

# Espectroscopia de impedância para caracterização de capacitores produzidos a partir de filmes finos de SiO<sub>2</sub> obtidos pela rota Sol-Gel

C. P. Guerra ([christiano.guerra@cti.gov.br](mailto:christiano.guerra@cti.gov.br)), T. E. A. Santos ([thebano.santos@cti.gov.br](mailto:thebano.santos@cti.gov.br))

## Resumo

*Foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância e medidas de capacitância, para a caracterização elétrica dos capacitores de SiO<sub>2</sub> produzidos pela rota Sol-Gel. Os filmes finos produzidos por esta rota, geralmente possuem poros que causam defeitos elétricos nos dispositivos. À partir da análise das medidas de impedância foi obtido o circuito elétrico equivalente para estes dispositivos. Com o uso de simulação foi possível identificar a alteração dos circuitos equivalentes de acordo com a variação dos parâmetros de processo tais como: rotação e tratamento das amostras. Com medidas de capacitância em dispositivos de diferentes áreas, foi possível medir a constante dielétrica dos filmes finos com alta precisão.*

*Palavras-chave: filmes finos, Sol-Gel, espectroscopia de impedância, dielétricos constante dielétrica, SiO<sub>2</sub>*

## 1. Introdução

Filmes finos de SiO<sub>2</sub> são muito utilizados como dielétricos em dispositivos de efeito de campo. Com o aumento da densidade de componentes *on-chip*, a dissipação de potência e o atraso de propagação de sinais aumentam devido ao acoplamento RC (ZHANG 2000). Por isso materiais com baixa constante dielétrica se faz necessário com o intuito de melhorar parcialmente estes problemas. Nesse sentido a indústria química tem investindo grandes esforços na busca de novos materiais e tecnologias de baixo custo. (MAEX, 2003), A utilização da rota Sol-Gel oferece vantagens como facilidade de fabricação, controle da microestrutura do filme produzido, volume e tamanho dos poros, área da superfície e constante dielétrica. (MODESTO, 2020) O objetivo deste trabalho foi utilizar as técnicas de espectroscopia de impedância para determinar o modelo elétrico de capacitores produzidos à partir de deposição de SiO<sub>2</sub>, pela rota Sol-Gel.

## 2. Metodologia

### 2.1- Materiais e Métodos

Os capacitores a serem estudados foram fabricados utilizando a rota Sol-Gel para obtenção de filmes de SiO<sub>2</sub>, depositados sobre substratos de Si tipo p [MODESTO, 2020]. A técnica de fotolitografia foi utilizada para a obtenção dos padrões circulares tendo diâmetros de 100µm (C1), 200µm (C2), 300 µm (C3), 400µm (C4) e 500µm (C5), conforme apresentado na figura 1b. Os contatos elétricos foram obtidos por evaporação térmica de Cr/Al (5 nm / 150 nm) e lift-off.

Para comparação, os filmes de SiO<sub>2</sub> foram depositados com spinner em 3000RPM e 4000RPM, tendo espessuras esperadas de 350 nm e 290 nm, respectivamente, após o tratamento térmico padrão [MODESTO, 2020]. Um tratamento adicional em um forno RTP (Allwin21 mod AccuThermo AW610) de 30 s a 450 C foi efetuada em outras duas amostras, como mostrado na tabela 1.

# A1	# A2	# B1	# B2
Amostra com rotação de 3000 RPM e sem o segundo tratamento térmico	Amostra com rotação de 3000 RPM e com o segundo tratamento térmico a 450 °C	Amostra com rotação de 4000 RPM e sem o segundo tratamento térmico	Amostra com rotação de 4000 RPM e com o segundo tratamento térmico a 450 °C

Tabela 1- Relação de amostras

## 2. 2- Medidas elétricas

A caracterização elétrica dos dispositivos foi realizada com o equipamento Agilent E4980 A LCR meter utilizando o acessório 16089 E Kelvin Probe Lead. Os contatos elétricos foram feitos utilizando microprobes com o auxílio de micromanipuladores. A calibração inicial foi efetuada em transistores comerciais de tecnologia MOSFET, avaliando também a influência dos cabos e pontas de prova na realização das medidas.

Com o intuito de avaliar estatisticamente os dispositivos, medidas de capacitância em 10 kHz e 1 MHz foi realizada em todos os dispositivos com diâmetros de 500 µm. Foi realizada a medida de capacitância e espectroscopia de impedância nos dispositivos, com diâmetros variando entre 100µm a 500µm.

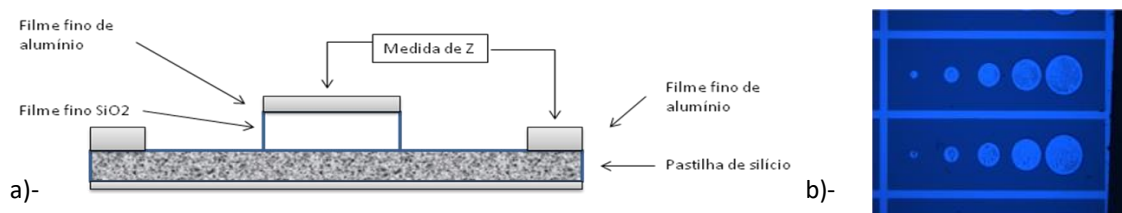


Figura 1- a) diagrama esquemático do posicionamento das pontas de prova na amostra para medida de impedância. b) fotomicrografia mostrando os capacitores com diferentes áreas e contato na moldura metálica externa

A capacitância em uma dada frequência, por unidade de área, é dada pela equação 1 e pode ser usado para estimar o valor da constante dielétrica  $\epsilon$ .

$$C_{na} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (1)$$

Onde:  $C_{na}$  é o valor de capacitância por unidade de área,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material e  $\epsilon_0$  a permissividade dielétrica absoluta ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F/m).

Através da medida de espessura e da capacitância, pode ser estimada o valor da constante dielétrica relativa, dada pela equação 2.

$$K = \varepsilon/\varepsilon_0 \quad (2)$$

### 2.3- Espectroscopia de impedância

Uma impedância complexa possui a parte real e imaginária, mostrada na equação (3).

$$|Z| = R + jX \quad (3)$$

A parte real e imaginária é definida como mostrada nas equações (4), (5) e (6).

$$R = |Z|\cos\theta \quad (4)$$

$$X = |Z|\sen\theta \quad (5)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{X}{R}\right) \quad (6)$$

O módulo de Z pode ser calculado de acordo com os valores medidos da parte real R e imaginária  $X_C$  e  $X_L$

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (7)$$

Os resultados das medidas de espectroscopia de impedância são apresentados em diagramas de Bode ( $\log Z$  x f, fase x f) e diagrama de Nyquist ou Cole-Cole ( $Z_{Re}$  x  $Z_{Im}$ ). A impedância CPE [CÓRDOBA-TORRES, 2017] é geralmente expressa como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^{\alpha_{CPE}}} \quad (8)$$

Onde:  $Q$  [ $\mu F \text{ cm}^{-2} S \sigma^{\alpha-1}$ ] é o parâmetro CPE e  $\alpha_{CPE}$  é um expoente variando no intervalo  $0 < \alpha_{CPE} < 1$ .

Para modelar o dispositivo utilizamos circuitos CPE que consistem em capacitância de dupla camada em série com conexões em série de resistências e capacitâncias de adsorção [CESIULIS, 2016], como mostrado na figura 2.

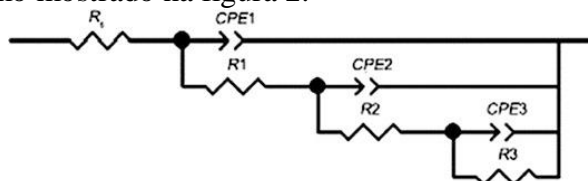


Figura 2- Circuito equivalente que melhor representa o comportamento elétrico dos capacitores de SiO<sub>2</sub> obtidos pela rota Sol-Gel. Onde:  $R_s$ - Resistência dos contatos,  $R_1$ - Resistência do poro,  $R_2$ - Resistência do óxido compacto,  $R_3$ - Resistência de polarização (transporte de íons),  $CPE_1$ - Capacitância dos poros do óxido,  $CPE_2$ - Capacitância de dupla camada,  $CPE_3$ - Capacitância do óxido compacto . [CESIULIS, 2016]

As simulações foram implementadas utilizando o software ZPLOT, deste circuito equivalente e valores dos componentes dos dispositivos caracterizados e a sua influência nas curvas de Bode e Nyquist. Como primeira aproximação utilizamos circuitos equivalentes apenas com resistores e capacitores, nesta simulação.

### 3. Resultados

Os valores médios da capacitância e seus respectivos desvio padrões, nas frequências de 10 kHz e 1MHz, foram calculados a partir das medidas realizadas nos capacitores de 500  $\mu\text{m}$ . O resultado desta análise permitiu então identificar o conjunto de capacitores que melhor representam cada uma das amostras. O resultado é apresentado na tabela 2.

Amostras de capacitores de 500 $\mu\text{m}$	Frequência de 10KHz		Frequência de 1MHz		N
	Capacitância média (pF)	Desvio padrão $S_D$ pF ( $\times 10^{-12}$ )	Capacitância média (pF)	Desvio padrão $S_D$ pF ( $\times 10^{-12}$ )	
# A1	34,4	0,62	22,7	9,85	16
# B1	41,4	1,05	32,19	8,374	14
# A2	27,06	0,93	18,87	1,32	7
# B2	32,8	1,44	16,06	1,294	9

Tabela 2- Média das capacitâncias e os respectivos desvios padrões medidas nas frequências de 10kHz e 1MHz. N representa os números de amostras medidas

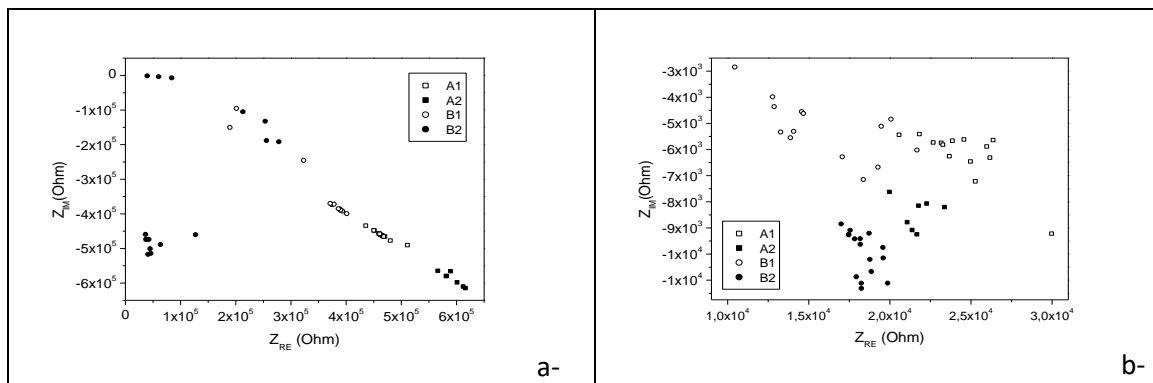


Figura 3- Amostragem das impedâncias medidas dos capacitores C5, representadas no diagrama de Cole-Cole. As medidas foram realizadas nas frequências de a- 10 kHz e b- 1 MHz, com  $V_{osc} = 10 \text{ mV}$  e  $V_B = 0V$

A observação destes espectros, mostra a formação de semicírculos deformados. Isto pode ser explicado com a introdução de *constant phase elements* CPE [CESIULIS, 2016] no modelo elétrico do dispositivo.

Na simulação foi possível prever a variação dos elementos do circuito equivalente, como mostrado na figura 2, de acordo com a alteração dos parâmetros de processo. Numa aproximação inicial foram obtidos valores de  $R_1 = 30\text{Ohm}$ ,  $CPE_1 = 5\text{nF}$ ,  $R_2 = 50 \text{ Ohm}$ ,  $CPE_2 = 5\text{pF}$ ,  $R_3 = 1\text{kOhm}$ ,  $CPE_3 = 1\text{nF}$ ,  $R_4 = 500\text{kOhm}$ .

Os resultados de espectroscopia de impedância podem ser vistos nas figuras 4a, 4b e 4c. Para a obtenção da constante dielétrica, foi utilizada a medida de capacitância realizada na frequência de 10 kHz em capacitores com diferentes áreas. A obtenção da constante dielétrica de cada um dos filmes, foi feita através da regressão linear aplicadas nas curvas mostradas na figura 4d. Os valores das constantes dielétricas relativas obtidos, estão mostrados na tabela 3.

	C/A (F/m <sup>2</sup> )					Espessura do filme (nm)	Constante dielétrica relativa
	C1	C2	C3	C4	C5		
Área (mm <sup>2</sup> )	8,49 x 10 <sup>-3</sup>	2,71 x 10 <sup>-2</sup>	7,94 x 10 <sup>-2</sup>	1,37x10 <sup>-1</sup>	2,37x10 <sup>-1</sup>		
# A1	1,88 x10 <sup>-2</sup>	1,69 x10 <sup>-4</sup>	1,69 x10 <sup>-4</sup>	1,761x10 <sup>-4</sup>	1,76x10 <sup>-4</sup>	352,5	5,59
# A2	1,72 x10 <sup>-1</sup>	1,59 x10 <sup>-4</sup>	1,48 x10 <sup>-4</sup>	1,46 x10 <sup>-4</sup>	1,35 x10 <sup>-4</sup>	363,3	4,23
# B1	1,08x10 <sup>-3</sup>	2,27x10 <sup>-4</sup>	2,18 x10 <sup>-4</sup>	2,39 x10 <sup>-4</sup>	2,09 x10 <sup>-4</sup>	291,9	5,42
# B2	7,21x10 <sup>-2</sup>	2,45 x10 <sup>-2</sup>	1,85 x10 <sup>-4</sup>	1,71 x10 <sup>-4</sup>	1,71 x10 <sup>-4</sup>	288,5	4,27

Tabela 3- Medidas de capacitância por unidade de área (F/m<sup>2</sup>) de capacitores com diâmetros diferentes, medidos na frequência de 10 kHz. Medidas das espessuras dos filmes finos medidas por perfilometria e o caçulo da constante dielétrica relativa de cada uma das amostras, obtidas por regressão linear.

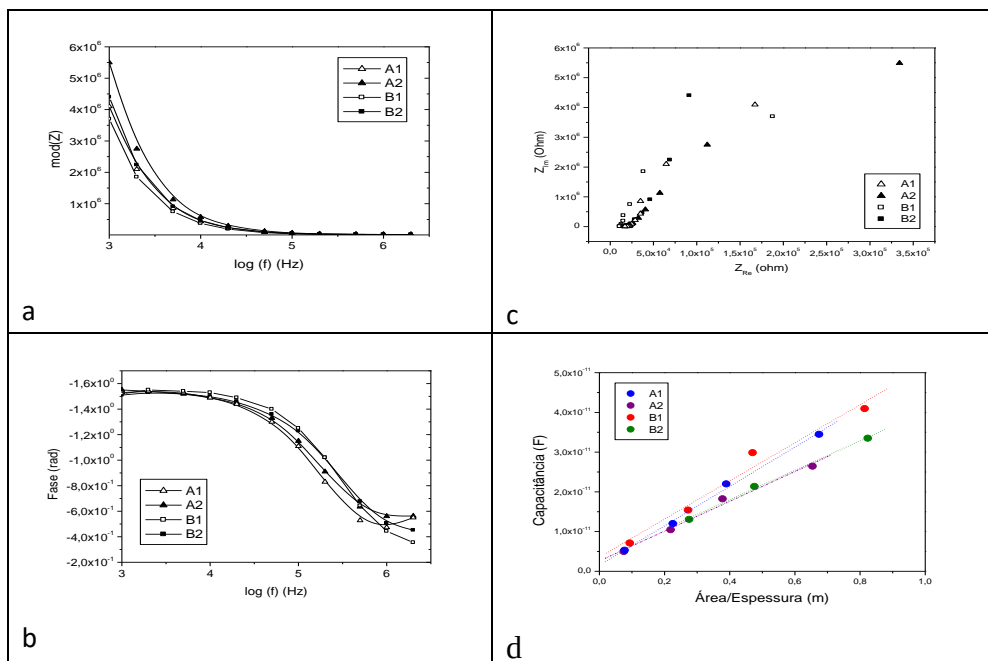


Figura 4- Medidas dos capacitores C5 agrupadas em a) Diagramas de módulo de Z vs log (f), b) fase VS log (f), c) diagrama de Nyquist e d) curva de capacitância x Área/espessura do filme com as respectivas regressões lineares.

#### 4. Discussão e considerações finais

Os valores de constante dielétrica relativa obtidos das medidas de capacitância estão compatíveis com valores citados na literatura para filmes de SiO<sub>2</sub> obtidos pela rota Sol-Gel (ZHANG 2000) (MAEX, 2003). Estes valores estão entre 4 e 5, como pode ser observado na tabela 3. É possível concluir também que o tratamento térmico aplicado nas amostras #A2 e #B2, causaram a diminuição da constante dielétrica de aproximadamente 25%, de acordo com a tabela 3.

## 5. Conclusão

As medidas de capacitância dos dispositivos com diferentes áreas, foi possível obter a constante dielétrica do filme fino de SiO<sub>2</sub> com uma boa precisão. É possível concluir que a técnica de espectroscopia de impedância aliada às medidas de capacitância em frequências específicas, permite qualificar os dispositivos fabricados e também avaliar os parâmetros de processo de fabricação de filmes de óxido obtidos pela rota Sol-Gel. Novos parâmetros de processos precisam ser testados para melhor avaliar e simular os filmes obtidos pela técnica de sol-gel.

## Referências

**CESIULIS H. et AL. (eds.)**, *The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Chapter 1, Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications*, NanoScience and Technology, Springer International Publishing Switzerland 2016.

**CÓRDOBA\_TORRES, P.**, *Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity*, *Electrochimica Acta* 225 (2017) 592-604.

**GATEMAN S. M et al.**, *On the use of a Constant phase element (CPE) in electrochemistry*, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022.

**MAEX K. et Al.**, *Low Dielectric Constant materials for microelectronics*, *Journal of Applied Physics*, v.93, n. 1, 2003.

**MODESTO, A. P. M. & SANTOS, T. E. A.**, *Síntese e caracterização de filmes finos de SiO<sub>2</sub> a partir da rota Sol-Gel para aplicações em TFT*, X Seminário em TI do PCI/CTI, 2020.

**WANG S. et AL**, *Electrochemical impedance spectroscopy*, *Nature Reviews*, 1, 42, 2021.

**ZHANG J.Y., BOYD I. W.**, *Low Dielectric constant porous silica films formed by photo-induced sil-gel processing*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 3, 2000.