions de Physique, Paris, 1987, p. 137.
7. Y. Catherine, Mat. Sci. Forum 52/53 (1989) 175.
8. P. Koidl, C. Wild, B. Dischler, J. Wagner, Mat. Sci. Forum 52/53 (1989) 41.
9. J. Robertson, Surf. Coat. Technol. 50 (1992) 185.
10. J. A. Woolam, B. N. De, S. Orzeszko, N. J. Ianno, P. G. Snyder, S. A. Alterovitz, J. J. Pouch, R. L. C. Wu, D. C. Ingram, Mat. Sci. Forum 52/53 (1989) 577.
11. K. Enke, Mat. Sci. Forum 52/53 (1989) 559.
12. A. H. Lettington, C. Smith, Diamond Rel Mater. 1(1992) 805.
13. F. M. Kimock, B. J. Knapp, Surf. Coat. Technol. 56 (1993) 273.
14. G. F. Zhang, L. J. Guo, X. Zheng, Optical Eng. 33 (1994) 1330.
15. G. F. Zhang, L. J. Guo, Z. T. Liu, X. K. Xiu, X. Zheng, J. Appl. Phys. 76 (1994) 705.
16. K.-R. Lee, K. Y. Eun, MRS Symp. Proc. 356 (1995) 779.
17. K.-R. Lee, K. Y. Eun, Mater. Sci. Eng. A 209 (1996) 264.
18. Y. Kokaku, H. Matsumoto, H. Inaba, S. Fujimaki, M. Kito, K. Abe, IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 3942.
19. K. Iechika, Y. Kokaku, M. Ootake, K. Abe, H. Tani, H. Inaba, IEEE Trans. Magn. 30 (1994) 4134.
20. V. Raman, W. T. Tang, IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 3933.
21. L.-C. Wang, G. Halada, R. J. Gambino, A Hayes, S. DiStefano, J. Appl. Phys. 79 (1996) 5776.

22. T. L. Parker, K. L. Parker, I. R. McColl, D. M. Grant, J. V. Wood, *Diamond Rel. Mater.* 3 (1994) 1120.
23. R. Butter, M. Allen, L. Chandra, A. H. Lettington, N. Rushton, *Diamond Rel. Mater.* 4 (1995) 857.
24. S. Mitura, P. Niedzielski, D. Jachowicz, M. Langer, J. Marciniak, A. Stanishevsky, E. Tochitsky, P. Louda, P. Couvrat, M. Denis, P. Lourdin, *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996) 1185.
25. E. L. Adler, L. Solie, *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* (1995) 341.
26. S. Shikata, H. Nakahata, K. Higaki, A. Hachigo, N. Fujimori, Y. Yamamoto, N. Sakairi, Y. Takahashi, *IEEE Ultrasonics Proc.* (1993) 277.
27. N. Nakahata, K. Higaki, S. Fuji, A. Hachigo, H. Kitabayashi, K. Tanabe, Y. Seki, S. Shikata, *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* (1995) 361.
28. M. Kakuchi, M. Hikita, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 835.
29. J. Seth, S. V. Babu, V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, V. P. Ageev, V. E. Strel'nitsky, *Thin Solid Films* 254 (1995) 92.
30. M. A. R. Alves, O. Balachova, E. S. Braga, L. Cescato, *Vacuum* 52 (1999) 313.
31. G. Federici, C. H. Wu, *J. Nucl. Mater.* 207 (1993) 62.
32. A. Annen, A. von Keudell, W. Jacob, *J. Nucl. Mater.* 231 (1996) 151.
33. W. Wang, W. Jacob, J. Roth, *J. Nucl. Mater.* 245 (1997) 66.
34. D. Bohm em: A. Guthrie, R. K. Wakerling (Eds.), *Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields*, McGraw-Hill, New York, 1949, capítulo 3.
35. J. L. Vossen, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 319.
36. M. A. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, J. Frejlich, *Vacuum* 46 (1995) 1461.
37. H. A. Amorim, M. A. R. Alves, E. S. Braga, J. Frejlich, L. Cescato, *Brazilian J. of Chemical Engineering* 12 (1995) 126.
38. M. A. R. Alves, E. S. Braga, J. Frejlich, L. Cescato, *Vacuum* 47 (1996) 225.
39. M. A. R. Alves, "Deposição de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado (*a*-C:H) por plasma de RF, tese de doutorado", Unicamp-Campinas, 1996.
40. O. V. Balachova, "Caracterização da deposição e corrosão dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (*a*-C:H) por plasma de RF", tese de mestrado, Unicamp-Campinas, 1998.

41. O. V. Balachova, M. A. R. Alves, J. W. Swart, E. S. Braga, L. Cescato, J. Appl. Phys. 85 (1999) 3345.
42. O. V. Balachova, M. A. R. Alves, J. W. Swart, E. S. Braga, L. Cescato, Microelectronics Journal 31 (2000) 213.
43. D. L. Flamm, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 729.
44. R. H. Bruce, J. Appl. Phys. 52 (1981) 7064.
45. N. Mutsukura, S. Inoue, Y. Machi, J. Appl. Phys. 72 (1992) 43.
46. N. G. Adams, D. Smith, E. Alge, J. Chem. Phys. 81 (1984) 1778.
47. L. E. Kline, W. D. Partlow, W. E. Bies, J. Appl. Phys. 65 (1989) 70.
48. H. Toyoda, H. Kojima, H. Sugai, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1507.
49. K. Tachibana, T. Mukai, A. Yuuki, Y. Matsui, H. Harima, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2156.
50. H. Kojima, H. Toyoda, H. Sugai, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1292.
51. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, J. Phys. D 17 (1984) 1727.
52. S. A. Studniartz, J. L. Franklin, J. Chem. Phys. 49 (1969) 2652.
53. M. J. McCaughey, M. J. Kushler, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1642.
54. J. Robertson, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1789.
55. J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler, J. Appl. Phys. 65 (1989) 3914.
56. J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Dischler, J. Appl. Phys. 67 (1990) 487.
57. J. Fink, T. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, A. Bubenzer, P. Koidl, A. Crecelius, Solid State Commun. 47 (1983) 687.
58. B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, Solid State Commun. 48 (1983) 105.
59. F. W. Smith, J. Appl. Phys. 55 (1984) 764.
60. P. Koidl, C. Wild, R. Locher, R. E. Sah, em: R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus, P. Koidl (Eds.), *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*, NATO-ASI Series B: Physics, Vol. 266, Plenum, New York, 1991, p. 243.
61. C. Wild, P. Koidl, J. Wagner, Proceedings of E-MRS Symposium, Strasburg Vol. 17 (1987) 137.
62. A. Bubenzer, B. Dischler, A. Nyaiesh, Thin Solid Films 91 (1982) 81.
63. L.-P. Andersson, S. Berg, H. Norstrom, R. Olaison, S. Towta, Thin Solid Films 63 (1979) 155.
64. T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, W. Jacob, J. Appl. Phys. 6 (1999) 3988.

65. J. Seth, R. Radiyath, S. V. Babu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 284.
66. A. Grill, V. Patel, *Diamond Rel. Mater.* 2 (1993) 1519.
67. A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 4590.
68. M. Vogel, O. Stenzel, W. Grünewald, A. Barna, *Thin Solid Films* 209 (1992) 195.
69. D. A. Anderson, *Philos. Mag.* 35 (1977) 17.
70. R. G. Lacerda, F. C. Marques, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 617.
71. F. C. Marques, R. G. Lacerda, G. Y. Odo, C. M. Lepienski, *Thin Solid Films* 332 (1998) 113.
72. K. K. Chan, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, *Thin Solid Films* 212 (1992) 232.
73. M. I. Landstrass, K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 975.
74. P. V. Koeppe, V. J. Kapoor, M. J. Mirtich, B. A. Banks, D. A. Gulino, *J. Vac. Sci. Tech. A* 3 (1985) 2327.
75. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 32.
76. A. S. Grove, B. E. Deal, E. H. Snow, C. T. Sah, *Solid-St. Electron.* 8 (1965) 145.
77. B. E. Deal, *IEEE Trans. Electron. Devices* ED-27 (1980) 606.
78. B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, E. H. Snow, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 266.
79. E. H. Nicollian, J. R. Brews, *MOS Physics and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
80. J. F. Delord, D. G. Hoffman, G. Stringer, *Bull. Am. Phys. Soc.* 10 (1965) 546.
81. F. Montillo, P. Balk, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1463.
82. C. T. Sah, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 23 (1976) 1563.
83. E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal, C. T. Sah, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1664.
84. J. P. Mitchell, *IEEE Trans. On Elect. Devices* 11 (1967) 765.
85. D. R. Collins, C. T. Sah, *Appl. Phys. Lett.* 8 (1966) 124.
86. W. Schockley, *Phys. Rev.* 56 (1939) 317.
87. F. G. Allen, G. W. Gobeli, *Phys. Rev.* 127 (1962) 150.
88. K. K. Chan, G. A. J. Amaratunga, S. P. Wong, V. S. Veersamy, *Solid-St. Electron.* 36 (1993) 345.
89. G. Amaratunga, D. Segal, D. McKenzie, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 69.
90. J. D. Lamb, J. A. Woolam, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 5420.
91. G. Amaratunga, W. Milne, A. Putnis, *IEEE Electron Device Lett.* 11 (1990) 33.

92. B. Tareev, *Physics of Dielectric materials*, Mir Publishers, Moscou, **1979**, pp. 116-117.
93. W. A. Pliskin, E. E. Conrad, IBM Res. Dev. 8 (**1964**) 43.
94. O. V Balachova, J. W. Swart, E. S. Braga, L. Cescato, *Microelectronics Journal* 32 (**2001**) 673.
95. R. J. Powel, IEEE Trans. Nucl. Sci. 17 (**1970**) 41.
96. R. J. Powel, C. N. berglund, J. Appl. Phys. 42 (**1971**) 4390.
97. J. L. Davidson, R. Ramesham, C. Ellis, J. Electrochem. Soc. 137 (**1990**) 3206.
98. R. Ramesham, C. D. Ellis, J. D. Olivas, S. Bolin, *Thin Solid Films* 330 (**1998**) 62.
99. H. Noguchi, M. Kashida, Y. Kubota, T. Takarada, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 2793 (**1996**) 225.
100. J. L. Davidson, C. Ellis, R. Ramesham, J. Electron. Mater. 18 (**1989**) 711.
101. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel, J. Electrochem. Soc. 137 (**1990**) 3612.