

DEPOSIÇÃO DE Al_2O_3 ATRAVÉS DE EVAPORAÇÃO RESISTIVA DE Al E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES VISANDO UTILIZAÇÃO EM HETEROJUNÇÃO COM SnO_2 .

M. H. Boratto ¹; L. V. A. Scalvi ^{1,2*}

¹ Dep. Física - FC / POSMAT - UNESP U. Est. Paulista Júlio de Mesquita Filho.

² IPMet Instituto de Pesquisas Meteorológicas, UNESP.

Av. Eng Luiz Edmundo C. Coube, nº 14-01, 17033-360, Bauru/SP

fone: (14) 3103-6084, email*: scalvi@fc.unesp.br

RESUMO

Neste trabalho foram depositados filmes finos de alumina por evaporação resistiva de alumínio seguido de tratamento térmico (TT) para sua oxidação, um processo pouco utilizado na literatura. Uma investigação de propriedades ópticas e estruturais dos filmes foi realizada a partir das condições do TT, como temperatura, tempo e atmosfera (ar ou rica em O_2), e sua influência na estrutura cristalina e transmitância no UV-Vis do alumínio oxidado, baseando-se também em dados de resistividade elétrica superficial. A análise mostra que resultados satisfatórios quanto à oxidação do alumínio podem ser obtidos quando se utiliza TT à 550°C em atmosfera ambiente ou rica em oxigênio. Grande diferença de tempo foi encontrada para diferentes atmosferas do TT, pois quando realizado sob ar exigiu 8 vezes mais tempo para resultados equivalentes aos TT realizados sob oxigênio.

Palavras-chave: evaporação resistiva, tratamento térmico, oxidação, alumina.

INTRODUÇÃO

Em microeletrônica, materiais isolantes com propriedades que permitam sua utilização em transistores de efeito de campo (MOSFET) tem sido de grande procura e interesse nos últimos anos ^(1,2). Tradicionalmente, dióxido de Si (SiO_2) tem sido usado como material para *gate*, principalmente no sistema SiO_2/Si , devido possuir altíssima qualidade tanto no bulk como na interface, além de apresentar densidade de captura de cargas na interface em torno de $10^9/\text{cm}^2\text{eV}$, o que torna o transporte de corrente no filme isolante puramente por tunelamento e independente da temperatura ⁽³⁾. Opcionalmente, alumina tem se caracterizado como um isolante que apresenta baixa corrente de fuga ^(3,4), sendo adequada, portanto, para utilização no *gate* deste tipo de transistor, permitindo a modulação da transferência eletrônica entre fonte e dreno com maior eficiência. Entre as propriedades da alumina que a destacam para esta finalidade estão: alta constante dielétrica, barreira adequada para tunelamento, ótima aderência em diversos materiais, boa estabilidade térmica e mecânica. Assim, este material mostra-se competitivo com as propriedades do sistema SiO_2/Si para MOSFET ^(1,3-5), chegando a apresentar corrente de fuga menor, como no caso do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ ⁽³⁾. Além disso, a importância deste material para microeletrônica reside em aplicações que exigem precisão na espessura, composição química e estrutural do filme óxido ⁽¹⁻⁵⁾.

Neste trabalho o objetivo é a produção de filmes finos de óxido de alumínio em substrato de vidro a partir da oxidação de filme fino de alumínio através de tratamento térmico (TT). As características desses filmes são investigadas através de propriedades ópticas e estruturais, e também comportamento elétrico da superfície, permitindo um melhor entendimento da relação entre as condições de TT, para posterior utilização em dispositivos MOSFET transparente, combinados com filmes finos de dióxido de estanho ⁽⁴⁾. O método utilizado é a evaporação resistiva de alumínio metálico seguido de oxidação para Al_2O_3 via TT, método que possui pouquíssimas referências na literatura, onde o alumínio a ser evaporado é colocado em cadinho de molibdênio e aquecido por efeito Joule do cadinho, mantido sob vácuo, até sua temperatura de vaporização. O vapor de Al é transportado para o substrato sob baixa pressão, oferecendo menos resistência e colisões durante o transporte, de modo que o Al é depositado no substrato com maior pureza e de

forma organizada⁽⁶⁾. Após a evaporação, o filme de Al é submetido à oxidação em atmosfera adequada, ocorrendo conjuntamente difusão de oxigênio e a organização estrutural no novo material.

A difusão de oxigênio e aparecimento de nova estrutura cristalina dependem do gradiente de concentração de O₂⁽⁷⁾, temperatura e tempo^(5,7,8). O tempo influi no processo de difusão para que haja um número maior de átomos difundidos no material. Temperaturas mais elevadas reduzem o tempo de TT, assim como maiores gradientes de concentração e menores espessuras de material⁽⁸⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção dos filmes finos de óxido de alumínio consiste basicamente de dois passos independentes: (1) evaporação de alumínio em substrato de vidro, utilizando a técnica de evaporação resistiva e (2) tratamento térmico do Al metálico.

Na evaporação resistiva de Al foi utilizado material (Al metálico) na forma de pó com 99,5% de pureza, e massa em torno de 100 mg, colocado em cadinho de molibdênio em uma evaporadora BOC EDWARDS Auto 500 sob baixa pressão (10⁻³ Pa). Os filmes de alumínio foram depositados em substratos de vidro soda lime da marca CORNING. Durante a evaporação, o porta-amostra na forma de disco rotacionou os substratos posicionados acima do cadinho, proporcionando melhor homogeneidade na deposição. Um sensor de quartzo cristalino no interior da câmara de evaporação é responsável pela estimativa da taxa de evaporação e espessura do filme. Nas evaporações realizadas, os filmes finos foram depositados a uma taxa de 3 a 6nm/s até chegarem às espessuras finais da ordem de 138 a 146nm.

TT nos filmes de alumínio ocorreram em temperaturas de 400, 500 e 550°C, utilizando atmosfera ambiente (ar) ou rica em O₂, e tempo de tratamento variando de 2 a 24 horas. A temperatura de TT máxima utilizada foi de 550°C devido a limitações quanto à temperatura de transição vítrea do vidro soda-lime (560°C)⁽⁹⁾ e a temperatura de fusão do alumínio (660°C)⁽⁸⁾. Os tratamentos térmicos seguiram um padrão de aumento de temperatura de 10°C/min, e resfriamento natural até temperatura ambiente com o forno desligado após o término do tempo programado.

Nas amostras que foram tratadas em ar atmosférico foi utilizado um forno EDG 3P-S 1800 enquanto que para as amostras que utilizaram atmosfera rica em O₂ foi

usado um forno EDGCON 5P com tubo de quartzo e bomba de alto vácuo, onde a pressão foi abaixada até 10^{-3} Pa e então preenchido com oxigênio até pressão ambiente.

Medidas de Difração de Raio X (DRX) foram realizadas em um Difratorômetro RIGAKU D/MAX-2100PC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,15406 nm), com filtro de Ni e varredura de $1^\circ/\text{minuto}$, no intervalo de 30 a 80° . Todos os dados foram tratados com o programa Peak Search. Medidas de Transmitância no espectro do ultravioleta-visível (UV-Vis), no intervalo de 200 a 1000nm foram realizadas em equipamento PERKIN ELMER modelo Lambda 1050. Estimativas da resistividade elétrica de diversos filmes foram realizadas através de medidas de resistência em eletrômetro da marca KEITHLEY, modelo 617, usando pontas de prova, com valores estimados a partir das dimensões do filme aplicadas à 2ª Lei de Ohm.

A tabela 1 define os tratamentos térmicos (TT) utilizados para a primeira série (A) de amostras. Na mesma tabela são apresentadas as amostras B1 a B8 e seus respectivos TT. As amostras A1, A2 e A3 passaram por dois TT iguais e um terceiro TT diferenciado pelo aumento de temperatura e tempo, e troca de atmosfera de TT para a amostra A3, conforme a tabela 1. As amostras B1 e B2 foram tratadas termicamente diversas vezes com mesma temperatura e atmosfera, variando somente o tempo, totalizando 44 horas cada. Já B3, B4 e B5 sofreram TT uma única vez, todas a 550°C em atmosfera ambiente com variação no tempo de TT para cada uma, e as amostras B6, B7 e B8 também passaram por um único TT, mas em ambiente rico em O_2 .

Tabela 1: Tratamento térmico para os todos os filmes de alumínio com diferentes temperaturas, tempo e atmosfera (ar e O₂).

Amostra	1º TT	2º TT	3º TT
A1	400°C 2h ar	500°C 2h ar	550° 4h ar
A2			550° 8h ar
A3			550° 4h O2

Amostra	1º TT	2º TT	3º TT	4º TT	5º TT
B1	500°C 4h ar	500°C 6h ar	500°C 8h ar	500°C 10h ar	500°C 16h ar
B2	550°C 4h ar	550°C 6h ar	550°C 8h ar	550°C 10h ar	550°C 16h ar

Amostra	Único TT
B3	550°C 16h ar
B4	550°C 20h ar
B5	550°C 24h ar
B6	500°C 4h O2
B7	550°C 2h O2
B8	550°C 6h O2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o difratograma e a transmitância no UV-Vis dos filmes A1, A2 e A3. Conforme pode ser verificado, as amostras A1 e A2 mesmo após 3 TT em ar ainda apresentaram estrutura cristalina de alumínio CFC, começando a apresentar leve oxidação no material, com aparecimento de picos em 45,94° e 66,94° correspondentes ao óxido de alumínio, já a amostra A3 oxidada em atmosfera rica em O₂, mostrou ótima oxidação no material, desaparecendo quase completamente os picos referentes a direções cristalográficas do Al, restando somente o pico em 65,1° com baixa intensidade, sendo dominante a estrutura cristalina da alumina. Aqui podemos ver a grande diferença que a atmosfera rica em oxigênio ⁽⁷⁾ proporciona ao TT quanto à oxidação do Al metálico, diminuindo seu tempo devido ao maior gradiente de concentração de oxigênio em relação à atmosfera ambiente.

As curvas de transmitância que são apresentadas na figura 1(b) mostram a diferença na transparência de filmes de alumínio com pouquíssima oxidação (A1 e A2) e filme de alumina (A3) que é parcialmente transparente no comprimento de onda acima de 300nm.

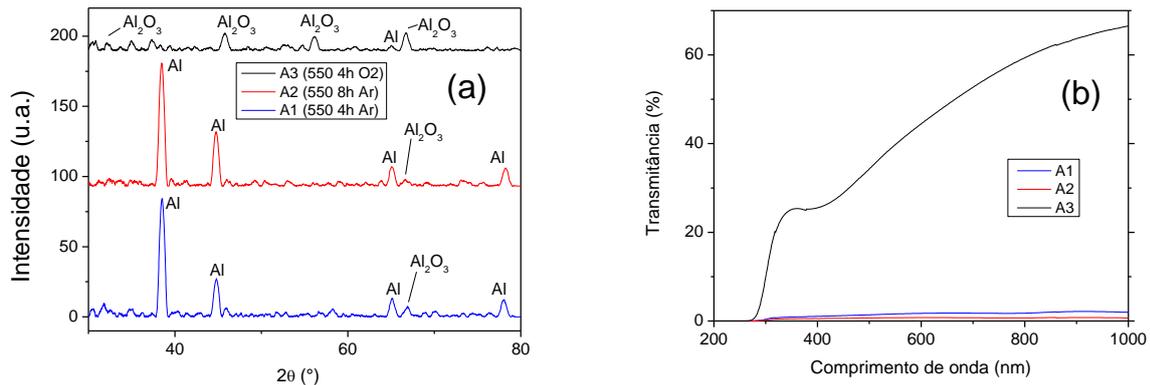


Figura 1: (a) Difratograma e (b) transmitância das amostras A1, A2 e A3.

Todas as amostras que apresentaram estrutura cristalina da alumina, correspondem ao óxido de alumínio não estequiométrico $Al_{2,144}O_{3,2}$ de estrutura CFC no catálogo ICDD-PDS e ficha cristalográfica nº 79-1558, com parâmetro de rede de 0,791nm e principais planos cristalográficos listados na tabela 2. Já a estrutura cristalina de Al encontrada corresponde ao Al CFC segundo a ficha cristalográfica nº 89-2769.

Tabela 2: Principais planos cristalográficos da alumina CFC de ficha nº 79-1558.

Ângulo (2θ)	Plano cristalográfico (h k l)
31,97	(2 2 0)
37,68	(3 1 1)
45,84	(4 0 0)
56,96	(4 2 2)
66,84	(4 4 0)

Na figura 2 estão ilustrados os difratogramas dos filmes B1 e B2 após o 3º, 4º e 5º TT em ar, e nota-se que B1, com TT a 500°C, apresentou pouca oxidação do Al mesmo após 44 horas de TT em várias etapas, figura 2(a). Nota-se uma redução considerável das intensidades dos picos de Al nos dois últimos TT, apresentando ainda estrutura cristalina de alumínio. Já a amostra B2, com TT em 550°C, figura 2(b), apresentou no 4º TT crescimento dos picos de alumina e redução de intensidade dos picos de Al. Já no 5º TT a estrutura cristalina se torna praticamente de óxido de alumínio, com apenas um pico quase nulo de Al em 78,23°.

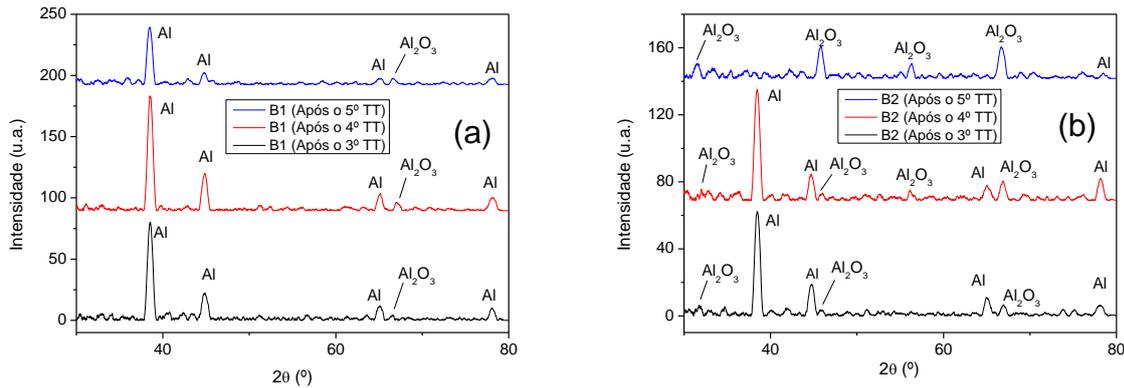


Figura 2: (a) Difratograma das amostras B1 e (b) B2, ambos após o 3º, 4º e 5º tratamento térmico.

A figura 3 mostra as medidas de transmitância para as amostras B1 e B2. Conforme pode ser verificado, a medida de transmitância realizada após o último TT em ambas as amostras mostrou grande transmitância para a amostra B2, que também apresentou maior transformação em alumina.

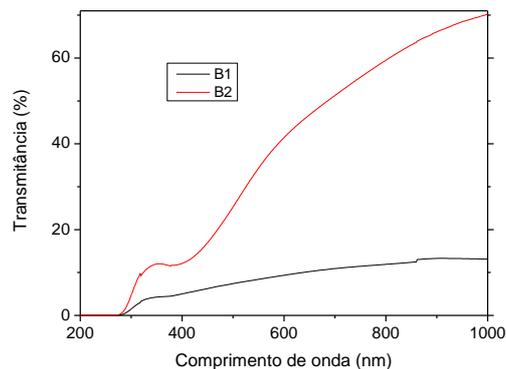


Figura 3: Transmitância das amostras B1 e B2 no espectro UV-Vis após o último TT.

Filmes com TT único em ar (B3, B4 e B5) durante um tempo relativamente maior que os anteriores apresentaram ótimos resultados quanto à oxidação e transmitância, conforme pode ser verificado na figura 4. Estes filmes apresentaram total oxidação do alumínio em alumina, com exceção do B3, com menor tempo de TT, que ainda apresentou o pico 78,23º da estrutura cristalina do Al, figura 4(a). De modo geral, todos os filmes oxidados apresentam a estrutura final da alumina CFC. As curvas de transmitância mostradas na figura 4(b) expõem maior intensidade de transmitância em comprimentos de onda menores para as amostras com maiores

tempos de TT, porém a amostra B3 apresenta maior transmitância que B4, com maior tempo de TT, em comprimentos de onda acima de 500nm.

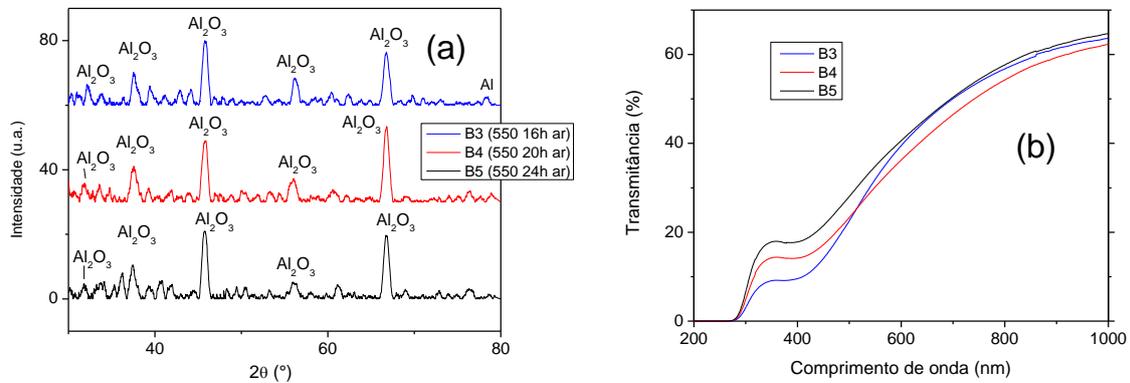


Figura 4: (a) Difratograma e (b) transmitância das amostras B3, B4 e B5.

Já os filmes com TT em atmosfera rica em oxigênio (B6, B7 e B8) apresentaram alta eficiência na oxidação somente a 550°C com pouco tempo de TT. B6 com TT em 500°C apresentou pouca alteração na estrutura cristalina de alumínio, com apenas um pico da estrutura cristalina da alumina em 66,84° e baixa transmitância. Estes resultados estão mostrados na figura 5, que ilustra também os filmes B7 e B8, os quais apresentaram grande alteração na estrutura cristalina, com total oxidação do filme B8 e apenas um pico restante da estrutura cristalina de Al em 78,23° para o filme B7, além de alta transmitância para ambos com máximo de 63% na faixa de comprimento de onda de 1000nm, sendo maior para o filme com maior tempo de TT.

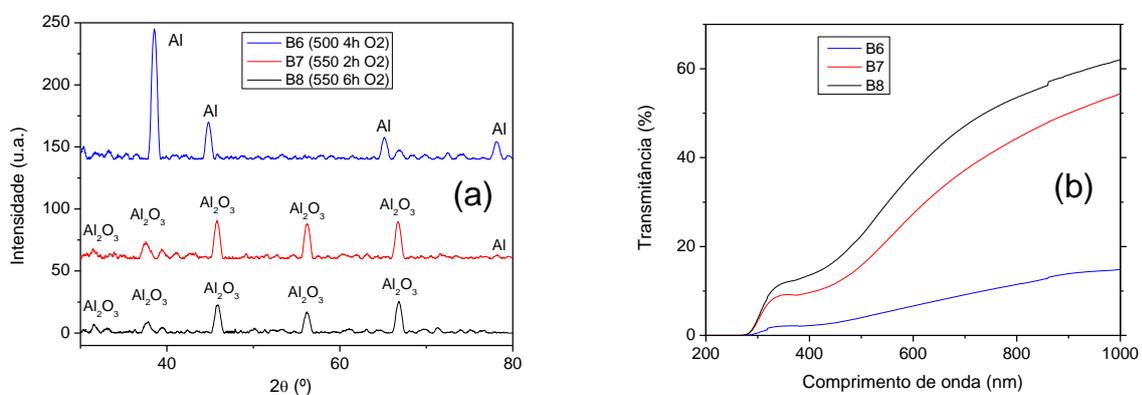


Figura 5: (a) Difratograma e (b) transmitância dos filmes B6, B7 e B8.

Estimativas de resistividade corroboram com a relação entre mudança da estrutura cristalina do filme metálico e sua transmitância, e estão graficadas na figura 6, a qual apresenta resistividade em relação ao tempo total de TT, tipo de atmosfera e quantidade de TT aos quais a amostra foi submetida. É importante mencionar que o filme oxidado deve ter sua resistividade grandemente aumentada, uma vez que Al_2O_3 é um isolante, principalmente quando comparado ao filme metálico de Al. Fica evidente na figura 6 que a temperatura possui maior influência dentre todas as variáveis do TT, onde os TT a 500°C com até 44 horas de tempo total de TT, em ar ou O_2 , causaram pouca alteração estrutural e baixa transmitância, em bom acordo com a baixa resistividade encontrada, como mostrado na figura 6, na ordem de 10^{-3} Ohm.m, característico de filmes metálicos. Já os filmes com TT a 550°C acima de 16 horas de tempo total de TT, em ar, apresentaram grande mudança estrutural, alta transmitância e também resistividade bem maior, na ordem de $2 \cdot 10^3$ Ohm.m, característico de amostras isolantes, conforme figura 6(a). Porém ainda que haja uma tendência de aumento da resistividade com o tempo de TT, a relação não é perfeitamente linear entre o tempo e resistividade dos filmes, por exemplo, entre B3 e B4, B3 possui maior resistividade com menor tempo de TT. Já o filme B2 que passou por cinco TT possui resistividade maior que B3 por possuir além do TT realizado em B3 (16h) mais quatro TT anteriores. Já filmes com TT em atmosfera de oxigênio, figura 6(b), mostraram aumento de resistividade com o aumento do tempo total de TT, destacando-se o filme A3 que passou por 3 TT, mas só um foi em O_2 e com duração de 4 horas.

A possibilidade de uso da alumina produzida desta forma, como *gate* sobre SnO_2 , para confecção de MOSFET transparente, já foi testada anteriormente ⁽⁴⁾, quando se constatou que o material apresenta imperfeições na forma de poros, que leva à necessidade de deposição de várias camadas, para um isolamento adequado. Acreditamos que o estudo aqui apresentado contribua neste sentido, ou seja, fornece subsídios para tornar este material viável com camadas únicas, simplificando a produção dos dispositivos.

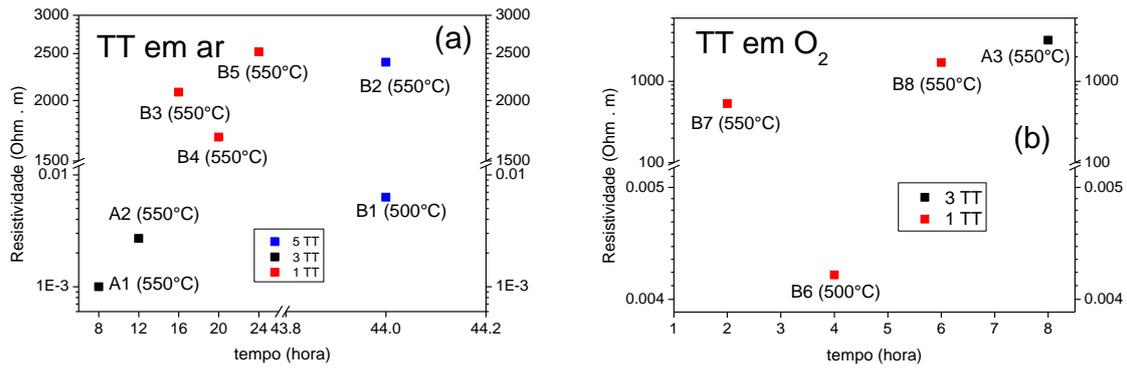


Figura 6: Gráfico da Resistividade x tempo total de TT em (a) ar e em (b) atmosfera rica em oxigênio, acompanhadas de suas temperaturas de TT.

CONCLUSÕES

Os resultados aqui reportados mostram a influência da temperatura, atmosfera e tempo de tratamento térmico (TT) na oxidação dos filmes finos de alumínio depositados por evaporação resistiva transformando o material em óxido de alumínio. A influência das variáveis do TT foi analisada com base nos resultados de caracterizações óptica, estrutural e elétrica dos filmes tratados. Temperatura da ordem de 550°C se mostrou necessária para alteração da estrutura de alumínio em alumina. Tratamentos térmicos em atmosfera ambiente apresentaram resultados satisfatórios quanto à oxidação do alumínio somente em temperatura de 550°C e tempo de TT acima de 16 horas, com aumento na transmitância e estrutura cristalina mais intensa de alumina com o aumento do tempo para 24 horas e também valores de resistividade da ordem de $2 \cdot 10^3$ Ohm.m. Já os tratamentos térmicos em atmosfera rica em oxigênio mostraram oxidação em menor tempo, comparados aos TT em ar, apresentando estrutura cristalina de alumina, alta transmitância e alta resistividade após 2 horas em 550°C, mostrando a grande importância do gradiente de concentração de oxigênio atmosférico, sugerindo que os processos determinantes para oxidação sejam a maior difusão atômica no alumínio ou maior reatividade da superfície metálica com o oxigênio.

A alumina produzida desta forma pode ser usada como gate sobre SnO₂ na confecção de MOSFET transparente. Acreditamos que o estudo aqui representado seja uma contribuição para tornar este material muito viável quanto à qualidade das camadas depositadas, o que pode tornar a produção de transistor transparente,

baseado no sistema $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ atraente tanto cientificamente como economicamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro da CNPQ e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- 1 - XUAN, Y.; YE, P. D.; LIN, H. C.; WILK, G. D.; Minority-carrier characteristics of InGaAs metal-oxide-semiconductor structures using atomic-layer-deposited Al_2O_3 gate dielectric. *Appl. Phys. Lett.*, v.89, p.132103-132103-3, 2006.
- 2 - KINGON, A. I.; MARIA, J.; STREIFFER, S. K.; Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. *Nature*, v.406, p.1032-1038, 2000.
- 3 - LIN, H. C.; YE, P. D.; WILK, G. D.; Current-transport properties of atomic-layer-deposited ultrathin Al_2O_3 on GaAs. *Solid-State Electronics*, v.50, p.1012-1015, 2006.
- 4 - MACIEL Jr., J. L. B.; FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RAVARO, L. P.; Growth of Al_2O_3 thin film by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO_2 , and electrical properties of the heterojunction $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Mater. Sci.*, v.46, p.6627-6632, 2011.
- 5 - JEURGENS, L. P. H.; SLOOF, W. G.; TICHELAAR, F. D.; MITTEMEIJER, E. J.; Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium. *Thin Solid Films*, v.418, p.89-101, 2002.
- 6 - SMITH, D. L.; *Thin Film Deposition – Principles and Practice*, 2ª ed. New York: McGraw-Hill, 1995.
- 7 - KITAOKA, S.; MATSUDAIRA, T.; WADA, M.; Mass-transfer mechanism of alumina ceramics under oxygen potential gradients at high temperatures. *Materials Transactions*, v.50, n.5, p.1023-1031, 2009.
- 8 - ASKELAND, D. R.; PHULE, P. P.; *Ciência e Engenharia dos Materiais*. 1ª ed, São Paulo: Ed. Cengage Learning, 2008.
- 9 - RAMOND, L.; BERNARD-GRANGER, G.; ADDAD, A.; GUIZARD, C.; Sintering of soda-lime microspheres using spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Society*, v.94, n.9, p.2926-2932, 2011.

**DEPOSITION OF Al_2O_3 THROUGH RESISTIVE EVAPORATION OF Al AND
CHARACTERIZATION OF PROPERTIES AIMING UTILIZATION IN
HETEROJUNCTION WITH SnO_2 .**

ABSTRACT

In this work, thin films of alumina were deposited through resistive evaporation of aluminum, followed by thermal annealing (TA) for oxidation to alumina, a process rarely used in the literature. Structural and optical properties of films were investigated based on the TA conditions, such as temperature, time and atmosphere (air or O_2 -rich), and its influence on the crystalline structure and UV-Vis transmittance of the oxidized aluminum, besides the surface electrical resistivity data. The analysis shows that satisfactory results concerning the aluminum oxidation can be obtained when TA is carried out at 550°C in air or oxygen-rich atmosphere. Large difference in TA time was found for different atmospheres, because when TA is carried out under air conditions, it was required eight times longer to the sample performance be equivalent to those where TA was done under oxygen-rich atmosphere.

Key-words: *resistive evaporation, thermal annealing, oxidation, alumina.*