# CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS DE TeO<sub>2</sub>-ZnO COM NANOPARTÍCULAS DE OURO

Leonardo Bontempo<sup>1</sup>, Luciana Reyes Pires Kassab<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Aluno de Mestrado do Departamento de Sistemas Eletrônicos, LSI/EPUSP <sup>2</sup> Prof. Dra. do Departamento de Ensino Geral e Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP

leonardoobontempo@gmail.com, kassablm@osite.com.br.

#### Resumo

Este trabalho apresenta a produção e a caracterização de filmes finos produzidos a partir da técnica RF Magnetron Sputtering. Foram produzidos filmes finos sobre substrato de silício por meio de alvos de telureto ( $TeO_2$ -ZnO) e de ouro. Foi desenvolvida metodologia adequada para a nucleação dos filmes finos. Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de Perfilometria, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Fluorescência de Raios-X (EDX) e medidas elétricas para a obtenção das curvas de capacitância e determinação da constante dielétrica.

Pela técnica de perfilometria foi possível medir a espessura do filme fino depositado e determinar a taxa de deposição, parâmetro importante para a determinação da eficiência do processo. Através do TEM verificou-se a presença de nanopartículas metálicas e o tipo de estrutura formada pelos elementos da matriz. Pela Fluorescência de Raios-X foi possível determinar a proporção elementar dos componentes constituintes dos filmes. Para o filme sem nanopartículas obteve-se para a constante dielétrica k=8 e na presença de nucleação k=18. Esses valores superam o do óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) que é 3,9. Os resultados obtidos indicam que esses filmes podem ser usados em aplicações na tecnologia MOS.

#### 1. Introdução

Falar em microeletrônica sem falar em filmes finos é uma tarefa impossível, pois os dispositivos que hoje existem só foram produzidos devido ao avanço nas técnicas de produção dos filmes finos [1]. As melhorias vão desde a qualidade dos filmes produzidos, como a diminuição de contaminantes e o controle da composição, até a deposição de novos materiais, tais como, isolantes de alta constante dielétrica (alto K).

Os dispositivos microeletrônicos são constituídos por diversas camadas de filmes finos, que são produzidos através de variadas técnicas de deposição e crescimento. Em um único dispositivo podemos encontrar filmes isolantes, semicondutores e condutores, que desempenham diversas funções.

A evolução dos dispositivos e a diminuição decorrente dos avanços obtidos com a tecnologia de deposição e processamento de filmes finos, fez com que um dos mais consagrados materiais em microeletrônica, o SiO<sub>2</sub> de porta, fosse substituído por outros materiais, primeiramente pelo SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e atualmente pelos materiais com alto K. A implementação de materiais metálicos e

de elevada constante dielétrica marca a maior mudança na tecnologia dos transistores desde a introdução dos transistores de polissilício nos anos 1960 [2].

Os transistores possuem três contatos: fonte, porta e dreno. Aplicando uma tensão na porta, uma corrente elétrica é estabelecida entre fonte e dreno. Até então, o dielétrico de porta era implementado com SiO<sub>2</sub>, que impede o fluxo de corrente elétrica pela porta. A camada de SiO<sub>2</sub> é bem fina, e mede aproximadamente 1,1 nm nos chips com tecnologia de 65 nm [3]. Com a diminuição da espessura do dielétrico de porta as correntes de fuga tornaram-se um problema sério, afetando grandemente o funcionamento e o desempenho dos novos dispositivos. Os materiais de alto k são usados devido a essa limitação do SiO<sub>2</sub>.

A investigação de vidros de telureto contendo nanopartículas de ouro é de grande interesse, pois as propriedades elétricas destes compósitos podem ser controladas com tratamento térmico adequado. A nucleação de nanopartículas metálicas em teluretos foi demonstrada na literatura recentemente [4]. Este trabalho apresenta a caracterização elétrica de filmes finos de telureto (TeO<sub>2</sub>-ZnO) com nanopartículas de ouro. Os filmes foram produzidos pela técnica de cosputtering e a nucleação foi obtida por meio de tratamento térmico.

### 2. Materiais e Métodos

O alvo vítreo utilizado para deposição dos filmes finos foi produzido pelo método de fusão dos reagentes, solidificação rápida, moagem, compressão e tratamento térmico. Os utensílios utilizados, tais como béqueres, espátulas e cadinhos de platina pura, são previamente separados e limpos. Os reagentes, com pureza superior a 99,9%, são pesados em balança analítica com precisão de  $\pm$  0,01% e misturados no cadinho de platina com o auxílio de uma espátula.

Quando a mistura adquire aparência homogênea, o cadinho é levado ao forno elétrico com atmosfera não controlada para a fusão dos reagentes, que ocorre à temperatura de 800°C durante 20 minutos. O material fundido é vertido rapidamente em molde de grafite previamente limpo e aquecido à temperatura de 325°C, proporcionando sua solidificação rápida e conseqüente vitrificação. Durante a moagem em almofariz de ágata, o material vítreo adquire a forma de pó, que é então peneirado. O pó obtido é acomodado em um molde para compactação, que ocorre sob pressão de 8 toneladas por aproximadamente 10 minutos, definindo as dimensões e conferindo maior rigidez mecânica ao alvo. O tratamento térmico promove maior densificação do alvo, melhorando as características mecânicas. A temperatura usada foi de 325°C por um período de 10 horas. Tratamentos térmicos posteriores são realizados no filme já depositado e têm por objetivo nuclear as nanopartículas de ouro.

O fluxograma da figura 1 apresenta as etapas do processo de produção do alvo.



Figura 1 – Etapas do processo de produção do alvo vítreo.

Os filmes foram depositados pela técnica de sputtering, sobre substrato de silício, previamente limpo. Para isso, utilizamos o equipamento de sputtering do Laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo. A tabela I apresenta os parâmetros utilizados para a deposição.

Tabela I – Parâmetros utilizados na deposição dos	3
filmes de TeO <sub>2</sub> -ZnO por sputtering.	

	Alvo 1	Alvo 2
Material	TeO <sub>2</sub> +ZnO	Ouro
Potência	50 W	6 W
Fluxo de argônio	18 sccm	
Fluxo de oxigênio	6 sccm	
Pressão de base	$4x10^{-5}$ mtorr	
Pressão de processo	3x10 <sup>-3</sup> mtorr	

Algumas amostras foram produzidas com fluxo de oxigênio e argônio durante a deposição e outras apenas com fluxo de argônio, a fim de verificar a interferência nos valores da constante dielétrica. Depois de depositados, os filmes receberam tratamento térmico de 10 e 20 horas sob a temperatura de 325°C para nucleação das nanopartículas.

A produção dos dispositivos para as medidas elétricas tem a finalidade de obter uma estrutura metal/filme/silício (capacitor MOS – figura 2). As estruturas foram produzidas por evaporação de alumínio através de uma máscara mecânica. Cada estrutura metal/filme/silício tem um formato circular de diâmetro aproximado de 1 mm. Foi realizada a deposição de alumínio no substrato, no lado oposto aos dispositivos, com objetivo de promover contato elétrico dos mesmos durante as medidas.



Figura 2 – Dispositivos produzidos para as medidas elétricas.

As medidas de perfilometria foram realizadas no perfilômetro *Dektak-3030* do LSI/EPUSP. O microscópio utilizado para as medidas de transmissão eletrônica foi o Philips CM 200, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP. As análises de EDX foram realizadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo EDX-720 da Shimadzu, pertencente ao CCTM-IPEN e as medidas de capacitância por tensão foram realizadas no equipamento Agilent 4294A com o acessório 16451B da Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

#### 3. Resultados

Realizamos medidas de espessura dos filmes depositados por perfilometria para extrair a taxa de deposição e utilizar a espessura no cálculo da constante dielétrica. Por meio dos valores dos tempos de deposição e com os resultados da espessura obtida, a taxa de deposição calculada foi de 100nm/h.

As análises de TEM foram realizadas para os filmes que sofreram tratamento térmico de 10 e 20 horas e que foram depositados com fluxo de oxigênio. A figura 3 apresenta as micrografias obtidas por meio desta análise para a amostra com 10 horas de tratamento térmico. A imagem de difração é mostrada e permite determinar a estrutura do material.



Figura 3 - a) Micrografias do filme de TeO<sub>2</sub> - ZnO com 10 horas de tratamento térmico b) Difração de elétrons.

A figura 4 apresenta as micrografias obtidas da amostra com 20 horas de tratamento térmico, assim como a difração de elétrons.





Nas figuras 3 e 4, os pontos que aparecem mais escuros são as nanopartículas de ouro. A grande quantidade de pontos na imagem indica boa eficiência da nucleação. Nos dois casos, o diâmetro médio das nanopartículas é de 4nm.

Nas imagens de difração é possível observar a presença de anéis, indicando que o material em analise é amorfo. Contudo, são notados pontos de difração, que indicam a presença de uma estrutura cristalina junto à estrutura amorfa.

Através da análise de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X - EDS (figura 5) realizada no próprio microscópio onde é feito o TEM, verificou-se que a estrutura cristalina corresponde a do ouro.



Pela análise da figura 5 verificamos os picos referentes ao ouro e aos demais elementos constituintes do filme vítreo (telúrio e zinco). O pico de cobre é decorrente do material que constitui o porta amostra.

As tabelas II e III apresentam os resultados obtidos pela análise de EDX para as amostras com fluxo de oxigênio e sem fluxo de oxigênio durante a deposição, respectivamente. Os valores percentuais indicam os teores em massa.

Tabela II – Análise	elementar	para c	leposição	com
$O_2$	por EDX.			

Amostras com fluxo de oxigênio durante a deposição		
Au	64,813%	
Те	10,918%	
Zn	24,268%	

Tabela III – Análise elementar para deposição sem O<sub>2</sub> por EDX.

Amostras sem fluxo de oxigênio durante a deposição		
Au	41,490%	
Te	28,494%	
Zn	30,017%	

Analisando as tabela II e III é possível observar a influência do oxigênio no processo de deposição dos filmes. No caso da deposição com fluxo de oxigênio, observa-se um aumento significativo no teor de ouro no filme depositado e uma queda expressiva no teor de telúrio.

A figura 6 apresenta o gráfico das medidas de capacitância realizadas por meio do equipamento anteriormente citado para a matriz (filme sem ouro) e para os filmes (com ouro) depositados com e sem oxigênio.



Figura 6 – Resultados das medidas de capacitância em função da tensão de porta (V<sub>G</sub>) para filmes de TeO<sub>2</sub>-ZnO produzidos com e sem oxigênio no processo de deposição. O tempo de tratamento térmico para nucleação é mostrado.

Com os valores da capacitância máxima provenientes da figura 6 podemos calcular a constante dielétrica (k) através da equação:

$$k = \frac{C_{\max} t_{OX}}{\varepsilon_0 A} \tag{1}$$

Na equação (1)  $C_{max}$  representa a capacitância máxima da curva medida, A é a área referente a cada dispositivo, decorrente das áreas metalizadas ou de contato,  $t_{OX}$  é a espessura do filme vítreo e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo ( $\epsilon_0$ =8,84x10<sup>-12</sup> F/m).

A tabela IV apresenta os valores calculados para a constante dielétrica (k) de todos os filmes estudados.

Tabela IV – Valores médios de k para os filmes produzidos.

produziadosi			
Amostra	Fluxo de O2 (sccm)	Tratamento térmico (h)	k
sem ouro (matriz)	6	0	8,2
com ouro	6	10	16,4
com ouro	6	20	17,6
com ouro	0	10	16,6
com ouro	0	20	18,3

Os resultados mostram que o fluxo de oxigênio não interfere de forma significativa no valor de k. Esses valores podem ser comparados com os obtidos na literatura, conforme mostrado na tabela V:

Tabela V – Valores de k para diversos dielétricos publicados na literatura [5].

Sublicados na m	eratura [J]
Óxido	k
SiO <sub>2</sub>	3,9
SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	7
$Al_2O_3$	9
$Ta_2O_5$	22
$ZrO_2$	25
HfO <sub>2</sub>	25
HfSiO <sub>4</sub>	11
LaO <sub>3</sub>	30
$Y_2O_3$	15

## 4. Conclusões

Através da análise de capacitância, observamos que os materiais em estudo apresentam alto valor de constante dielétrica (alto k). Observamos elevado incremento na constante dielétrica em decorrência da presença das nanopartículas metálicas. Os valores variaram de 8 a 18 (tabela IV) superando o valor do óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) que é de 3,9 (tabela V). Esses filmes, de modo geral, apresentaram a tendência de pequeno aumento da constante dielétrica com o aumento do período de tratamento térmico. Os resultados obtidos indicam que esses filmes podem ser testados em aplicações na tecnologia MOS.

#### Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.

Ao LSI/EPUSP pela utilização dos equipamentos para o processo de produção dos dispositivos.

Ao Instituto de Física da USP, em especial a Sra. Simone pela realização das medidas no microscópio eletrônico de transmissão.

#### **Referências Bibliográficas**

- [1] L. Bontempo, Caracterização elétrica de filmes finos de TeO<sub>2</sub>-ZnO preparados com Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sputtering, Trabalho de Conclusão do Curso, Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, p.1-76, 2009.
- [2] M. Bohr et. al., Intel Demonstrates High-k + Metal Gate Transistor Breakthrough on 45 nm Microprocessors, www.intel.com, p.8, 2007.
- [3] T. Ghani, Challenges and Innovations in Nano-CMOS Transistor Scaling, www.intel.com, p.14, 2009.
- [4] R. A. Pinto et al, Eu3+ luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures, Optics Communications, v. 281, p. 108-112, 2008.
- [5] J. Robertson, High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors, Rep. Prog. Phys., v. 69, p. 327-396, 2006.