

Caracterização de óxido silício e óxido de silício dopado obtido pelo método sol-gel para aplicação como dielétrico de porta e como fonte de dopante

Angélica Denardi de Barros (CTI) adbarros@cti.gov.br
Thebano Emilio de Almeida Santos (CTI) thebano.santos@cti.gov.br

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados obtidos do estudo de óxidos de silício (SiO_2) com e sem dopagem obtidos pelo método sol-gel. O SiO_2 estudado foi caracterizado estrutural e eletricamente e aplicado na confecção de dispositivos do tipo Metal-Oxido-Semicondutor através da confecção de capacitores e na obtenção de junções p-n.

Palavras-chave: Dispositivos MOS, capacitores, junção p-n, sol-gel, spin on dopant.

1. Introdução

A possibilidade de oxidar substratos de Si e obter o óxido de silício de extrema qualidade, que poderia ser utilizado tanto no isolamento dos dispositivos em um *wafers* quanto como óxido de porta em transistores do tipo metal-óxido-semicondutor foi de extrema importância para o sucesso da tecnologia de microfabricação da maneira como a conhecemos hoje. Posteriormente, os filmes de SiO_2 também passaram a ser utilizados como camadas anti-refletoras e guia de ondas em dispositivos. Ao longo do tempo, devido à necessidade de um custo efetivo menor do que aquele já estabelecido pelos fornos de oxidação convencionais, passou-se a estudar então a obtenção do óxido de silício pelo método sol-gel. Óxidos obtidos pelo método sol-gel apresentam baixo custo devido ao baixo custo dos equipamentos envolvidos na síntese e deposição, a possibilidade de deposição em uma área grande à temperatura ambiente, com boa homogeneidade, de fácil controle sobre a composição e a possibilidade de deposição em substratos curvos (VISHWAS e colab., 2011).

Da mesma forma, a aplicação do método sol-gel na obtenção de fontes de dopantes apresenta um forte apelo econômico, uma vez que de uma forma geral, a obtenção de junções p-n dependem do uso de um implantador de íons ou de fontes de dopantes, e, equipamentos para que ocorra a difusão, caros que muitas vezes precisam ser dedicados à um único dopante. Neste caso o sol-gel vem como uma alternativa econômica e versátil para auxiliar no estudo de dispositivos como transistores.

2. Materiais e Métodos

A confecção do sol-gel de SiO_2 se deu através da preparação de duas soluções em recipientes diferentes, denominadas A e B. A primeira, solução A, consiste em uma mistura de tetraetilorthosilicato (TEOS) e etanol como solvente. A solução B é uma mistura de água deionizada, etanol e uma pequena quantidade de HCl (catalizador). Ambas foram preparadas em ambiente de nitrogênio, sendo constantemente agitadas durante sua confecção. As soluções A e B foram unidas e então agitadas por uma hora para serem depositadas.

Os filmes de SiO₂ foram obtidos sobre substratos de Si tipo-p (utilizados na obtenção de capacitores). O processo de limpeza da lâmina de Si é parte fundamental no processo de micro-fabricação. Desta maneira, efetuou-se o processo de limpeza denominada de limpeza padrão RCA. O grau de pureza dos reagentes utilizados neste trabalho é PA.

Os filmes de SiO₂ foram depositados através da técnica de *spin-coating* e procurou-se analisar a qualidade dos mesmos em função da velocidade de rotação do *spinner* durante a deposição, a temperatura de sinterização e o tempo de sinterização.

O primeiro estudo buscou verificar a influência da variação da velocidade de rotação de 2000 à 6000RPM. Uma vez depositados os filmes, foi realizado o recozimento térmico em hot-plate das amostras em duas diferentes temperaturas: 200C e 400C por 1h. As amostras foram caracterizadas estruturalmente através das medidas de microscopia de força atômica, elipsometria e espectroscopia de infravermelho.

A característica dielétrica dos filmes foi verificada através do levantamento de curvas de Capacitância versus Tensão. Para isso, foram construídos capacitores de Al/Si/SiO₂/Al como mostra a Figura 1. Uma camada de aproximadamente 200nm de Al foi depositada por evaporação térmica sobre o filme de SiO₂ e capacitores de 150µm de diâmetro foram definidos pelo processo de fotolitografia. O Al também foi depositado nas costas do substrato. As curvas de Capacitância versus Tensão foram levantadas utilizando o equipamento B1500 da Agilent Technologies.

Para a obtenção do dopante, foi preparada a solução sol-gel com o intuito de obter um filme fino de SiO₂ dopado com fósforo (dopante tipo-n). A receita utilizada possui os mesmos passos e materiais da metodologia utilizada para se obter o filme fino de SiO₂ via Sol-gel, entretanto o etanol puro é substituído ou por uma solução de 0,5M H₃PO₄:etanol (dopante tipo-n). Com o intuito de formar uma junção p-n os filmes de SiO₂ dopados foram depositados em substratos de Si tipo p. A solução sol-gel foi depositada através de um *spinner* utilizando 3000rpm por 30s para formar filmes finos de SiO₂ dopados em todas as amostras. Em seguida, com o intuito de evaporar os solventes utilizados no preparo dos filmes de sol-gel, as amostras foram recozidas por 30s em uma sequência de três diferentes temperaturas: 90, 120 e 240C utilizando três placas quentes, para somente então serem aquecidas a altas temperaturas (superiores à 900C) utilizando o forno de recozimento térmico rápido (RTP), quando de fato espera-se que ocorra a difusão dos dopantes. O estudo da difusão propõe a verificação da influência de quatro temperaturas diferentes: 900, 950, 1000 e 1050C na difusão dos dopantes, realizadas no tempo de 60s.

Em seguida as amostras foram desbastadas em ângulo de aproximadamente 2° (Angle lapping) para se obter uma amplificação da profundidade das junções obtidas. As resistividades de folha foram medidas à partir das curvas de Corrente Versus Tensão utilizando o equipamento B1500 da Agilent Technologies.

3. Resultados

As propriedades estruturais dos filmes foram verificadas inicialmente através da microscopia de força atômica AFM Nanosurf easyScan. As análises mostraram que os filmes possuem rugosidade inferior a 1nm.

A espessura e o índice de refração foram obtidos através da técnica de Elipsometria utilizando o equipamento Rudolph modelo Auto-El NIR 2 com uma fonte de laser de He-Ne de comprimento de onda λ de 632.8nm. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2. De acordo com a Figura 2, à medida que a espessura dos filmes diminui conforme a velocidade de rotação durante a deposição aumenta, ocorre um aumento no índice de refração dos filmes. A variação do índice de refração pode estar relacionada com a concentração de C-O residual

que permanece nos filmes mesmo após a sua sinterização. Os erros das medidas são inferiores à 1% tanto na obtenção das espessuras quanto no índice de refração.

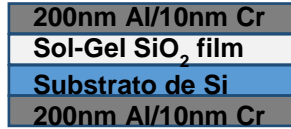


Figura 1 - Esquema da composição dos capacitores

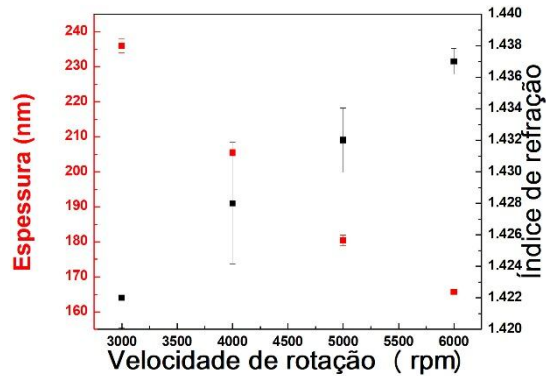


Figura 2 - Gráfico que relaciona a espessura e o índice de refração em função da velocidade de rotação do spinner

Com o intuito de verificar a existência de resíduos dos precursores nos filmes finos de SiO₂, os mesmos foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho. De acordo com Plínio (INNOCENZI, 2003), a grande dificuldade em definir do que é composto o filme utilizando o FTIR reside no fato de que toda a informação está compreendida em uma pequena faixa do espectro que varia de 700cm⁻¹ à 1300cm⁻¹. Neste intervalo pode-se encontrar dois dos modos do SiO₂ que podem se dividir em modos longitudinais e transversos. O segundo modo encontra-se em LO₂ ~820cm⁻¹ e em TO₂ ~810cm⁻¹ e o terceiro modo em LO₃ ~1070cm⁻¹ e em TO₃ ~1250cm⁻¹. Os modos vibracionais do TEOS são os seguintes: H₃CO ~985cm⁻¹, Si-O-CO ~1082cm⁻¹, C-C+O ~1106cm⁻¹ e CH₃ ~1168cm⁻¹. Os modos vibracionais do etanol são: CCH₃ ~1049cm⁻¹ e C-C+O ~1090cm⁻¹. Todos estes modos foram detectados experimentalmente e confirmados através do ajuste de gaussianas através da simulação das curvas, confirmando que o tempo de sinterização e/ou a temperatura ainda não foram suficientes para a remoção de todo resíduo da síntese.

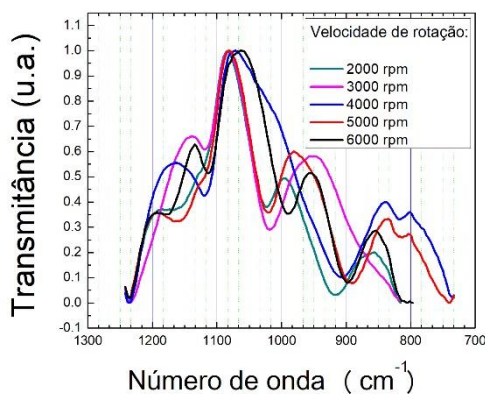


Figura 3 - Espectro de Infravermelho das amostras obtidas utilizando diferentes velocidades de rotação durante a deposição do filme de Sol-gel de SiO₂ e sinterizados à 200C

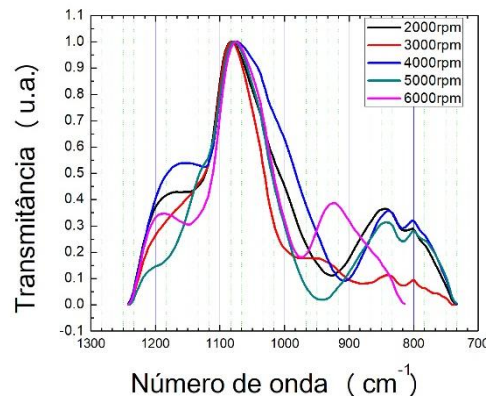


Figura 4 - Espectro de Infravermelho das amostras obtidas utilizando diferentes velocidades de rotação durante a deposição do filme de Sol-gel de SiO₂ e sinterizados à 400C

A Figura 3 e a Figura 4 mostram os espectros com resultados experimentais de infravermelho de cada filme sinterizado à 200C e a 400C, respectivamente, depositados variando a velocidade de rotação de 2000 à 6000rpm. Através das simulações foi possível perceber que a separação dos modos vibracionais longitudinal e transversal óticos do SiO₂ não foi detectada

em todos os filmes. De um modo geral, houve um deslocamento do pico de maior intensidade localizado em $\sim 1082\text{cm}^{-1}$ referente à ligação SiO-CO para um menor número de onda, $\sim 1070\text{cm}^{-1}$ referente à ligação SiO₂ - LO₃, para uma mesma temperatura de sinterização, conforme aumentou-se a velocidade de rotação do *spinner* durante a deposição. Isso seria esperado, pois o aumento da velocidade de rotação resulta na diminuição da espessura do filme, e por isso, o processo de sinterização torna-se mais eficiente.

As medidas elétricas (curva C-V) foram realizadas nas amostras como depositadas (sem recozimento térmico dos contatos). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 5. De acordo com a análise qualitativa das curvas, verificamos que o filme sinterizado à 200C apresenta uma espessura elétrica equivalente à metade do filme sinterizado à 400C. Provavelmente, a concentração de resíduos inerentes ao método de obtenção do sol-gel que ainda permanecem no filme após uma sinterização à 200C, proporciona o aumento da constante dielétrica do óxido formado, resultando desta forma no aumento da capacitância observado, pois as amostras foram depositadas sob as mesmas condições e, portanto, apresentavam aproximadamente a mesma espessura após o processo de deposição por *spin-coating* e antes da sinterização. Portanto, conclui-se que esta variação se deve aos resíduos da metodologia de obtenção do filme. Além disso, o aumento da temperatura de sinterização diminuiu consideravelmente a injeção lateral do dispositivo, melhorando a qualidade do mesmo. A tensão de banda plana pode ser ajustada se o dispositivo for submetido à recozimentos térmicos à 430C em atmosfera de gás verde.

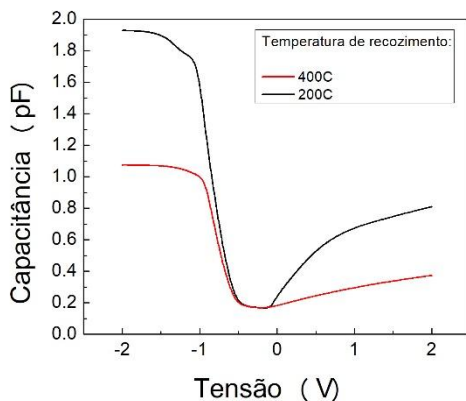


Figura 5 - Curva de Capacitância x Tensão de dois capacitores, nos quais o filme de SiO₂ foi depositado pelo método sol gel sob as mesmas condições, mas que foram sinterizados em diferentes temperaturas

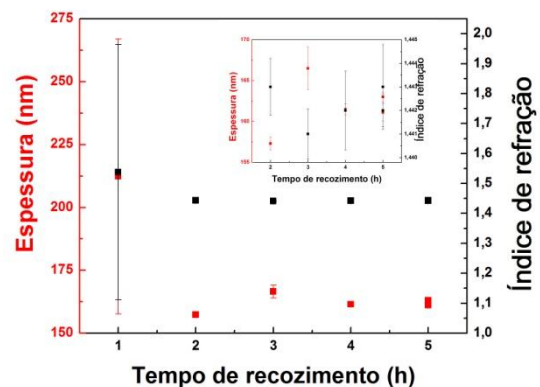


Figura 6 - Gráfico da espessura e do índice de refração em função do tempo de sinterização. Detalhe do gráfico da espessura e do índice de refração em função do tempo de sinterização para análise mais detalhada dos resultados após exclusão do dado adquirido após uma hora de sinterização

O segundo ensaio realizado procurou verificar se variando o tempo de sinterização, utilizando uma baixa temperatura, seria possível eliminar os resíduos da síntese no resultado final do filme. Desta forma a velocidade de rotação do *spinner* foi mantida constante em 5000RPM, assim como a temperatura de recozimento, que foi mantida constante em 200C. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 100C/h. Neste caso, o que variou foi o tempo de recozimento em hot-plate de 1h à 5h.

A microscopia de força atômica revelou que a rugosidade RMS do filme é inferior à 1nm. A superfície dos filmes também foi analisada por elipsometria, e de uma forma geral as espessuras dos filmes variaram no máximo 10nm, como mostra a Figura 6. Pode-se afirmar que após uma hora, todo o resíduo possível de ser removido à temperatura de 200C já foi de

fato removido. Podemos concluir que todo o processo resultou em filmes muito homogêneos, uma vez que o erro máximo na espessura é igual à 1,5%. O índice de refração também variou apenas na terceira casa após a virgula, o que resulta em uma variação inferior à 0,12%. Apesar dos filmes apresentarem uma boa homogeneidade, o índice de refração encontrado é igual a aproximadamente 1,44, enquanto que o índice de refração esperado para o SiO_2 estequiométrico é igual a 1,46. Esta informação implica em considerar que ainda possa haver resíduos dos precursores dos filmes apesar de que a variação da espessura em relação ao tempo de recozimento não é mais expressiva após uma hora de sinterização. De fato, os espectros de infravermelho apresentados na Figura 7 demonstram os picos de todos os resíduos estudados.

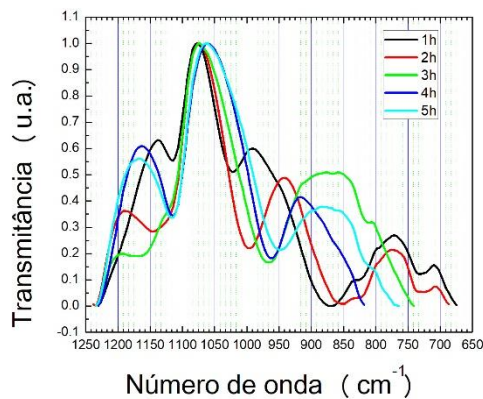


Figura 7 - Espectros de infravermelho das amostras obtidas por spinner utilizando 5000RPM de velocidade de rotação e sinterizadas à 200C por diferentes tempos

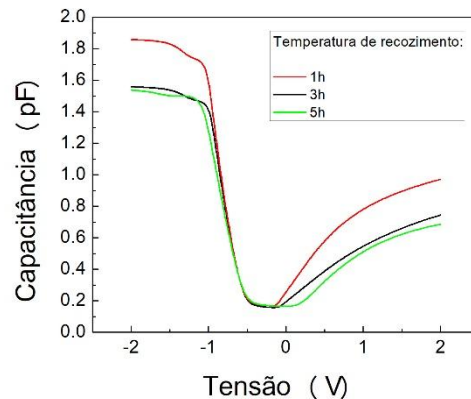


Figura 8 - Curva de Capacitância x Tensão de dois capacitores, nos quais o filme de SiO_2 foi depositado pelo método sol gel sob as mesmas condições, mas que foram sinterizados durante diferentes tempos

Os filmes foram analisados com relação à curva de capacitância versus tensão, como mostra a Figura 8. Neste caso verificou-se que após uma hora de sinterização, todos os resíduos que poderiam influenciar na espessura final dos filmes e em sua constante dielétrica já haviam sido removidos, pois a capacitância máxima na região de acumulação não variou mais. O aumento do tempo de sinterização diminuiu consideravelmente a injeção lateral do dispositivo, mas não tanto quanto a sinterização à 400C, e, após uma hora não houve melhorias significativas.

A Figura 9 mostra o resultado da dopagem do substrato de silício tipo-p com fósforo (dopante tipo-n) utilizando o sol-gel desenvolvido utilizando H_3PO_4 . A curva apresentada demonstra comportamento característico de um diodo, comprovando a eficiência na obtenção da junção, assim como esperado. A curva obtida com a difusão do dopante à 900C apresentou o comportamento mais próximo do ideal, enquanto as demais apresentaram uma inflexão na curva que pode ser resultado de diferentes mecanismos de condução de corrente. A Figura 10 mostra a curva do logaritmo neperiano da profundidade de junção obtida através da medida realizada utilizando microscopia ótica do delineamento das junções (após tingimento com solução específica) de amostras desbastadas em um ângulo fixo em função do inverso da temperatura de difusão dos dopantes. A partir dos dados estimamos uma energia de ativação para o fósforo igual a 2,6eV, quando a esperada é igual à 4,1eV. Devido à dificuldade na determinação do ângulo de desbaste obtido no delineamento da profundidade da junção o valor da energia de ativação obtida apresenta um erro de aproximadamente 40%. Medidas mais elaboradas serão realizadas para a determinação exata da profundidade de junção.

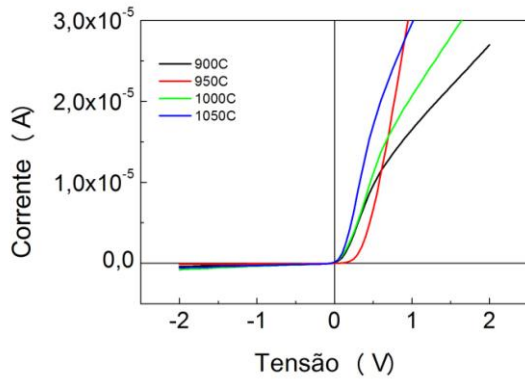


Figura 9 - Curvas de Corrente versus Tensão de diodos obtidos através da dopagem do substrato de silício utilizando o sol-gel de $\text{SiO}_2:\text{H}_3\text{PO}_4$

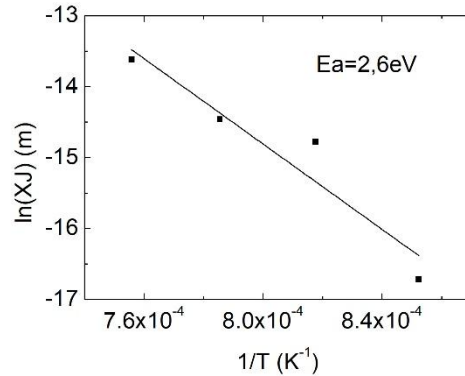


Figura 10 - Estimativa da energia de ativação do fósforo mediante os resultados experimentais obtidos

4. Conclusão

De uma forma geral os filmes obtidos possuem morfologicamente uma superfície bastante plana cuja rugosidade RMS é inferior à 1nm independentemente do tempo de sinterização e da temperatura de sinterização. A baixa rugosidade favorece a deposição e a formação de contatos elétricos. Os estudos mostraram que nem o tempo de recozimento utilizado nem a temperatura foram capazes remover todos os resíduos da síntese do filme, entretanto os melhores resultados elétricos foram aqueles obtidos para a temperatura de recozimento próximo à 400C. Em todos os testes a maior temperatura utilizada é compatível com materiais como o kapton (utilizado como substrato em eletrônica flexível), o que permite que todos os processos aqui apresentados, desde a obtenção do filme de SiO_2 por sol-gel, até o filme evaporado de Al possam ser utilizados na confecção de dispositivos neste tipo de substrato.

Além disso, a técnica sol-gel também se mostrou efetiva na formação de junção p-n (diodo) o que possibilita a aplicação na construção e estudo de transistores.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a COLAB pelo uso da infraestrutura laboratorial, ao CNPq pelo suporte financeiro e ao Prof. José Alexandre Diniz (FEEC-Unicamp) pelas medidas de elipsometria, assim como ao CCS-Nano.

Referências

INNOCENZI, Plinio. **Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 316, n. 2-3, p. 309-319, Fev 2003. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230930201637X>>.

VISHWAS, M. e colab. **Spectroscopic and electrical properties of SiO_2 films prepared by simple and cost effective sol-gel process**. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 78, n. 2, p. 695-699, 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2010.11.051>>.