



**Universidade Estadual de Campinas Faculdade de
Engenharia Elétrica e Computação
Departamento de Semicondutores, Instrumentos e
Fotônica**

**Transistor de Efeito de Campo (FET) para Detecção Química e
Bioquímica utilizando Dielétrico de Porta constituído de Camada
Empilhada SiNx/SiOxNy.**

Autor: Jair Fernandes de Souza

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Co-orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz

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

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Prof. Dr. Waltair Vieira Machado

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

So89t Souza, Jair Fernandes de
Transistor de efeito de campo (FET) para detecção química e bioquímica utilizando dielétrico de porta constituído de camada empilhada SiNx/SiOxNy / Jair Fernandes de Souza. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Peter Jürgen Tatsch, José Alexandre Diniz.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Nitreto de silício. 2. Transistores de efeito de campo. 3. Silício. 4. Deposição química de vapor. I. Tatsch, Peter Jürgen . II. Diniz, José Alexandre . III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Field effect transistors (FET) with dielectric gate made of a stacked layer SiNx/SiOxNy for chemical and biochemical detection

Palavras-chave em Inglês: Silicon nitride, Field-effect transistors, Silicium, Chemical vapor deposition

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Waltair Vieira Machado , Ioshiaki Doi

Data da defesa: 08/06/2009

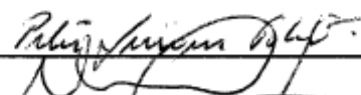
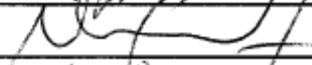
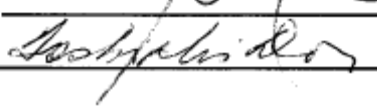
Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Jair Fernandes de Souza

Data da Defesa: 8 de junho de 2009

Título da Tese: "Transistor de Efeito de Campo (FET) para Detecção Química e Bioquímica Utilizando Dielétrico de Porta Constituído de Camada Empilhada SiNx/SiOxNy"

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch (Presidente): 
Prof. Dr. Waltair Vieira Machado: 
Prof. Dr. Ioshiaki Doi: 

Agradecimentos

- ❑ Aos professores Dr. Peter Jürgen Tatsch, Dr. José Alexandre Diniz, Dr. Jacobus W. Swart, pela excelente orientação, amizade, ajuda constante para a realização deste trabalho e acima de tudo pela chance de realizar um sonho.
- ❑ A todos técnicos e funcionários do CCS, que contribuíram com o trabalho.
- ❑ À equipe do CT-PIM e da CPG da FT-UFAM pelo suporte em todas as etapas realizadas.
- ❑ À SUFRAMA/CT-PIM pelo suporte financeiro.
- ❑ E a todos que direta ou indiretamente contribuíram com o trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes instituições:

- Superintendência da Zona Franca de Manaus – SUFRAMA;
- Centro de Ciência Tecnologia e Inovação do Pólo Industrial de Manaus – CT-PIM;
- Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação – FEEC/UNICAMP;
- Faculdade de Tecnologia – UFAM
- Departamento de Semicondutores Instrumentos e Fotonica – DESIF/UNICAMP;
- Centro de Componentes Semicondutores – CCS/UNICAMP;
- Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP.

Dedico este trabalho Aos meus pais, Eva e João de Souza pelas oportunidades que me deram; à minha esposa Jeovanka e filhos Diego, Jaisa e Jeovana pela compreensão e apoio.

Resumo

Esta dissertação consiste de duas etapas. Inicialmente são estudados filmes de nitreto de silício depositados por LPCVD, *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, utilizando-se diferentes relações de concentração de gases reagentes, $[\text{SiH}_2\text{Cl}_2]/[\text{NH}_3]$, e utilizando-se como substrato lâminas de silício tipo **p**, com e sem camada almofada de oxinitreto de silício; estruturas $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Si}$ e $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$, respectivamente. Os filmes foram caracterizados física e eletricamente, bem como do ponto de vista da capacidade de adsorção de monocamadas biologicamente ativas. As características dos filmes foram comparadas, buscando-se identificar um filme cujas propriedades fossem adequadas para utilização como material dielétrico a ser empregado na porta de Transistores de Efeito de Campo química e bioquimicamente sensíveis.

Os resultados da elipsometria realizada apontaram filmes com índices de refração variando de 1,875 a 1,990, indicando filmes ricos em nitrogênio, e com espessura diretamente proporcional à relação de concentração dos gases reagentes, ou seja, o aumento na relação de concentração de gases produz aumento na taxa de deposição dos filmes.

A espectroscopia de absorção de infra-vermelho permitiu analisar as ligações químicas presentes nos filmes e nas monocamadas automontadas formadas pela imobilização de biomoléculas. Os espectros dos filmes apresentam picos de absorção em $827/837\text{ cm}^{-1}$ e $451/484\text{ cm}^{-1}$ que correspondem a ligações Si-N, confirmando a indicação da elipsometria referente à presença de nitrogênio. Após a formação das camadas automontadas, compostas de proteínas do tipo Imunoglobulina, IgG 2,5 e 5%, os espectros mostraram bandas de absorção de IR em torno de 3300 cm^{-1} e nas faixas de $1700\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$ e $1600\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$. Este espectro caracteriza a formação de grupos amida A, I e II, respectivamente, ou seja, a formação das monocamadas biologicamente ativas.

Através de espectroscopia micro-Raman foram detectados deslocamentos nos picos principais do substrato de silício. Tais deslocamentos foram relacionados com o *stress* provocado pelos filmes depositados.

Foram fabricados capacitores Metal/Isolante/Semicondutor, MIS, utilizando-se as estruturas dielétrico/semicondutor obtidas. Os capacitores possibilitaram realizar a caracterização elétrica dos filmes através de medidas C-V, capacitância-voltagem, de alta frequência de 1MHz, obtendo-se a densidade de cargas existente na interface dielétrico/semicondutor, em torno de 10^{11} cm^{-2} , e permitiram observar o comportamento da interface com a realização de etapas térmicas e a degradação em suas propriedades de recombinação.

Após a fabricação e a caracterização das camadas dielétricas, foi iniciada a segunda etapa do trabalho com a fabricação de matrizes de Transistores de Efeito de Campo, FETs. Foi usado como dielétrico de porta os filmes da etapa anterior que apresentaram melhor desempenho do ponto de vista físico, elétrico, químico e biológico. A caracterização elétrica dos FETs foi realizada utilizando-se dispositivos de controle dispostos isoladamente nas pastilhas. Foram obtidas as características elétricas dos dispositivos e observado seu comportamento nas etapas térmicas. A sensibilidade química foi verificada aplicando-se analitos com diferentes concentrações de íons H^+ , correspondente a diferentes valores de pH, na região de porta dos FETs.

Foi demonstrada a viabilidade da utilização dos FETs fabricados na detecção química/bioquímica, com possibilidade de emprego em atividades de diagnóstico médico, controle ambiental, controle da produção de fármacos e cosméticos, e aplicações agropecuárias.

Abstract

This dissertation consists of two stages. Initially are studied Silicon Nitride films deposited by LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) using different relationship of reagent gases concentration ($[\text{SiH}_2\text{Cl}_2] / [\text{NH}_3]$) and using as substratum Silicon wafers p-type with and without pad layer of Silicon Oxinitride – SiN_x/Si and $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{Ny} / \text{Si}$ structures. The films were characterized physically and electrically as well as the point of view of adsorption capacity of biologically active monolayer. The films characteristics were compared, seeking to identify a film whose characteristics are adequate to be used as dielectric material applied at the project and fabrication of chemically and biochemically sensitive Field Effect Transistors – FETs.

Ellipsometry results pointed films with refraction indexes ranging from 1,875 to 1,990, it indicating films rich in Nitrogen, and with thickness directly proportional to the relationship of reagent gases concentration. In the other words, the increase of the relationship of gases concentration produces an increase of the films deposition rates.

The infra-red absorption spectroscopy allowed us to analyze the chemical bonds present in the dielectric films and in the self assembled monolayers formed by the immobilization of biological molecules. The films spectrum have absorption spike in $827/837 \text{ cm}^{-1}$ and $451/484 \text{ cm}^{-1}$ that correspond to Si-N bonds, confirming the indication of the ellipsometry regarding as nitrogen presence. After self assembled monolayers formation composed by proteins of the type Immunoglobulin - IgG 2.5 and 5%, the spectra showed absorption bands of IR, around 3300 cm^{-1} and in the ranges of 1700 to 1600 cm^{-1} and 1600 to 1500 cm^{-1} , spectrum that characterizes the formation of amida groups A, I and II, respectively, in other words, the formation of biologically active monolayers.

Through micro-Raman spectrometry were detected displacements in the main spikes of the Silicon substratum. This displacement has been related with the stress induced by the deposited films.

It was manufactured Metal Insulating Semiconductor (MIS) capacitors, using the structures dielectric/semiconductor obtained. The capacitors made possible to accomplish the electric characterization of the films through high frequency (1 MHz) capacitance-voltage (C-V) measurements, obtained the density of charges existent on the interface dielectric/semiconductor - around 10^{11} cm^{-2} ; and to observe the behavior of the interface with the accomplishment of thermal stages and the degradation in its recombination properties.

After production and characterization of the dielectric layers, has been accomplished the second stage of the work with the production of FETs, being used as dielectric gate the films that presented better performance of the point of view physical, electric, chemical and biological. The electric characterization of the FETs that compose the arrays, has been accomplished being used the control devices disposed separately in the dies allowing to raise the characteristics of the devices construction, as well as, the behavior of the same ones when submitted to thermal stages. The chemical sensibility was verified being applied analytes with different H^+ ions concentrations - different pH values - in the gate area of the FETs that compose the arrays.

The viability of use of the modified FETs for chemistry/biochemistry detection was demonstrated, with employment possibility in activities of medical diagnosis, environmental control, control of the production of drugs and cosmetics and agricultural applications.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XVII
TRABALHOS CIENTÍFICOS AFINS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	XXI
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	23
OBJETIVO DO TRABALHO	24
PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	25
CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	28
LIMPEZA DAS LÂMINAS	29
OBTENÇÃO DOS FILMES DIELÉTRICOS	31
ELIPSOMETRIA	33
ESPECTROSCOPIA	33
IMOBILIZAÇÃO DE MATERIAL BIOLÓGICO – FORMAÇÃO DA SAM	33
FABRICAÇÃO DE CAPACITORES METAL ISOLANTE SEMICONDUTOR - MIS	35
TESTES ELÉTRICOS	36
FABRICAÇÃO DE MATRIZES DE FET’S	37
SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO	56
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DIELÉTRICOS.....	57
<i>Caracterização Física</i>	57
<i>Capacidade de imobilização de material biológico</i>	66
<i>Caracterização Elétrica dos filmes dielétricos</i>	68
CARACTERIZAÇÃO DOS FETs	73
<i>Caracterização elétrica dos FETs de Controle</i>	73
<i>Comportamento dos dispositivos com a temperatura</i>	75
<i>Sensibilidade química dos FETs</i>	76
RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES	79
<i>Capacitor MIS</i>	80
<i>Transistor FET</i>	82
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	91
CONCLUSÕES	91
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
ANEXOS.....	93
ANEXO A – MODELO DE GROVE SIMPLIFICADO PARA CRESCIMENTO DE FILME POR CVD [34].....	93
ANEXO B – PROCESSO DE FOTOLITOGRAFIA [32].....	97
ANEXO C – IMPLANTAÇÃO DE ÍONS [32].....	101
ANEXO D – MEDIDA DE QUATRO PONTAS [32].....	108
ANEXO E – IMOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS BIOLÓGICOS [35]	109
ANEXO F – DISPOSITIVOS MOS (METAL OXIDO SEMICONDUTOR) [36]	112
ANEXO G – ELIPSOMETRIA [36]	128
ANEXO H – ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO - MEDIDAS FTIR [36].....	132
ANEXO I – ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN [59]	135
ANEXO J – O PLASMA REMOTO ECR - <i>ELECTRON CYCLOTRON RESONANCE</i>	139
ANEXO K – CVD – <i>CHEMICAL VAPOR DEPOSITION</i>	141
<i>LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)</i>	142

ANEXO L – OXIDAÇÃO TÉRMICA EM FORNO CONVENCIONAL	144
ANEXO M – CORROSÃO QUÍMICA ÚMIDA	146
ANEXO N – CORROSÃO SECA	148
<i>Reator tipo barril</i>	148
<i>Reator planar de eletrodos paralelos</i>	149
ANEXO O – DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO	151
<i>Deposição por Evaporação</i>	151
<i>Deposição por Sputtering</i>	152
ANEXO P – SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO	154
<i>Capacitor MIS</i>	154
<i>FET</i>	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de um FET-NMOS.	24
Figura 2 – Métodos de ligação da SAM ao substrato.	25
Figura 3 – Etapas de produção e caracterização dos filmes.	27
Figura 4 – Resistividade do Silício (Si) vs. Concentração de dopantes a 300K.	29
Figura 5 – Exemplo de uma amostra contaminada [73].	30
Figura 6 – Etapas de fabricação das estruturas $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2\text{N}_y/\text{Si}$	32
Figura 7 – Esquemático da formação da SAM.	34
Figura 8 - Etapas de fabricação dos capacitores MIS.	36
Figura 9 – Etapas do processo de fabricação das matrizes de FETs.	37
Figura 10 – Representação esquemática e fotografia das máscaras de litografia.	39
Figura 11 – Lâminas de Si na barqueta de quartzo para introdução no forno convencional [23].	41
Figura 12 – Amostra com FR após exposição e revelação.	43
Figura 13 – Amostra após corrosão úmida do SiO_2	43
Figura 14 – Amostra após limpeza orgânica.	44
Figura 15– Perfil de dopantes após implantação de Fósforo para formar regiões de fonte e dreno (N^+).	44
Figura 16 – Perfil de dopantes implantados para formar regiões N^+ pós etapa térmica.	45
Figura 17 – Aplicação de FR – 2ª etapa de fotolitografia.	46
Figura 18 – Amostra após revelação do FR em MIF300.	46
Figura 19 – Corrosão úmida do SiO_2 das regiões de porta, fonte e dreno.	47
Figura 20 - Remoção do FR por processo de limpeza orgânica.	47
Figura 21 - Detalhe da camada de SiO_2N_y crescida nas regiões de porta dos transistores.	48
Figura 22 - Detalhe da camada de Si_3N_4 depositada nas regiões de porta dos transistores.	49
Figura 23 – Padrão gravado para corrosão seca da camada de Si_3N_4 das regiões de fonte e dreno.	50
Figura 24 – Detalhe da camada de Si_3N_4 removida das regiões de fonte e dreno e mantida nas de portas.	50
Figura 25 - Detalhe da camada de SiO_2N_y removida das regiões de fonte e dreno e mantida nas de portas.	51
Figura 26 – Filme de Al depositado por e- beam.	52
Figura 27 – Aplicação de FR para transferência do padrão das linhas e pad's.	52
Figura 28 – Amostra com padrão transferido.	53
Figura 29 – Amostra com linhas de interconexão de fonte, dreno e porta definidas.	54
Figura 30 – Transistor com dielétrico de porta exposto.	54
Figura 31 – (a) curto-circuito entre fonte e dreno provocado pela gota de analito, e (b) Camada de passivação evita curto-circuito.	55
Figura 32 – Dispositivo com superfície coberta por camada de passivação para evitar curto-circuito iônico.	55
Figura 33 – Variação da espessura dos filmes Si_3N_4 com a relação de concentração dos gases.	58
Figura 34 - Variação da espessura dos filmes SiO_2N_y com a relação de concentração dos gases.	58
Figura 35 – Espectro IR dos filmes Si_3N_4 , amostras N1, N2, N3 e N4.	59
Figura 36 - Espectro IR dos filmes SiO_2N_y , amostras ON1, ON2, ON3 e ON4.	59
Figura 37 – Espectro micro-Raman das amostras N1 e ON1 sem recozimento.	61

Figura 38 – Espectro micro-Raman das amostras N1 e ON1 com 40 minutos de recozimento.	61
Figura 39 – Espectro micro-Raman das amostras N2 e ON2 sem recozimento	62
Figura 40 – Espectro micro-Raman das amostras N2 e ON2 com 40 minutos de recozimento.	62
Figura 41 - Espectro micro-Raman das amostras N3 e ON3 sem recozimento	63
Figura 42 – Espectro micro-Raman das amostras N3 e ON3 com 40 minutos de recozimento.	63
Figura 43 – Espectro micro-Raman das amostras N4 e ON4 sem recozimento.	64
Figura 44 - Espectro micro-Raman das amostras N4 e ON4 com 40 minutos de recozimento	64
Figura 45 – Espectro Raman do silício monocristalino [26].....	65
Figura 46 – Espectro de absorbância de IR para proteínas [28].....	66
Figura 47 – Amostras N1, N2, N3 e N4 funcionalizadas em APTS 2,5% e 5% e com IgG imobilizada.	67
Figura 48 - Amostras ON1, ON2, ON3 e ON4 funcionalizadas em APTS 2,5% e 5% e com IgG imobilizada.	67
Figura 49 – Deslocamentos na curva C-V de alta frequência provocados pela presença de cargas (a) cargas fixas, (b) cargas móveis, (c) cargas capturadas na interface e (d) cargas capturadas no óxido.....	68
Figura 50 - Curvas C-V - amostra N1 e ON1.	69
Figura 51 - Curvas C-V - amostra N2 e ON2.	70
Figura 52 - Curvas C-V - amostra N3 e ON3.	70
Figura 53 - Curvas C-V - amostra N4 e ON4.	71
Figura 54 – Densidade de estados presentes na banda proibida do Nitreto de Silício [33].	72
Figura 55 – Curvas C-V - amostra ON3, s/ recozimento e c/ recozimento de 10 min., 20min., e 30min.....	72
Figura 56 - Curvas C-V - amostra ON4, s/ recozimento e c/ recozimento de 10 min., 20min., e 30min.....	73
Figura 57 – (a) e (b) matrizes de transistores, (c) detalhe de um transistor de controle e (d) detalhe de um <i>pad</i>	73
Figura 58 – Curva I_{DS} vs V_{GS} dos transistors fabricados.	74
Figura 59 - Curva I_{DS} vs V_{DS} dos transistores fabricados.	74
Figura 60 – Curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs V_{DS} obtidas após 10 minutos de recozimento a 430°C.	75
Figura 61 – Curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs V_{DS} obtidas após 20 minutos de recozimento a 430°C.	76
Figura 62 - Curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs V_{DS} obtidas após 30 minutos de recozimento a 430°C.....	76
Figura 63 – Detalhe de camada de passivação, abertura da camada de foto resiste – (a) na região dos Gates, e (b) nos <i>pads</i> de polarização dos dispositivos.....	77
Figura 64 – Variação de V_{GS} com o pH [74].....	77
Figura 65 – Curvas I_{DS} vs V_{DS} de uma matriz de FETs ($L=50\mu m$, $W=50\mu m$), $V_{GS}=1.5V$, pH 3, 6 e 9.	78
Figura 66 - Curvas I_{DS} vs V_{GS} de um array de FETs ($L=50\mu m$, $W=50\mu m$), $V_{DS}=0.1V$, pH 3, 6 e 9.	78
Figura 67 – Curvas V_{DS} vs Tempo - analitos com diferentes pH, I_{DS} constante e $V_{ref}=0$	79
Figura 68 – Curva C-V 1MHz, amostra N1 e ON1.	80
Figura 69 – Curva C-V 1MHz, amostra N2 e ON2.	81
Figura 70 - Curva C-V 1MHz, amostra N3 e ON3.	81
Figura 71 - Curva C-V 1MHz, amostra N4 e ON4.	82
Figura 72 – Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON1, $Q_{ef}=9.1342E11 [cm^{-3}]$	84
Figura 73 – Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON1, $Q_{ef}=9.1342E11 [cm^{-3}]$	84

Figura 74 – Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON2, $Q_{ef}=5.3088E11$ [cm^{-3}].	85
Figura 75 - Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON2, $Q_{ef}=5.3088E11$ [cm^{-3}].	85
Figura 76 - Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON3, $Q_{ef}=2.3786E11$ [cm^{-3}].	86
Figura 77 - Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON3, $Q_{ef}=2.3786E11$ [cm^{-3}].	86
Figura 78 - Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON4, $Q_{ef}=2.3158E11$ [cm^{-3}].	87
Figura 79 - Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON4, $Q_{ef}=2.33158E11$ [cm^{-3}].	87
Figura 80 – Deslocamento do V_{TH} provocado pela da variação da carga efetiva na interface dielétrico/semicondutor.	88
Figura 81 – Efeito da variação da carga efetiva na interface dielétrico/semicondutor sobre I_{DS} .	88
Figura 82 – Degradação da interface dielétrico/semicondutor, (a) dispositivo real sem recozimento, (b) dispositivo real após recozimento, (c) simulação do dispositivo com Q_{ef} medido antes do recozimento, e (d) simulação do dispositivo para $Q_{ef}=2.3786E12$ [cm^{-3}].	89
Figura 83 – Esquemático de uma câmara de reação e do fluxo de gases.	93
Figura 84 – Esquemático descritivo do modelo simplificado de Grove.	94
Figura 85 – (a) Dependência com temperatura da taxa de crescimento para filmes CVD, (b) Taxa de crescimento do silício como função da temperatura.	96
Figura 86 - Fotografia de uma máscara para um processo de fotolitografia.	97
Figura 87 – Fotografia do processo de aplicação e espalhamento do fotoresiste em sistema com prato rotativo.	98
Figura 88 – Desenhos de secções de corte da estrutura da lâmina com camada de SiO_2 , após as várias etapas do processo de fotolitografia: a) aplicação do fotoresiste, b) exposição do fotoresiste através da máscara, c) revelação do fotoresiste, d) corrosão química da camada de SiO_2 , e) remoção do final fotoresiste.	99
Figura 89 – Fotografia de foto-alinhadora de máscaras (CCS/UNICAMP).	99
Figura 90 – Idem à Figura 88, com desenhos em três dimensões.	100
Figura 91 - Desenho esquemático de um equipamento de implantação de íons.	102
Figura 92 - Fotografia de um implantador de íons (CCS/UNICAMP).	103
Figura 93 - a) Definição dos parâmetros da distribuição Gaussiana da trajetória e posições finais dos íons implantados, b) ilustração dos danos produzidos no cristal pelos choques dos íons incidentes com os átomos da rede cristalina.	103
Figura 94 - Definição dos parâmetros R_p e ΔR_p numa distribuição Gaussiana normalizada.	104
Figura 95 - Curvas com dados de alcance projetado (RP) e desvio padrão (DRP) de dopantes implantados em substratos de Si e de GaAs (Ghandhi 1983).	106
Figura 96 - Curvas de condutividade Hall (total de portadores contribuindo), normalizada com a dose implantada, versus temperatura de recozimento com tempo fixo e 30 min, para 3 doses diferentes de implantação de $^{11}B^+$ a 150 keV (Seidel 1971).	107
Figura 97 - Ilustração esquemática da medida de 4 pontas: posicionamento das 4 pontas e modo de polarização e medida.	108
Figura 98 - Esquemático do processo de adsorção	109
Figura 99 - Esquemático da técnica de ligação covalente	110
Figura 100 - Esquemático da técnica de Confinamento de Membrana.	111
Figura 101 - Esquemático da técnica de Matriz Entrapment.	111
Figura 102 – Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p.	112
Figura 103 - Diagrama de bandas de energia de um capacitor M O S ideal, com substrato tipo-p [37]	112
Figura 104 – Esboço de uma curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p.	114

Figura 105 - (a) Esquematização da região de acumulação no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS, com o encurvamento nos níveis de energia E_c , E_v e E_i	115
Figura 106 - (a)- Esquematização da condição de banda plana no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS - não há encurvamento das bandas de energia.	116
Figura 107 - (a) Esquematização da região de depleção no capacitor;(b) Diagrama de bandas do silício, com o encurvamento dos níveis E_c , E_v e E_i	117
Figura 108 - (a) Esquematização da região de inversão forte no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia com os encurvamentos dos níveis de energia E_c , E_v e E_i	118
Figura 109 - Cargas no Silício Termicamente Oxidado [49, 50].....	120
Figura 110 - Efeito da resistência série (R_s), onde C é a capacitância medida e C_{ADJ} a capacitância ajustada[52].	122
Figura 111 - Modelo de medição paralelo em (a) G_m -condutância medida, C_m -capacitância medida e modelo incluindo R_s (b) G_c -condutância corrigida e capacitância corrigida[40].	123
Figura 112 - Deslocamento no eixo da tensão (de $V_{FB}=0$ para $V_{FB}=V_G$) da curva $C-V$ experimental em relação a teórica [49].	124
Figura 113 - Ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida na superfície do material. A onda s está polarizada perpendicularmente ao plano da página [56]	129
Figura 114 - Onda incidente linearmente polarizada e onda refletida elipticamente polarizada [51].	129
Figura 115 - Substrato coberto por um filme [52].	131
Figura 116 - Esquema do Interferômetro de Michelson [49, 52].	132
Figura 117 - (a) estiramento simétrico; (b)- estiramento assimétrico.	133
Figura 118 - Vibração de deformação no eixo.	133
Figura 119 - Vibração da flexão no plano.	134
Figura 120 – Espectro FTIR do SiO_2	134
Figura 121 – Esquema óptico do espectômetro do CCS/UNICAMP.	138
Figura 122 - Esquemático de um sistema ECR [68].	139
Figura 123 – Esquemático da formação do filme sólido [71].	141
Figura 124 – Esquemático de um reator LPCVD horizontal	142
Figura 125 - Esquemático de um reator LPCVD vertical [71]	143
Figura 126 - Esquemático do Forno Térmico Convencional [68].	145
Figura 127 – Diagrama esquemático de um perfil de corrosão isotrópico [72].	146
Figura 128 – Efeito do espalhamento da corrosão úmida provocado pelo <i>stress</i> na interface SiO_2/Si . a) sem <i>undercutting</i> e b) com <i>undercutting</i> [72].	146
Figura 129 - Esquemático de um reator tipo barril [34].	149
Figura 130 - Reator planar de eletrodos paralelos, a) Sistema configurado no modo PE, e b) Sistema configurado no modo RIE [34].	150
Figura 131 – Esquemáticos de métodos de evaporação a)resistive heating e b) electron-beam.	152
Figura 132 - Esquema da física de um processo DC de deposição por sputter [72].	153
Figura 133 – Concentração de dopantes no substrato dos capacitores MIS.	154
Figura 134 – Crescimento de filme fino de oxinitreto de silício sobre o substrato.	155
Figura 135 – Deposição de filme fino de nitreto de silício sobre o filme de oxinitreto.	155
Figura 136 - Deposição de filme alumínio.	156
Figura 137 – Deposição de camada de fotoresiste sobre o filme de alumínio.	156
Figura 138 – Fotografação e revelação.	157

Figura 139 – Corrosão do filme de alumínio para formação dos eletrodos.	157
Figura 140 – Remoção do fotoresiste.	158
Figura 141 – Capacitor MIS.	158
Figura 142 – Concentração de dopantes no substrato dos FETs.	159
Figura 143 – Perfil de dopagem no substrato após a implantação iônica para ajuste do V_{TH}	159
Figura 144 – Formação do óxido de campo, ativação e difusão de dopantes.	160
Figura 145 – 1º. Nível de fotolitografia aplicação de fotoresiste.	160
Figura 146 – 1º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.	161
Figura 147 – 1º. Nível de fotolitografia, corrosão SiO_2	161
Figura 148 – 1º. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.	162
Figura 149 - Implantação iônica p/ formação de fonte e dreno – regiões N^+	162
Figura 150 – Recozimento, oxidação úmida, ativação e difusão de dopantes.	163
Figura 151 – 2º. Nível de fotolitografia, aplicação de fotoresiste.	163
Figura 152 – 2º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.	164
Figura 153 – 2º. Nível de fotolitografia, corrosão SiO_2 da região da porta e abertura dos contatos de fonte e dreno.	164
Figura 154 – 2º. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.	165
Figura 155 – Crescimento de um filme fino de oxinitreto de silício sobre a amostra.	165
Figura 156 – Deposição de um filme fino de nitreto de silício sobre a amostra.	166
Figura 157 – 3º. Nível de fotolitografia, aplicação de fotoresiste.	166
Figura 158 – 3º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.	167
Figura 159 – 3º. Nível de fotolitografia, corrosão do filme de Si_3N_4 das regiões de fonte e dreno.	167
Figura 160 - 3º. Nível de fotolitografia, corrosão do filme de oxinitreto das regiões de fonte e dreno.	168
Figura 161 - 3º. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.	168
Figura 162 – Filme de alumínio depositado sobre a amostra.	169
Figura 163 – 4º. Nível de fotolitografia, aplicação de fotoresiste.	169
Figura 164 - 4º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.	170
Figura 165 - 4º. Nível de fotolitografia, corrosão do alumínio para formação das linhas de interconexão e plataformas de contato.	170
Figura 166 - 4º. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.	171
Figura 167 - Definição dos eletrodos de fonte, dreno e porta do FET fabricado.	171

Lista de tabelas

Tabela 1 - Deposição de Nitreto de Silício – LPCVD	33
Tabela 2 – Resistividade das lâminas utilizadas na fabricação dos transistores	38
Tabela 3 – Etapas térmicas pós implantação iônica	40
Tabela 4 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 4	42
Tabela 5 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 7	45
Tabela 6 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 10	49
Tabela 7 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 13	53
Tabela 8 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 16	56
Tabela 9 - Espessura e índice de refração dos filmes fabricados	57
Tabela 10 – Taxa de corrosão em KOH	60
Tabela 11 - Deslocamentos de frequência Raman e stress uniaxial das amostras	65
Tabela 12 - Características e aplicações de reatores CVD	141
Tabela 13 – Aplicações e faixa de espessura de filmes de SiO ₂ térmicos	144
Tabela 14 – Constantes físicas do SiO ₂ térmico	144
Tabela 15 - Propriedades de filmes finos de Alumínio e de ligas de alumínio	151
Tabela 16 - Vantagens e desvantagens do processo de deposição por sputter [34]	153

Lista de Símbolos e Abreviaturas

FET	Transistor de Efeito de Campo
CVD	Deposição Química em Fase Vapor
LPCVD	Deposição Química em Fase Vapor e Baixa Pressão
SiH_2Cl_2	DCS – Diclorosilana
NH_3	Amônia
SiN_x	Nitreto de Silício
Si	Silício
SiO_xN_y	Oxinitreto de Silício
C-V	Capacitância vs. Voltagem
I-V	Corrente vs. Voltagem
I_{ds}	Corrente dreno fonte
V_{ds}	Voltagem dreno fonte
V_{gs}	Voltagem porta fonte
Fe	Ferro
Cu	Cobre
Au	Ouro
Na^+	Sódio
K^+	Potássio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_2O_2	Água oxigenada
HF	Ácido fluorídrico
H_2O	Água
Ag	Prata
Ni	Níquel
Zn	Zinco
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
NH_4OH	Hidróxido de amônia
Al	Alumínio
HCl	Ácido Clorídrico
DI	Deionizada
CMOS	Complementar Metal Oxido Semicondutor
ECR	Ressonância ciclotrônica do elétron
ω_H	Frequência de giro em trajetória helicoidal
SiO_2	Dióxido de silício
O_2	Oxigênio
CAD	Projeto auxiliado por computador
NH_4F	Amônia fluorídrica
BHF	buffer de HF
SiH_4	Silana
H_3PO_4	Ácido fosfórico

HNO ₃	Ácido nítrico
RIE	Corrosão por íons reativos
PE	Corrosão por plasma
I/I	Implantação de íons
V _T	Tensão de Limiar
CI	Circuito integrado
ρ	Resistividade
SAM	Monocamada automontada
APTS	Aminopropiltriétoxissilano
COO ⁻	Grupo carboxílico
NH ₂	Grupo amino
EDC	Etilcarbodimida
NHS	N-hidroxisuccinimida
IgG	Imunoglobulinas
MIS	Metal isolante semicondutor
N _A	Concentração de dopantes aceitadores
N _D	Concentração de dopantes doadores
FR	Fotoresiste
HMDS	Hexametildisilano
T	Espessura dos filmes
η	Índice de refração dos filmes
KOH	Hidróxido de potássio
ΔW	Variação do número de onda
σ	Stress uniaxial
Q _{ef}	Carga efetiva
V _{FB}	Tensão de banda plana
C _g	Concentração de reagente no corpo do gás
C _s	Concentração de reagente na superfície do substrato
h _g	Coeficiente de transferência de massa na fase gasosa
k _s	Constante da taxa de reação química na superfície
Y	Fração molar das espécies reagentes
C _T	Número total de moléculas no gás
k _o	Fator de frequência independente da temperatura
E _A	Energia de ativação da reação
E _{cin}	Energia Cinética do íon
m _{ion}	Massa do íon
B	Campo magnético
R _{ion}	Raio do percurso circular do íon
R _p	Alcance médio do íon
ΔR _p	Desvio padrão vertical
ΔR _⊥	Desvio padrão lateral
L	Comprimento de canal
L _{eff}	Comprimento de canal efetivo
W	Largura de canal
Q _o /q	Densidade de carga efetiva no óxido

ϵ_{ox}	Constante dielétrica ou permissividade elétrica do óxido
ϵ_o	Permissividade elétrica do espaço livre
ϵ_{si}	Permissividade elétrica do silício
R_S	Resistência série
V_{FB}	Tensão de banda plana
t_{ox}	Espessura do óxido
E_c	Energia do limite inferior da banda de condução
E_{FS}	Energia do nível de Fermi no semicondutor tipo-p
E_{FM}	Energia do nível de Fermi no metal
E_v	Energia do limite superior da banda de valência
E_i	Energia do nível de Fermi no semicondutor intrínseco
E_g	Magnitude da energia da banda proibida
E_{vac}	Energia de referência no nível de vácuo
ϕ_M	Função trabalho do metal
ϕ_S	Função trabalho do semicondutor
χ_s	Afinidade eletrônica do semicondutor
χ_{ox}	Afinidade eletrônica do óxido
Ψ_S	Potencial de superfície do semicondutor
Ψ_f	Potencial de Fermi
W_d	Largura da região de depleção
C_{max}	Capacitância máxima
C_{min}	Capacitância mínima
C_{sd}	Capacitância da região de depleção
C_{ma}	Capacitância medida na região de acumulação
C_c	Capacitância corrigida
G_{ma}	Condutância medida na região de acumulação
C_{ox}	Capacitância no óxido
R^p	Coeficientes de reflexão para a luz paralela ao plano de incidência
R^s	Coeficientes de reflexão para a luz perpendicular ao plano de incidência
Ψ	Ângulo elipsométrico azimutal
Δ	Ângulo elipsométrico de diferença de fase
N	Índice de reflexão num meio refletor
K	Coeficiente de absorção num meio refletor
U	Velocidade da onda eletromagnética no meio
C	Velocidade da onda eletromagnética no vácuo
E_{ip}	Vetor de campo elétrico paralelo ao plano de incidência
E_{is}	Vetor de campo elétrico perpendicular ao plano de incidência
r_p e r_s	Coeficientes de Fresnel de reflexão entre os meios envolvidos
r_{01}^p, r_{01}^s	Coeficientes de amplitude para as interfaces ar/filme
r_{12}^p, r_{12}^s	Coeficientes de amplitude para as interfaces filme/substrato
N_0	Índices de refração complexos do meio
N_1	Índices de refração complexos do filme
N_2	Índices de refração complexos do substrato
ϕ_0	Ângulo de incidência na superfície
ϕ_1	Ângulos de refração do meio 0 para o meio 1
ϕ_2	Ângulos de refração do meio 1 para o meio 2

β	Diferença de fase gerada pelas diversas reflexões nas interfaces do filme
D	Espessura do filme
λ	Comprimento de onda da luz incidente no vácuo
$\hbar\omega_i$	Energia transferida entre o fóton incidente e a amostra
$\hbar\omega_s$	Energia de espalhamento de fóton
$\hbar\Omega_j$	Energia da excitação elementar
k_i	Vetor de onda do fóton incidente
k_s	Vetor de onda do fóton espalhado
q_j	Vetor de onda da excitação elementar
χ	Suceptibilidade dielétrica na faixa espectral visível
Q_j	Coordena normal de um fônon
N	Número de átomos na célula unitária
ω_i	Frequência da luz monocromática
k_i	Direção de incidência da luz monocromática sobre uma amostra
E	Campo elétrico associado a incidência da luz monocromática sobre uma amostra
P	Momento elétrico induz pela incidência da luz monocromática sobre uma amostra
I	Eficiência total do espalhamento
e_i	Vetores de polarização da luz incidente
e_s	Vetores de polarização da luz espalhada
R_x e R_y	Fônons ópticos transversos (TO) polarizados ao longo de x e y
R_z	Fônon óptico longitudinal (LO) polarizado ao longo de z

Trabalhos científicos afins apresentados em congressos

[3] J.F. Souza, J.A. Diniz, P. J. Tatsch, A.M.P dos Anjos, M. Lima, “SiNx/SiOxNy stack layer gate dielectric of BioFETs for biological detection”, 7th Brazilian MRS Meeting, Sept. 2008.

[4] J.F. Souza, M. Lima, P.J. Tatsch, J.A. Diniz, “Caracterização de camada empilhada de SiNx/SiOyNy para utilização como dielétrico de gate em BioFETs”, Anais da II Mostra de Trabalhos Técnico – Científicos Apoiados pela SUFRAMA, pp. 228-231, 2009.

[5] J.R. Casarini, J.F. Souza, M. A. Ferreira, “Medições de parâmetros DC em Circuitos Integrados”, Anais do 8th International Seminar on Electrical Metrology – VIII Semetro, pp. 34-35, 2009.

Capítulo 1 - Introdução

O monitoramento contínuo dos processos envolvidos em atividades como controle ambiental, agricultura, processos industriais e análises clínicas, pode ser realizado em tempo real com o emprego de dispositivos de detecção química e bioquímica. A substituição da tecnologia analítica tradicional, de caráter intermitente, possibilita o diagnóstico e a adoção de medidas corretivas imediatas. Sensores baseados em Transistor de Efeito de Campo Sensível a Íons, ISFET, apresentam características vantajosas nestas aplicações como pequeno tamanho, robustez, possibilidade de fabricação em um processo CMOS, baixo custo, e a possibilidade de utilização de diferentes materiais biologicamente ativos como enzimas, anticorpos, DNA e células, que atribui ao sensor um caráter multifuncional.

Desde que o ISFET foi criado por Bergveld em 1970 [1], sensores baseados em Transistores de Efeito de Campo, FETs, têm sido empregados em aplicações diversas, dentre as quais a detecção eletroquímica direta de analitos biológicos. O primeiro ISFET foi aplicado por Bergveld em um biosensor para medir a concentração de íons em tecidos nervosos em 1972 [2]. O conceito de um sensor enzimático baseado em ISFET foi proposto por Janata e Moss [3]. Estudos recentes, publicados por Yu Ishige, Maki Shimoda e Masao Kamahori [4], apresentam sensores enzimáticos baseados em FETs com alta sensibilidade aplicados com sucesso na detecção de colesterol. Sensores de DNA baseados em ISFET têm sido estudados por Estrela [5], Estrale e Migliorato [6], Pouthas [7], Sakata [8], Zhang e Subramaniam [9]. Estudos recentes desenvolvidos por D. Gonçalves, D.M.F. Prazeres, V. Chu e J.P. Conde [10], e Feng Yan, Sheung Man Mok, Jinjiang Yu, Helen L.W. Chan e MoYang [11], demonstram a detecção de DNA adsorvido na região ativa de FETs. O uso de sensores baseados em FET's para a rápida detecção de salmonela foi proposto por Raquel A. Villamizar, Alicia Maroto, F. Xavier Rius, Isabel Inza e Maria J. Figueras [12].

Em geral são necessários volumosos circuitos externos para realizar o condicionamento do sinal produzido nos sensores. Estudos desenvolvidos por Paul A. Hammond, Danish Ali e David R.S. Cumming [13], propõem a eliminação dos circuitos externos pela integração do elemento sensor e dos circuitos de condicionamento em uma única pastilha, *chip*, tecnologia denominada *system-on-chip*, SOC.

Um biosensor possui uma camada biológica, sensível à substância que se deseja analisar denominada analito. No processo de análise faz-se fluir o analito através da camada biosensível.

Trata-se, portanto, de utilizar-se a alta seletividade e sensibilidade de materiais biologicamente ativos, cujas características resultam dos bilhões de anos de evolução da vida na terra [15], em conjunto com técnicas de microfabricação que permitem a miniaturização da amostra e do volume dos reagentes, bem como, a detecção completamente eletrônica de reações e ligações biomoleculares, levando à simplificação do protocolo de detecção com grande redução de custo e ganho de tempo em testes biológicos.

A representação esquemática da Figura 1 mostra a estrutura de um FET-NMOS modificado, utilizado como biosensor.

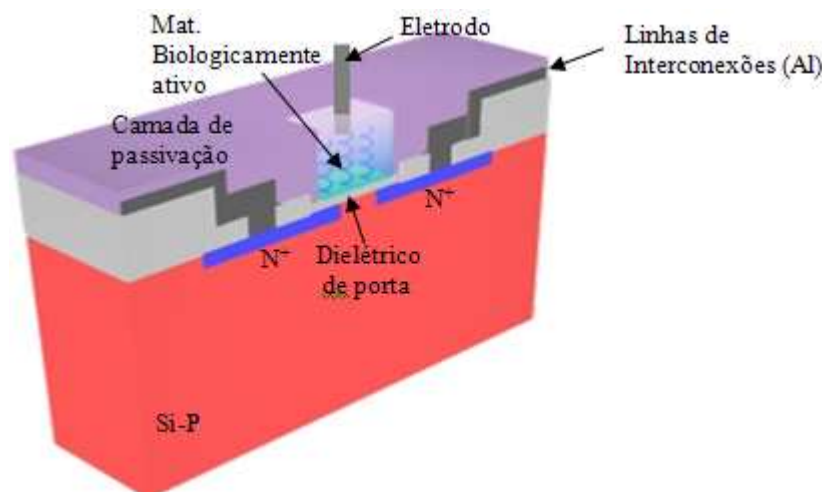


Figura 1 – Representação esquemática de um FET-NMOS (M. Jamal Deen, 2006).

Os FETs normalmente são fabricados em substrato de silício tipo P, sendo transistores NMOS modificados. A modificação consiste da remoção dos eletrodos de porta do NMOS, para exposição da camada dielétrica, e a deposição de uma camada de passivação no restante do dispositivo que evitará a ocorrência de curto-circuito iônico entre as linhas de interconexão quando da deposição do analito sobre a região das portas. Sobre o dielétrico de porta exposto é depositada uma substância biologicamente ativa.

Objetivo do trabalho

Este trabalho tem por objetivo a fabricação e a caracterização de matrizes de FETs cujo dielétrico de porta é constituído de um filme fino de material quimicamente sensível. São empregados filmes de nitreto de silício como dielétricos de porta, depositados por LPCVD, *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, em substratos de silício, com e sem camada almofada de oxinitreto de silício entre o silício e o nitreto, formando estruturas $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ respectivamente. Os filmes são obtidos por diferentes relações de fluxos dos gases de processo SiH_2Cl_2 , diclorosilana/DCS, e NH_3 , amônia.

Os filmes dielétricos são caracterizados física e eletricamente, bem como do ponto de vista da capacidade de imobilização de monocamadas biologicamente ativas, ou seja, da formação de camadas de elementos biológicos sobre a superfície do filme dielétrico. Busca-se, portanto, identificar um filme cujas características sejam adequadas para utilização como material dielétrico em FETs, e que seja sensível e seletivo à presença de diferentes materiais biológicos.

No processo de caracterização dos FETs, dos filmes e das monocamadas biológicas, foram empregadas as seguintes técnicas: Elipsometria, para determinar a espessura e o índice de refração dos filmes; Espectroscopia de Absorção de Infravermelho para identificar as ligações químicas presentes; Espectroscopia Raman para determinar o estresse, *stress*; Medidas C-V de alta frequência para investigar as interfaces dos filmes; Medidas I-V, $I_{ds} \times V_{ds}$, $I_{ds} \times V_{gs}$, e de transcondutância dos transistores.

Sobre a camada dielétrica exposta é imobilizada uma camada de material biologicamente ativo denominada Monocamada Auto-montada, *Self Assembled Monolayer*

– SAM, que atribuirá ao dispositivo a necessária seletividade. Detalhes sobre a SAM são apresentadas no Anexo E.

A SAM é constituída de moléculas destinadas a prover a ligação entre o dielétrico de porta e as moléculas do analito. A ligação da SAM ao substrato pode ser feita por diferentes mecanismos como, por exemplo, adsorção e ligação covalente mostrados esquematicamente na Figura 2.

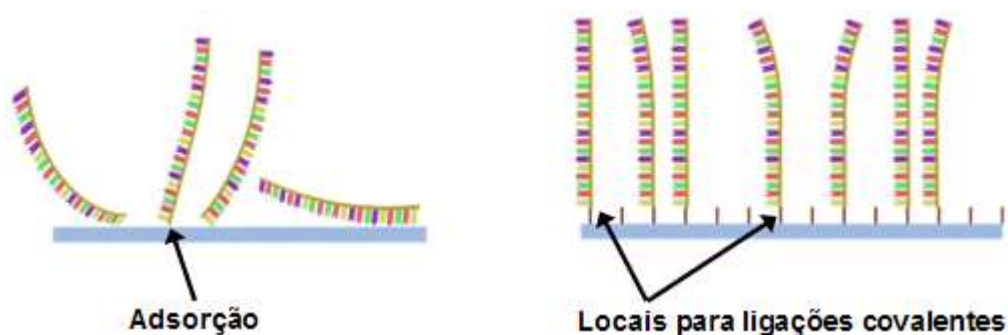


Figura 2 – Métodos de ligação da SAM ao substrato (M. Jamal Deen, 2006).

A adsorção produz ligações fracas facilmente quebráveis enquanto que as ligações covalentes são mais estáveis e duradouras. Entretanto, para que ocorram ligações covalentes, é necessário que existam sítios, *sites*, no dielétrico, ou seja, ligações incompletas que o tornam quimicamente sensível.

Princípio de funcionamento

Nas análises, para aumento da sensibilidade do sensor, os FETs são estruturados em uma matriz e conectados paralelamente. Mede-se a corrente total dada pelo somatório das correntes nos dispositivos. Para uma dada condição de polarização, ou seja, aplicando-se uma diferença de potencial entre a fonte e o dreno, a corrente será modulada pelo campo elétrico produzido pelo potencial da porta onde se encontra o filme quimicamente sensível e o analito. Para ajudar na formação da camada de inversão do canal utiliza-se um eletrodo de porta posicionado próximo ao dielétrico, mostrado na Figura 1, no qual aplica-se uma tensão de referência.

O funcionamento dos FETs química/bioquimicamente sensíveis, portanto, baseia-se na detecção eletrônica de cargas intrínsecas às moléculas do analito. Uma imobilização de DNA na superfície do dielétrico de porta, por exemplo, introduz cargas negativas, enquanto que a imobilização de enzimas catalisa o substrato, resultando na produção de prótons que modificam o pH sobre o isolante. Desta forma, as moléculas de analito induzem uma variação no potencial de superfície que modula a tensão de porta e provoca uma variação na tensão de limiar dos FETs, modificando como consequência sua característica de transferência.

Capítulo 2 – Procedimentos Experimentais

FETs para detecção química/bioquímica exigem a utilização de dielétricos de porta quimicamente sensíveis. A integração com circuitos de condicionamento para formação de um *system-on-chip* determina a necessidade da utilização de um material compatível com a tecnologia CMOS. O nitreto de silício é um material largamente empregado em processos de microfabricação de CIs, razão pela qual foi escolhido como dielétrico de porta no projeto dos dispositivos. Buscando-se verificar a sensibilidade química e o comportamento elétrico foram fabricados filmes com diferentes composições e espessuras que foram submetidos a ensaios para verificação de tais características. A Figura 3 mostra o fluxo da produção e da caracterização dos filmes utilizados neste trabalho, culminando com o início da fabricação dos FETs biossensíveis.

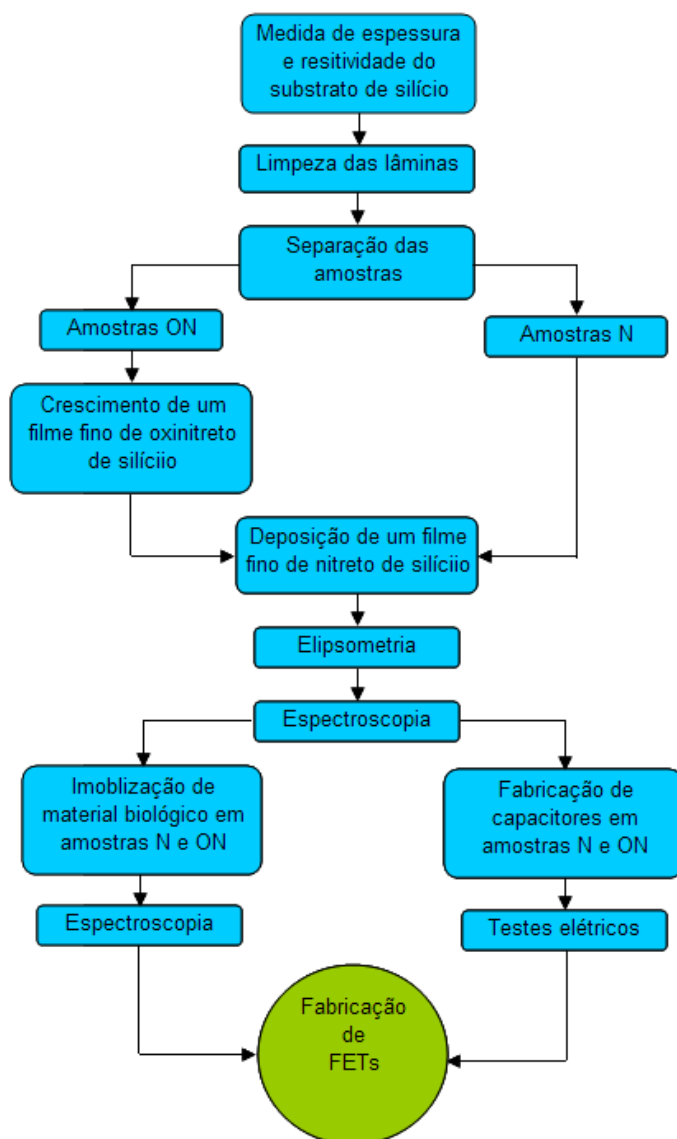


Figura 3 – Etapas de produção e caracterização dos filmes.

O fluxo obedece à seguinte sequência:

- Os substratos de silício são inicialmente caracterizados quanto à espessura e resistividade;
- Em seguida os substratos são submetidos a um processo de limpeza;
- Os substratos são separados em dois conjuntos:
 - Sobre as amostras denominadas ON do primeiro conjunto é crescido um filme de oxinitreto de silício seguido de uma deposição de um filme de nitreto de silício;
 - Sobre as amostras denominadas N do segundo conjunto é depositado apenas o filme de nitreto de silício.
- Os filmes são analisados por elipsometria para determinar a espessura e o índice de refração dos filmes;
- Posteriormente os filmes são analisados por espectroscopia de absorção de infravermelho e espectroscopia micro-Raman, para determinar as ligações químicas presentes e os deslocamentos do pico principal do silício decorrente do *stress*, respectivamente;
- Novamente os substratos são divididos em dois conjuntos:
 - No primeiro conjunto constituído de amostras ON e N realiza-se a imobilização de material biológico, seguido de nova etapa de espectroscopia de absorção de IR para identificar as ligações químicas presentes na camada imobilizada;
 - Com o segundo conjunto, também constituído de amostras ON e N, são fabricados capacitores metal isolante semicondutor, MIS, para a realização de testes elétricos que permitirão determinar a qualidade da interface dielétrico/semicondutor.
- Transistores FETs modificados são fabricados com os filmes cujas propriedades física e elétrica apresentaram os melhores resultados.

As etapas de processo e o comportamento dos dispositivos foram simulados com auxílio da ferramenta DeckBuild da Silvaco Data Systems. As simulações permitiram uma prévia otimização do processo de fabricação e possibilitaram ainda uma comparação com os resultados experimentais obtidos.

Os detalhes de todas as etapas experimentais descritas no fluxograma da Figura 3 são apresentados no presente capítulo.

Caracterização dos substratos

Foram utilizados um micrômetro Mitutoyo modelo ID-C112B e um medidor de quatro pontas marca Jandel modelo RM3 para medir a espessura e a resistividade dos substratos, respectivamente. A medida da resistividade pelo método de quatro pontas é

descrita no Anexo D. Os valores da resistividade foram calculados utilizando-se a equação (2.1).

$$\rho = 4,532 \cdot d \cdot \frac{U}{I} \quad (2.1)$$

Com base na resistividade medida e com o auxílio das curvas de resistividade do silício vs. concentração de dopantes da Figura 4 obteve-se a dopagem dos substratos utilizados.

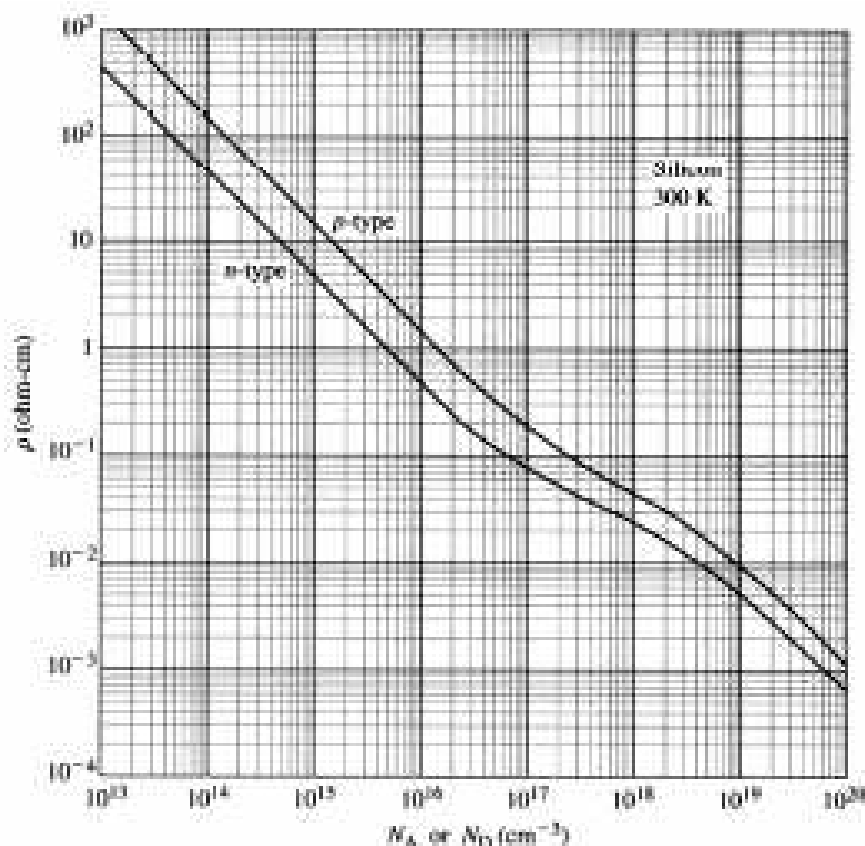


Figura 4 – Resistividade do Silício (Si) vs. Concentração de dopantes a 300K (Selecon Laboratories, Inc).

Na imobilização de material biológico e na fabricação dos capacitores MIS foram utilizadas lâminas de silício tipo **p**, 4" de diâmetro, orientação (100), 510 μm de espessura e resistividade $\rho = 8 \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}]$, correspondente à concentração de dopantes $N_A = 2 \times 10^{15} \text{ } [\text{cm}^{-3}]$.

Na fabricação dos FETs foram utilizadas lâminas de silício tipo **p**, 2" de diâmetro, orientação (100), 290 μm de espessura e resistividade $\rho = 4,6 \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}]$, correspondente à concentração de dopantes $N_A = 4 \times 10^{15} \text{ } [\text{cm}^{-3}]$.

Limpeza das lâminas

A manipulação das amostras decorrente das diversas etapas do processo de fabricação, os produtos químicos envolvidos e os ambientes com condições não ideais de controle de partículas, provocam a contaminação das amostras por elementos indesejáveis,

tais como Fe, Cu, Au, Na^+ e K^+ . A Figura 5 mostra os diferentes contaminantes que podem estar presentes em uma amostra.

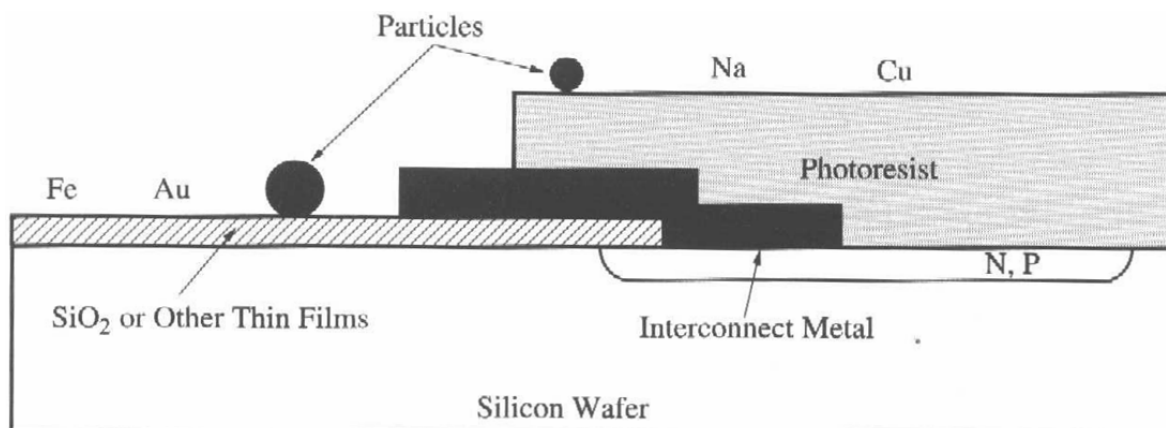


Figura 5 – Exemplo de uma amostra contaminada (J.D.Plummer, 2000).

A remoção eficaz dos contaminantes exige a execução de um processo de limpeza denominado Limpeza RCA completa executado no início do processo de fabricação e após as etapas de implantação iônica. A limpeza RCA completa consta de uma limpeza RCA [75] precedida de uma limpeza em uma solução denominada piranha, e obedece à sequência de etapas descritas a seguir [20]:

- Para a remoção de gorduras e polímeros as amostras devem ser mergulhadas em uma solução denominada piranha, formada por ácido sulfúrico, H_2SO_4 , e peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , na proporção 4:1, a uma temperatura de 80 °C e por um tempo de 10 minutos;
- Para remover o óxido nativo presente na sua superfície, as amostras de silício devem ser mergulhadas em uma solução de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 1:10, em temperatura ambiente, por um tempo de 10 segundos;
- Para remover material orgânico como gorduras e metais de transição do como Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd, Co e Cr, utiliza-se a solução $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 1:1:5, a uma temperatura de 80 °C, por um tempo de 10 minutos. Esta solução produz uma nova camada de óxido sendo que o NH_4OH corroe o silício aumentando a rugosidade da superfície;
- Para dissolver e remover íons alcalinos e cátions como Al^{+3} , Fe^{+3} e Mg^{+2} , e terminar de remover resíduos de Au e Cu, usa-se uma solução de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:1:5, a uma temperatura de 80 °C, por 10 minutos.

As etapas de limpeza são intercaladas por enxágüe em água deionizada, DI, de resistividade 18 MΩ.cm. Após a limpeza as amostras são secas em jato de Nitrogênio ultra puro e ultra seco. Todos os recipientes e ferramentas utilizadas no processo de limpeza devem estar limpos. Todos os produtos químicos empregados devem ter grau de pureza CMOS e devem ser neutralizados antes de serem descartados.

Na remoção de compostos orgânicos como fotossensibilizadores e gorduras depositados sobre as amostras, utiliza-se ainda um processo de limpeza denominado Limpeza Orgânica. A

limpeza orgânica é realizada na remoção do fotoresiste depositado sobre as amostras nas diversas etapas de fotolitografia utilizadas na definição da estrutura dos dispositivos. A limpeza orgânica obedece à sequência de etapas descritas a seguir:

- As amostras são colocadas em um recipiente de vidro contendo acetona, aquecida a uma temperatura de 100 °C, por um tempo de dez minutos. Decorridos o tempo estipulado a acetona é descartada em um recipiente próprio para material orgânico mantido no interior de uma capela. O material sólido acumulado é periodicamente encaminhado para incineração;
- Mantendo-se as amostras no recipiente realiza-se uma fervura em isopropanol também por 10 minutos;
- A seguir realiza-se o enxágue das amostras em água DI e secagem com jato de Nitrogênio.

Obtenção dos filmes dielétricos

Os filmes de nitreto de silício foram depositados sobre lâminas pelo processo LPCVD, descrito no Anexo K, sem e com camada almofada de oxinitreto, com diferentes relações de concentração de gases $[\text{SiH}_2\text{Cl}_2]/[\text{NH}_3]$, formando estruturas SiN_x/Si , denominadas amostras N, e estruturas $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{Ny}/\text{Si}$, denominadas amostras ON, respectivamente.

Os filmes de nitreto de silício, além de compor o dielétrico de porta dos FETs, também são o suporte para imobilização das monocamadas biologicamente ativas, portanto devem possuir alta capacidade de imobilização de materiais orgânicos e biológicos.

A função da camada almofada de oxinitreto entre o substrato de silício e a camada quimicamente sensível de nitreto de silício é diminuir os defeitos gerados na interface Si/SiN_x . A interface Si/SiN_x é bastante tensionada, com concentração de estados de interface muito maior que numa interface $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{Ny}$. A presença de nitrogênio na região da interface isolante/semicondutor criam estados que aumentam a probabilidade de recombinação. Neste trabalho os filmes de Oxinitreto de Silício são crescidos em um sistema ECR, *Electron Cyclotron Resonance*, que produz um plasma de alta densidade e permite um processo de baixa temperatura, propiciando a obtenção de oxinitretos de alta qualidade dielétrica com reduzido *stress* térmico. No Anexo J tem-se uma descrição dos sistemas ECR.

Foram utilizadas lâminas de silício 4", orientação (100), com 510 μm de espessura e concentração de dopantes $N_A=2\text{E}15 [\text{cm}^{-3}]$. Os filmes foram fabricados conforme a sequência ilustrada na Figura 6 cujas etapas são descritas a seguir:

- Etapa 1- As amostras foram submetidas à limpeza RCA completa;
- Etapa 2- Crescimento de um filme de oxinitreto de silício com as seguintes condições de processo: fluxos de 10 SCCM N_2 , 3 SCCM O_2 e 20 SCCM Ar; pressão de base $1,1\text{E}-5$ Torr; pressão de trabalho 5 mTorr; potência 750 W; temperatura 20°C e tempo 15 minutos. As condições de processo estabelecidas produzem filmes de SiO_xNy com espessura de 5 nm [21];

- Etapa 3- Com o objetivo minimizar os erros provocados pela influência do substrato no comportamento dos filmes, os dois tipos de estrutura, com e sem almofada, foram fabricados no mesmo substrato. Para tal, após a deposição do filme fino de oxinitreto, as lâminas foram clivadas ao meio sendo uma das metades submetidas a um processo de corrosão em solução HF/H₂O 1:10, temperatura ambiente por 10 segundos, para remoção do oxinitreto. Após, todas as amostras foram submetidas a um processo de limpeza orgânica;
- Etapa 4- As duas metades de cada lâmina foram colocadas em uma câmara para deposição de nitreto de silício através do processo de LPCVD, obedecendo as condições de processo apresentadas na Tabela 1.

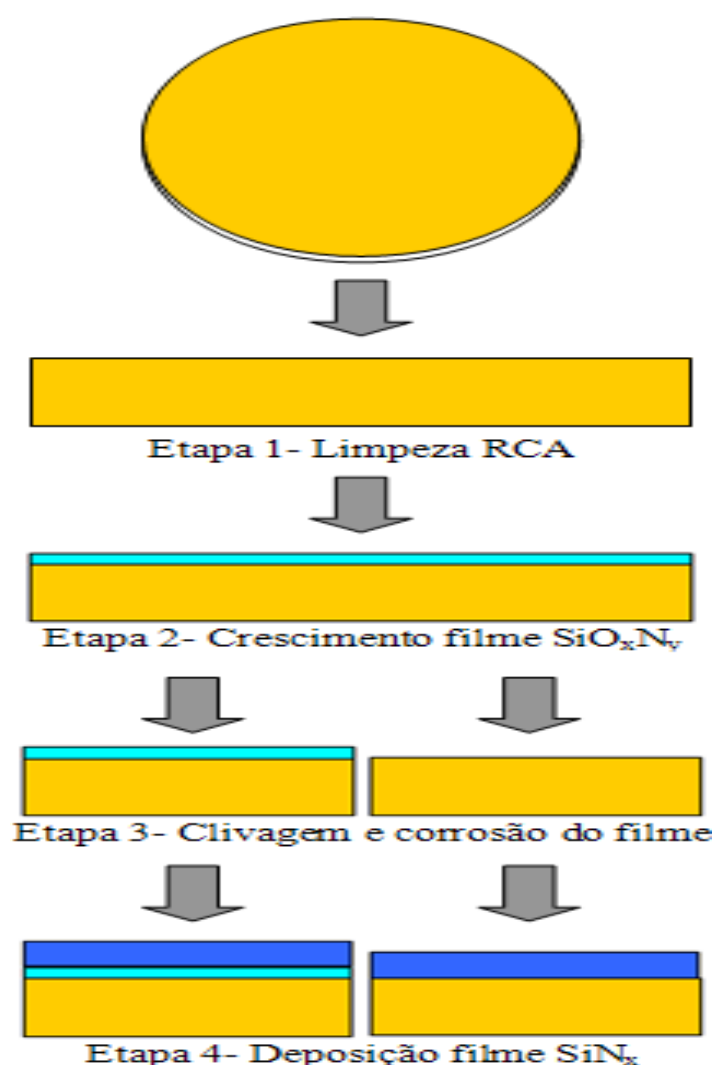


Figura 6 – Etapas de fabricação das estruturas SiN_x/Si e SiN_x/SiO_xN_y/Si.

A Figura 6 mostra os filmes finos de nitreto de silício depositados diretamente sobre o silício, formando o conjunto de amostras N1,N2,N3 e N4, e sobre a almofada de oxinitreto de silício, formando o conjunto de amostras ON1, ON2,ON3 e ON4.

Tabela 1 - Deposição de Nitreto de Silício – LPCVD

AMOSTRAS	FLUXO (SCCM)		PRESSÃO DE BASE (mTorr)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (segundos)
	3SiCl ₂ H ₂	NH ₃			
N1 e ON1	1.5	100	620	720	1800
N2 e ON2	15	86.5	620	720	1800
N3 e ON3	7.5	94	610	720	1800
N4 e ON4	10.5	91	630	720	1800

Elipsometria

A espessura e o índice de refração dos filmes das amostras N e ON foram obtidos pela técnica de elipsometria descrita no Anexo G. Utilizou-se um elipsometro marca Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2, com laser He-Ne de comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm e de ângulo de incidência 70°. Conhecida a espessura dos filmes obteve-se a taxa de deposição e a taxa de corrosão em hidróxido de potássio – KOH. A taxa de corrosão em KOH e o índice de refração estão relacionados com a composição dos filmes. Os valores medidos foram utilizados na simulação dos processos e dispositivos.

Espectroscopia

As ligações químicas presentes nos filmes foram analisadas pela técnica de espectroscopia de absorção de infra-vermelho apresentada no Anexo H. Foi utilizado um espectrômetro do tipo FTIR - *Fourier Transform Infra-Red*, modelo Digilab-BIO-RAD FTS-4000. Os resultados obtidos complementam o resultado da análise feita por elipsometria no que se refere à composição dos filmes.

A composição dos filmes depositados tem uma relação direta com os esforços mecânicos presentes na interface filme/substrato. A análise dos esforços foi realizada por medida indireta utilizando-se a técnica de espectroscopia micro-Raman abordada no Anexo I. Foi empregado um espectrômetro Raman modelo NT-MDT da Molecular Device and Tools for Nano Technology, com laser de comprimento de onda $\lambda = 488$ nm.

A análise feita por elipsometria e espectroscopia visa conhecer as características dos filmes depositados, bem como a interface filme/substrato cujo comportamento é determinante para o bom desempenho dos dispositivos.

Imobilização de material biológico – formação da SAM

Tanto as amostras N como as amostras ON foram testadas quanto à possibilidade de imobilização de material biológico em sua superfície. Os filmes estudados, quando depositados na região ativa dos dispositivos, devem garantir além da sensibilidade a seletividade que será conferida pela presença de uma camada biologicamente ativa imobilizada.

O teste da biocompatibilidade dos filmes foi realizado construindo-se em sua superfície uma monocamada de proteínas do tipo imunoglobulina – IgG. A formação da monocamada foi precedida de uma etapa de funcionalização feita com 3-Aminopropiltrietoxissilano–APTS.

A funcionalização consiste da ativação da superfície do filme dielétrico com grupos silanos. A modificação de superfícies por reações de silanização está sendo amplamente utilizada em nanotecnologia. A difusão dessa técnica está relacionada à biocompatibilidade e adesividade dos silanos em diferentes condições de estado de superfície como rugosidade, hidrofobicidade e adesividade, e a característica bifuncional proporcionada a essas superfícies modificadas pela silanização, ou seja, a possibilidade de formação de duas ligações covalentes envolvendo os 02 átomos de hidrogênio presentes nas moléculas de APTS, grupos amino reativos, NH_2 . A funcionalização da superfície permite a formação de ligações covalentes mais estáveis entre peptídeos e substrato, com construção de camadas mais homogêneas e estáveis [16,17], ou seja, a silanização forma grupos amino reativos na superfície do filme de nitreto de silício.

Os peptídeos, principais constituintes das proteínas, são formados pela união entre o grupo carboxila de um aminoácido com o grupo amina de outro aminoácido.

A Figura 7 representa esquematicamente o mecanismo de funcionalização da superfície da camada dielétrica utilizando APTS e a imobilização de IgG para formação da SAM. Os filmes de nitreto de silício obtidos por LPCVD possuem os sítios necessários à formação da SAM por ligação covalente.

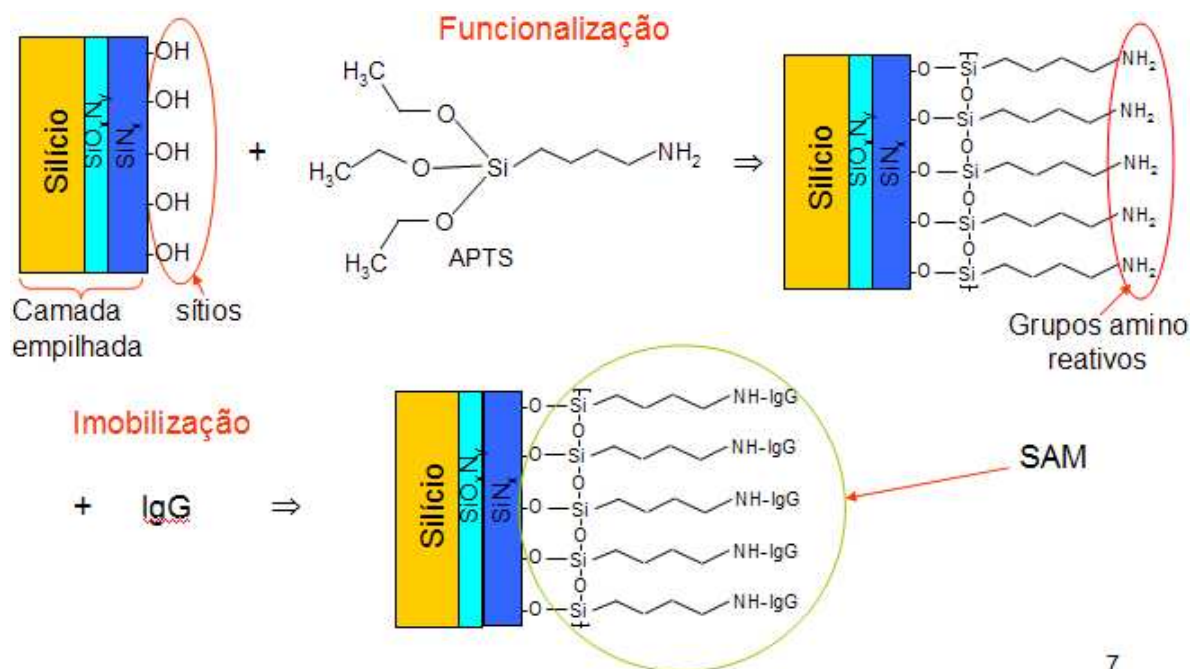


Figura 7 – Esquemático da formação da SAM.

Descrição das etapas de formação da SAM:

Etapa 1- Funcionalização da superfície dos filmes por silanização com 3-aminopropiltrietoxissilano - APTS

O mecanismo de funcionalização utilizado consiste da imersão das amostras em soluções de aminopropiltrietoxissilano APTS (2,5% e 5%) em tolueno a 80° C, durante seis horas. Após esse período, as amostras foram lavadas em tolueno e etanol, também a 80° C, com imersão das amostras durante 5 minutos em cada, para remoção de moléculas que não se ligaram covalentemente ao substrato. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a 110° C, 16 horas, para secar e estabilizar as ligações entre os grupos químicos envolvidos.

Etapa 2 – Imobilização de imunoglobulinas

Para ativar o grupo carboxílico COO^- das imunoglobulinas e gerar a ligação estável com os grupos amino livres, NH_2 , do APTS imobilizado sobre a superfície de nitreto de silício, foram utilizadas duas substâncias: EDC - *etilcarbodiimida* e NHS - *hidroxisuccinimida* [18,19].

A metodologia aplicada consiste na preparação de uma solução contendo EDC, 2mM, NHS, 5mM, e Imunoglobulinas a 1 $\mu\text{g/mL}$, mantendo-a em repouso durante 2 horas, a 4°C.

Após a imobilização de material biológico as amostras foram submetidas a uma nova etapa de espectroscopia de absorção de IR para verificar a presença de ligações químicas que caracterizam a formação da SAM, e como consequência a biocompatibilidade dos filmes.

Fabricação de Capacitores Metal Isolante Semicondutor - MIS

Para investigar as características elétricas dos filmes obtidos, foram fabricados capacitores MIS com eletrodos circulares de alumínio de área $A=31415 \mu\text{m}^2$. No Anexo F apresenta-se o modelamento do comportamento de dispositivos contituídos de junções Metal/Isolante/Semicondutor.

Conforme representado na Figura 8, o processo de fabricação inicia-se a partir das amostras com as camadas dielétricas. Todas as amostras foram empregadas na fabricação dos capacitores.

- Etapa 1- Deposição de um filme de alumínio com aproximadamente 1 μm de espessura utilizando o processo de evaporação térmica, descrito no Anexo O;
- Etapa 2 – Remoção do nitreto de silício depositado nas costas das amostras por processo de corrosão seca usando-se um sistema RIE, *Reactive Ion Etch*, descrito no Anexo N;
- Etapa 3 – Após o processo de fotolitografia, através do qual a estrutura contida em uma máscara é transferida para as amostra conforme descrito no Anexo B, realizou-se a corrosão úmida do alumínio depositado para formação dos eletrodos superiores, em forma de círculos com 200 μm de diâmetro. O processo de corrosão química úmida encontra-se descrito no Anexo M;
- Etapa 4 – Finalmente realizou-se uma deposição de um filme de alumínio nas costas do substrato para formação de contato ôhmico.

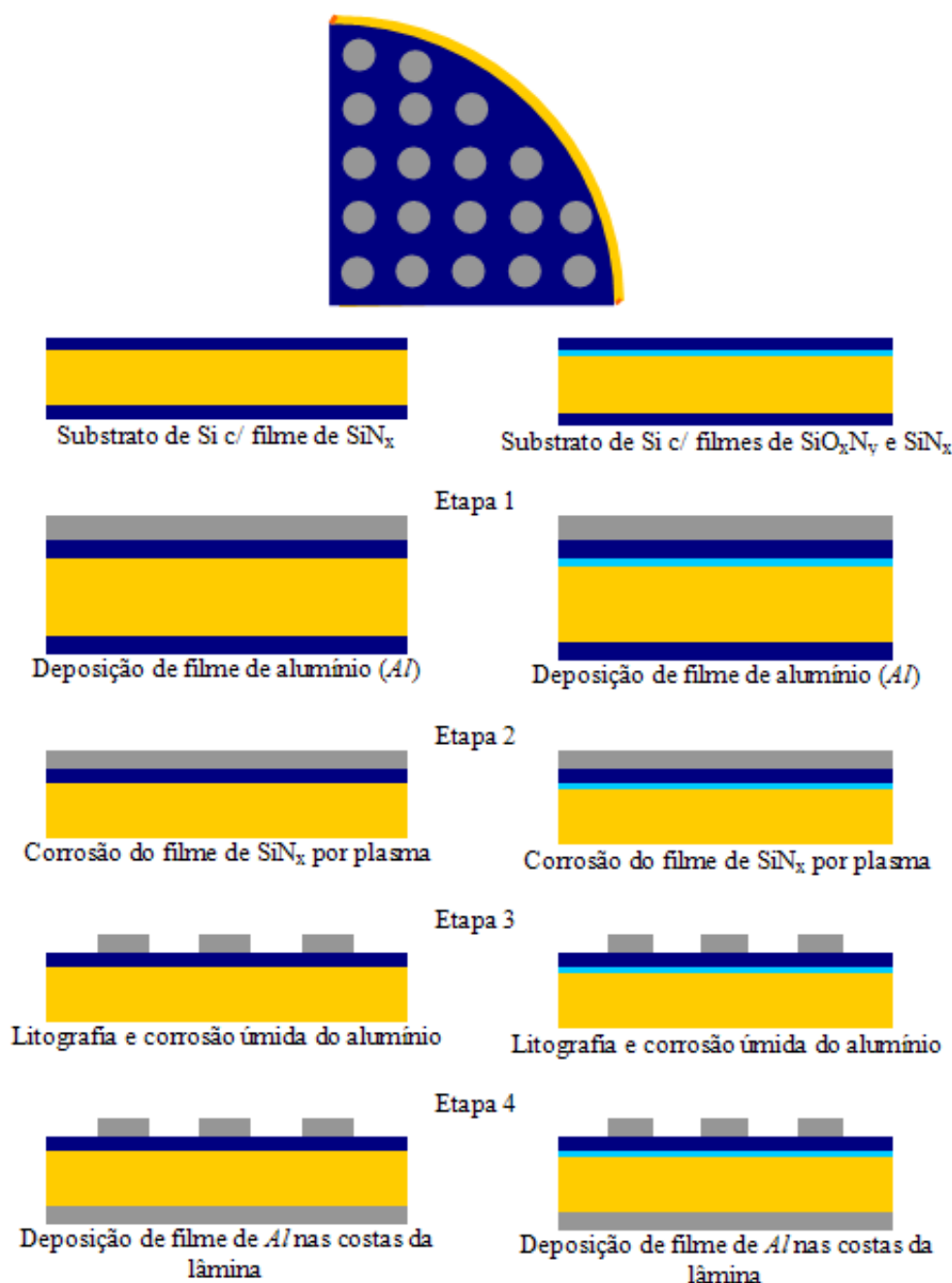


Figura 8 - Etapas de fabricação dos capacitores MIS

Testes Elétricos

Os capacitores fabricados foram submetidos a testes elétricos para levantamento de suas características capacitância-voltagem, C-V, cujo procedimento é descrito no Anexo F. Para realização dos testes foram utilizados um analisador de parâmetros semicondutores marca Keithley modelo 4200-SCS, um capacitômetro marca Keithley modelo 590, uma estação de ponteiros MicroZoom II, e uma SMU Hp modelo 16058 utilizada para aplicar tensão nos eletrodos dos capacitores. As características C-V obtidas permitiram determinar as características elétricas dos filmes e da interface filme/substrato.

Fabricação de Matrizes de FET's

Na Figura 9 apresenta-se a sequencia de fabricação dos transistores FET's.

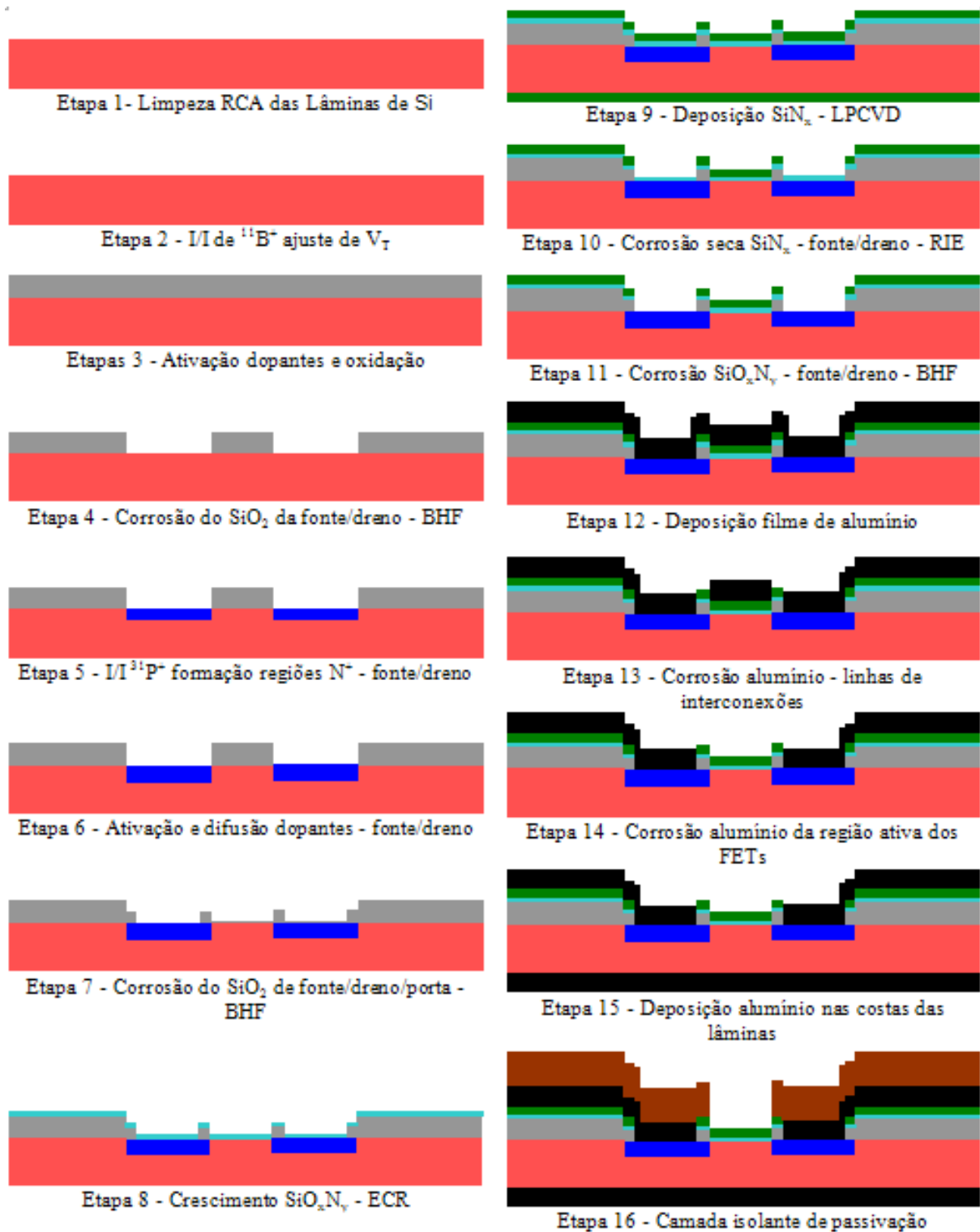


Figura 9 – Etapas do processo de fabricação das matrizes de FETs.

Os transistores foram dispostos nas lâminas formando uma matriz. Foram utilizadas lâminas de silício tipo *p* cujos valores de espessura e resistividade são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resistividade das lâminas utilizadas na fabricação dos transistores

AMOSTRA	MEDIDA	Espessura (μm)	I (mA)	U (mV)	ρ (Ω.Cm)	ρMÉDIO (Ω.Cm)
1	1	293	2	68,18	4,53	4,48
	2	293	2	67,35	4,47	
	3	292	2	67,45	4,46	
	4	294	2	67,36	4,49	
	5	290	2	67,69	4,45	
2	1	294	2	67,85	4,52	4,60
	2	290	2	69,75	4,58	
	3	291	2	70,10	4,62	
	4	293	2	69,33	4,60	
	5	290	2	71,24	4,68	
3	1	291	2	71,48	4,71	4,73
	2	289	2	71,81	4,70	
	3	288	2	72,19	4,71	
	4	293	2	71,67	4,76	
	5	287	2	73,74	4,79	
4	1	289	2	72,34	4,74	4,76
	2	295	2	71,52	4,78	
	3	291	2	72,40	4,77	
	4	291	2	72,28	4,77	
	5	288	2	72,90	4,76	

A Figura 10 mostra uma representação esquemática e fotografias das máscaras utilizadas nas etapas de fotolitografia do processo de fabricação da matriz de FETs.

O *layout* das máscaras foi desenhado utilizando-se um programa CAD de domínio público denominado Magic. As máscaras são de substrato de quartzo com filme de cromo e foram fabricadas pela empresa America Microtronics, Inc..

A função de cada máscara é:

- Máscara S/D – 1º. Nível: definição das regiões de fonte e dreno;
- Máscara G/C – 2º. Nível: remoção do óxido da região de porta e abertura das vias dos contatos de fonte e dreno;
- Máscara C/C – 3º. Nível: abertura das vias para corrosão dos filmes finos de SiNx e SiOxNy;
- Máscara I/A – 4º. Nível: definição das linhas de interconexões e plataformas de contato;
- Máscara A/A – 5º. Nível: corrosão do alumínio da região ativa dos FETs;
- Máscara G/N – 6º. Nível: abertura das regiões das portas dos FETs e das plataformas de contato.

A utilização de cada máscara é apresentada na respectiva etapa de processo na descrição das etapas de fabricação da matriz de FET's.

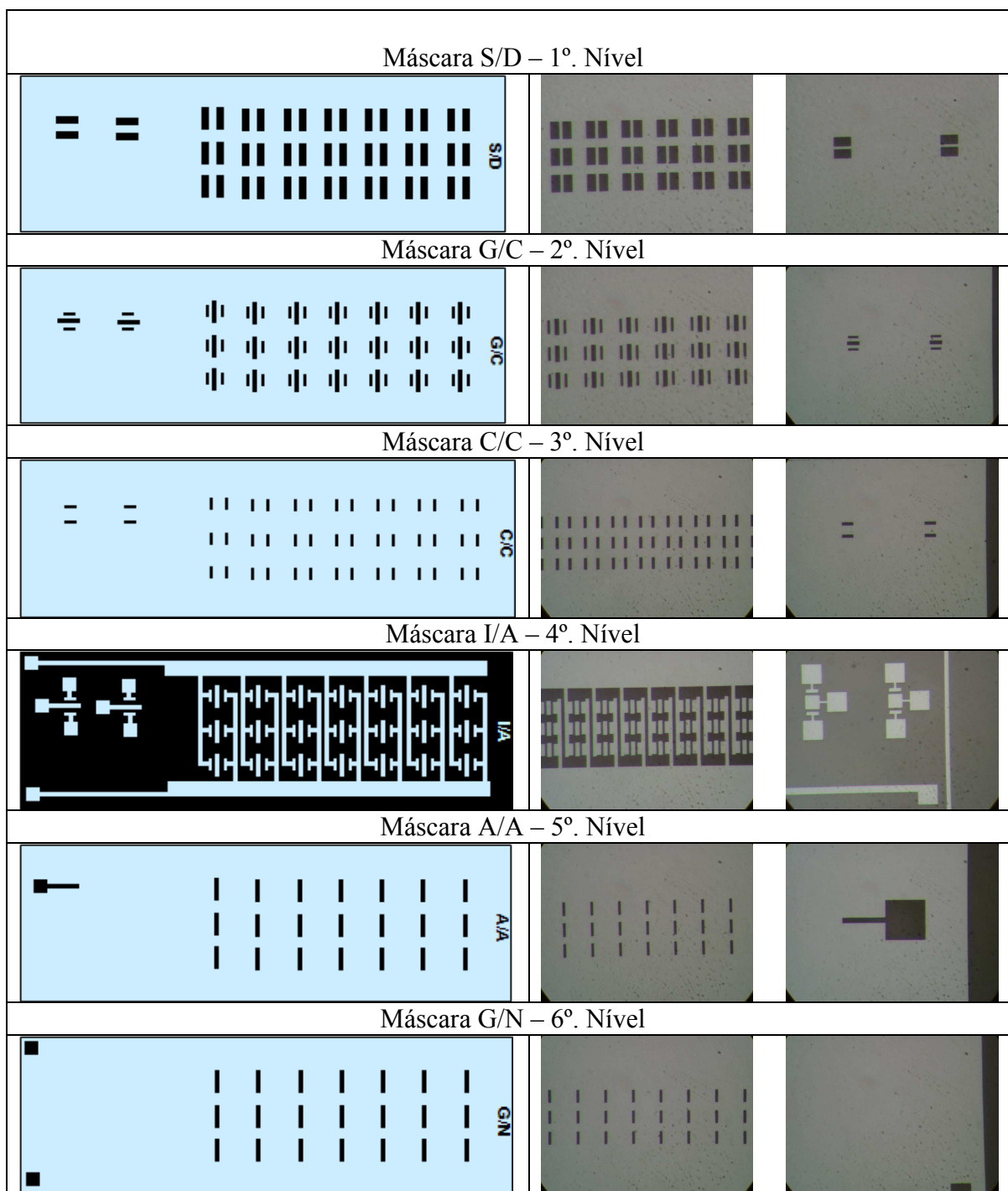


Figura 10 – Representação esquemática e fotografia das máscaras de litografia.

Na fabricação da matriz de FET's foram utilizados filmes de nitreto de silício depositados segundo as condições de processo estabelecidas para as amostras N2 e ON2, tendo sido obedecida a sequência de etapas mostrada na Figura 9 cuja descrição é apresentada a seguir:

Etapas 1- Limpeza RCA completa das amostras;

Etapa 2- Implantação iônica para ajuste da tensão de limiar de condução V_T dos FETs.

Para ajuste do V_T as lâminas foram implantadas em toda a superfície com íons de Boro, $^{11}\text{B}^+$, com energia de 65 KeV e dose de 5×10^{15} íons/cm². Os conceitos envolvidos na técnica de implantação de íons são apresentados no Anexo C.

A equação (2.2) permite constatar que o valor do V_T é função da dopagem do substrato.

$$V_T = V_{fb} + 2 \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right) + \left(\frac{A}{C_{\max}} \right) \sqrt{4q\epsilon_{Si}\epsilon_0 N_A \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right)} \quad (2.2)$$

Onde,

V_{fb} é a tensão de banda plana;

k é a constante de Boltzmann;

T a temperatura de operação do FET;

q a carga do elétron;

N_A concentração de dopantes no substrato;

n_i concentração intrínseca de portadores do substrato;

A área da porta do FET;

$C_{\max}$ capacitância máxima do capacitor MIS intrínseco ao FET;

ϵ_{Si} constante dielétrica do silício;

ϵ_0 constante dielétrica do vácuo.

Etapa 3- Ativação dos dopantes e oxidação para formação do óxido de campo.

Os filmes finos utilizados em processos de microfabricação de dispositivo eletrônicos devem apresentar uniformidade de espessura, de estrutura atômica e de composição química, com baixa densidade de defeitos e mínima contaminação por partículas. Na tecnologia de silício o filme que apresenta as melhores características elétricas, físicas e químicas é o óxido de silício - SiO_2 .

Nesta etapa do processo as camadas de óxido de silício foram obtidas por oxidação térmica em forno convencional, obedecendo às condições listadas na Tabela 3 e descritas a seguir. Detalhes do processo de oxidação térmica encontram-se descritos no Anexo L.

Tabela 3 – Etapas térmicas pós implantação iônica

Gás	Fluxo (l/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
N ₂	1	300	5
N ₂	1	1000	30
O ₂	1	1000	10
O ₂ +H ₂ O	1	1000	180
N ₂	1	1000	10
N ₂	1	300	5

- Inicialmente as lâminas são posicionadas em uma barqueta de quartzo, Figura 11, e introduzidas na entrada do forno em ambiente de N_2 , com fluxo de 1 l/min, por um tempo de 5 minutos;
- Introdução das lâminas no centro forno. O fluxo de N_2 é mantido por 30 minutos para recristalizar a camada amorfizada pela implantação e ao mesmo tempo ativar os dopantes implantados, que passam a ocupar posições substitucionais na rede cristalina;
- Após o desligamento do N_2 , abre-se a válvula da linha de O_2 , mantendo um fluxo de 1 l/min, por 10 minutos, realizando-se uma breve etapa de oxidação seca que produz uma região de interface Si/SiO₂ uniforme. Decorridos 10 minutos, liga-se o sistema borbulhador adicionando-se 63 gotas de H₂O por minuto ao fluxo de O_2 , por 180 minutos, para oxidar a lâmina formando um filme espesso de SiO₂ com aproximadamente 770 nm, que atuará como óxido de campo;
- Concluída a oxidação desliga-se o fluxo de O_2 e o borbulhador, ligando-se novamente a linha de N_2 por 10 minutos para recozimento do óxido crescido;
- Concluídas as etapas, realiza-se a remoção das lâminas do centro do forno, em ambiente de N_2 , fluxo de 1 l/min, por um tempo de 5 minutos [22,23].

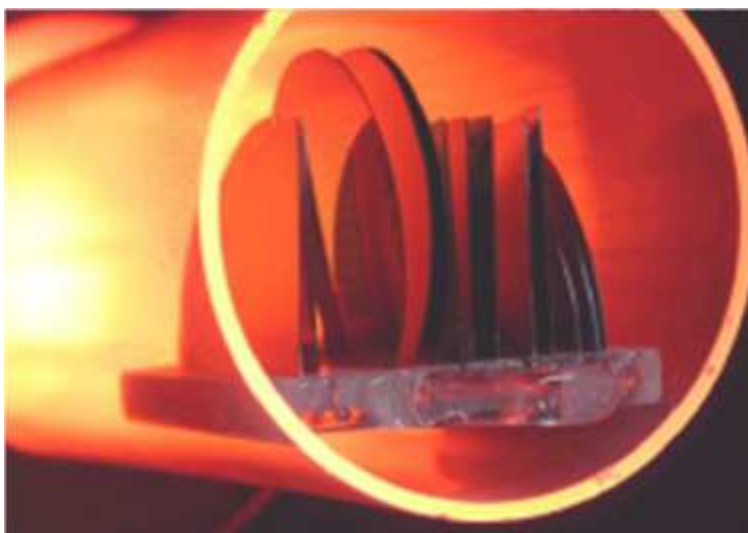


Figura 11 – Lâminas de Si na barqueta de quartzo para introdução no forno convencional (www.ccs.unicamp.br/site_antigo/download/ServicoOxidacao.pdf).

Etapa 4- Corrosão do óxido de silício das regiões de Fonte e Dreno – Máscara S/D

A fabricação de micro dispositivos e micro sistemas eletrônicos pressupõe uma sequência de etapas de processo onde regiões das amostras com dimensões micrométricas ou sub-micrométricas precisam ser definidas. Tais regiões constituirão, por exemplo, fonte, dreno e porta de transistores de efeito de campo, assim como vias e linhas de interconexão necessárias à formação dos circuitos. A definição das regiões é feita pelo processo de fotolitografia que obedece à seguinte sequência:

- Aplicação do fotoresiste, FR;

- Centrifugação, *spinner*, do FR;
- Pré-aquecimento, *pré-bake*, para promover a secagem e aderência do FR;
- Alinhamento da máscara;
- Exposição à radiação ultra violeta, UV;
- Imersão das amostras em solução reveladora: revelação para remover as partes do FR expostas à radiação UV;
- Recozimento, *hard bake*, para endurecimento do FR.

Uma descrição detalhada da técnica de fotolitografia é apresentada no Anexo B.

O processo de formação das regiões de fonte e dreno inicia-se pelo processo de fotolitografia cujos parâmetros são listados na Tabela 4. A Figura 12, obtida pelo simulador de processos Athena da Silvaco Data Systems, ilustra a amostra após a revelação e tratamento térmico do FR. Nota-se o óxido exposto, sem proteção do FR, nas regiões de fonte e dreno.

Tabela 4 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 4

Máscara		S/D – 1º. Nível
Promotor de aderência		----
Tipo de fotoresiste		FR1350
Centrifugação	Velocidade	7000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-bake	Tipo	Em estufa
	Temperatura	90 °C
	Tempo	30 minutos
Exposição à UV	Comp. de onda	405 nm
	Modo	Potência Constante – CP
	Potência	190 mWcm-2
	Tempo	20 segundos
Revelação	Revelador	AZ312MIF/H ₂ O (1:1)
	Tempo	25 segundos
Hard bake	Tipo	Em estufa
	Temperatura	118 °C
	Tempo	30 minutos

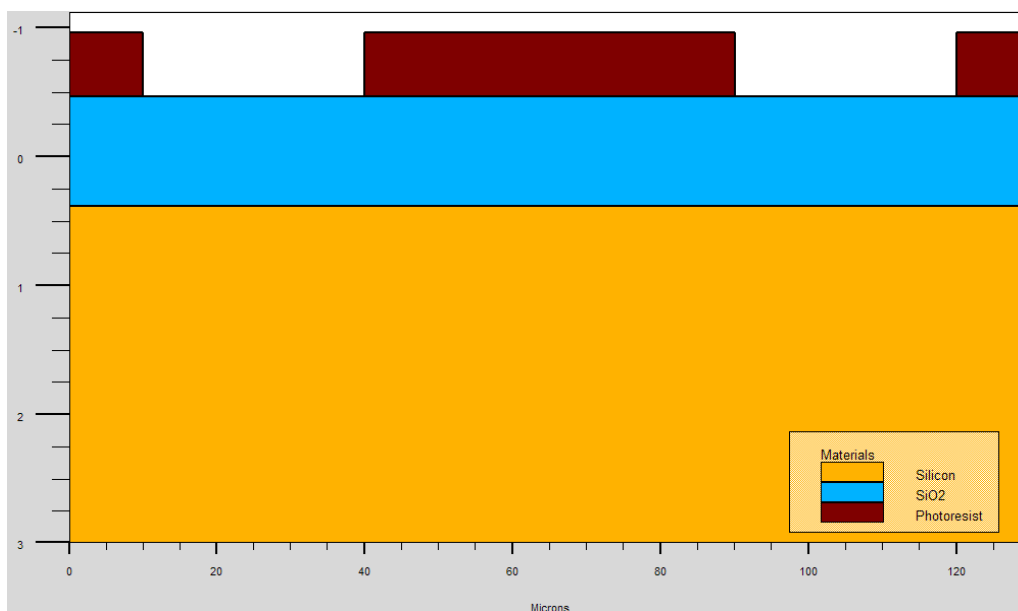


Figura 12 – Amostra com FR após exposição e revelação.

Em seguida realiza-se a corrosão úmida do óxido, mergulhando-se as amostras em uma solução tamponada, *Buffer* de HF, BHF, por 6 minutos. Realizada a corrosão as amostras são enxaguadas em água DI por 3 minutos para garantir a interrupção do processo de corrosão e secas com jato de nitrogênio. As amostras são verificadas em microscópio para garantir que a corrosão foi completa. Na Figura 13 apresenta-se a amostra após a corrosão.

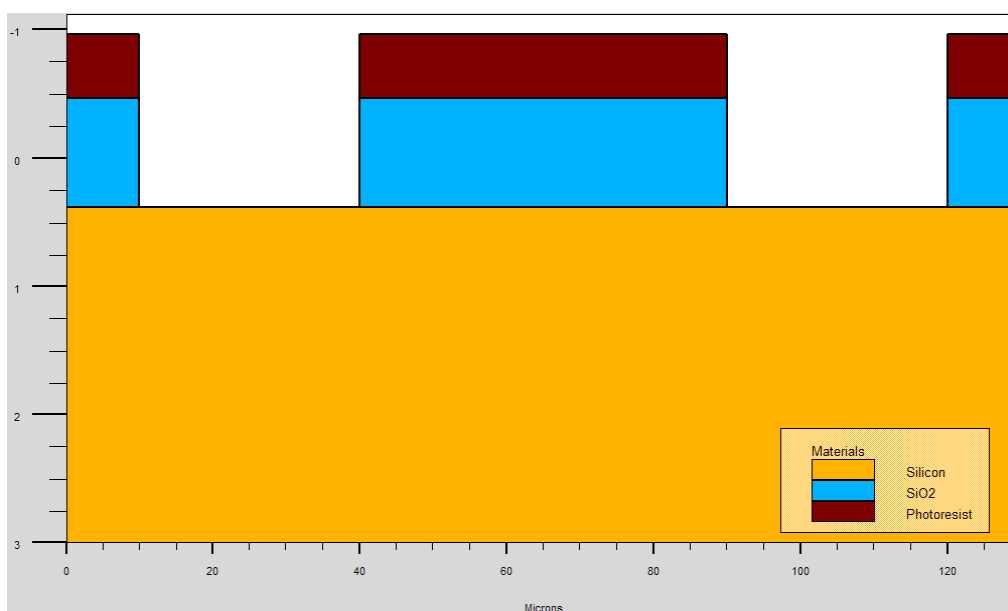


Figura 13 – Amostra após corrosão úmida do SiO₂.

Uma vez removida a camada de SiO₂, as amostras são submetidas à limpeza orgânica para remoção do fotoresiste, enxágue em água DI e secagem com jato de

nitrogênio. Na Figura 14 podemos observar a situação das mostras com o FR removido na etapa de limpeza orgânica.

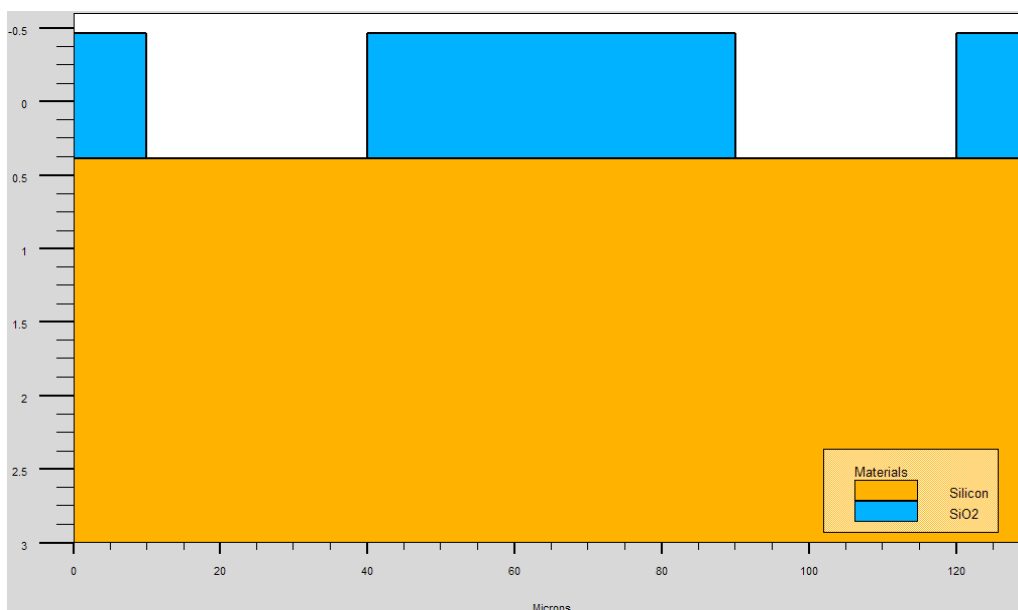


Figura 14 – Amostra após limpeza orgânica.

Etapa 5- Implantação iônica para formação das regiões de fonte e dreno N^+

Estando o substrato exposto nas regiões de fonte e dreno, realiza-se nova etapa de implantação iônica para obtenção das regiões N^+ , utilizando-se íons de Fósforo, $^{31}P^+$, como dopante, implantados com energia de 80 KeV, dose de 7×10^{15} íons/cm². A Figura 15 apresenta o perfil de dopagem após a implantação de Fósforo, mostrando a formação das regiões N^+ .

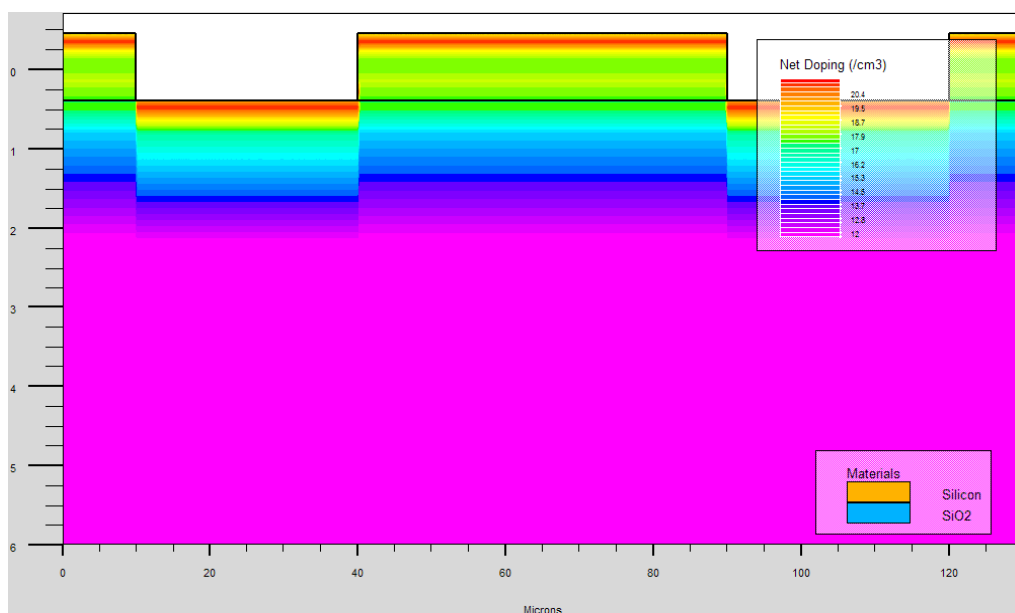


Figura 15– Perfil de dopantes após implantação de Fósforo para forma regiões de fonte e dreno (N^+).

Etapa 6 – Recozimento para ativação dos dopantes e oxidação

Após a implantação dos íons $^{31}\text{P}^+$ as amostras são submetidas à uma etapa de limpeza RCA completa e posteriormente à nova etapa térmica, conforme descrito na Tabela 3, para recristalização do Si implantado, ativação dos dopantes, e oxidação. A Figura 16 mostra o perfil de dopagem modificado pela etapa térmica.

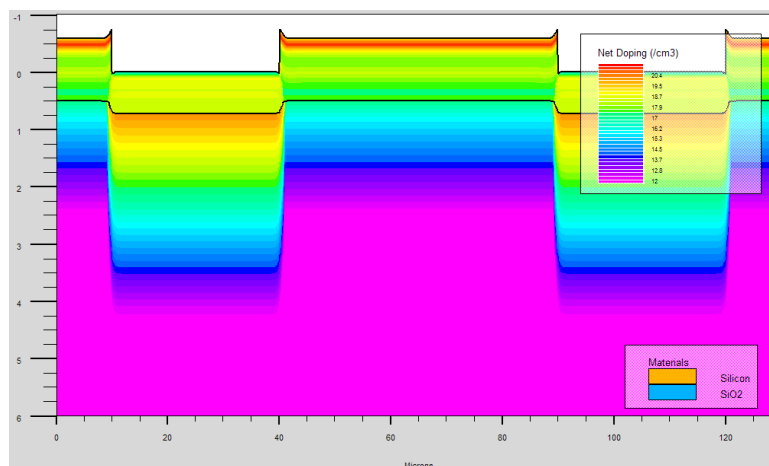


Figura 16 – Perfil de dopantes implantados para formar regiões N^+ pós etapa térmica.

Etapa 7- Corrosão do óxido de silício das regiões de porta, contatos de fonte e dreno e das costas das lâminas – Máscara G/C

Através de um novo processo de fotolitografia, cujos parâmetros são listados na Tabela 5, definem-se nas amostras as regiões de porta, fonte e dreno. A Figura 17 ilustra a amostra com FR aplicado.

Tabela 5 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 7

Máscara		G/C – 2º. Nível
Promotor de aderência		----
Tipo de fotoresiste		FR1518
Centrifugação	Velocidade	7000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	90 °C
	Tempo	1 minutos
Exposição à UV	Comp. de onda	405 nm
	Modo	Potência Constante – CP
	Potência	190 mWcm-2
	Tempo	20 segundos
Revelação	Revelador	MIF300 puro
	Tempo	30 segundos
Hard bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	120 °C
	Tempo	15 minutos

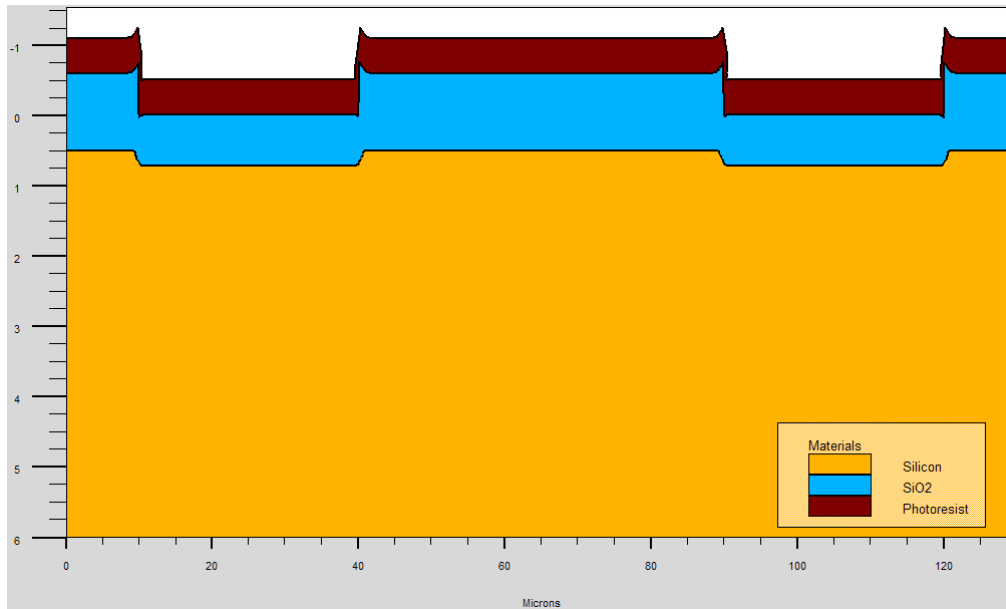


Figura 17 – Aplicação de FR – 2ª etapa de fotolitografia.

Na Figura 18 tem-se uma representação da amostra após a etapa de revelação. Realizado o processo de fotolitografia e o *Hard Bake*, executa-se corrosão úmida em *Buffer* de HF por 12 minutos, enxágue, secagem. Cuidado especial deve ser tomado, pois, como pode-se observar na Figura 18 as camadas de óxido crescidas nas regiões de porta são mais espessas do que aquelas crescidas sobre fonte e dreno. A Figura 19 representa a amostra após a corrosão.

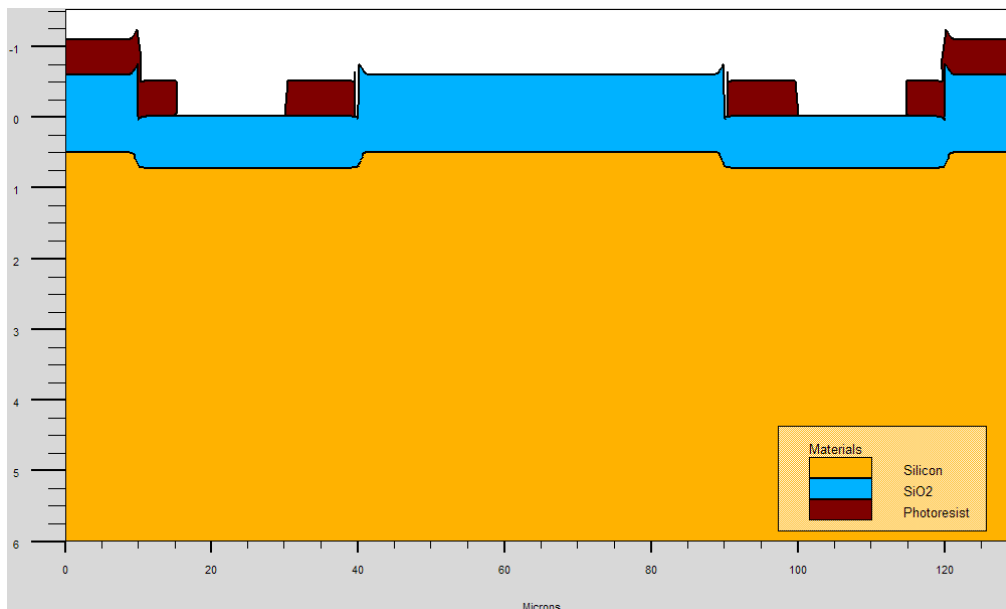


Figura 18 – Amostra após revelação do FR em MIF300.

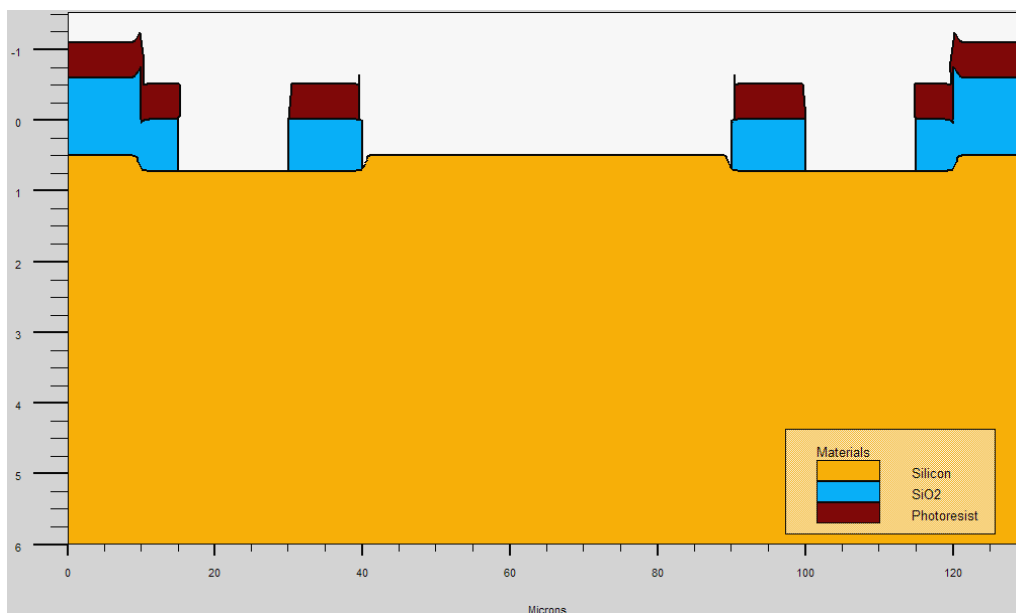


Figura 19 – Corrosão úmida do SiO_2 das regiões de porta, fonte e dreno.

Realizada a corrosão das camadas de SiO_2 , as amostras são novamente submetidas à limpeza orgânica, enxaguadas e secas. Na Figura 20 podemos observar a situação das amostras com o FR removido na etapa de limpeza orgânica.

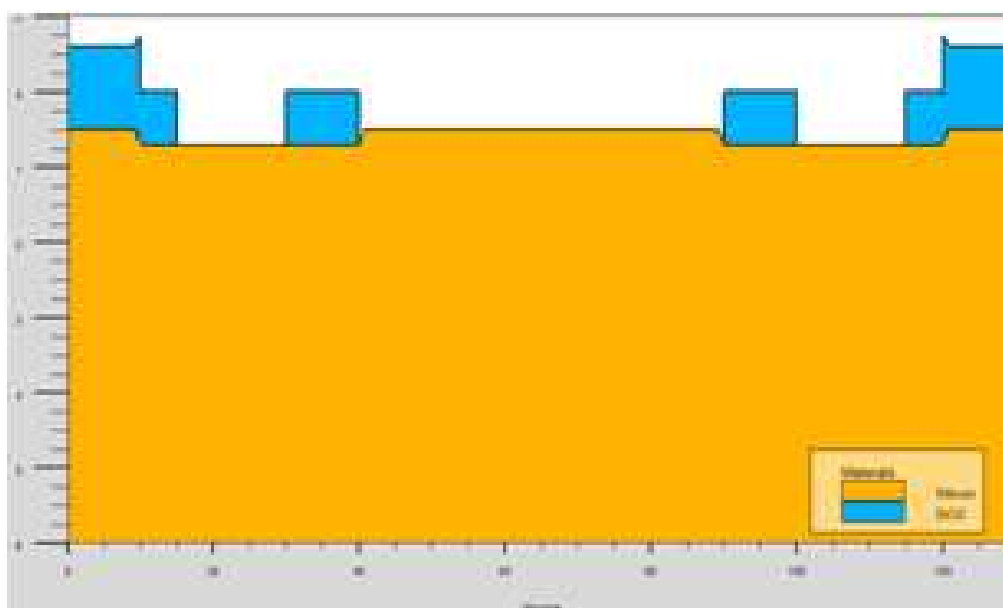


Figura 20 - Remoção do FR por processo de limpeza orgânica.

Nas duas etapas térmicas realizadas, o crescimento de SiO_2 ocorre nas duas faces das amostras. Entretanto, considerando que são utilizados fragmentos de lâminas, quando do processo de centrifugação para espalhamento do FR as costas das amostras são parcialmente cobertas. O FR aplicado na face posterior das amostras não recebe luz UV, logo não é removido quando da revelação. Desta forma, o SiO_2

crescido permanece, sendo necessária uma etapa adicional de corrosão úmida para removê-lo.

A etapa adicional de corrosão é realizada aplicando-se uma camada de FR 1518 na face anterior das amostras e espalhando-a por centrifugação a 7000 rpm por 40 segundos. Promove-se a secagem e adesão do FR submetendo-se as amostras a *hard bake* em placa quente com temperatura de 120 °C por 15 minutos. Realizado o *hard bake* as amostras são cuidadosamente posicionadas com a face posterior voltada para cima em uma superfície plana coberta com papel classe 100. Com a ajuda de um cotonete levemente molhado em acetona remove-se o FR depositado nas costas das amostras. Uma vez removido o FR, as amostras são colocadas flutuando em solução BHF. Apenas as costas das amostras devem ter contato com a solução de BHF. Completada a corrosão, as amostras são enxaguadas em H₂O DI, submetidas à limpeza orgânica, novamente enxaguadas em H₂O DI e secas em jato de nitrogênio.

Etapa 8- Crescimento da camada de oxinitreto de silício, SiO_xN_y

Com as regiões de porta e contatos de fonte e dreno expostas, as amostras são divididas em dois grupos, grupo de amostras N e grupo de amostras ON. Nas amostras ON uma camada de SiO_xN_y com 5 nm de espessura é crescida utilizando-se o procedimento descrito no item Fabricação dos filmes dielétricos. A Figura 21 mostra a camada de SiO_xN_y crescida.

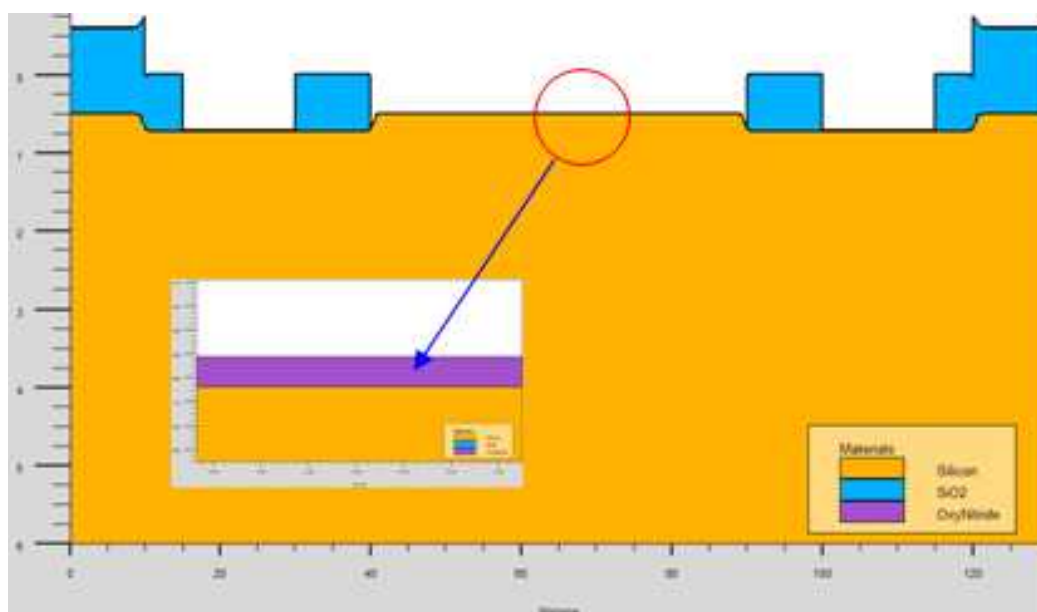


Figura 21 - Detalhe da camada de SiO_xN_y crescida nas regiões de porta dos transistores.

Etapa 9- Deposição da camada de nitreto de silício, SiN_x

Deposita-se SiN_x por LPCVD nos diversos pares de amostras, N e ON, obedecendo-se o procedimento descrito no item Fabricação dos filmes dielétricos. Os vários parâmetros de processo listados na Tabela 1 produzem filmes com características diferentes. A Figura 22 mostra a camada de SiN_x depositada.

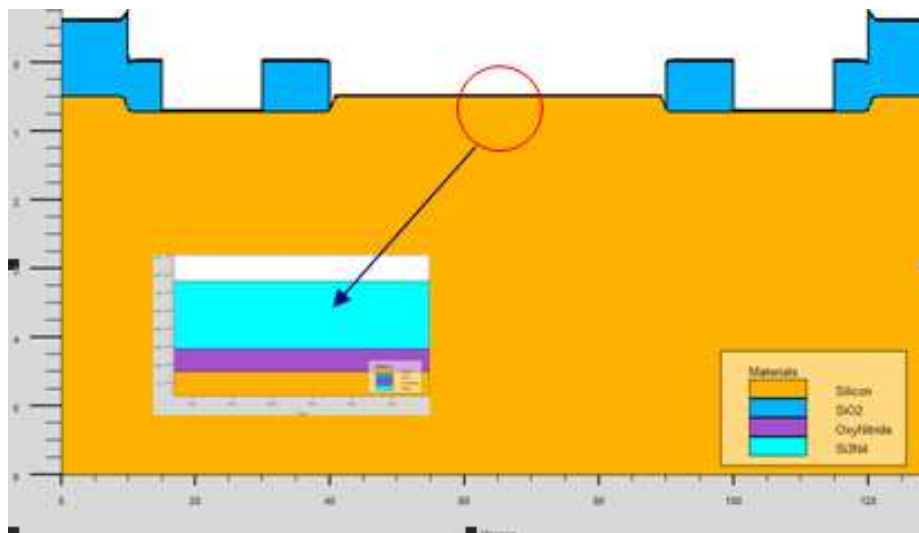


Figura 22 - Dtalhe da camada de SiN_x depositada nas regiões de porta dos transistores.

Etapa 10 - Corrosão da camada de SiN_x das regiões de fonte e dreno - Máscara C/C

Para garantir a corrosão apenas nas regiões de fonte e dreno, faz-se necessária uma prévia etapa de fotolitografia em que se utiliza uma camada de hexametildisilano, HMDS, para garantir a perfeita aderência do FR na superfície das amostras. O HMDS é espalhado por centrifugação. Um minuto após o espalhamento aplica-se o FR 3312. Os parâmetros do processo de fotolitografia encontram-se listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa10.

Máscara		C/C – 3°. Nível
Promotor de aderência		HMDS
Centrifugação	Velocidade	4000 rpm
	Tempo	40 segundos
Tipo de fotoresiste		FR3312
Centrifugação	Velocidade	4000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	90 °C
	Tempo	4 minutos
Exposição à UV	Comp. de onda	405 nm
	Modo	Intensidade Constante 1 – CI-1
	Potência	7 mWcm-2
	Tempo	15 segundos
Revelação	Revelador	MIF300 puro
	Tempo	10 segundos
Hard bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	120 °C
	Tempo	15 minutos

Na Figura 23 pode-se observar a amostra após a etapa de fotolitografia com as regiões de fonte e dreno expostas para corrosão do filme de SiN_x .

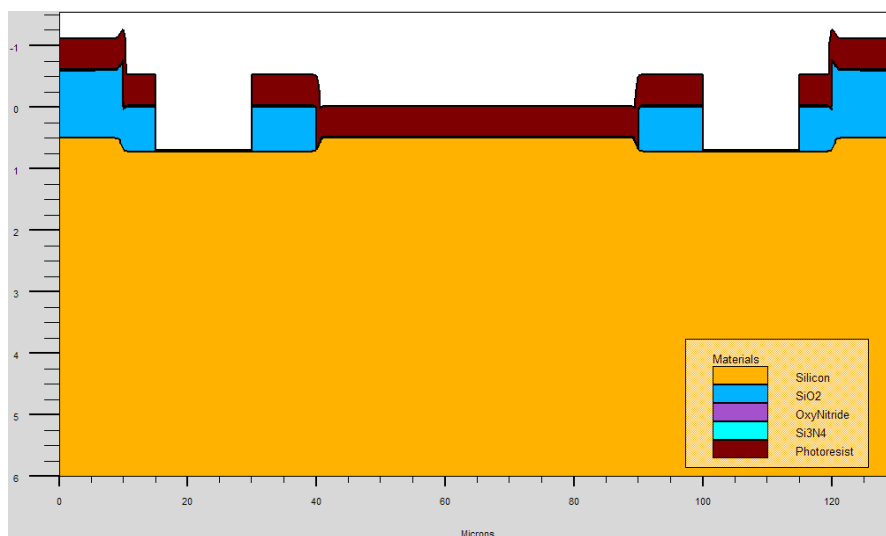


Figura 23 – Padrão gravado para corrosão seca da camada de SiN_x das regiões de fonte e dreno.

Concluída a fotolitografia e o *hard bake*, realiza-se a corrosão seca da camada de SiN_x em reator de placas paralelas operando no modo RIE. Utiliza-se 5 SCCM de SF_6 , 10 SCCM de Ar, Pressão de 50 mTorr, Potência de RF 30 W, dc Bias -97 V e tempo de corrosão de 1 minuto. A Figura 24 ilustra a amostra com a camada de SiN_x removida das regiões de fonte e dreno, porém mantida nas regiões de porta.

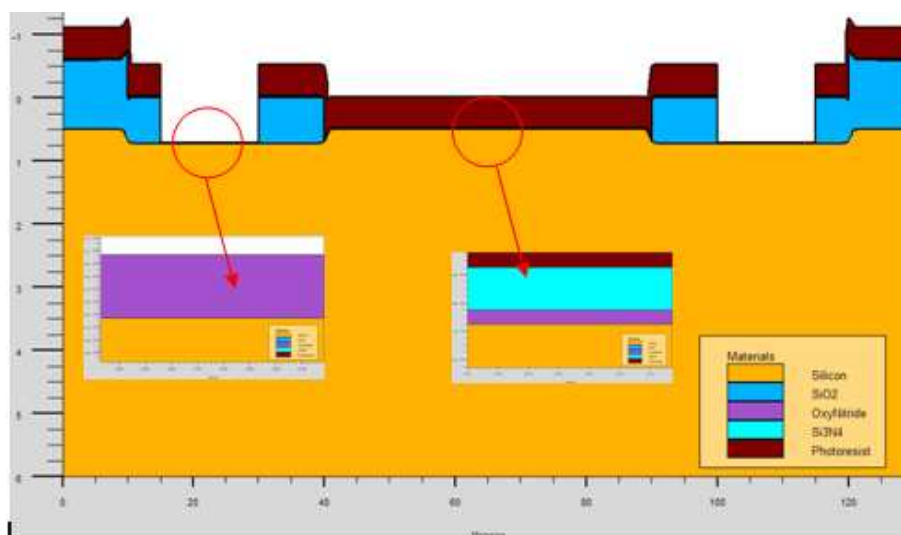


Figura 24 – Detalhe da camada de SiN_x removida das regiões de fonte e dreno e mantida nas de portas.

Etapa 11- Corrosão da camada de SiO_xN_y das regiões de fonte e dreno e camada de SiN_x das costas das lâminas

Removida a camada de SiN_x das regiões de fonte e dreno, mantém-se o FR aplicado na etapa de fotolitografia e submete-se as amostras à uma imersão, *dip*, em HF por

10 segundos para remoção da camada de SiO_xN_y e abertura de contatos. A Figura 25 ilustra a amostra com a camada de SiO_xN_y removida das regiões de fonte e dreno, porém mantida nas regiões de porta.

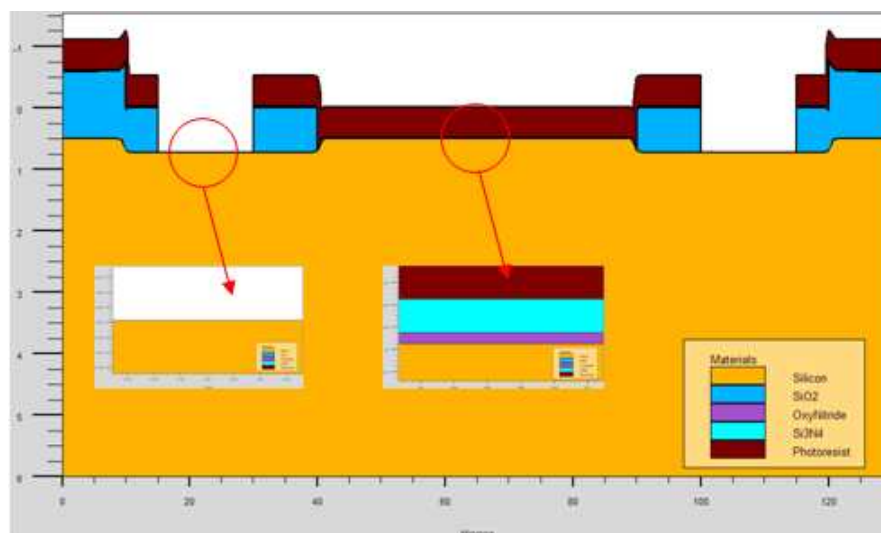


Figura 25 - Detalhe da camada de SiO_xN_y removida das regiões de fonte e dreno e mantida nas portas.

Completada a corrosão das camadas de SiN_x e SiO_xN_y das regiões de fonte e dreno, as amostras são submetidas à limpeza orgânica, enxaguadas e secas.

A deposição de SiN_x realizada em reator LPCVD ocorre nas duas faces das lâminas. Considerando que nos transistores fabricados um contato elétrico com o substrato é realizado na face posterior das amostras, necessita-se remover a camada de SiN_x desta face para a posterior formação de contato ôhmico. Para proteger as estruturas fabricadas na face anterior das amostras aplica-se FR 1518 espalhado por centrifugação a 7000 rpm, seguido de *hard bake* em placa quente a 120 °C por 15 minutos, para secagem e adesão do FR.

Realiza-se uma corrosão seca em RIE. Utiliza-se 5 SCCM de SF_6 , 10 SCCM de Ar, pressão de 50 mTorr, potência de RF 30 W, polarização dc de -97 V e tempo de corrosão de 20 minutos.

Completada a corrosão, as amostras são submetidas à limpeza orgânica, enxaguadas e secas.

Etapa 12- Deposição de filme de alumínio

Uma cama de alumínio, *Al*, de 1 μm de espessura, é depositada na face frontal das amostras, utilizando-se o processo de evaporação por feixe de elétrons. A Figura 26 mostra o filme de *Al* depositado na face anterior das amostras.

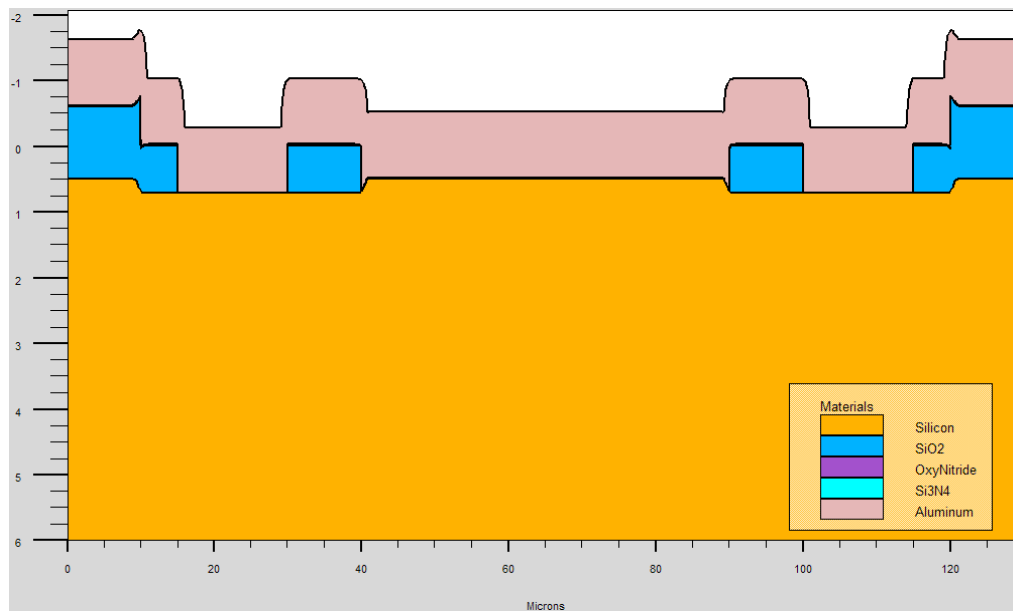


Figura 26 – Filme de Al depositado por e- beam

Etapa 13- Linhas de interconexão e plataformas de contatos, *pad's*, - Máscara I/A

Para definição das linhas de interconexão e *pads* executou-se uma etapa de fotolitografia adotando-se os parâmetros indicados na Tabela 7. A Figura 27 mostra a camada de fotoresiste depositada sobre o filme de Al.

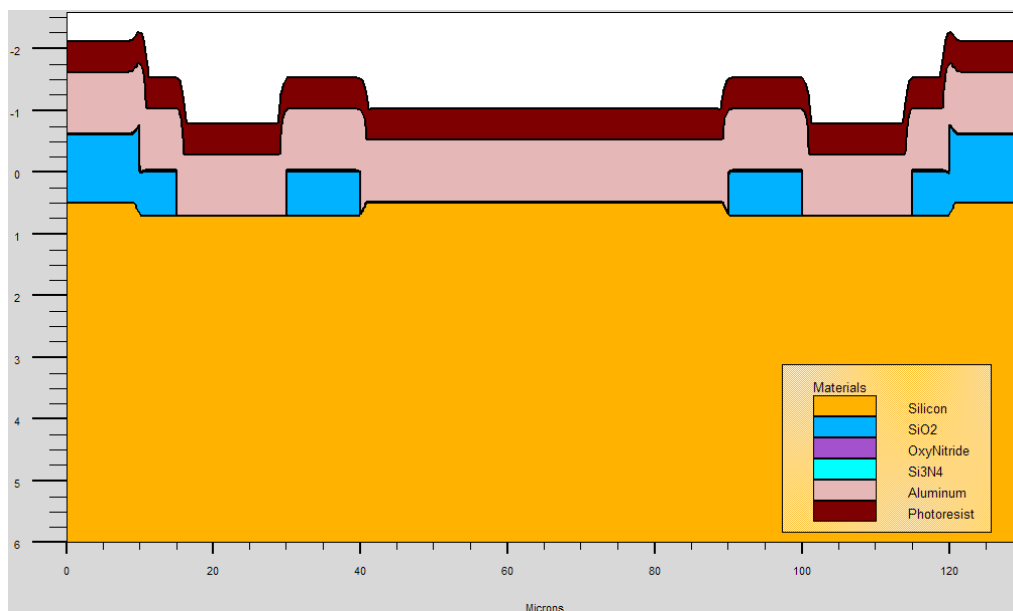


Figura 27 – Aplicação de FR para transferência do padrão das linhas e *pad's*.

Tabela 7 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 13

Máscara		I/A – 4°. Nível
Promotor de aderência		----
Tipo de fotoresiste		FR1518
Centrifugação	Velocidade	7000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	90 °C
	Tempo	1 minutos
Exposição à UV	Comp. de onda	405 nm
	Modo	Potência Constante – CP
	Potência	190 mWcm-2
	Tempo	20 segundos
Revelação	Revelador	MIF300 puro
	Tempo	30 segundos
Hard bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	120 °C
	Tempo	15 minutos

Após o processo de fotolitografia e *hard bake*, Figura 28, as amostras são mergulhadas em ácido hortofosfórico para corrosão úmida do filme de *Al*. As amostras devem ser observadas até que seja notado o desprendimento das camadas corroídas de *Al*. Nesta ocasião remove-se a lâmina do ácido, procedendo-se abundante enxágüe em água DI e secagem em jato de nitrogênio. A corrosão deve ser verificada em microscópio para que se tenha certeza da correta definição das linhas e *pad's*.

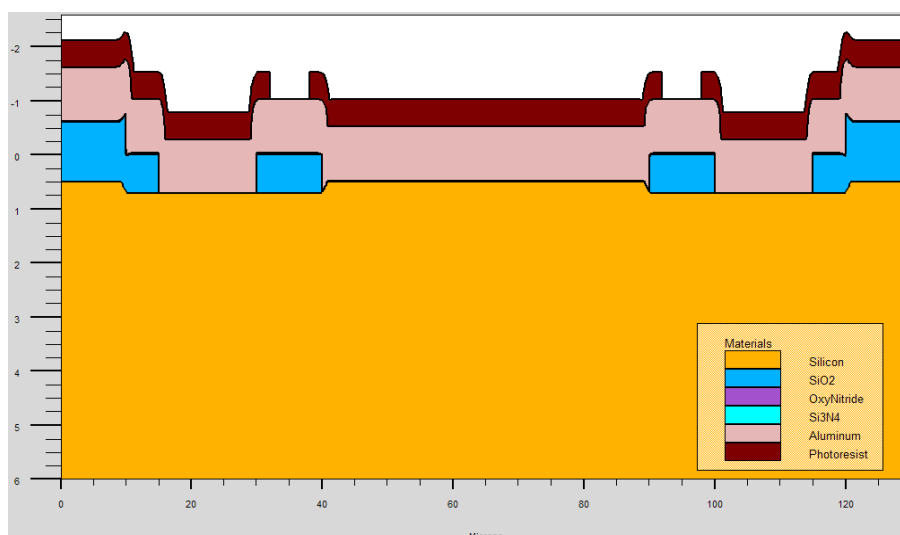


Figura 28 – Amostra com padrão transferido.

Uma vez completada a corrosão do *Al*, as amostras são submetidas à limpeza orgânica, enxaguadas e secas. A Figura 29 mostra as linhas de interconexão após a corrosão do *Al* e remoção do FR através da limpeza orgânica.

Nesta etapa do processo de fabricação é possível realizar medidas elétricas dos transistores de controle disponíveis nas diversas pastilhas, *dies*. Entretanto, espera-se encontrar resistências série elevadas e variações do valor de V_T , decorrentes da falta de contato ôhmico entre metal e substrato nas regiões de fonte, dreno e porta, causada pela não sinterização do *Al* depositado, bem como na face posterior das amostras onde até então não foi depositado um filme de *Al*.

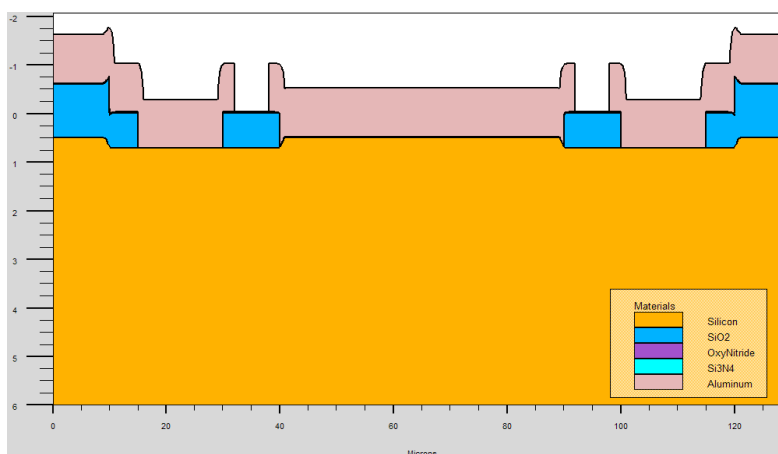


Figura 29 – Amostra com linhas de interconexão de fonte, dreno e porta definidas.

Etapa 14 – Corrosão do alumínio da região ativa dos transistores, porta – Máscara A/A

Realizada a caracterização elétrica dos FETs, faz-se necessário remover o metal depositado sobre a região de porta dos transistores para que possamos construir as camadas automontadas que darão seletividade aos dispositivos fabricados, ou até mesmo realizar medidas de sensibilidade à adsorção de cargas. Ou seja, uma nova etapa de fotolitografia, utilizando a 5ª máscara, A/A, é executada seguindo-se o mesmo procedimento da etapa anterior. Agora apenas o *Al* depositado sobre a porta dos transistores, que estará exposto, será corroído utilizando-se ácido horto fosfórico. A Figura 30 mostra o dispositivo sem o *Al* na porta, ou seja, com o dielétrico de porta exposto para montagem da camada química ou biologicamente ativa.

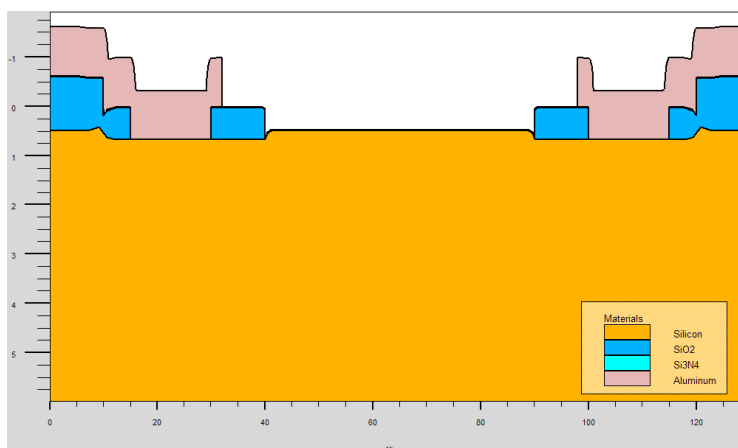


Figura 30 – Transistor com dielétrico de porta exposto.

Etapa 15 - Metalização da face posterior das amostras, costas

Para garantir contato com o substrato, uma camada de alumínio de 1 μm de espessura é depositada na face posterior das amostras, utilizando-se evaporação por feixe de elétrons.

Etapa 16 - Construção da camada de passivação

A superfície dos dispositivos é coberta com uma espessa camada isolante para evitar o curto-circuito iônico entre as linhas de interconexão quando da exposição ao analito conforme ilustra a Figura 31.

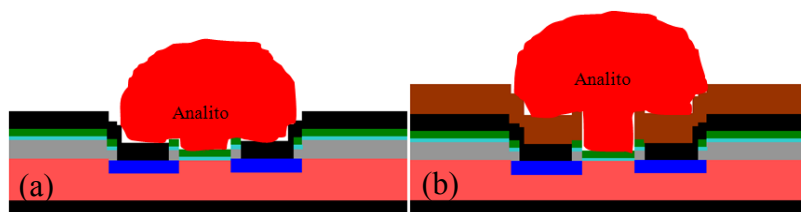


Figura 31 – (a) curto-circuito entre fonte e dreno provocado pela gota de analito, e (b) Camada de passivação evita curto-circuito.

A construção da camada de passivação exige uma etapa de fotolitografia em que inicialmente aplica-se o FR 4620, realiza-se *pré-bake*, e faz-se uma exposição sem máscara. A seguir aplica-se o FR 5214, realiza-se *pré-bake*, e faz-se a exposição com máscara para transferência da estrutura das portas e dos *pads* que serão abertos. Os parâmetros do processo de fotolitografia encontram-se listados na Tabela 8.

Montada a camada de passivação toda a superfície dos dispositivos estará coberta por uma camada isolante com espessura de aproximadamente 7 μm , com exceção das regiões de porta e *pads* que estarão expostas para introdução do analito e contato das pontas de prova, respectivamente. Finalmente realiza-se *hard bake* em placa quente a 120 $^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos. A Figura 32 ilustra a camada de passivação descrita.

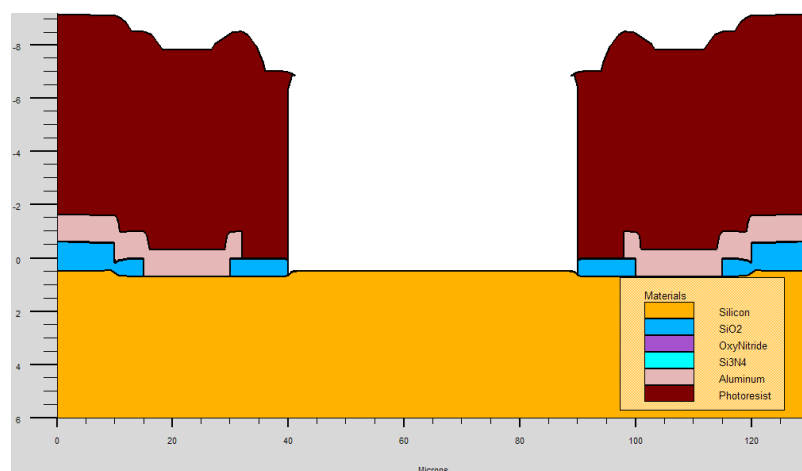


Figura 32 – Dispositivo com superfície coberta por camada de passivação para evitar curto-circuito iônico.

Tabela 8 – Parâmetros do processo de fotolitografia – Etapa 16

Máscara		Sem máscara
Tipo de fotoresiste		FR4620
Centrifugação	Velocidade	4000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	90 °C
	Tempo	30 minutos
Exposição à UV	Comp. de onda	405 nm
	Modo	Intensidade Constante 2 – CI-2
	Potência	9 mWcm ⁻²
	Tempo	4 segundos
Máscara		N/G – 6º. Nível
Tipo de fotoresiste		FR5214
Centrifugação	Velocidade	4000 rpm
	Tempo	40 segundos
Pré-bake	Tipo	Em placa quente
	Temperatura	90 °C
	Tempo	4 minutos
Exposição à UV	Comp. de onda	405 nm
	Modo	Intensidade Constante 2 – CI-2
	Potência	9 mWcm-2
	Tempo	40 segundos
Revelação	Revelador	AZ400K/H ₂ O (3:1)
	Tempo	10 segundos
Hard bake	Tipo	Em prato quente
	Temperatura	120 °C
	Tempo	15 minutos

Simulação dos processos de fabricação

Durante o processo de fabricação dos capacitores MIS e das matrizes de FETs as diferentes etapas foram simuladas. A simulação foi realizada para auxiliar no projeto do processo. Foram utilizados parâmetros de processo tais como: tipo de íon, dose, energia, inclinação e rotação da lâmina, no processo de implantação iônica; parâmetro dos processos de oxidação, recozimento, ativação e difusão de dopantes; espessura dos filmes obtidos da caracterização física; e características do substrato como concentração de dopantes, resistividade e orientação cristalográfica. Os resultados da simulação e os experimentais foram analisados qualitativamente com o objetivo de identificar sua coerência.

Utilizou-se um simulador de processos e dispositivos da Silvaco Data Systems, empregando-se uma ferramenta denominada DeckBuild que dispõe de três simuladores: SSUPREM3, ATHENA e ATLAS.

O ATHENA é um simulador capaz de realizar simulação bidimensional numérica e física do processo de fabricação de dispositivos semicondutores. Os códigos utilizados e os resultados de simulação são mostrados no Anexo P.

Capítulo 3 – Resultados e Discussões

Foram estudados filmes de nitreto de silício depositados por LPCVD em substrato de silício tipo **p**, com e sem camada almofada de Oxinitreto de Silício; estruturas S_iN_x/S_i e $S_iN_x/S_iO_xN_y/S_i$. Os filmes foram caracterizados física e eletricamente, bem como do ponto de vista da capacidade de imobilização de monocamadas biologicamente ativas. As características dos filmes são comparadas, buscando-se identificar um filme adequado para utilização como dielétrico de porta de FETs química/bioquimicamente sensíveis.

Com o filme que apresentou o melhor desempenho foram fabricadas matrizes de FETs. Os dispositivos de controle, dispostos isoladamente nas pastilhas, permitiram levantar as características elétricas, bem como o comportamento dos FETs quando submetidos a etapas térmicas. A sensibilidade química das matrizes foi verificada aplicando-se analitos com diferentes concentrações de íons H^+ na região de porta dos FETs.

Caracterização dos Filmes Dielétricos

Foram fabricados 8 tipos de estruturas. Inicialmente os substratos foram divididos em dois grandes grupos denominados N e ON, que representam estrutura sem camada almofada de oxinitreto de silício e estrutura com camada almofada, respectivamente. Cada grupo foi subdividido 4 subgrupos denominados N1, N2, N3, N4, ON1, ON2, ON3 e ON4. Os subgrupos diferem pela relação de concentração dos gases utilizados no processo LPCVD quando da deposição dos filmes de SiN_x como apresentado na Tabela 1.

Caracterização Física

A caracterização física dos filmes foi realizada por elipsometria, espectroscopia de absorção de IR, medida da taxa de corrosão em KOH e espectroscopia micro Raman.

Elipsometria

As espessuras e os índices de refração dos filmes mostrados na Tabela 9 foram obtidos por elipsometria utilizando-se um equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2, que utiliza uma fonte de laser He-Ne de comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm e de ângulo de incidência 70° .

Tabela 9 - Espessura e índice de refração dos filmes fabricados.

AMOSTRA	t (Å)	η	[DCS]/[NH ₃]	AMOSTRA	t (Å)	η	[DCS]/[NH ₃]
N1	595	1,959	0,014	ON1	575	1.953	0,014
N3	654	1,990	0,075	ON3	646	1.978	0,075
N4	702	1,935	0,108	ON4	858	1.875	0,108
N2	752	1,958	0,167	ON2	712	1.964	0,167

Os gráficos da Figura 33 e Figura 34 mostram a variação da espessura dos filmes SiN_x , amostras N1, N2, N3 e N4, e SiN_x/SiO_xN_y , amostras ON1, ON2, ON3 E ON4, com a relação de concentração dos gases empregados no processo de deposição, [DCS]/[NH₃],

respectivamente. Observa-se claramente que a taxa de deposição aumenta com aumento da relação de concentração.

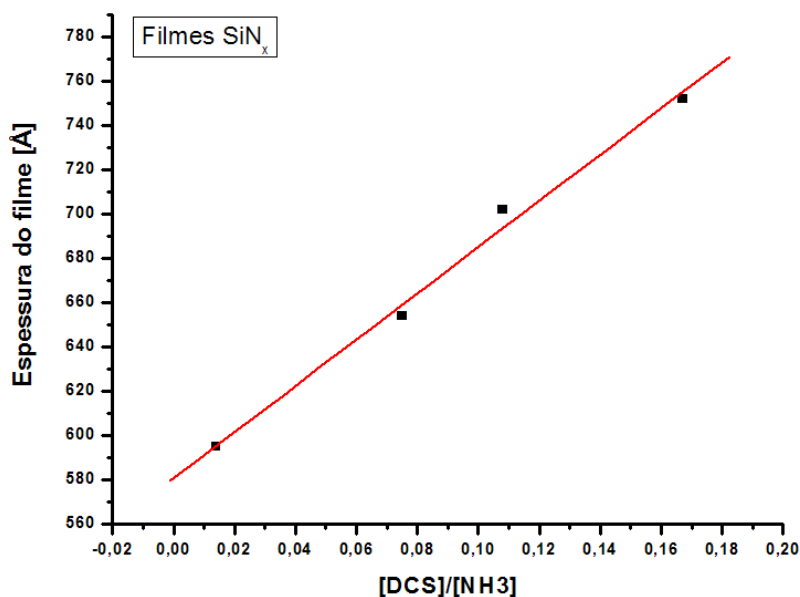


Figura 33 – Variação da espessura dos filmes SiN_x com a relação de concentração dos gases.

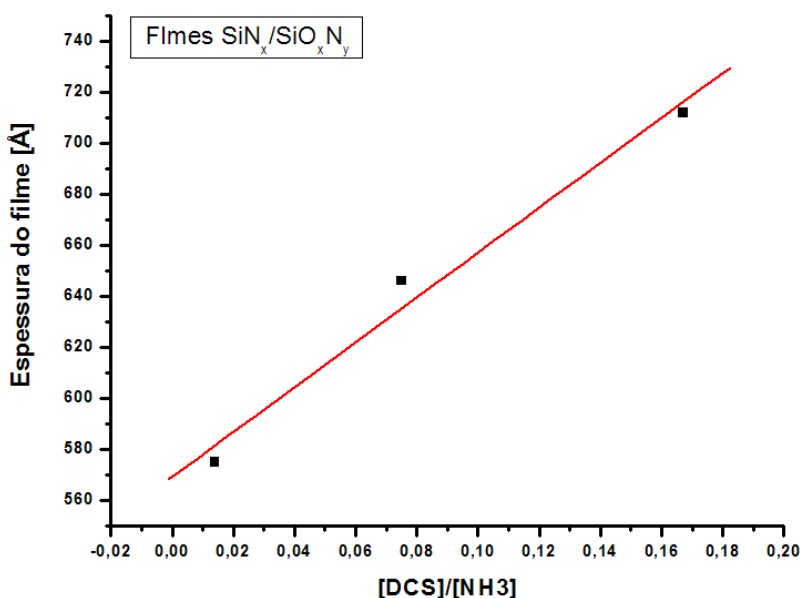


Figura 34 - Variação da espessura dos filmes SiO_xN_y com a relação de concentração dos gases.

Os índices de refração baixos, variando de 1,875 a 1,990, indicam que os filmes depositados são ricos em nitrogênio [24].

Espectrometria de absorção de IR

As ligações químicas presentes nas amostras foram analisadas por espectrometria de absorção de infra-vermelho utilizando-se um espectrômetro do tipo FTIR, *Fourier*

Transform Infra-Red, modelo Digilab-BIO-RAD FTS-4000. A câmara de medida foi purgada com nitrogênio seco para reduzir a presença de H₂O e CO₂ que absorvem IR.

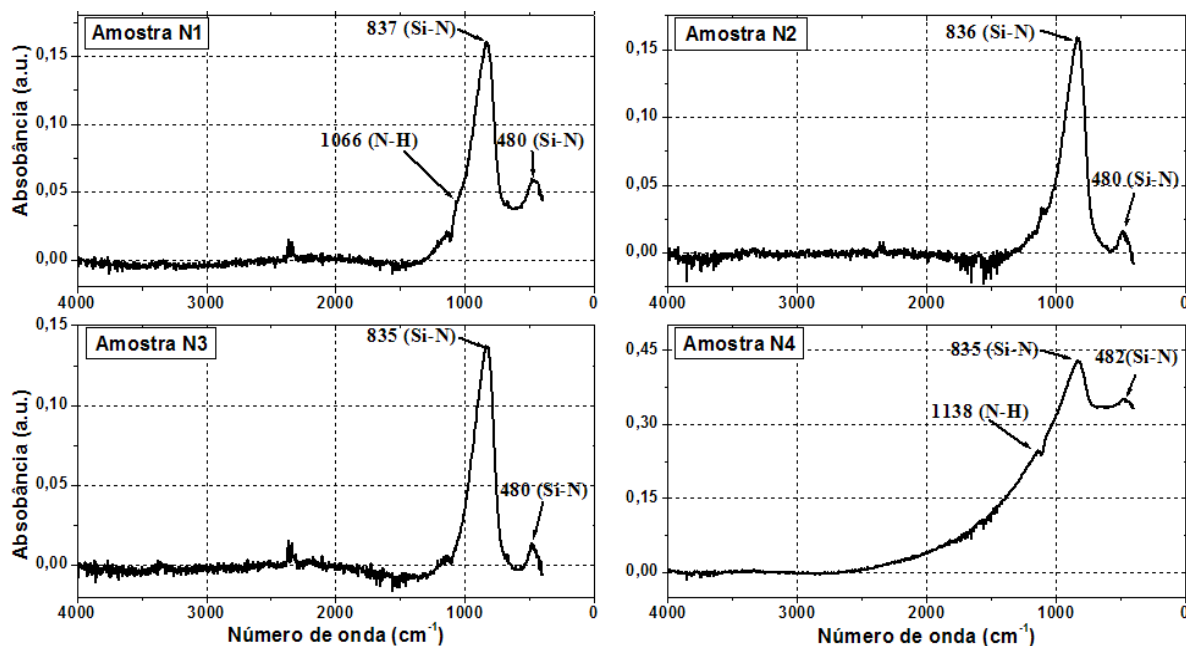


Figura 35 – Espectro IR dos filmes SiN_x, amostras N1, N2, N3 e N4.

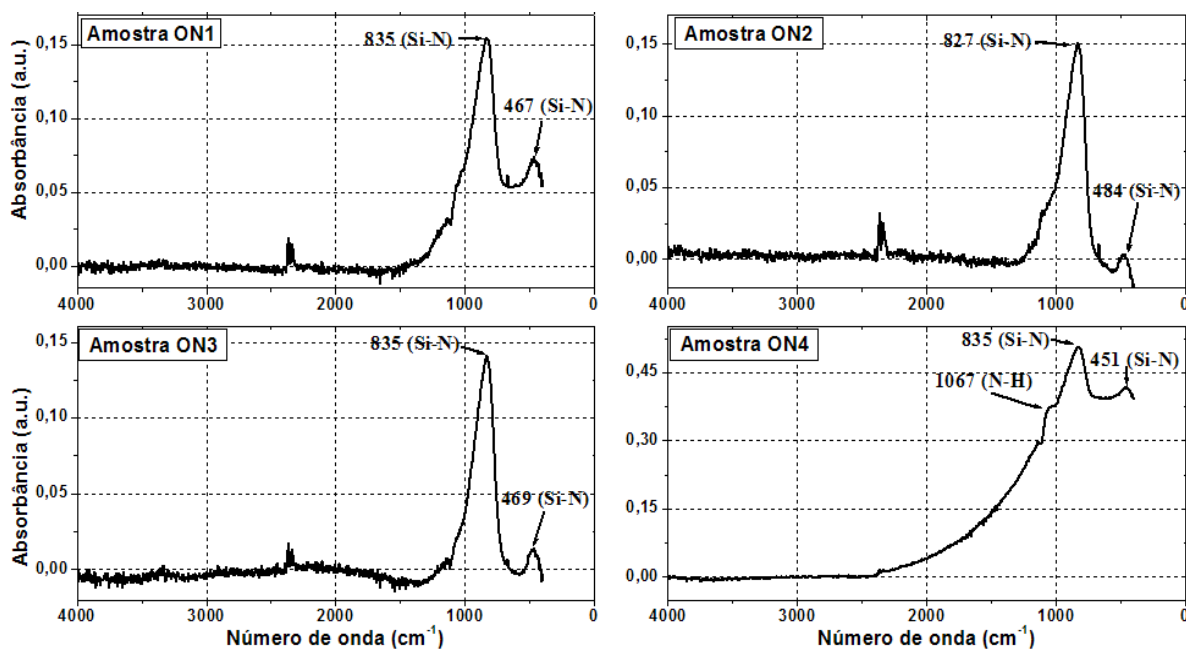


Figura 36 - Espectro IR dos filmes SiO_xN_y, amostras ON1, ON2, ON3 e ON4.

Confirmando os resultados da elipsometria, o espectro FTIR também indica filmes de nitreto de silício ricos em nitrogênio. A Figura 35 e a Figura 36 mostram que o espectro FTIR das amostras são dominados por picos de ligações Si-N, caracterizados pelas absorvâncias ocorridas em duas regiões do espectro para número de onda em torno de $827/837\text{ cm}^{-1}$ e $451/484\text{ cm}^{-1}$. As amostras N4 e ON4 apresentam ligações N-H representadas pelos picos de absorvância na região do espectro de número de onda 1066 cm^{-1} . A inclusão de hidrogênio modifica a composição do filme que passa a ser representado por SixNyHz, tornando-o pobre do ponto de vista da estabilidade química [25].

Taxa de corrosão em KOH

As amostras foram corroidas em uma solução de KOH 10M, monitorando-se a temperatura do processo que se mantém na faixa de $70\text{ a }90\text{ }^{\circ}\text{C}$. A alta taxa de corrosão em KOH das amostras N2, ON2, N4 e ON4, mostrada na Tabela 10, comprova a instabilidade química dos filmes depositados com relação de concentração $[\text{DCS}]/[\text{NH}_3]$ maior.

Tabela 10 – Taxa de corrosão em KOH

Amostra	t (Å)	Tempo de corrosão (min.)	Taxa de corrosão (Å/min)	$[\text{DCS}]/[\text{NH}_3]$	Amostra	t (Å)	Tempo de corrosão (min.)	Taxa de corrosão (Å/min)	$[\text{DCS}]/[\text{NH}_3]$
N1	595	230	2,6	0,014	ON1	575	230	2,5	0,014
N3	654	260	2,5	0,075	ON3	646	260	2,5	0,075
N4	702	32	21,9	0,108	ON4	858	39	22,0	0,108
N2	752	34	22,1	0,167	ON2	712	34	20,9	0,167

Espectrometria Micro-Raman

Com o intuito de analisar as estruturas das amostras do ponto de vista do *stress* provocado pelos filmes, realizaram-se medidas de Espectrometria Micro-Raman buscando-se detectar deslocamentos nos picos principais do substrato de silício. Nesta etapa da investigação utilizou-se um espectrômetro Raman modelo NT-MDT da Molecular Device and Tools for Nano Technology, cujo laser tem comprimento de onda $\lambda = 488\text{ nm}$.

As Figura 37 a Figura 44 mostram o espectro Raman das amostras onde observa-se que logo após a deposição, sem recozimento, os diferentes filmes provocaram diferentes deslocamentos no pico principal do substrato de silício. Entretanto, todos os deslocamentos são positivos, sendo que após 40 minutos de recozimento em ambiente inerte e a temperatura de $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ os deslocamentos tornaram-se negativos e de igual magnitude.

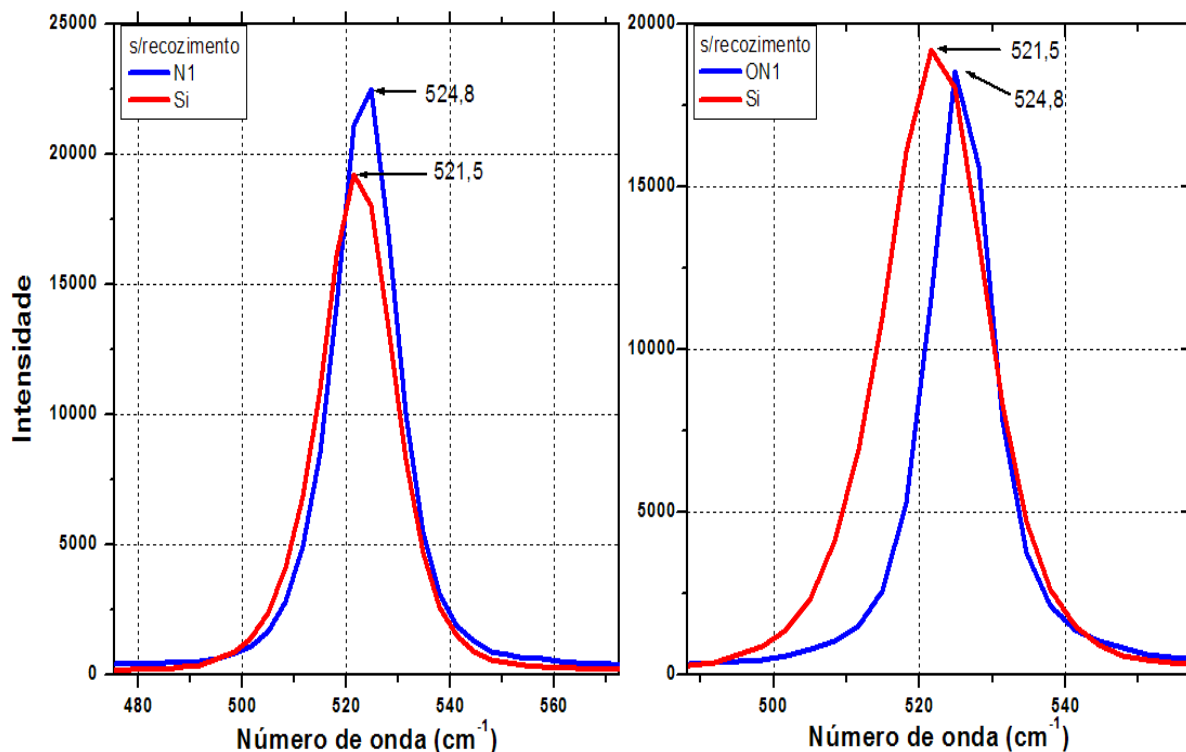


Figura 37 – Espectro micro-Raman das amostras N1 e ON1 sem recozimento.

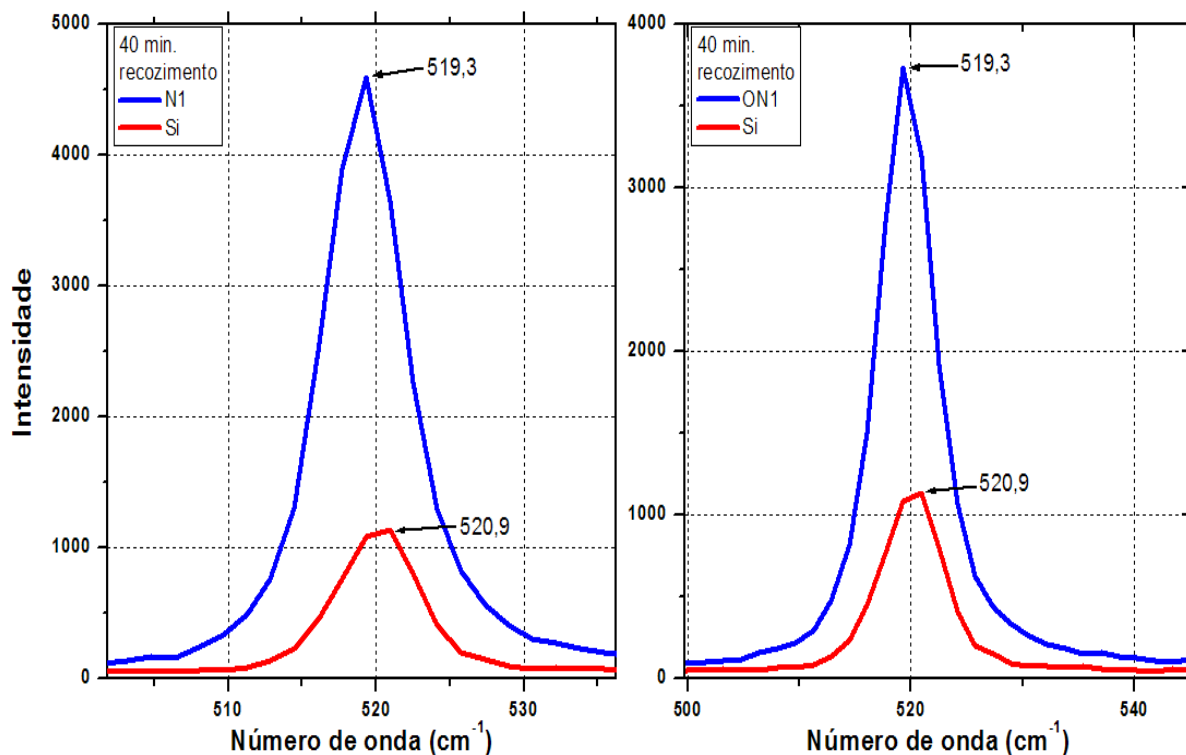


Figura 38 – Espectro micro-Raman das amostras N1 e ON1 com 40 minutos de recozimento.

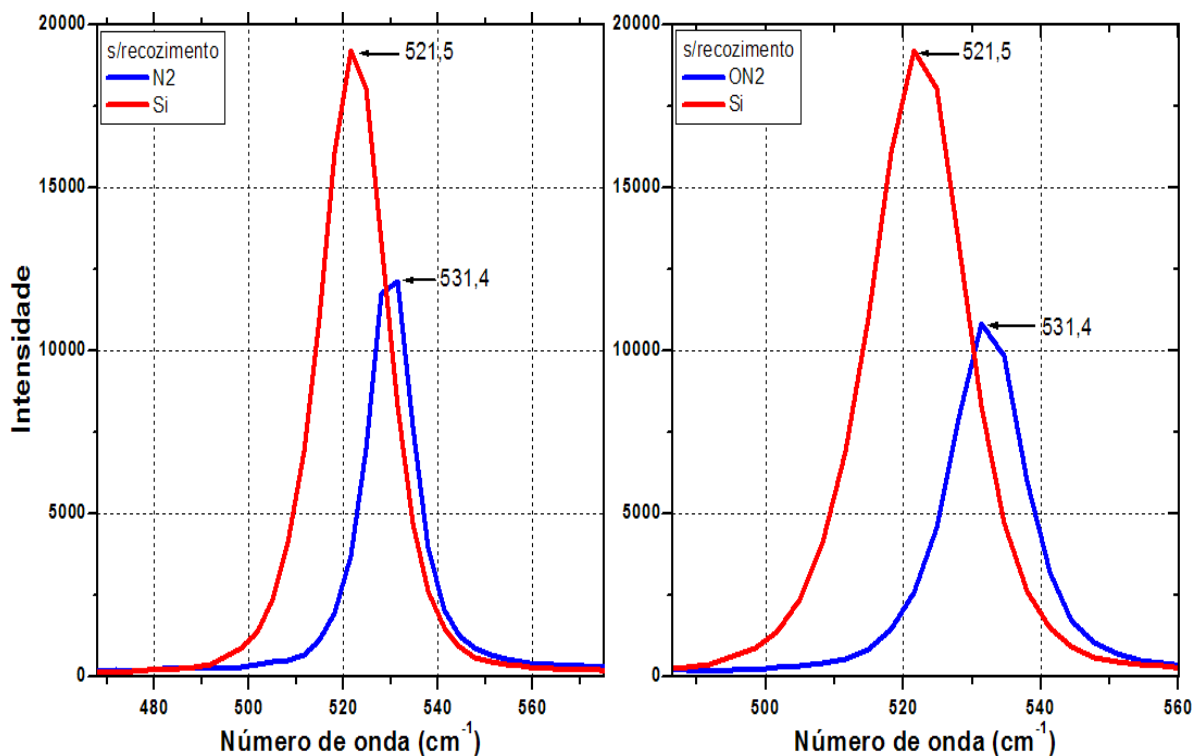


Figura 39 – Espectro micro-Raman das amostras N2 e ON2 sem recozimento

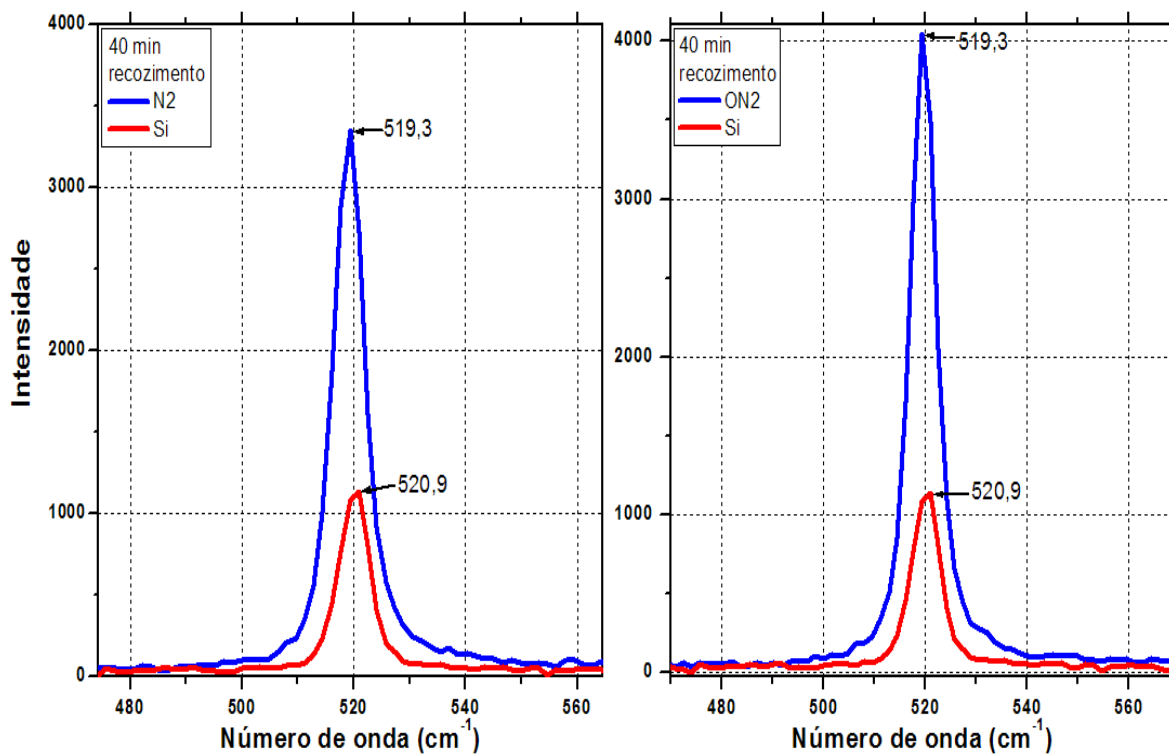


Figura 40 – Espectro micro-Raman das amostras N2 e ON2 com 40 minutos de recozimento.

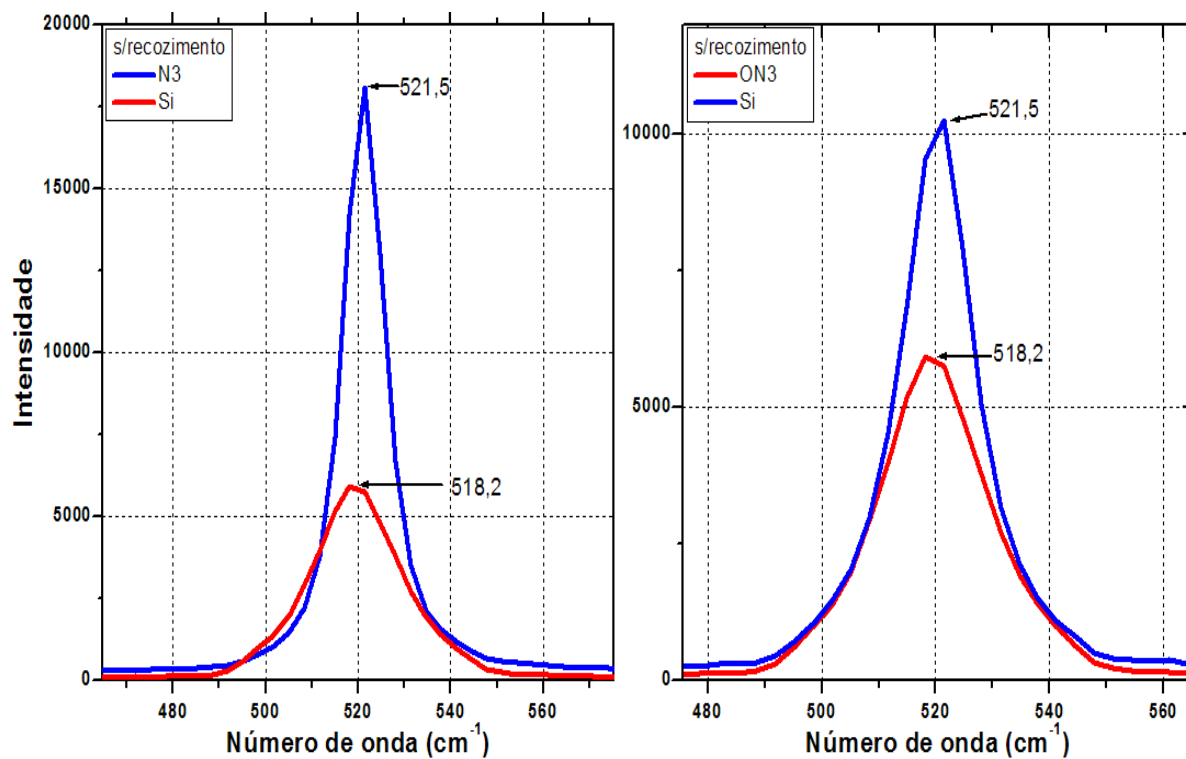


Figura 41 - Espectro micro-Raman das amostras N3 e ON3 sem recozimento

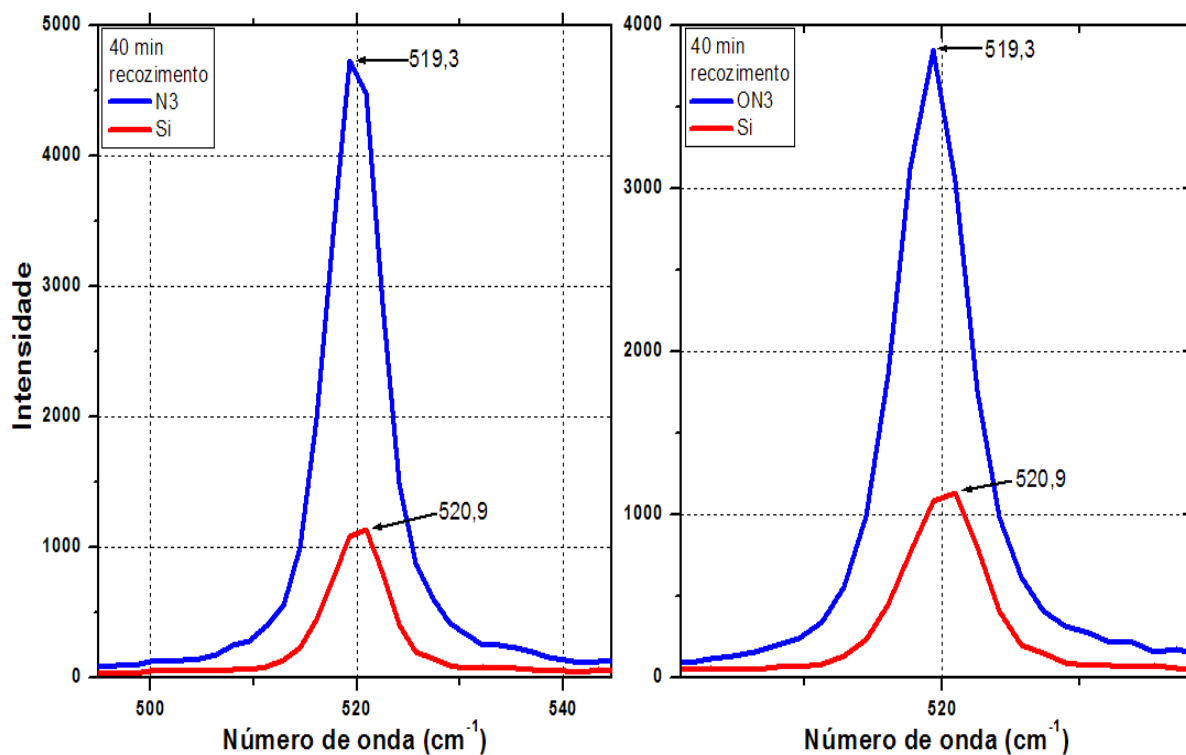


Figura 42 – Espectro micro-Raman das amostras N3 e ON3 com 40 minutos de recozimento.

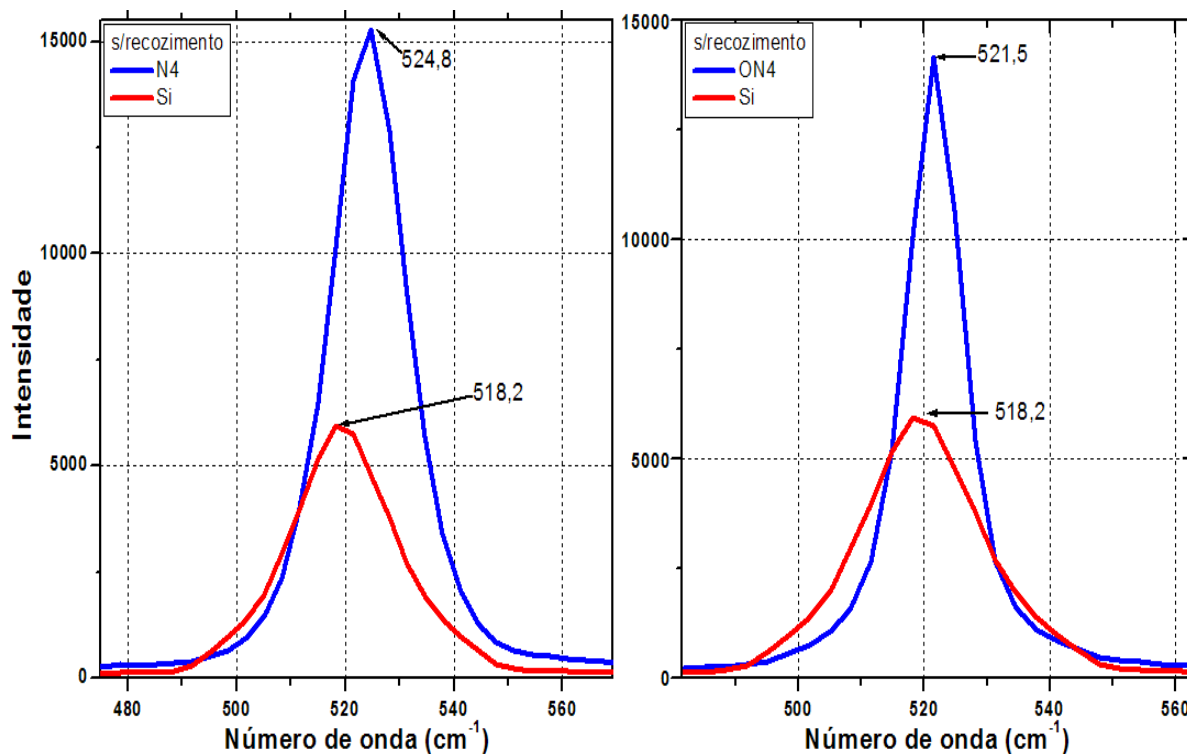


Figura 43 – Espectro micro-Raman das amostras N4 e ON4 sem recozimento.

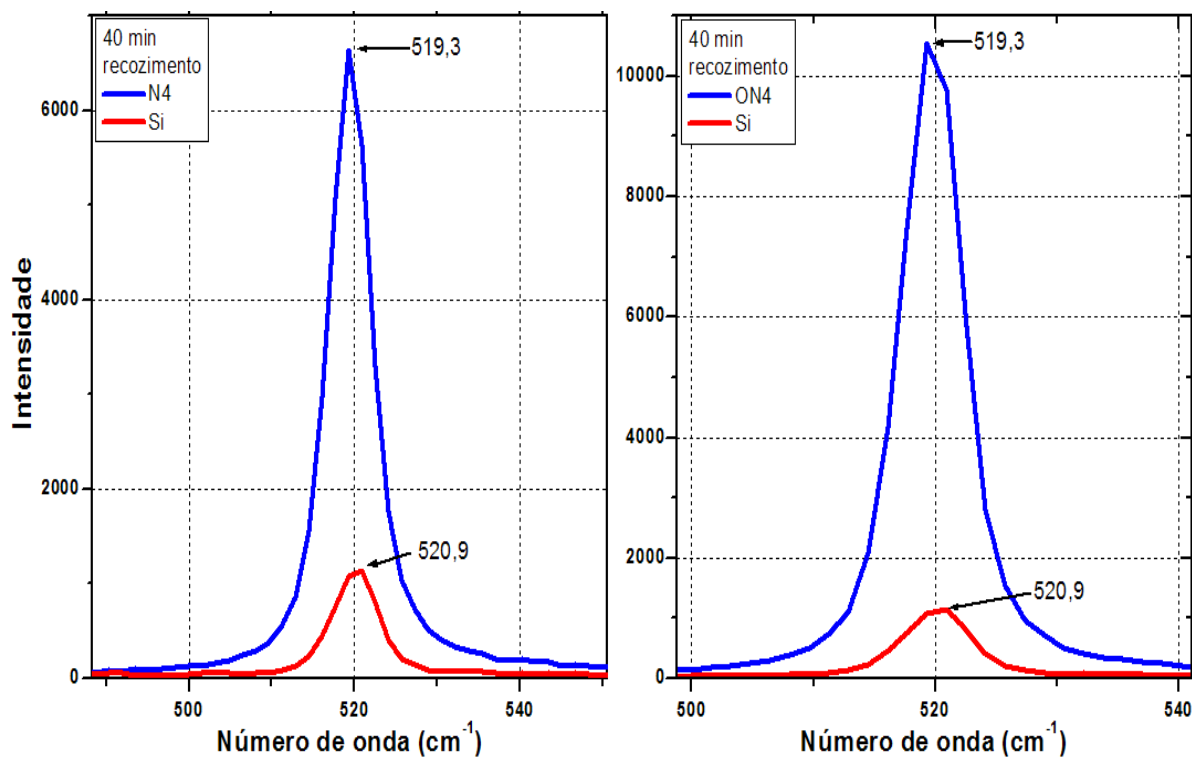


Figura 44 - Espectro micro-Raman das amostras N4 e ON4 com 40 minutos de recozimento

Conforme ilustrado na Figura 45 os deslocamentos positivos, $\Delta W > 0$, no pico principal do espectro Raman indicam *stress* compressivo, enquanto deslocamentos negativos, $\Delta W < 0$, estão relacionados a *stress* tensivo.

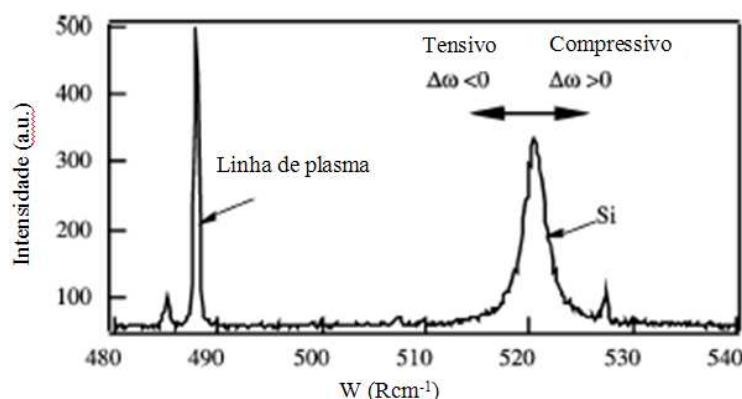


Figura 45 – Espectro Raman do silício monocristalino (De Wolf, 1998).

O deslocamento observado está linearmente relacionado com *stress* provocado pelos filmes depositados nas diferentes amostras. Os espectros Raman foram obtidos em regiões distantes das bordas das amostras, logo podemos assumir *stress* uniaxial e consequentemente uma relação linear Δw e σ [26]:

$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = -2 \times 10^{-9} \sigma(P_a) \quad (3.1)$$

A Tabela 11 mostra o valor dos deslocamentos para as diferentes amostras, bem como o respectivo *stress* calculado com base na relação (3.1). Os diferentes filmes depositados sem recozimento apresentam *stress* compressivo, cujo valor aumenta proporcionalmente com o aumento da relação de concentração de gases, $[\text{DCS}]/[\text{NH}_3]$, utilizados no processo LPCVD. Entretanto, com a densificação do nitreto provocada pelo recozimento todos os filmes passam a apresentar *stress* tensivo de igual magnitude: +0,8058 GPa.

Tabela 11 - Deslocamentos de frequência Raman e *stress* uniaxial das amostras.

	Amostras	$[\text{DCS}]/[\text{NH}_3]$	$\Delta W (\text{cm}^{-1})$	Stress - σ (GPa)
s/ recozimento	N1	0,014	+3,2942	-1,6471
	N2	0,167	+9,8778	-4,9389
	N3	0,075	+3,2939	-1,6469
	N4	0,108	+6,5881	-3,2940
	ON1	0,014	+3,2942	-1,6471
	ON2	0,167	+9,8778	-4,9389
	ON3	0,075	+3,2939	-1,6469
	ON4	0,108	+3,2939	-1,6469
40 min. Recozimento	N1	0,014	-1,6116	+0,8058
	N2	0,167	-1,6116	+0,8058
	N3	0,075	-1,6116	+0,8058
	N4	0,108	-1,6116	+0,8058
	ON1	0,014	-1,6116	+0,8058
	ON2	0,167	-1,6116	+0,8058
	ON3	0,075	-1,6116	+0,8058
	ON4	0,108	-1,6116	+0,8058

Capacidade de imobilização de material biológico

Após a formação das monocamadas automontadas de material biológico, as amostras foram avaliadas do ponto de vista da capacidade de imobilização de material orgânico e biológico. Realizou-se a espectrometria de absorção de infra-vermelho. Os novos espectros obtidos, apresentados na Figura 47 e Figura 48, foram comparados com o espectro dos filmes obtidos antes da imobilização, Figura 35 e Figura 36. A modificação observada nos espectros obtidos deve-se à imobilização da proteína IgG na superfície dos filmes.

Moléculas orgânicas, tais como os grupos O-H, N-H, C=O, C-N e C-O, são os principais constituintes das proteínas. As bandas mais intensas do espectro das proteínas são devidas principalmente aos grupos peptídicos. Conforme ilustrado no espectro característico de proteínas da Figura 46, nos espectros obtidos, Figura 47 e Figura 48, a banda intensa, larga e centrada em 3300 cm^{-1} deve-se principalmente ao estiramento do grupo NH – Amida A. As bandas intensas entre 1700 e 1600 cm^{-1} e entre 1600 e 1500 cm^{-1} , são conhecidas como bandas de amida I e amida II, respectivamente. A banda de Amida I é devida principalmente ao estiramento da ligação C=O dos grupos peptídicos, e a de Amida II ao estiramento da ligação C-N e a deformação angular da ligação N-H, ambas também dos grupos peptídicos. Os outros sinais de baixa intensidade entre 3100 e 2800 cm^{-1} e abaixo de 1500 cm^{-1} são devidos a outras vibrações de menor importância [27, 28 e 76].

Os espectros obtidos demonstram a imobilização de IgG na superfície dos filmes, sendo mais evidente naquelas funcionalizadas com APTS 5%.

Observa-se que as amostras N1, ON1, N3 e ON3, mais ricas em Nitrogênio, apresentam maior capacidade de imobilização de material orgânico e biológico, enquanto que os filmes N2, ON2, N4 e ON4, com maior concentração de hidrogênio, mostram menor capacidade de imobilização.

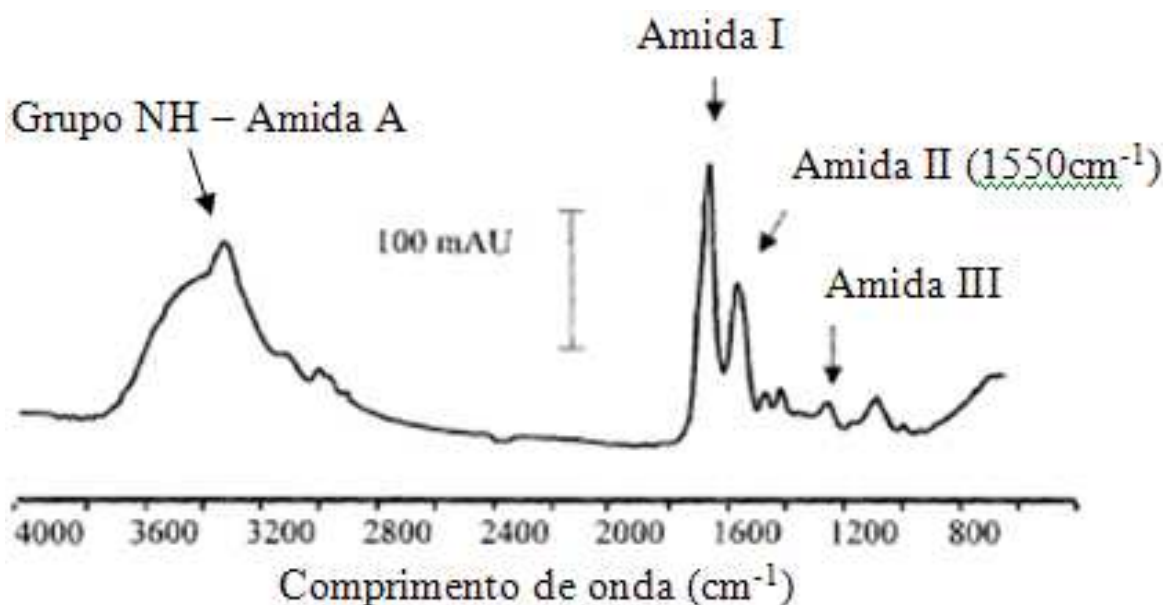


Figura 46 – Espectro de absorbância de IR para proteínas (Jyisy Yang, 2006).

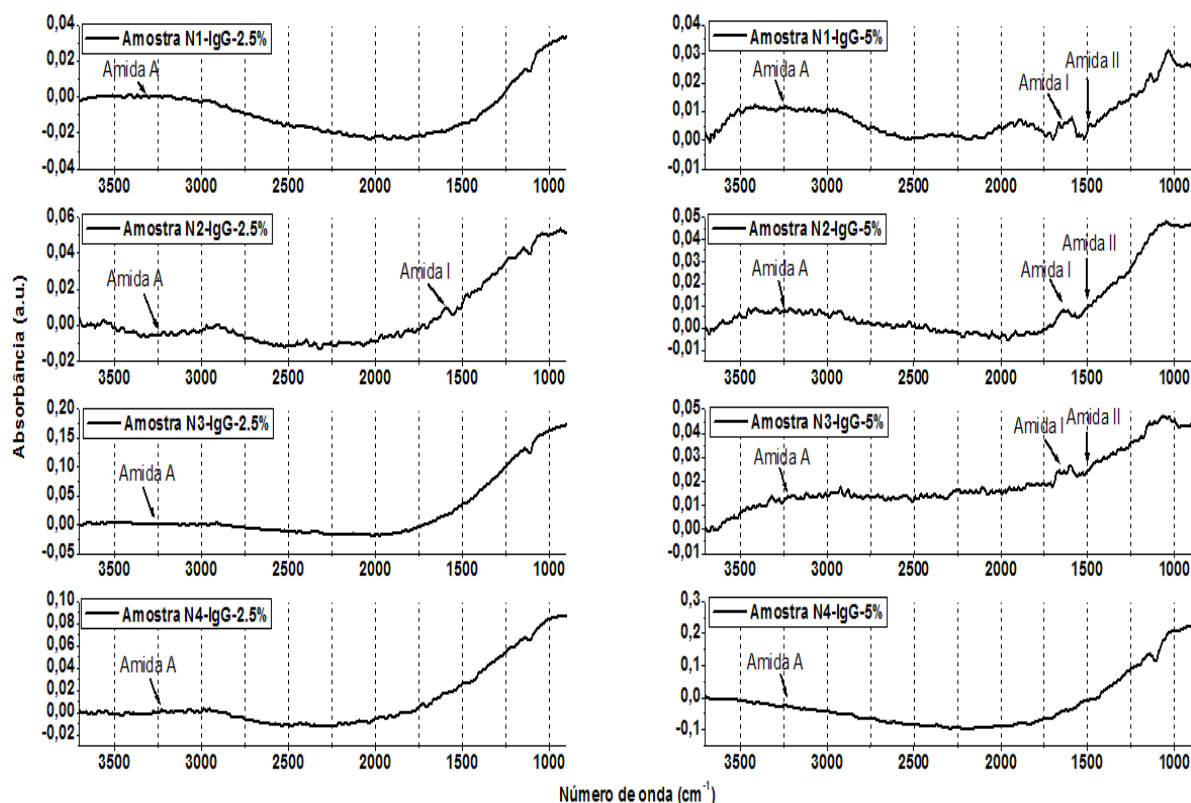


Figura 47 – Amostras N1, N2, N3 e N4 funcionalizadas em APTS 2,5% e 5% e com IgG imobilizada.

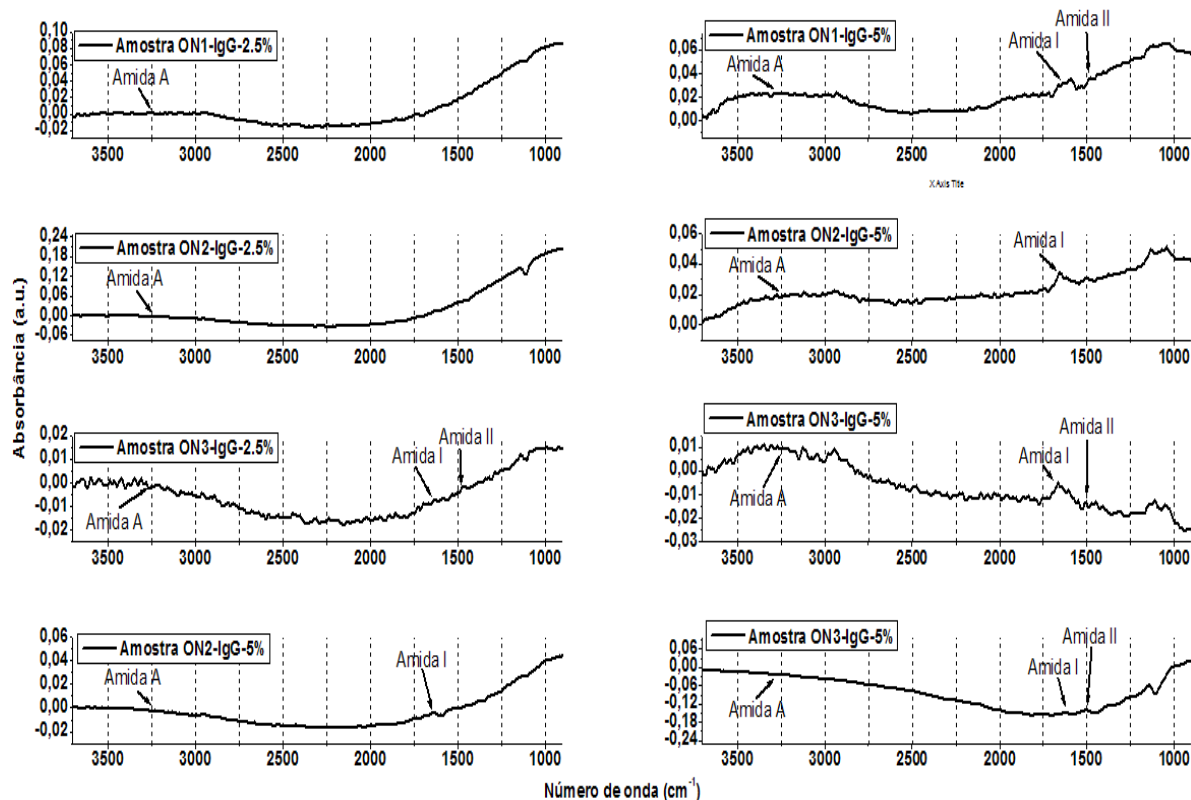


Figura 48 - Amostras ON1, ON2, ON3 e ON4 funcionalizadas em APTS 2,5% e 5% e com IgG imobilizada.

Caracterização Elétrica dos filmes dielétricos

Utilizando-se os capacitores MIS fabricados, um analisador de parâmetros Keithley 4200-SCS, um capacitômetro Keithley 590, uma fonte SMU Hp 16058, usada para aplicar e medir corrente e tensão, e uma estação de ponteiros MicroZoom II, realizaram-se medidas C-V de alta frequência para a caracterização elétrica dos filmes. Das curvas C-V obtidas, utilizando o método recursivo apresentado no Anexo F, foram extraídas informações referentes à densidade de cargas na interface dielétrico/semicondutor e a tensão de banda plana. As curvas permitiram ainda observar o comportamento dos filmes versus tempo de recozimento a 430 °C para sinterização dos eletrodos.

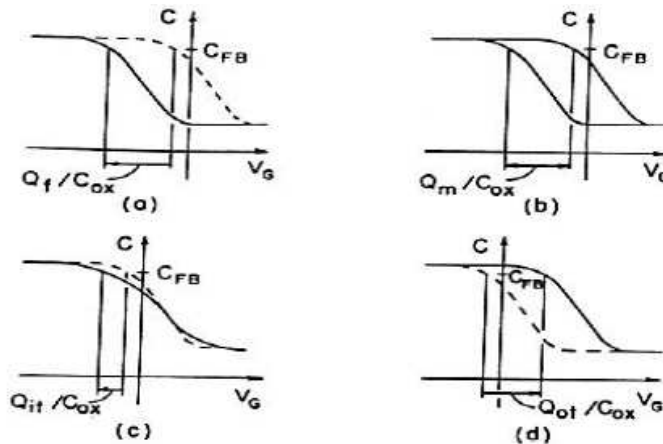


Figura 49 – Deslocamentos na curva C-V de alta frequência provocados pela presença de cargas (a) cargas fixas, (b) cargas móveis, (c) cargas capturadas na interface e (d) cargas capturadas no óxido (F.J.Feigl, 1983).

Em uma estrutura MIS normalmente são encontradas quatro tipo de cargas denominadas: cargas móveis, Q_m , cargas capturadas no óxido, Q_{ot} , cargas fixas, Q_f e cargas capturadas na interface, Q_{it} . A natureza destas cargas é apresentada no Anexo F. A presença das cargas provoca um deslocamento das curvas C-V no eixo de tensão como mostrado na Figura 49 [29].

- As cargas fixas no óxido, Q_f , são geralmente positivas, provocam um deslocamento negativo da curva e não exibem histerese;
- As cargas móveis, Q_m , são devidas a íons positivos, que respondem a aplicação de campos locais no óxido, mesmo em temperatura ambiente, e provocam histerese na curva C-V em decorrência da sua movimentação causada pela rampa de tensão aplicada;
- As cargas capturadas no óxido, Q_{ot} , podem provocar um deslocamento negativo da curva, correspondendo à captura elétrons, ou positivo quando são capturadas lacunas. As cargas Q_{ot} também podem causar histerese na curva C-V;
- As cargas capturadas na interface provocam uma distorção na curva C-V de alta frequência. A distorção está associada à densidade de estados quânticos $D_{it}(E)$ de energia introduzidos por defeitos na banda proibida do silício. Os defeitos modificam os tempos de geração e recombinação de portadores minoritários,

causando como consequência uma variação ΔV_{FB} na tensão de banda plana medida [29].

Nas curvas C-V de alta frequência das Figura 50 a Figura 53 observa-se que as amostras cujo filme de nitreto de silício foi depositado diretamente sobre o substrato, amostras N1, N2, N3 e N4, apresentam V_{FB} mais negativo, indicando maior densidade de cargas na interface dielétrico/semicondutor, decorrente da pobre passivação da superfície do substrato de Si [30]. Por outro lado, nas amostras que contém a camada dielétrica empilhada constituída de nitreto de silício e oxinitreto de silício (SiN_x/SiO_xNy) amostras ON1, ON2, ON3 e ON4, o oxinitreto de silício passiva muito bem a superfície do substrato fazendo com que as estruturas apresentem menor densidade de cargas. O filme de oxinitreto, além de altamente resistente à radiação ionizante, também apresenta uma quantidade muito pequena de cargas capturadas [31]. A passivação das ligações insaturadas, *dangling bonds*, na interface, reduz a taxa de geração e recombinação. Este efeito é observado nas amostras ON1, ON3 e ON4, Figura 50, Figura 52 e Figura 53, em que para os capacitores polarizados com V_G muito maior que a tensão de banda plana ($V_G \gg V_{FB}$), ou seja, em inversão forte, o semicondutor não consegue manter-se em equilíbrio não havendo tempo para que sejam gerados ou recombinados os portadores minoritários. Nesta condição, a variação de tensão será respondida pelos portadores majoritários da região de depleção, a largura da região de depleção será mantida constante e a capacitância será mantida em seu valor mínimo [32]. Entretanto, nas amostras N1, N2, N3 e N4 para $V_G \gg V_{FB}$ observa-se um aumento na capacitância, ou seja, o sistema tende para o equilíbrio pelo aumento da taxa geração e recombinação provocado pela alta densidade de cargas de interface.

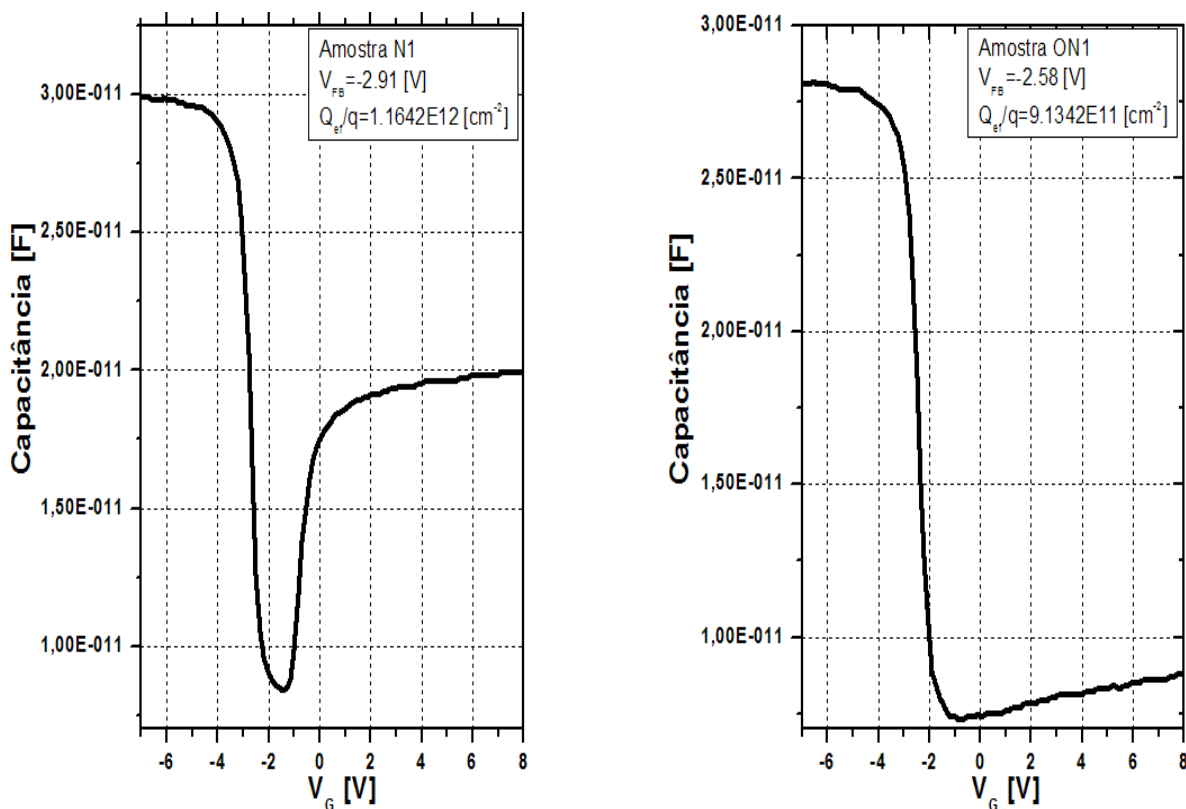


Figura 50 - Curvas C-V - amostra N1 e ON1.

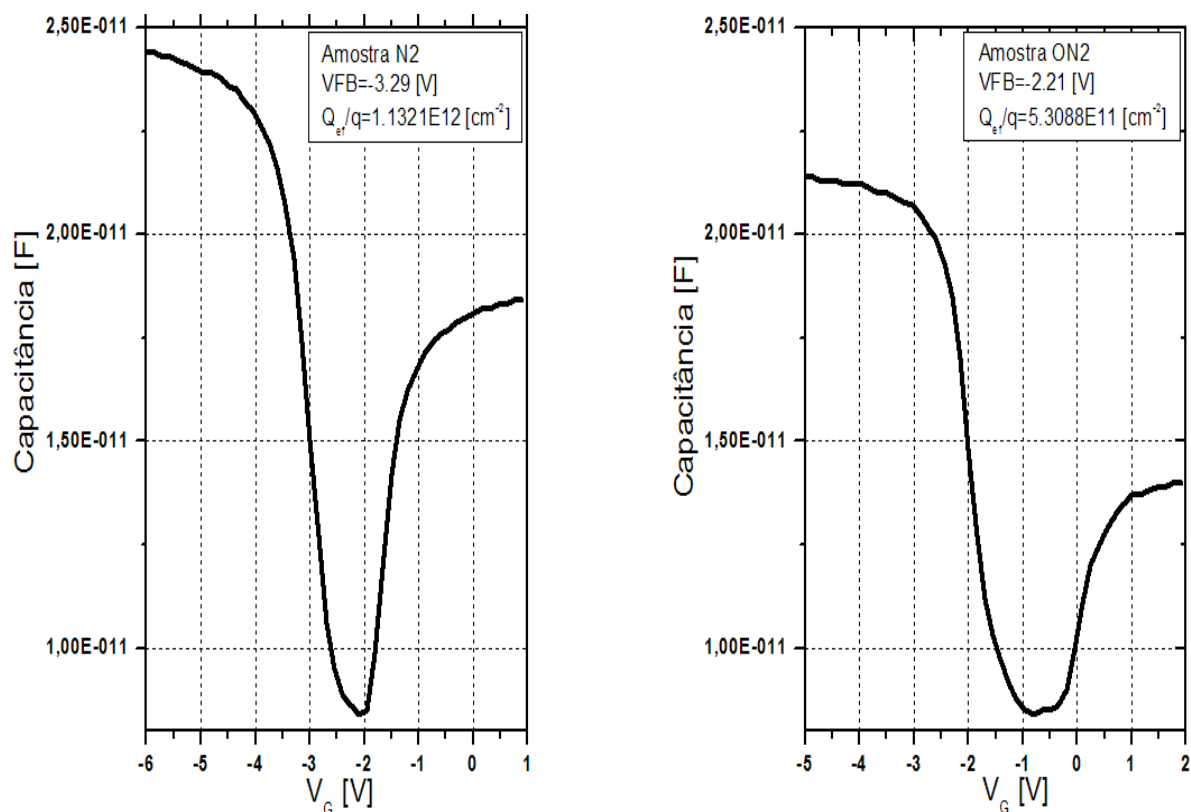


Figura 51 - Curvas C-V - amostra N2 e ON2.

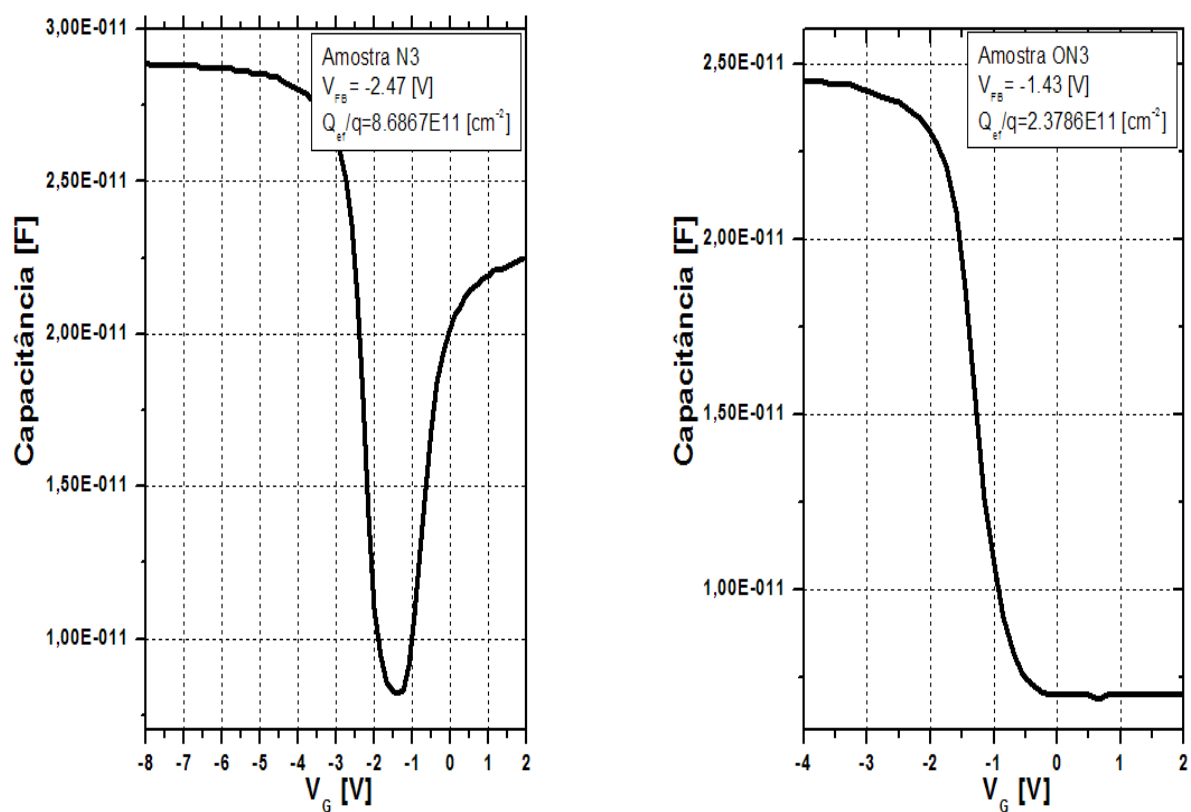


Figura 52 - Curvas C-V - amostra N3 e ON3.

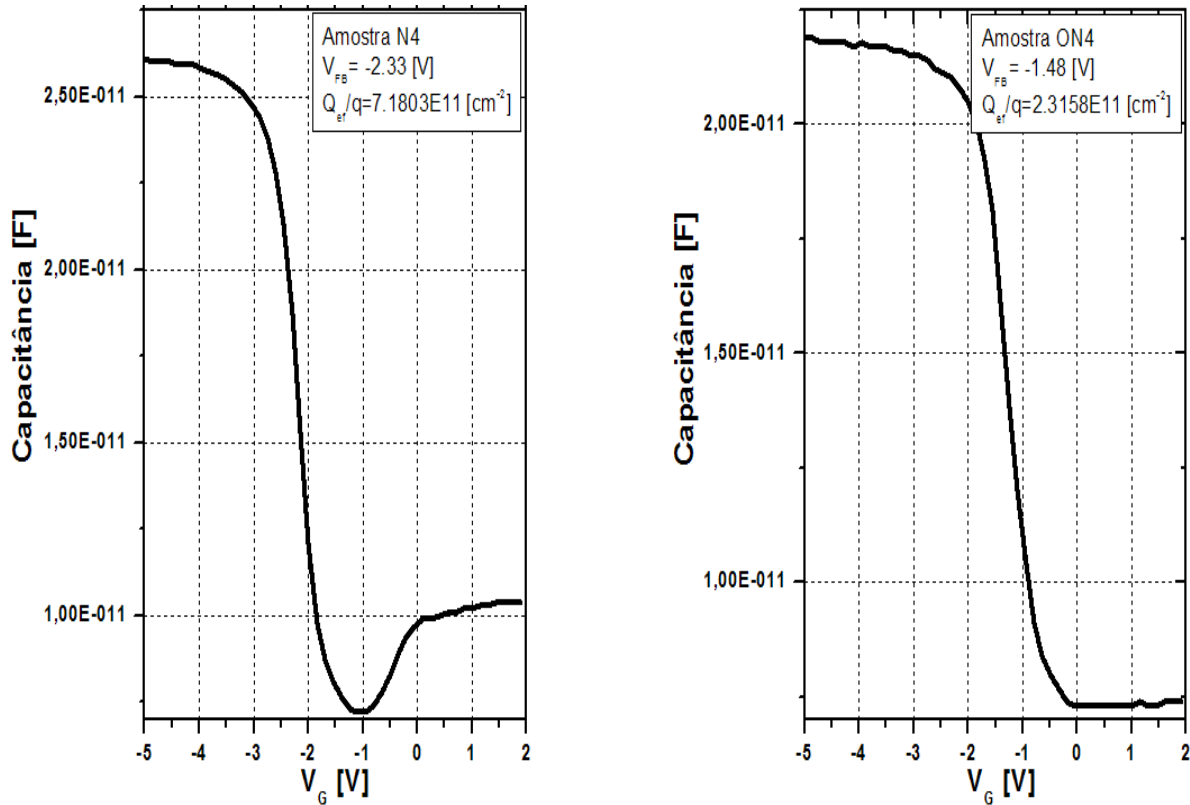


Figura 53 - Curvas C-V - amostra N4 e ON4.

A origem das cargas de interface pode ser explicada com o auxílio da Figura 54 que representa o diagrama de bandas de energia de junções isolante semiconductor, cujas camadas dielétricas de nitreto de silício são fabricadas por deposição química (CVD) e deposição física (PD). Observa-se nos diagramas que ligações insaturadas introduzem estados possíveis no interior da banda proibida - *gap* do Nitreto de Silício. Os principais defeitos são os *dangling bonds* Si e N [33]. O hidrogênio presente nos filmes combina-se com os *dangling bonds* e remove parte dos estados presentes no *gap*: passivação. Durante etapas térmicas de recozimento algumas destas ligações de hidrogênio do filme de nitreto, particularmente as ligações Si-H que são menos estáveis, podem ser dissociadas liberando o hidrogênio. Os átomos de hidrogênio perdidos modificam os defeitos, passando-os da condição de eletricamente inativos para eletricamente ativos [30].

Durante a deposição do Nitreto de Silício por LPCVD e durante as etapas térmicas de recozimento, átomos de Nitrogênio difundem até a interface dielétrico/semicondutor. A introdução de átomos de Nitrogênio provoca a nitridação da interface degradando a estabilidade dos dispositivos. Uma alta concentração de NH_3 nos gases de deposição acentua a nitridação causando grande degradação da interface.

A degradação da interface causada pela nitridação e pela dissociação dos átomos de hidrogênio de passivação dos *dangling bonds* modifica as propriedades de recombinação na interface. A modificação das propriedades de recombinação na interface pode ser notada nas amostras ON1, ON3 e ON4, Figura 50, Figura 52 e Figura 53, onde observa-se claramente que após as etapas térmicas de recozimento os portadores minoritários passam a responder ao sinal de alta frequência fazendo com que a capacitância na região de depleção da curva C-V tenda para o valor de capacitância medido na região de acumulação.

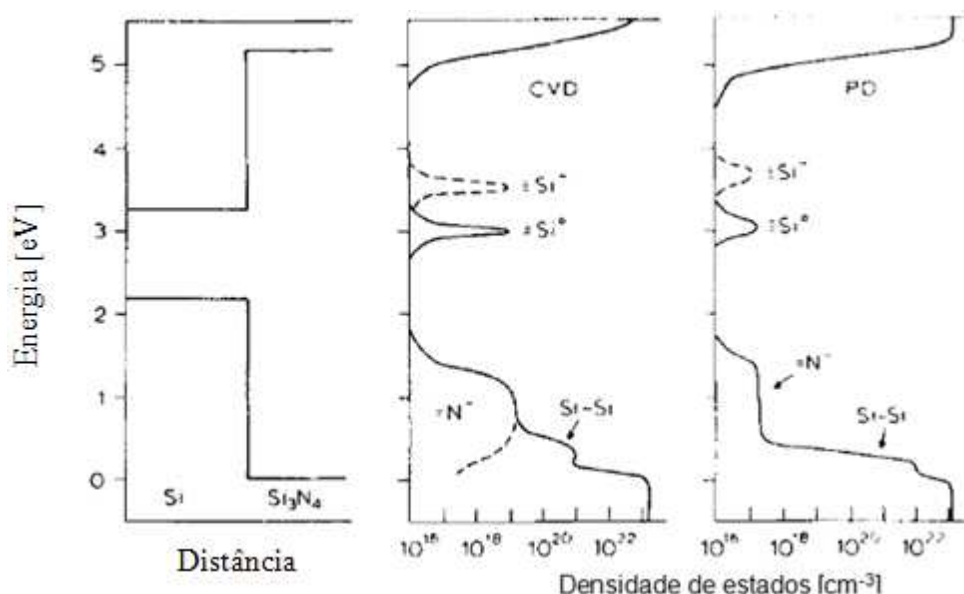


Figura 54 – Densidade de estados presentes na banda proibida do Nitreto de Silício (John Robertson, 1983).

As Figura 55 e Figura 56 demonstram que a realização de etapas térmicas produz ligações insaturadas que constituem armadilhas localizadas no corpo do filme dielétrico e na interface dielétrico/semicondutor, fazendo com que o V_{FB} torne-se mais negativo, V_{FB} diminui. Com o aumento do tempo de recozimento as ligações insaturadas vão sendo consumidas no corpo do dielétrico, deslocando o V_{FB} em direção a zero, V_{FB} aumenta. Entretanto, na interface, as ligações insaturadas não são consumidas na mesma proporção, fazendo com que sejam mantidas as modificações das propriedades de recombinação, ou seja, os portadores minoritários que a princípio não respondiam ao sinal de alta frequência passam a responder.

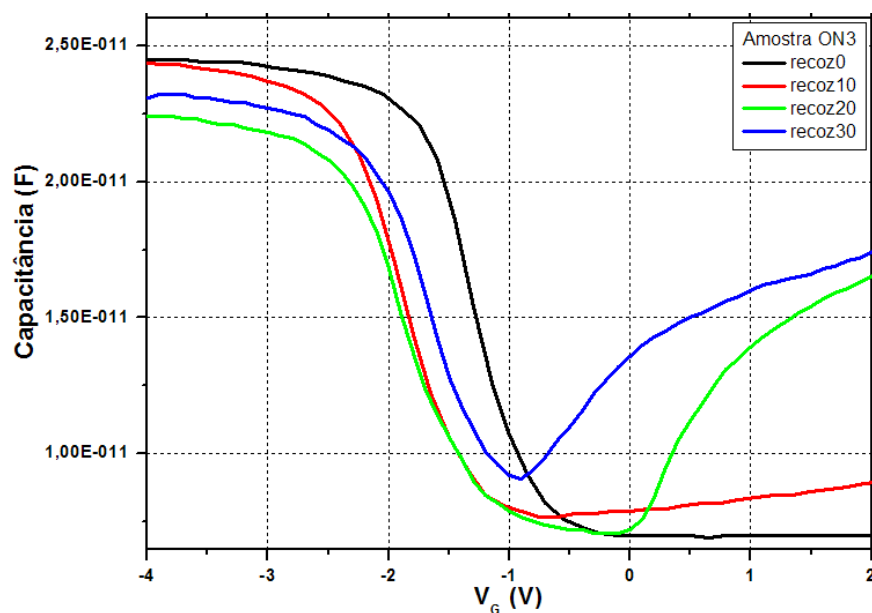


Figura 55 – Curvas C-V - amostra ON3, s/ recozimento e c/ recozimento de 10 min., 20min., e 30min..

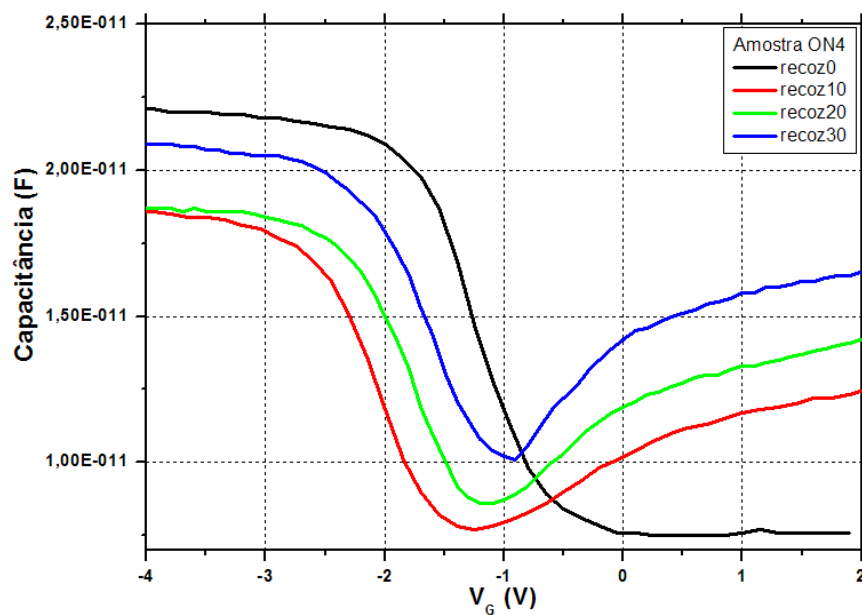


Figura 56 - Curvas C-V - amostra ON4, s/ recozimento e c/ recozimento de 10 min., 20min., e 30min..

Caracterização dos FETs

Caracterização elétrica dos FETs de Controle

Os transistores de controle, isolados da matriz, foram caracterizados utilizando-se um analisador de parâmetros Keithley 4200-SCS, uma fonte SMU Hp 16058 e uma estação de ponteiros MicroZoom II. A Figura 57 mostra detalhe das matrizes de transistores, de um transistor de controle e de um *pad* de polarização dos dispositivos.

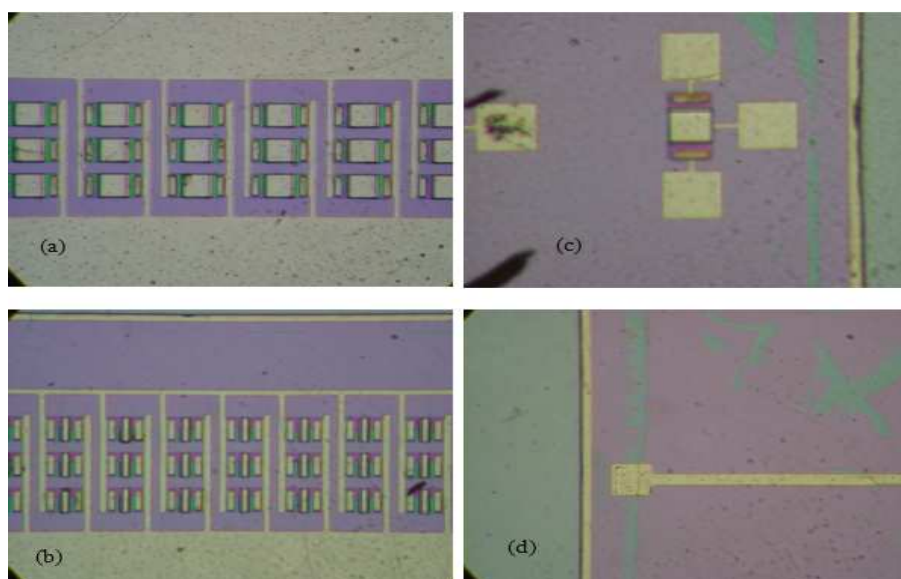


Figura 57 – (a) e (b) matrizes de transistores, (c) detalhe de um transistor de controle e (d) detalhe de um *pad*.

As Figura 58 e Figura 59 mostram respectivamente as curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs. V_{DS} dos transistores, com $L=50\mu m$, $W=50\mu m$. Observa-se seu perfeito funcionamento

Entretanto, a não formação de um contato ôhmico de boa qualidade nas regiões de fonte, dreno, porta e substrato, impediram o funcionamento de alguns dispositivos, sugerindo a necessidade da realização de etapas térmicas subsequentes para sinterização do alumínio depositado.

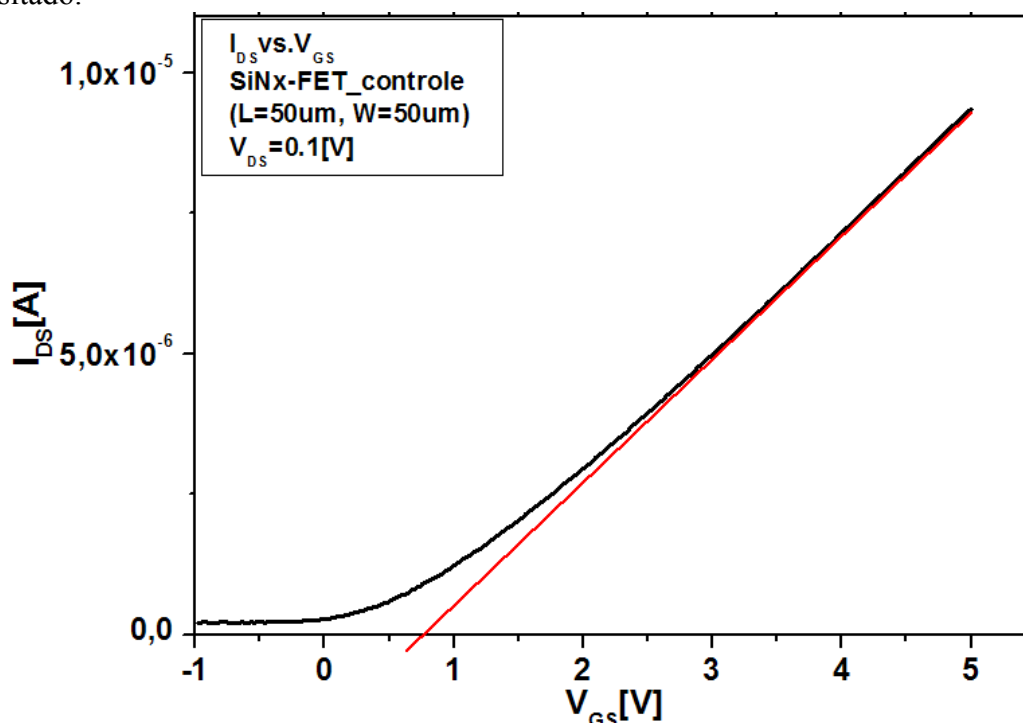


Figura 58 – Curva I_{DS} vs V_{GS} dos transistors fabricados.

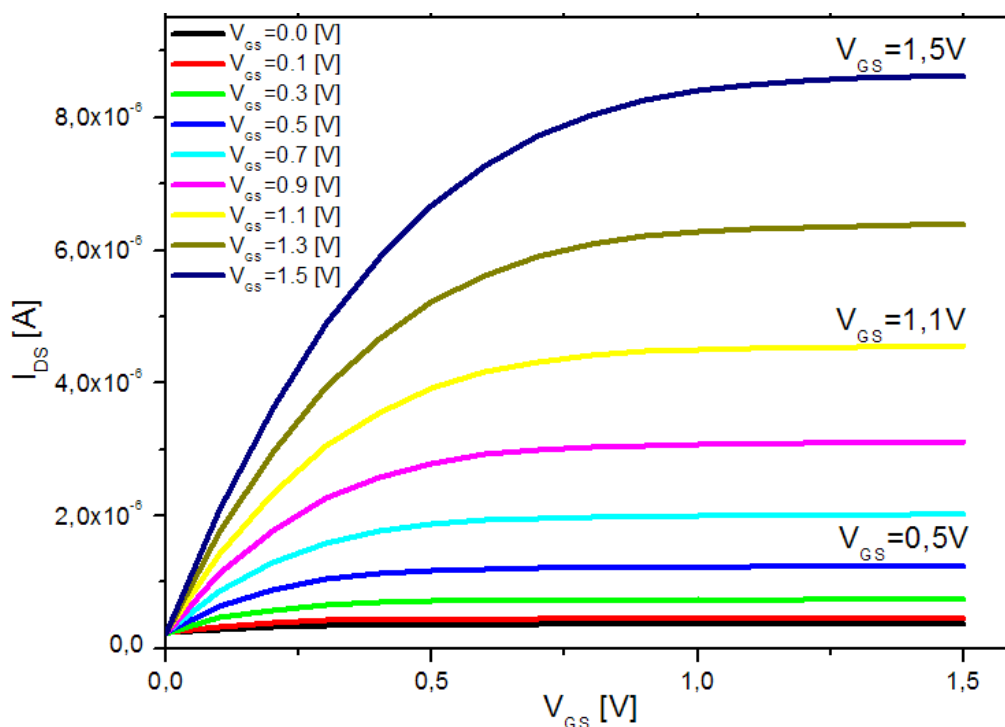


Figura 59 - Curva I_{DS} vs V_{DS} dos transistores fabricados.

Comportamento dos dispositivos com a temperatura

Na etapa de caracterização elétrica dos filmes observou-se que, quando da realização de etapas térmicas, ocorrem modificações nas propriedades de recombinação da interface dielétrico/semicondutor. As Figura 60, Figura 61 e Figura 62 mostram que a degradação da interface modifica o funcionamento dos dispositivos. Os resultados obtidos nesta seção estão de acordo com os resultados obtidos quando da caracterização elétrica dos filmes através de medidas C-V de alta frequência, e com o valor da tensão de limiar dos dispositivos fabricados dada pela Equação 3.2.

$$V_T = V_{FB} + 2\phi_F + \frac{1}{C_{ox}} \sqrt{2 \cdot q \cdot \epsilon_s \cdot N_A \cdot 2 \cdot \phi_F} \quad (3.2)$$

As etapas térmicas iniciais produzem ligações insaturadas, *dangling bonds*, no corpo do dielétrico e na interface dielétrico/semicondutor tornando o valor da tensão de banda plana, V_{FB} , mais negativa, reduzindo consequentemente o valor da tensão de limiar V_T , conforme observado nas Figura 60 e Figura 61. O aumento do tempo de recozimento faz com que os *dangling bonds* localizados no corpo do dielétrico sejam consumidos, deslocando V_{FB} em direção a zero, ou seja, aumentando o valor de V_T como observado na Figura 62. Porém, os *dangling bonds* gerados na interface são parcialmente mantidos, fazendo com que as propriedades de recombinação não retornem para a condição anterior do início das etapas térmicas. Consequentemente, o valor de V_T não retorna à condição inicial e as curvas I_{DS} vs V_{DS} , distorcidas pela mudança das propriedades de recombinação, permanecem modificadas (ver Figura 59, Figura 60, Figura 61 e Figura 62).

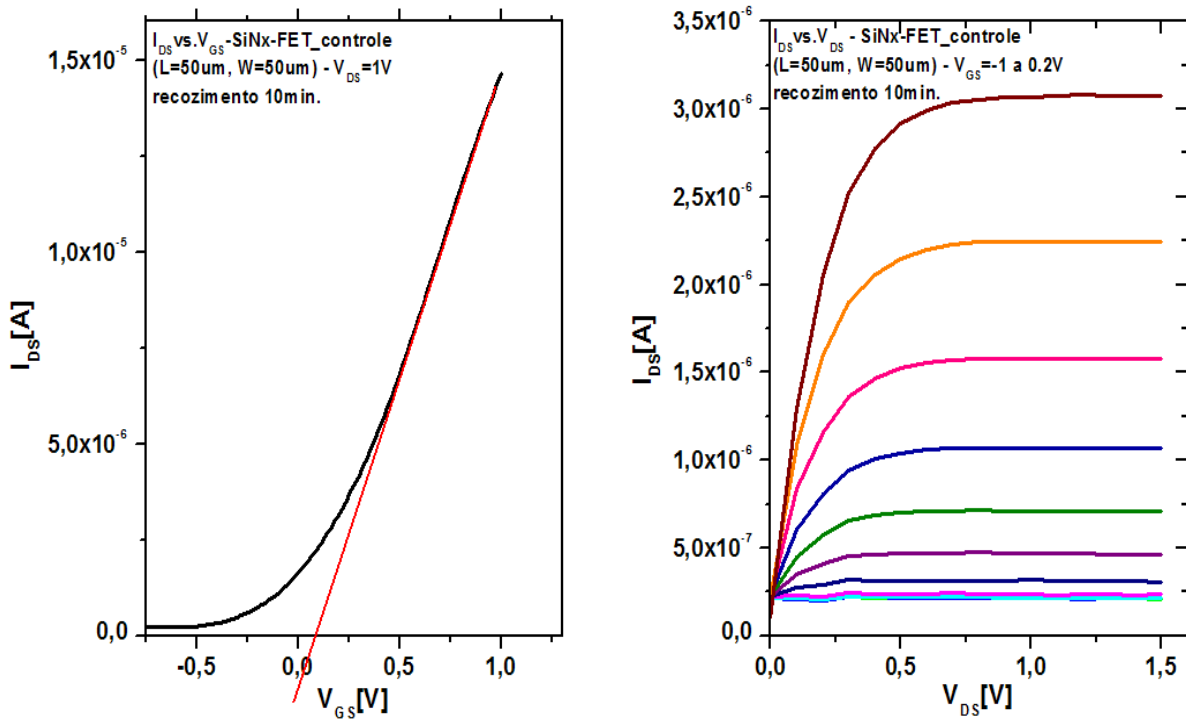


Figura 60 – Curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs V_{DS} obtidas após 10 minutos de recozimento a 430°C.

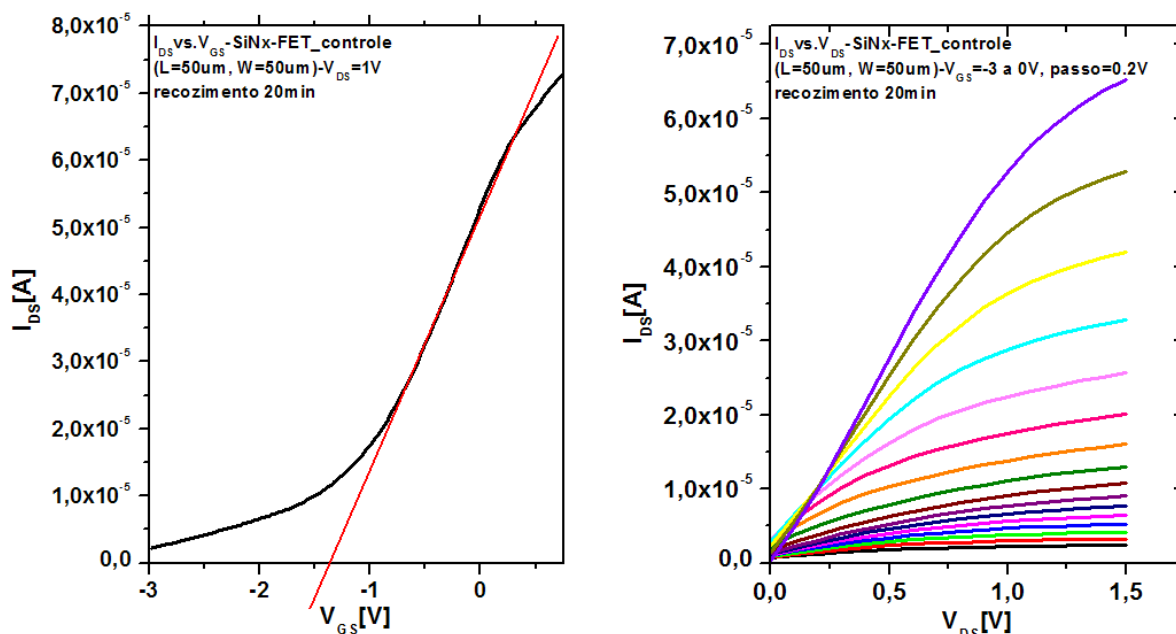


Figura 61 – Curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs V_{DS} obtidas após 20 minutos de recozimento a 430°C.

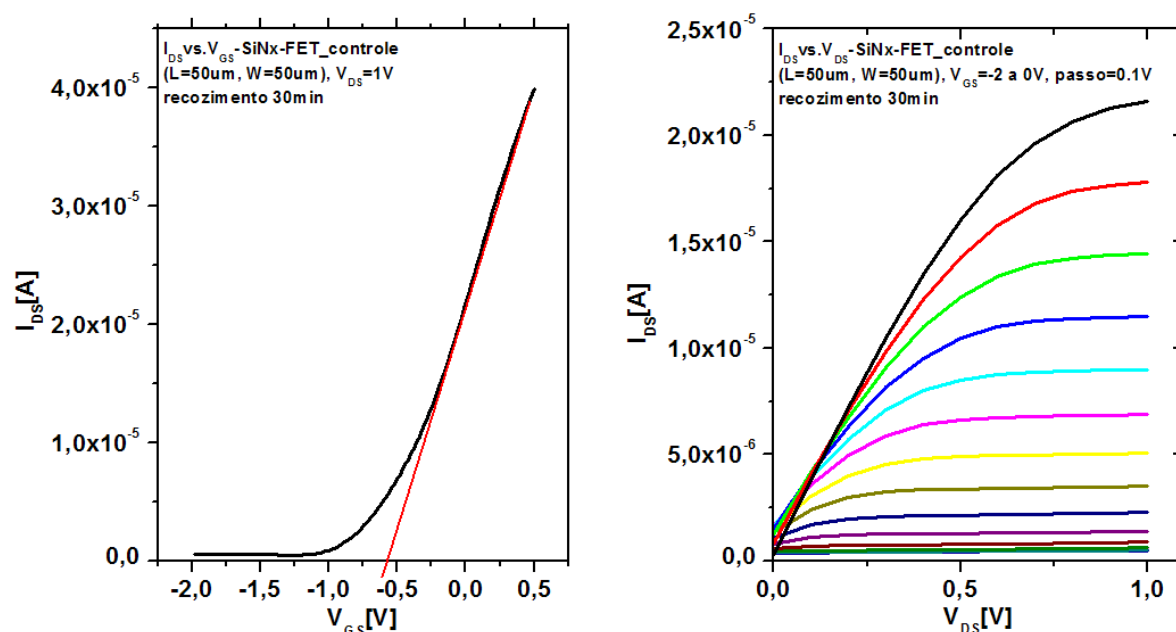


Figura 62 - Curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs V_{DS} obtidas após 30 minutos de recozimento a 430°C.

Sensibilidade química dos FETs

Após a etapa da deposição da camada de passivação para evitar a ocorrência de curto-circuito iônico entre as linhas de interconexões, mostrada na Figura 63, foi analisada a sensibilidade química dos dispositivos. Para tal foram novamente utilizados os equipamentos citados na descrição da caracterização elétrica somados a uma micropipeta e um conjunto de analitos com diferentes valores de pH.

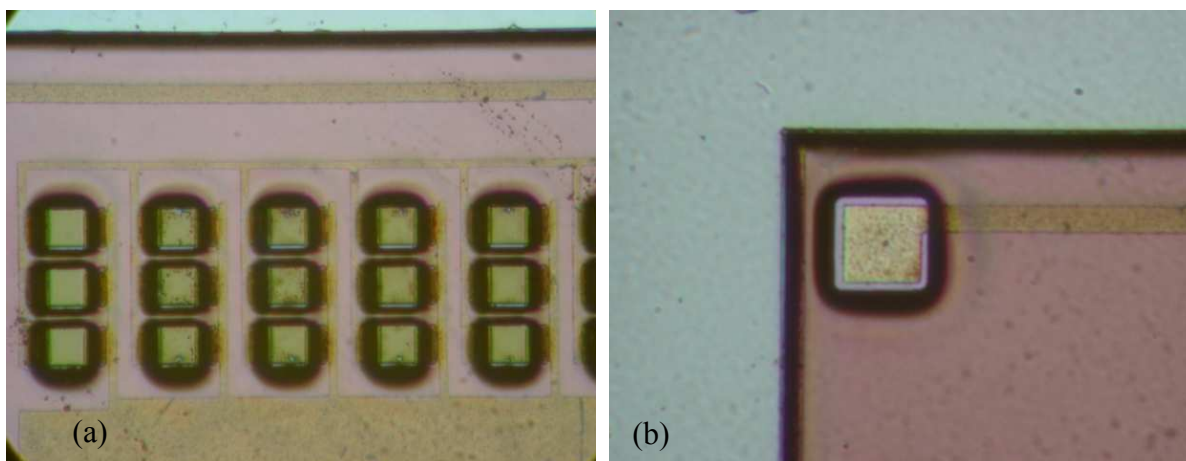


Figura 63 – Detalhe de camada de passivação, abertura da camada de foto resiste – (a) na região dos Gates, e (b) nos *pads* de polarização dos dispositivos.

Após o posicionamento das ponteiros de medida na fonte e no dreno dos dispositivos, gotas de aproximadamente 0,5 μl de analito foram aplicadas na região das portas. A terceira ponteira é então cuidadosamente posicionada de modo a encostar suavemente na superfície da gota de analito e servirá para aplicação de uma tensão de referência que ajudará na formação da camada de inversão e consequente formação do canal.

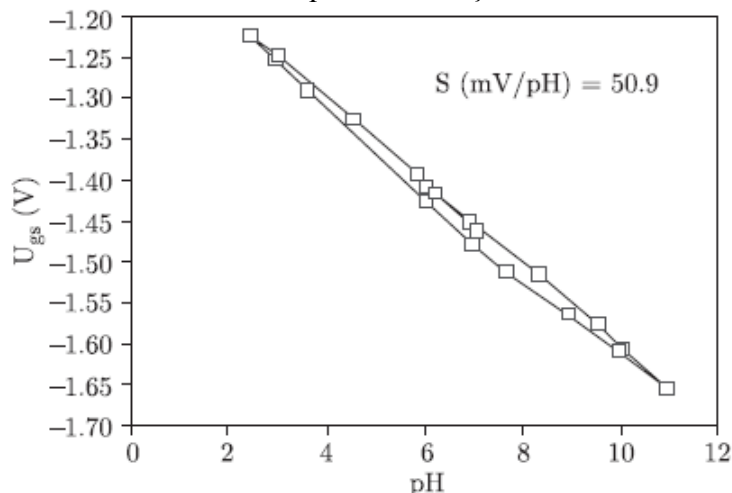


Figura 64 – Variação de V_{GS} com o pH D. (G. Pijanowska, 2005).

Aplicou-se uma tensão de referência constante, V_{GS} , manteve-se a tensão dos drenos em zero Volt, variou-se a tensão aplicada às fontes, V_{DS} , e monitorou-se o comportamento da corrente que flui através dos terminais de dreno e fonte, I_{DS} , para analitos gotejados com valores de pH distintos. A concentração de íons H^+ na solução é obtida pela Equação 3.3.

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (3.3)$$

Logo, tem-se $[H^+]_{pH3} > [H^+]_{pH6} > [H^+]_{pH9}$. Consequentemente, como pode-se observar no gráfico da Figura 64, o potencial aplicado às portas aumentará à medida que diminuimos o pH do analito.

As curvas I_{DS} vs V_{DS} da Figura 65 obtidas para $V_{GS}=1,5V$ e analitos com pH 4, 6, 8 e 9, mostram que a corrente I_{DS} para um dado valor de V_{DS} aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração de íons H^+ . Operando na região de saturação com $V_{GS}=1,5V$, foi obtida uma resposta absoluta a variação de pH (S) de 1,162mA/pH com um coeficiente de correlação (R) de 0,9939 que demonstra a linearidade da resposta.

Utilizando-se analitos com os mesmos valores de pH, mantendo-se V_{DS} constante e igual a 0.1V e variando-se o valor da tensão de referência V_{GS} , obtiveram-se as curvas I_{DS} vs V_{GS} da Figura 66 onde constata-se novamente que para uma dada faixa de variação de V_{GS} a corrente I_{DS} aumenta com o aumento da concentração de íons H^+ . Observa-se ainda o deslocamento do valor de V_{TH} dos FETs com a variação do pH do analito.

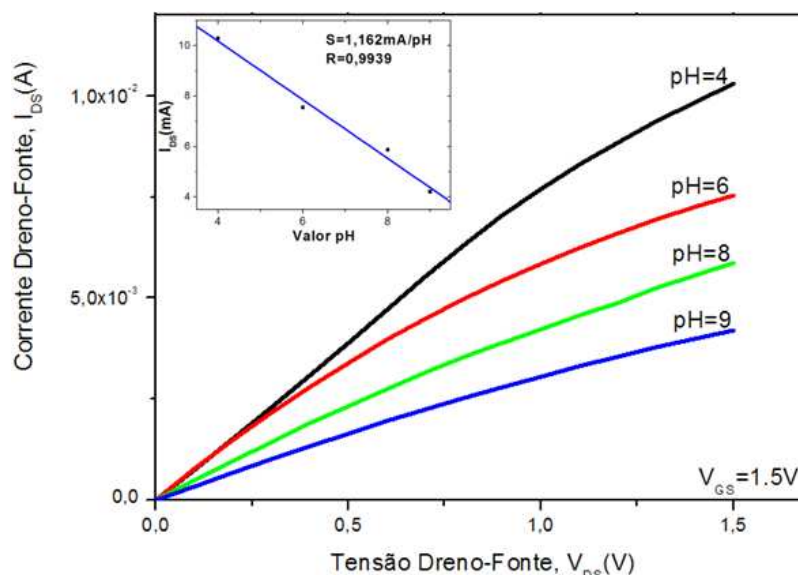


Figura 65 – Curvas I_{DS} vs V_{DS} de uma matriz de FETs ($L=50\mu\text{m}$, $W=50\mu\text{m}$), $V_{GS}=1,5V$, pH 4, 6, 8 e 9.

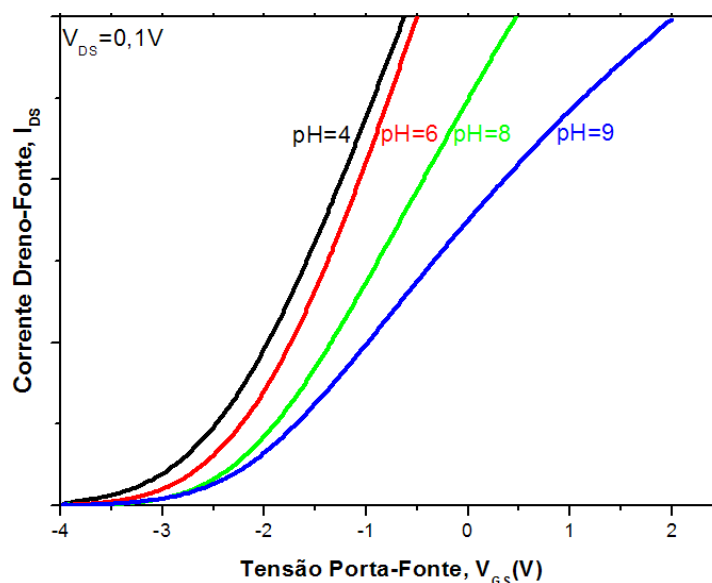


Figura 66 - Curvas I_{DS} vs V_{GS} de um array de FETs ($L=50\mu\text{m}$, $W=50\mu\text{m}$), $V_{DS}=0,1V$, pH 4, 6, 8 e 9.

Com o objetivo de observar o efeito da adsorção de íons H^+ na superfície do dielétrico sobre a densidade de portadores na camada de inversão, região dos canais dos FETs, foram levantadas as curvas da Figura 67. Nesta etapa da investigação novamente foram utilizados analitos de pH 3, 6 e 9, não aplicando-se nenhuma tensão adicional às portas, tensão de referência igual a zero, e forçando-se uma corrente constante através dos terminais de dreno e fonte de valor $100 \mu A$. Monitora-se a tensão entre a fonte e o dreno, V_{DS} , em um intervalo de tempo, para os diferentes analitos aplicados. Observou-se que a tensão V_{DS} aumenta quando reduzimos a concentração de íons da solução e vice versa. Este fato pode ser entendido com o auxílio do gráfico da Figura 64, onde para grandes concentrações de íons H^+ , pH baixo, tem-se grandes valores de V_{GS} , provocando a intensificação do fenômeno de inversão na superfície do semiconductor, ou seja, aumentando a densidade de portadores minoritários nas camadas do semiconductor próximas à interface dielétrico/semiconductor. Como consequência fica reduzida a queda de tensão entre os terminais de dreno e fonte. Inversamente, para pequenas concentrações de íons H^+ , pH alto, tem-se pequenos valores de V_{GS} , provocando a minimização do fenômeno de inversão, ou seja, diminuindo a densidade de portadores minoritários na região dos canais, aumentando consequentemente a queda de tensão entre dreno e fonte.

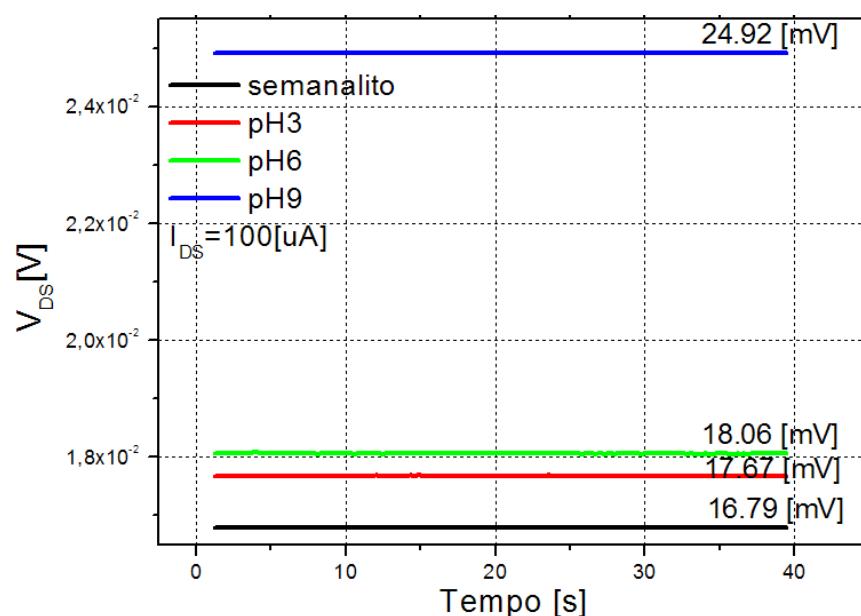


Figura 67 – Curvas V_{DS} vs Tempo - analitos com diferentes pH, I_{DS} constante e $V_{ref}=0$.

Resultados das simulações

O funcionamento dos dispositivos foi simulado utilizando-se o simulador ATLAS. Foram imputados dados obtidos da caracterização dos filmes e dos dispositivos reais, tais como índice de refração dos filmes e carga efetiva na junção isolante/semiconductor.

O ATLAS é um simulador capaz de realizar a simulação física bi e tridimensional de dispositivos semicondutores. Os códigos utilizados e os resultados da simulação são mostrados a seguir:

Capacitor MIS

```

go atlas
# set material models
models cvt srh print
contact name=gate aluminum
interface qf=8.6867e11
material material=nitride real.index=1.99 imag.index=0.0
material material=silicon doping uniform p.type conc=4e15
method newton trap
solve init
# Bias the substrate
solve vsubstrate=0
#solve vgate=0
#CURVA CxV
log outfile=1e6hz_Qef=8.6867E11-N3.log master
solve vgate=-4 vstep=0.1 vfinal=1.0 name=gate ac freq=1e6 previous
save outf=1e6hz_Qef=8.6867E11-N3.str
tonyplot 1e6hz_Qef=8.6867E11-N3.log -set 1e6hz_Qef=8.6867E11-N3.log.set
quit

```

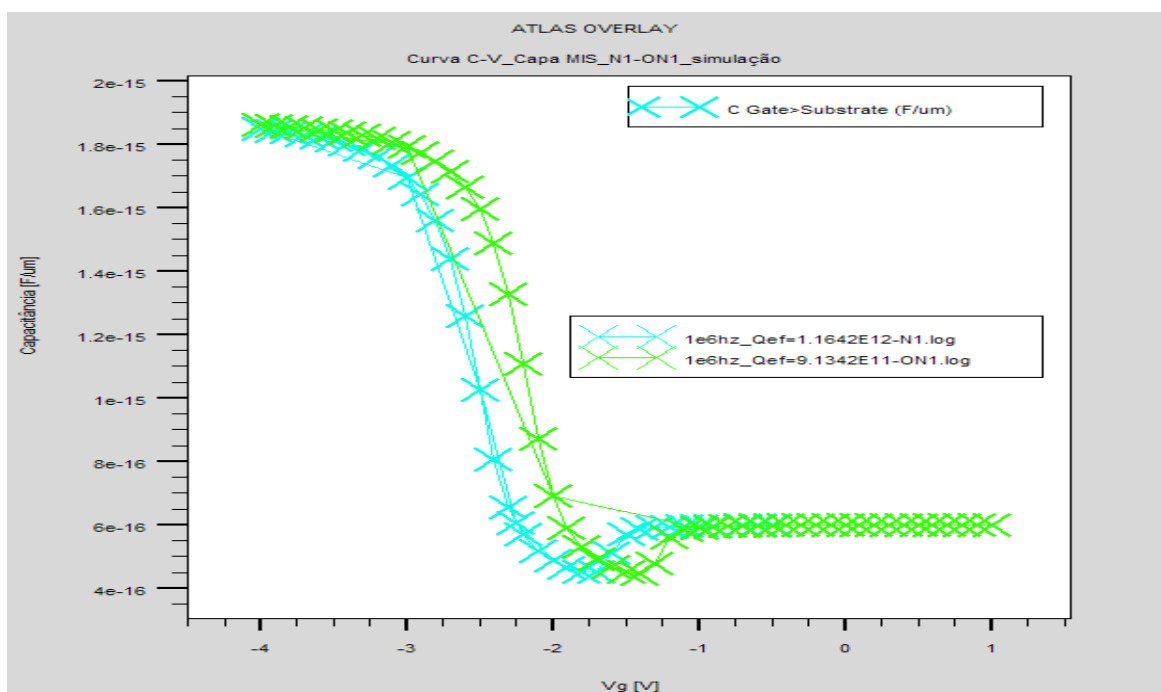


Figura 68 – Curva C-V 1MHz, amostra N1 e ON1.

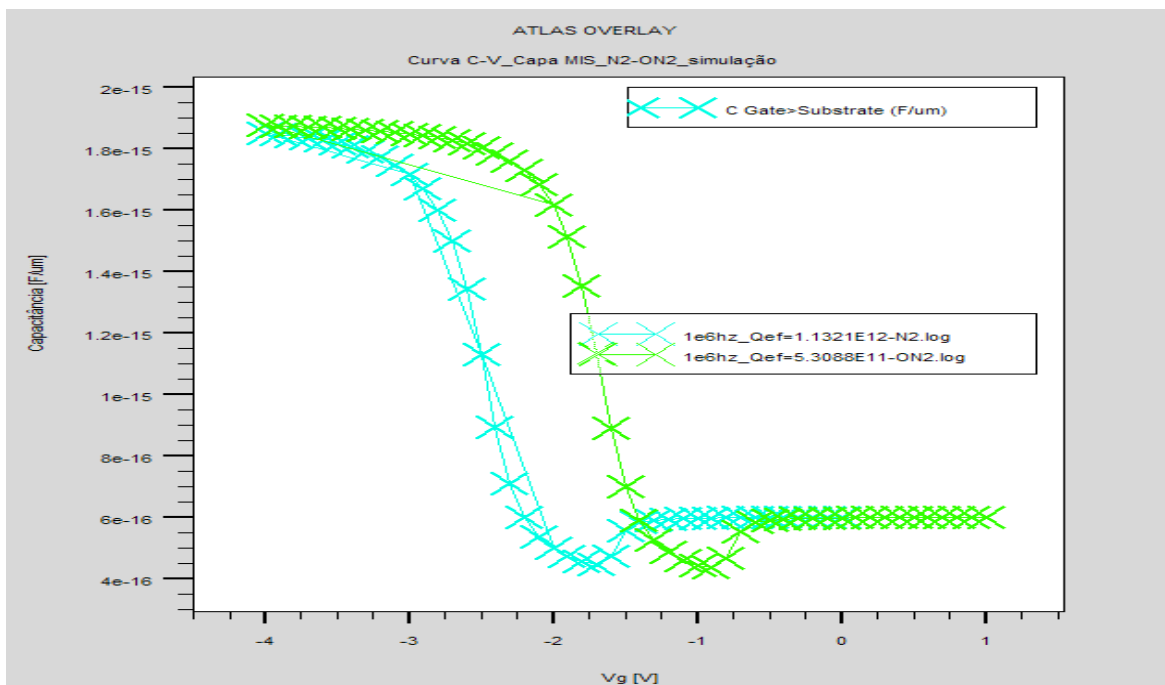


Figura 69 – Curva C-V 1MHz, amostra N2 e ON2.

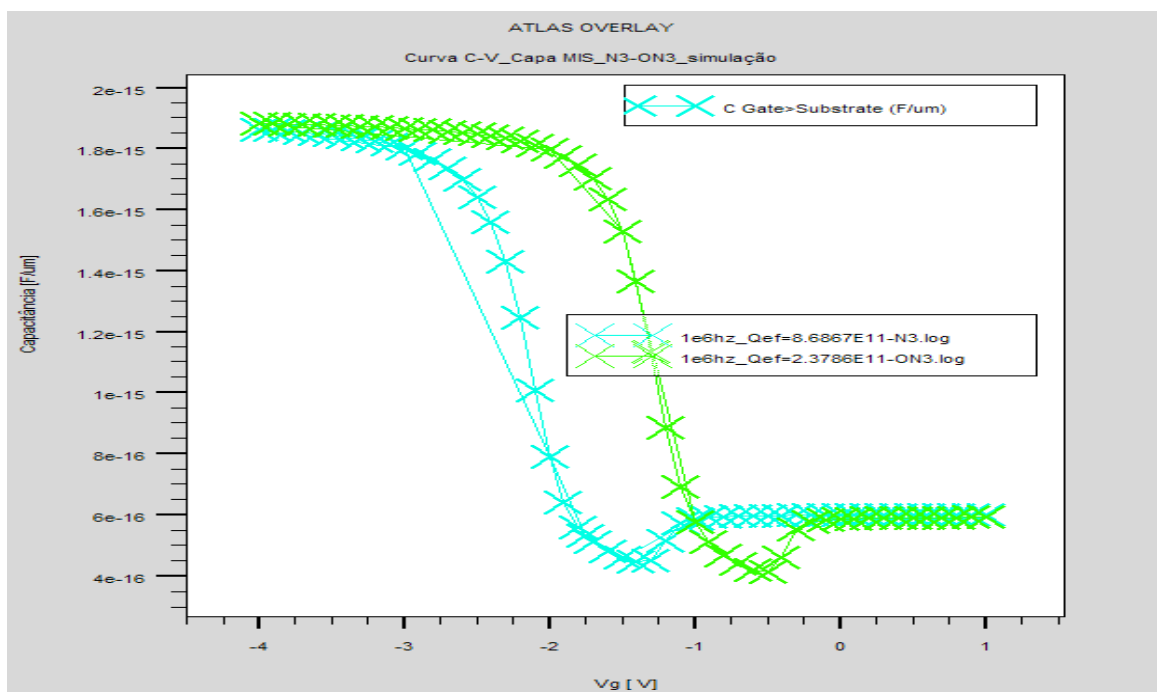


Figura 70 - Curva C-V 1MHz, amostra N3 e ON3.

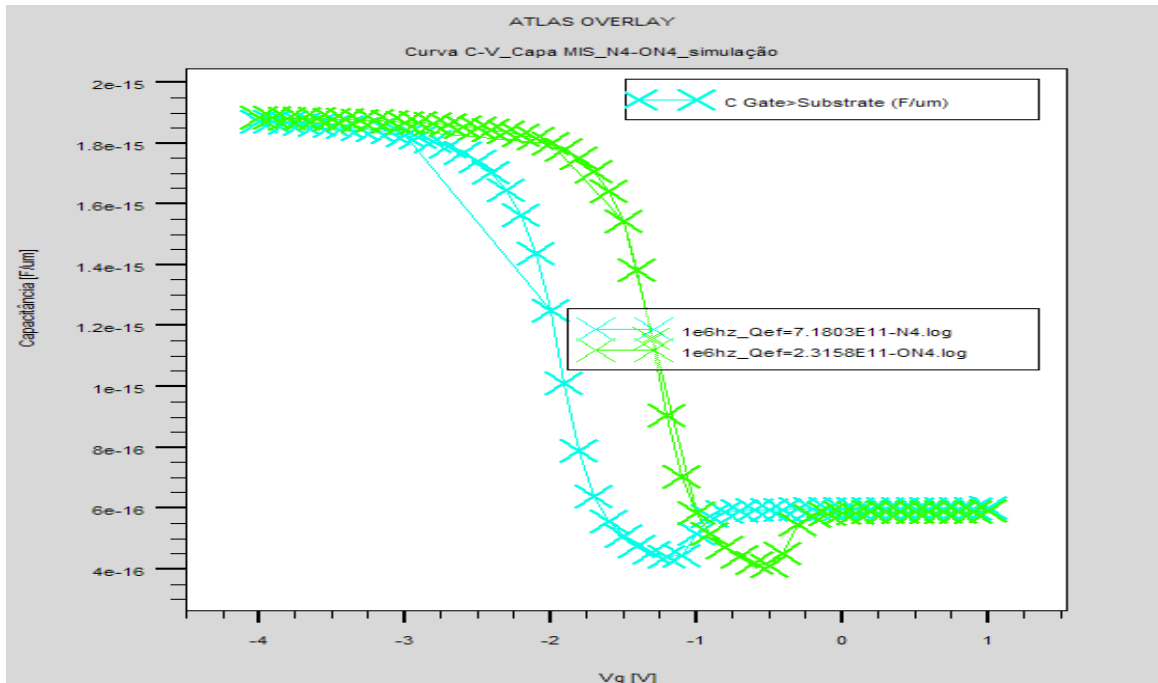


Figura 71 - Curva C-V 1MHz, amostra N4 e ON4.

As curvas das Figura 68 a Figura 71 foram obtidas de estruturas MIS com camadas dielétricas tipo N e ON. A simulação considerou as características físicas e elétricas dos filmes reais obtendo-se resultados similares aos experimentais, ou seja, a introdução da camada almofada de SiO_xN_y produz um deslocamento positivo no valor de V_{FB} em razão da melhor qualidade da interface dielétrico/semicondutor. O comportamento das curvas na região de depleção demonstra a alteração nas propriedades de recombinação na interface.

Transistor FET

go atlas

```
# set material models
models cvt srh print
```

```
contact name=gate aluminum
interface qf=2.3786e12
material material=nitride real.index=1.99 imag.index=0.0
material material=silicon doping uniform p.type c.boro=3.5e15
method newton trap
solve init
```

```
# Bias the source
solve vsurce=0
```

```
# Bias the drain
solve vdrain=1
```

```
# Ramp the gate
log outf=IdxVgs_Qef=2.3786E11.log master
solve vgate=-1 vstep=0.1 vfinal=5.0 name=gate
save outf=IdxVgs_Qef=2.3786E11.str
```

```
# plot results
tonyplot IdxVgs_Qef=2.3786E11.log -tttitle CURVA_IdXVgs
```

```
# extract device parameters
extract name="nvt" (xintercept(maxslope(curve(abs(v."gate"),abs(i."drain")))) \
- abs(ave(v."drain"))/2.0)
# plot results
#tonyplot -tttitle TRANSISTOR_EX-3-ATLAS

solve vgate=0.0 outf=solve_tmp1
solve vgate=0.1 outf=solve_tmp2
solve vgate=0.3 outf=solve_tmp3
solve vgate=0.5 outf=solve_tmp4
solve vgate=0.7 outf=solve_tmp5
solve vgate=0.9 outf=solve_tmp6
solve vgate=1.1 outf=solve_tmp7
solve vgate=1.3 outf=solve_tmp8
solve vgate=1.5 outf=solve_tmp9

#load in temporary files and ramp Vds
load infile=solve_tmp1
log outf=IdxVdsON3_1.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp2
log outf=IdxVdsON3_2.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp3
log outf=IdxVdsON3_3.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp4
log outf=IdxVdsON3_4.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp5
log outf=IdxVdsON3_5.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp6
log outf=IdxVdsON3_6.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp7
log outf=IdxVdsON3_7.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp8
log outf=IdxVdsON3_8.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

load infile=solve_tmp9
log outf=IdxVdsON3_9.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=1.6 vstep=0.1

# extract max current and saturation slope
extract name="nidsmax" max(i."drain")
extract name="sat_slope" slope(minslope(curve(v."drain",i."drain")))

tonyplot -overlay -st IdxVdsON3_1.log IdxVdsON3_2.log IdxVdsON3_3.log
IdxVdsON3_4.log IdxVdsON3_5.log IdxVdsON3_6.log IdxVdsON3_7.log IdxVdsON3_8.log
IdxVdsON3_9.log -set IdxVdsON3_1.log.set

quit
```

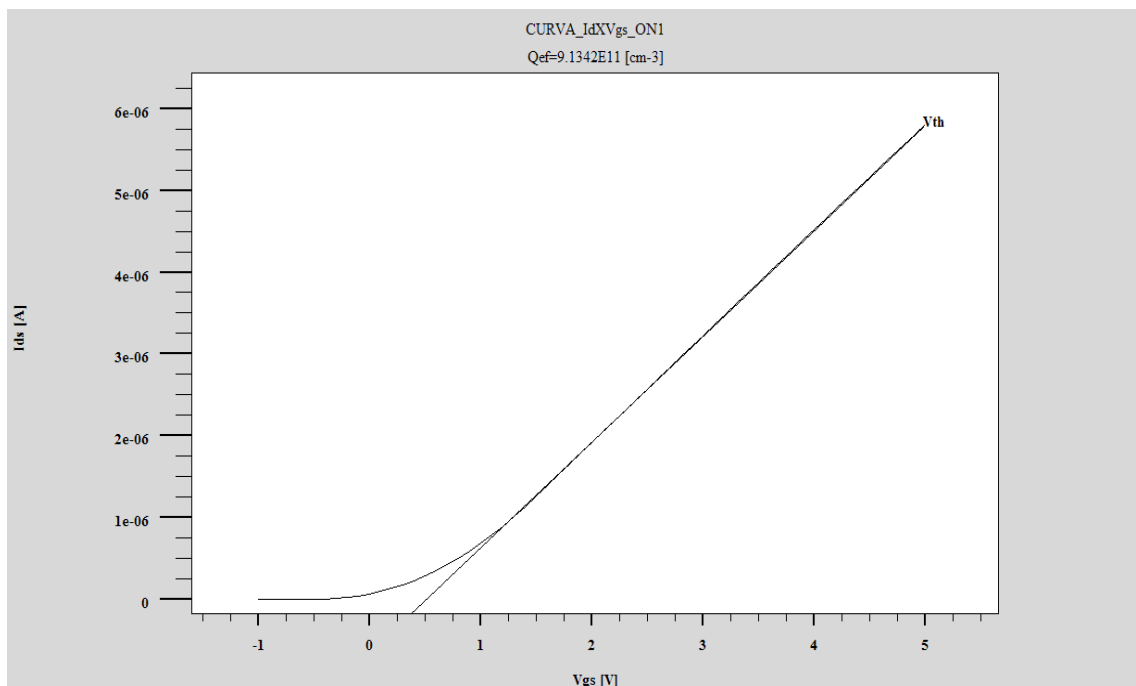


Figura 72 – Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON1, $Q_{ef}=9.1342E11$ [cm⁻³].

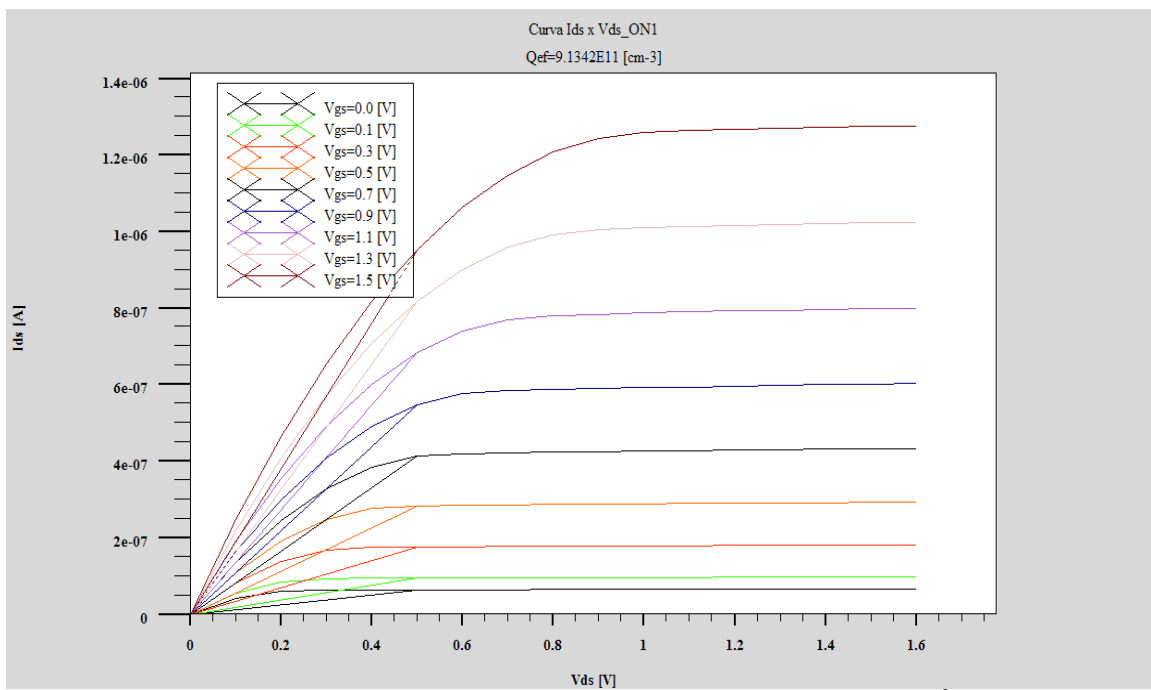


Figura 73 – Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON1, $Q_{ef}=9.1342E11$ [cm⁻³].

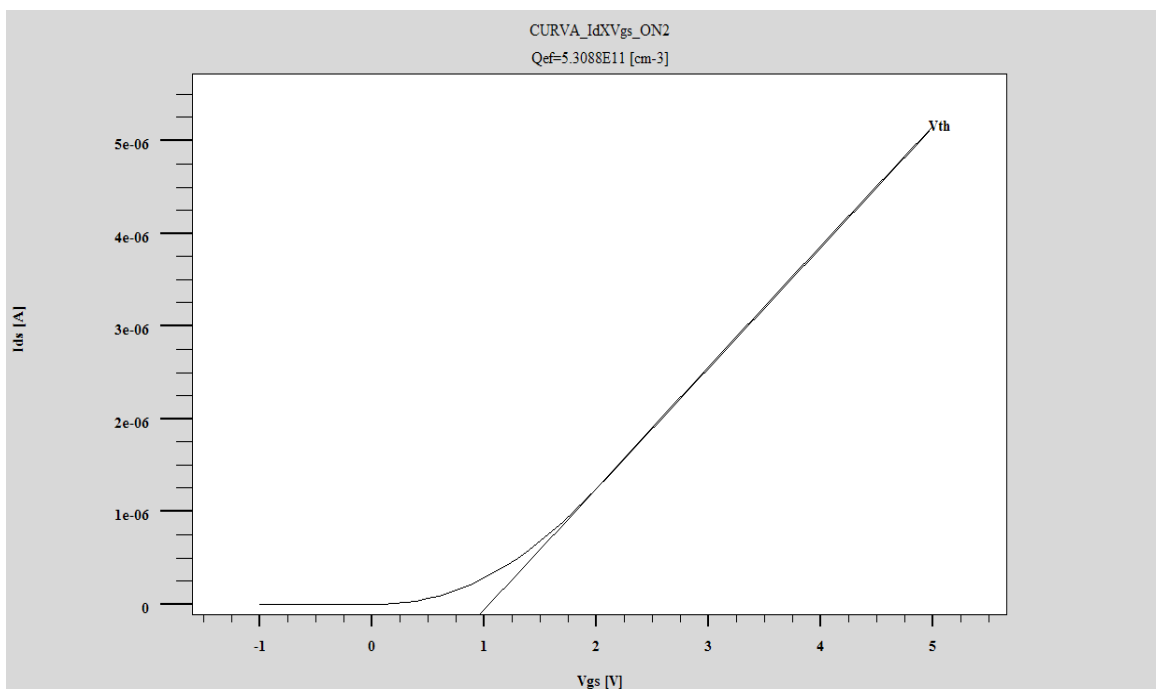


Figura 74 – Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON2, $Q_{ef}=5.3088E11$ [cm⁻³].

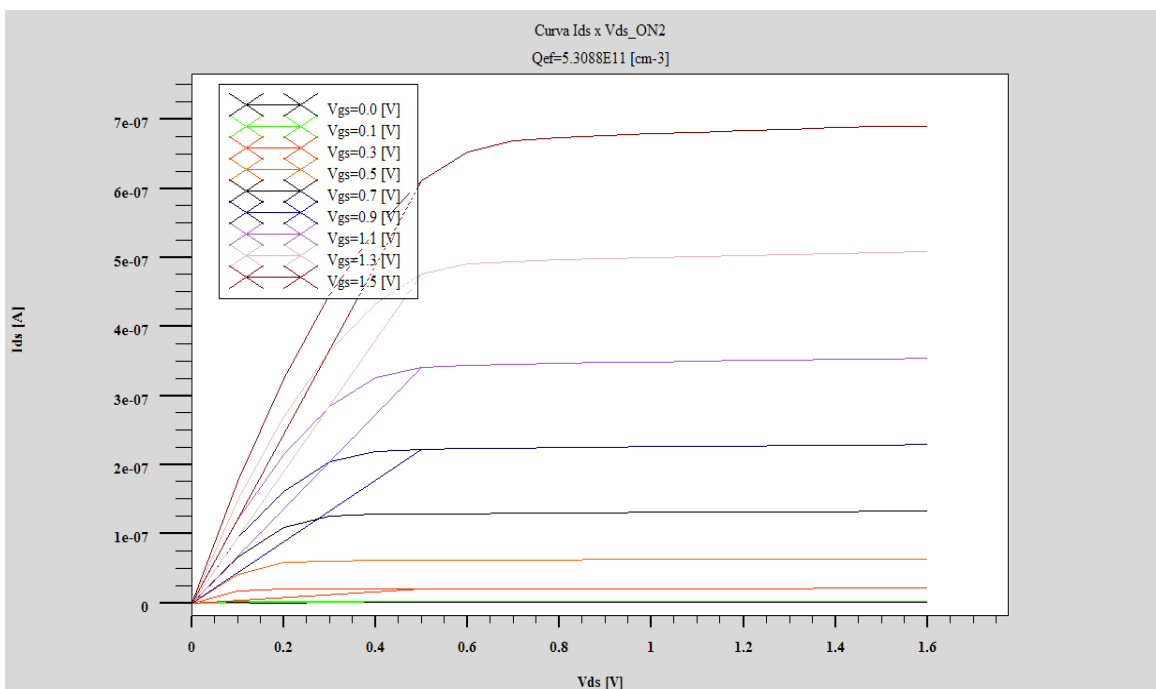


Figura 75 - Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON2, $Q_{ef}=5.3088E11$ [cm⁻³].

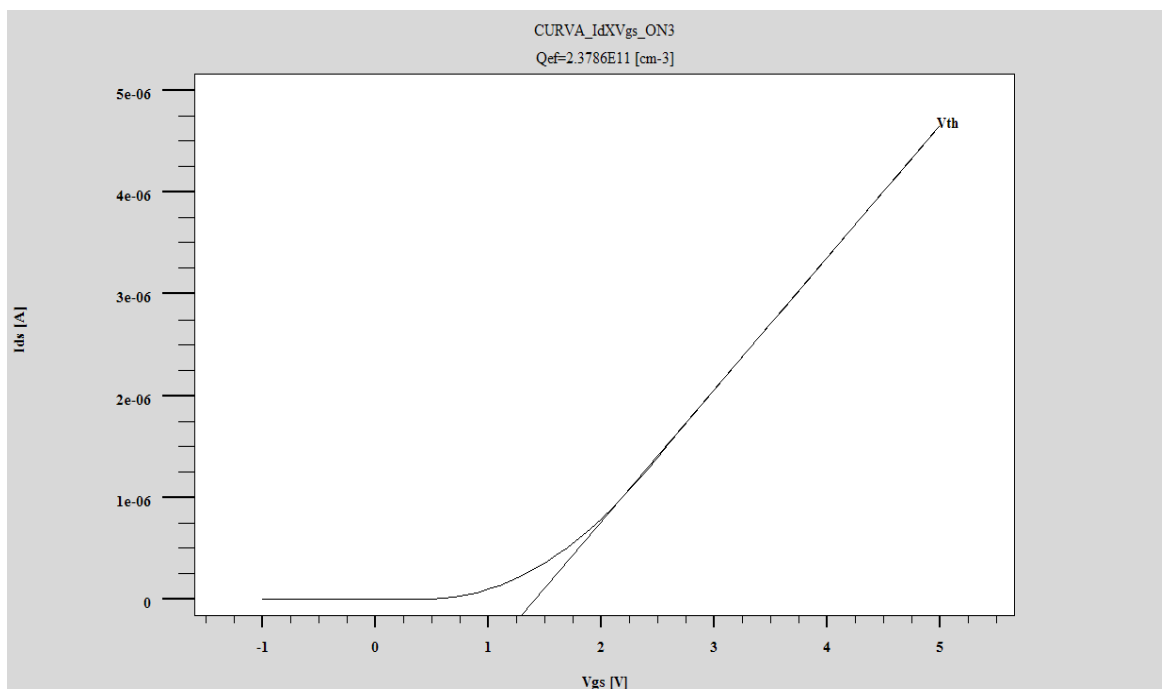


Figura 76 - Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON3, $Q_{ef}=2.3786E11$ [cm⁻³].

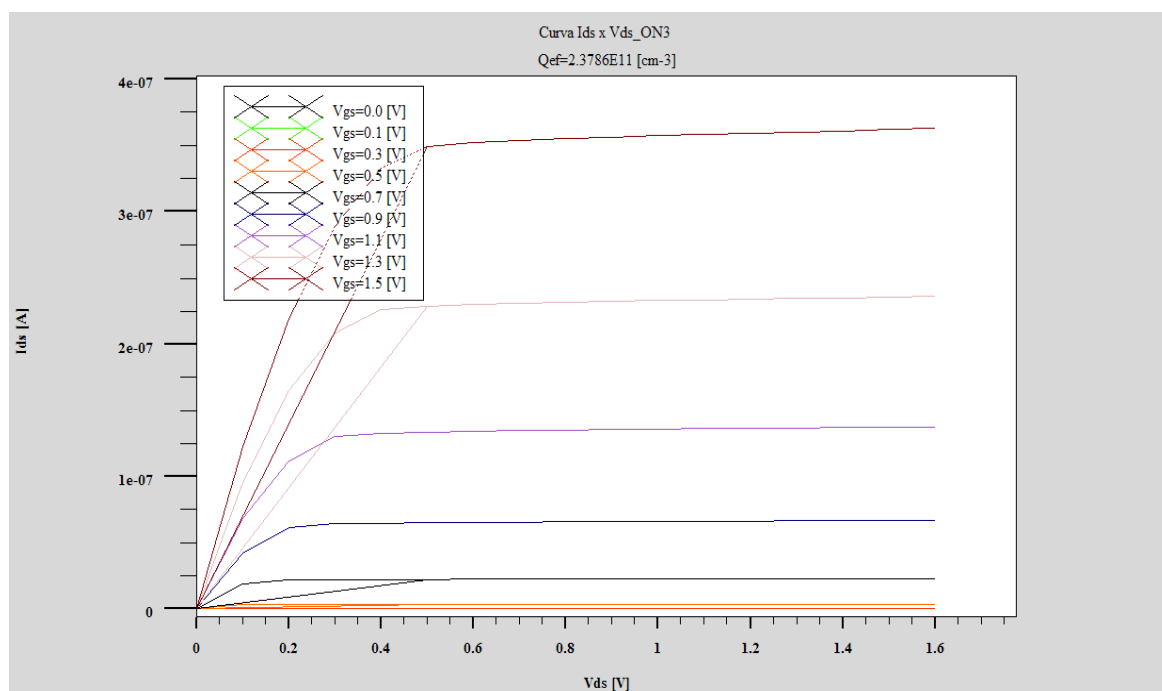


Figura 77 - Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON3, $Q_{ef}=2.3786E11$ [cm⁻³].

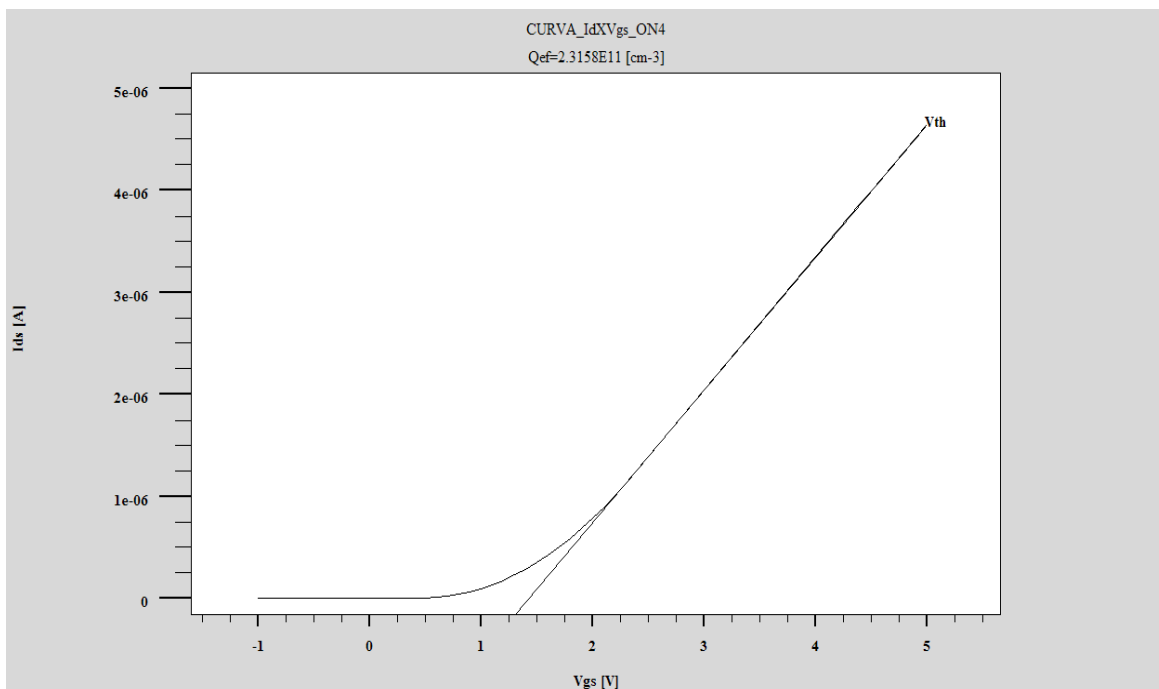


Figura 78 - Curva I_{DS} vs V_{GS} , amostra ON4, $Q_{ef}=2.3158E11$ [cm⁻³].

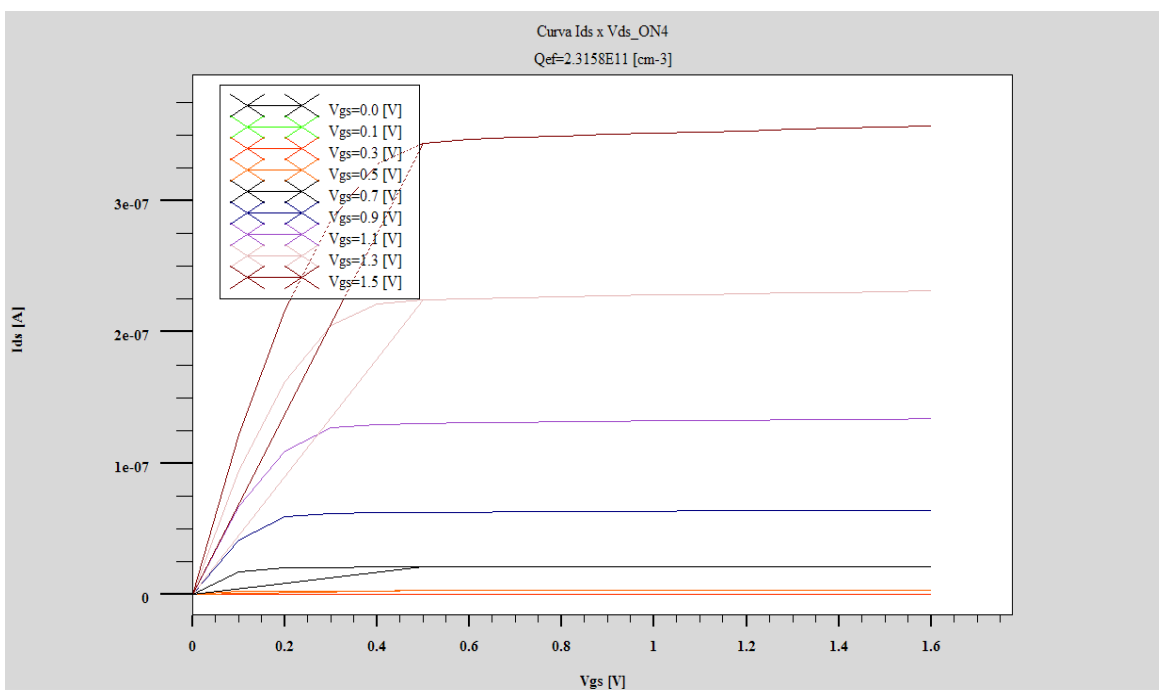


Figura 79 - Curva I_{DS} vs V_{DS} , amostra ON4, $Q_{ef}=2.33158E11$ [cm⁻³].

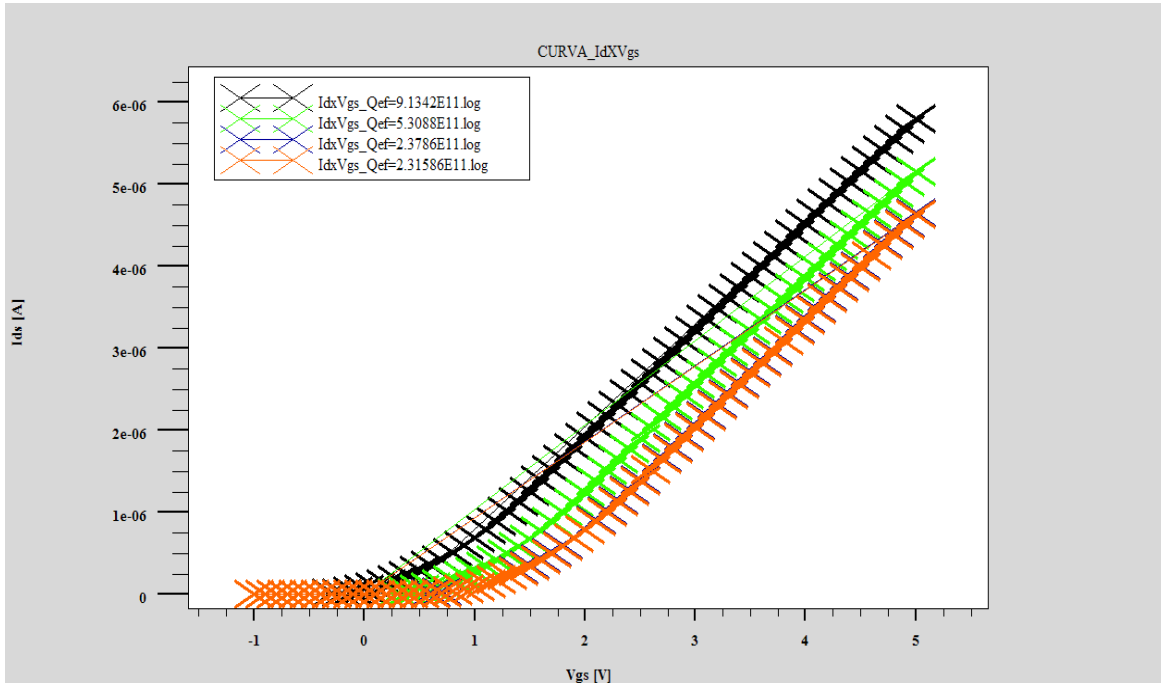


Figura 80 – Deslocamento do V_{TH} provocado pela da variação da carga efetiva na interface dielétrico/semicondutor.

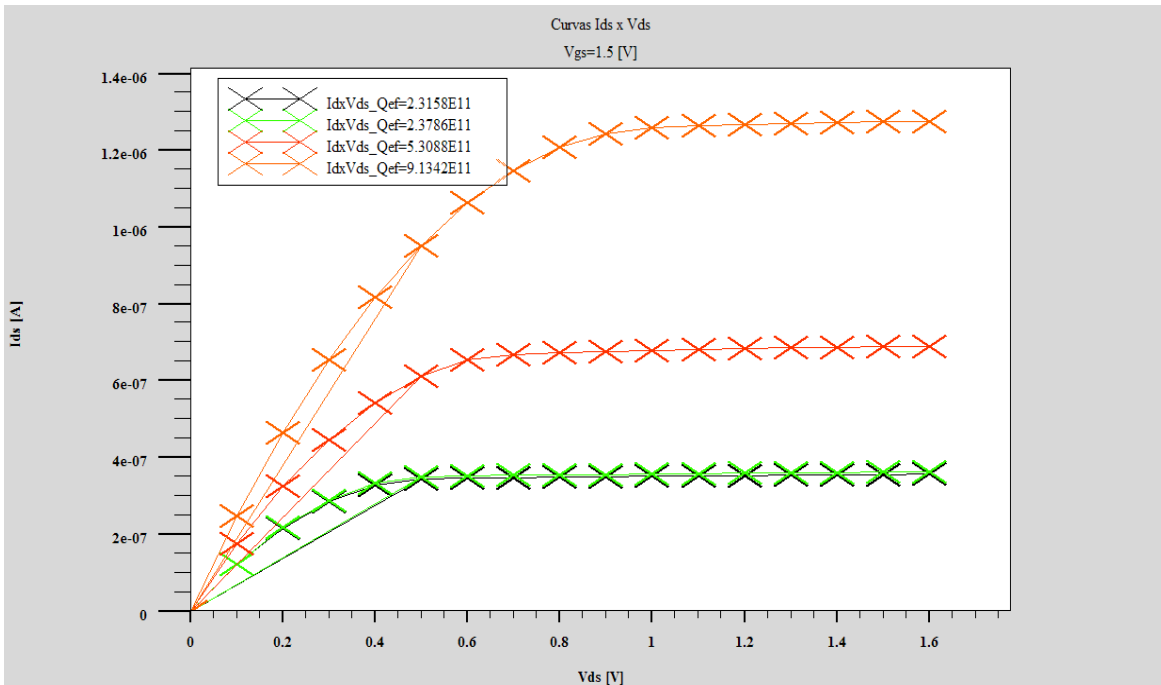


Figura 81 – Efeito da variação da carga efetiva na interface dielétrico/semicondutor sobre I_{DS} .

Os resultados da simulação mostrados nas Figura 72 a Figura 79 foram obtidos para um FET com dielétrico de porta constituído de camada empilhada com 5 nm de SiO_xN_y e

50 nm de SiN_x, cujo canal tem 50 µm de comprimento. Adotando-se um índice de refração de 1,99 foram obtidas curvas I_{DS} vs V_{GS} e I_{DS} vs V_{DS} para as condições de interface verificadas experimentalmente para os filmes ON1, ON2, ON3 e ON4. O deslocamento no valor do V_{TH} observado experimentalmente quando da adsorção do analito na superfície do dielétrico também pode ser verificado na simulação, como mostra a Figura 80, onde o aumento da carga efetiva produz um deslocamento negativo no V_{TH} do FET. O aumento da corrente I_{DS} proporcional à concentração de prótons para V_{GS} e V_{DS} constantes, observado experimentalmente, foi simulado pela variação da carga efetiva, cujo resultado é mostrado na Figura 81.

Comparando-se os resultados experimentais com os simulados constata-se que o aumento da concentração de prótons adsorvidos no dielétrico provoca o aumento do valor do Q_{ef} e vice-versa. Consequentemente, aumentando-se a concentração de prótons temos um acréscimo da corrente I_{DS} para V_{GS} e V_{DS} constantes, e um deslocamento negativo no valor do V_{TH} do FET.

Com o objetivo de simular a degradação da interface dielétrico/semicondutor provocada pelas etapas térmicas, realizou-se a simulação do funcionamento do FET adotando-se $Q_{ef} = 2.3786E12 \text{ cm}^{-3}$. O resultado obtido é ilustrado através das curvas características das Figura 82(a), obtidas de um transistor real sem recozimento, Figura 82(b), para um transistor real após 45 minutos de recozimento a 430 °C, Figura 82(c), simulação do dispositivo para Q_{ef} medido sem recozimento, e Figura 82(d), simulação do dispositivo para $Q_{ef} = 2.3786E12 \text{ cm}^{-3}$.

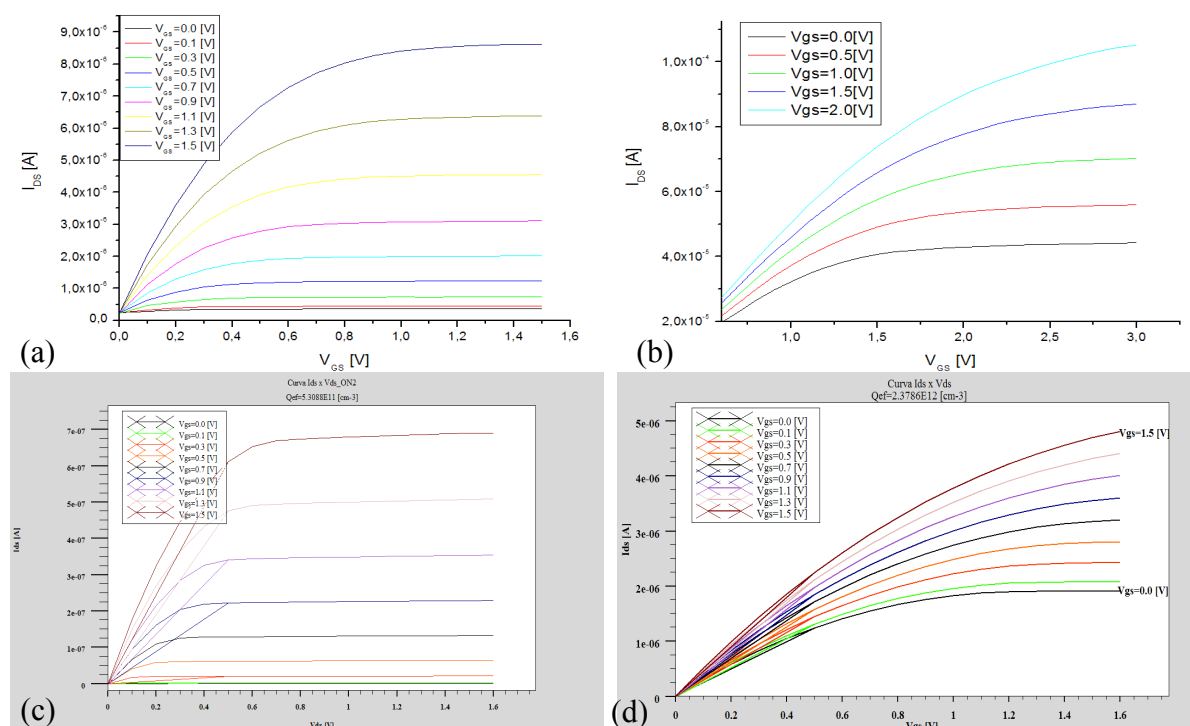


Figura 82 – Degradação da interface dielétrico/semicondutor, (a) dispositivo real sem recozimento, (b) dispositivo real após recozimento, (c) simulação do dispositivo com Q_{ef} medido antes do recozimento, e (d) simulação do dispositivo para $Q_{ef}=2.3786E12 \text{ cm}^{-3}$.

Capítulo 4 – Conclusões e perspectivas

Conclusões

A detecção química e bioquímica completamente eletrônica utilizando pequenas amostras de analito, sem a tradicional utilização de marcadores fluorescentes normalmente empregadas em análises laboratoriais denominadas técnica de detecção *Label-free*, torna-se possível pela associação da bioquímica e biofísica com a microeletrônica. Trata-se de utilizar filmes finos de materiais dielétricos e quimicamente sensíveis, com sítios disponíveis, depositados na região ativa dos FETs, ou seja nas portas, sobre as quais são montadas monocamadas química e/ou biologicamente ativas que proporcionam a necessária seletividade.

Neste trabalho, filmes dielétricos constituídos de uma única camada de nitreto de silício, SiN_x/Si e de camada empilhada de oxinitreto de silício e nitreto de silício, $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$, foram fabricados e caracterizados, buscando-se identificar aqueles com características físicas, químicas e elétricas mais apropriadas à fabricação de transdutores baseados em FETs. No Capítulo 2, foram apresentados os procedimentos adotados para o crescimento/deposição dos filmes dielétricos, a formação das camadas automontadas de material biológico, e a fabricação de capacitores MIS e FETs.

Os resultados da caracterização dos filmes foram apresentados e discutidos no Capítulo 3.

Do trabalho realizado pode-se ressaltar:

- A taxa de deposição dos filmes de nitreto de silício varia diretamente com a relação de concentração dos gases reagentes. Como o processo LPCVD é limitado pela taxa de reação na superfície das amostras, tem-se que a taxa de reação é proporcional a relação $[\text{DCS}]/[\text{NH}_3]$;
- O índice de refração dos filmes medidos por elipsometria e o espectro de absorção de IR, com picos característicos de ligações Si-N, indicaram a obtenção de filmes ricos em nitrogênio, o que foi confirmado pela baixa taxa de corrosão nas amostras N1, ON1, N3 e ON3 em KOH. O espectro de absorção dos filmes N2, ON2, N4 e ON4, apresentam picos característicos de ligações N-H, mudando consequentemente a composição dos filmes para $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$, tornando-os pobre do ponto de vista da estabilidade química, com aumento da taxa de corrosão em KOH;
- A espectroscopia micro-Raman permitiu observar que todos os filmes depositados apresentaram *stress* compressivo de valor proporcional à relação de concentração dos gases reagentes utilizados no processo LPCVD e que, após a densificação do nitreto decorrente de etapa térmica realizada por 40 minutos em ambiente inerte a 430 °C, todos os filmes passaram a apresentar *stress* tensivo de igual magnitude;
- A caracterização elétrica dos filmes, realizada através de medidas C-V de alta frequência utilizando-se capacitores MIS, indicaram que as amostras constituídas de camada dielétrica empilhada apresentam menor densidade de cargas na interface devido à passivação das ligações incompletas feita pelo

oxinitreto de silício, o que reduz a taxa de geração e recombinação. Como consequência reduzindo a instabilidade dos dispositivos, o ruído, e as correntes de fuga, modificando ainda o V_{FB} pela alteração do potencial de superfície.

- A espectrometria de absorção de IR realizada nas amostras após a imobilização de imunoglobulinas apresentou bandas de absorção que caracterizam a formação de monocamadas na superfície dos filmes. Entretanto, os filmes mais ricos em nitrogênio e aqueles funcionalizados com APTS 5% demonstraram maior compatibilidade química/biológica.

Utilizando os filmes de melhor desempenho físico, elétrico e biológico como dielétrico de porta, foram fabricados e caracterizados transdutores constituídos de matrizes de FETs. Utilizando-se analitos com diferentes valores de pH, verificou-se que, mantida a condição de polarização dos dispositivos, a corrente I_{DS} varia proporcionalmente com a variação da concentração de íons. Verificou-se ainda a influência da adsorção de íons na superfície do dielétrico de porta sobre a densidade de portadores da camada de inversão, tendo-se observado que a carga espacial entre as regiões de fonte e dreno dos transistores varia proporcionalmente à concentração de íons adsorvidos no filme.

Os resultados obtidos da caracterização dos filmes e dos transdutores mostram a viabilidade da sua utilização na detecção química e bioquímica, podendo ter aplicações em dispositivos bioanalíticos de sistemas para diagnóstico médico, monitoração e controle da poluição ambiental, controle da produção de fármacos e cosméticos e aplicações agropecuárias. Entretanto, para que se atinja um nível de desenvolvimento característico de uma aplicação prática, novas etapas devem ser vencidas como sugerido a seguir.

Sugestões para trabalhos futuros

1. Identificar dentre os diferentes segmentos de aplicação dos transdutores as principais grandezas a serem medidas;
2. Fabricar e caracterizar protótipos de dispositivos que atendam os diversos segmentos;
3. Medir o ruído de baixa frequência em transdutores constituídos de FETs canal **n** e canal **p**, visando identificar o melhor dispositivo a ser empregado no estágio de entrada de circuitos amplificadores;
4. Acrescentar ao transdutor circuitos de condicionamento dos sinais;
5. Desenvolver técnicas de encapsulamento dos dispositivos.

Anexos

Anexo A – Modelo de Grove simplificado para crescimento de filme por CVD [34]

Sequência de etapas de um processo CVD

1. Uma dada composição de gases reagentes normalmente diluídos em um gás diluente é introduzida por convecção forçada no interior de uma câmara de reação. Os gases fluem através da câmara entrando em contato com a superfície das lâminas em seu interior, Figura 83;

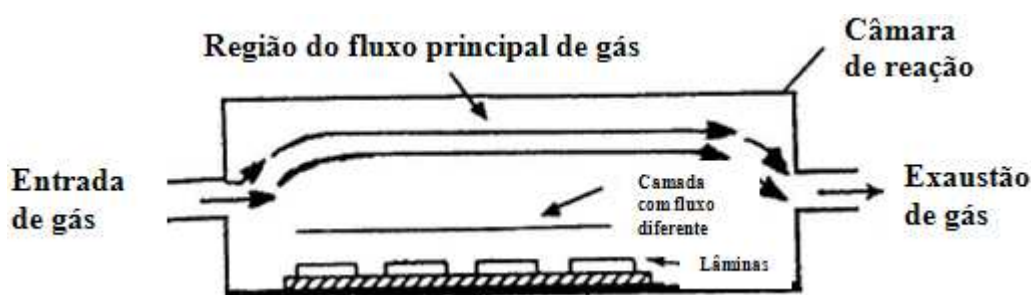


Figura 83 – Esquemático de uma câmara de reação e do fluxo de gases (S. Wolf, 1987).

2. Os gases reagentes são transportados por difusão para a superfície das lâminas através de uma região denominada camada limite. Camada limite é a camada existente entre a região do fluxo principal de gases e a superfície das lâminas;
3. Os reagentes são adsorvidos na superfície do substrato;
4. As espécies adsorvidas migram na superfície formando ilhas de crescimento onde ocorrem reações químicas. Estas reações são responsáveis pela formação de um filme sólido e sub-produtos gasosos;
5. Os sub-produtos gasosos da reação são desorvidos da superfície. Estes produtos devem difundir através da camada limite até a região de fluxo principal, sendo removido da câmara.

As etapas de um processo CVD são sequenciais. Assim, a etapa mais lenta determinará a taxa global de deposição do filme. Conhecendo-se a etapa limitante do processo, podem ser desenvolvidas alterações de processo de modo a aumentar a velocidade dessa etapa e consequentemente elevar a taxa global de deposição.

No modelo de Grove simplificado para crescimento de filme por CVD as etapas de processo são agrupadas em duas categorias: 1) Aquelas que ocorrem na fase gasosa; e 2) Aquelas que ocorrem na superfície do substrato. O modelo de Grove simplificado assume que somente o transporte de massa através da camada limite (fase gasosa do crescimento) e a reação química na superfície (processo de superfície) são etapas limitantes do processo. O esquemático do modelo, mostrado na Figura 84, representa a distribuição de concentração de gases reagentes e o fluxo do corpo do gás para a superfície do filme em crescimento, F_1 . Também mostra um segundo fluxo que representa o consumo de gases reagentes na superfície para formar o filme sólido, F_2 . O fluxo F_1 é assumido linearmente proporcional à

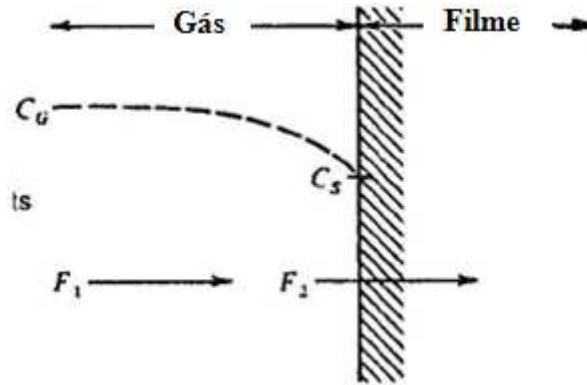


Figura 84 – Esquemático descritivo do modelo simplificado de Grove (S. Wolf, 1987).

diferença de concentração de reagente no corpo do gás (C_g) e na superfície do substrato (C_s). A constante de proporcionalidade h_g é denominada coeficiente de transferência de massa na fase gasosa. A Equação (A-1) permite calcular F_1 .

$$F_1 = h_g (C_g - C_s) \quad (\text{A-1})$$

Assume-se que o fluxo F_2 é linearmente proporcional a concentração de reagentes na superfície sendo a constante de proporcionalidade k_s denominada constante da taxa de reação química na superfície. F_2 pode ser calculado através da Equação (A-2).

$$F_2 = k_s C_s \quad (\text{A-2})$$

Sob condição de estado estacionário tem-se $F_1 = F_2 = F$, donde obtém-se uma expressão para a concentração de reagentes na superfície dada pela Equação (A-3).

$$C_s = \frac{C_g}{1 + \frac{k_s}{h_g}} \quad (\text{A-3})$$

Casos limites da Equação (A-3). Se $h_g \gg k_s$ tem-se $C_s \cong C_g$. Nessa situação diz-se que o processo é limitado pela taxa de reação na superfície. Por outro lado se $h_g \ll k_s$ tem-se que o valor de C_s tende para zero. Nessa condição o processo é limitado pelo transporte de massa.

Considera-se N_1 como sendo o número de átomos incorporados em uma unidade de volume do filme. Se N_1 é dado em $[\text{cm}^{-1}]$ e F em $[\text{número de átomos}/\text{cm}^2/\text{seg}]$, então a taxa de crescimento de um filme fino é dada por G em $[\text{cm}/\text{seg}]$.

$$G = \frac{F}{N_1} \quad (\text{A-4})$$

Como $F_1 = F_2 = F$, substituindo-se (A-3) em (A-2) e o resultado obtido em (A-4), tem-se:

$$G = \frac{F}{N_1} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_g}{N_1} \quad (\text{A-5})$$

Em processos CVD normalmente o gás reagente é diluído em um gás portador. Assim, a concentração do gás reagente na fase gasosa é definida como:

$$C_g = C_T Y \quad (\text{A-6})$$

onde Y é a fração molar das espécies reagentes e C_T é o número total de moléculas no gás (incluindo o gás portador) por cm^3 . Substituindo a equação (A-6) na equação (A-5) obtém-se a expressão geral para a taxa de crescimento do filme pelo modelo de Grove.

$$G = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_T}{N_1} Y \quad (\text{A-7})$$

Duas importantes deduções podem ser obtidas das equações (A-5) e (A-7). Inicialmente, da equação (A-5), empregada para processos LPCVD onde não é utilizado nenhum gás diluente, tem-se que a taxa de crescimento deve ser proporcional a concentração de gás reagente (C_g). Enquanto que da equação (A-7), empregada para processos APCVD em que um gás diluente é utilizado, a taxa de crescimento deve ser proporcional a fração molar das espécies reagentes na fase gasosa (Y).

A segunda dedução importante das equações (A-5) e (A-7) é que a taxa de crescimento para C_g (ou Y) constante, no limite é controlada pelo menor valor entre k_s e h_g , ou seja:

$$G = (C_T k_s Y) / N_1 \quad k_s \ll h_g \quad (\text{caso limitado pela taxa de reação na superfície})$$

ou:

$$G = (C_T h_g Y) / N_1 \quad h_g \ll k_s \quad (\text{caso limitado pela taxa de transferência de massa})$$

A constante da taxa de reação na superfície k_s descreve a cinética da reação química na superfície do substrato. Reações químicas são normalmente termicamente ativadas e, neste caso, podem ser representadas por uma equação tipo Arrhenius. Assumindo que a reação na superfície exibe tal comportamento, k_s pode ser escrito como:

$$k_s = k_o e^{-E_A/kT} \quad (\text{A-8})$$

onde k_o é um fator de frequência independente da temperatura e E_A é a energia de ativação da reação. Da equação (A-8) observa-se que se o processo CVD opera em regime limitado pela taxa de reação na superfície, então a taxa de crescimento é muito sensível à variação de temperatura. Quando a temperatura é reduzida, a taxa de reação na superfície também reduz. Assim, para temperaturas suficientemente baixas, a taxa de chegada de reagentes eventualmente excede a taxa na qual eles são consumidos no processo de reação na superfície e a taxa de deposição se torna limitada pela taxa de reação na superfície.

Também de acordo com a equação (A-8), a taxa de reação na superfície aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Para uma dada reação na superfície, se a temperatura aumenta muito, a taxa de reação excederá a taxa na qual as espécies reagentes chegam à superfície. Neste caso, a taxa de crescimento se torna limitada pelo transporte de massa. As curvas da Figura 85 ilustram a dependência com temperatura da taxa de crescimento para filmes CVD.

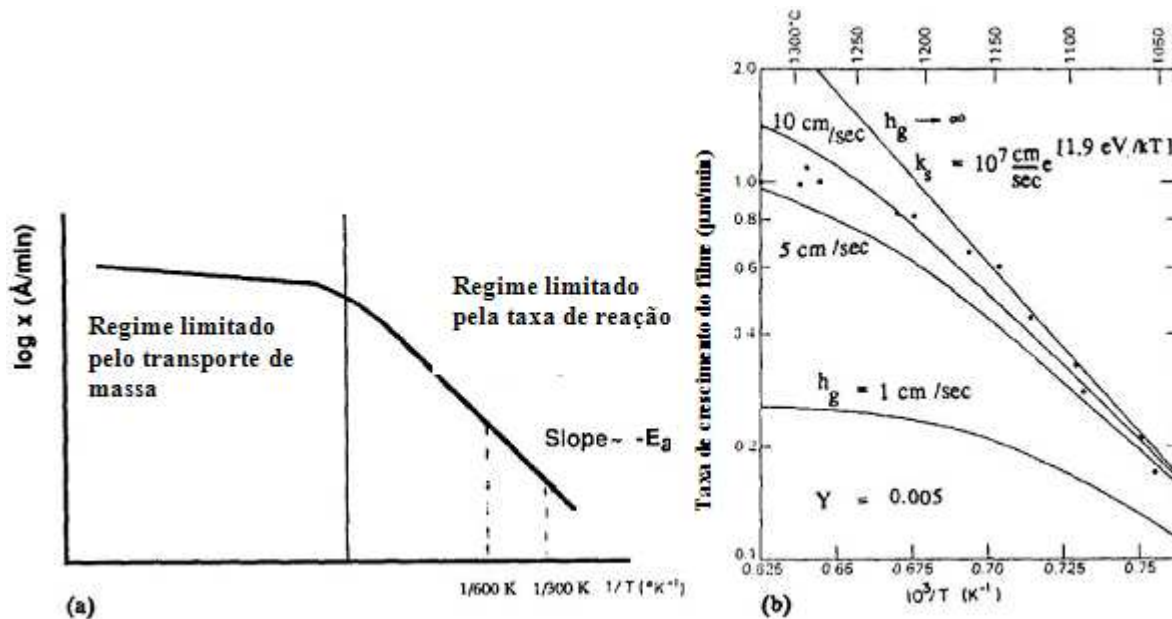


Figura 85 – (a) Dependência com temperatura da taxa de crescimento para filmes CVD, (b) Taxa de crescimento do silício como função da temperatura (S. Wolf, 1987).

Anexo B – Processo de fotolitografia [32]

Fotolitografia é a técnica usada para imprimir estruturas geométricas e abrir janelas em camadas na superfície da lâmina. Descreveremos a técnica, dividindo-a em três passos:

1º Passo: Fabricar uma máscara:

A máscara é constituída por uma placa de material transparente e superfície bem plana. O material pode ser quartzo ou outro. Inicialmente a placa deve ser coberta por um filme de material opaco, por exemplo Cr ou Cr_2O_3 , e sobre este deposita-se um filme de emulsão foto sensível ou eletro-sensível. Imprime-se neste filme de emulsão a estrutura geométrica, idealizado pelo projetista do dispositivo ou circuito, por um dos seguintes processos:

- Projeção óptica a partir de um desenho em folha com alto contraste (mailer com rubilit).
- Escrita direta sobre a emulsão por flashes de luz, comandado por computador, a partir de um sistema CAD - *Computer Aided Design*.
- Escrita direta sobre a emulsão por feixe de elétrons, comandado por computador.

Os últimos dois processos são os mais usuais atualmente. Após esta etapa é realizada a revelação química da emulsão, similar à revelação de fotografia, que dissolve a área exposta e sensibilizada da emulsão. Em seguida, uma etapa de corrosão química remove o metal das áreas não mais cobertas por emulsão. Depois o restante da emulsão é removido por um solvente, já que não se necessita mais dele. Desta forma conclui-se a fabricação da máscara, que possui agora regiões opacas e regiões transparentes, de acordo com a geometria desejada. A Figura 86 mostra uma fotografia de uma máscara.

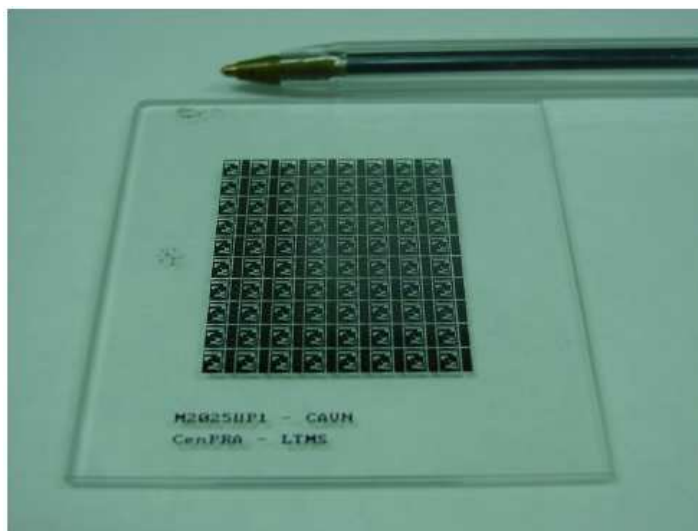


Figura 86 - Fotografia de uma máscara para um processo de fotolitografia (Jacobus W. Swart, 2008).

2º Passo – Transferir a Estrutura para a Lâmina:

Um processo semelhante ao usado na fabricação da própria máscara é usado para transferir o desenho dela para a superfície da lâmina. A sequência de sub-passos é como segue:

- a) Aplica-se um filme fotossensível, chamado de fotoresiste, sobre a lâmina que contém a camada a ser moldada. O fotoresiste é um material orgânico dissolvido em solvente e, portanto, é líquido inicialmente. Ele é aplicado por conta gotas na superfície da lâmina e espalhado uniformemente em uma centrífuga, com rotação de alguns milhares de rpm. A Figura 87 mostra uma fotografia desta etapa de aplicação e espalhamento de fotoresiste. Após a aplicação do fotoresiste é realizada sua cura em estufa ou prato quente a aproximadamente 90 °C, para a evaporação do solvente e solidificação do fotoresiste. A Figura 88(a) mostra um desenho de secção em corte da lâmina após esta etapa.
- b) Expõe-se a lâmina com o fotoresiste à fonte de luz, através da máscara, como ilustra a Figura 88(b). Caso já exista uma estrutura anterior na lâmina, normalmente deve-se alinhar a nova estrutura em relação à esta. As máquinas de exposição, chamadas de foto-alinhadoras, possuem sistema de microscopia para fazer este alinhamento. Uma fotografia de uma foto-alinhadora é apresentada na Figura 89.
- c) Remove-se em seguida a máscara e faz-se a revelação química do fotoresiste. O revelador dissolve as partes do fotoresiste que foram expostas, no caso de fotoresiste positivo (existe também fotoresiste negativo, onde ocorre o inverso), como mostrado na Figura 88(c).

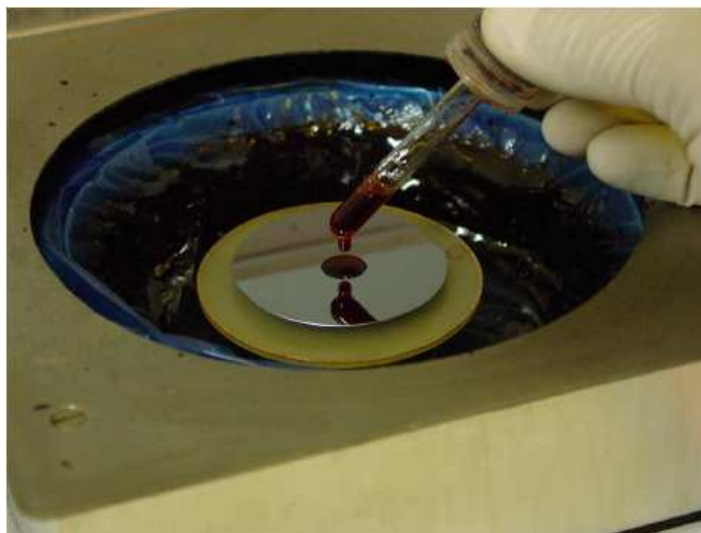


Figura 87 – Fotografia do processo de aplicação e espalhamento do fotoresiste em sistema com prato rotativo (Jacobus W. Swart, 2008).

3º Passo – Corrosão Química da Camada e Remoção do fotoresiste:

A corrosão química da camada de filme exposta na região onde o fotoresiste foi removido pode ser feita por solução líquida, por exemplo HF para a corrosão de camada de SiO₂, ou por um plasma com radicais reativos, por exemplo plasma de CF₄ com H₂ para corroer camada de SiO₂. No passado, o usual era o uso de soluções líquidas enquanto

atualmente usam-se cada vez mais plasmas reativos. Por meio de plasma consegue-se definir estruturas com dimensões menores e com obtenção de paredes verticais nas janelas. A Figura 88(d) mostra um desenho em corte da estrutura após a etapa de corrosão da camada. Em seguida podemos remover todo o fotoresiste, já que ele não é mais necessário. A estrutura final é como ilustrada na Figura 88(e).

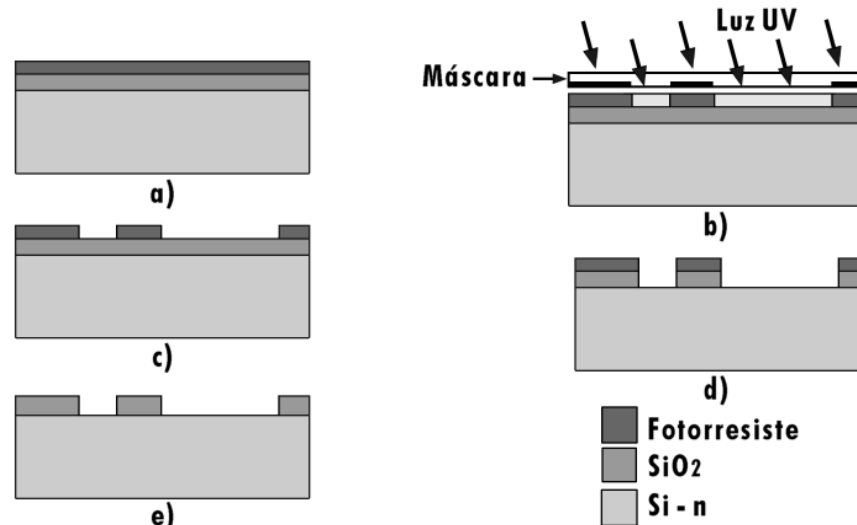


Figura 88 – Desenhos de secções de corte da estrutura da lâmina com camada de SiO₂, após as várias etapas do processo de fotolitografia: a) aplicação do fotoresiste, b) exposição do fotoresiste através da máscara, c) revelação do fotoresiste, d) corrosão química da camada de SiO₂, e) remoção do final fotoresiste (Jacobus W. Swart, 2008).



Figura 89 – Fotografia de foto-alinhadora de máscaras (CCS/UNICAMP).

Terminada a fotolitografia, a superfície está pronta para a próxima etapa, como por exemplo a dopagem por difusão ou por implantação iônica. Neste caso, a dopagem ocorre apenas nas regiões não cobertas por óxido. Sequência semelhante é usada para fabricar trincheiras no semiconductor, abrir vias para contatos ou ainda para definir linha de metais de interconexões.

A Figura 90 mostra mais uma vez a seqüência de etapas do processo de fotogravão, com ilustrações em três dimensões.

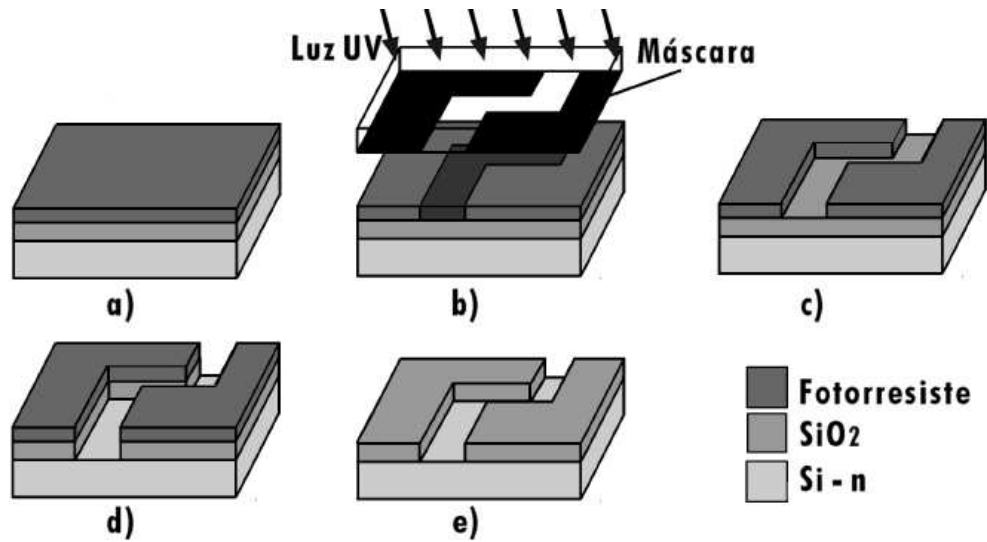


Figura 90 – Idem à Figura 88, com desenhos em três dimensões (Jacobus W. Swart, 2008).

Anexo C – Implantação de Íons [32]

A implantação de íons é uma técnica alternativa para introduzir impurezas no semicondutor. Ela é realizada por meio de um acelerador de partículas especialmente projetado para esta aplicação. A Figura 91 apresenta um desenho esquemático de um implantador de íons e a Figura 92 mostra uma fotografia do equipamento. Uma fonte de íons é alimentada por um gás ou vapor, contendo o elemento que se deseja implantar. Por meio de uma descarga elétrica o gás é ionizado na fonte e extraído através de um orifício por um campo elétrico, criando-se assim um feixe de íons, que neste ponto é compostos de íons de diferentes elementos, e/ou diferentes isótopos, ou radicais. Cada íon deixa o orifício com uma velocidade específica que depende da sua massa:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m_{ion} v^2 = -qV \quad (C-1)$$

onde V é a tensão da fonte de extração dos íons. Da relação (C-1) obtém-se o valor da velocidade cinética do particular íon ou radical.

Após a geração do feixe de íons, este entra num seletor de massas, constituído por um ímã com campo magnético B variável, ajustável pela corrente na bobina e com percurso de $\frac{1}{4}$ de um círculo. A força Magnética sobre os íons faz com que estes sigam um percurso circular de raio R_{ion} obtido pela seguinte igualdade:

$$qvB = \frac{m_{ion} v^2}{R_{ion}} \quad (C-2)$$

Das relações (C-1) e (C-2) obtém-se:

$$R_{ion} = \frac{\sqrt{2m_{ion}V/q}}{B} \quad (C-3)$$

Caso o raio do percurso do íon coincida com o raio do ímã, este íon selecionado sairá do seletor. No caso contrário, os íons de massa diferente ao do selecionado, terão percurso de raio distinto ao do raio do ímã e irão colidir nas paredes do mesmo, permanecendo adsorvidos ou implantados nestas paredes.

Após o seletor de massa, o feixe de íons é constituído de um único tipo de elemento químico e isotopicamente puro desconsiderando possíveis coincidências de massa/carga com outros radicais iônicos. Neste ponto o feixe produzido será manipulado por campos eletrostáticos, primeiramente para acelerá-lo com a energia extra desejada e em seguida com uma varredura, nos eixos x e y , para evitar que a implantação se dê em um único ponto da lâmina e seja uniformemente distribuída sobre toda sua superfície.

Por fim o feixe de íons incide sobre a lâmina que fica dentro de um copo de Faraday, com abertura de área bem determinada, conectada a um integrador de corrente elétrica. Desta forma cada íon que entra no copo de Faraday é contado e obtém-se um valor preciso, melhor que 2%, do número de íons introduzidos na superfície da lâmina. Dividindo-se este número pela área da abertura do copo, obtém-se a dose implantada por unidade de área. A

grande vantagem da técnica de implantação de íons é exatamente esta alta precisão da dose implantada. Isto é uma característica fundamental para muitos dispositivos, especialmente os transistores MOS, cujo valor da tensão de limiar (V_T) depende fortemente da concentração de dopantes na superfície do semiconductor abaixo do metal de porta. Pode-se afirmar que a microeletrônica, e a tecnologia MOS em particular, não teriam a grande evolução e sucesso se não fosse a disponibilidade desta técnica de dopagem.

Outra parte também importante do equipamento é o sistema de bombas de vácuo. O interior do equipamento é mantido em baixa pressão, da ordem de 10^{-6} torr, para manter a pureza e direção dos íons do feixe. Mesmo nesta baixa pressão, uma pequena fração dos íons pode-se chocar com átomos do gás residual no sistema e sofrer sua neutralização de carga. Neste caso, este íon continuará sua trajetória com aproximadamente a mesma energia cinética, porém sem carga elétrica, causando um erro na contagem dos dopantes implantados. Para reduzir este erro, inclina-se a parte final do tubo e deflete-se os íons por meio da adição de um campo elétrico apropriado. Este campo elétrico corrige apropriadamente a trajetória dos íons e não tem efeito sobre as partículas neutralizadas, que irão se perder nas paredes do tubo do sistema, evitando assim o erro na contagem de íons.

Os íons usualmente usados para dopar o semiconductor de Si são: $^{11}\text{B}^+$, $^{31}\text{P}^+$, $^{75}\text{As}^+$, o número refere-se à massa atômica do isótopo do elemento selecionado e o símbolo + refere-se ao fato do íon estar ionizado, pela perda de um elétron. A energia típica dos íons pode variar de 30 a 200 keV; máquinas especiais permitem uma faixa maior de energia, de 5 a 1000 keV. As doses típicas usadas variam de 10^{12} a 5×10^{15} íons/cm²; em aplicações especiais pode variar de 10^{11} a 10^{18} íons/cm².

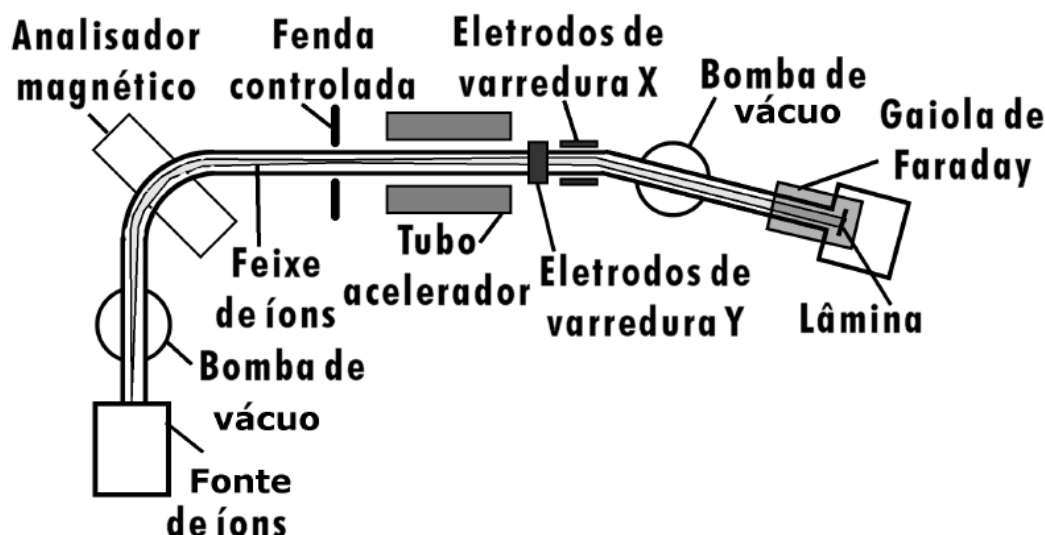


Figura 91 - Desenho esquemático de um equipamento de implantação de íons (Jacobus W. Swart, 2008).



Figura 92 - Fotografia de um implantador de íons (CCS/UNICAMP).

Os íons, ao incidir sobre a superfície da lâmina, irão penetrar no material, chocando-se com seus núcleos e elétrons. Por meio destes choques os íons perdem velocidade até chegarem ao repouso. A posição final da trajetória dos íons resulta numa distribuição estatística da concentração em relação a profundidade, aproximadamente Gaussiana. É descrita por uma mediana, chamada de alcance médio, R_p , um desvio padrão vertical, ΔR_p e um desvio padrão lateral, $\Delta R_\perp$, como ilustra a Figura 93(a). As colisões dos íons incidentes com os átomos da rede cristalina causam transferência de *momentum* e energia cinética. Caso a transferência de energia numa colisão seja maior que a energia de ligação do átomo da rede, da ordem de 15 eV no caso do Si, este átomo da rede será arrancado da sua posição, criando-se um defeito pontual. Ao longo da trajetória do íon são criados vários defeitos e de forma randômica, em função da proximidade da trajetória do íon com o núcleo de cada átomo da rede. No caso de colisão frontal, o átomo da rede pode sair da sua posição com alta velocidade e produzir defeitos em cascata. A Figura 93 (b) ilustra uma trajetória do íon e a geração de defeitos. Dependendo da acumulação do número de defeitos pontuais, a matriz, originalmente cristalina, pode transformar-se localmente em região amorfa ou não. Em todo caso, após uma etapa de implantação de íons é fundamental a realização de um recozimento térmico para a recomposição da ordem cristalina.

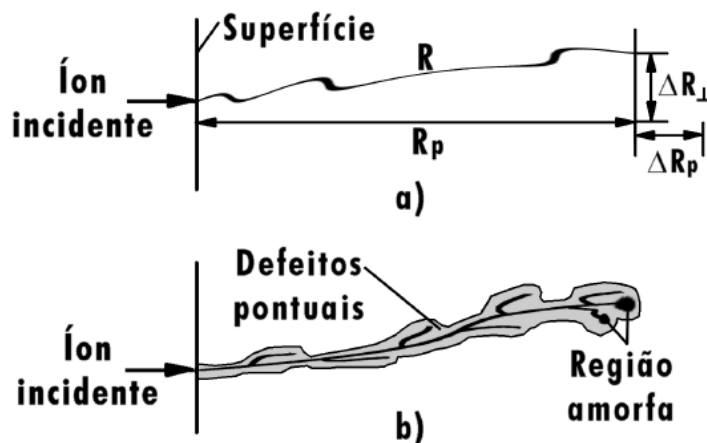


Figura 93 - a) Definição dos parâmetros da distribuição Gaussiana da trajetória e posições finais dos íons implantados, b) ilustração dos danos produzidos no cristal pelos choques dos íons incidentes com os átomos da rede cristalina (Jacobus W. Swart, 2008).

A distribuição final dos íons implantados pode ser aproximada por uma Gaussiana, ilustrada na Figura 94,

$$N(x) = N_{MAX} \cdot \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad (C-4)$$

onde valem ainda as seguintes relações:

$$\phi = dose = \int_0^{\infty} N(x) dx \quad (C-5)$$

$$N_{MAX} = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p} \cong 0,4 \frac{\phi}{\Delta R_p} \quad (C-6)$$

Os parâmetros R_p e ΔR_p da Gaussiana têm uma dependência com o íon implantado, o tipo de substrato e a energia dos íons incidentes. Esta dependência é ilustrada nas curvas da Figura 95, que apresentam valores de R_p e ΔR_p para vários íons usados como dopantes em semicondutor de Si e em semicondutor de GaAs. Observa-se que, quanto maior a energia do íon e/ou menor a sua massa, maior será o alcance médio e o desvio padrão da distribuição. De forma indireta pode-se concluir que para um substrato de maior densidade (GaAs: 5.32 g/cm³, Si: 2.33 g/cm³), os mesmos parâmetros serão menores. Existem tabelas com os valores de R_p e ΔR_p , para os mais variados elementos e substratos e energias. Os mesmos podem também ser obtidos por simuladores, como por exemplo o programa SRIM, disponível na internet. Baseado nos dados de R_p e ΔR_p podemos projetar os parâmetros de uma implantação, tipo de dopante, energia e dose da implantação; pode ser realizada uma composição de implantações sequenciais para obter-se um dado perfil desejado de impurezas.

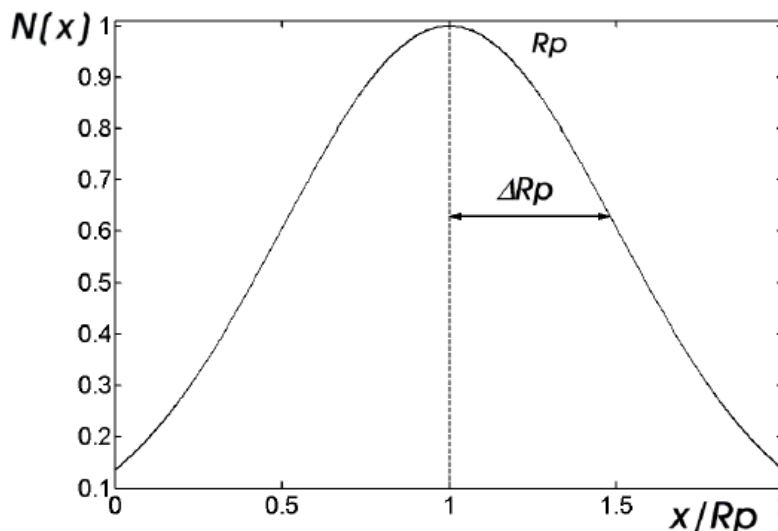


Figura 94 - Definição dos parâmetros R_p e ΔR_p numa distribuição Gaussiana normalizada (Jacobus W. Swart, 2008).

Já foi mencionada a necessidade de realizar um recozimento térmico após uma etapa de implantação de íons, com o intuito de reconstituir a ordem cristalina dos átomos, eliminando assim os defeitos produzidos. Porém este não é o único motivo para o recozimento. Em adição à remoção dos defeitos, é necessário que as impurezas implantadas tornem-se eletricamente ativas, ou seja, que os dopantes tornem-se substitucionais. Apenas em posições substitucionais os dopantes se comportam como doadores ou aceitadores. Requer-se uma energia térmica para permitir a migração e estabelecimento das ligações químicas dos dopantes nestas posições. Fica a pergunta: que condição de recozimento é necessária para se obter uma boa ativação elétrica? A resposta vem de dados experimentais como, por exemplo, os mostrados na Figura 96, para a implantação de B em Si. Esta figura mostra a condutividade Hall (densidade de portadores por unidade de área, que contribuem com a condução elétrica) normalizada com a dose implantada. Quando a condutividade Hall normalizada for 1, todos os dopantes introduzidos estão eletricamente ativos, contribuindo cada um, com a geração de uma lacuna, no caso. Observa-se das curvas que a temperatura de recozimento necessária depende das condições de implantação (dose no caso) e que um recozimento a 1000 °C por 30 min é suficiente para as 3 doses apresentadas. Observa-se ainda um fenômeno de recozimento reverso (redução da condutividade Hall com temperatura crescente) para as duas curvas de dose maior e em torno da temperatura de 600 °C. Este fenômeno está relacionado com a evolução dos defeitos e a precipitação de dopantes nestes complexos. Um recozimento a temperatura maior acaba eliminando estes complexos e liberando os dopantes para ocuparem posições substitucionais da rede. Deve-se lembrar ainda que durante a etapa de recozimento os dopantes podem também se redistribuir por processo de difusão. Isto resultará numa alteração, aprofundamento, do perfil de dopagem. Em tecnologias modernas as profundidades das camadas dopadas ou junções devem ser cada vez menores. Assim enfrentamos um sério compromisso entre ativar eficientemente os dopantes e eliminar defeitos contra reduzir a difusão dos dopantes quando necessitamos de junção rasa. Uma solução encontrada é manter a alta temperatura, porém reduzir drasticamente o tempo do recozimento, até da ordem de poucos segundos. Isto é possível de ser feito em fornos especiais de recozimento térmico rápido RTA – *rapid thermal annealing*. Este forno é formado por uma câmara pequena de quartzo, para processar uma única lâmina por vez, e o aquecimento é realizado por radiação luminosa a partir de um banco de lâmpadas tipo halogênicas. Por esta radiação a temperatura da lâmina pode subir com taxas controladas de 50 a 100 °C/s, ser mantida fixa num patamar por alguns a dezenas de segundos, para em seguida resfriar rapidamente pelo desligamento das lâmpadas.

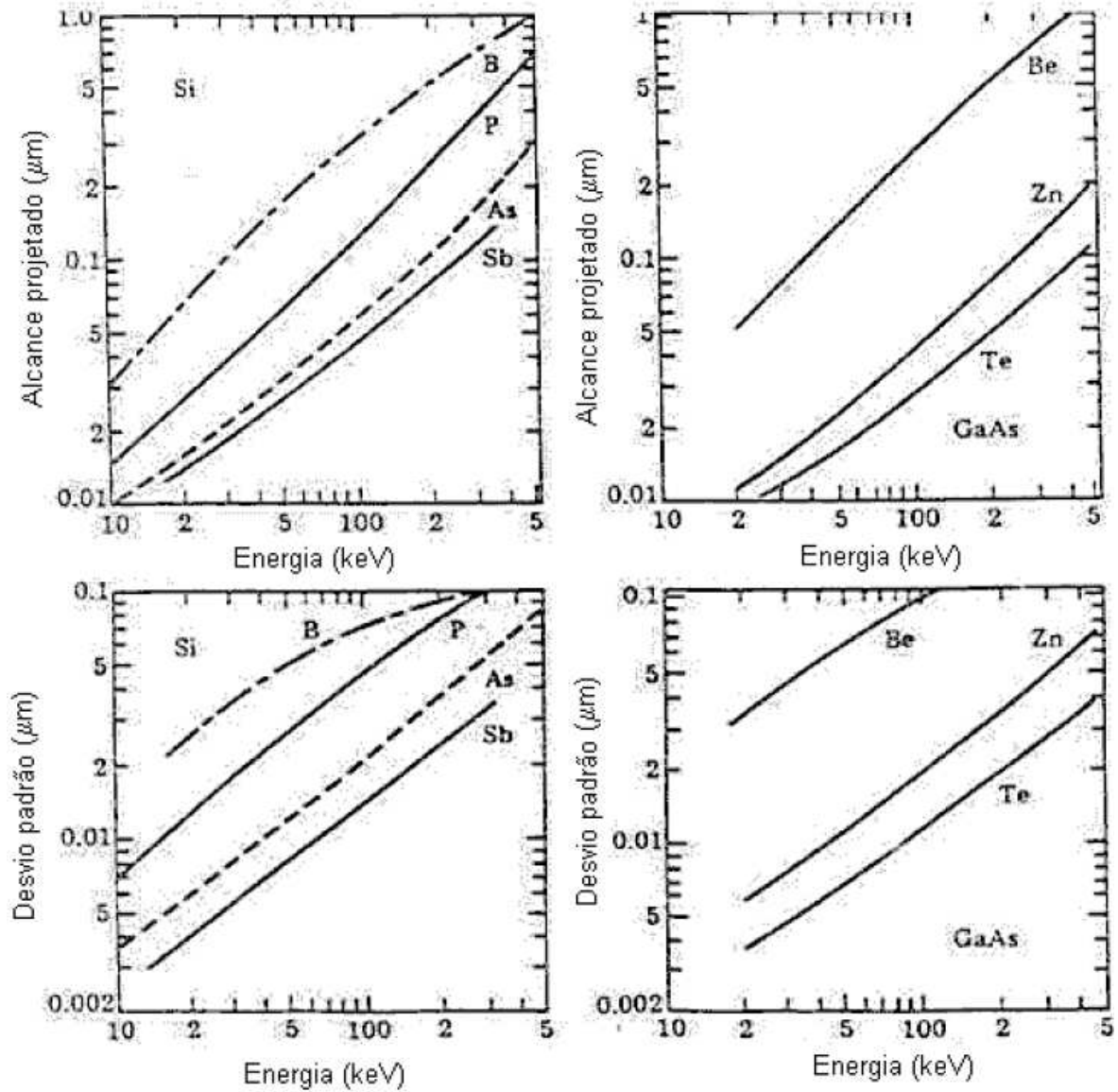


Figura 95 - Curvas com dados de alcance projetado (RP) e desvio padrão (DRP) de dopantes implantados em substratos de Si e de GaAs (Ghandhi, 1983).

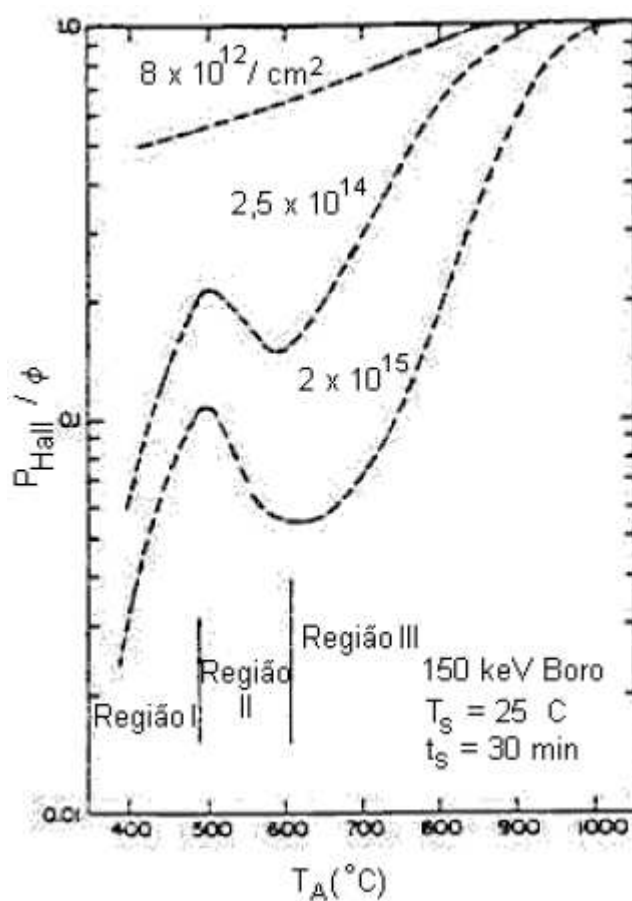


Figura 96 - Curvas de condutividade Hall (total de portadores contribuindo), normalizada com a dose implantada, versus temperatura de recozimento com tempo fixo e 30 min, para 3 doses diferentes de implantação de $^{11}\text{B}^+$ a 150 keV (Seidel, 1971).

Anexo D – Medida de quatro pontas [32]

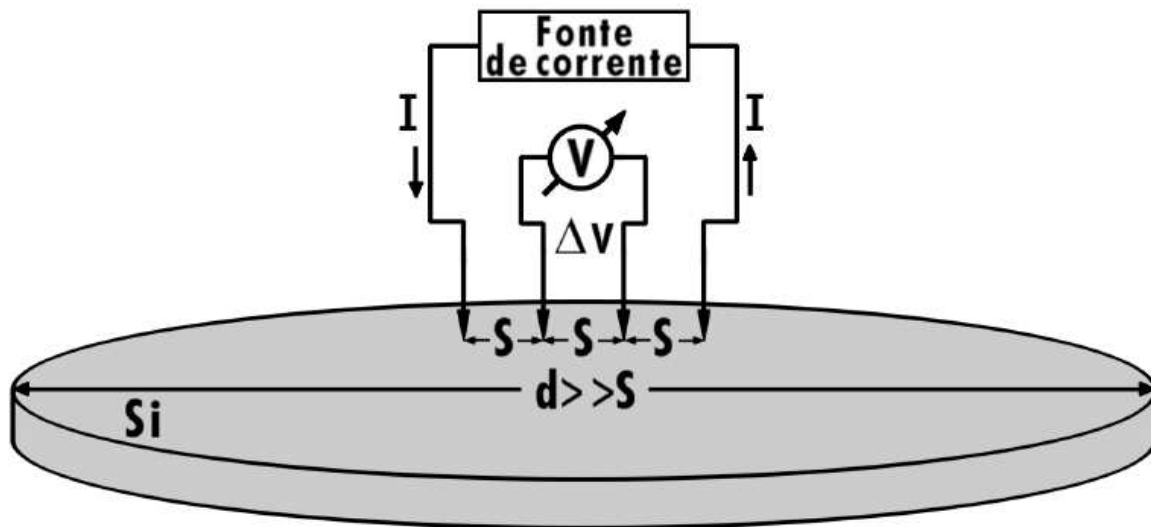


Figura 97 - Ilustração esquemática da medida de 4 pontas: posicionamento das 4 pontas e modo de polarização e medida (Jacobus W. Swart, 2008).

A resistividade pode ser medida diretamente no material semiconductor através do método de medida de 4 pontas, ilustrado na Figura 97. Uma ponta de prova com 4 agulhas alinhadas e equidistantes com distância S é aplicada sobre a superfície do semiconductor. Uma fonte de corrente faz passar uma dada corrente I entre as agulhas 1 e 4, enquanto que entre as agulhas 2 e 3 é medida a tensão V . É demonstrado que vale a seguinte relação para a resistividade:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot S \cdot F \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{D-1})$$

onde F é um fator de correção tabelada, que depende da geometria da amostra.

Para amostra ou camada fina e com dimensões horizontais muito maiores que a distância S entre as agulhas, mostra-se que vale:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot d \cdot \frac{V}{I} = 4,532 \cdot d \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{D-2})$$

onde d é a espessura da amostra ou da camada medida.

Anexo E – Imobilização de elementos biológicos [35]

A imobilização do elemento biológico sobre a superfície de um transdutor é a chave da alta sensibilidade, seletividade e longa vida de biosensores.

Segundo S. M. Sze [14], para que tenhamos biosensores com vida útil longa e alta sensibilidade, devemos imobilizar o material biologicamente ativo sobre a superfície do transdutor de modo que ele entre em contato com o analito. Tomando-se o cuidado para não descaracterizá-lo, uma vez que enzimas, antígenos, organelas, células e tecidos são materiais biologicamente frágeis que podem ser facilmente desativados por esforços mecânicos, calor ou congelamento, toxinas químicas, falta de certas substâncias químicas, modificação química de parte errada do material biológico, ou até mesmo mudanças na conformação das moléculas.

Considerando-se que os materiais biologicamente ativos usados em biosensores são proteínas ou contêm proteínas em sua estrutura química, com diversidade de grupos funcionais na cadeia, muitas reações diferentes de acoplamento poderão ocorrer.

Dependendo do mecanismo de imobilização utilizado pode-se classificar as técnicas de imobilização em: **Ligação** ou **Retenção Física**. A técnica de Ligação pode ser do tipo Adsorção ou Ligação Covalente, nas quais o material biologicamente ativo é aprisionado na superfície de uma membrana colocada sobre o transdutor ou diretamente na superfície do transdutor. A imobilização por Retenção Física pode ser feita por confinamento de membrana ou matriz de aprisionamento. Nesta técnica o material biologicamente ativo é separado da solução analito por uma membrana colocada na superfície do transdutor, sendo que a membrana utilizada deve ser permeável para o analito e para os subprodutos da reação de reconhecimento, porém, deve ser impermeável para o material biologicamente ativo.

Adsorção

Método simples de imobilização por Ligação onde a superfície do transdutor é exposta a solução contendo o material biologicamente ativo por um tempo, sendo em seguida lavada para remover o material solto. O material biologicamente ativo é fixado sobre a superfície do transdutor por uma combinação de forças de Van Der Waals, forças hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e forças iônicas. A Figura 98 apresenta um esquemático da técnica de adsorção.

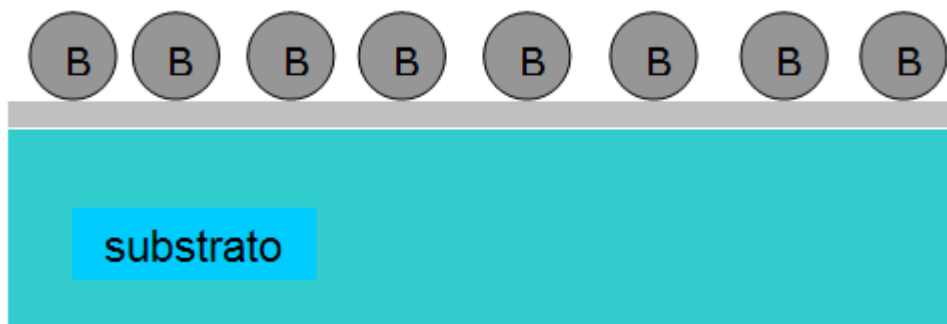


Figura 98 - Esquemático do processo de adsorção

A técnica de adsorção apresenta as seguintes vantagens: facilidade de uso; as forças que fixam o material biologicamente ativo são relativamente suaves, consequentemente a distorção da conformação ativa das moléculas é improvável.

Por outro lado notam-se algumas desvantagens da adsorção: as moléculas são fracamente ligadas ao transdutor, assim, uma mudança na temperatura, na concentração do analito, no pH, ou na concentração de íons pode desorganizar o material biologicamente ativo; e dificuldade de quantificar o material biologicamente ativo adsorvido sobre o transdutor.

Ligação Covalente

Técnica de Ligação que provê uma fixação mais duradoura do material biológico sobre a superfície do transdutor. Nesta técnica a superfície do transdutor ou da membrana sobre a superfície do transdutor deve ser tratada para ter grupos reativos aos quais o material bioativo pode aderir.

A superfície deve ter grupos funcionais de dois terminais: Um terminal para ligação covalente com o transdutor ou superfície da membrana e outro que se ligará ao material biologicamente ativo. O tratamento pode ser feito por moléculas altamente assimétricas. Por exemplo: o APTS é usado para ligar moléculas ao vidro, dióxido de silício e nitreto de silício. A Figura 99 apresenta um esquemático da técnica de ligação covalente.

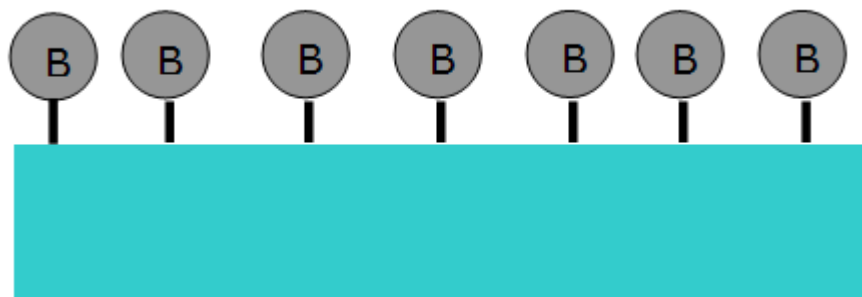


Figura 99 - Esquemático da técnica de ligação covalente

A técnica de ligação covalente apresenta as seguintes vantagens: O material biologicamente ativo depositado diretamente na superfície do transdutor reduz o tempo de resposta do biosensor e a ligação no transdutor é mais forte que na adsorção; dessa forma tem-se um tempo de vida é maior.

Por outro lado a técnica de ligação covalente apresenta a desvantagem das ligações poderem modificar quimicamente locais de ligações importantes no material biológico, danificando total ou parcialmente as moléculas.

Confinamento de Membrana

Mais direta técnica de retenção física, onde aprisiona-se uma solução contendo o material biologicamente ativo na superfície do transdutor usando uma membrana semipermeável. A membrana deve ter poros grandes suficientes para deixar passar o analito e subprodutos da reação de reconhecimento e bastante pequenos para reter o

material biologicamente ativo. A Figura 100 apresenta um esquemático da técnica de Confinamento de Membrana.

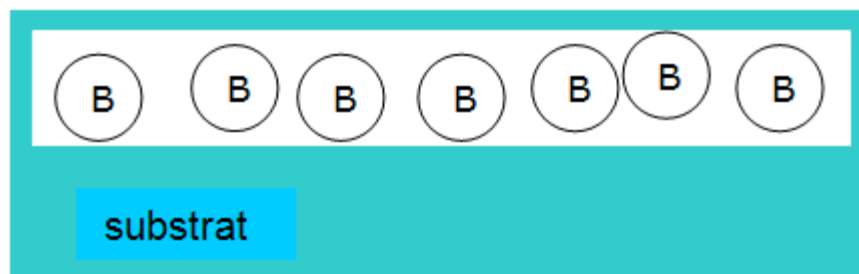


Figura 100 - Esquemático da técnica de Confinamento de Membrana.

Matriz de encapsulamento

Técnica de retenção física na qual forma-se uma matriz de encapsulamento porosa em torno do material biologicamente ativo, usualmente enzimas, antígenos, ou células inteiras. O encapsulamento é composto por uma mistura do material formador da matriz obtido por uma reação de polimerização e o material biologicamente ativo ou pela formação de um gel que contém o material biologicamente ativo. A matriz tem que ter poros grandes suficiente para deixar passar a solução analito e os subprodutos da reação de reconhecimento, retendo o material biologicamente ativo. Materiais naturais são mais fáceis de usar como matriz, dado que não são tóxicos para os materiais biológicos.

As reações de polimerização acontecem sob condições que são compatíveis com os materiais biológicos e não produzem subprodutos tóxicos. O Glutardialdehyde [$\text{HCO}-(\text{CO}_2)_3-\text{COH}$] é um reagente bifuncional amplamente usado como agente de ligação cruzada, usado para ligação cruzada de materiais biológicos como albumina de soro bovino (BSA), colágeno, e gelatina como também polímeros sintéticos, como acetato celulose e os methacrylates. Classes populares de matrizes de polímeros sintéticos são os Polyacrylamides e os Polymethacrylates. A Figura 101 apresenta um esquemático da técnica de matriz de encapsulamento.

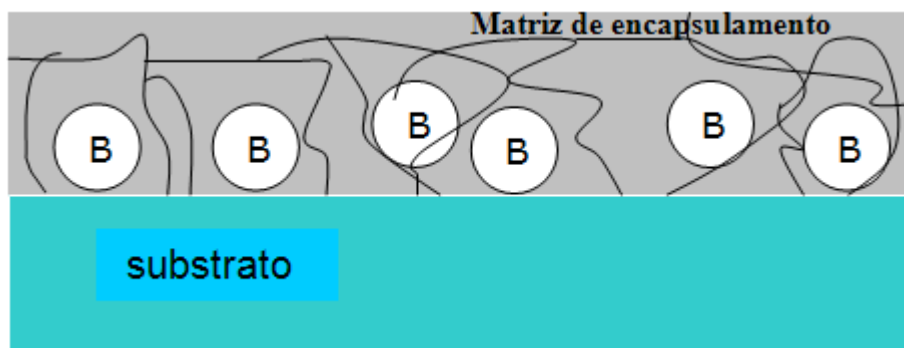


Figura 101 - Esquemático da técnica de matriz de encapsulamento.

Anexo F – Dispositivos MOS (Metal Oxido Semicondutor) [36]

Capacitor M.O.S. : *Introdução*

A estrutura de um capacitor MOS apresenta três interfaces: metal-óxido, óxido-semicondutor e semicondutor-metal, como ilustra a Figura 102. A Figura 103 apresenta o diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal em equilíbrio termodinâmico. Um capacitor é considerado ideal quando: não há presença de cargas no óxido ou na interface Si/SiO₂, as funções trabalho do semicondutor e do metal são idênticas, e a distribuição de dopantes no substrato semicondutor é uniforme.

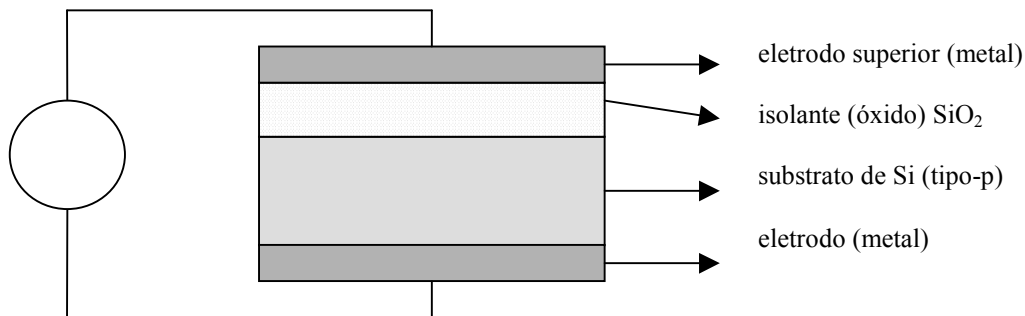


Figura 102 – Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p (F. A. Cavarsan, 2005).

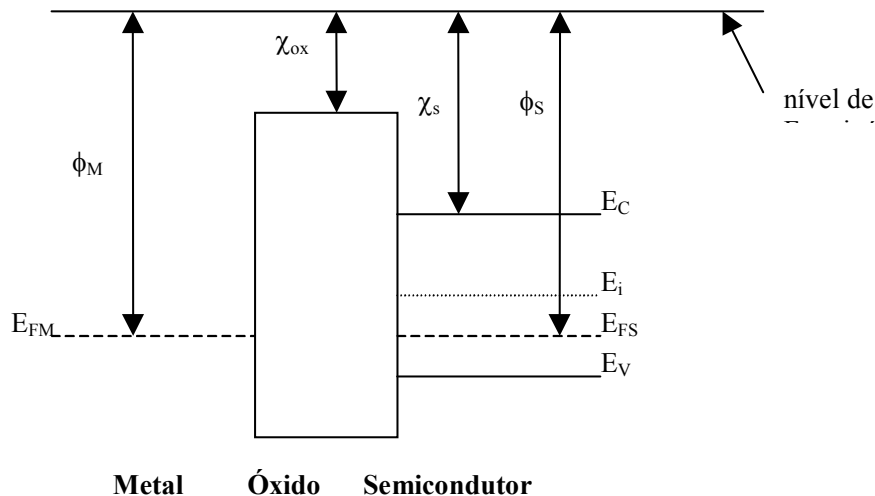


Figura 103 - Diagrama de bandas de energia de um capacitor M O S ideal, com substrato tipo-p (J.A.Diniz, 1992).

onde:

- E_c - energia do limite inferior da banda de condução;
- E_{FS} - energia do nível de Fermi no semicondutor tipo-p;
- E_{FM} - energia do nível de Fermi no metal;
- E_v - energia do limite superior da banda de valência;
- E_i - energia do nível de Fermi no semicondutor intrínseco;

$E_g = E_c - E_v$ - magnitude da energia da banda proibida;
 E_{vac} - energia de referência no nível de vácuo;
 ϕ_M - função trabalho do metal;
 ϕ_S - função trabalho do semiconductor;
 χ_s - afinidade eletrônica do semiconductor;
 χ_{ox} - afinidade eletrônica do óxido;
 ψ_s - potencial de superfície do semiconductor;
 $\psi_f = (E_i - E_{FS})/q$ - potencial de Fermi.

Um capacitor MOS é fabricado da seguinte forma: sobre uma lâmina semicondutora é depositada ou crescida termicamente uma camada fina de material isolante. Utilizando-se material condutor (metal), são formados dois eletrodos: o primeiro sobre a camada isolante, denominado eletrodo superior e o segundo sob a lâmina, denominado eletrodo do substrato, como ilustra a Figura 102.

Basicamente, os dispositivos com estrutura metal-óxido-semiconductor (MOS), quando polarizados por um sinal de tensão elétrica aplicada entre seus eletrodos, operam sob o efeito do campo elétrico resultante na superfície do semiconductor. Em 1926, Lilienfeld [38] apresentou o primeiro estudo sobre estes dispositivos. Em 1935, Heil [39] sugeriu que dispositivos amplificadores de estado sólido poderiam ser obtidos, utilizando-se este efeito de campo. Shockley [40] demonstrou experimentalmente o efeito da modulação da condutância em semicondutores através da aplicação de campos elétricos em filmes finos de semicondutores.

A partir de 1957 a tecnologia planar revolucionou a fabricação dos dispositivos semicondutores. Esta tecnologia foi desenvolvida pela primeira vez por Frosch e Derrick, que utilizaram filmes de dióxido de silício (SiO_2) como camada de proteção e também como máscara para etapas de processo de difusão. Mas esta tecnologia só foi concretizada em 1960 por Hoerni [41], que obteve diodos e transistores planares de silício.

A partir de 1960, com o processo de oxidação térmica, Khang e Atalla [42] obtiveram uma camada de dióxido de silício de boa qualidade crescida termicamente e produziram o primeiro transistor MOS. Baseando-se neste trabalho, o transistor MOS foi aperfeiçoado por Hofstein e Heiman [43] em 1963 e a sua fabricação foi iniciada imediatamente. No entanto, estes transistores apresentaram variações nas características elétricas devido ao deslocamento de cargas no óxido de porta sob condições de elevado campo elétrico e alta temperatura, obrigando a paralisação da produção pouco depois.

A partir de 1965, compreendeu-se a causa da instabilidade dos dispositivos MOS, com a publicação do primeiro trabalho sobre contaminação do óxido por íons sódio (Na^+) [44]. Demonstrou-se que as cargas contaminantes do dióxido de silício eram íons móveis, principalmente íons de sódio de carga positiva. Algumas soluções para a redução da contaminação foram propostas:

- i) a utilização de óxido de silício de porta dopado com fósforo - esta técnica permite diminuir bastante a mobilidade dos íons móveis, mas causa polarização do óxido, que não diminui as variações na característica elétrica;
- ii) a incorporação de cloro ao óxido de silício de porta - esta técnica permite a fixação dos íons móveis, sendo bastante utilizada em processos de oxidação térmica em temperaturas $> 1000^\circ C$;

iii) a utilização do nitreto de silício (Si_3N_4) ou óxido de silício nitretado como dielétrico de porta - os filmes de Si_3N_4 permitem que a mobilidade dos íons móveis seja extremamente reduzida, mas as etapas de obtenção dos filmes por CVD, RTP ou nitretação térmica do óxido de silício convencional envolvem tecnologia complexa e problemas com a integridade do filme pela eventual incorporação de hidrogênio.

Atualmente, a tecnologia MOS proporciona a fabricação de dispositivos de alta qualidade com dimensões submicrométricas e baixo consumo de potência. Isto é devido ao melhor controle da contaminação e da geração de partículas nos ambientes de processo, e às etapas de limpeza mais eficientes, que proporcionam uma melhor estabilidade das propriedades da interface SiO_2/Si .

Capacitor MOS: *Característica C-V*

Na Figura 104 apresenta-se um esboço da curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo p, obtida pela aplicação de uma tensão positiva e negativa entre os eletrodos [37].

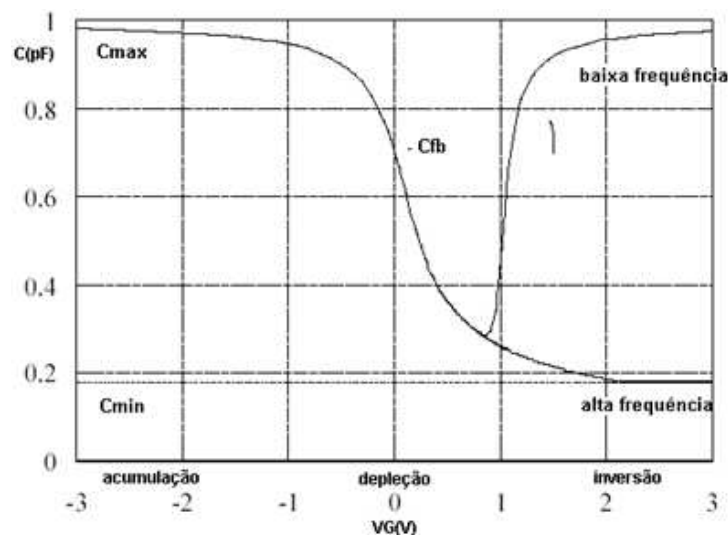


Figura 104 – Esboço de uma curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p (F. A. Cavarsan, 2005).

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

Considera-se nesta descrição que o substrato é do tipo-p. Para o substrato do tipo-n a descrição é semelhante. Na superfície do semiconductor podem ocorrer seis situações:

- 1) $V_G \ll 0$ - $\psi_s \ll 0$ - acumulação de portadores majoritários, lacunas;
- 2) $V_G = 0$ - $\psi_s = 0$ - condição de banda plana - não há encurvamento das bandas de energia;

- 3) $V_G > 0$ - $\Psi_f > \Psi_s > 0$ - formação da camada de depleção de lacunas, portadores majoritários;
- 4) $V_G >> 0$ - $\Psi_s = \Psi_f$ - condição de superfície intrínseca - superfície do semiconductor com concentração de portadores majoritários, lacunas, igual a de minoritários, elétrons;
- 5) $V_G >>> 0$ - $2\Psi_f > \Psi_s > \Psi_f$ - condição de inversão fraca - concentração de portadores minoritários, elétrons, maior que a de majoritários, lacunas;
- 6) $V_G >>>> 0$ - $\Psi_s > 2\Psi_f$ - condição de inversão forte - concentração de elétrons muito maior que a de lacunas.

As características C-V, Figura 104, podem ser divididas em três regiões:

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

O nível de energia de Fermi E_{FS} aproxima-se da banda de valência. Como este nível mantém-se constante em equilíbrio térmico, há um encurvamento das bandas de energia de valência E_v e condução E_c , Figura 105(b). A camada de acumulação, para uma concentração alta de portadores majoritários, pode ser considerada como o segundo eletrodo de um capacitor de placas paralelas, pois o primeiro é o eletrodo superior, resultando em um campo elétrico $E_p = -V_G/t_{ox}$ no óxido, como ilustra a Figura 105(a). Em condição de acumulação forte, desde que ocorra um contato ôhmico direto entre o substrato tipo-p e a região de acumulação das lacunas, a capacitância da estrutura MOS é máxima e aproximadamente igual à capacitância no óxido, que é:

$$C_{max} = C_{ox} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / t_{ox} \quad (F-1)$$

onde:

C_{ox} - capacitância no óxido; ϵ_o - permissividade elétrica no espaço livre;

ϵ_{ox} - permissividade elétrica do óxido; t_{ox} - espessura equivalente ao óxido;

A - área do eletrodo superior.

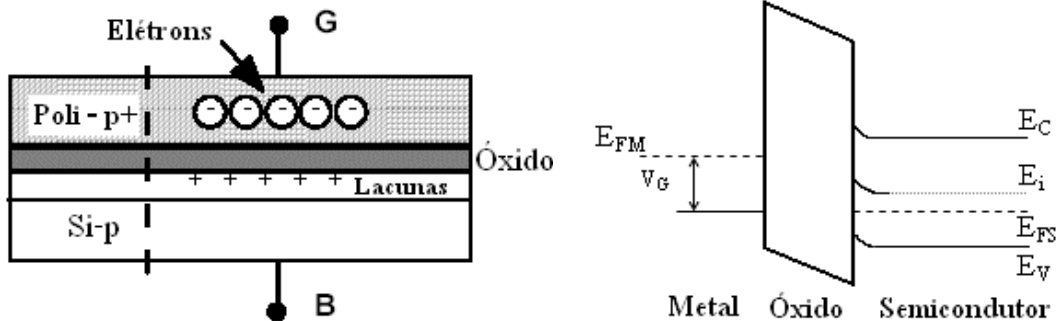


Figura 105 - (a) Esquemática da região de acumulação no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS, com o encurvamento nos níveis de energia E_c , E_v e E_i (F. A. Cavarsan, 2005).

Diminuindo-se a tensão negativa no eletrodo superior, $V_G < 0$, a camada de acumulação de portadores majoritários é reduzida, pois o campo elétrico no óxido fica menos intenso. Diminuindo-se ainda mais a tensão no eletrodo superior para $V_G = 0$, a camada de acumulação é extinta, tornando as concentrações de portadores na superfície semelhante as do corpo do substrato. Nesta condição não há encurvamento das bandas de energia, condição de banda plana, *flat band*, Figura 106 (a) e (b), e a tensão aplicada no eletrodo superior é denominada tensão de banda plana, V_{FB} , sendo C_{FB} a capacitância de banda plana correspondente. Para o capacitor MOS ideal a tensão V_{FB} é nula.

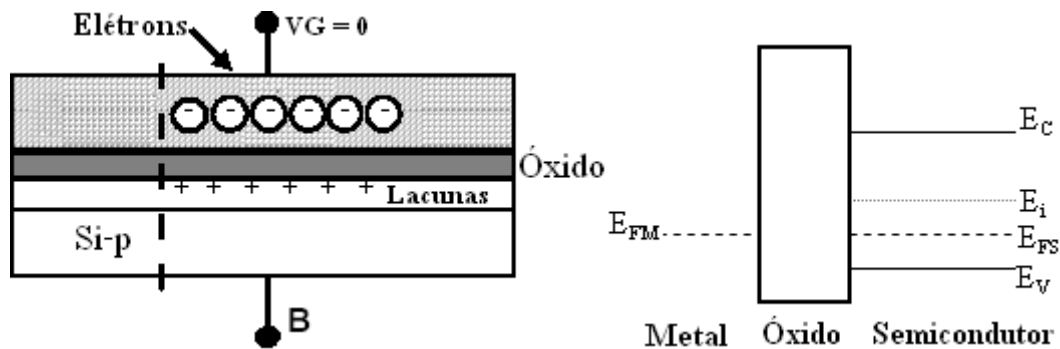


Figura 106 - (a)- Esquematização da condição de banda plana no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS - não há encurvamento das bandas de energia (F. A. Cavarsan, 2005).

(ii) Região de depleção: para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de banda plana, $V_G > V_{fb}$, ocorre um deslocamento dos portadores majoritários da superfície do substrato, expondo os íons das impurezas aceitadoras, cargas negativas. Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície, com largura W_d , constituída pelos íons aceitadores, que compensa o campo elétrico aplicado, Figura 107(a). Na condição de depleção ocorre a aproximação do nível de Fermi em direção ao meio da banda proibida do semicondutor e o encurvamento de bandas, como é esquematizado na Figura 107(b). Ressalta-se que a largura W_d é proporcional ao potencial de superfície $\psi_s - V_G$, que está relacionado com o encurvamento das bandas, ou seja, é função da tensão V_G aplicada no eletrodo superior. W_d é dado por:

$$W_d = \left[\frac{(2 \cdot \epsilon_{si} \cdot \Psi_s)}{(q \cdot N_{A,D})} \right]^{1/2} \quad (F-2)$$

onde:

ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício;

q - carga do elétron;

$N_{A,D}$ - concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício.

A esquematização da região de depleção e o respectivo diagrama de bandas de energia da estrutura MOS estão nas Figura 107 (a) e (b).

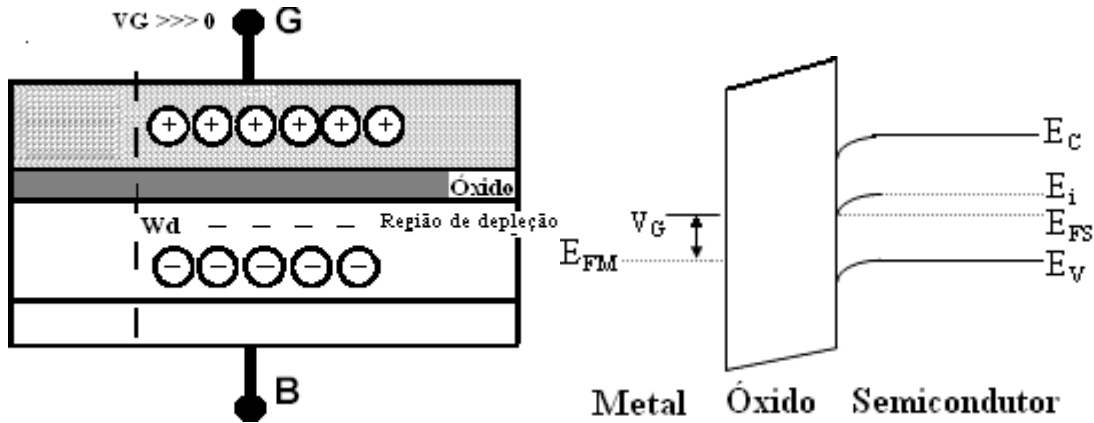


Figura 107 - (a) Esquematização da região de depleção no capacitor; (b) Diagrama de bandas do silício, com o encurvamento dos níveis E_c , E_v e E_i (F. A. Cavarsan, 2005).

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

$$C_t(V_G) = \left[(1/C_{ox}) + (1/C_{sd}(V_G)) \right]^{-1} \quad (F-3)$$

Onde:

$C_t(V_G)$ - capacitância total da estrutura MOS;

C_{ox} - capacitância do óxido - Equação F-1;

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

$$C_{sd}(V_G) = \epsilon_{si} / W_d(V_G) \quad (F-4)$$

Onde:

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício.

(iii) Região de inversão: aumentando-se ainda mais a tensão V_G aplicada no eletrodo superior da estrutura MOS, $V_G \gg V_{fb}$, consegue-se igualar as concentrações de portadores minoritários e majoritários, com a concentração do nível intrínseco do semiconductor, $n=p=n_i$. Neste caso, os níveis intrínsecos e o de Fermi no diagrama de bandas assumem valores iguais. Ocorre a atração de portadores minoritários, elétrons, em direção à superfície do substrato. Forma-se uma camada de inversão do tipo-n na interface Si/SiO₂. Com um valor maior de V_G , mantendo-se as condições de equilíbrio, há um aumento na concentração de elétrons na superfície do substrato, $\psi_s(V_G)$ torna-se saturado e W_d torna-se constante, alcançando um valor máximo. Esta é a condição de inversão forte, $V_G > 2V_{fb} \Rightarrow \psi_s > 2\psi_f$, com $W_d = W_{max}$, região de depleção com largura máxima. O nível de Fermi aproxima-se da banda de condução próxima da superfície, como mostra as Figura 108 (a) e (b).

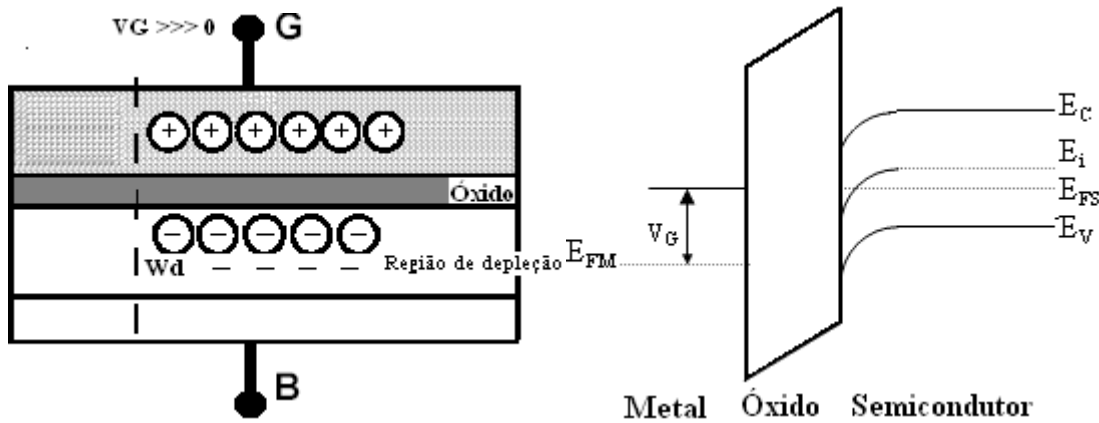


Figura 108 - (a) Esquemática da região de inversão forte no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia com os encurvamentos dos níveis de energia E_c , E_v e E_i (F. A. Cavarsan, 2005).

O valor da capacitância da estrutura MOS, em condição de inversão, é função da frequência do sinal ac de polarização aplicado no eletrodo superior [37]. Para as medidas C-V em baixa frequência, tipicamente entre 5 a 100 Hz, o período de um sinal ac é muito maior que o tempo de resposta dos portadores minoritários. Então, quando formada a camada de inversão, ocorre a geração de par elétron-lacuna suficiente para compensar o sinal aplicado, ou seja, os elétrons, portadores minoritários, em alta concentração acompanham o sinal ac de baixa frequência, mantendo-se um estado de equilíbrio. Assim, a capacitância total para a condição de inversão torna-se igual a C_{ox} , Equação (F-1).

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

$$C_{min} = \left[\left(1/C_{ox} \right) + \left(W_{dmax} / \epsilon_{si} \right) \right]^{1/2} \quad (F-5)$$

onde:

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

W_{dmax} - largura máxima da camada de depleção;

C_{ox} - capacitância no óxido;

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício.

Numa estrutura MOS não ideal há a presença de cargas no óxido e na interface Si/SiO₂, e as funções trabalho do metal e do semiconductor são diferentes. Isto provoca um deslocamento da curva C-V da estrutura MOS real em relação à ideal [45], pois a diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor MOS (V_G) depende diretamente da diferença das funções trabalho Ψ_{MS} , da tensão no óxido V_{ox} , que é relacionada com as cargas efetivas no óxido Q_o , e do potencial de superfície ψ_s :

Desta maneira, verifica-se um deslocamento no eixo da tensão de $V_{FB}=0$ para $V_{FB}=V_G$ da curva C-V experimental em relação à teórica, Figura 112. A técnica C-V permite determinar importantes propriedades elétricas das estruturas MOS, através de comparação das curvas experimentais e teóricas. Diferentes procedimentos de medidas e métodos, recursivo, gráficos e de deslocamentos de curvas C-V, são utilizados para determinar estas propriedades como: capacitância de banda plana C_{fb} , tensão de banda-plana V_{FB} , largura da camada de depleção W_d , espessura do óxido t_{ox} , concentração efetiva de dopantes eletricamente ativos $N_{A,D}$, (A para dopantes aceitadores de elétrons e D para dopantes doadores de elétrons), densidade de carga efetiva no óxido Q_o , densidade de cargas capturadas na interface Q_{it} , densidade de cargas móveis Q_m , densidade de cargas fixas Q_f e densidade de cargas capturadas Q_{ot} no óxido [46].

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

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

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

(b) Para um capacitor MOS real:

$$V_{ox} = Q_o \cdot A / C_{ox} \quad (F-6)$$

onde:

C_{ox} é dado pela Equação (F-1);
A - área do dispositivo;
 Q_o - carga efetiva no óxido.

Para condição de banda plana:

$$\psi_s=0; \quad V_G = \Phi_{MS} + Q_o \cdot A / C_{ox} \quad (A-7)$$

Da expressão (F-7), tem-se que:

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

Cargas no Óxido de Silício [47, 48]

Há quatro tipos de cargas que normalmente são observadas na estrutura do SiO_2 e na interface SiO_2/Si como mostrado na Figura 109 [46]: cargas móveis, cargas capturadas no óxido, cargas fixas e cargas capturadas na interface. A carga efetiva Q_o no óxido compreende estes quatro tipos de cargas. A presença delas no óxido ou na interface óxido/semicondutor ajuda a diminuir a integridade do filme isolante e aumenta a instabilidade do comportamento dos dispositivos MOS, gera ruídos, aumenta as correntes de fuga das junções e da superfície, diminui a tensão de ruptura dielétrica, altera o potencial de superfície ψ_s e afeta a tensão de limiar V_T . Níveis aceitáveis de densidade de carga efetiva no óxido em circuitos ULSI são da ordem de 10^{10} cm^{-2} .

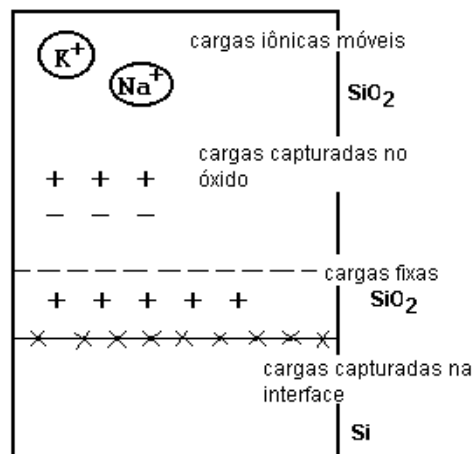


Figura 109 - Cargas no Silício Termicamente Oxidado (J.A. Diniz, 1996).

Q_m - Cargas Móveis

As cargas móveis Q_m são associadas à contaminação do óxido de silício por íons dos metais alcalinos Na^+ , K^+ e Li^+ e íons H^+ e H_3O^+ . Estes íons são móveis no óxido sob efeito de campo elétrico a temperaturas $T \geq$ temperatura ambiente. Alteram o potencial de superfície ψ_s e provocam instabilidade das características elétricas dos dispositivos MOS.

As cargas móveis Q_m , principalmente os íons de sódio Na^+ , podem incorporar-se ao óxido de silício nos processos de evaporação, oxidação térmica, recozimento térmico, aplicação de fotoresiste e em qualquer etapa da fabricação, em que se utiliza o manuseio das lâminas. A contaminação do óxido por cargas móveis pode ser reduzida para níveis aceitáveis da ordem de 10^{10} cm^{-2} , através da utilização de:

- Tubos e borbulhadores de quartzo com alta pureza;
- Oxidação seca ou em ambiente clorado, com recozimento pós-oxidação para obtenção de óxido de eletrodo superior;
- Oxidação pirogênica ao invés da úmida, em ambiente com H_2O , para obtenção de óxido de campo;
- Limpeza do tubo de quartzo do forno de processamento térmico em ambiente clorado em altas temperaturas, antes da oxidação;
- Óxido de silício dopado com fósforo; passivação com fósforosilicato;
- Reagentes, nas etapas químicas, com baixos níveis de Na^+ ;
- Água D.I. $18 M\Omega$ para último banho de cada etapa química;
- Evaporação com alumínio de alta pureza;
- Filamentos para evaporação livres de Na^+ ;
- Evaporação por canhão de elétrons ou por *sputtering* ao invés de evaporação térmica;
- Luvas, máscaras e roupas adequadas para manuseio geral das lâminas;
- Processo automático de transporte das lâminas.

Q_{it} - Cargas capturadas na interface SiO_2/Si

Por localizar-se na interface entre o SiO_2 , que é um material amorfo, e o Si, que é um material cristalino, as cargas capturadas na interface Q_{it} ocorrem devido aos defeitos de posicionamento atômico de uma estrutura silício-oxigênio, Si parcialmente oxidado ou Si não saturado, e a presença de impurezas metálicas. Estados quânticos de energia são introduzidos na banda proibida do silício por estas cargas Q_{it} , permitindo uma maior facilidade de comunicação elétrica entre as bandas de valência e condução do silício. Conforme o potencial de superfície, esta facilidade de comunicação elétrica permite variar o estado da carga Q_{it} capturando (carregando) ou emitindo (descarregando) portadores [49]. Portanto, estas cargas são positivas ou negativas.

A presença de Q_{it} na interface SiO_2/Si depende de vários parâmetros das etapas de fabricação dos dispositivos MOS [51], tais como: orientação cristalográfica dos substratos de silício, que determina a densidade relativa de ligações na interface, sendo $Q_{it(111)} > Q_{it(110)} > Q_{it(100)}$; temperatura de oxidação; ambiente de oxidação, Q_{it} de ambiente de $\text{H}_2\text{O} > Q_{it}$ de ambiente de O_2 ; recozimento pós-oxidação em N_2 em alta temperatura por tempo prolongado; contaminação por impurezas interfaciais em ambientes de difusão, oxidação e implantação; recozimento a baixa temperatura em ambientes sem a presença de hidrogênio; e processos radioativos como litografia por feixe de elétrons, raio-X e UV, evaporação por feixe de elétrons, implantação iônica, plasma e *sputtering*, que quebram ligações atômicas.

A neutralização efetiva das cargas Q_{it} é executada por processos de recozimento pós-metalização, sinterização, em baixa temperatura, aproximadamente 450°C , em ambientes com a presença de hidrogênio [49]. O hidrogênio reduz a presença de Q_{it} pois satura as ligações dos átomos de oxigênio e de silício e remove os defeitos estruturais na interface SiO_2/Si . A unidade de densidade de cargas capturadas na interface D_{it} é normalmente representada por número de cargas/ $\text{cm}^2\text{-eV}$ e valores da ordem de $10^{10}/\text{cm}^2\text{-eV}$ são aceitáveis para tecnologia ULSI.

Q_f - Cargas Fixas

As cargas fixas Q_f localizam-se na camada do óxido a menos de 2.5 nm da interface SiO_2/Si , que é a região de óxido tensionado e não-estequiométrico, com composição do tipo SiO_x . As cargas fixas Q_f não se comunicam eletricamente entre as bandas de valência e condução do silício, não há troca de portadores com o semicondutor e mantêm seu estado de carga; são cargas positivas.

A presença de Q_f no óxido depende de vários parâmetros, que são: a orientação cristalina dos substratos de silício ($Q_{f(111)} > Q_{f(110)} > Q_{f(100)}$), o ambiente de oxidação seco ou úmido, a temperatura de oxidação, as condições de resfriamento dos substratos de silício após a oxidação e a pressão de O_2 no ambiente de oxidação [49].

Q_{ot} - Cargas capturadas no óxido

As cargas capturadas no óxido Q_{ot} localizam-se por todo o volume do filme de SiO_2 e são lacunas ou elétrons em armadilhas (*traps*) no corpo do óxido. Estas armadilhas são impurezas e ligações atômicas quebradas provocadas por tensões e defeitos no óxido.

Normalmente são neutras, mas tornam-se carregadas quando elétrons ou lacunas são introduzidos no óxido por tunelamento de portadores do substrato de silício ou do eletrodo superior, que pode ocorrer para dispositivos MOS com óxidos de eletrodo superior ultra-finos; injeção de portadores por avalanche, que pode ocorrer quando há grande diferença de potencial entre as várias regiões de um dispositivo em operação, provocando a aceleração de portadores por avalanche para dentro do óxido; e exposição à radiação ionizante com energia > 8.8 eV (energia da banda proibida do SiO_2) [49]. Além disso, as cargas capturadas no óxido Q_{ot} não variam com a polarização de eletrodo superior, como ocorre com as cargas capturadas na interface.

Recozimentos em ambiente com hidrogênio em aproximadamente 450°C são eficazes na minimização das cargas Q_{ot} .

Determinação da resistência série (R_s)

Na utilização do modelo paralelo de medição, onde a capacitância e a condutância são medidas simultaneamente, é possível haver distorções no valor real de capacitância máxima, extraída da curva C-V; pode ocorrer uma informação errada da espessura do isolante, como mostra a Figura 110. Este efeito é causado devido ao elevado valor da resistência série [49, 52].

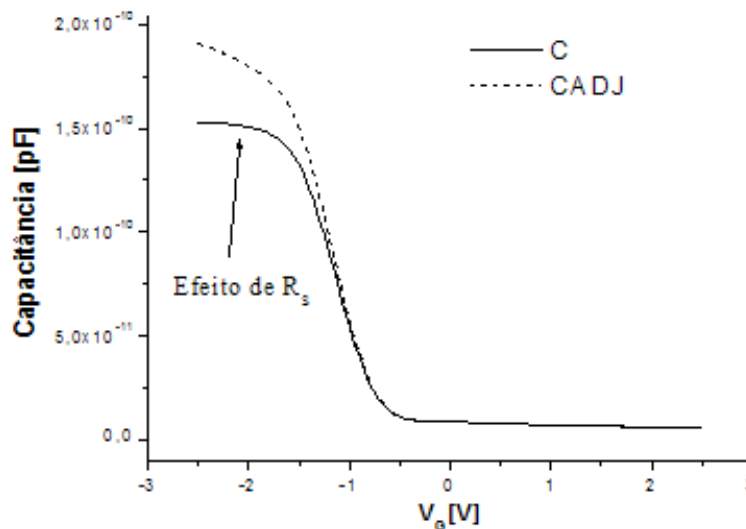


Figura 110 - Efeito da resistência série (R_s), onde C é a capacitância medida e CADJ a capacitância ajustada (Alexandre Gorni Felício, 2003).

As possíveis fontes de resistência série num capacitor MOS são:

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

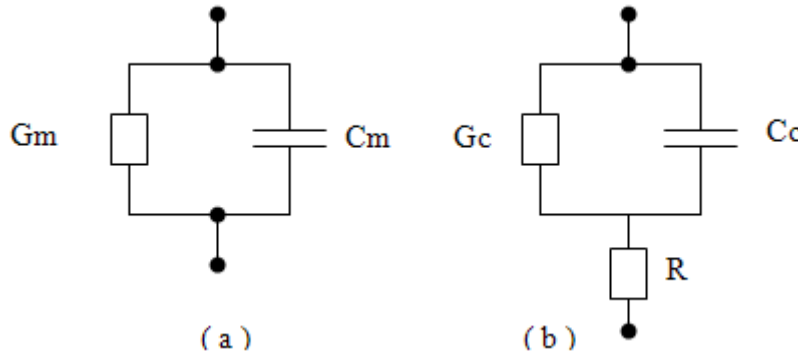


Figura 111 - Modelo de medição paralelo em (a) G_m -condutância medida, C_m -capacitância medida e modelo incluindo R_s (b) G_c -condutância corrigida e capacitância corrigida (F. A. Cavarsan, 2005).

A partir da relação entre os modelos (a) e (b) mostrados na

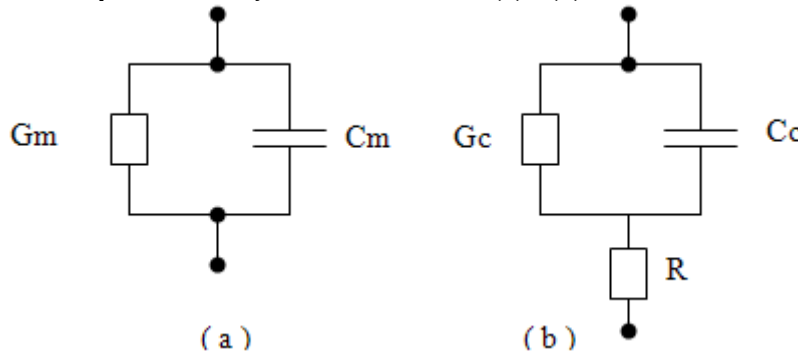


Figura 111, obtém-se as seguintes expressões:

$$R_s = G_m a / (G_m a^2 + w^2 \cdot C_m a) \quad (F-9)$$

$$C_c = C_m / [(1 - G_m \cdot R_s)^2 + w^2 C_m^2 \cdot R_s^2] \quad (F-10)$$

onde: $w = 2 \cdot \pi \cdot f$

f = frequência utilizada na medida C-V

C_{ma} = capacitância medida na região de acumulação

G_{ma} = condutância medida na região de acumulação

C_c = capacitância corrigida

Com as medidas de capacitância C_{ma} e condutância G_{ma} na região de acumulação, pode-se calcular a resistência série R_s em (F-9). A partir da resistência série, é possível corrigir a curva C-V experimental, utilizando a fórmula de correção para os pontos de capacitância em função da tensão na porta V_G , da equação (F-10).

Determinação da densidade de cargas efetivas na estrutura SiO_2/Si .

Na estrutura MOS real ocorre a presença de cargas no óxido e na interface SiO_2/Si , o que causa um deslocamento no eixo da tensão de $V_{FB}=0$ para $V_{FB}=V_G$ da curva C-V experimental real em relação a teórica ideal, Figura 112. A neutralidade global de cargas na

estrutura MOS é alcançada pela presença de uma carga imagem no semiconductor ou no metal correspondente às cargas no óxido e na interface SiO₂/Si. Define-se como densidade de cargas efetivas no óxido Q_o/q , a densidade da carga imagem induzida no semiconductor [49, 52]. Portanto, pode-se assumir que a carga efetiva Q_o no óxido compreende aos quatro tipos de cargas apresentados.

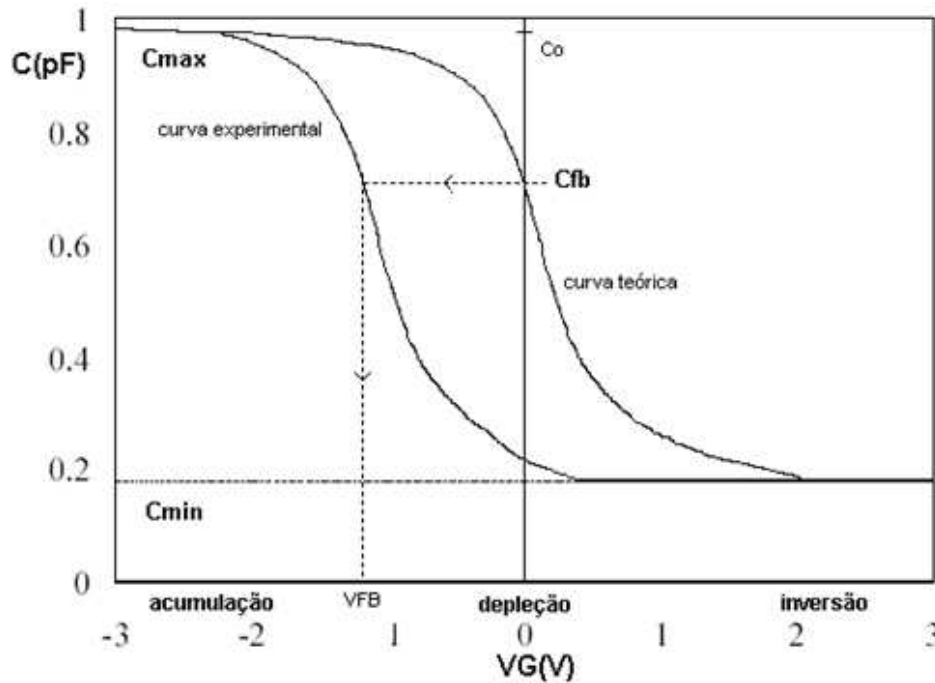


Figura 112 - Deslocamento no eixo da tensão (de $V_{FB}=0$ para $V_{FB}=V_G$) da curva C-V experimental em relação a teórica (J.A. Diniz, 1996).

Determinação de Q_o/q .

Na medida C-V de alta frequência, 1 MHz, obtém-se a capacitância diferencial em função da polarização no capacitor MOS. Neste tipo de medida aplica-se uma tensão em rampa com velocidade baixa entre os eletrodos do capacitor e determina-se Q_o/q através da comparação entre as curvas C-V experimental e teórica na condição de banda-plana, ou seja, potencial de superfície nulo. Utilizando-se o valor de C_{FB} ideal obtém-se na curva C-V experimental o valor de V_{FB} , Figura 112. Com o valor de V_{FB} , tem-se pela expressão (F-8) o valor de Q_o . O método mais usado para determinar C_{FB} e conseqüentemente V_{fb} e Q_o emprega o cálculo recursivo da concentração de dopantes $N_{A,D}$.

Método recursivo de obtenção de Q_o/q [53].

Considerando-se a curva C-V experimental da Figura 112, determina-se Q_o/q pelo método recursivo utilizando-se a seguinte seqüência de expressões:

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

$$t_{ox} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / C_{ox} \quad (F-11)$$

onde:

- C_{ox} - capacitância no óxido = C_{max} , capacitância máxima na condição de acumulação, ou = C_c , capacitância máxima corrigida pelo efeito de resistência série (F-10);
- ϵ_o - permissividade no vácuo (8.854×10^{-14} F/cm);
- ϵ_{ox} - permissividade elétrica do óxido;
- t_{ox} - espessura do óxido;
- A - área do eletrodo superior do capacitor MOS.

- Da expressão (F-5), obtém-se a largura da camada de depleção W_d :

$$W_d = [(C_{max}/C_{min}) - 1] \cdot (\epsilon_{si} \cdot \epsilon_o \cdot A) / C_{ox} \quad (F-12)$$

onde:

- C_{min} - capacitância total mínima para condição de inversão; utilizando-se sinal de polarização de alta frequência;
- ϵ_{si} - constante dielétrica do silício (11.9).

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

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

onde:

- ϵ_{si} - constante dielétrica do silício;
- q - carga do elétron (1.602×10^{-19} C);
- W_d - largura da camada de depleção;
- ϕ_F - potencial de Fermi, dado por [54]:

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

onde:

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

e $\phi_F > 0$, para substrato tipo-p;

$\phi_F < 0$, para substrato tipo-n.

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

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

onde:

- ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício;
- q - carga do elétron (1.602×10^{-19} C);

- W_d - largura da camada de depleção;
- (kT/q) - energia térmica (0.0258 V para 300 K);
- $N_{A,D}$ - concentração de dopantes obtida recursivamente;
- n_i - concentração de portadores intrínseco no silício ($1.45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$).

- O valor de $N_{A,D}^*$ é substituído na expressão da capacitância de banda-plana C_{FB} , dada por [54]:

$$C_{FB} = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / \left\{ t_{ox} + (\epsilon_{ox} / \epsilon_{si}) \cdot [(kT/q) \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{si} / (q \cdot N_{A,D})]^{1/2} \right\} \quad (F-16)$$

onde:

- t_{ox} - espessura do óxido; ϵ_{ox} - permissividade do óxido;
- A - área do eletrodo superior do capacitor MOS
- q - carga do elétron (1.602×10^{-19} C);
- (kT/q) - energia térmica (0.0258 V para 300 K);
- $N_{A,D}$ - concentração de dopantes obtida recursivamente;
- n_i - concentração de portadores intrínseco no silício ($1.45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$).

- Substituindo-se este valor de C_{fb} na curva C-V, Figura 112, obtém-se o valor correspondente da tensão de banda-plana - V_{fb} , que substituído na expressão:

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

que é similar a expressão (F-8), onde:

- C_{ox} - capacitância no óxido = C_{max} , capacitância máxima para condição de acumulação;
- q - carga do elétron (1.602×10^{-19} C);
- A - área do eletrodo superior do capacitor MOS; e
- $\phi_{MS} = \phi_M - \phi_S$ - diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor;
- com $\phi_S = -\phi_F$ e para diferentes eletrodos de porta :

$$\begin{aligned} \text{Al} &\Rightarrow \phi_M = -0.6 \text{ V} \\ \text{Si-poli } N^+ &\Rightarrow \phi_M = -0.55 \text{ V} \\ \text{Si-poli } P^+ &\Rightarrow \phi_M = 0.55 \text{ V} \end{aligned}$$

Cálculo de erro do instrumento

Uma influência no valor da medida C-V extraído do equipamento Keithley é a precisão do equipamento quanto à medida, pois para filmes ultrafinos temos que ter em consideração essa abordagem. Podemos checar essa precisão, através do fator de dissipação D [55], onde leva-se em conta as medidas G_m e C_m que são medidas de condutância média, capacitância média e da frequência f , temos na Equação (F-18)

$$D = \frac{G_m}{2\pi \cdot f \cdot C_m} \quad (F-18)$$

Para as medidas C-V feitas neste trabalho, a frequência utilizada para cálculo foi de 1MHz. Para sabermos o erro do instrumento através dos valores obtidos do fator de dissipação temos a equação (F-19), onde tivemos erros abaixo de 0,5%.

$$\% \text{ erro } 0.1 \sqrt{1 + D^2} \quad (\text{F-19})$$

Anexo G – Elipsometria [36]

Introdução

A elipsometria é uma técnica utilizada para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de um filme transparente de uma ou mais camadas e de um ou mais materiais sobre um substrato a partir da mudança das características de polarização da luz refletida por sua superfície [56].

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

$$\rho = R^p/R^s = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (G-1)$$

define os dois ângulos elipsométricos Ψ e Δ , que são denominados ângulo azimutal e de diferença de fase, respectivamente. Estes dois ângulos determinam completamente as duas constantes ópticas $\mathbf{n}$ - índice de refração - e $\mathbf{k}$ - coeficiente de absorção - num meio refletor.

Formulação Matemática

Princípios Físicos [56]

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

Teoria Macroscópica - equações gerais [57]

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

$$E_{rp} = r_p E_{ip} \quad (G-2)$$

$$E_{rs} = r_s E_{is} \quad (G-3)$$

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

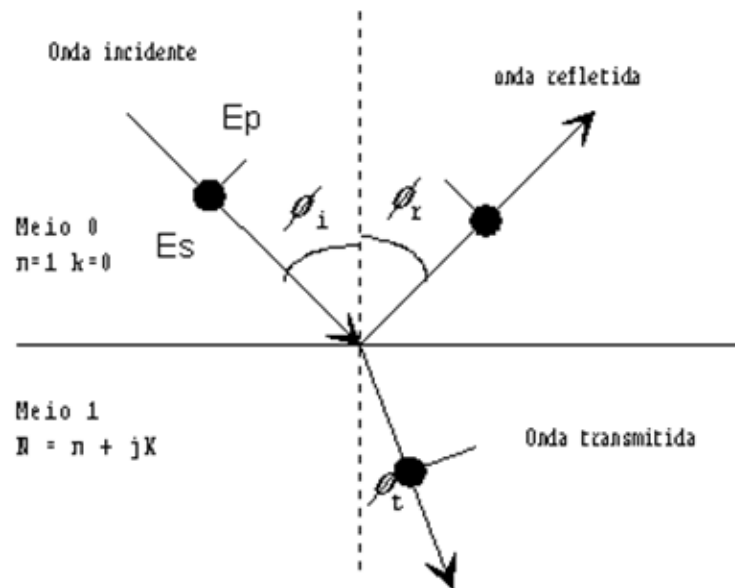


Figura 113 - Ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida na superfície do material. A onda s está polarizada perpendicularmente ao plano da página (William C. Mariano, 1994).

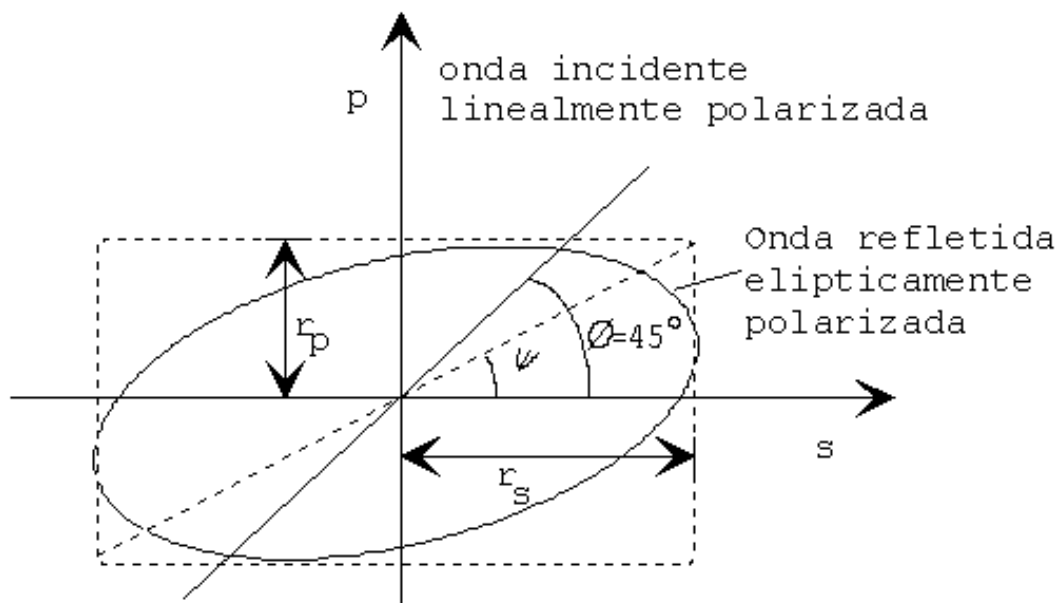


Figura 114 - Onda incidente linearmente polarizada e onda refletida elipticamente polarizada (P.K. Mclarty, 1993).

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

O vetor campo elétrico da luz refletida em geral traça uma elipse, Figura 114, onde a orientação e as dimensões do eixo maior e menor dependem da razão ρ entre os valores de r_p e r_s , e da diferença de fase relativa Δ entre as duas ondas. Assim ρ , é dado por:

$$\rho = r_p / r_s = [E_{rp}/E_{ip}] / [E_{rs}/E_{is}] = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (G-4)$$

Esta expressão (G-4) é a mesma que a (G-1), sendo que utiliza-se os símbolos R^p e R^s para a reflexão do sistema geral constituído de multicamadas e r_p e r_s para a reflexão do sistema com apenas uma interface, Figura 113. As expressões (G-1) e (G-4) definem os dois ângulos elipsométricos Ψ e Δ . Estes dois ângulos determinam completamente as duas constantes ópticas n e k em um meio isotrópico refletor.

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

Sistema de três fases (substrato coberto por um filme)

Para o caso de uma amostra com uma estrutura ar (meio 0) filme (meio1) substrato (meio 2), os coeficientes complexos de Fresnel são definidos considerando-se a contribuição das reflexões da camada inferior, substrato, e a mudança de fase múltipla que ocorre, Figura 114. Assim [53]:

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

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

onde r_{01}^p , r_{01}^s , r_{12}^p e r_{12}^s , correspondem aos coeficientes de amplitude para as interfaces ar/filme(01) e filme/substrato [58]. Com:

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

sendo N_0 , N_1 , e N_2 os índices de refração complexos do meio, do filme e do substrato respectivamente. ϕ_0 é o ângulo de incidência na superfície e ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos de refração do meio 0 para o meio 1 e do meio 1 para o meio 2, respectivamente, β representa a diferença de fase gerada pelas diversas reflexões nas interfaces do filme, sendo função do ângulo de incidência ϕ_0 , da espessura d do filme, do índice de refração N_1 do filme e do comprimento de onda no vácuo da luz incidente λ . Para o caso do sistema ar/filme não absorvente, considera-se o coeficiente de extinção do ar e do filme igual a zero. Isto facilita o tratamento das equações acima, o que permite obter uma solução analítica das equações elipsométricas com as constantes ópticas em função de r .

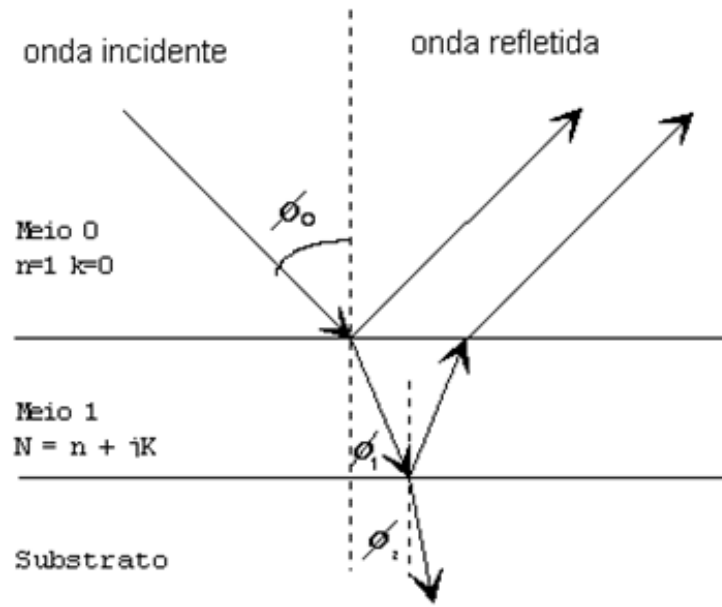


Figura 115 - Substrato coberto por um filme (Alexandre Gorni Felício, 2003).

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

$$\rho = R_p / R_s \quad (G-8)$$

cuja incógnita é a variável d contida em β . Explicitando-se a espessura d , tem-se:

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

Anexo H – Espectroscopia de Infra-vermelho - Medidas FTIR [36]

Introdução

A espectrometria de Infra-vermelho, FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*), é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [49, 52].

No espectrômetro FTIR, que utiliza um interferômetro de Michelson, Figura 116, um feixe de radiação monocromática infravermelha passa por um divisor de feixe, sendo uma parte da luz refletida e a outra transmitida através dele. Estes feixes incidem e refletem em dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel, e retornam para o divisor, atravessando-o, na direção da amostra. A recombinação da radiação realizada pela reflexão dos dois espelhos e pelo posicionamento do espelho móvel transladado com uma velocidade constante produz um padrão de interferência, com sucessivas interferências construtivas e destrutivas. Parte da radiação passa pela amostra em análise antes de chegar em um detector.

A modulação do comprimento de onda da radiação de infra-vermelho com a frequência característica senoidal, correspondente às sucessivas interferências construtivas e destrutivas, é analisada pelo detector, que utilizando-se de um programa do computador acoplado ao equipamento, estabelece automaticamente a transformada de Fourier do espectro. Por isso, a técnica é denominada espectrometria FTIR [49, 52].

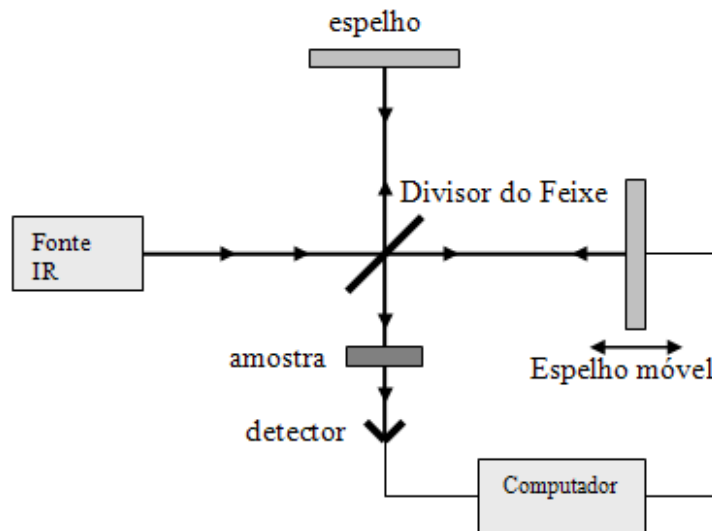


Figura 116 - Esquema do Interferômetro de Michelson (J.A. Diniz, 1996).

Absorção da Radiação IR [52]

Uma molécula absorverá energia sempre que a frequência de radiação se iguale a frequência de vibração natural da sua ligação química. O movimento vibracional ou rotacional desta ligação causa uma variação do momento dipolar da molécula. O momento dipolar é determinado pela posição relativa dos centros de gravidade das cargas elétricas, positiva e negativa, em cada modo de vibração. A absorção da energia radiante nas frequências de vibração, dependendo da vibração, permite estabelecer um campo elétrico

Quando a unidade estrutural da molécula oscila de um lado para outro em um plano de simetria da molécula, ocorre uma flexão no plano, denominada de modo de vibração *Rocking*, Figura 119.

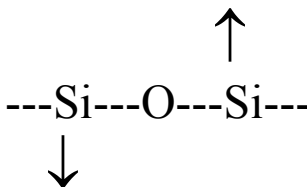


Figura 119 - Vibração da flexão no plano (J.A.Diniz, 1992).

Aplicação da Técnica em Filmes Isolantes de Óxido de Silício.

A Figura 120 mostra um exemplo de um típico espectro FTIR do óxido de silício. Este espectro foi obtido por um espectrômetro automático modelo BIO-RAD FTS-40, com fonte de laser de He-Ne. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte, nitrogênio, minimizando-se a detecção de ligações das moléculas de H_2O e de CO_2 presentes no meio ambiente - ar [37].

O procedimento para obtenção das medidas de absorção do filme de SiO_2 é o seguinte: primeiro executa-se uma medida de uma lâmina de silício com características idênticas (orientação, resistividade e dopagem) ao substratos nos quais foram crescidos os filmes de óxido. Essa medida do corpo do substrato de silício é definida como a medida de referência, *background*. Após, executa-se uma medida da lâmina com estrutura isolante/semicondutor.

O equipamento subtrai automaticamente dessa medida a medida de referência. Essa subtração permite obter um espectro puro de absorção das ligações Si-O do filme sobre o substrato de silício.

Os espectros FTIR de óxidos térmicos de silício (SiO_2), Figura 120, apresentam três picos principais de absorção em torno de 1075 cm^{-1} , 810 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , que correspondem aos modos de vibração *stretching*, *bending* e *rocking* [49, 37].

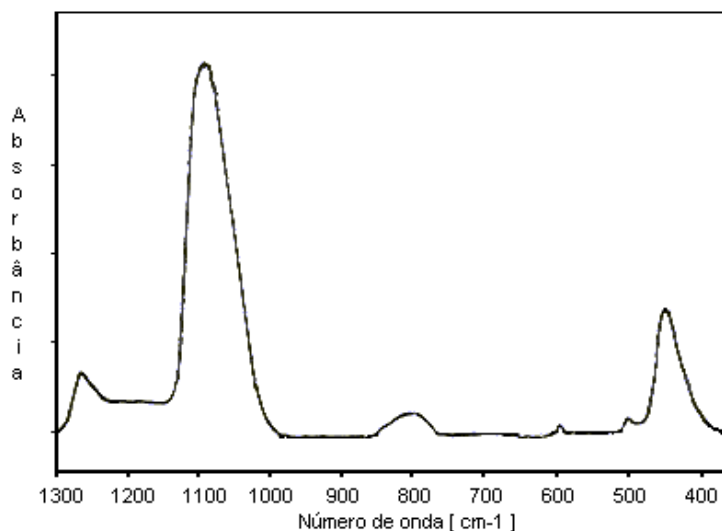


Figura 120 – Espectro FTIR do SiO_2 (J.A.Diniz, 1992) (J.A.Diniz, 1992).

Anexo I – Espectroscopia micro-Raman [59]

Histórico do Efeito Raman

O efeito foi nomeado em homenagem ao Prof. C.V. Raman, que publicou a observação de “um novo tipo de radiação secundária” inicialmente em 1928 [60]. Observações similares foram feitas independentemente por Landsberg e Mandelstam [61]. Inicialmente o efeito descoberto foi extensivamente utilizado para estudar a excitação e as propriedades de vibração das moléculas. Com a invenção do Laser, a investigação de materiais semicondutores se tornou possível. Russell [62] e mais tarde Parker [63] foram os primeiros a publicar espectros de fonons de primeira e segunda ordem para silício e germânio. Desde essa época, tem sido significativo o progresso no entendimento do mecanismo envolvido no espalhamento Raman e as técnicas usadas para fazer as observações experimentais [64, 65]. Por volta de 1989 foi realizada a primeira medida de *stress* usando espectroscopia micro Raman em amostras com oxidação local de silício, LOCOS [66]. Desde então tem sido investigado a influência de diferentes filmes de isolamento, de nitretos, silicetos, e até mesmo de alguns metais sobre o *stress* mecânico em silício.

Fundamentos de espalhamento Raman

Espectroscopia Raman mede o espalhamento inelástico da luz em uma amostra por excitação elementar da amostra. No processo de espalhamento, a energia é transferida entre o fóton incidente $\hbar\omega_i$ e a amostra, resultando em um espalhamento de fóton de energia $\hbar\omega_s$. A quantidade de energia transferida corresponde a energia da excitação elementar $\hbar\Omega_j$. Por conservação de energia tem-se:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_j \quad (\text{I-1})$$

O sinal de menos é empregado em processos em que uma excitação elementar é gerada (processo Stokes), e o sinal de mais em processos nos quais uma excitação elementar é aniquilada (processo anti-Stokes). A eficiência do processo anti-Stokes depende da população dos estados de excitação elementar, a qual é proporcional a distribuição de Boltzmann. Exceto para o caso de espalhamento ressonante Raman, a relação de intensidades entre processos Stokes e anti-Stokes pode ser utilizado para determinar a temperatura da amostra.

Em analogia a conservação de energia, a conservação de quase-momento permite determinar a relação entre o vetor de onda do fóton incidente k_i , vetor de onda do fóton espalhado k_s e o vetor de onda da excitação elementar q_j :

$$k_s = k_i \pm q_j \quad (\text{I-2})$$

Para silício, o comprimento de onda da luz laser incidente é grande comparado com o parâmetro de rede do material, e então $q_j \approx 0$. Assim, somente os fônons ópticos próximos ao ponto Γ no centro da zona Brillouin contribuem para o espalhamento.

Em processos de espalhamento Raman, a interação entre fóton e fônon é indireta. Ela é mediada por transições eletrônicas interbandas, a qual define a susceptibilidade dielétrica χ na faixa espectral visível. Espalhamento Raman ocorre quando estas transições interbandas são influenciadas pela vibração da rede. A coordenada normal de um fônon pode ser expressa classicamente como:

$$Q_j = A_j \exp[\pm i(q_j \cdot r - \Omega_j \cdot t)] \quad (\text{I-3})$$

A influência desta vibração no tensor susceptibilidade pode ser obtida expandindo-se χ em série de Taylor com respeito à coordenada normal da vibração Q_j :

$$\chi = \chi^{(0)} + \sum_j \chi^{(1)} Q_j + \dots = \chi_0 + \sum_j \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \dots \quad (\text{I-4})$$

a adição ocorre sobre o modo vibracional 3N-3, sendo N o número de átomos na célula unitária. Para a base diatômica do silício, a adição ocorre sobre os três fônons ópticos.

Quando uma luz monocromática com frequência ω_i incide sobre uma amostra na direção k_i , o campo elétrico associado $\mathbf{E}$ induz um momento elétrico $\mathbf{P}$ dado por:

$$P = \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 \chi E_0 \exp[i(k_i \cdot r - \omega_i t)] \quad (\text{I-5})$$

Combinando as equações (I-3) com (I-5) obtém-se:

$$P = \varepsilon_0 \chi_0 E + \sum_j \varepsilon_0 A_j E_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 \exp[i(k_i \pm q_j) \cdot r - i(\omega_i \pm \Omega_j) t] \quad (\text{I-6})$$

O primeiro termo da origem ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo descreve os espalhamentos anti-Stokes e Stokes com frequências $\omega_i \pm \Omega_j$. Este segundo termo somente será observado quando $(\partial \chi / \partial Q_j)_0 = \chi^{(1)}$ for diferente de zero, dando origem as regras de seleção discutidas abaixo. Termos de alta ordem na expansão de Taylor em (I-4) descrevem processos multi-fonon, que não serão tratados.

Os elementos de $\chi^{(1)}$ são frequentemente referidos como os componentes do tensor Raman. Eles determinam se uma vibração normal Q_j é Raman ativa ou não. A exata forma do tensor Raman depende da simetria do cristal. Loudon desenvolveu estes tensores para todas as classes de tensores [67]. Para o silício, no sistema de coordenadas orto-normal $x=[100]$, $y=[010]$ e $z=[001]$, eles têm a forma:

$$R_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad R_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R_z = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-7})$$

A eficiência total do espalhamento **I** é então dada por:

$$I = C \cdot \sum_j |e_i \cdot R_j \cdot e_s|^2 \quad (\text{I-8})$$

Onde C é uma constante e e_i e e_s os vetores de polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente. Para retro-espalhamento de uma superfície (001), Rx e Ry correspondem aos fônons ópticos transversos (TO) polarizados ao longo de x e y, respectivamente, e Rz ao fônons óptico longitudinal (LO) polarizado ao longo de z.

Para retro-espalhamento de uma superfície (001), as equações (I-7) e (I-8) indicam que somente duas configurações para a luz incidente e espalhada permite que o espalhamento Raman seja observado:

Para e_i e e_s perpendicular: z(x,y)-z com x || (100)

Para e_i e e_s paralelo: z(x,x)-z com x || (110)

Em ambos os casos, somente o fônons LO pode ser observado. Para observar os fônons TO outra geometria de espalhamento, tal como espalhamento 90°, ou retro-espalhamento de uma superfície (110) seria necessário.

Arranjo da espectroscopia Micro-Raman

Espectroscopia Micro-Raman combina espectroscopia Raman com a resolução espacial de um microscópio. A luz laser incidente é focada através de uma objetiva microscópica sobre a amostra. A luz espalhada Raman é coletada através da mesma objetiva na configuração retro-espalhamento. O sinal Raman é assim coletado de uma região espacialmente bem definida com a resolução lateral determinada somente pela abertura da objetiva microscópica e pelo comprimento de onda do laser.

O espectômetro micro-Raman usado no CCS/UNICAMP é um sistema comercial da NT-MDT (Molecular Devices and Tools for Nano Technology), cujo esquema óptico é mostrado na Figura 121.

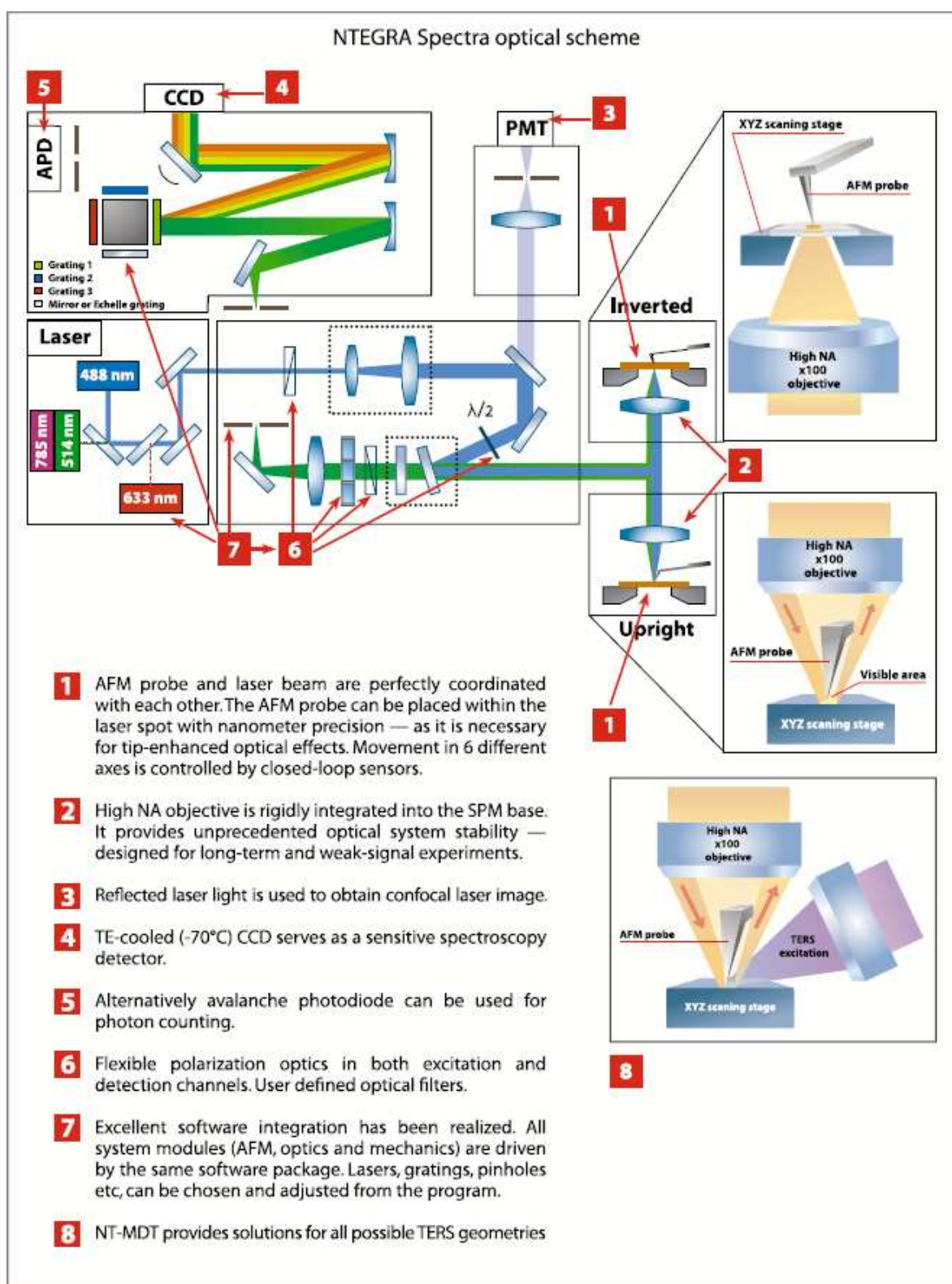


Figura 121 – Esquema óptico do espectômetro do CCS/UNICAMP.

Anexo J – O plasma Remoto ECR - *Electron Cyclotron Resonance*

Na câmara de sistemas ECR, representada esquematicamente na Figura 122, o plasma é gerado em uma câmara separada da câmara de reação onde se encontram os substratos. O plasma é produzido por um campo elétrico com frequência de microondas, geralmente de 2.45 GHz, em um campo magnético estático, de aproximadamente 875 Gauss, que provoca a ressonância ciclotrônica dos elétrons; em volta de linhas de campo magnético os elétrons giram em trajetórias helicoidais com frequência ω_H . Os elétrons absorvem máxima energia sob condição de ressonância entre a frequência da microonda e a frequência de giro ω_H . O movimento ordenado dos elétrons acelerados pela ressonância ciclotrônica aumenta as colisões entre os elétrons e as moléculas e/ou átomos dos gases, estabelecendo-se um plasma mais denso, densidades entre 10^{11} e 10^{12} cm⁻³, do que aqueles plasmas formados em reatores convencionais. Conseqüentemente o plasma ECR pode ser mantido em baixas pressões, entre 0.1 mTorr e 50 mTorr. Consegue-se um plasma até 100 vezes mais denso em espécies reativas.

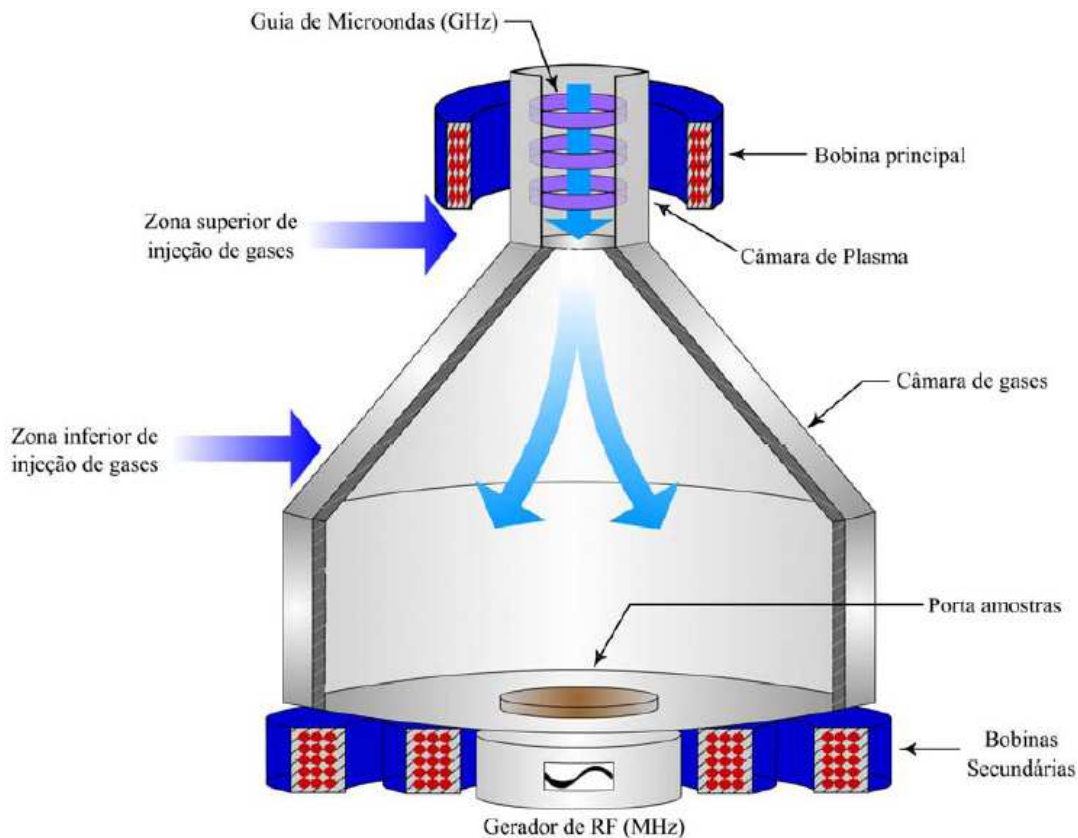


Figura 122 - Esquemático de um sistema ECR (M. A. Pereira, 2005).

As espécies excitadas são transferidas para a câmara de reação por difusão. No plasma ocorre a dissociação, a ionização e a excitação dos reagentes utilizando energia térmica e energia da descarga luminosa gerada pelo sinal de RF, radio frequência. As espécies, com alta energia e muito reativas, predominantemente radicais, são então adsorvidas na superfície do substrato. A temperatura de processo é baixa (20 °C) permitindo a deposição de filmes sobre metais de baixo ponto de fusão. Os filmes

apresentam boa adesão e boa cobertura de degraus. No entanto, geralmente os filmes obtidos não são estequiométricos e subprodutos de reação, especialmente hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, podem se incorporar ao filme. Um excesso destes contaminantes pode causar fissuras no filme e eventualmente solta-lo em ciclos térmicos posteriores.

Além do plasma remoto, os sistemas ECR podem ter acoplado ao eletrodo, que serve como suporte para as amostras, uma fonte RF, de 13.56 MHz, que polariza o substrato, controlando a energia do bombardeamento de íons.

Os sistemas ECR eliminam os íons de alta energia, minimizando a quantidade de defeitos produzidos por radiação das superfícies do substrato semicondutor. Permitem oxidação/nitreção de superfícies, alta taxa de deposição, > 10 nm/min, alta taxa de corrosão, > 100 nm/min, e possibilitam a deposição e o crescimento de filmes em temperatura ambiente [69, 70].

Anexo K – CVD – *Chemical Vapor Deposition*

No processo CVD deposita-se um filme sólido não volátil sobre um substrato pela reação de espécies em fase vapor que contêm os compostos requeridos. A Figura 123 ilustra o processo de formação do filme. Os gases reagentes são introduzidos em uma câmara e reagem sobre a superfície do substrato para formar o filme. Processos CVD são frequentemente utilizados pois oferecem as seguintes vantagens [34]:

- a) alta pureza;
- b) permitem a deposição de filmes com grandes variedades de composições químicas;
- c) alguns filmes não podem ser depositados por outros métodos com as propriedades adequadas; e
- d) economia e bom controle de processo.

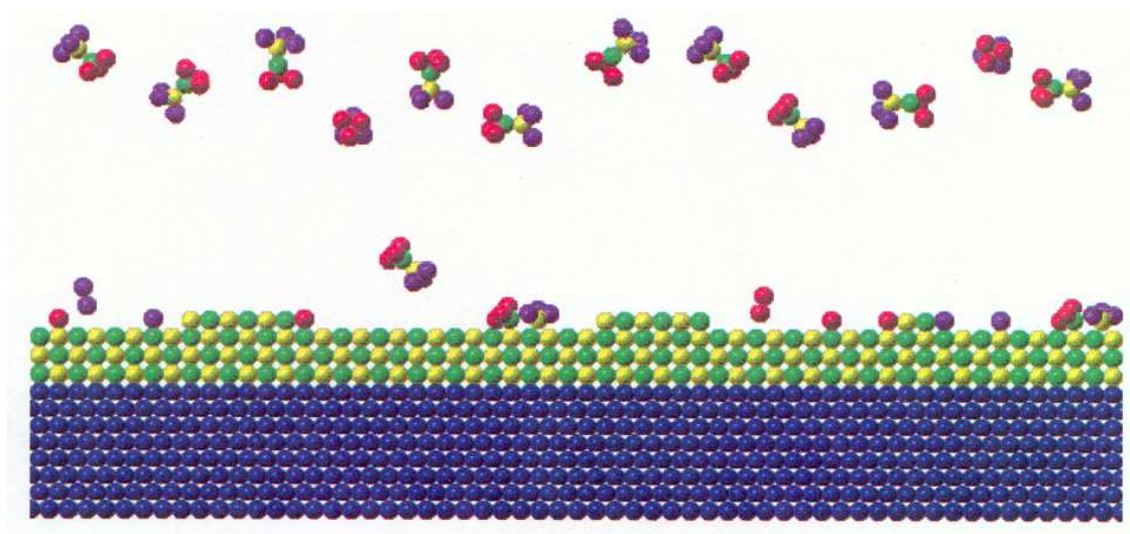


Figura 123 – Esquemático da formação do filme sólido (www.ccs.unicamp.br).

A Tabela 12 sintetiza as vantagens, desvantagens e aplicações dos diferentes tipos de reatores CVD [34].

Tabela 12 - Características e aplicações de reatores CVD.

PROCESSO	VANTAGENS	DESvantagens	APLICAÇÕES
APCVD	Reator simples, deposição rápida e baixa temperatura.	Pobre cobertura de degrau e contaminação por partículas.	Óxidos de baixa temperatura dopados e não dopados e filmes epitaxiais.
LPCVD	Excelente pureza, uniformidade, cobertura de degrau e grande capacidade de lâminas.	Alta temperatura e baixa taxa de deposição.	Óxidos de alta temperatura dopados e não dopados, nitreto de silício, silício policristalino, tungstênio e siliceto de tungstênio.
PECVD	Baixa temperatura, deposição rápida e boa cobertura de degrau.	Contaminação química e por partículas.	Isolantes de baixa temperatura sobre metais e camadas de passivação.

APCVD - *Atmospheric Pressure CVD*, PECVD *Plasma Enhanced CVD*

LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)

As características dos reatores LPCVD, mostradas na Tabela 12, devem-se ao fato deles operarem sob médio vácuo, 0.25-2.0 torr, e altas temperatura, $\approx 700^\circ\text{C}$, o que os faz operar em regime limitado pela taxa e reação, descrito no Anexo A. Com baixa pressão no interior da câmara o livre caminho médio das moléculas do gás reagente aumenta, portanto a transferência de massa para o substrato não limita a taxa de crescimento do filme. A baixa pressão da câmara também diminui a ocorrência de reações em fase vapor, reduzindo a formação de partículas e produzindo filmes uniformes e com excelente grau de pureza.

As desvantagens dos reatores LPCVD poderiam ser eliminadas pelo aumento das pressões parciais dos reagentes para aumentar a taxa de deposição e pela redução da temperatura de operação. Entretanto, aumentando-se a pressão parcial dos reagentes desencadeiam-se reações na fase vapor degradando a uniformidade e a pureza dos filmes. A redução da temperatura do processo resulta em taxas de deposição inaceitavelmente baixas.

Reator LPCVD de tubo horizontal e paredes quentes

São reatores amplamente empregados para deposição de filmes de silício policristalino, nitreto de silício e óxido de silício dopado e não dopado. O emprego de reatores LPCVD deve-se a características tais como: processo econômico, uniformidade dos filmes depositados e possibilidade de processar lâminas de grande diâmetro [34].

Conforme ilustrado na Figura 124, as lâminas são aquecidas por bobinas resistivas posicionadas em volta do tubo que compões a câmara de reação. Gases reagentes são dosados em um dos lados da câmara enquanto que pelo lado oposto ocorre a exaustão dos subprodutos das reações. Uma bomba de vácuo é usada para produzir a baixa pressão necessária no interior da câmara. Como os processos LPCVD operam em regime limitado pela reação, ou seja, o transporte de massa para a superfície das lâminas não necessita ser exatamente igual, as lâminas podem ser posicionados verticalmente permitindo o processamento de um grande número de lâminas em um único ciclo de processo.

Dado que a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura, um aumento linear de temperatura ao longo da câmara é necessário para reduzir o efeito de depleção, em que lâminas posicionadas próximo à entrada dos gases estão expostas a uma maior concentração de reagentes, produzindo taxas de reação maiores em relação às lâminas mais afastados.

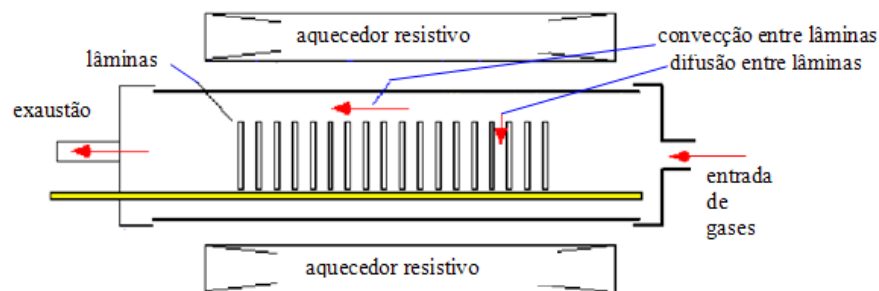


Figura 124 – Esquemático de um reator LPCVD horizontal
(http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/reactors/tube_reactor.html)

Reator LPCVD vertical

Em reatores LPCVD verticais as lâminas estão expostas à mesma concentração de gases reagentes. Como ilustrado na Figura 125, as lâminas são colocados em carregadores de quartzo posicionados em torno dos tubos injetores de gases. O fluxo de gás oriundo dos tubos injetores passa sobre a superfície das lâminas que recebem quantidades idênticas de reagentes. Evita-se desta forma o efeito de depleção não sendo necessário aumentar linearmente a temperatura no interior da câmara como deve ocorrer em reatores horizontais.

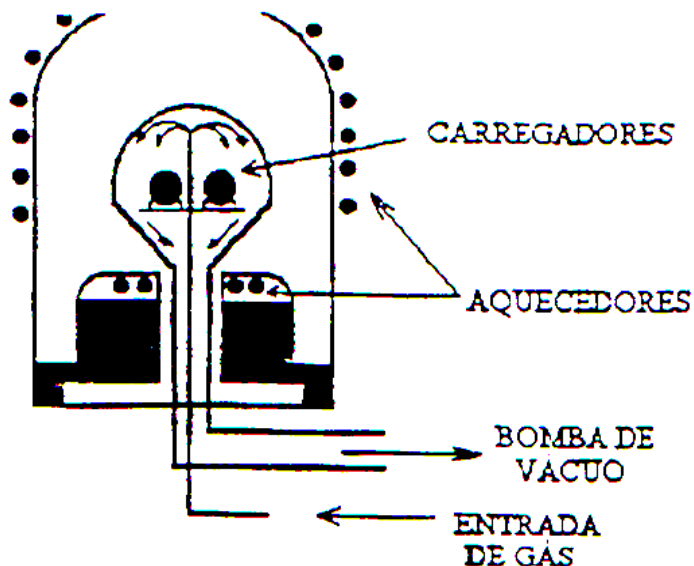


Figura 125 - Esquemático de um reator LPCVD vertical (www.ccs.unicamp.br).

Anexo L – Oxidação térmica em forno convencional

O óxido de silício térmico é crescido através de uma reação química entre o silício do substrato e a espécie oxidante, O_2 e/ou H_2O , em temperaturas elevadas. As espécies oxidantes são dosadas em uma extremidade do tubo, enquanto que os gases não usados e os subprodutos das reações são removidos por exaustão através da extremidade oposta. A energia é fornecida pelo calor irradiado pelas bobinas de resistência aquecidas que envolvem o tubo. Utilizando-se a oxidação térmica pode-se obter filmes com espessura e propriedades da interface Si/SiO₂ controlados.

Em processos de microfabricação são utilizados filmes de SiO₂ crescidos termicamente com espessuras variando de 6 nm a 1000 nm. As diferentes aplicações e respectivas faixas de espessura são listadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Aplicações e faixa de espessura de filmes de SiO₂ térmicos.

Aplicações	Espessura do filme de SiO ₂
Oxido de porta e dielétrico de capacitor	15 a 500 nm
Óxido de almofada em processo LOCOS para isolamento de dispositivos individuais	20 a 50 nm
Máscara contra implantação e difusão de íons e passivação da superfície de silício	200 a 500 nm
Óxidos de campo	300 a 1000 nm
Óxido de tunelamento usado em ROMs alterável eletricamente	6 a 10 nm

Na Tabela 14 são listadas as principais constantes físicas do SiO₂ térmico.

Tabela 14 – Constantes físicas do SiO₂ térmico.

Resistividade DC a 25 °C [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$10^{14} - 10^{16}$	Ponto de fusão °C	~1700
Densidade [g/cm^3]	2.27	Peso molecular	60,08
Constante dielétrica	3.8 -3.9	Moléculas/ cm^3	$2,3 \times 10^{22}$
Rigidez dielétrica [V/cm]	$5 - 10 \times 10^6$	Índice de refração	1.46
Energia da banda proibida [eV]	~ 8	Calor específico [$\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$]	1,0
Taxa de corrosão em BHF [$\text{\AA}/\text{min}$]	1000	Stress no filme sobre Si [dina/cm^2]	$2 - 4 \times 10^9$ Compress.
Pico de absorção de IR	9,3	Condutividade térmica [$\text{W}/\text{cm}^\circ\text{C}$]	0,014
Coefficiente de expansão linear [$\text{cm}/\text{cm}^\circ\text{C}$]	$5,0 \times 10^{-7}$		

Um sistema básico de oxidação térmica consiste dos seguintes módulos:

- Gabinete dos tubos de processo;
- Elementos de aquecimento;
- Conjunto de termopares;
- Tubo de processo de quartzo;
- Suporte de quartzo para amostras;

- Gabinete dos gases;
- Sistema de controle de temperatura.

Um forno convencional, como ilustrado esquematicamente na Figura 126, é constituído de um tubo de quartzo, disposto horizontalmente, que permite o processamento de uma grande quantidade de lâminas em um espaço reduzido. Os elementos de aquecimento do forno são envolvidos em material cerâmico de alta pureza. Os elementos são distribuídos ao longo do comprimento do tubo constituindo três zonas de aquecimento. Cada zona é monitorada por um termopar conectado à um sistema de controle, possibilitando o ajuste de um preciso perfil de temperatura no tubo [34].

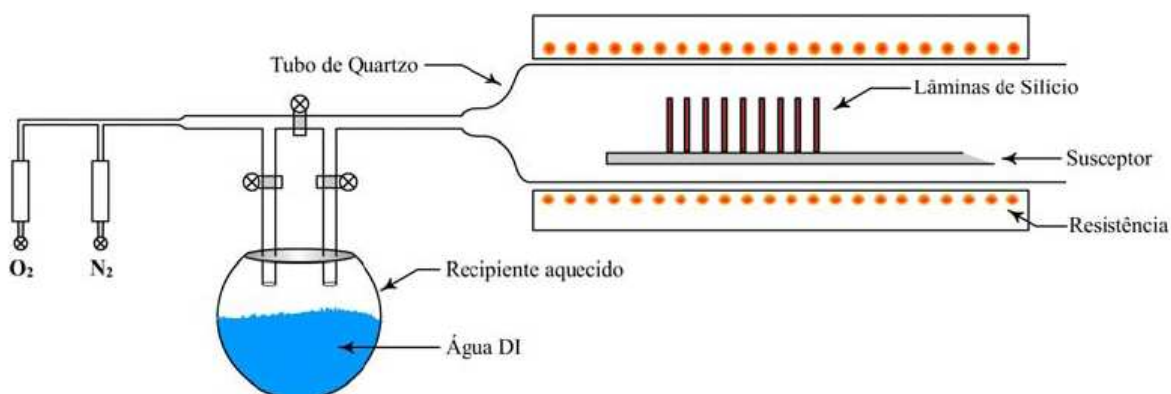


Figura 126 - Esquemático do Forno Térmico Convencional (M. A. Pereira, 2005).

Anexo M – Corrosão química úmida

A corrosão é um processo utilizado em microfabricação, em que materiais são removidos do substrato de silício ou de filmes finos existentes na superfície do substrato [34]. A corrosão química úmida de materiais, feita utilizando-se reagentes líquidos, ocorre em três etapas que são: transporte dos reagentes até a superfície, reação na superfície e dissolução de produtos da reação dentro do volume da solução corrosiva. O processo de corrosão pode ser limitado por uma das três etapas [72].

A remoção controlada de filmes finos de uma variedade de materiais é necessária durante o processo de fabricação de micro circuitos. Os materiais empregados são em geral vítreos, amorfos ou policristalinos, ou seja, possuem estrutura desordenada. Assim a corrosão química úmida destes materiais é usualmente isotrópica, produzindo o espalhamento da corrosão, *undercutting*, sob a camada de máscara, em quantidade aproximadamente igual à profundidade da corrosão. A Figura 127 mostra um perfil de corrosão isotrópica, onde a linha tracejada indica os limites da região a ser corroida. Entretanto, em muitos casos, o *stress* na interface entre o filme a ser corroido e a máscara de fotoresiste, combinado com a ação de capilaridade, pode causar um excessivo espalhamento da corrosão como mostrado pelo perfil de corrosão representado pela linha cheia. O levantamento ou rasgo da máscara de fotoresiste também pode ocorrer.

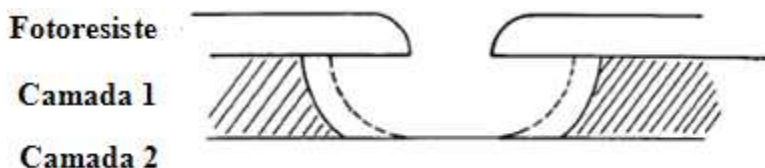


Figura 127 – Diagrama esquemático de um perfil de corrosão isotrópico (S. K. Ghandhi, 1994).

O *stress* entre a camada que está sendo corroida e o substrato também pode causar excessivo espalhamento da corrosão. A Figura 128 mostra um exemplo deste fenômeno ocorrendo na interface entre uma camada de óxido de silício e o substrato de silício (SiO_2/Si).

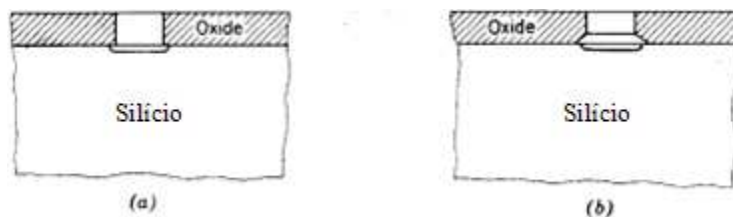


Figura 128 – Efeito do espalhamento da corrosão úmida provocado pelo *stress* na interface SiO_2/Si . a) sem *undercutting* e b) com *undercutting* (S. K. Ghandhi, 1994).

Óxido de silício é facilmente corroido com HF como mostra a reação da Equação (1.1).



Na prática esta reação é realizada com uma solução diluída de HF com NH_4F para evitar a depleção do íon fluoreto, mantendo as características de corrosão estáveis e obtendo-se como consequência uma velocidade de corrosão adequada para um bom controle de processo. A adição do NH_4F ao HF diminui o ataque ao fotoresiste durante a corrosão. Esta formulação é denominada solução tamponada, *buffer* de HF ou BHF.

Filmes de SiO_2 crescidos termicamente e depositados podem ser corroídos em BHF. Entretanto a corrosão de SiO_2 depositado, usando-se por exemplo processo CVD com SiH_4 a uma temperatura de 350 a 450 °C, ocorre mais rapidamente do que o óxido térmico que normalmente é crescido em temperaturas de 900 a 1000 °C. Tipicamente a taxa de corrosão em BHF está em torno de 300 nm/s para óxidos depositados e 90 a 100 nm/min para óxidos crescidos termicamente [72].

O alumínio é certamente o mais importante metal utilizado na fabricação de micro circuitos, sendo usado na formação de contato ôhmico, barreira Schottky, e interconexões. O alumínio pode ser facilmente corroído utilizando-se uma grande variedade de formulações de ácido. As formulações mais comumente utilizadas são baseadas em misturas de H_3PO_4 e HNO_3 [72].

Anexo N – Corrosão seca

Processos de corrosão química úmida ocorrem em todas as direções com a mesma taxa; corrosão isotrópica. Consequentemente, se a espessura do filme que está sendo corroído é da mesma ordem de grandeza da mínima dimensão lateral da estrutura que está sendo corroída, a corrosão lateral provocará a destruição do dispositivo. Como a maioria dos filmes utilizados em microfabricação têm espessura na faixa de 0,5 a 1 μm , reproduzir e controlar transferência de estruturas por corrosão química úmida torna-se difícil na faixa de 1 a 2 μm , e impossível para estruturas sub-micrométricas.

Para se obter uma corrosão anisotrópica utiliza-se corrosão seca ou por plasma. Esta técnica de corrosão ainda apresenta a importante vantagem de eliminar o manuseio, o consumo e a disponibilidade de grande quantidade de ácidos e solventes perigosos utilizados na corrosão úmida [34].

A corrosão seca consiste do bombardeio do substrato com átomos, moléculas ou íons. Nesta técnica uma descarga em um gás é usada para fornecer energia às partículas, fazendo com que se desloquem com alta velocidade e se choquem com a superfície do substrato. A colisão elástica provoca a transferência de momento para os átomos do substrato deslocando-os quando a energia das partículas utilizadas no bombardeio for maior que a energia de ligação dos átomos do substrato [72]. Portanto o processo de remoção pode ser predominante físico.

A corrosão química úmida foi largamente utilizada no início da fabricação dos circuitos integrados, porém foi substituída por plasma ou corrosão seca pelos seguintes motivos: espécies muito reativas são produzidas em um plasma fazendo com que a corrosão seja mais vigorosa; a presença de espécies iônicas no plasma e de um campo elétrico que as direciona perpendicularmente à superfície do substrato produz uma corrosão direcional ou anisotrópica, minimizando a corrosão lateral [73].

Neste trabalho as etapas de corrosão seca foram executadas utilizando-se reatores dos tipos barril e planar de eletrodos paralelos, operando no modo RIE, *Reactive Ion Etch*.

Reator tipo barril

O primeiro e mais simples sistema de plasma desenvolvido foi o reator tipo barril que recebeu este nome devido à sua forma, como pode ser visto na Figura 129. Esta configuração consiste de uma câmara de reação cilíndrica, usualmente feita de quartzo, com potência de RF fornecida por eletrodos metálicos posicionados em cima e em baixo do cilindro. Um túnel metálico perfurado é colocado dentro da câmara e serve para confinar a descarga luminosa e anular as regiões entre o túnel e as paredes da câmara. As lâminas são colocadas em um porta amostras no centro do cilindro. As espécies reativas criadas pela descarga difundem para a região dentro do túnel, mas os elétrons e os íons energéticos do plasma não entram nesta região. As espécies reativas do plasma difundem para a superfície a ser corroída. Desta forma não ocorre bombardeamento iônico e a corrosão é quase puramente química. Consequentemente, a corrosão tende a ser isotrópica e é possível obter boa seletividade com pequeno ou nenhum dano por radiação [34].

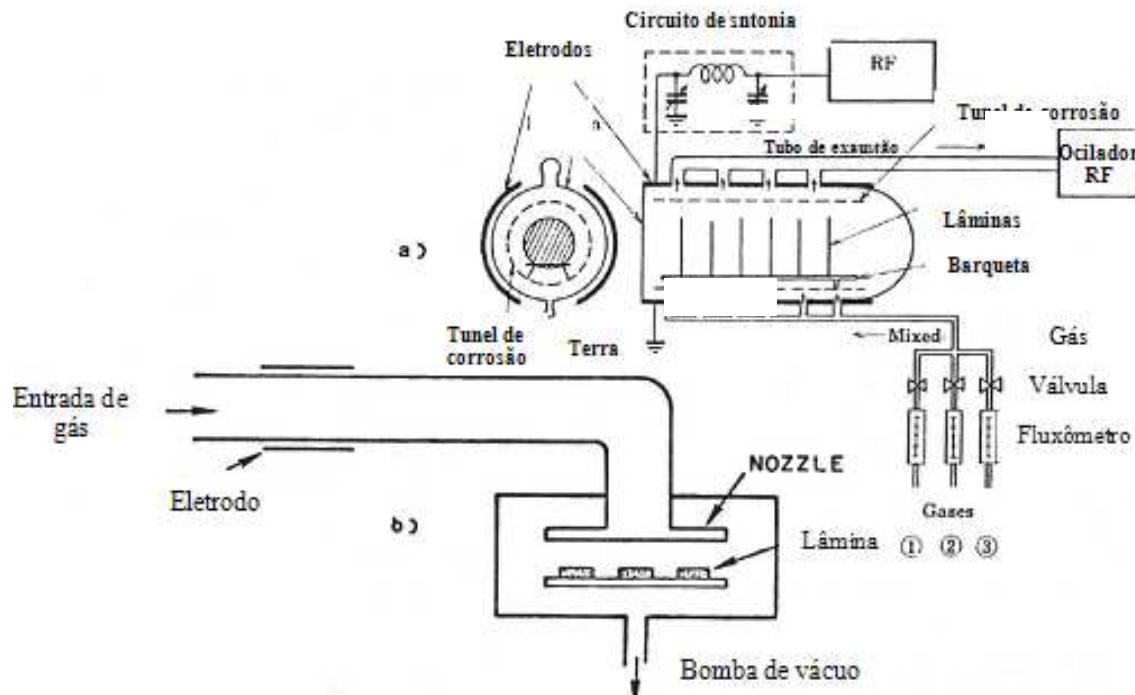


Figura 129 - Esquemático de um reator tipo barril (S. Wolf, 1987).

Reator planar de eletrodos paralelos

Nestes reatores os eletrodos têm forma planar e circular, são aproximadamente do mesmo tamanho e são posicionados paralelamente. Um dos dois eletrodos do reator é conectado a uma fonte de potência de RF, e o outro é aterrado. Conforme é mostrado na Figura 130 as lâminas podem ser colocadas sobre qualquer um dos eletrodos. Quando são colocados sobre o eletrodo aterrado o sistema opera no modo Plasma Etch, ou modo **PE**, e quando são colocados sobre o eletrodo conectado à fonte de potência de RF o sistema opera no modo *Reactive Ion Etch*, ou modo **RIE**. No modo **PE** a energia dos íons varia de 10 eV a 100 eV, enquanto que no modo **RIE** varia de 100 eV a 1000 eV. No modo **RIE** o reator opera com pressão menor que 100 mTorr e no modo **PE** com pressão maior que 100 mTorr [34].

Lâminas expostas aos íons energéticos do plasma serão submetidas a processo de corrosão. Reatores planares de eletrodos paralelos dirigem os íons energéticos para a superfície que está sendo corroída, acelerando-os através da diferença de potencial que existe entre o plasma e a superfície dos eletrodos. Uma componente física e uma química tornam o processo de corrosão direcional. Acelerados pelo campo os íons incidem perpendicularmente à superfície das amostras, retirando material por transferência de momento.

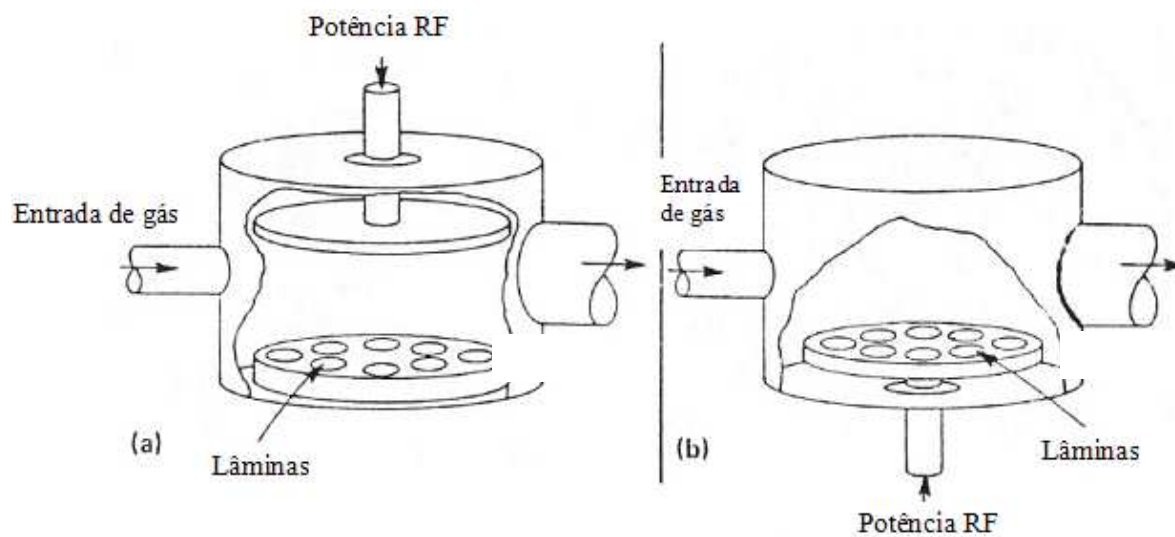


Figura 130 - Reator planar de eletrodos paralelos, a) Sistema configurado no modo PE, e b) Sistema configurado no modo RIE (S. Wolf, 1987).

Anexo O – Deposição de Alumínio

Muito embora os filmes de cobre estejam surgindo como provável substituto, as ligas de alumínio continuam sendo os materiais mais usados nas camadas de metalização dos CI's. A dominação do alumínio, aplicado em interconexões, deve-se à sua baixa resistividade, $\rho_{Al}=2,7 \mu\Omega\text{-cm}$, e a sua compatibilidade com os demais materiais envolvidos no processo de fabricação.

A Tabela 15[34] apresenta as principais propriedades dos filmes finos de alumínio e de ligas de alumínio utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos em substrato de silício. Os dados permitem observar que os valores relativamente baixos do ponto de fusão, 660 °C, e a temperatura eutética da liga alumínio-silício, 577 °C, restringem a temperatura das etapas de processo subsequentes à deposição dos filmes de alumínio.

Tabela 15 - Propriedades de filmes finos de Alumínio e de ligas de alumínio.

Filme	Símbolo	Ponto de fusão (°C)	Temp. Eutética Al/Si (°C)	Densidade (g/cm ³)	Resistividade ($\mu\Omega\text{-cm}$)
Alumínio	Al	660	577	2,70	2,7
Alumínio/4% Cobre	Al 4%Cu	650	~ 577	2,95	3,0
Alumínio/2% Silício	Al 2%Si	640	~ 577	2,69	2,9
Alumínio/4% Cobre/2% Silício	Al 4%Cu 2%Si		~ 577	2,93	3,2

A deposição de filmes de Al, Al:Si e Al:Cu pode ser feita por evaporação térmica ou por *sputtering*.

Deposição por Evaporação

Um metal pode ser evaporado pela passagem de uma corrente através de um metal altamente refratário que suporta o metal a ser vaporado, método denominado aquecimento resistivo, por feixe de elétrons, denominado *electron-beam* ou *e-beam*, ou por indução de RF. A Figura 131 apresenta esquemáticos dos métodos de evaporação aquecimento resistivo e *electron-beam*.

A deposição por evaporação térmica é a técnica mais antiga de deposição de filmes finos. Baseia-se na evaporação do material a ser depositado em ambiente de vácuo seguido da deposição do material evaporado na superfície do substrato previamente aquecido. O elemento de aquecimento normalmente consiste de um filamento de tungstênio, aquecido quando por ele circula uma corrente elétrica.

O método *electron-beam* é mais comumente empregado em processos de microfabricação. Um feixe de elétrons de alta energia, direcionado por um campo magnético, incide sobre a fonte de material a ser depositado. O aquecimento por feixe de elétrons pode atingir temperaturas muito altas, o que permite a evaporação de materiais em uma ampla faixa de ponto de fusão.

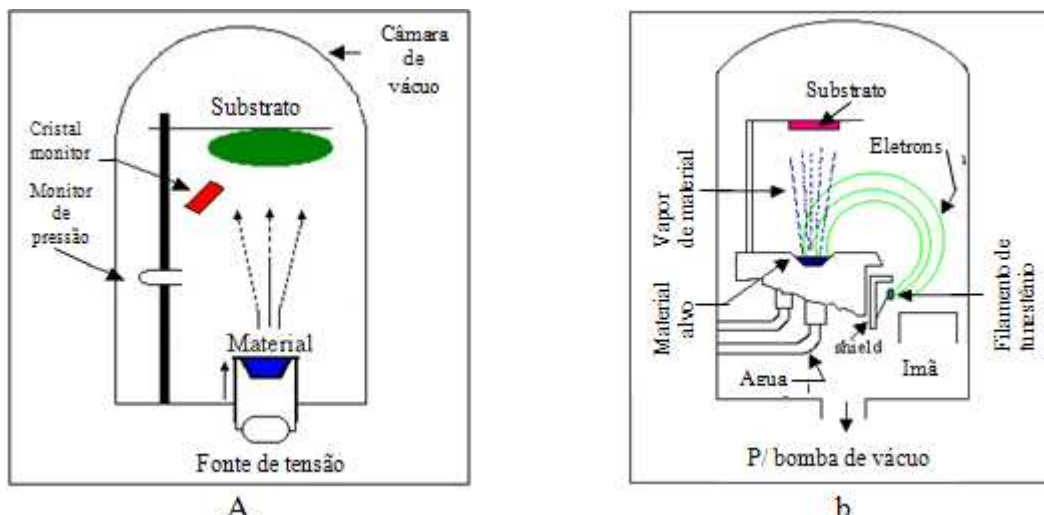


Figura 131 – Esquemas de métodos de evaporação a) resistive heating e b) electron-beam.

A evaporação por *electron-beam* é mais limpa que por aquecimento resistivo dado que nenhum filamento é empregado; sódio e potássio utilizados na produção do filamento de tungstênio podem ser adicionados ao filme obtido por aquecimento resistivo. Consequentemente, filmes de alta pureza são obtidos pelo método *electron-beam*. Entretanto, sistemas *electron-beam* emitem raio-x quando os elétrons são desacelerados pelo choque com a superfície do alvo. O raio-x produzido pode criar cargas aprisionadas no óxido de porta de dispositivos MOS [72].

Deposição por Sputtering

Sputtering consiste de uma técnica na qual átomos são removidos da superfície de um alvo quando ele é bombardeado por partículas de alta energia. Em um sistema de *sputtering* um gás inerte como o argônio é introduzido em uma câmara em baixa pressão. Conforme ilustrado na Figura 132, um campo elétrico DC é aplicado através de dois eletrodos e um plasma é criado pela ruptura dielétrica do gás, no caso argônio, gerando igual quantidade de íons positivos de argônio e elétrons livres. O eletrodo superior, catodo, onde uma tensão DC negativa é aplicada, é a fonte do material a ser depositado, sendo chamado de alvo. O eletrodo inferior é um disco metálico, denominado anodo, sobre o qual são posicionadas as amostras [73].

Os íons positivos do plasma são acelerados para o alvo polarizado negativamente. O choque provoca o deslocamento de átomos do alvo tornando-os livres para viajar através do plasma até a superfície das amostras onde condensam formando um filme. Em processos DC de deposição por *sputtering* o alvo deve ser necessariamente de material condutivo. Para deposição de materiais não condutivos devem ser empregadas fontes do tipo RF ou AC.

A Tabela 16 apresenta as principais vantagens e desvantagens do processo de deposição por *sputtering* em relação ao processo de deposição por evaporação.

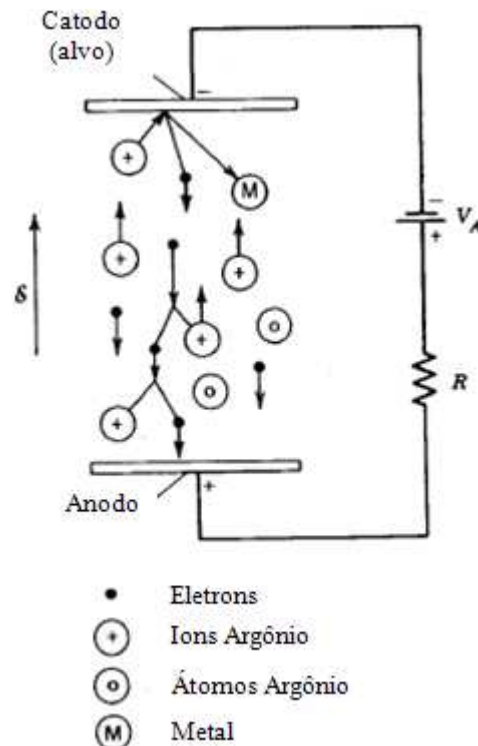


Figura 132 - Esquema da física de um processo DC de deposição por *sputter* (S. K. Ghandhi, 1994).

Tabela 16 - Vantagens e desvantagens do processo de deposição por *sputter* [34].

VANTAGENS	DESvantagens
O processo de sputter pode ser realizado em uma grande área do alvo o que permite a deposição de um filme com espessura uniforme sobre uma amostra grande.	Alto custo dos equipamentos envolvidos nos processos de sputter.
O controle da espessura do filme é facilmente obtido ajustando-se o set-up do equipamento.	Como os processos são realizados em baixo ou médio vácuo existe grande possibilidade de incorporação de impurezas no filme depositado.
A composição de ligas pode ser controladas mais rigidamente e com maior facilidade.	Em geral melhores coberturas de degrau são obtidas por processos CVD.
Importantes propriedades do filme podem ser controladas, tais como: cobertura de degrau, estrutura dos grãos, estresse e adesão.	
A superfície das amostras podem ser limpas por sputter antes da deposição do filme.	
A quantidade de material existente nos alvos permite muitas rodadas de deposição.	
Ao danos no dispositivo provocados por raio-x são eliminados.	

Uma grande variedade de filmes metálicos pode ser depositada pelo processo de *sputtering*, por exemplo: ligas de alumínio, titânio, titânio/tungstênio, nitreto de titânio, tântalo e cobalto [34]. A deposição por *sputtering* exige vácuo menos intenso que no processo de evaporação, 1-100 mtorr para *sputtering* e 1-10 mtorr para evaporação. Com a disponibilidade de gases ultra puros e com o uso uma baixa pressão de base o problema de contaminação dos filmes tem sido minimizado em processos de deposição por *sputter* [73].

Anexo P – Simulação dos processos de fabricação

Capacitor MIS

go athena

#GEOMETRIA DO DISPOSITIVO

```
mesh space.mult=0.5
line x loc=0.0 spac=0.1
line x loc=1.0 spac=0.01
line x loc=3.0 spac=0.01
line x loc=4.0 spac=0.1
```

```
#
line y loc=0.0 spac=0.01
line y loc=0.2 spac=0.01
line y loc=0.5 spac=0.05
line y loc=2 spac=0.05
```

#CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO - **Figura 133**

```
init orientation=100 c.boro=4e15 space.mul=2 width.str=2
tonyplot -tttitle MIS-substrato
```

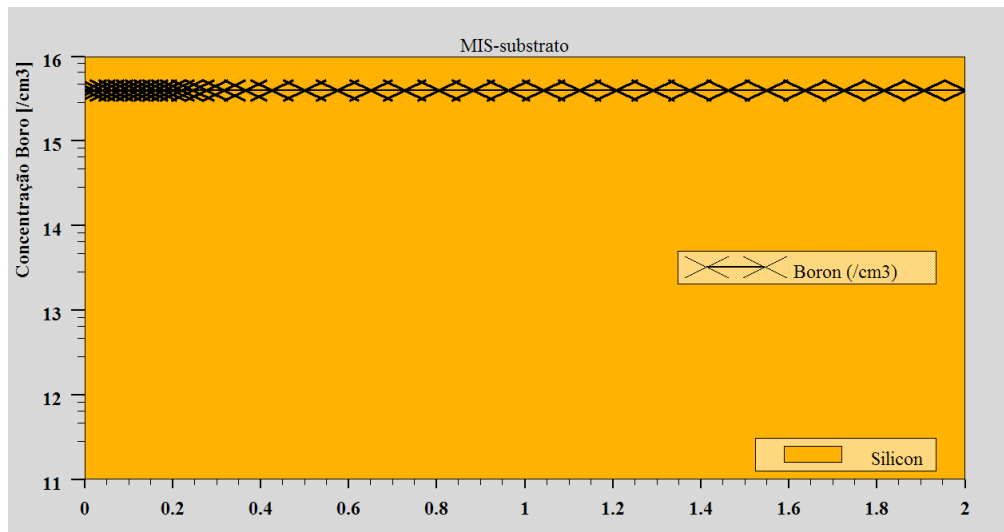


Figura 133 – Concentração de dopantes no substrato dos capacitores MIS.

#DEPOSIÇÃO OXYNITRIDE - **Figura 134**

```
DEPOSIT OXYNITRIDE THICK=0.005 DY=0.1 YDY=0.3 DIVISIONS=1
extract name="OXYNITRIDE" thickness material="OXYNITRIDE" x.val=1.0 mat.ocno=1
tonyplot -tttitle MIS-oxinitride
```

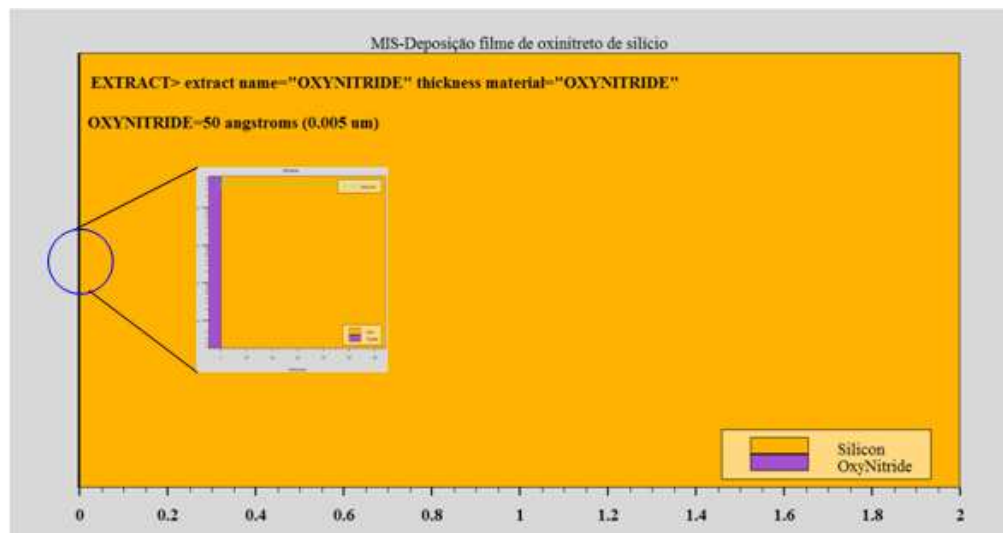


Figura 134 – Crescimento de filme fino de oxinitreto de silício sobre o substrato.

#DEPOSIÇÃO Si₃N₄ - Figura 135

```
DEPOSIT NITRIDE THICK=0.05 DY=0.1 YDY=0.3 DIVISIONS=1
extract name="nitride" thickness material="nitride" x.val=1.0 mat.occno=1
tonyplot -tttitle MIS-nitride
```

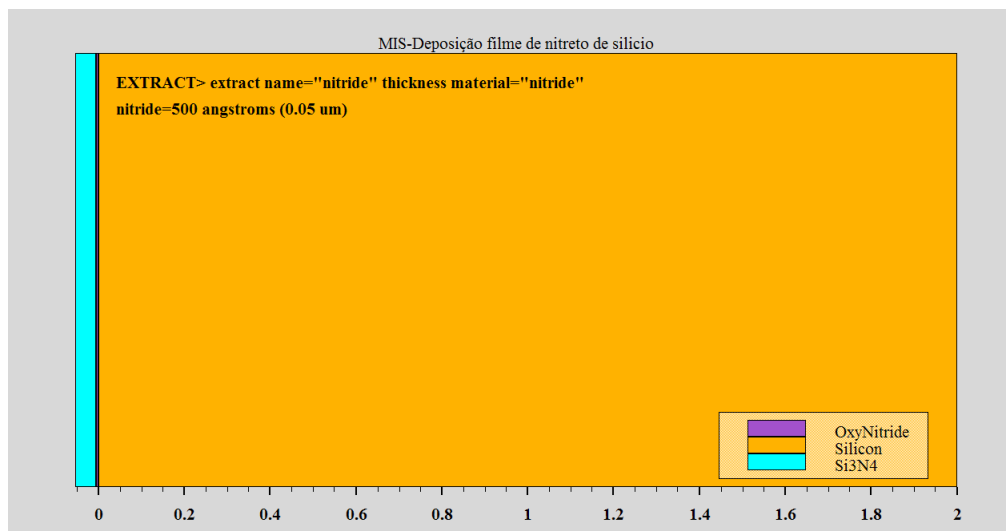


Figura 135 – Deposição de filme fino de nitreto de silício sobre o filme de oxinitreto.

#DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO - Figura 136

```
deposit aluminum thick=1
extract name="ALUMINUM" thickness material="ALUMINUM" x.val=1.0 mat.occno=1
tonyplot -tttitle MIS-aluminum
```

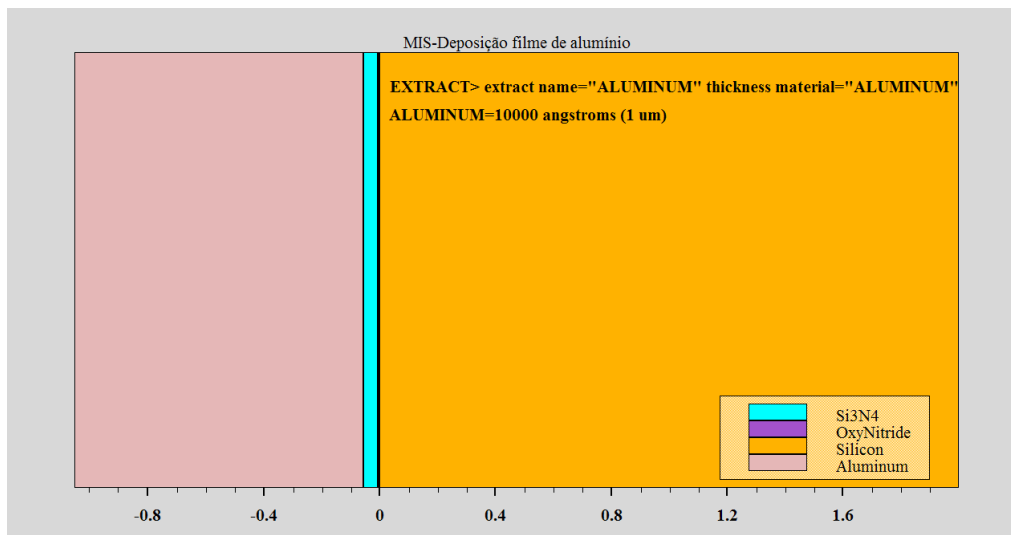


Figura 136 - Deposição de filme alumínio.

#DEPOSIÇÃO DE FOTORESISTE - Figura 137

```
deposit PHOTORESIST thick=0.5 div=1
extract name="PHOTORESIST" thickness material="PHOTORESIST" x.val=1.0
mat.ocno=1
tonyplot -tttitle MIS-PHOTORESIST
```

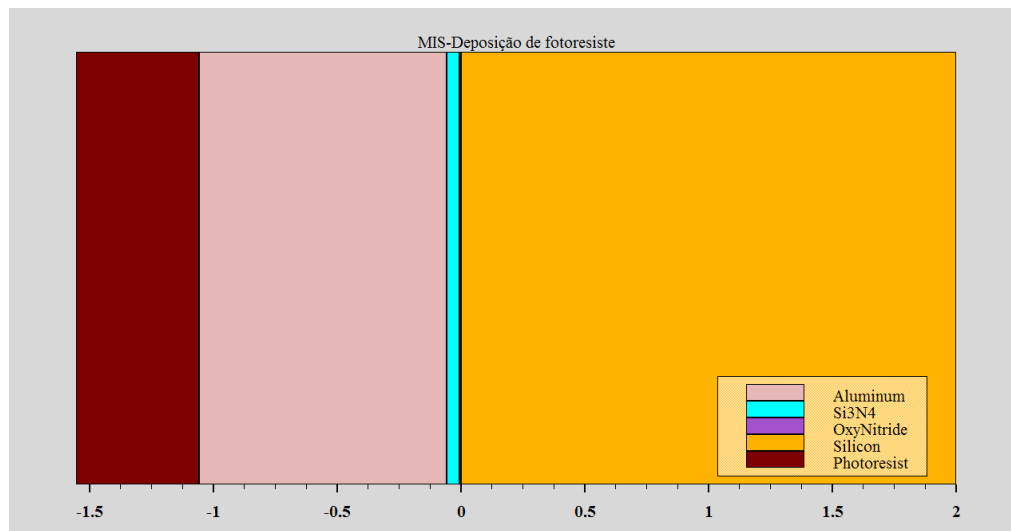


Figura 137 – Deposição de camada de fotoresiste sobre o filme de alumínio.

#FOTOGRAVAÇÃO/REVELAÇÃO - Figura 138

```
etch PHOTORESIST start x=0 y=-1.55
etch PHOTORESIST cont x=0 y=-1.055
etch PHOTORESIST cont x=1.25 y=-1.055
etch PHOTORESIST done x=1.25 y=-1.55
etch PHOTORESIST start x=2.75 y=-1.55
etch PHOTORESIST cont x=2.75 y=-1.055
etch PHOTORESIST cont x=4.0 y=-1.055
etch PHOTORESIST done x=4.0 y=-1.55
tonyplot -tttitle MIS-REVELAÇÃO
```

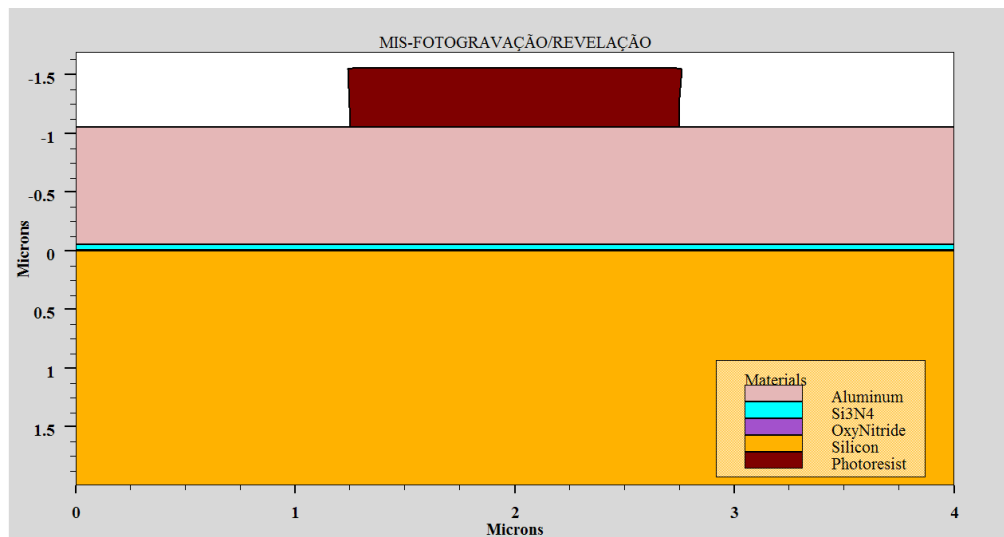


Figura 138 – Fotogração e revelação.

#CORROSÃO ALUMINIO - Figura 139

```
etch aluminum start x=0 y=-1.6
etch aluminum cont x=0 y=-0.055
etch aluminum cont x=1.25 y=-0.055
etch aluminum done x=1.25 y=-1.6
etch aluminum start x=2.75 y=-1.6
etch aluminum cont x=2.75 y=-0.055
etch aluminum cont x=4.0 y=-0.055
etch aluminum done x=4.0 y=-1.6
tonyplot -tttitle MIS-CORROSÃO-ALUMINIO
```

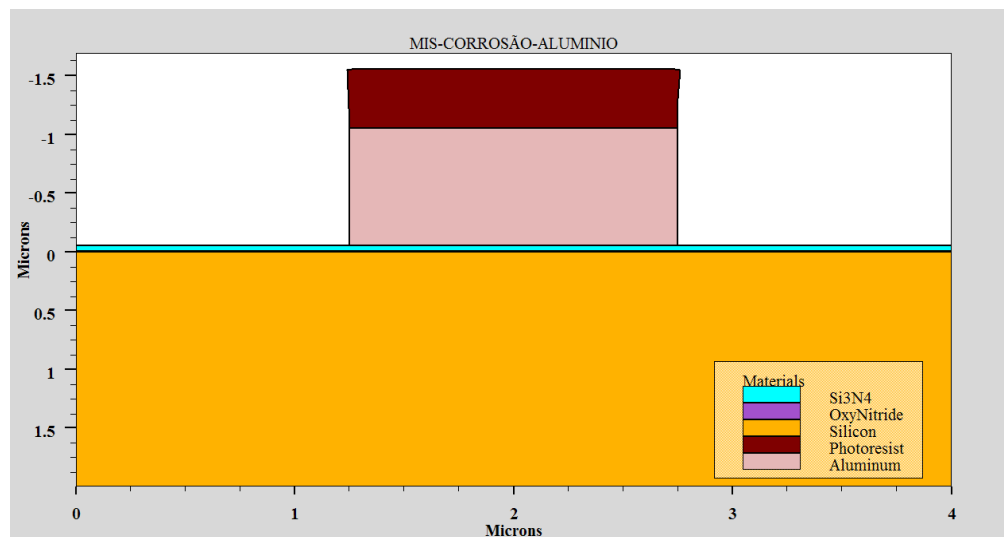


Figura 139 – Corrosão do filme de alumínio para formação dos eletrodos.

#REMOÇÃO DO FR - Figura 140

```
etch PHOTORESIST all
tonyplot -tttitle MIS-REMOVE-RESISTE
```

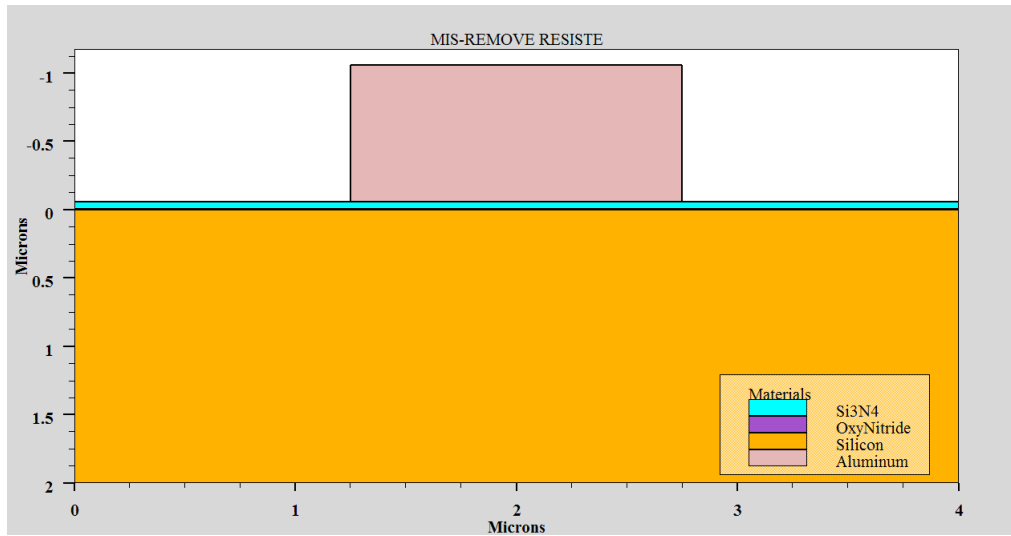


Figura 140 – Remoção do fotoresiste.

#DEFINIÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO - Figura 141

```
electrode name=gate x=2.0 y=-0.5
electrode name=substrate backside
structure outfile=capacitor.str
tonyplot -tttitle MAPA_MIS1-ATHENAS
```

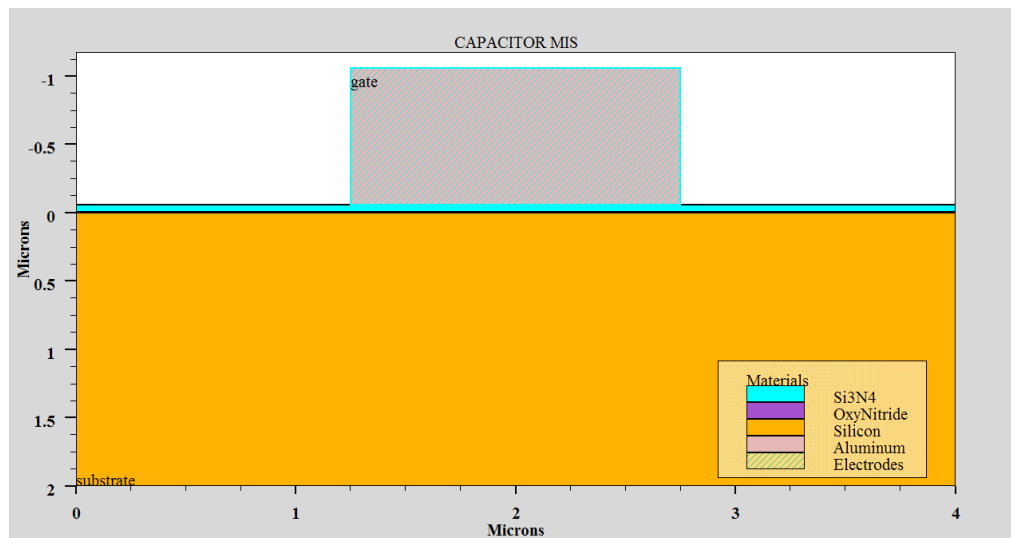


Figura 141 – Capacitor MIS.

FET

go athena

#GEOMETRIA DO DISPOSITIVO

#mesh space.mult=1.0

```
line x loc=0.0 spac=1
line x loc=40 spac=0.1
line x loc=65 spac=0.1
```

```
#
line y loc=0.0 spac=0.1
line y loc=0.8 spac=0.1
line y loc=6.0 spac=1
```

#CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO - Figura 142

```
init orientation=100 c.boro=3.5e15 space.mul=2 width.str=10
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa1
```

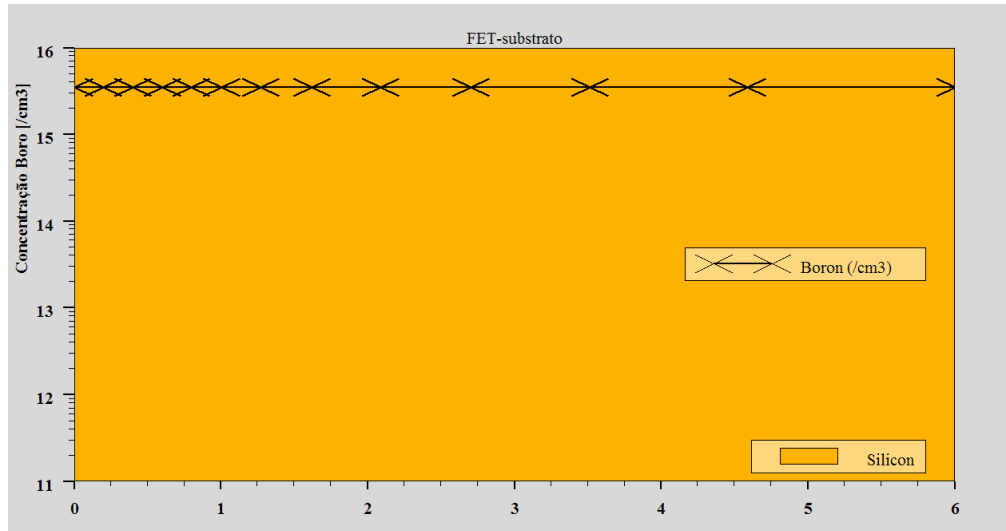


Figura 142 – Concentração de dopantes no substrato dos FETs.

#IMPLANTAÇÃO IÔNICA PARA AJUSTE DE V_T - ENERGIA DE 30 keV - Figura 143

```
implant boron dose=5e13 energy=65 PEARSON TILT=7 ROTATION=30
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa2
```

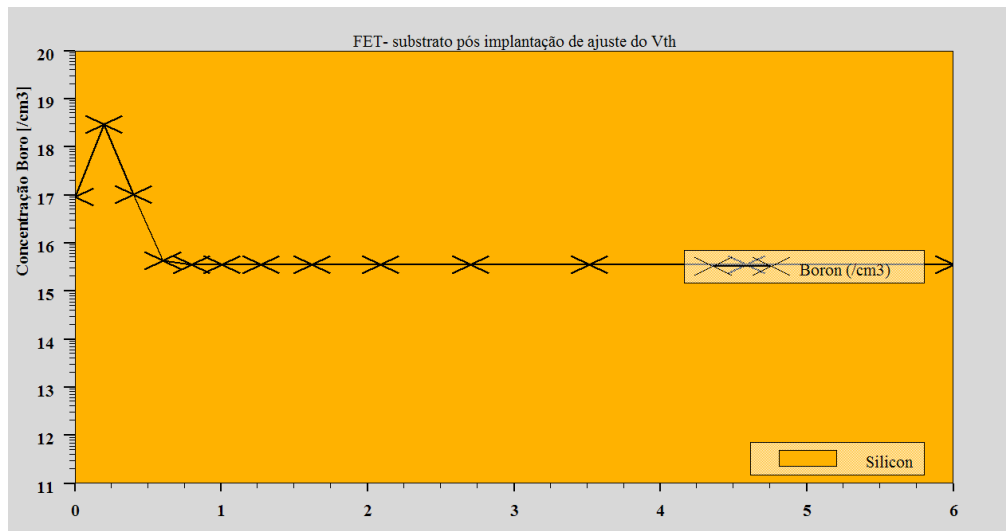


Figura 143 – Perfil de dopagem no substrato após a implantação iônica para ajuste do V_{th} .

#FORMAÇÃO DE ÓXIDO DE CAMPO, ATIVAÇÃO E DIFUSÃO DOS DOPANTES - Figura 144

```
diffuse time=5 temp=1000 nitro
diffuse time=30 temp=1000 nitro
diffuse time=10 temp=1000 dryO2
diffuse time=180 temp=1000 wetO2
diffuse time=10 temp=1000 nitro
diffuse time=5 temp=1000 nitro
extract name="OXIDE" thickness material="OXIDE" x.val=1.0 mat.ocno=1
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa3
```

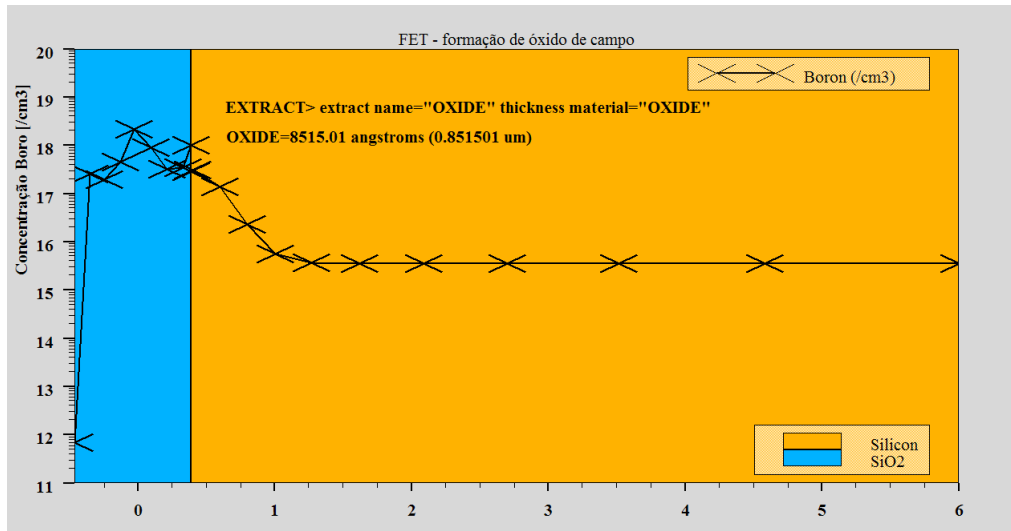


Figura 144 – Formação do óxido de campo, ativação e difusão de dopantes.

#DEPOSIÇÃO DE FOTORESISTE - Figura 145

```
deposit PHOTORESIST thick=0.5 div=1
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa4
```

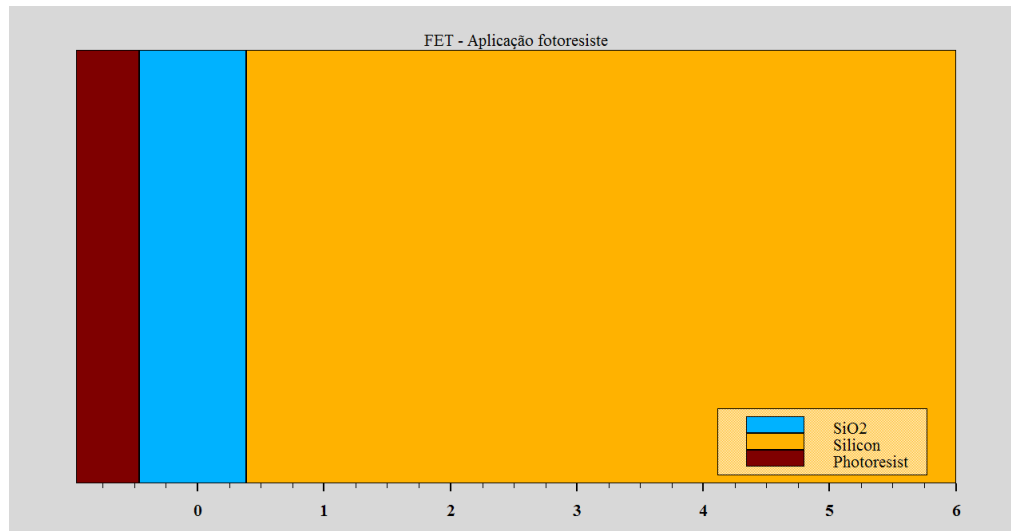


Figura 145 – 1º. Nível de fotolitografia aplicação de fotoresiste.

#FOTOGRAVAÇÃO E REVELAÇÃO DO FR - Figura 146

```
etch PHOTORESIST start x=10 y=-0.96814
etch PHOTORESIST cont x=10 y=-0.46507
etch PHOTORESIST cont x=40 y=-0.46507
etch PHOTORESIST done x=40 y=-0.96814
structure mirror right
```

```
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa5
```

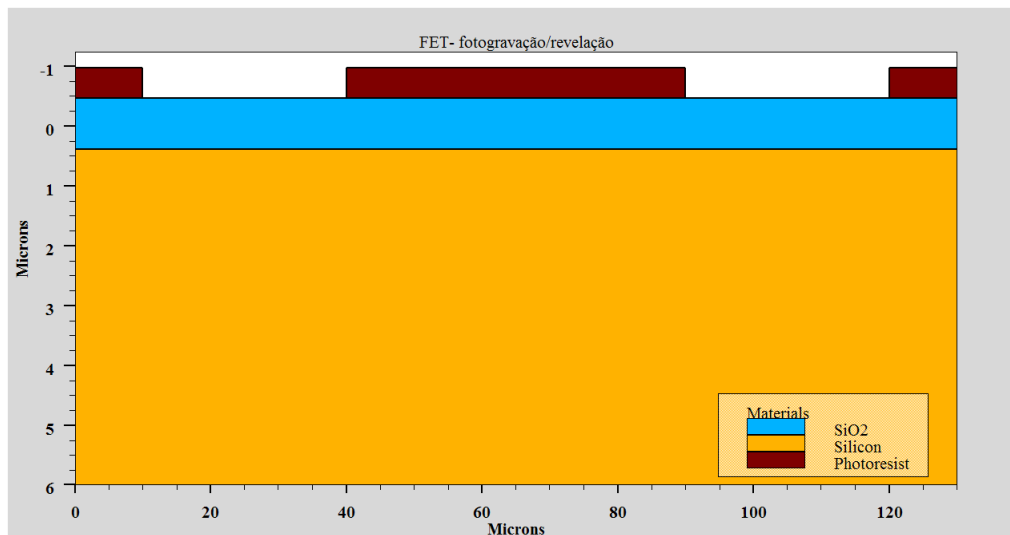


Figura 146 – 1º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.

```
#CORROSÃO DO SiO2 EM BHF - Figura 147
```

```
etch oxide start x=10 y=-0.46507
etch oxide cont x=10 y=0.38589
etch oxide cont x=40 y=0.38589
etch oxide done x=40 y=-0.46507
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa6
```

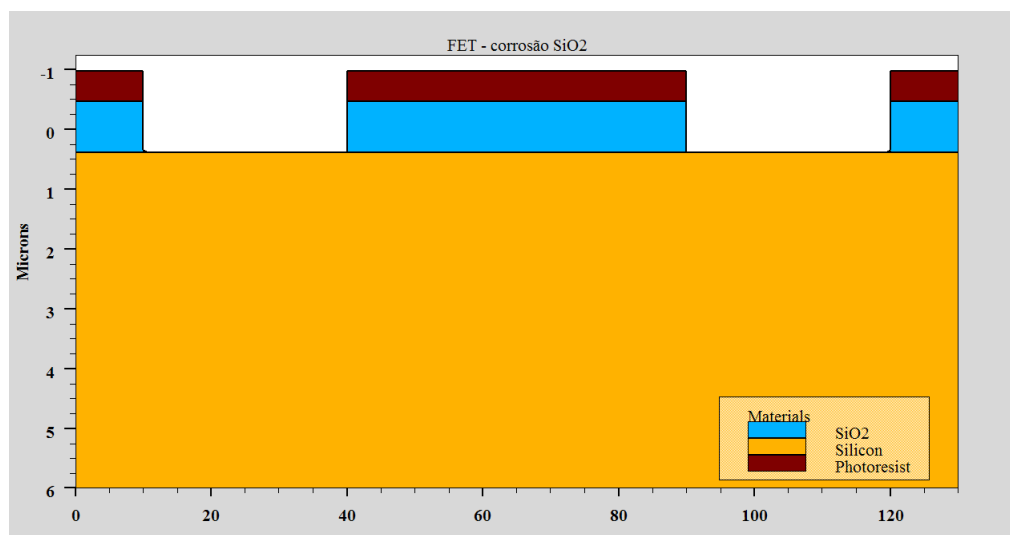


Figura 147 – 1º. Nível de fotolitografia, corrosão SiO₂.

```
#REMOÇÃO DO FR COM LINPEZA ORGÂNICA - Figura 148
```

```
etch PHOTORESIST all
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa7
```

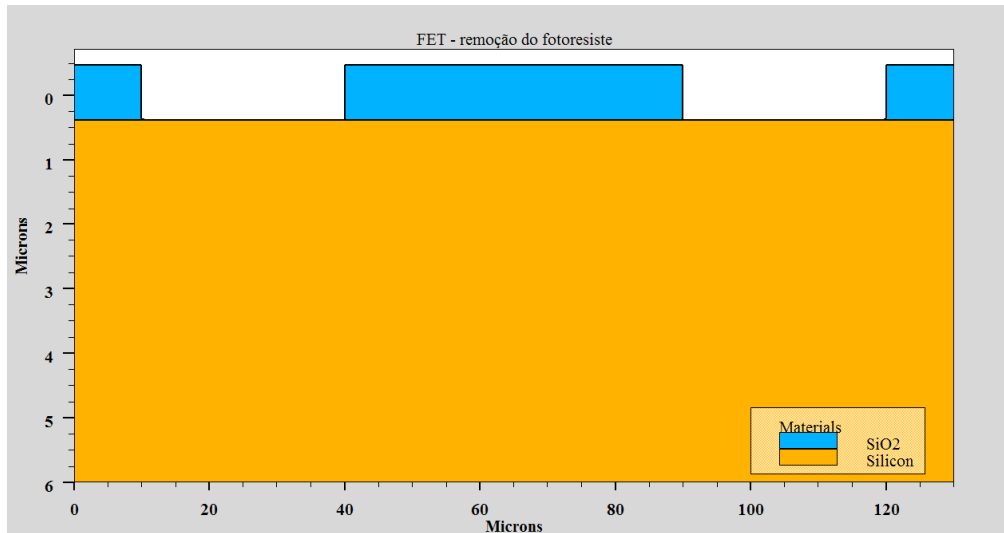


Figura 148 – 1º. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.

```
#IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO FONTE/DRENO - DOSE=80keV - ENERG=8E15[/cm2] - Figura 149
      implant phos dose=8e15 energy=80 PEARSON TILT=7 ROTATION=30
# extract final S/D Xj...
extract name="nxj" xj silicon mat.occno=1 x.val=20 junc.occno=1
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa8
```

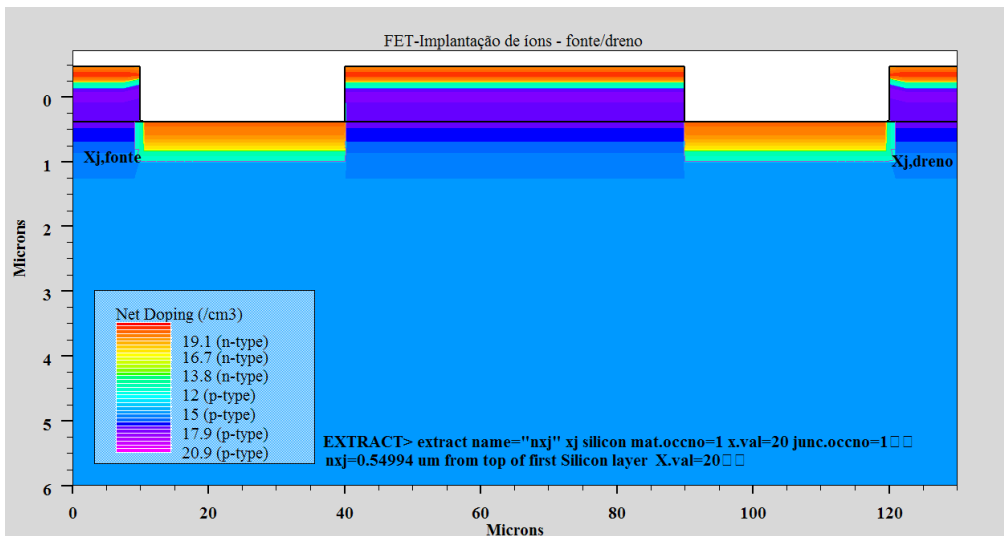


Figura 149 - Implantação iônica p/ formação de fonte e dreno – regiões N⁺.

```
#RECOZIMENTO E OXIDAÇÃO ÚMIDA - Figura 150
diffuse time=5 temp=1000 nitro
diffuse time=30 temp=1000 nitro
diffuse time=10 temp=1000 dryO2
diffuse time=100 temp=1000 wetO2
diffuse time=10 temp=1000 dryO2
diffuse time=10 temp=1000 nitro
diffuse time=5 temp=1000 nitro
extract name="OXIDE" thickness material="OXIDE" x.val=20 mat.occno=1
extract name="OXIDE" thickness material="OXIDE" x.val=50 mat.occno=1
# extract final S/D Xj...
extract name="nxj" xj silicon mat.occno=1 x.val=20 junc.occno=1
```

```
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa9
```

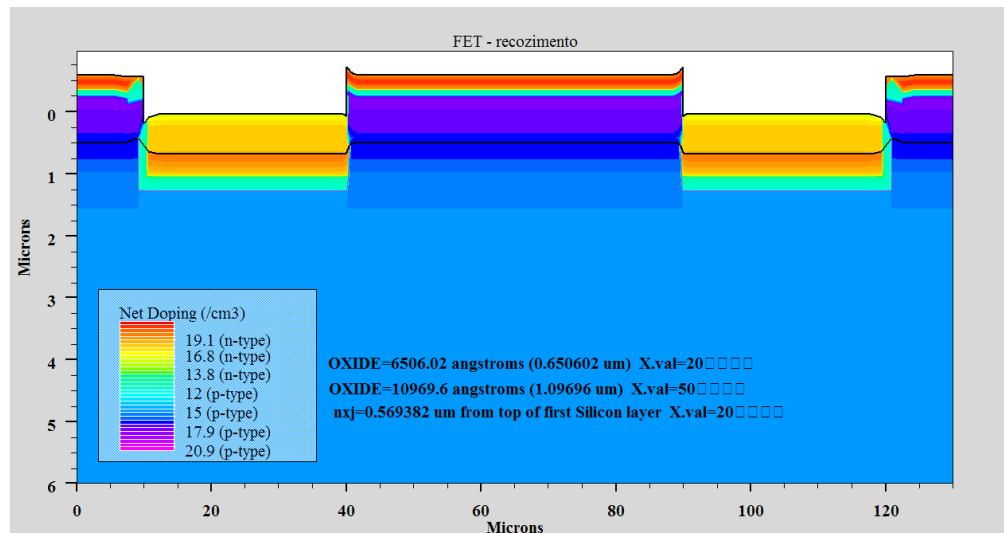


Figura 150 – Recozimento, oxidação úmida, ativação e difusão de dopantes.

```
#DEPOSIÇÃO DE FOTORESISTE - Figura 151
```

```
deposit PHOTORESIST thick=0.5 div=1
```

```
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa9-A
```

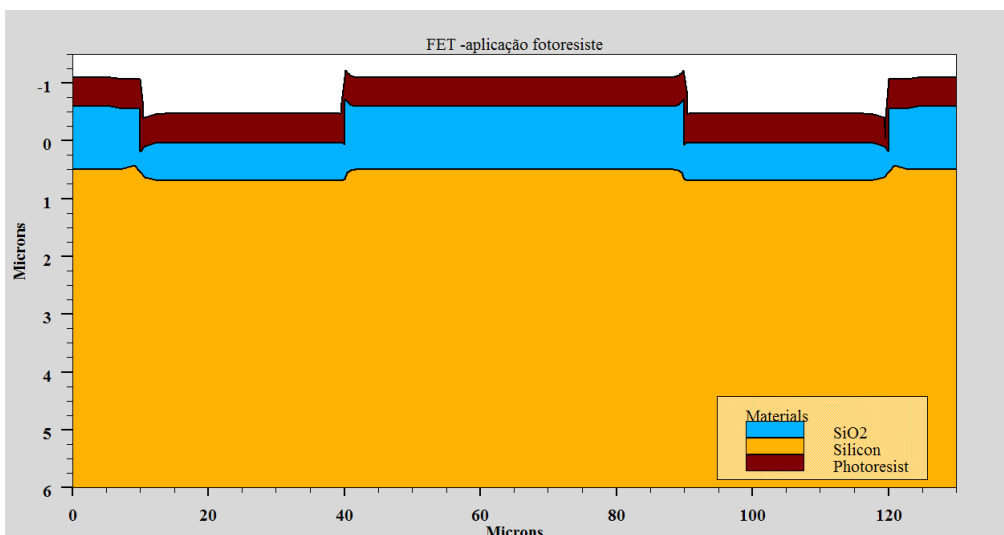


Figura 151 – 2º. Nível de fotolitografia, aplicação de fotoresiste.

```
#FOTOGRAVAÇÃO E REVELAÇÃO DO FR CONTATOS E PORTA - Figura 152
```

```
etch PHOTORESIST start x=15 y=-0.048283
```

```
etch PHOTORESIST cont x=15 y=0.74604
```

```
etch PHOTORESIST cont x=30 y=0.74604
```

```
etch PHOTORESIST done x=30 y=-0.048283
```

```
etch PHOTORESIST start x=40.0 y=-0.74664
```

```
etch PHOTORESIST cont x=40.0 y=0.74604
```

```
etch PHOTORESIST cont x=65 y=0.74604
```

```
etch PHOTORESIST done x=65 y=-0.74664
```

```
structure mirror right
```

```
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa9-B
```

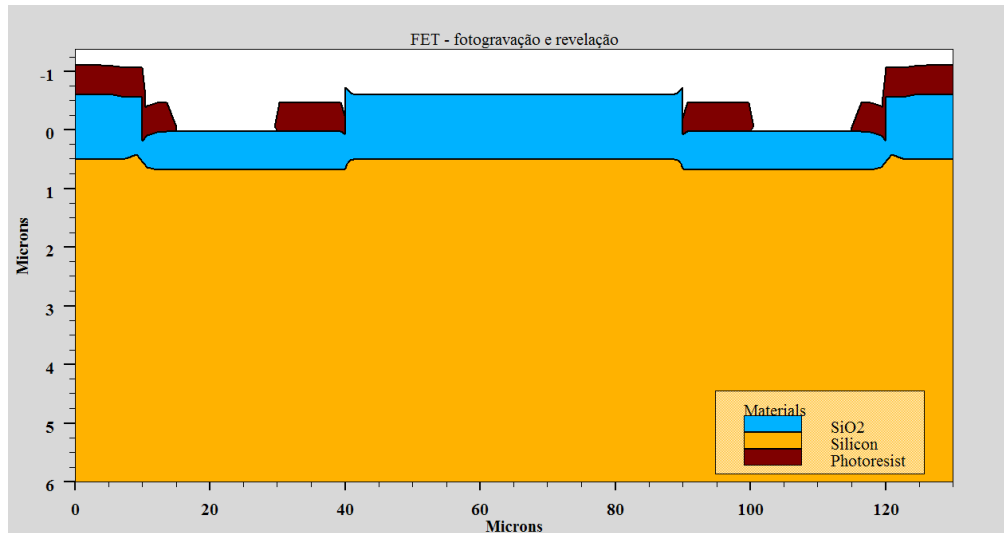


Figura 152 – 2º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.

#CORROSÃO DO SiO₂ - PORTA E CONTATOS DE FONTE/DRENO - Figura 153

```
#ABERTURA CONTATOS/CORROSÃO SiO2
etch oxide start x=15 y=-0.012177
etch oxide cont x=15 y=0.72
etch oxide cont x=30 y=0.72
etch oxide done x=30 y=-0.012177
```

```
#ABERTURA PORTA/CORROSÃO SiO2
etch oxide start x=40 y=-0.74664
etch oxide cont x=40 y=0.6818
etch oxide cont x=65 y=0.6818
etch oxide done x=65 y=-0.74664
```

```
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa10
```

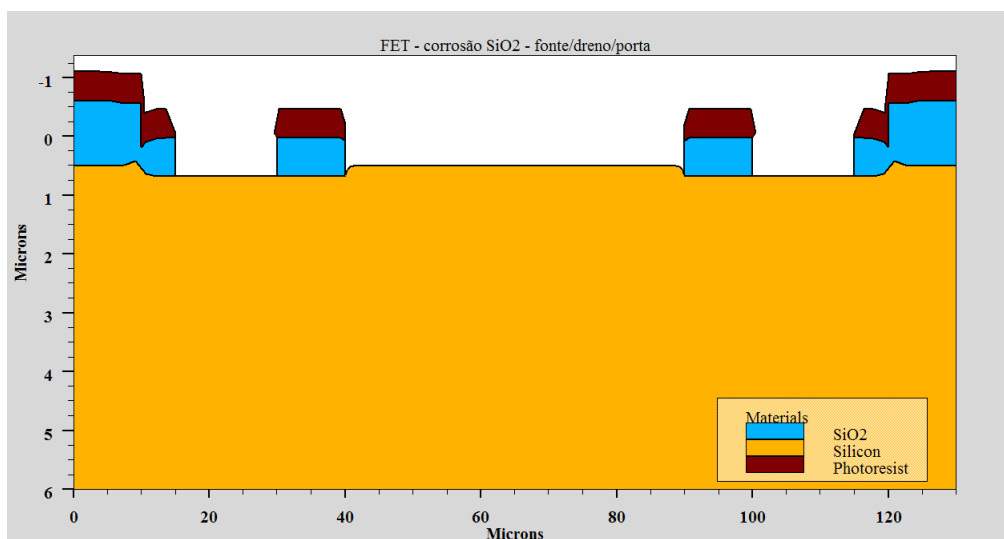


Figura 153 – 2º. Nível de fotolitografia, corrosão SiO₂ da região da porta e abertura dos contatos de fonte e dreno.

#REMOÇÃO DO FR COM LINPEZA ORGÂNICA - Figura 154

```
etch PHOTORESIST all
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa9-D
```

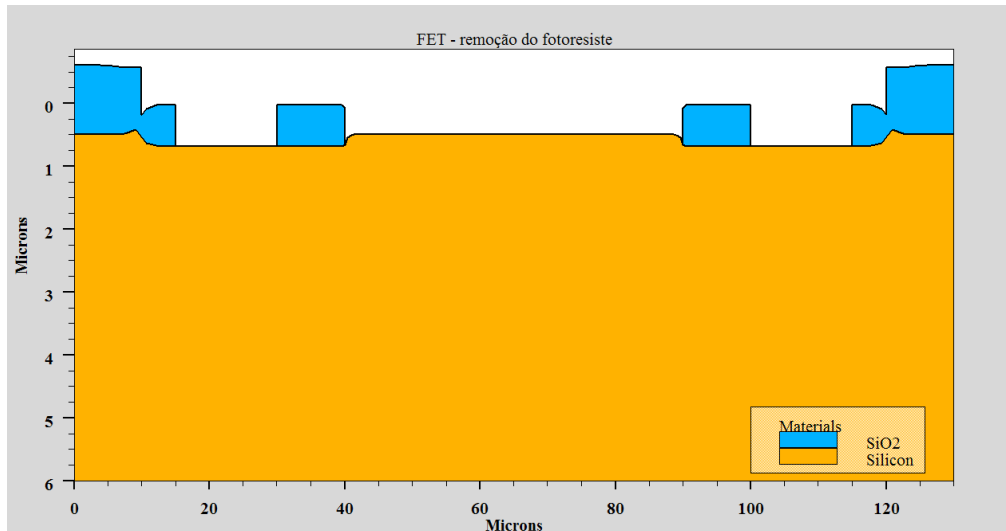


Figura 154 – 2º. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.

#CRESCIMENTO CAMADA OXYNITRIDE - Figura 155

```
DEPOSIT OXYNITRIDE THICK=0.005 DY=0.1 YDY=0.3 DIVISIONS=1
extract name="OXYNITRIDE" thickness material="OXYNITRIDE" x.val=1.0 mat.occno=1

structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa11
```

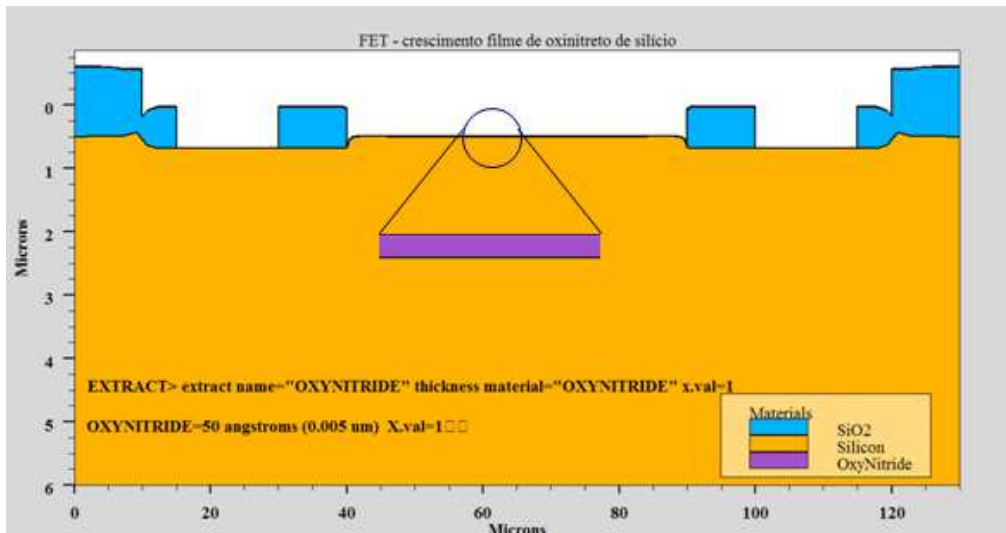


Figura 155 – Crescimento de um filme fino de oxinitreto de silício sobre a amostra.

#DEPOSIÇÃO Si3N4 - Figura 156

```
DEPOSIT NITRIDE THICK=0.05 DY=0.1 YDY=0.3 DIVISIONS=1
extract name="nitride" thickness material="nitride" x.val=1.0 mat.occno=1
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa12
```

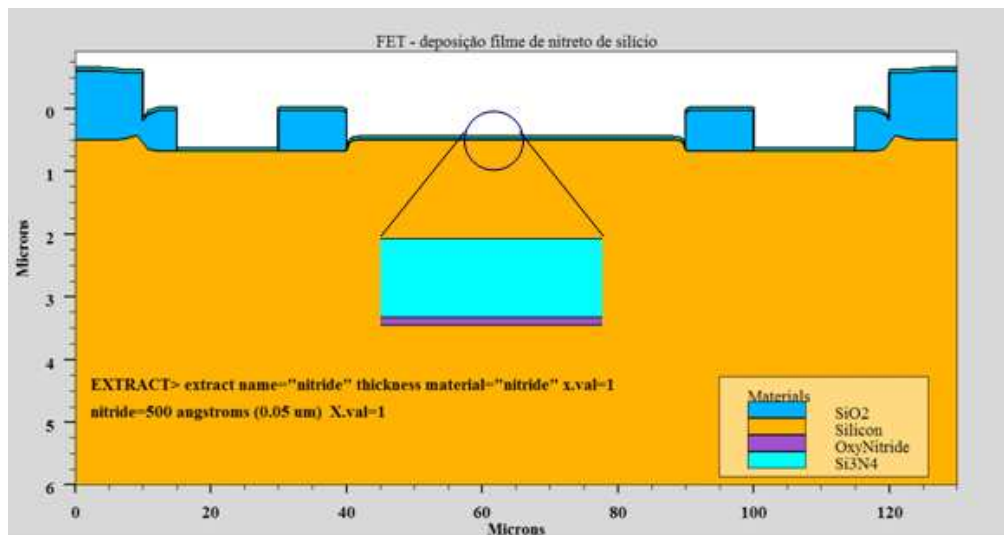


Figura 156 – Deposição de um filme fino de nitreto de silício sobre a amostra.

#DEPOSIÇÃO DE FOTORESISTE - Figura 157

deposit PHOTORESIST thick=0.5 div=1

tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa12-A

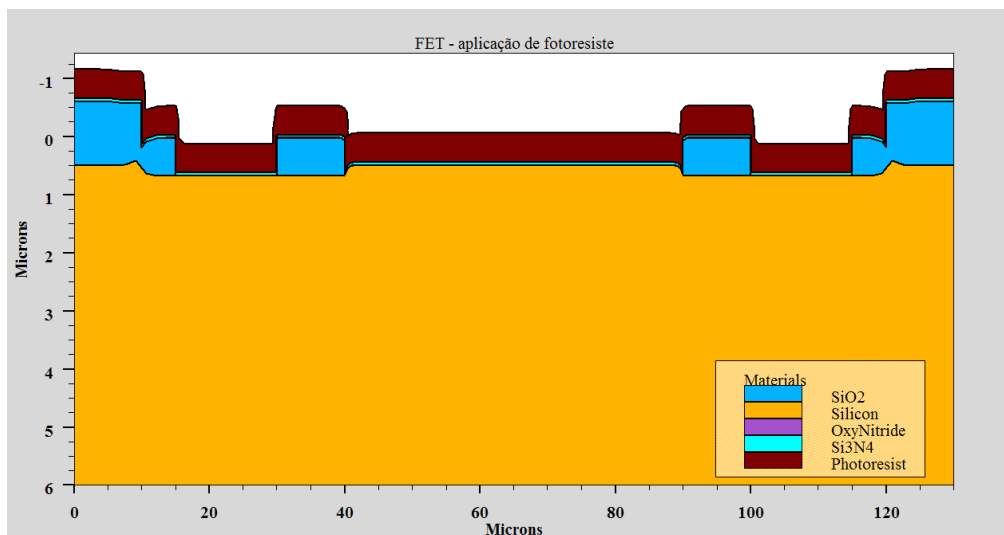


Figura 157 – 3º. Nível de fotolitografia, aplicação de fotoresiste.

#FOTOGRAVAÇÃO E REVELAÇÃO DO FR DOS CONTATOS DE FONTE E DRENO - Figura 158

etch PHOTORESIST start x=15 y=-0.52459

etch PHOTORESIST cont x=15 y=0.62589

etch PHOTORESIST cont x=30 y=0.62589

etch PHOTORESIST done x=30 y=-0.52459

structure mirror right

tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa12-B

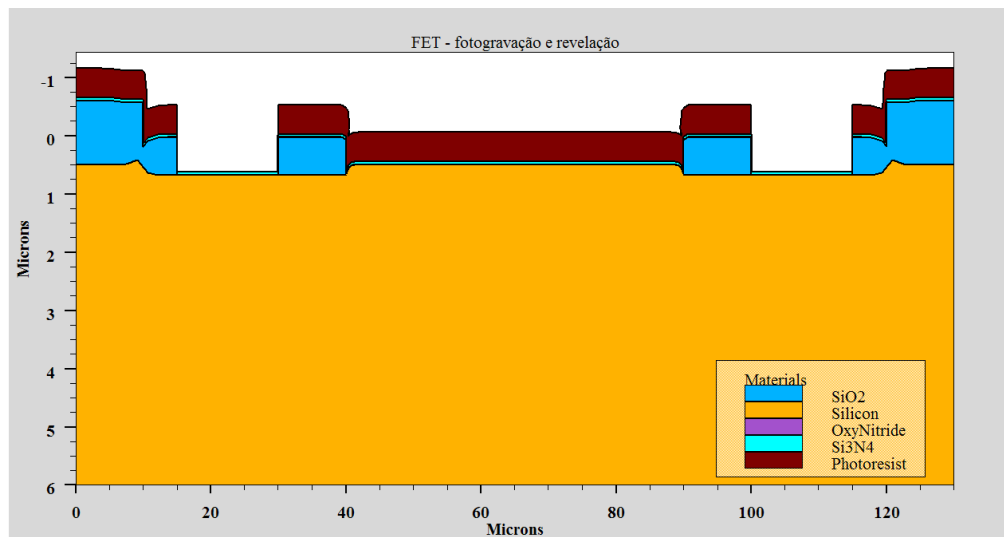


Figura 158 – 3º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.

#CORROSÃO NITRETO DA REGIÃO DE FONTE E DRENO - Figura 159

```
etch NITRIDE start x=15 y=-0.024589
etch NITRIDE cont x=15 y=0.67589
etch NITRIDE cont x=30 y=0.67589
etch NITRIDE done x=30 y=-0.024589
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa13
```

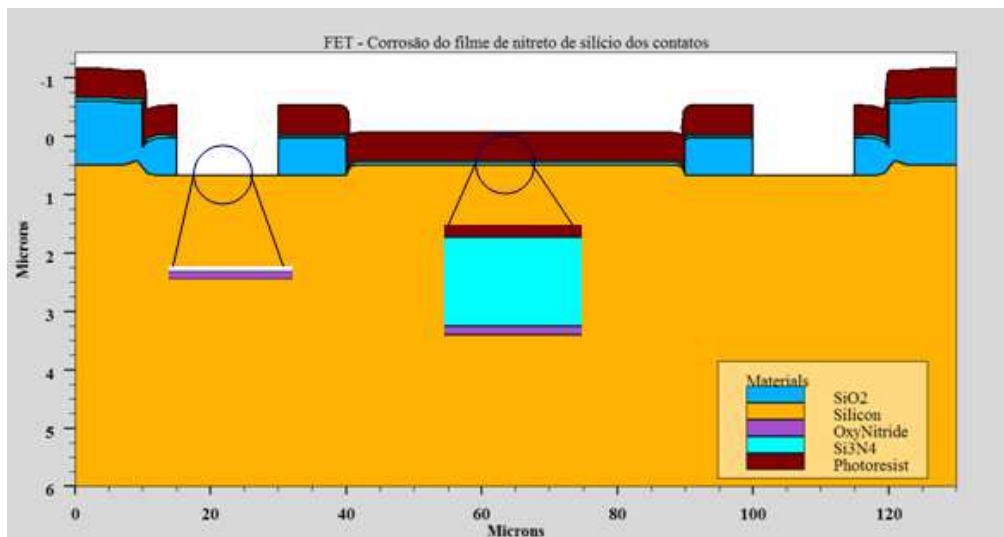


Figura 159 – 3º. Nível de fotolitografia, corrosão do filme de Si_3N_4 das regiões de fonte e dreno.

#CORROSÃO OXINITRETO DA REGIÃO DE FONTE E DRENO - Figura 160

```
etch OXYNITRIDE start x=15 y=-0.025411
etch OXYNITRIDE cont x=15 y=0.6809
etch OXYNITRIDE cont x=30 y=0.6809
etch OXYNITRIDE done x=30 y=-0.025411
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa13-B
```

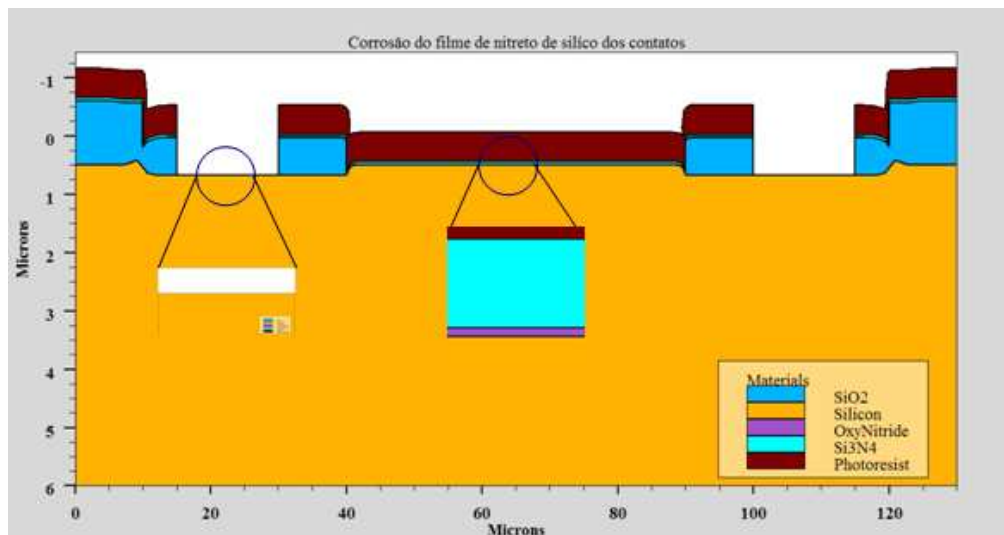


Figura 160 - 3°. Nível de fotolitografia, corrosão do filme de oxinitreto das regiões de fonte e dreno.

#REMOÇÃO DO FR COM LINPEZA ORGÂNICA - Figura 161

etch PHOTORESIST all

tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa13-A

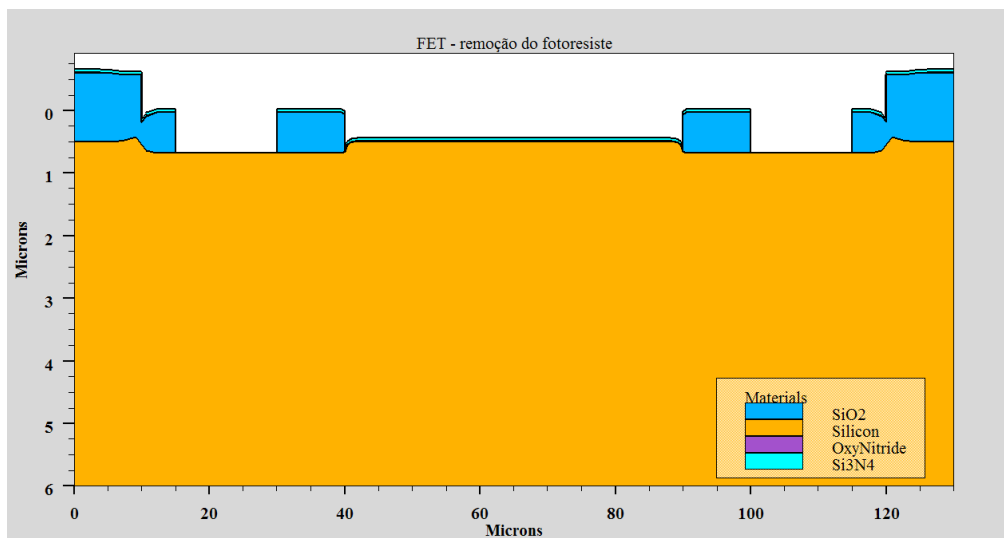


Figura 161 - 3°. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.

#DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO 1 um - Figura 162

deposit aluminum thick=1

structure mirror right

tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa15

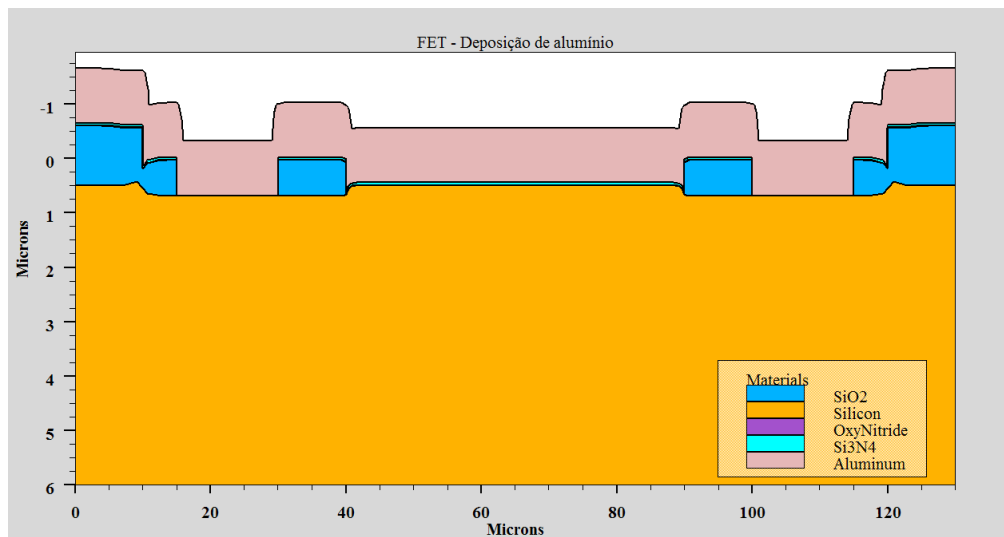


Figura 162 – Filme de alumínio depositado sobre a amostra.

#DEPOSIÇÃO DE FOTORESISTE - Figura 163
 deposit PHOTORESIST thick=0.5 div=1
 structure mirror right
 tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa15-A

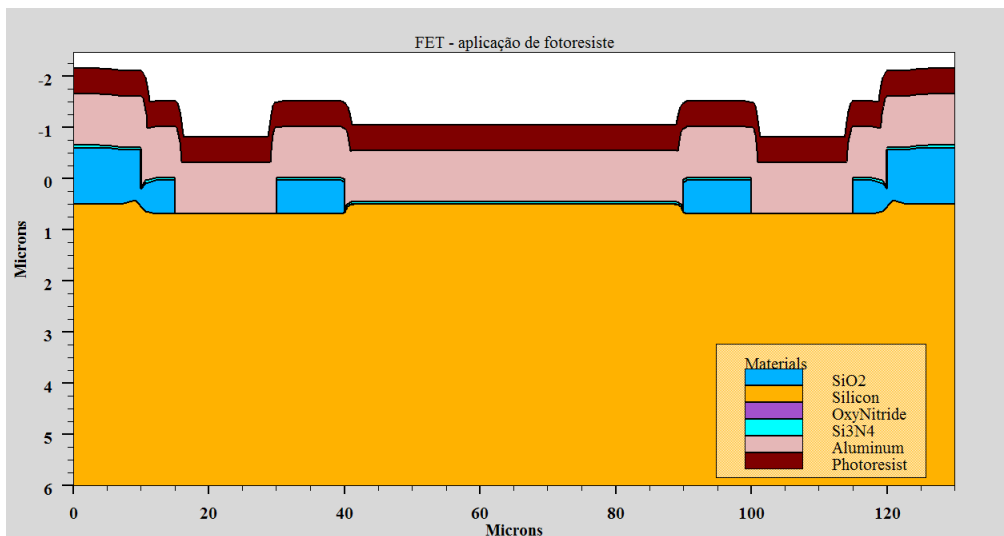


Figura 163 – 4º. Nível de fotolitografia, aplicação de fotoresiste.

#FOTOGRAVAÇÃO E REVELAÇÃO DO FR CONTATOS E PORTA - Figura 164
 etch PHOTORESIST start x=32 y=-1.5246
 etch PHOTORESIST cont x=32 y=-1.0246
 etch PHOTORESIST cont x=38 y=-1.0246
 etch PHOTORESIST done x=38 y=-1.5246
 structure mirror right
 tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa15-B

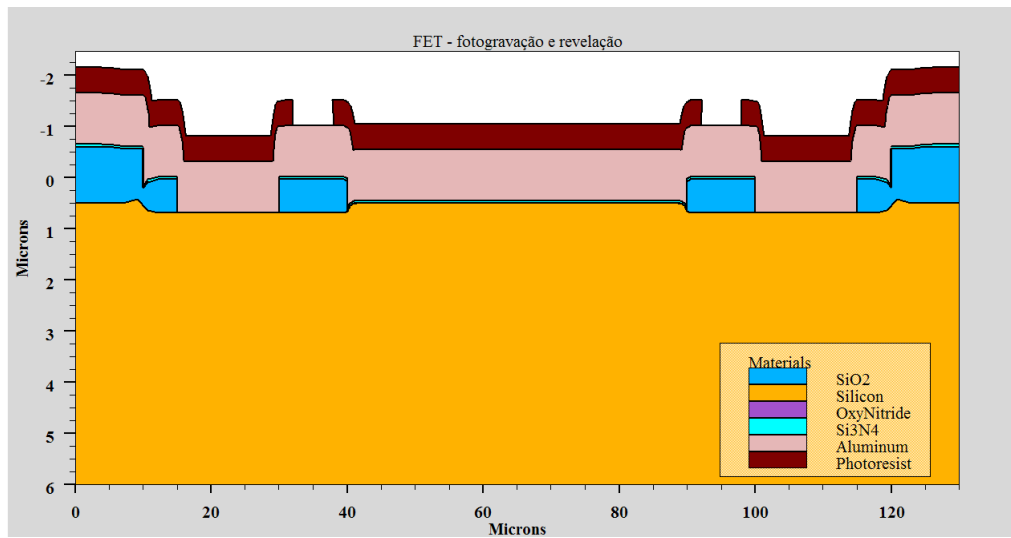


Figura 164 - 4º. Nível de fotolitografia, exposição e revelação.

#CORROSÃO DO ALUMÍNIO - Figura 165

```
etch aluminum start x=32 y=-1.0246
etch aluminum cont x=32 y=0.024606
etch aluminum cont x=38 y=0.024606
etch aluminum done x=38 y=-1.0246
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa15-C
```

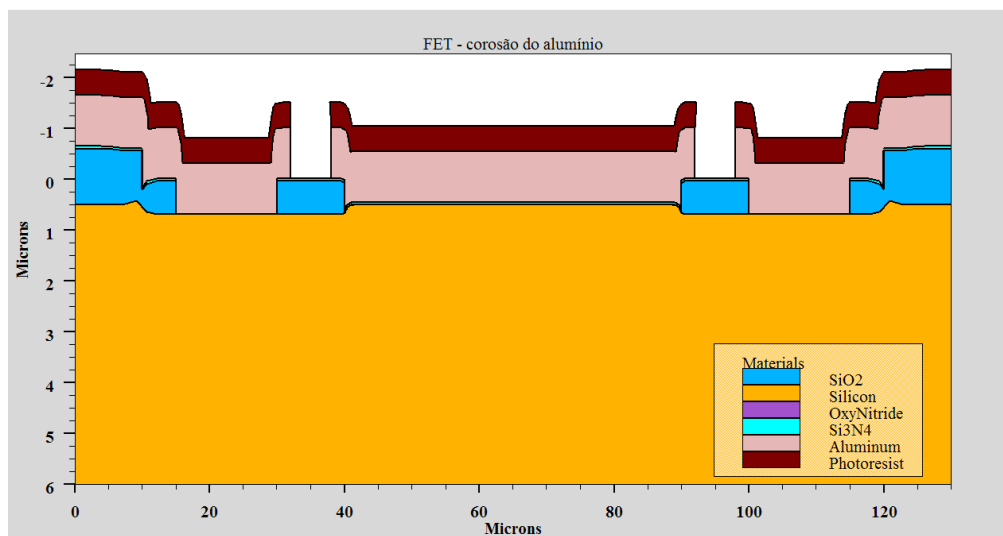


Figura 165 - 4º. Nível de fotolitografia, corrosão do alumínio para formação das linhas de interconexão e plataformas de contato.

#REMOÇÃO DO FR - Figura 166

```
etch PHOTORESIST all
structure mirror right
tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa17
```

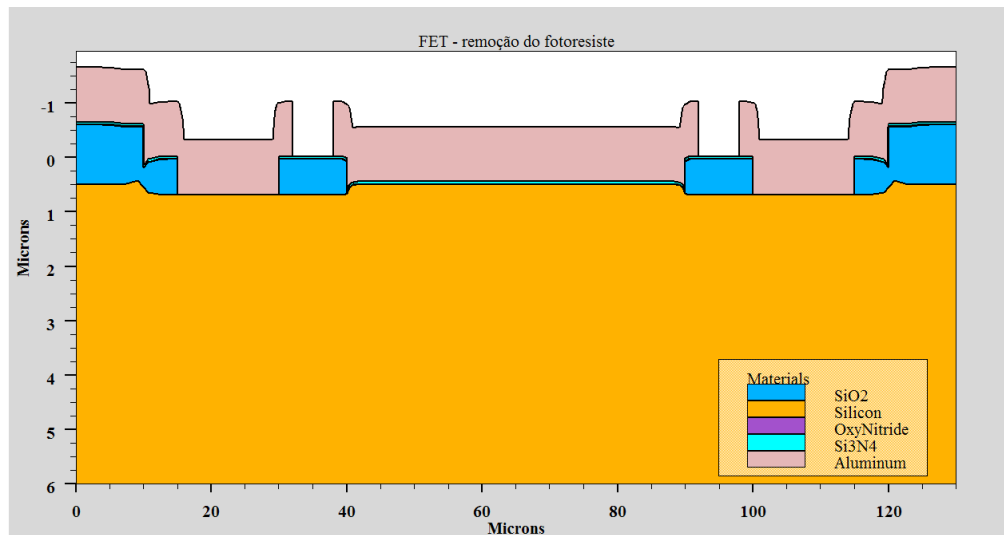


Figura 166 - 4º. Nível de fotolitografia, remoção do fotoresiste.

#DEFINIÇÃO DOS ELETRODOS - Figura 167

electrode name=surce x=20 Y=0.3

electrode name=gate x=65 y=0.47

electrode name=drain x=108 y=0.3

electrode name=substrate backside

tonyplot -tttitle ISFET-pós-eatapa18

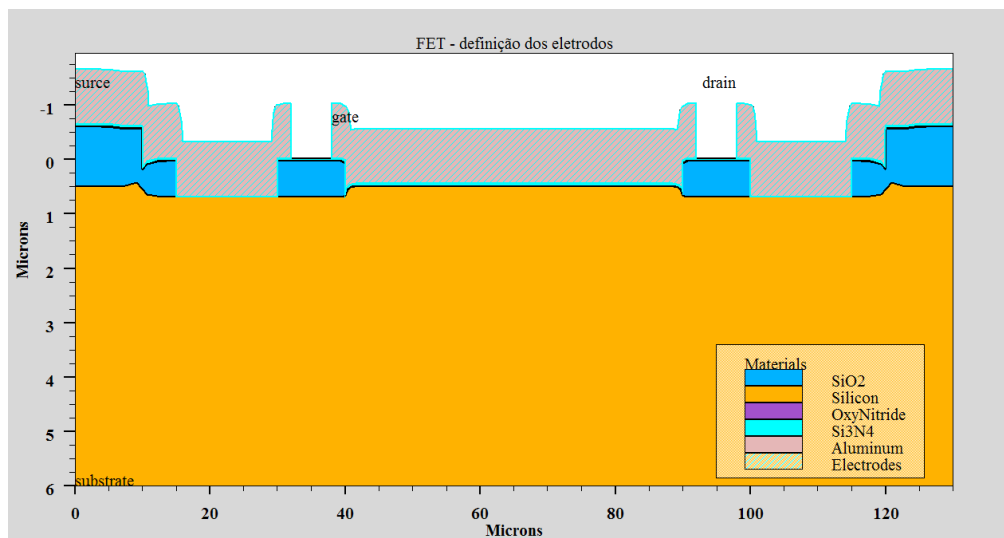


Figura 167 - Definição dos eletrodos de fonte, dreno e porta do FET fabricado.

Referências Bibliográficas

1. P., Bergveld, 1970, IEEE Trans. Biomed. Eng. 17, 70-71.
2. P., Bergveld, 1972, IEEE Trans. Biomed. Eng. 19, 342-351.
3. J., Janata, S., Moss, 1976, Biomed. Eng. 11, 241-245.
4. I., Yu, S., Maki, K., Masao, (2009), Biosensor and Bioelectronics 24, 1096-1102.
5. P., Estrela, A.G., Yan, F., P., Migliorato, 2005, Electrochim. Acta 50, 4995-5000.
6. P., Estrale, P., Migliorato, 2007, J. Mater. Chem. 17, 219-224.
7. F., Pouthas, C., Gentil, D., Cote, U., Bockelmann, 2004, Appl. Phys. Lett. 84, 1594-1596.
8. T., Sakata, M., Kamahori, Y., Miyahara, 2004, Mater. Sci. Eng. C24, 827-832.
9. Q.T., Zhang, V. Subramanian, 2007, Biosens. Bioelectron. 22, 3182-3187.
10. D. Gonçalves, D.M.F. Prazeres, V. Chu, J.P. Conde, 2008, Biosensors and Bioelectronics 24, 545-551.
11. Y., Feng, M.M., Sheung, Y., Jinjiang, L.W.C., Helen, Y., Mo Yang, 2009, Biosensors and Bioelectronics 24, 1241-1245.
12. A.V., Raquel, M., Alicia, F. Xavier Rius, I., Isabel, J.F., Maria, 2008, Biosensors and Bioelectronics 24, 279-283.
13. P.A., Hammond, D., Ali, R.S.C., David, 2004, IEEE Sensors Journal, 4, 706-712.
14. S. M. Sze, Semiconductor Sensors, John Wiley & Sons. Inc., (1994).
15. Doi, notas de aula do curso IE 237 Tópicos de Microeletrônica: Sensores Microeletrônicos II – feec/unicamp, site: www.ccs.unicamp.br.
16. BEARI, F. et al. Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability. *Journal of Organometallic Chemistry*, v.625, p.208-216. 2001.
17. SIMON, A. et al. Study of Two Grafting Methods for Obtaining a 3-Aminopropyltriethoxysilane Monolayer on Silica Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.251, p.278-283. 2002.
18. DUTRA, R.F. et al. Surface plasmon resonance immunosensor for human cardiac troponin T based on self-assembled monolayer. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v.43, p. 1744-1750. 2007.
19. DUTRA, R.F; KUBOTA, L.T. An SPR immunosensor for human cardiac troponin T using specific binding avidin to biotin at carboxymethyldextran-modified gold chip. *Clinica Chimica Acta*, v.376, p.114-120. 2007.
20. J. A. Diniz, Limpeza Padrão RCA - Centro de Componentes Semicondutores, site: www.ccs.unicamp.br/site_antigo/download/ServicoLimpezaLamina.pdf.
21. Miyoshi, Juliana, Dissertação de Mestrado-FEEC/DSIF /UNICAMP (2008).
22. J. A. Diniz, Ativação de Dopantes - Centro de Componentes Semicondutores, site: www.ccs.unicamp.br/site_antigo/download/ServicoAtivacaoDopantes1.pdf.
23. J. A. Diniz, Obtenção de Óxidos de Si Através de Forno Convencional - Centro de Componentes Semicondutores, site: www.ccs.unicamp.br/site_antigo/download/ServicoOxidacao.pdf.

24. M. A. Pereira, J.A. Diniz, I. Dói, J. W. Swart, Silicon nitride deposited by ECR-CVD at room temperature for LOCOS isolation technology, *Applied Surface Science* (2003).
25. F. E. Rasmussen, B. Geilman, M. Heschel, O. Hansen and A. M. Jorgensen, Development and Characterisation of KOH Resistant PECVD Silicon Nitride for Microsystems Applications.
26. De Wolf, H.E. Maes, Mechanical stress measurements using micro-Raman spectroscopy, *Microsystem Technologies* 5 (1998) - Springer-Verlag 1998.
27. Jyisy Yang, Yu-Ching Liu, Shyhliang A. Lou, U.S. Patent, Patent No. US 6,989,277 B2 (2006).
28. Guillaume Herlem, Oliver Segut, Alexandros Antoniou, Christine Achilleos, Didier Dupont, Virgine Blondeau-Patissier, Tijani Gharbi, Electrodeposition and characterization of silane thin films from 3-(aminopropyl)triethoxysilane, *Surface & Coatings Technology* (2008).
29. F.J.Feigl, "VLSI Electronics - Microelectronic Science", Ed. N.G. Einspruch e G.B. Larrabee, Academic Press, 6, 147 (1983).
30. H. Jin, K. J. Weber, The Effect of LPCVD Silicon Nitride Deposition on the Si-SiO₂ interface of Oxidized Silicon Wafer, *Journal of The Electrochemical Society* (2007).
31. F. H. P. M. Habraken, R. H. G. Tijhaar, W.F. Van der Weg, Hydrogen in low-pressure chemical-vapor-deposited silicon (oxi)nitride films, *J. Appl. Phys.* (1986).
32. Jacobus W. Swart, SEMICONDUTORES Fundamentos, técnicas e aplicações, Editora da UNICAMP, Campinas, SP (2008).
33. John Robertson, Martin J. Powell, Gap states in silicon nitride, *Appl. Phys. Lett.* (1983).
34. S. Wolf, R. N. Tauber; Silicon Processing for the VLSI Era. V.1 – Process Integration. Lattice Press, Sunset Beach, Califórnia (1987).
35. J. F. Souza, Monografia de Especialização - UFAM (2007).
36. F. A. Cavarsan, Dissertação de Mestrado-FEEC/DSIF /UNICAMP (2005).
37. J.A.Diniz, Tese de Mestrado, FEEC/UNICAMP (1992).
38. J.E. Lilienfeld, U.S. Patent, 475175 (1926), 1877140 (1928) e 190018 (1928).
39. Heil, British Patent, 439457 (1935).
40. W. Shockley and G.L. Pearson, *Phys. Review*, 74, 547 (1945).
41. J.A. Hoerni, "Planar Silicon Transistors and Diodes", IRE Electron Devices Meeting - Washington D.C. (1960).
42. D. Khang and M.M. Atalla, *IRE-AIEE Solid-State Device Research Conference*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. (1960).
43. S.R. Hofstein and F.P. Heiman, *Proc. IEEE*, 51, 1190 (1963).
44. E.H. Snow, *J. Appl. Phys.*, 36(5), 1664 (1965).
45. G.J. Frosch and L. Derrick, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 547 (1957).
46. D.F. Takeuti, Dissertação de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
47. Hisayo S M, Senior Member, IEEE, Tatsuya O, Shin-ichi N, Yoshiaki T, Member, IEEE, Hidemi I, Member, IEEE, and Hiroshi I, Fellow, *IEEE transactions on electron devices*, vol. 49, no. 9, september 2002.
48. W.J.M.J. Josquin, *Nuclear Instrum. and Methods*, 209/210, 581 (1983).
49. J.A. Diniz, Tese de Doutorado, FEEC/UNICAMP (1996).
50. F. Damiani e N. Marranghello, "Implantação de Íons", *Processos de Microeletrônica*, p.4-1, Editado por V. Baranauskas/UNICAMP (1990).

51. P.K. Mclarty, W.L. Hill, X.-L. Xu, V. Misra, J.J. Wortman, and G.S. Harris, Appl. Phys. Lett., 63(26), 3619 (1993).
52. Alexandre Gorni Felício, Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP,(2003).
53. M.L. Green, E.P. Gusev, R.Degraeve, E.L. Garfunkel, Journal of Applied Physics-Applied Physics Reviews, Vol. 90, Number 5, 2057 (2001).
54. W.J.M.J. Josquin, Nuclear Instrum. and Methods, 209/210, 581 (1983).
55. W.K.Henson, K.Z.Ahmed, E.M.Vogel, J.R.Hauser, J.J.Wortman, R.D.Venables, M.Xu, and Venables, IEEE Electron Devices Letters, 20 (1999).
56. William C. Mariano, “Elipsometria”, Relatório da Disciplina: Medidas de Caracterização para Microeletrônica, FEEC/UNICAMP, 1994.
57. W. R. Runyan, “Semiconductor Measurements and Instrumentation”, Texas Instruments Electronics Series, Mcgraw-Hill Company, p.158, 1975.
58. M. Severi, L. Dori and M. Impronta, IEEE Electron Dev. Lett., EDL-6, 3 (1985).
59. Kai F. Dombrowski, Tese de Doutorado, Brandenburgischen Technischen Universitat Cottbus (2000).
60. C.V. Raman, Ind. J. Phys. 2, 387 (1928).
61. G. Landsberg, L. Mandelstam, Naturwiss. 16, 57 (1928).
62. J. P. Russell, Appl. Phys. Lett. 6, 223 (1965).
63. J. H. Parker, Jr., D. W. Feldman, M. Ashkin, Phys. Rev. 155, 712 (1967).
64. M. Cardona (ed.): Light Scattering in Solids, 2nd edn., Topics Appl. Phys., Vols. 8 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1983).
65. M.Cardona, Guntherodt (eds.): Light Scattering in Solids II-V, Topics Appl. Phys., Vols. 50, 51, 54, 66 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1982, 1984, 1989).
66. K. Brunner, G. Abstreiter, B. O. Kolbesen, H. W. Meul, Appl. Surf. Science 39, 116 (1989).
67. R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964); erratum ibid. 14, 621 (1965).
68. M. A. Pereira, Dissertação de Mestrado-FEEC/DMCSI /UNICAMP (2005).
69. P. J. Tatsch, Deposição de Filmes Finos - Centro de Componentes Semicondutores, site: www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf
70. G.A. Maner, Dissertação de Mestrado-FEEC/DSIF /UNICAMP (2004).
71. J. A. Diniz, I. Dói, notas de aula do curso IE 521 Tecnologia de Fabricação de CIs – feec/unicamp, site: www.ccs.unicamp.br.
72. S. K. Ghandhi, VLSI Fabrication Principles Silicon and Gallium Arsenide, John Wiley & Sons, inc, New York, 1994.
73. J.D.Plummer, M.D.Deal and P.B.Griffin “Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling” Prentice Hall (2000).
74. D. G. Pijanowska, W. Torbicz, Biosensor for bioanalytical applications, Bulletin of the Polish Academy of Sciences – Technical Sciences, Vol. 33, No. 3, (2005).

75. Kern, RCA Review,31,187 (1970).
76. D. Osiro, H. D. Coleta Filho, M.A. Machado e L.A. Colnago, CT/40,CNPDIA(2000),
site:www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/download.php?file=CT40_2000.pdf